



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: Ανάλυσης, Σχεδιασμού &
Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ
ΥΔΡΟΘΕΙΟΥ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΤΡΙΣΘΕΝΗ ΣΙΔΗΡΟ
(Fe^{3+} ΝΤΑ) ΚΑΙ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΜΕ ΑΕΡΑ, ΣΕ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΔΙΑΒΡΕΧΟΜΕΝΟΥ ΤΟΙΧΩΜΑΤΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΟΡΕΣΤΗΣ ΤΣΑΠΕΚΗΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

Επιβλέπων Καθηγητής:

Γ. Ανδρουτσόπουλος

Αθήνα 2012

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει τίτλο “Μελέτη των Κινητικών Εκλεκτικής Οξειδωσης Υδροθείου με Συμπλοκοποιημένο Τρισθενή Σίδηρο (Fe^{3+}NTA) και Αναγέννησης του Οξειδωτικού με Αέρα, σε Πειραματικό Αντιδραστήρα Διαβρεχόμενου Τοιχώματος” και εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται στον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Γ. Ανδρουτσόπουλο για την ανάθεση του θέματος καθώς και τη βοήθεια και συνεχή καθοδήγησή του καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές του Εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών κ. Κ. Φιλιππόπουλο, κα. Ε. Γρηγοροπούλου και κ. Ν. Παπαγιαννάκο για την όποια βοήθεια και υποστήριξη τους στο χρονικό αυτό διάστημα. Επίσης τον Δρ Κ. Χατζηλυμπέρη για τις συμβουλές και τον κ. Σ. Καραγρηγορίου, Τεχνολόγο Μηχανικό, για την τεχνική βοήθεια σχετικά με την κατασκευή της πειραματικής διάταξης.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στη σύζυγο μου Σοφία Βαϊτση για την υποστήριξη που μου προσφέρει αλλά και τη βοήθεια της σε όλες τις δυσκολίες που αντιμετώπισα καθώς και στον Δρ Κώστα Σαλμά για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις του όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος ευχαριστώ, για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας, τους συναδέλφους του εργαστηρίου Κατερίνα Ζέρβα, Μαρία Νικολάκη, Κώστα Μεταξά, Κυριάκο Ελαιόπουλο και Χρήστο Κορολόγο, που εκπονούσαν την ίδια χρονική περίοδο τη διδακτορική τους διατριβή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	III
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	IV
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	VI
ABSTRACT	XI
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	1
1.1 Διαχωρισμός Και Οξειδωση Υδροθείου σε Στοιχειακό Θείο. Μέθοδος Claus Έναντι Οξειδοαναγωγικών Διεργασιών.	2
1.2 Εμπορικές Μέθοδοι Οξειδωσης Υδροθείου με Χρήση Χηλικών Αλάτων Τρισθενούς Σιδήρου.	3
1.3 Κινητική της Οξειδωσης Υδροθείου απο Fe^{3+} ·NTA	4
1.4 Κινητική της Οξειδωσης Χηλικών Αλάτων του Δισθενούς Σιδήρου	5
2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	8
2.1 Μηχανισμός της Αντίδρασης Οξειδωσης Υδροθείου	8
2.2 Μηχανισμός της Αντίδρασης Οξειδωσης Διαλύματος Fe^{2+} ·NTA με Οξυγόνο.	10
3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΑΕΡΙΟΥ ΑΠΟ ΥΓΡΟ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ.	12
3.1 Εισαγωγή	12
3.2 Το Πρότυπο του Στάσιμου Οριακού Στρώματος.	15
3.3 Το Πρότυπο της Διείσδυσης στην Επιφάνεια (Higbies Model).	17
3.4 Θεωρία της Αντικατάστασης στην Επιφάνεια (Danckwerts Model)	17
3.5 Σύγκριση των Θεωριών Υμένα, Διείσδυσης και Αντικατάστασης στην Επιφάνεια	18
4. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΔΙΕΙΣΔΥΣΕΩΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΕΓΓΕΝΟΥΣ ΡΥΘΜΟΥ ΤΗΣ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΩΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΘΕΙΟΥ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ ΜΕ ΟΞΥΓΟΝΟ.	19
4.1 Φυσική Απορρόφηση.	19
4.2 Απορρόφηση Παρουσία Στιγμιαίας Χημικής Αντίδρασης.	20
4.3 Απορρόφηση Παρουσία Αντίδρασης Πεπερασμένης Ταχύτητας.	21
5. ΡΕΥΣΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΤΗΛΗΣ ΔΙΑΒΡΕΧΟΜΕΝΟΥ ΤΟΙΧΩΜΑΤΟΣ	24
6. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΕ ΥΓΡΑ	25
7. ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ	26
8. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΜΕ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ	27
8.1 Διαφορική Λειτουργία του Αντιδραστήρα	29
8.2 Εφαρμογή	29
8.3 Συνθήκες Διαφορικής Λειτουργίας του Αντιδραστήρα	30
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	31
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	31
2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ	31

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ	33
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	39
1. ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΥΔΡΟΘΕΙΟΥ ΑΠ'Ο ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Fe^{3+} -ΝΤΑ	39
1.1 Χημική Απορρόφηση Υδροθείου Μικρής Διάρκειας. Μελέτη Κινητικής Βασισμένη σε Αρχικές Δραστηκότητες.	39
1.2 Χημική Απορρόφηση Υδροθείου Μεγάλης Διάρκειας. Μελέτη Κινητικής	43
1.2.1 Πιστοποίηση Διαφορικής Λειτουργίας Αντιδραστήρα	50
1.2.2 Υπολογισμός του Χρόνου Παραμονής, τ , του Υγρού στον Αντιδραστήρα	51
1.2.3 Υπολογισμός του Ειδικού Ρυθμού Απορρόφησης Υδροθείου	51
1.2.4 Έυρεση του Παράγοντα Ενίσχυσης $E_{exp} \bar{E}$	52
1.2.5 Υπολογισμός της Ειδικής Ταχύτητας της Αντίδρασης K_{1-2} .	52
1.2.6 Έλεγχος της Τάξης της Αντίδρασης.	52
1.2.7 Διαγράμματα Arrhenius.	53
2. ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ Fe^{3+} -ΝΤΑ	58
2.1 Επεξεργασία Πειραματικών Αποτελεσμάτων Οξειδωσης του $Fe(II)$	58
2.2 Πιστοποίηση Ισοζυγίου Οξυγόνου.	66
2.3 Υπολογισμός του Χρόνου Παραμονής, τ , του Υγρού στον Αντιδραστήρα	67
2.4 Υπολογισμός του Ειδικού Ρυθμού Απορρόφησης Υδροθείου	69
2.5 Έυρεση του Παράγοντα Ενίσχυσης E_{exp} και \bar{E}	69
2.6 Υπολογισμός της Ειδικής Ταχύτητας της Αντίδρασης K_{1-2} .	69
2.7 Έλεγχος της Τάξης της Αντίδρασης.	70
2.8 Διαγράμματα Arrhenius.	71
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	76
1. ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΥΔΡΟΘΕΙΟΥ ΣΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ ΘΕΙΟ.	76
2. ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΥΔΡΟΘΕΙΟΥ ΣΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ ΘΕΙΟ ΜΕΓΑΛΗΣ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ.	76
3. ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΥ.	77
4. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.	78
ΛΙΣΤΑ ΣΥΜΒΟΛΩΝ	79
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	81
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	86
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ –I	87
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ –II	88
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III	89
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV	90
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V	91
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–VI	93
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–VII	96
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–VIII	144

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρουσία θειούχων ενώσεων στα στερεά, υγρά και αέρια ορυκτά καύσιμα αντανakλάται στην εμφάνιση του υδροθείου σε αέρια ρεύματα διεργασιών κατεργασίας καυσίμων π.χ. υδρογωναποθείωσης υγρών καυσίμων, αεριοποίησης στερεών καυσίμων, αλλά και ως φυσικό συστατικό στο ακατέργαστο φυσικό αέριο. Ο διαχωρισμός του είναι απόλυτα αναγκαίος λόγω της τοξικότητας, των διαβρωτικών ιδιοτήτων και της δυσάρεστης οσμής του. Παραδοσιακά οι σπουδαιότερες βιομηχανικές μέθοδοι διαχωρισμού συνδυάζουν το διαχωρισμό του από μίγμα αερίων με εκλεκτική απορρόφηση και χημική αντίδραση σε υδατικά διαλύματα αμινών που συνοδεύεται από την κατεργασία σε μονάδα CLAUS για τη θερμο-καταλυτική μετατροπή του σε θείο. Μια δεύτερη οικογένεια οξειδοαναγωγικών μεθόδων (ReDOX) στηρίζεται στην άμεση οξείδωσή του σε χαμηλές θερμοκρασίες εκλεκτικά σε στοιχειακό θείο. Ορισμένες από τις μεθόδους αυτές εφαρμόζονται βιομηχανικά, π.χ. Lo-Cat, SulFerox. Αμφότερες οι κατηγορίες μεθόδων περιλαμβάνουν στάδιο αναγέννησης, όπου ανακτάται το δραστικό συστατικό (π.χ. αμίνη ή οξειδωτικό μέσο). Οι μέθοδοι Redox εφαρμόζονται κατά προτίμηση σε περιπτώσεις μεγάλων παροχών και μικρών ποσοστών υδροθείου ή αντίστροφα. Εναλλακτικά είναι χρήσιμες για την απομάκρυνση υπολειμμάτων υδροθείου, αντί της καύσης, μετά την εφαρμογή της μεθόδου αμίνης-Claus.

Στην παρούσα διατριβή επιχειρήθηκε η συστηματική μελέτη των τεχνικών κινητικών: (α) εκλεκτικής οξείδωσης υδροθείου σε στοιχειακό θείο με απορρόφηση και χημική αντίδραση σε υδατικό διάλυμα χηλικού σιδήρου Fe^{3+} -NTA (όπου NTA: nitrilotriacetic acid), για πειράματα χημικής απορρόφησης μικρής και μεγάλης διάρκειας, και (β) της αναγέννησης του τρισθενούς σιδήρου με απορρόφηση και χημική αντίδραση με οξυγόνο (αναγέννηση οξειδωτικού). Σε αντίθεση με βιβλιογραφικά στοιχεία, η παρούσα εργασία κατέστησε δυνατή τη διαμόρφωση και πιστοποίηση των εξισώσεων χημικής κινητικής που λαμβάνουν υπόψη την επίδραση της μεταβολής του pH και της θερμοκρασίας αντίδρασης σε μεγάλο εύρος τιμών δηλ. pH =2-8 και T=30-60 °C.

Το συνολικό έργο περιλαμβάνει αποτελέσματα κινητικών πειραματικών μετρήσεων των διεργασιών οξείδωσης υδροθείου και αναγέννησης του οξειδωτικού μέσου σε αυλωτό, κατακόρυφο, αντιδραστήρα υγρού – αερίου διαβρεχόμενου τοιχώματος. Ο αντιδραστήρας είναι ενσωματωμένος σε διάταξη λειτουργίας ημιδιαλείποντος έργου που περιλαμβάνει δοχείο αποθήκευσης και τμήμα επανακυκλοφορίας του υγρού μέσω του αντιδραστήρα, ενώ το αέριο ανέρχεται σε συνεχή ροή, μέσω του αυλού κατ' αντιρροή προς το υγρό.

Η ανάλυση των διεργασιών απορρόφησης και χημικής αντίδρασης πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή του μαθηματικού προτύπου διείσδυσης (penetration model) για τον

υπολογισμό της τάξης της χημικής κινητικής, της ειδικής ταχύτητας της εγγενούς αντίδρασης (εκτίμηση παραμέτρων Arrhenius) και του παράγοντα αντίδρασης (ενίσχυσης).

Οι κινητικές μελέτες διαιρούνται σε τρεις ενότητες. Οι δύο πρώτες αναφέρονται στην εκλεκτική οξειδωση του υδροθείου και η τρίτη στην αναγέννηση του οξειδωτικού ($\text{Fe}^{2+}\cdot\text{NTA}$ προς $\text{Fe}^{3+}\cdot\text{NTA}$). Στη συνέχεια περιγράφονται συνοπτικά οι συνθήκες λειτουργίας και τα σημαντικότερα αποτελέσματα, για τα στάδια απορρόφησης-οξειδωσης του υδροθείου και αναγέννησης του οξειδωτικού.

Χημική κινητική απορρόφησης και εκλεκτικής οξειδωσης υδροθείου σε υδατικό διάλυμα $\text{Fe}^{3+}\cdot\text{NTA}$, βασισμένη σε αρχικές δραστηριότητες.

Προτεραιότητα δόθηκε στην μελέτη της εγγενούς κινητικής με την αποφυγή αλληλοεπιδράσεων λόγω αποικοδόμησης του συμπλοκοποιητή (NTA) και της παρουσίας προϊόντος θείου στο διάλυμα. Η μετατροπή του χηλικού σιδήρου, αρχικής ονομαστικής συγκέντρωσης 0.1 M, με την τροφοδότηση H_2S (μίγμα $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 1%, κ.ο.) προσδιορίστηκε σε περιοχή pH: 3-6 και θερμοκρασίας: 30-60 °C. Εκτελέστηκαν πειράματα χημικής απορρόφησης μικρής σχετικά διάρκειας, \sim 20-40 min. Παρατηρήθηκε σε όλα τα πειράματα γραμμική πτώση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού με το χρόνο λειτουργίας που οδηγεί σε κινητική 1ης τάξης ως προς τη συγκέντρωση H_2S και στον προσδιορισμό ενιαίας τιμής παράγοντα ενίσχυσης ανά πείραμα. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που προσδιορίστηκαν από τα σχετικά διαγράμματα Arrhenius εμπίπτουν στην περιοχή $E_a = 17,2 - 22,8$ kcal/mol. Οι τιμές αυτές συγκρίνονται ικανοποιητικά με την τιμή $E_a = 24$ kcal/mol που ελήφθη από ανάλογη κινητική μελέτη με τη χρήση αντιδραστήρα στήλης φουσαλίδων και υποδηλώνει τον έλεγχο της χημικής αντίδρασης στο συνολικό φαινόμενο απορρόφησης αερίου. Ο παράγοντας ενίσχυσης για κάθε τιμή pH αυξάνει λόγω αντίστοιχης αύξησης της θερμοκρασίας του αντιδρώντος μίγματος ως εξής: $E = 2.7-7.3$ (pH=3), $E = 3.2-14.1$ (pH=4), $E = 5.9-17$ (pH=5), $E = 6.7-20.1$ (pH 6). Από τα στοιχεία αυτά διαπιστώνεται ουσιαστική αύξηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας λόγω της παρουσίας της χημικής αντίδρασης. Από τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν στην παρούσα μελέτη πιστοποιήθηκε η ακόλουθη κινητική συσχέτιση:

$$R_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{14} \cdot [-10.62 + 4.15 (\text{pH})] \cdot \exp\left(-\frac{19083}{R \cdot T}\right) C_{\text{H}_2\text{S}}$$

Μελέτη κινητικής εκλεκτικής οξειδωσης υδροθείου σε υδατικό διάλυμα Fe^{3+} -NTA σε ευρύ φάσμα τιμών pH, θερμοκρασίας και μεγάλη διάρκεια πειράματος.

Πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της κινητικής της εκλεκτικής οξειδωσης του υδροθείου (μίγμα H_2S/N_2 1% κ. ο.) σε στοιχειακό θείο στο ίδιο σύστημα αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος, χρησιμοποιώντας διάλυμα χηλικού άλατος του σιδήρου (Fe^{3+} -NTA), αρχικής ονομαστικής συγκέντρωσης 0.1 M, στις περιοχές pH: 2-8 και θερμοκρασίας: 30-60 °C. Ο πενταπλασιασμός της διάρκειας των πειραμάτων αποκάλυψε μια μη γραμμική μεταβολή της μετατροπής του υδροθείου και σε συνδυασμό με την διεύρυνση της εξεταζόμενης περιοχής pH οδήγησε στη διαμόρφωση μιας ρεαλιστικής κινητικής συσχέτισης. Η ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων βασίστηκε στο πρότυπο διείσδυσης (Penetration Theory) θεωρώντας κινητικό πρότυπο πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του H_2S και δεύτερης τάξης ως προς αυτή του Fe^{3+} , που διαπιστώθηκε ότι προσεγγίζει ικανοποιητικότερα τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα. Αντιθέτως, η προτεινόμενη στην βιβλιογραφία κινητική πρώτης τάξης για καθένα από τα αντιδρώντα αποδείχθηκε ανεπαρκής.

Από τα πειραματικά δεδομένα υπολογίστηκε ο μέσος παράγοντας ενίσχυσης, \bar{E}_{exp} κάθε πειράματος σε σταθερό pH και θερμοκρασία. Τα όρια μεταβολής του \bar{E}_{exp} για θερμοκρασία 30 - 60°C και για κάθε pH έχουν ως εξής: $\bar{E}_{exp} = 3,2-11,1$ (pH=2), $\bar{E}_{exp} = 6,2-13,6$ (pH=3), $\bar{E}_{exp} = 4,4-15,2$ (pH=4), $\bar{E}_{exp} = 6,4-20,7$ (pH=5), $\bar{E}_{exp} = 8,1-27,5$ (pH=6), $\bar{E}_{exp} = 14,2-46,1$ (pH=7) και $\bar{E}_{exp} = 7,1-18,4$ (pH=8). Υπολογίστηκε η ειδική ταχύτητα της εγγενούς χημικής αντίδρασης, $k_{12} \cdot 10^{17}$ ((cm³/moles)²/s) για διάφορα ζεύγη τιμών pH και θερμοκρασίας: $k_{12} = 0,04-0,14$ (pH=2), $k_{12} = 0,08-0,26$ (pH=3), $k_{12} = 0,06-0,37$ (pH=4), $k_{12} = 0,08-0,68$ (pH=5), $k_{12} = 0,10-1,17$ (pH=6), $k_{12} = 0,38-2,8$ (pH=7), $k_{12} = 0,10-0,57$ (pH=8). Από την θερμοκρασιακή εξάρτηση των τιμών αυτών διαμορφώθηκαν τα σχετικά διαγράμματα Arrhenius και προέκυψαν οι εξής ενέργειες ενεργοποίησης εκφρασμένες σε kcal/mol: $E_a = 8,8$ (pH=2), $E_a = 7,9$ (pH=3), $E_a = 10,6$ (pH=4), $E_a = 14,1$ (pH = 5), $E_a = 16,6$ (pH=6), $E_a = 13,7$ (pH=7) και $E_a = 10,7$ (pH=8) σε ικανοποιητική συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα. Από τις τιμές αυτές της ενέργειας ενεργοποίησης διαπιστώθηκε ότι το συνολικό φαινόμενο ελέγχεται σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό από τη χημική αντίδραση. Με βάση τα σχετικά δεδομένα διαμορφώθηκε η τεχνική κινητική της δράσης $H_2S \rightarrow S$ ως εξής:

$$R_{H_2S} = 10^{28} \left[k'_{12(0)}(pH) \cdot \exp \left(-\frac{E_a(pH)}{R \cdot T} \right) \right] \cdot C_{H_2S} \cdot C_{Fe^{3+}}^2$$

όπου οι συναρτήσεις του παράγοντα συχνότητας $k_{12(o)} = f_1(\text{pH})$ και της ενέργειας ενεργοποίησης $E_a = f_2(\text{pH})$ έχουν τη μορφή κανονικής κατανομής.

Κινητική Μελέτη της Οξειδωσης Υδατικού Διαλύματος Χηλικού Άλατος Δισθενούς Σιδήρου, (Αναγέννηση Οξειδωτικού).

Η αναγέννηση του οξειδωτικού μέσου (δηλ. η οξειδωση του $\text{Fe}^{2+}\cdot\text{NTA}$ προς $\text{Fe}^{3+}\cdot\text{NTA}$) πραγματοποιήθηκε με τη διαβίβαση μίγματος O_2/Ar_2 σε μοριακή αναλογία 20/80 πάνω από και σε επαφή με διάλυμα δισθενούς σιδήρου (αρχικής ονομαστικής συγκέντρωσης ιόντων Fe^{2+} 0.1 M) σε αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος με επανακυκλοφορία υγρού. Μελετήθηκε η μετατροπή του Fe^{2+} σε Fe^{3+} στις περιοχές pH 2–8, ισοθερμοκρασιακά στους ~ 30, 40, 50 και 60 °C. Η ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων βασίστηκε στο μαθηματικό πρότυπο διεύθυνσης. Για την ομογενή αντίδραση του O_2 με το χηλικό άλας $\text{Fe}^{2+}\cdot\text{NTA}$ χρησιμοποιήθηκε κινητικό πρότυπο πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του O_2 και δεύτερης τάξης ως προς εκείνη του Fe^{2+} που προσεγγίζει πιστότερα τα πειραματικά δεδομένα και συμβαδίζει με αντίστοιχα βιβλιογραφικά στοιχεία.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα υπολογίστηκε ο μέσος παράγοντας ενίσχυσης, \bar{E}_{exp} κάθε πειράματος σε σταθερό pH και θερμοκρασία. Τα όρια μεταβολής του για θερμοκρασία μεταξύ 30-60°C για το αντίστοιχο pH είναι: $\bar{E}_{\text{exp}} = 2,2-3,4$ (pH=2), $\bar{E}_{\text{exp}} = 3,2-11,2$ (pH=3), $\bar{E}_{\text{exp}} = 2,0-17,1$ (pH=4), $\bar{E}_{\text{exp}} = 2,7-22,2$ (pH=5), $\bar{E}_{\text{exp}} = 1,6-31,5$ (pH=6), $\bar{E}_{\text{exp}} = 2,2-23,5$ (pH=7) και $\bar{E}_{\text{exp}} = 2,2-24,0$ (pH=8). Υπολογίστηκε η εγγενής ειδική ταχύτητα $k_{12} \cdot 10^{10}$ ($\text{cm}^3/\text{mole}^2$ /s) για κάθε πείραμα και προέκυψαν οι εξής τιμές: $k_{12} = 0,10-0,24$ (pH=2), $k_{12} = 1,95-6,89$ (pH=3), $k_{12} = 3,95-15,01$ (pH=4), $k_{12} = 1,59-38,92$ (pH=5), $k_{12} = 2,24-34,12$ (pH=6), $k_{12} = 8,37-61,19$ (pH=7) και $k_{12} = 6,47-31,43$ (pH=8). Από την θερμοκρασιακή εξάρτηση των τιμών αυτών διαμορφώθηκαν τα σχετικά διαγράμματα Arrhenius και προέκυψαν οι ακόλουθες ενέργειες ενεργοποίησης εκπεφρασμένες σε kcal/mole: $E_a = 7,1$ (pH=2), $E_a = 8,0$ (pH=3), $E_a = 10,0$ (pH=4), $E_a = 20,9$ (pH=5), $E_a = 18,9$ (pH=6), $E_a = 12,7$ (pH=7) και $E_a = 10,2$ (pH=8) σε ικανοποιητική συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα. Από τις τιμές αυτές της ενέργειας ενεργοποίησης διαπιστώνεται ότι το συνολικό φαινόμενο ελέγχεται σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό από τη χημική αντίδραση. Με βάση τα σχετικά δεδομένα διαμορφώθηκε η τεχνική κινητική της δράσης $\text{Fe}^{2+}\text{NTA} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{NTA}$ ως εξής:

$$R_{\text{reg.}} = 10^{25} \left[k'_{12(o)}(\text{pH}) \cdot \exp\left(-\frac{E_a(\text{pH})}{R \cdot T}\right) \right] \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}^2$$

όπου οι συναρτήσεις του παράγοντα συχνότητας $k_{12(o)} = f_1^{\bullet}(\text{pH})$ και της ενέργειας ενεργοποίησης $E_a = f_2^{\bullet}(\text{pH})$ έχουν τη μορφή *λογαριθμο-κανονικής κατανομής*.

Συμπερασματικές παρατηρήσεις

Η θεωρητική επεξεργασία βασίσθηκε στη διαπιστωμένη διαφορική λειτουργία του αντιδραστήρα σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάσθηκαν.

Η κινητική εξίσωση της εκλεκτικής εξίσωσης υδροθείου που προτείνεται δεν λαμβάνει υπόψη την κατανάλωσή του σε *παράπλευρες δράσεις* θεωρώντας έτσι εκλεκτικότητα 100%. Παρά ταύτα στην παρούσα διατριβή παρατίθενται πειραματικά στοιχεία συνολικής κατανάλωσης υδροθείου για την εκτίμηση της συνολικής επίπτωσης των παράπλευρων, ανεπιθύμητων, δράσεων. Επιπρόσθετα η κινητική εξίσωση μετατροπής του υδροθείου δεν έχει πιστοποιηθεί για *διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης Fe^{3+}* , ή/και με *μεγαλύτερα ποσοστά υδροθείου στο* αέριο τροφοδοσία ή με σύμπλοκα σιδήρου με άλλους υποκαταστάτες (ligands). Στις προτάσεις για περαιτέρω έρευνα πρέπει να περιληφθεί και ο έλεγχος της σταθερότητας του χηλικού σιδήρου $Fe^{3+}\cdot NTA$ σε σύγκριση με εκείνη άλλων χηλικών αλάτων του σιδήρου ή άλλων μετάλλων. Πρόσφατη μελέτη κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το NTA παρουσιάζει σημαντικό πλεονέκτημα αντοχής στη διάσπαση έναντι σειράς άλλων υποψήφιων υποκαταστατών. Αντίστοιχες παρατηρήσεις μπορούν να διατυπωθούν για τη διεργασία οξειδωσης του δισθενούς χηλικού σιδήρου.

ABSTRACT

The presence of sulfur compounds in solid, liquid and gas fossil fuels is reflected in the frequent appearance of hydrogen sulfide in gaseous streams of fuel processing units, e.g. hydrodesulphurization of liquid fuels and solid fuels gasification. Moreover H_2S is a natural constituent of crude natural gas. Its separation is absolutely necessary due to its toxicity, corrosive properties and heavy smell. Traditionally the most important industrial hydrogen sulfide separation methods belong to the category of processes combining the separation from a gas mixture accompanied by a treatment in a CLAUS unit for the thermo-catalytic conversion into sulfur. A second family of redox methods is based on the low temperature direct selective oxidation to produce elemental sulfur. Some of the latter methods are applied industrially, e.g. the Lo-Cat and SulFerox methods. Both categories of methods involve a regeneration stage, where the active component (e.g. amine or oxidant) is recovered. Moreover may find use to separate hydrogen sulfide tailings downstream the Claus plant.

In the present thesis results are reported of a systematic study for developing engineering kinetics: (a) hydrogen sulfide selective oxidation into elemental sulfur by absorption with chemical reaction in an aqueous solution of iron chelate Fe^{3+}NTA (NTA: nitrilo-triacetic acid), for experiments of shorter and longer processing time, and (b) iron chelate regeneration by absorption with chemical reaction of Fe^{2+}NTA with oxygen (use of $\text{Ar}/\text{O}_2 = 80/20$ by vol.). In contrast with literature data the present work enabled the formulation and validation of kinetic regimes that take account the effect of pH and reaction temperature variation over a wide spectrum of values, i. e. $\text{pH} = 2-8$ and $T = 30-60^\circ\text{C}$.

The overall work includes results of kinetic experimental measurements of the hydrogen sulfide oxidation-regeneration processes in a tubular, vertically oriented wetted wall (falling film) gas-liquid reactor. The reactor is part of an experimental laboratory size set-up of semi-continuous operating mode (batch as regards the liquid and continuous with respect to gas phase) it also includes a liquid stage tank and a tubing installation for liquid recycle through the reactor, whereas the gas continually flows through the reactor tube counter currently with respect to liquid flow.

The processing of experimental data is carried out using the penetration model for gas absorption and chemical reaction and results in the evaluation of reaction kinetic order, Arrhenius kinetic parameters and reaction induced enhancement factors.

Kinetic studies include three stages. The first two refer to the hydrogen sulfite selective oxidation and the third to oxidant recovery (regeneration) ($\text{Fe}^{2+}\cdot\text{NTA}$ to $\text{Fe}^{3+}\cdot\text{NTA}$). In the

following a concise account of operating conditions and the most significant results are provided for hydrogen sulfide absorption-reaction and oxidant regeneration.

Chemical kinetics of hydrogen sulfite absorption with chemical reaction, in Fe³⁺·NTA aqueous solution, based on initial reactivity.

Priority was given to the study of intrinsic kinetics by avoiding interactions due to ligand (NTA) degradation and the presence of product sulfur in the solution. The conversion of iron chelate of nominal initial concentration 0.1 M by feeding H₂S (mixture of H₂S/N₂ 1% by vol.) was determined in the pH range 3-6 and temperature 30-60°C. Short duration (20-40 min long) chemical absorption experiments were executed. A linear drop with time of oxidant concentration was observed that led to the formation of a first order kinetic equation with regard to hydrogen concentration. Activation energy values were determined from relevant Arrhenius plots and fall in the range E_a= 17,2 – 22,8 kcal/mol. These values compare satisfactory with the value E_a= 24 kcal/mol obtained in a bubble column contactor (reactor) and indicates the chemical reaction control over the overall gas absorption phenomenon. Enhancement factor for each pH value increase due to mixture temperature increase as follows: E=2.7-7.3 (pH=3), E=3.2-14.1 (pH=4), E=5.9-17 (pH=5), E=6.7-20.1 (pH 6). From these data becomes apparent that the mass transfer coefficients increases due to the presence of chemical reaction. Given the applied experimental conditions in the present study stage the following kinetic correlation was verified:

$$R_{H_2S} = 10^{14} \cdot [-10.62 + 4.15 (pH)] \cdot \exp\left(-\frac{19083}{R \cdot T}\right) C_{H_2S}$$

Hydrogen sulfide selective oxidation in an aqueous solution of Fe³⁺·NTA over a wide spectrum of pH, temperature and long experimental run time.

The kinetics of hydrogen sulfide (mixture H₂S/N₂ 1% by vol.) selective oxidation into elemental sulfur, in the same as above wetted wall reactor type, by using iron chelate solution (Fe³⁺·NTA) of nominal initial concentration 0.1 M over the pH range 3-6 and operation temperature 30-60 °C was studied. By five times higher absorption experiment time we observed a non-linear H₂S conversion change and by combining it with results applied to a wider pH range we formulated a realistic chemical kinetic correlation. Data analysis was based on the penetration model for gas absorption with chemical reaction and by considering a kinetic model of 1st -order with respect to H₂S concentration and 2nd-order with respect to Fe³⁺·NTA concentration, we found out that this kinetic fits more

satisfactorily the experimental points. Besides the 1-1 kinetic model proposed in literature proved to be inappropriate.

Mean enhancement factors \bar{E}_{exp} for each experiment of constant T and pH were calculated. The limits of \bar{E}_{exp} over the temperature range 30 to 60°C for each pH value are as follows: $\bar{E}_{exp} = 3,2-11,1$ (pH=2), $\bar{E}_{exp} = 6,2-13,6$ (pH=3), $\bar{E}_{exp} = 4,4-15,2$ (pH=4), $\bar{E}_{exp} = 6,4-20,7$ (pH=5), $\bar{E}_{exp} = 8,1-27,5$ (pH=6), $\bar{E}_{exp} = 14,2-46,1$ (pH=7) and $\bar{E}_{exp} = 7,1-18,4$ (pH=8). We calculated the intrinsic reaction rate constant $k_{12} \cdot 10^{17}$ ((cm³/moles)² /s) for various pH and temperature pairs: $k_{12} = 0,04-0,14$ (pH=2), $k_{12} = 0,08-0,26$ (pH=3), $k_{12} = 0,06-0,37$ (pH=4), $k_{12} = 0,08-0,68$ (pH=5), $k_{12} = 0,10-1,17$ (pH=6), $k_{12} = 0,38-2,8$ (pH=7), $k_{12} = 0,10-0,57$ (pH=8). From the temperature dependence of these values, and the constructed Arrhenius plots, we deduced the following activation energy (kcal/mol) values: $E_a = 8,8$ (pH=2), $E_a = 7,9$ (pH=3), $E_a = 10,6$ (pH=4), $E_a = 14,1$ (pH =5), $E_a = 16,6$ (pH=6), $E_a = 13,7$ (pH=7) and $E_a = 10,7$ (pH=8) in satisfactory agreement with reported data. From these values we draw the conclusion that the overall phenomenon is more or less control by the chemical reaction. Based on this data we shaped the engineering kinetic equation for the $H_2S \rightarrow S$ reaction as follows:

$$R_{H_2S} = 10^{28} \left[k'_{12(0)}(pH) \cdot \exp \left(-\frac{E_a(pH)}{R \cdot T} \right) \right] \cdot C_{H_2S} \cdot C_{Fe^{3+}}^2$$

where the function of the frequency factor $k'_{12(0)} = f_1(pH)$ and the activation energy $E_a = f_2(pH)$ assume the form of *normal distribution density function*.

A kinetic study of an aqueous solution of Ferrous chelate oxidation (oxidant regeneration)

The regeneration of oxidant solution (i.e. $Fe^{2+} \cdot NTA$ to $Fe^{3+} \cdot NTA$) was carried out by flowing a mixture of O/Ar₂ 20/80 mole ratio over and in contact with an aqueous Ferrous ion solution of initial nominal concentration of 0.1M in a wetted wall (falling liquid) reactor with liquid recycle. The conversion of Fe^{2+} to Fe^{3+} in pH range 2-8, isothermally at 30, 40, 50, 60°C was studied. The experimental data were analyzed in terms of the penetration model using a kinetic model 1st order with respect to O₂ and 2nd order with respect to ferrous cation, that approaches more reliably the experimental data and is comparable with literature data.

From the experimental results the mean enhancement factor values \bar{E}_{exp} were deduced at constant pH and T conditions. The limits of variation over the relevant pH and T values

are: $\bar{E}_{exp} = 2,2-3,4$ (pH=2), $\bar{E}_{exp} = 3,2-11,2$ (pH=3), $\bar{E}_{exp} = 2,0-17,1$ (pH=4), $\bar{E}_{exp} = 2,7-22,2$ (pH=5), $\bar{E}_{exp} = 1,6-31,5$ (pH=6), $\bar{E}_{exp} = 2,2-23,5$ (pH=7) and $\bar{E}_{exp} = 2,2-24,0$ (pH=8). The specific reaction rate constant $k_{12} \cdot 10^{10}$ (cm³/mole)²/s) was calculated for each experiment and the following values were obtained: $k_{12} = 0,10-0,24$ (pH=2), $k_{12} = 1,95-6,89$ (pH=3), $k_{12} = 3,95-15,01$ (pH=4), $k_{12} = 1,59-38,92$ (pH=5), $k_{12} = 2,24-34,12$ (pH=6), $k_{12} = 8,37-61,19$ (pH=7) and $k_{12} = 6,47-31,43$ (pH=8). Arrhenius diagrams were drawn and the follow activation energy value (kcal/mol) were found: $E_a = 7,1$ (pH=2), $E_a = 8,0$ (pH=3), $E_a = 10,0$ (pH=4), $E_a = 20,9$ (pH=5), $E_a = 18,9$ (pH=6), $E_a = 12,7$ (pH=7) and $E_a = 10,2$ (pH=8) in good agreement with literature data. From this values is concluded that the overall phenomenon is primarily controlled by the chemical reaction. Based on this findings the following kinetic correlation was developed for the regeneration of oxidant according to $Fe^{2+} NTA \rightarrow Fe^{3+} NTA$ as follows:

$$R_{reg.} = 10^{25} \left[k'_{12(0)}(pH) \cdot \exp\left(-\frac{E_a(pH)}{R \cdot T}\right) \right] \cdot C_{O_2} \cdot C_{Fe^{2+}}^2$$

where the function of the frequency factor $k'_{12(0)} = f_1^*(pH)$ and the activation energy $E_a = f_2^*(pH)$ assume the form of a *log normal distribution density function*.

Concluding Remarks

The theoretical processing of experimental data was based on the validated differential reactor operation. The proposed kinetic equation of hydrogen sulfide oxidation does not take account of its consumption due to side reactions, i.e. 100 % selectivity is assumed. However in the present thesis, experimental data are included for the total hydrogen sulfide consumption that enables the evaluation of the undesired side reactions impact on the actual (working) reaction stoichiometry. Moreover, the kinetic equation has been not validated for different initial oxidant concentration or/and different percentages of hydrogen sulfide initial concentrations or iron chelates with different ligand. The proposal for future work should include the investigation of $Fe^{3+} \cdot NTA$ stability in retrospect with other iron chelates or those of other metals. A recent study reports the conclusion that NTA exhibits unique stability properties in comparison with a series of candidate ligands. Similar observations may be made for the ferrous chelate oxidation process.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή και Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Το υδρόθειο αποτελεί χαρακτηριστικό συστατικό των αερίων ρευμάτων σε διεργασίες μετασχηματισμού καυσίμων, υδρογονοαποθείωσης πετρελαιοειδών και αεριοποίησης λιγνιτών. Συναντάται επίσης στο βιοαέριο, στο φυσικό αέριο και στα γεωθερμικά ρευστά. Έτσι θεωρείται επιτακτική ανάγκη η απομάκρυνση του υδρόθειου από τα αέρια αυτά ρεύματα και η μετατροπή του σε άλλα θειώδη συστατικά, εξαιτίας της τοξικότητάς του, της διαβρωτικής του δράσης και της χαρακτηριστικής του οσμής. Επίσης τα αέρια ρεύματα που περιέχουν ακόμη και ασήμαντες ποσότητες υδροθείου πρέπει να καθαριστούν πριν χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμα σε εφαρμογές καύσης ή ως αντιδραστήρια στην αναλυτική χημεία κατά την παρασκευή θειούχων ενώσεων και στοιχειακού θείου. Επιπρόσθετα το σημερινό ενδιαφέρον για το περιβάλλον έχει επιφέρει αυστηρούς περιορισμούς σχετικά με τις εκπομπές του υδροθείου στην ατμόσφαιρα. Για τους παραπάνω λόγους έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι προκειμένου να απομακρυνθεί το υδρόθειο από τα αέρια μίγματα και να μετατραπεί σε εμπορεύσιμα προϊόντα, κυρίως σε στοιχειακό θείο.

Μία σημαντική ομάδα μεθόδων (REDOX) αποτελούν αυτές που βασίζονται σε εκλεκτική απορρόφηση και οξειδωση του υδροθείου σε θείο, με χρήση υδατικών διαλυμάτων χηλικών αλάτων του τρισθενούς σιδήρου ή άλλων μέσων οξειδωσης (οξειδοαναγωγικές μέθοδοι), [Caruana, (1996)]. Η επιθυμητή δράση είναι η μετατροπή του υδροθείου σε στοιχειακό θείο ή σε άλλη διαλυμένη θειούχα ένωση με ταυτόχρονη μετατροπή του οξειδωτικού παράγοντα σε μια διαλυτή ανοιγμένη μορφή που μπορεί στη συνέχεια να οξειδωθεί με αέρα. Μια αντιπροσωπευτική διεργασία αυτού του τύπου είναι αυτή που χρησιμοποιεί ως οξειδωτικό παράγοντα χηλικά άλατα του σιδήρου. Μία σύντομη ανασκόπηση της εξέλιξης των νέων αυτών μεθόδων βελτίωσης της ανάκτησης του θείου από αέρια ρεύματα παρέχεται στη βιβλιογραφία [Kohl & Nielsen (1997), Nagl (2011)].

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των τελευταίων μεθόδων είναι:

1. Οι ήπιες θερμοκρασίες αντίδρασης (20 – 60°C).
2. Η μετατροπή του υδροθείου σε στοιχειακό θείο, που πρακτικά ολοκληρώνεται (99.99%), ενώ λαμβάνει χώρα σε ένα απλό στάδιο.
3. Η χρήση του αέρα ως οξειδωτικό για την αναγέννηση οξειδωμένου διαλύματος.

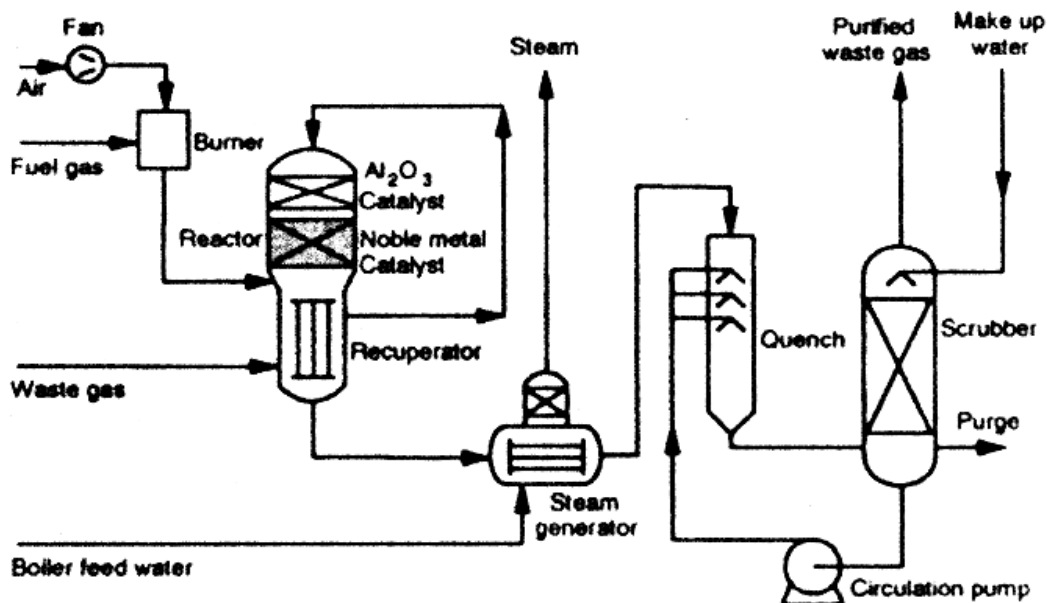
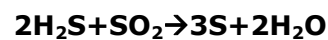
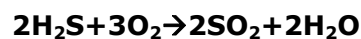
Το μειονέκτημα όμως, αυτών των μεθόδων είναι το αυξημένο κόστος των χημικών, ιδιαίτερα όταν απαιτείται υψηλή κατανάλωση αντιδραστηρίων, εξαιτίας της ασθενούς επιλεκτικότητας ή αποσύνθεσης του μέσου συμπλοκοποίησης. Σε κάθε περίπτωση η επιλογή της μεθόδου αποθείωσης, για μια καθορισμένη εφαρμογή, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά αυτής και από το συνολικό κόστος [Demnink & Beenackers (1997), Wubs & Beenackers (1993)].

1.1 Διαχωρισμός και οξείδωση υδροθείου σε στοιχειακό θείο. Μέθοδος Claus έναντι οξειδοαναγωγικών διεργασιών.

Η πιο διαδεδομένη βιομηχανικά μέθοδος διαχωρισμού υδροθείου από αέρια ρεύματα περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια (Σχ. 1):

- εκλεκτική απορρόφηση υδροθείου από υδατικά διαλύματα αμινών
- αναγέννηση (απογύμνωση) του κορεσμένου διαλύματος αμινών προς παραγωγή αερίου ρεύματος πλούσιου σε υδρόθειο και
- οξείδωση του υδροθείου σε μονάδα Claus για παραγωγή στοιχειακού θείου..

Αρχικά το υδρόθειο διαχωρίζεται από διάφορες πηγές, όπως όξινα φυσικά αέρια, με εκλεκτική απορρόφηση από διαλύματα αμινών και ακολούθως απογύμνωση των κορεσμένων διαλυμάτων αμινών προς παραγωγή αερίου ρεύματος πλούσιου σε υδρόθειο. Ακολουθεί η μέθοδος Claus που είναι από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους διαχωρισμού υδροθείου από αέρια ρεύματα στη βιομηχανία, η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή στοιχειακού θείου. Η ανάκτηση θείου πραγματοποιείται με την οξείδωση ενός μέρους του υδρόθειου σε διοξείδιο του θείου (SO₂) και την αντίδραση του τελευταίου με το H₂S πάνω σε καταλύτες σε μονάδα Claus σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Σχ. 1. Διάγραμμα ροής μονάδας Claus, [Kohl & Nielsen (1997), Speight (1990)].

Σε αντίθεση με την μέθοδο Claus, οι οξειδοαναγωγικές μέθοδοι, επιτρέπουν την κατευθείαν εκλεκτική οξείδωση του υδροθείου σε στοιχειακό θείο με πολύ μεγάλο βαθμό

απόδοσης, περίπου 99.99%. Η εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής βοηθά στο να ξεπεραστεί η ανάγκη λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες, η χρήση στερεών καταλυτών και η χρησιμοποίηση ενός αριθμού σταδίων με ενδιάμεσο διαχωρισμό προϊόντων. Ο ρυθμός ροής μάζας του προς κατεργασία ρεύματος και η συγκέντρωση του υδροθείου που περιέχεται σε αυτό, επηρεάζουν αρκετά το κόστος καθαρισμού του αερίου. Όλοι οι προαναφερόμενοι λόγοι υπολογίζονται σοβαρά στην επιλογή μεθόδου μεταξύ της Claus και της οξειδοαναγωγικής.

Μια σύγκριση, με βάση οικονομικά κριτήρια, μεταξύ της βιομηχανικά εφαρμοσμένης μεθόδου και αυτής του καθαρισμού του όξινου αερίου παρουσιάζεται στην βιβλιογραφία, [Heisel & Marlod (1987)]. Η μελέτη αυτή καταλήγει στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος Claus πλεονεκτεί για υψηλούς ρυθμούς ροής αερίων (πάνω από 10.000 Nm³/h) και υψηλή συγκέντρωση υδροθείου (πάνω από 10%), ενώ η Sulfolin είναι πιο αποτελεσματική για διεργασίες όπου τα αέρια ρεύματα περιέχουν υδροθείο λιγότερο από 10% κ.ο. Επίσης, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χρησιμοποιείται η τελευταία μέθοδος, αν ο ρυθμός ροής της τροφοδοσίας είναι μικρός.

1.2 Εμπορικές μέθοδοι οξείδωσης υδροθείου με χρήση χηλικών αλάτων τρισθενούς σιδήρου.

Ο Hardison (1985) αναφέρει μια βιομηχανική μέθοδο για την εκλεκτική οξείδωση του υδροθείου σε στοιχειακό θείο, με το όνομα Lo-cat. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα ιδιο-κατασκευασμένου συμπλόκου με κωδικό όνομα ARI-30 της εταιρείας που ανέπτυξε τη μέθοδο Lo-cat. Η αναγέννηση ολοκληρώνεται διαβιβάζοντας αέρα μέσα από το διάλυμα. Οι συνθήκες λειτουργίας της μεθόδου αυτής είναι οι ακόλουθες: pH=8,0-8,5, T=4-50 °C και χαμηλή πίεση (π.χ. ατμοσφαιρική-0,5MPa). Συνιστάται για την επεξεργασία ρευμάτων που περιέχουν H₂S σε ποσοστό >5%, σίδηρο σε συγκέντρωση 500- 2000 ppm και ικανότητα παραγωγής 1 - 5 lth/d (1 ltn (1ltn(log ton) = 1016Kg).

Οι κύριες εφαρμογές που αφορούν την αποθείωση αερίων ρευμάτων απαντώνται στις ακόλουθες διεργασίες: γλύκανση του φυσικού αερίου και καθαρισμός όξινων αερίων με τη χρήση αμινών, παραγωγή συνθετικού αερίου ως καύσιμη ύλη, διύλιση αερίου καυσίμου και απομάκρυνση εναπομείναντος θείου με τη μέθοδο Claus. Οι Hardison & Ramshaw (1992) αναφέρουν την εφαρμογή μιας βελτιωμένης μεθόδου Lo-cat που ενσωματώνει τις αλλαγές του συμπλόκου του σιδήρου και της μορφής του συστήματος, ώστε να επιτρέπει καλύτερη μετατροπή υδροθείου σε θείο ακόμη και σε όξινα ρεύματα υγρών. Μία δεύτερη εμπορική μέθοδος φέρει το όνομα SulFerox, η οποία επιφέρει θετικά αποτελέσματα, όσον αφορά τα οικονομικά κριτήρια, σε χημικώς σταθερά διαλύματα που σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα χηλικών αλάτων σιδήρου σε συγκέντρωση 4% κ.ο. σε πιέσεις μεγαλύτερες από 1,5

- 2,0 MPa και υψηλές συγκεντρώσεις H_2S . Μια εμπορική εφαρμογή της μεθόδου αυτής αποτελεί η αποθείωση του φυσικού αερίου, [Anonymous (1996)].

Ο Nagl (2001, 2011) υποστηρίζει ότι οι μονάδες Claus μπορούν να επιτύχουν αποδόσεις ανάκτησης θείου, που ξεπερνούν το 99,99%, με τη χρησιμοποίηση συστήματος υγρού Redox, όπως η Lo-cat, ως μονάδα κατεργασίας των αερίων ουράς (tail gas unit). Επίσης το σημαντικά μικρότερο κόστος εγκατάστασης, αυτού του συνδυασμού, συγκρινόμενο, υπερκερνά το υψηλότερο λειτουργικό κόστος των συμβατικών μονάδων αμίνης για καθαρισμό του tail gas. Περεταίρω οφέλη περιλαμβάνουν την μείωση της ευαισθησίας της μονάδας Claus σε αλλαγές της σύστασης και της παροχής του αερίου τροφοδοσίας καθώς και μια ευελιξία σχετική με την παύση λειτουργίας.

1.3 Κινητική της οξείδωσης υδροθείου από Fe^{3+} -NTA

Η πλειονότητα ερευνητικών αποτελεσμάτων που αναφέρονται στην οξείδωση του H_2S με Fe^{3+} -NTA δεν αναφέρονται βιβλιογραφικά. Εξαιτίας της εξαιρετικής της σημασίας, η χημεία, με την οποία τα σύμπλοκα αλληλεπιδρούν, κατοχυρώνεται με διπλώματα ευρεσιτεχνίας. Όσον αφορά τη χρήση του NTA στην οξείδωση του υδροθείου σε στοιχειακό θείο, οι Neumann & Lynn (1984) μελέτησαν την απορρόφηση με χημική αντίδραση του H_2S σε ένα υδατικό διάλυμα του Fe^{3+} -NTA, χρησιμοποιώντας συνεχή ροή και αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος. Ο αντιδραστήρας αυτός αποτελούσε μέρος μιας διάταξης συνεχούς ροής όπου γίνονταν πειράματα απορρόφησης υδροθείου σε μόνιμη κατάσταση. Τα αντιδρώντα, αέρια και υγρά, καθ' ομορροή από την κορυφή προς τη βάση του κατακόρυφα εγκατεστημένου αντιδραστήρα, ενώ η θερμοκρασία και το pH διατηρούνταν σε στενό εύρος ($T= 60-65^\circ C$, $pH=3.5-4.5$). Το κύριο συμπέρασμα που διεξάγεται από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες είναι ότι η συνολική διεργασία μπορεί να χαρακτηριστεί ως «απορρόφηση με στιγμιαία χημική αντίδραση».

Οι Demmink et al (1994) διαπίστωσαν ότι η αντίδραση του H_2S με το σύμπλοκο διάλυμα Fe^{3+} (NTA) διεξάγεται με ένα πεπερασμένο ρυθμό και είναι πρώτης τάξης ως προς κάθενα αντιδρών ξεχωριστά. Ο αντιδραστήρας ήταν μια στήλη με καθοδική ομορροή σε στατικούς αναμικτήρες (τύπου SMV-4), η οποία αποτελούσε το κύριο στοιχείο μιας πειραματικής διάταξης, που λειτουργούσε σαν σύστημα ημιδιαλείποντος έργου (συνεχής ως προς το τεχνητό αέριο μίγμα N_2+H_2S , και διαλείποντος έργου με ανακύκλωση ως προς την υγρή φάση). Τα πειράματα απορρόφησης διεξήχθησαν σε θερμοκρασία $13^\circ C$ και σε εύρος $pH=6.7-8.2$ και υπολογίστηκε ενέργεια ενεργοποίησης $E_a \approx 26.0$ kJ/mole. Οι παραπάνω συνθήκες είναι πολύ κοντά με αυτές που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανικές μεθόδους. Το αποτέλεσμα στο οποίο καταλήγουν οι παραπάνω ερευνητές είναι σε πλήρη αντίθεση με αυτά που αναφέρουν οι Neumann & Lynn (1984) που προέκριναν την παρουσία στιγμιαίας

αντίδρασης. Εν τούτοις στις δύο προηγούμενες μελέτες οι συνθήκες λειτουργίας (pH, θερμοκρασία και ροή ρευστών) ήταν τελείως διαφορετικές.

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται διάφορες μελέτες για την οξειδωση του υδροθείου.

Πίνακας 1. Δημοσιεύσεις αναφερόμενες στην οξειδωση υδροθείου από άλατα τρισθενούς σιδήρου

αναφορά	Neumann & Lynn AICheJ 30 (1984), 62-69	Demmink et al Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 2989-2995	Asai et al AICheJ, 36 (1990), 1331 - 1338	Sada et al Can.J. Chem. Eng. 66 (1988) 787-791	Wubs & Beenackers AICheJ, 40 (1994) 433-444	Ebrahimi et al Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 417-427
αντιδρώντα	H ₂ S + Fe ³⁺ +NTA	H ₂ S + Fe ³⁺ +NTA	H ₂ S + Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ SO ₃ + Fe ³⁺ +NTA	H ₂ S + Fe ³⁺ +EDTA + Fe ³⁺ +HEDTA	H ₂ S + Fe ₂ (SO ₄) ₃
pH	3.5 - 4.5	6.7-8.2	0.8 - 2	3.8 - 8.3	4 - 10	0.8 - 2
T °C	60-65	T = 13	20 - 40	40 - 60	22 / 20 - 60	25 - 65
αντιδραστήρας	Στήλη διαβρεχόμενου τοιχώματος, συνεχούς έργου, με ομορροή	Αυλωτός αντιδραστήρας, συνεχούς έργου, εφοδιασμένος με σταθερό μεταλλικό αναμίκτη	Αναδευόμενο κελί με επίπεδη διεπιφάνεια επαφής	Πύργος έκπλυσης αερίου	Αντιδραστήρας πλήρους ανάδευσης με επίπεδη διεπιφάνεια επαφής	Αναδευόμενο κελί με επίπεδη διεπιφάνεια επαφής
συμπέρασμα	Απορρόφηση με στιγμιαία χημική αντίδραση	Αντίδραση πεπερασμένης ταχύτητας με κινητική 1ης τάξης ως προς κάθε ένα αντιδρών	Αντίδραση 1ης τάξης ως προς κάθε ένα αντιδρών	Αντίδραση 1ης τάξης ως προς κάθε ένα αντιδρών	Αντίδραση 1ης τάξης ως προς κάθε ένα αντιδρών	Αντίδραση 1ης τάξης ως προς κάθε ένα αντιδρών

1.4 Κινητική της οξειδωσης χηλικών αλάτων του δισθενή σιδήρου

Η αναγέννηση των χηλικών αλάτων του τρισθενούς σιδήρου, που χρησιμοποιούνται ως οξειδωτικοί παράγοντες στις διεργασίες απομάκρυνσης υδροθείου από αέρια ρεύματα, είναι η διεργασία κλειδί γι' αυτά τα συστήματα. Παρόλο που υπάρχουν αρκετές πληροφορίες για την διεργασία της αναγέννησης, εξακολουθεί να είναι προβληματική. Τα προβλήματα που έχουν παρουσιαστεί συνίστανται στα εξής:

Αρχικά, η εκλεκτικότητα που παρατηρείται κατά την διάρκεια της αναγέννησης είναι σχετικά χαμηλή. Οι Burkitt & Gilbert (1991), οι οποίοι μελέτησαν την οξειδωση χηλικών αλάτων του δισθενούς σιδήρου με συμπλοκοποιητές EDTA και NTA παρουσία ρυθμιστικού διαλύματος 4-μορφολινοπροπανοθειϊκού οξέος (MOPS), παρατήρησαν ότι η ολική

στοιχειομετρία στην αντίδραση αναγέννησης δεν ήταν 4, καθώς αναμενόταν, αλλά 3,3. Αυτή η παρατήρηση έδειχνε ότι περισσότερο οξυγόνο καταναλώθηκε από αυτό που χρειαζόταν στοιχειομετρικά. Βασιζόμενοι σε μελέτες ESR, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η περίσσεια του οξυγόνου που καταναλώθηκε, προκλήθηκε από την οξειδωση του MOPS. Μια παρόμοια παρατήρηση αναφέρεται από τους Wubs & Beenackers (1993), οι οποίοι μελέτησαν την οξειδωση χηλικών αλάτων του σιδήρου με EDTA, HEDTA και τους Demmink & Beenackers (1997), οι οποίοι χρησιμοποίησαν ως μέσο συμπλοκοποίησης το NTA, με απουσία επιπρόσθετων οργανικών ενώσεων. Επομένως ανεπιθύμητες αντιδράσεις οξειδωσης δεν παρουσιάζουν μόνο τα οργανικά ρυθμιστικά διαλύματα αλλά και τα χρησιμοποιούμενα χηλικά σύμπλοκα όπως το NTA και το EDTA.

Πίνακας 2. Εργασίες στην οξειδωση χηλικών αλάτων του δισθενή σιδήρου [Demmink & Beenackers (1997)], [Wubs & Beenackers (1993)].

Συγγραφέας	Διάταξη	Τάξη αντιδρ. O ₂ /Fe(II)	T,οC	pH	σύμπλοκο	Συγκέντρωση mol/m ³ Fe(II) / σύμπλοκο / O ₂
Demmink & Beenackers Ind. Eng. Chem. Res. (1997) 36	B III	1 / 2	20-60	2-10	NTA	0-100/100-200 / 0.125-1.25
Wubs και Beenackers Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32	B III	1 / 2	20-60	7.5	EDTA	0-100 / 120 / 0.125-1.25
Zang & van Eldlik Inorg. Chem. 1990. 29	F II	1 / 1-2	15-50	2-7	EDTA,DTPA HEDTA	0.025-20/0.05-0/0.125-1.25
Sada et al Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26	A I	1 / 0.5-0.7	20-60	6-8	EDTA-NTA	<20 / <40 / 0.018-0.064
Kurimura et al Bul. Che.Soc. Jap. 1968, 41	C, D II	1 / 1	25	2-7	EDTA,DTPA, HEDTA,NTA	0.008-0.04 / <1.0 / <0.27
Brown and Mazzarella ,1987	A IV	1 / 2	25	3-7	MIDA,PDTA, BDTA,DTPA	<11.5 / <120 / 0.125-1.25
Bull et al.,1983	F II	1 / 1	25	7.6-11	EDTA	0.084 / 0.1 / 0.27
Travin and Skurlatov, 1981	F II	1 / 1	22	6	EDTA	0.1.-0.2 / 0.1-10 / 0.25
Purmal' et al., 1980	E II	1 / 2-1	22	4.5-9	EDTA	0.05-5 0.055-5/0.0125-0.25

Πειραματική διάταξη: (A) Bubble column, (B) Stirred cell (C) Quartz cell with oxygen saturated liquid, (D) Test tube,(E) Standing – jet apparatus, (F) Stopped flow apparatus. Μέθοδος για τον προσδιορισμό του ρυθμού: (I) χημική ανάλυση του σιδήρου, (II) φωτοφασματογραφική ανάλυση του χηλικού σιδήρου,(III) ανάλυση της πίεσεως του οξυγόνου, (IV) ηλεκτροχημική μέθοδος .

Ένα δεύτερο πρόβλημα στην διεργασία αναγέννησης είναι ο σχετικά χαμηλός ρυθμός αντίδρασης συγκρινόμενος με τον ρυθμό αντίδρασης του σταδίου της οξειδωσης του υδροθείου. Κατά συνέπεια η αναγέννηση είναι το ελέγχον στάδιο της συνολικής διεργασίας απομάκρυνσης του υδροθείου από αέρια ρεύματα. Ενδεικτική βιβλιογραφία αναφορικά με την οξειδωση χηλικών αλάτων του δισθενούς σιδήρου, φαίνεται και στον Πίνακα 2. Εκτός από τις προαναφερόμενες εργασίες [Demmink & Beenackers (1997)], [Wubs και Beenackers (1993)], πολύ λίγες πληροφορίες υπάρχουν στην ανοιχτή βιβλιογραφία για τον ρυθμό της αντίδρασης της αναγέννησης.

Συνοπτικά στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι μελέτες για την οξειδωση των χηλικών αλάτων του δισθενούς σιδήρου. Το κοινό σημείο αυτών των εργασιών είναι ότι καμία μελέτη δεν έχει καταλήξει σε ολοκληρωμένη κινητική σχέση τόσο για την περίπτωση της οξειδωσης του υδροθείου όσο και για την αντίστροφη πορεία, αυτήν της αναγέννησης του Fe^{2+} -NTA.

Το σύστημα $Fe(III)/Fe(II)$ -NTA αποικοδομείται με βραδύτερο ρυθμό απ' ό,τι τα αντίστοιχα συστήματα με υποκαταστάτες EDTA και HEDTA [McManus (1986)]. Στην πρόσφατη βιβλιογραφία [Hua et al (2001), (2005)] αναφέρεται η σύνθεση νέων υποκαταστατών, ανάλογων με το NTA (Nitrilo-Triacetic Acid, $N(CH_2COOH)_3$) ή EDTA (Ethylene-dinitrilo-tetra-acetic Acid), που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες για την οξειδωση του υδροθείου. Ο υποκαταστάτης NTAP (phosphono-methyl-imino-diacetic acid, $N(CH_2COOH)_2PO_3H_2$) διαπιστώθηκε ότι έχει συγκρίσιμη καταλυτική δραστηριότητα με το NTA: (α) για την οξειδωση του υδροθείου σε στοιχειακό θείο, (β) χρόνο ημι-ζωής, και (γ) κατανάλωση υποκαταστάτη ανά κιλό παραγόμενου θείου. Τα συγκεκριμένα ευρήματα συνηγορούν για τη συνεχιζόμενη ανωτερότητα του NTA ως μέσου συμπλοκοποίησης του σιδήρου.

Η αποικοδόμηση των μέσων συμπλοκοποίησης, (L: Ligant) αποδίδεται στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών ($L + \cdot OH$), κατά την αντίδραση: $L + \cdot OH \rightarrow \text{προϊόντα αποικοδόμησης}$, [Wieckowska (1995)].

Η σταθεροποίηση του συστήματος $Fe^{3+}(NTA)$, επιτυγχάνεται με τη χρήση σταθεροποιητικών αντιδραστηρίων, όπως π.χ. θειοθειικά άλατα, τα οποία παίζουν το ρόλο των καταναλωτών (scavenger) ελευθέρων ριζών μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωσή του στο αντιδρών μίγμα [McManus (1986)].

Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στη συστηματική έρευνα της κινητικής της οξειδωσης του υδροθείου, σε διάλυμα $Fe^{3+}(NTA)$, για τιμές $pH=2-8$ και θερμοκρασίας $T=30-60^\circ C$. Μεγάλη προσοχή δόθηκε στη σταθεροποίηση της τιμής του pH , μέσω της προσθήκης ρυθμιστικού διαλύματος οξικού οξέος-καυστικού νατρίου, κατά τη διάρκεια μιας καθορισμένης πορείας οξειδωσης. Η επιδίωξη της παρούσας εργασίας είναι η επιβεβαίωση ή μη ενός πεπερασμένου ρυθμού αντίδρασης και η ανάπτυξη μιας κινητικής εξίσωσης που

απεικονίζει την επίδραση της συγκέντρωσης, της θερμοκρασίας και του pH, στο ρυθμό της αντίδρασης.

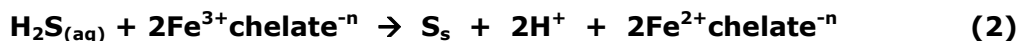
Επίσης στην ανά χείρας εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διερεύνησης της κινητικής της οξειδωσης του χηλικού άλατος Fe^{2+} (NTA) από το οξυγόνο, για τιμές $\text{pH} = 2-8$ και θερμοκρασίας $T = 30 - 60^\circ\text{C}$. Ομοίως δίδεται ιδιαίτερη προσοχή στη σταθεροποίηση της τιμής του pH, μέσω της προσθήκης ρυθμιστικού διαλύματος οξικού οξέος – οξικού νατρίου, κατά τη διάρκεια μιας καθορισμένης πορείας οξειδωσης. Επιδιώκεται και σε αυτήν την περίπτωση να επιβεβαιωθεί ένας πεπερασμένος ρυθμός αντίδρασης και να πιστοποιηθεί μια κινητική εξίσωση που θα απεικονίζει την επίδραση της συγκέντρωσης, της θερμοκρασίας και του pH, στο ρυθμό της αντίδρασης.

Μεγάλη σημασία έχει η κατανόηση των πραγματικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα και καθορίζουν την κινητική των αντιδράσεων και τη μορφή της κινητικής εξίσωσης που την περιγράφει. Οι πληροφορίες αυτές επιτρέπουν την ανάπτυξη ενός βελτιωμένου σχεδιασμού των σχετικών βιομηχανικών διεργασιών, ως προς τη μορφή της διεργασίας, τη διαμόρφωση του διαγράμματος ροής, το είδος και τη συγκέντρωση των μέσων συμπλοκοποίησης και τις συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση και μέσων ανάδευσης).

2. Χημικές Αντιδράσεις

2.1 Μηχανισμός της Αντίδρασης Οξειδωσης Υδροθείου

Η απορρόφηση του υδροθείου σε ενεργά διαλύματα χηλικών συμπλόκων Fe^{3+} δίνεται συνήθως από την αντίδραση:



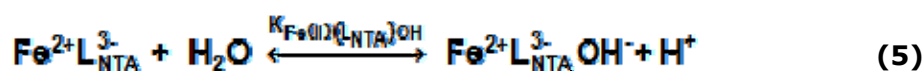
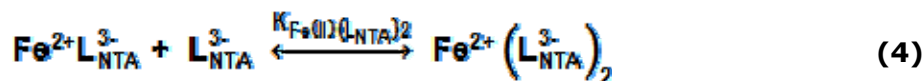
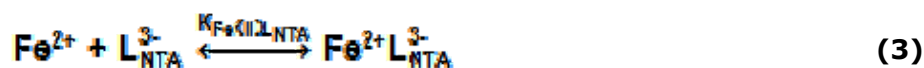
Στην παραπάνω αντίδραση το n δηλώνει το φορτίο του χηλικού ανιόντος.

Χημεία του Μέσου Συμπλοκοποίησης

Στην παρούσα εργασία ως μέσο συμπλοκοποίησης χρησιμοποιήθηκε το Νίτριλο – Τριοξικό Οξύ (Nitrilo Triacetic Acid, NTA). Η χρησιμοποίηση του NTA ως μέσο συμπλοκοποίησης εξυπηρετεί δύο σκοπούς:

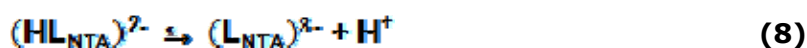
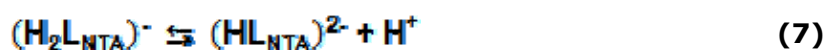
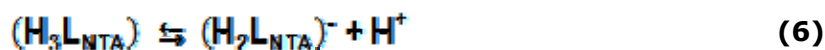
- Αφενός να διαλυτοποιήσει τα σιδηρούχα ιόντα αποτρέποντας την καθίζηση τους ως FeSO_4 στο pH της διεργασίας.
- Αφετέρου ως ψευδοκαταλύτης στην οξειδωση του δισθενή σιδήρου από το οξυγόνο.

Σύμφωνα με τους Motekaitis & Martell, (1994) ο σχηματισμός του συμπλόκου πραγματοποιείται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

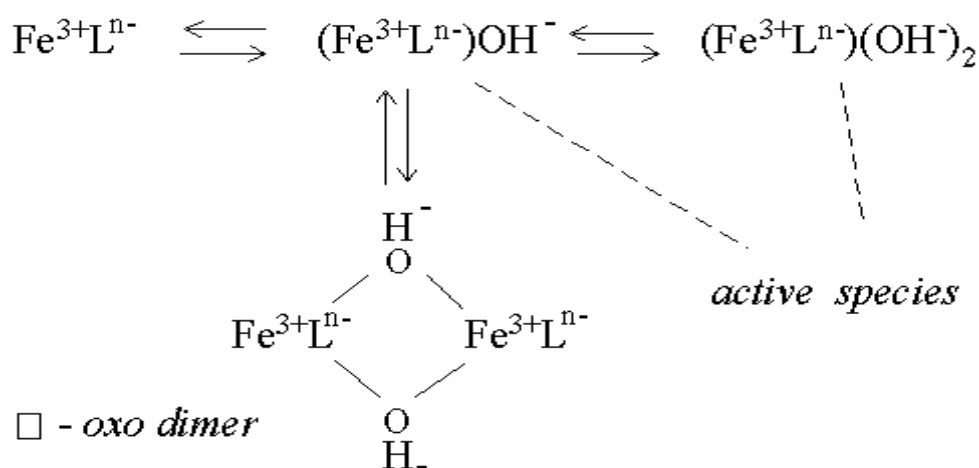


Είναι διαπιστωμένο ότι τα ελεύθερα ιόντα σιδήρου έχουν πολύ χαμηλή δραστικότητα συγκρινόμενα με τα χημικά σύμπλοκα του σιδήρου με NTA.

Άλλες ισορροπίες που δίνουν τα σύμπλοκα με NTA είναι:



Η χημεία του συμπλόκου φαίνεται στο Σχ. 2.



Σχ. 2 : Χημεία συμπλόκου $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{NTA}$ [Demnink, Beenackers, <http://www.fwn.rug.nl/>].

Η κύρια αντίδραση που διεξάγεται στην υγρή φάση είναι:



Το στοιχειακό θείο που παράγεται παρουσιάζεται με τη μορφή στερεών μορίων και μπορεί να διαχωριστεί μέσω μιας φυσικής μεθόδου, όπως είναι η διήθηση και η επίπλευση αφρού.

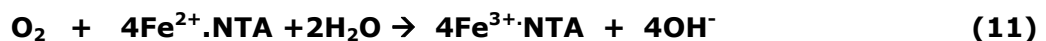
Ένα πλεονέκτημα των διεργασιών με χηλικά σύμπλοκα σιδήρου είναι ότι μπορούν να λειτουργήσουν σε αμφίδρομες συνθήκες και ότι είναι επιλεκτικές ως προς το υδρόθειο, σε σχέση με το CO, [Demmink et al (1994), Demmink & Beenackers (<http://www.fwn.rug.nl/>)]. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι τυπικές συνθήκες λειτουργίας διεργασιών που χρησιμοποιούν σχετικά αντιδραστήρια.

Πίνακας 3: Τυπικές συνθήκες λειτουργίας διεργασιών που χρησιμοποιούν χηλικά σύμπλοκα σιδήρου [Demmink et al (1994)].

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	20 – 60°C
pH	6 – 9
ΠΙΕΣΗ	<100 bar
ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	EDTA, HEDTA, NTA
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ	10-1000 mol/m ³
ΛΟΓΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ/ΣΙΔΗΡΟΥ	1.1 – 2.0

2.2 Μηχανισμός της Αντίδρασης Οξειδωσης Διαλύματος Fe²⁺·NTA με Οξυγόνο.

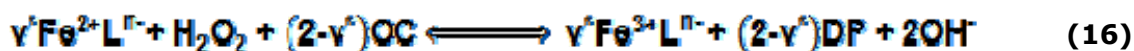
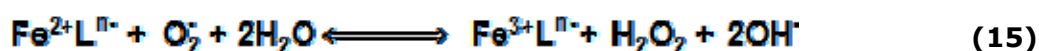
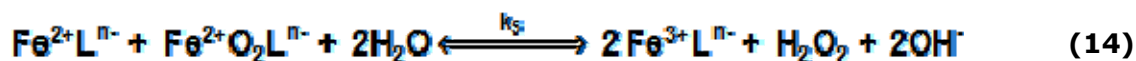
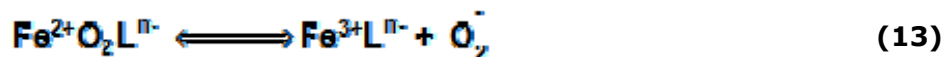
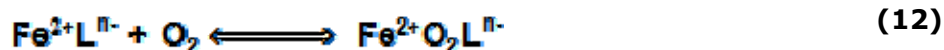
Η κύρια αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση είναι:



Ανεξάρτητα από το μέσο συμπλοκοποίησης με τον Fe²⁺ που χρησιμοποιείται όλοι οι μελετητές συμφωνούν ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς το οξυγόνο. Όσον αφορά την συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου, C_{Fe2+}, στην βιβλιογραφία έχει αναφερθεί εξάρτηση στο ρυθμό της αντίδρασης πρώτης και δεύτερης τάξης. Εκτός από τους Sada et al. (1987), ο οποίος βρήκε τάξη αντίδρασης ως προς το Fe²⁺ 0,7, όλοι οι μελετητές που χρησιμοποίησαν χαμηλή συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου βρήκαν μια εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του σιδήρου. Δεύτερης τάξης αντίδραση αναφέρεται σε εργασίες που χρησιμοποιήθηκαν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου. Περαιτέρω οι Zang & van Eldick (1990), βρήκαν μια μετάβαση στην τάξη της αντίδρασης ως προς το χηλικό άλας του σιδήρου από 1^{ης} σε 2^{ης} αυξανόμενης της συγκέντρωσης του.

Στην εργασία τους οι Wubs & Beenackers (1993) ακολουθώντας τις προτάσεις που έγιναν από τους Kaden & Falab (1961), Purmal et al. (1980), Travin & Skurlatov (1981),

πρότειναν ένα μηχανισμό ο οποίος μπορεί να εξηγήσει την μετάβαση της τάξης της αντίδρασης από πρώτης σε δεύτερης. Ο μηχανισμός ο οποίος προτάθηκε είναι:



Το OC αναφέρεται σε οργανική ένωση και το DP σε ένα υποβαθμισμένο προϊόν. Αν δεν λαμβάνει χώρα υποβάθμιση της οργανικής ένωσης $\gamma^* = 2$. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις του δισθενούς σιδήρου η αντίδραση (13) είναι το ελέγχων στάδιο ενώ η αντίδραση (14) είναι αμελητέα. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις όμως η αντίδραση (14) γίνεται περισσότερο σημαντική και τελικά γίνεται αυτή το ελέγχων στάδιο, αλλάζοντας έτσι την τάξης της αντίδρασης ως προς το Fe^{2+} από 1 σε 2.

Παρά την αμφισβήτηση για την παραγωγή των υπεροξειδίων και τον ρόλο που διαδραματίζουν τα τελευταία στην αντίδραση (16), ο μηχανισμός 12–16 φαίνεται να είναι ο μόνος διαθέσιμος από την βιβλιογραφία ο οποίος μπορεί να εξηγήσει την μετάβαση της τάξης της αντίδρασης αυξανόμενης της συγκέντρωσης του χηλικού άλατος του σιδήρου. Έναν παρόμοιο μηχανισμό δέχτηκαν και για την οξειδωση χηλικού άλατος του σιδήρου με NTA οι Demmink & Beenackers (1997) με την αντίδραση (16) να ακολουθεί λίγο διαφορετική πορεία από ότι για το χηλικό άλας του Fe^{2+} με EDTA.

Χημεία του Μέσου Συμπλοκοποίησης

Στην περίπτωση της αναγέννησης του τρισθενούς χηλικού σιδήρου με οξυγόνο, ως μέσο συμπλοκοποίησης χρησιμοποιήθηκε το Νίτριλο – Τριοξικό Οξύ (Nitrilo Triacetic Acid, NTA). Η χημεία του συμπλόκου παρουσιάζεται στην παράγραφο 2.1

3. Θεωρητικά Προτυπα Απορρόφησης Αερίου από Υγρό με Χημική Αντίδραση.

3.1 Εισαγωγή

Παρατηρώντας τη σταδιακή αύξηση του ρυθμού διάλυσης του αερίου σε ένα χημικά ενεργό υγρό, καθώς η ενεργότητα αυξάνει σταδιακά, εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο ρυθμός ροής του διαλύματος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες.

Αρχικά για πολύ μικρές τιμές της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης, το υγρό καθίσταται κορεσμένο σε φυσικά διαλυμένο και μη αντιδρών αέριο και εγκαταλείπει τον αντιδραστήρα χωρίς να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Για ενδιάμεσους ρυθμούς αντίδρασης ανά μονάδα όγκου του διαλύματος, όλο το υγρό συμμετέχει στην αντίδραση και μόνο μικρή συγκέντρωση αναντίδραστου αερίου εμφανίζεται στο διάλυμα. Επίσης ο ρυθμός απορρόφησης είναι ανάλογος της συνολικής κατακράτησης υγρού στη διάταξη. Τελικά για πολύ γρήγορες χημικές αντιδράσεις αυξάνεται ο συντελεστής μεταφοράς μάζας επειδή η δράση λαμβάνει χώρα κοντά στη διεπιφάνεια υγρού – αερίου, όπου η διάχυση είναι σημαντική [Sherwood (1975)].

Στην απορρόφηση με χημική αντίδραση ένα μόριο, A, απορροφάται σε ένα υγρό όπου αντιδρά με κάποια διαλυμένη ένωση B στο υγρό σύμφωνα με την αντίδραση:



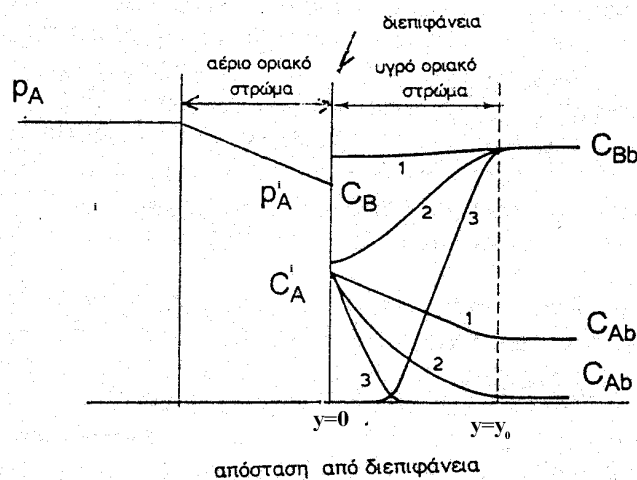
Η αντίδραση μπορεί να είναι γρήγορη η αργή, αντιστρεπτή η αναντίστρεπτη και οποιασδήποτε γενικής τάξης. Η ολική δράση μπορεί να θεωρηθεί ότι επιτελείται σε τρία στάδια [Neumann & Lynn (1984)].

1. Διάχυση του A από τον κύριο όγκο του αερίου μέσω του αερίου οριακού στρώματος στην διεπιφάνεια υγρού – αερίου και διάλυση του στο υγρό έτσι ώστε το υγρό και το αέριο να είναι σε φυσική ισορροπία στην διεπιφάνεια.
2. Διάχυση του A από την διεπιφάνεια στον κύριο όγκο του υγρού.
3. Διάχυση του B από τον κύριο όγκο του υγρού προς την διεπιφάνεια και αντίδραση μεταξύ του A και του B.

Στην πραγματικότητα τα στάδια 2 και 3 δεν είναι απαραίτητα διακριτά. Συνήθως τα φαινόμενα διάχυσης και αντίδρασης επιτελούνται στην ίδια περιοχή, κοντά στην διεπιφάνεια, και γι' αυτό πρέπει να λαμβάνονται υπόψη ταυτόχρονα. Η παρουσία της χημικής αντίδρασης μπορεί να αλλάξει σημαντικά την κατανομή της συγκέντρωσης του A, αυξάνοντας την βαθμίδα συγκέντρωσης του και επιταχύνοντας το ρυθμό απορρόφησης του σε σύγκριση με τον ρυθμό φυσικής απορρόφησης.

Μια ποιοτική εικόνα της κατανομής της μερικής πίεσης του A στην αέρια φάση και των κατανομών συγκέντρωσης του A και του B στο υγρό οριακό στρώμα φαίνονται στο Σχ.3, [Westerterp et al. (1988)].

Οι καμπύλες με τον συμβολισμό (1) αναφέρονται σε σχετικώς βραδεία αντίδραση μεταξύ των A και B. Η μετατροπή κατά κύριο λόγο συμβαίνει στην κύρια μάζα του υγρού και η πτώση της συγκέντρωσης του A μέσα στο οριακό στρώμα οφείλεται κυρίως στην αντίσταση που προβάλλει το οριακό στρώμα στη διάχυση. Αν ο λόγος διεπιφάνειας προς όγκο αντιδρώντος μίγματος, a (ειδική διαφασική επιφάνεια) μικρύνει, η αντίσταση στη διάχυση θα αυξηθεί και έτσι θα παρέχεται λιγότερο A ανά μονάδα όγκου αντιδρώντος μίγματος με αποτέλεσμα την πτώση της συγκέντρωσης C_A .



Σχ. 3 Πιθανές κατανομές συγκέντρωσης στο υγρό οριακό στρώμα για την ομογενή αντίδραση του συστατικού A που μεταφέρεται από την διεπιφάνεια, με το συστατικό B που βρίσκεται στην κύρια μάζα της φάσης αντίδρασης.

Οι καμπύλες (2) παριστάνουν τις κατανομές των συγκεντρώσεων για μετρίως υψηλές ταχύτητες χημικής αντίδρασης. Εδώ ένα σχετικά μεγάλο κλάσμα του A που διαχέεται μέσω της διεπιφάνειας μετατρέπεται μέσα στο οριακό στρώμα. Αυτό μπορεί να διαπιστωθεί από την κατανομή της συγκέντρωσης του B η οποία χαμηλώνει μέσα στο υγρό υμένιο. Σε μόνιμες συνθήκες ο ρυθμός κατανάλωσης ισούται με τον ρυθμό μεταφοράς με διάχυση από την κύρια μάζα. Σε σύγκριση με την προηγούμενη περίπτωση η ειδική διαφασική επιφάνεια παίζει σημαντικό ρόλο για τον συνολικό βαθμό μετατροπής παρά ο όγκος της φάσης αντίδρασης.

Τέλος, οι κατανομές τύπου (3) παρατηρούνται στις περιπτώσεις που η αντίδραση είναι τόσο γρήγορη ώστε να πραγματοποιείται αποκλειστικά μέσα στο οριακό στρώμα σε μια μάλλον στενή περιοχή, ζώνη αντίδρασης, προς την οποία τα συστατικά A και B πρέπει να μεταφερθούν με διάχυση. Στην περίπτωση αυτή δεν συμβαίνει αντίδραση στην κύρια μάζα του υγρού και η ολική μετατροπή είναι ανάλογη της διαφασικής επιφάνειας [Westerterp et al. (1988)]. Η κατανομή των συγκεντρώσεων των A και B διέπεται από την διαφορική

εξίσωση διάχυσης/αντίδρασης η οποία σε μη μόνιμες συνθήκες και με την παραδοχή ότι η διάχυση επιτελείται μόνο κάθετα προς την διαφασική επιφάνεια μπορεί να δοθεί από τον ακόλουθο τύπο, [Danckwerts (1970), Sherwood, et al. (1975)]

$$D \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} = \frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial y} + R_i(C_i) \quad (18)$$

Ο όρος R_i αντιπροσωπεύει το ρυθμό κατανάλωσης του συστατικού i λόγω της χημικής αντίδρασης ανά μονάδα όγκου του υγρού. Όπως είναι εμφανές η ανάπτυξη της θεωρίας διάχυσης - αντίδρασης, μπορεί να πάρει τόσες μορφές, όσες και οι διαφορετικές εκφράσεις για τον όρο R_i , αλλά και οι διαφορετικές καταστάσεις ρευστού - ροής. Για μία αναντίστρεπτη αντίδραση σαν αυτή που περιγράφεται από την εξίσωση (17) ο ρυθμός απορρόφησης για κάθε ένα από τα δύο αντιδρώντα συστατικά δίνεται από τον τύπο:

$$R_A = \frac{1}{z} \cdot R_B = k_{mn} \cdot C_A^m C_B^n \quad (19)$$

Η εξίσωση (18) μπορεί να επιλυθεί δίνοντας μια κατανομή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων συστατικών συναρτήσει του χρόνου και του βάθους του υγρού οριακού στρώματος, χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες οριακές συνθήκες, σύμφωνα με το εκάστοτε μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιείται, και την κατάλληλη έκφραση για τον ρυθμό της αντίδρασης.

Για την ποσοτική έκφραση της επίδρασης της χημικής αντίδρασης στον ρυθμό απορρόφησης χρησιμοποιείται ένα αδιάστατο μέγεθος που ονομάζεται παράγοντας ενίσχυσης λόγω χημικής αντίδρασης, E , και ο οποίος ορίζεται από τη σχέση (20), [Danckwerts (1970)].

$$E = \frac{\text{ρυθμός απορρόφησης παρουσία χημικής αντίδρασης}}{\text{ρυθμός απορρόφησης χωρίς χημική αντίδραση}} \quad (20)$$

Οι συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή γύρω από την διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων είναι πολύ δύσκολο να παρατηρηθούν ή να εξερευνηθούν πειραματικά. Σ' αυτή την περίπτωση είναι χρήσιμη η ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων από τις βασικές αρχές. Ένα μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τις διεργασίες απορρόφησης αερίων αποβλέπει σε δύο στόχους: [Danckwerts (1970)]

- Στην πρόβλεψη των ρυθμών φυσικής απορρόφησης αερίων από υγρά σε διάφορες συνθήκες και
- Στο να προβλέψει την επίδραση της χημικής αντίδρασης στο ρυθμό της απορρόφησης.

Στην βιβλιογραφία, τρία μαθηματικά πρότυπα παρουσιάζονται ως τα πιο απλά, τα οποία δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για τις φυσικές παραμέτρους που εμπλέκονται στα φαινόμενα διάχυσης, τα οποία είναι:

- 1. Το πρότυπο του στάσιμου οριακού στρώματος.**
- 2. Το πρότυπο της διείσδυσης στην επιφάνεια (Higbies model).**
- 3. Η θεωρία της αντικατάστασης στην επιφάνεια (Danckwerts model).**

Όλα τα μοντέλα διάχυσης, για οποιαδήποτε αντίδραση που επιτελείται καταλήγουν σε εκφράσεις του ειδικού ρυθμού διάχυσης της μορφής: [Astarita (1966), Danckwerts (1970), DeCoursey, (1974) and Sherwood, et al. (1975)].

$$N_A = k_L^0 C_A^i E \quad (21)$$

όπου βέβαια οι σχέσεις που δίνουν τον παράγοντα ενίσχυσης και τον συντελεστή μεταφοράς μάζας για φυσική απορρόφηση είναι διαφορετικές σε κάθε μοντέλο. Όσον αφορά των παράγοντα ενίσχυσης όλα τα μοντέλα καταλήγουν σε εκφράσεις συναρτήσεων του παράγοντα ενίσχυσης για ταχύτατη αντίδραση E_∞ και ενός αδιάστατου αριθμού ο οποίος ονομάζεται αριθμός Hatta και δίνεται από την εξ. (22), [Danckwerts (1970), DeCoursey, (1974)]

$$Ha = \frac{1}{k_L^0} \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mn} D_A (C_A^i)^{m-1} (C_B^0)^n} \quad (22)$$

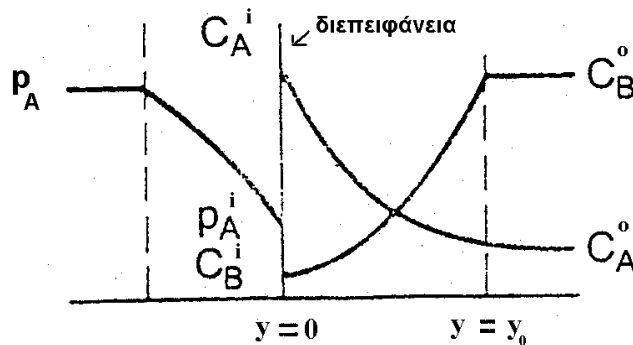
3.2 Το Πρότυπο του Στάσιμου Οριακού Στρώματος.

Το πρότυπο αυτό αρχικά προτάθηκε από τον Nernst και βασίσθηκε στις ακόλουθες παραδοχές: [Westerterp et al. (1988)]

- Το ρευστό διαιρείται σε δύο ζώνες:
 - i. ένα στάσιμο υμένιο (στρώμα) πάχους γ_0 κοντά στην διεπιφάνεια που σχηματίζεται μεταξύ του ρευστού και μιας δεύτερης φάσης,
 - ii. και την κύρια μάζα του υγρού που εφάπτεται του οριακού στρώματος, εκτείνεται πέρα από αυτό, θεωρείται πλήρως αναμιγμένη και δεν παρατηρείται μεταβολή συγκέντρωσης με την απόσταση.
- Επικρατούν μόνιμες συνθήκες στη μεταφορά μάζας.

Σύμφωνα με την θεωρία των δύο υμενίων, υλικό μεταφέρεται στην κύρια μάζα των δύο φάσεων με συναγωγή και οι διάφορες συγκεντρώσεις θεωρούνται αμελητέες, εκτός από την περιοχή γύρω από τη διεπιφάνεια μεταξύ των φάσεων. Και στις δύο πλευρές αυτής

της διεπιφάνειας θεωρείται ότι δε συμβαίνει αναγωγή υλικού, γι' αυτό αντικαθίσταται από ένα λεπτό φιλμ υγρού διαμέσου του οποίου η μεταφορά υλικού επηρεάζεται μόνο από τη μοριακή διάχυση. Ο ρυθμός μεταφοράς με διάχυση θα είναι ανάλογος της βαθμίδας συγκέντρωσης και του εμβαδού της διεπιφάνειας μέσω της οποίας λαμβάνει χώρα η διάχυση (Νόμος του Fick).



Σχ. 4: Κατανομή των συγκεντρώσεων των A και B στα δύο οριακά στρώματα. [Westerterp et al. (1988)]

Η διεύθυνση της μεταφοράς μάζας κατά μήκος της διεπιφάνειας δεν εξαρτάται μόνο από τη διαφορά συγκέντρωσης αλλά και την σχέση ισορροπίας φάσεων. Η σχέση αυτή όμως δεν είναι ο παράγοντας που ελέγχει τη μεταφορά μάζας και γενικά θεωρείται ότι δεν υπάρχει αντίσταση στη διεπιφάνεια, όπου όμως ισχύουν συνθήκες ισορροπίας. Ο καθοριστικός παράγοντας είναι ο ρυθμός της διάχυσης μεταξύ των δύο φιλμ.

Με βάση τις παραδοχές που ισχύουν για το πρότυπο των δύο οριακών στρωμάτων και για αναντίστρεπτη αντίδραση της μορφής (17) η γενική εξίσωση διάχυσης / αντίδρασης (18) για κάθε ένα από τα αντιδρώντα συστατικά παίρνει την μορφή:

$$\begin{aligned} D_A \frac{d^2 C_A}{dy^2} - k_{mn} \cdot C_A^m C_B^n &= 0 \\ D_B \frac{d^2 C_B}{dy^2} - z \cdot k_{mn} \cdot C_A^m C_B^n &= 0 \end{aligned} \quad (23)$$

Σύμφωνα με το πρότυπο των δύο οριακών στρωμάτων ο συντελεστή μεταφοράς μάζας για φυσική απορρόφηση, k_L^0 δίνεται συναρτήσει του πάχους του y_0 του υγρού οριακού στρώματος από την εξίσωση: [Astarita (1966), Danckwerts (1970), Sherwood, et al. (1975)].

$$k_L^0 = \frac{D_A}{y_0} \quad (24)$$

3.3 Το Πρότυπο της Διείσδυσης στην Επιφάνεια (Higbie Model).

Το πρότυπο αυτό αποτελεί την απαρχή των θεωριών περί αντικατάστασης στην επιφάνεια, οι οποίες βασίζονται στην παραδοχή ότι τα χημικά στοιχεία που απαρτίζουν το διάλυμα του υγρού στην επιφάνεια, αντικαθίστανται από νέα από τον κύριο όγκο του υγρού. Τα στοιχεία του υγρού που βρίσκονται στην επιφάνεια εκτεθειμένα στην αέρια φάση, απορροφούν αέριο σαν να ήταν ακίνητα και με άπειρο βάθος. Ο ρυθμός απορρόφησης N_A είναι συνάρτηση του χρόνου έκθεσης του στοιχείου του υγρού στο αέριο. Η ανανέωση του υγρού στην επιφάνεια με νέο υγρό από τον κύριο όγκο του υγρού μπορεί να προκαλείται με την τυρβώδη κίνηση του κύριου όγκου του υγρού. Από την άλλη πλευρά όταν το υγρό ρέει πάνω σε μία επιφάνεια, όπως σε μια στήλη διαβρεχόμενου τοιχώματος, μπορεί να κινείται σε στρωτή γραμμική ροή, οπότε η ανανέωση στην επιφάνεια γίνεται με νέο υγρό στην κορυφή της στήλης που κινείται κατακόρυφα με την επίδραση της βαρύτητας [Danckwerts (1970)].

Το πρότυπο της διείσδυσης στην επιφάνεια (penetration theory) αρχικά προτάθηκε από τον Higbie (1935) όταν ήταν νεαρός φοιτητής. Η υπόθεση στην οποία στηρίχθηκε ήταν ότι όλα τα στοιχεία του υγρού εκτίθενται στο αέριο για το ίδιο χρονικό διάστημα, τ , πριν αντικατασταθούν από νέα στοιχεία από την κύριο όγκο του υγρού. Κατά την διάρκεια αυτού του χρόνου παραμονής το στοιχείο του υγρού απορροφά την ίδια ποσότητα αερίου ανά μονάδα επιφάνειας σαν να ήταν στάσιμο και με άπειρο βάθος: [Danckwerts (1970), Sherwood, et al. (1975)].

Κάτω από αυτές τις παραδοχές η γενική εξίσωση διάχυσης / αντίδρασης (18) για το συστατικό A, παίρνει την μορφή:

$$D \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + k_{mn} C_A^m C_B^n \quad (25)$$

Η πρόρρηση του μοντέλου του Higbie για τον συντελεστή μεταφοράς μάζας με φυσική απορρόφηση είναι: [Astarita (1966), Danckwerts (1970), Sherwood, et al. (1975)].

$$k_L^0 = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi \tau}} \quad (26)$$

3.4 Θεωρία της Αντικατάστασης στην Επιφάνεια (Danckwerts Model)

Το πρότυπο του Higbie μπορεί να θεωρηθεί ως μη ρεαλιστικό επειδή καθορίζει ίδιο χρόνο έκθεσης για όλα τα στοιχεία στην επιφάνεια. Μια σημαντική επέκταση της παραπάνω θεωρίας έγινε από τον Danckwerts (1951) ο οποίος υπέθεσε ότι η αλλαγή ενός στοιχείου της επιφάνειας με αντικατάσταση του από νέο υγρό είναι ανεξάρτητη από το χρονικό

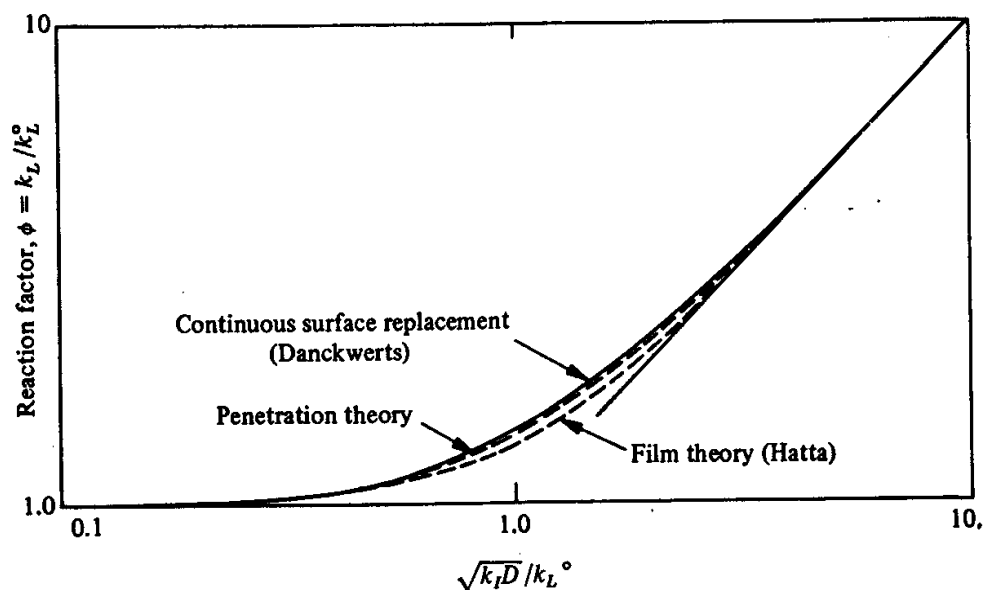
διάστημα όπου το υγρό βρίσκεται σε επαφή με το αέριο. Η υπόθεση αυτή οδηγεί σε μια κατανομή χρόνων παραμονής των στοιχείων στην επιφάνεια στην οποία το ποσοστό της επιφάνειας που αντικαθίστανται κατά την έκθεση της επιφάνειας στο αέριο από την χρονική στιγμή (τ) σε ($\tau + d\tau$) είναι $se^{-s\tau}d\theta$. Το (s) εκφράζει το ποσοστό της επιφάνειας που αντικαθίσταται από νέο υγρό στην μονάδα του χρόνου.

Η διαφορική εξίσωση διάχυσης / αντίδρασης είναι η ίδια που ισχύει και για το μοντέλο του Higbie ενώ η πρόβλεψη που δίνει μοντέλο αυτό για τον συντελεστή μεταφοράς μάζας με φυσική απορρόφηση είναι:

$$k_L^0 = \sqrt{D_A s} \quad (27)$$

3.5 Σύγκριση των Θεωριών Υμένα, Διείσδυσης και Αντικατάστασης στην Επιφάνεια

Οι προβλέψεις οι οποίες γίνονται και από τα τρία μοντέλα για τον ρυθμό απορρόφησης είναι παρόμοιες. Στο Σχ.5 φαίνεται η σύγκριση των τριών προτύπων για πρώτης τάξης αντίδραση. Εξαιρέση μόνο αποτελεί η πρόρρηση για την επίδραση της διάχυσης του διαλυμένου αερίου και των διαλυμένων αντιδρώντων συστατικών, στο ρυθμό της απορρόφησης. Για παράδειγμα, στο πρότυπο των δύο οριακών στρωμάτων ο συντελεστής μεταφοράς μάζας για φυσική απορρόφηση k_L^0 του αερίου στο υγρό είναι ανάλογος του συντελεστή διάχυσης του αερίου D_A στο υγρό σε αντίθεση με τα άλλα δύο μοντέλα τα οποία προβλέπουν ότι είναι ανάλογός της τετραγωνικής ρίζας του συντελεστή διάχυσης $\sqrt{D_A}$.



Σχ. 5: Σύγκριση της μεταφοράς μάζας πάνω στη διεπιφάνεια, συνοδευόμενη από αναντίστρεπτη χημική αντίδραση πρώτης τάξης. [Sherwood, et al. (1975)]

4. Εφαρμογή του Πρότυπου Διεισδύσεως για την Εκτίμηση του Εγγενούς Ρυθμού: της Εκλεκτικής Οξειδώσεως του Υδροθείου και της Αναγέννησης του Οξειδωτικού με Οξυγόνο.

4.1 Φυσική Απορρόφηση.

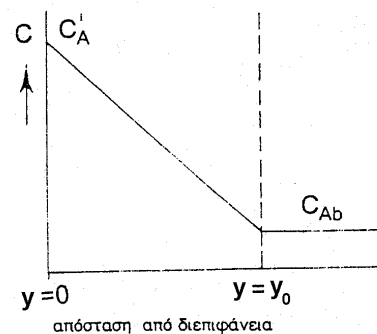
Η γενική εξίσωση διάχυσης γίνεται:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

Όπου C_A η συγκέντρωση του αερίου συστατικού στο υγρό συναρτήσει του χρόνου και απόστασης από την διεπιφάνεια. Η παραπάνω εξίσωση επιλύεται με οριακές συνθήκες:

$$\begin{aligned} C_A &= C_A^i, & y &= 0, & t > 0 \\ C_A &= C_{Ab}, & y &> 0, & t = 0 \\ C_A &= C_{Ab}, & y &= \infty, & t > 0 \end{aligned}$$

όπου: C_A^i, C_{Ab} η συγκέντρωση του A στην διεπιφάνεια και στον κύριο όγκο του υγρού αντίστοιχα.



Σχ. 6: Κατανομή της συγκέντρωσης του A στο υγρό οριακό στρώμα [Westertep et al. (1988)]

Η λύση της παραπάνω εξίσωσης είναι: [Danckwerts (1970)]

$$C_A(t, y) = (C_A^i - C_{Ab}) \left(1 - \operatorname{erf} \frac{y}{2\sqrt{D_A t}} \right) \quad (28)$$

Ο στιγμιαίος ρυθμός απορρόφησης ανά μονάδα επιφάνειας N_A θα είναι:

$$N_A = -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial y} \right)_{y=0} = (C_A^i - C_{Ab}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (29)$$

Η ολική ποσότητα από το αέριο A που απορροφάται ανά μονάδα επιφάνειας κατά τον χρόνο παραμονής του υγρού θα είναι :

$$q = \int_0^T N_A dt = 2(C_A^i - C_{Ab}) \sqrt{\frac{D_A T}{\pi}} \quad (30)$$

και ο μέσος ρυθμός απορρόφησης στον χρόνο παραμονής του υγρού θα είναι:

$$\bar{N}_A = \frac{q}{T} = 2(C_A^i - C_{Ab}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi T}} \quad (31)$$

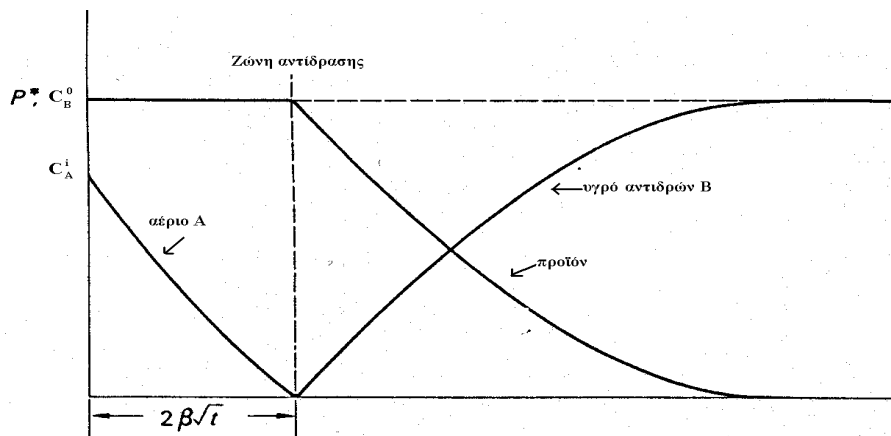
Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας για φυσική απορρόφηση θα είναι:

$$k_L^0 = \frac{\bar{N}_A}{C_A^i - C_{Ab}} = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi T}} \quad (32)$$

4.2 Απορρόφηση Παρουσία Στιγμαιαίας Χημικής Αντίδρασης.

Θεωρούμε ότι η αντίδραση είναι αναντίστρεπτη και περιγράφεται από την εξ.17. Στην περίπτωση αυτή το διαχεόμενο αέριο αντιδρά στιγμαιαία με το διαχεόμενο αντιδρών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις και των δυο αντιδρώντων να μηδενίζονται σε μια περιοχή που είναι κοντά στην επιφάνεια και ονομάζεται ζώνη αντίδρασης. Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ίσος με τον ρυθμό με τον οποίο μπορούν αυτά να διαχυθούν στην ζώνη αντίδρασης.

Η κατανομή των συγκεντρώσεων των δυο συστατικών φαίνεται στο Σχ. 7.



Σχ.7. Κατανομή συγκεντρώσεων για ταχύτατη χημική αντίδραση [Danckwerts (1970)]

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης διάχυσης / αντίδρασης χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες οριακές συνθήκες είναι:

$$\frac{C_A(y,t)}{C_A^i} = \frac{\operatorname{erfc}\left[\frac{y}{2\sqrt{D_A t}}\right] - \operatorname{erfc}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right)}, \quad 0 < y < 2\beta\sqrt{t}$$

$$\frac{C_A(y,t)}{C_A^i} = 0, \quad y > 2\beta\sqrt{t} \quad (33)$$

$$\frac{C_B(y,t)}{C_B^0} = \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{D_B t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_B}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_B}}\right)}, \quad y > 2\beta\sqrt{t}$$

$$\frac{C_B(y,t)}{C_B^0} = 0, \quad 0 < y < 2\beta\sqrt{t} \quad (34)$$

Ο στιγμιαίος ρυθμός απορρόφησης είναι :

$$N_A = \frac{C_A^i}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right)} \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} = E_\infty C_A^i \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (35)$$

$$q = \frac{2C_A^i}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right)} \sqrt{\frac{D_A t}{\pi}} = 2E_\infty C_A^i \sqrt{\frac{D_A t}{\pi}} \quad (36)$$

όπου E_∞ είναι ο παράγοντας ενίσχυσης λόγω χημικής αντίδρασης όπου δίνεται από τον τύπο:

$$E_\infty = \frac{1}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right)} \quad (37)$$

Το β μπορεί να προσδιοριστεί με την μέθοδο δοκιμής και σφάλματος από τον τύπο:

$$e^{\beta^2/D_B} \operatorname{erfc}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_B}}\right) = \frac{C_{Bb}}{zC_A^i} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} e^{\beta^2/D_A} \operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right) \quad (38)$$

εάν το E_∞ είναι αρκετά μεγαλύτερο της μονάδας μπορεί να δοθεί από τον τύπο: [Danckwerts (1970)]

$$E_\infty = \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} + \frac{C_B^0}{zC_A^i} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (39)$$

4.3 Απορρόφηση Παρουσία Αντίδρασης Πεπερασμένης Ταχύτητας.

Στην ενότητα αυτή θα εξεταστεί η περίπτωση αναντίστρεπτης χημικής αντίδρασης όμοιας με αυτή που περιγράφεται από την εξ.(17).

Η γενική εξίσωση διάχυσης / αντίδρασης για κάθε ένα από τα αντιδρώντα δίνεται από την Εξ.(25). Το σύστημα των εξισώσεων αυτό μπορεί να λυθεί για γνωστή τάξης αντίδρασης και με οριακές συνθήκες:

$$\begin{array}{lll} \mathbf{C}_A = \mathbf{C}_A^i, & \mathbf{y} = 0, & \mathbf{t} > 0 & \mathbf{C}_B = \mathbf{C}_B^0, & \mathbf{y} > 0, & \mathbf{t} = 0 \\ \mathbf{C}_A = 0, & \mathbf{y} > 0, & \mathbf{t} = 0 & \mathbf{C}_B = \mathbf{C}_B^0, & \mathbf{y} = \infty, & \mathbf{t} > 0 \\ \mathbf{C}_A = 0, & \mathbf{y} = \infty, & \mathbf{t} > 0 & \frac{\partial \mathbf{C}_B}{\partial \mathbf{t}} = 0, & \mathbf{y} = 0, & \mathbf{t} > 0 \end{array}$$

Η επίλυση της διαφορικής εξίσωσης διάχυσης/αντίδρασης έχει γίνει από διάφορους ερευνητές και για διάφορες τάξεις αντίδρασης. Οι εκφράσεις στις οποίες καταλήγουν για τον μέσο ρυθμό της απορρόφησης \bar{N}_A στο χρόνο παραμονής του υγρού τ , ανεξάρτητα από την τάξη της αντίδρασης είναι της μορφής:

$$\bar{N}_A = \frac{q(\tau)}{\tau} = k_L^0 \cdot C_A^i \cdot E \quad (40)$$

όπου ο φυσικός συντελεστής k_L^0 δίνεται από την Εξ.(26). Ο τύπος που δίνει τον παράγοντα ενίσχυσης E για χημική αντίδραση πεπερασμένης ταχύτητας απορρέει από την επίλυση του μαθηματικού μοντέλου και εξαρτάται από την τάξη της αντίδρασης.

Στην συνέχεια δίνεται για διάφορες τάξεις αντίδρασης ο τύπος υπολογισμού του E :

Δεύτερης τάξης αντίδραση. (πρώτης τάξης ως προς τα A, B αντίστοιχα)

Η γενική έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης είναι:

$$\mathbf{R}_A = \frac{1}{z} \cdot \mathbf{R}_B = k_{11} \cdot \mathbf{C}_A \mathbf{C}_B \quad (41)$$

Σύμφωνα με τους Hikita & Asai (1964) μια καλή προσέγγιση για τον παράγοντα ενίσχυσης όταν η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης δίνεται από τον τύπο:

$$\mathbf{E} = \left(\mathbf{y} + \frac{\pi}{8\mathbf{y}} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{2\mathbf{y}}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2} e^{-4\mathbf{y}^2/\pi} \quad (42)$$

Όπου

$$\mathbf{y} = \sqrt{\mathbf{H}a^2 \cdot \frac{\mathbf{E}_\infty - \mathbf{E}}{\mathbf{E}_\infty - 1}} \quad (43)$$

και $\mathbf{H}a$, ο αριθμός Hatta όπως αυτός δίνεται από την Εξ. (22) για $m = n = 1$.

Τρίτης τάξης αντίδραση. (πρώτης τάξης ως προς το A ,δεύτερης ως προς B)

Η γενική έκφραση του ρυθμού της αντίδρασης είναι: [Hikita & Asai (1964), Motekaitis & Martell, (1994)]

$$R_A = \frac{1}{z} \cdot R_B = k_{12} \cdot C_A C_B^2 \quad (44)$$

Σύμφωνα με τους Hikita & Asai (1964), μια καλή προσέγγιση για τον παράγοντα ενίσχυσης όταν η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς το A και δεύτερης ως προς το B δίνεται από τον τύπο:

$$E = \left(\gamma' + \frac{\pi}{8\gamma'} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{2\gamma'}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2} e^{-4\gamma'^2/\pi} \quad (45)$$

όπου:

$$\gamma' = \sqrt{M'} \cdot \left[\frac{E_\infty - E}{E_\infty - 1} \right]^{n/2} \quad (46)$$

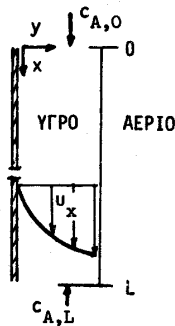
$$M' = \frac{\pi}{2(m+1)} k_{mn} C_{Ai}^{m-1} (C_B^0)^n \cdot \tau \quad (47)$$

και Ha, ο αριθμός Hatta όπως αυτός δίνεται από την εξ.(22) για m = 1, n =2.

5. Ρευστομηχανική Στήλης Διαβρεχόμενου Τοιχώματος

Μεγάλος αριθμός μετρήσεων για τον προσδιορισμό του ρυθμού απορροφήσεως αερίων σε υγρό διάλυμα έχει γίνει σε στήλες διαβρεχόμενου τοιχώματος επειδή στο σύστημα αυτό ο υπολογισμός της επιφάνειας επαφής των δύο φάσεων είναι εύκολος.

Όπως φαίνεται και στο Σχ.8 το υγρό ρέει κατακόρυφα με την επίδραση της βαρύτητας δημιουργώντας μια λεπτή στιβάδα στην στερεή επιφάνεια που συνήθως είναι ένας κατακόρυφος σωλήνας ή ράβδος. Το πάχος της στιβάδας είναι μικρό σχετικά με την ακτίνα της ράβδου έτσι που να έχουμε ουσιαστικά ροή του ρευστού σε κατακόρυφο επίπεδο τοίχωμα. [Danckwerts (1970), Κουμούτσος & Λυγερού (1989)]



Σχ. 8. Στήλη διαβρεχόμενου τοιχώματος. $x=0$ στην ελεύθερη επιφάνεια του υγρού ($u_s = u_{\max}$ εξ.(49)) και $x=\delta$ στην επιφάνεια της κατακόρυφης ράβδου ($u = 0$ εξ.(49)). [Κουμούτσος & Λυγερού (1989)]

Η ελεύθερη επιφάνεια του υγρού έρχεται σε επαφή με αέριο από όπου απορροφάται το συστατικό Α. Ο αριθμός Reynolds που χαρακτηρίζει το είδος της ροής του υγρού είναι στην περίπτωση αυτή: [Κουμούτσος & Λυγερού (1989)]

$$Re = \frac{4 \rho \delta u_{av}}{\mu} \quad (48)$$

όπου δ το πάχος του υγρού στρώματος, u_{av} η μέση ταχύτητα και ρ , μ η πυκνότητα και το ιξώδες αντίστοιχα.

Όταν ο αριθμός Reynolds είναι μικρότερος του 4, η ροή στο υγρό στρώμα είναι στρωτή. Στην περιοχή $4 < Re < 25$ είναι δυνατό να εμφανισθούν κυματώσεις ενώ μεταξύ $25 < Re < 1000$ είναι σχεδόν βέβαιο ότι στην επιφάνεια θα υπάρχουν κύματα αλλά η ροή μέσα στο υγρό στρώμα παραμένει στρωτή έως περίπου $Re = 1000 - 2000$.

Στην περιοχή στρωτής ροής το πρόβλημα επιδέχεται αναλυτική λύση. Η κατανομή της ταχύτητας σε οποιαδήποτε απόσταση x από την επιφάνεια και προς το εσωτερικό του φιλμ

δίνεται από τον παρακάτω τύπο: [Danckwerts (1970), Sherwood, et al. (1975), Κουμούτσος & Λυγερού (1989)]

$$u = \frac{3}{2} \left(\frac{Q_L}{\pi d} \right)^{2/3} \left(\frac{g\rho}{3\mu} \right)^{1/3} \left(1 - x^2 \left[\frac{\pi g d \rho}{3\mu Q_L} \right] \right)^{2/3} \quad (49)$$

Όπου Q_L είναι η ογκομετρική παροχή του υγρού, d η διάμετρος της ράβδου πάνω στην οποία σχηματίζεται το φιλμ του υγρού, ρ η πυκνότητα του υγρού και μ το ιξώδες του.

Επάνω στην ράβδο η ταχύτητα του υγρού είναι μηδέν, και $x=\delta$ (πάχος του υγρού). Από την παραπάνω εξίσωση μπορούμε να βρούμε το πάχος του φιλμ το οποίο είναι:

$$\delta = \left(\frac{3\mu Q}{\pi g d \rho} \right)^{1/3} \quad (50)$$

Η επιφανειακή ταχύτητα του υγρού ($x = 0$) είναι:

$$u_s = \frac{3}{2} \left(\frac{Q}{\pi d} \right)^{2/3} \left(\frac{g\rho}{3\mu} \right)^{1/3} \quad (51)$$

Η μέση ταχύτητα μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση:

$$u_{av} = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} u dx = \frac{1}{3} \frac{\rho g \delta^2}{\mu} \quad (52)$$

και αν το ύψος της στήλης είναι h , ο χρόνος έκθεσης κάθε στοιχείου στην διεπιφάνεια δίνεται από τον τύπο:

$$t = \frac{h}{u_s} = \frac{2h}{3} \left(\frac{3\mu}{g\rho} \right)^{1/3} \left(\frac{\pi d}{Q} \right)^{2/3} \quad (53)$$

6. Συντελεστές Διάχυσης Σε Υγρά

Ο συντελεστής διαχύσεως D ορίζεται ως ο λόγος του ρυθμού διάχυσης προς την αντίστοιχη βαθμίδα συγκεντρώσεως. Ο συντελεστής διαχύσεως εξαρτάται από την θερμοκρασία την πίεση και τη σύσταση του μίγματος.

Είναι γνωστό ότι δεν υπάρχουν ικανοποιητικές μέθοδοι πρόρρησης των συντελεστών διάχυσης σε υγρά με βάση την θεωρία. Παρόλα αυτά έχουν προταθεί αρκετές ημιεμπειρικές εξισώσεις για την πρόβλεψη των συντελεστών διάχυσης. Μια από τις πιο γνωστές και πιο αξιόπιστες ημιεμπειρικές εξισώσεις είναι αυτή των Wilke & Chank (1955) η οποία δίνεται από τον παρακάτω τύπο: [Danckwerts (1970), Perry's Handbook (1984), Κουμούτσος & Λυγερού (1989)]

$$D_A = \frac{7.4 * 10^{-8} T \sqrt{\varphi \cdot MB}}{n_B V_A^{0.6}} \quad (54)$$

όπου: φ : σταθερά που καλείται παράγοντας συσχέτισης για το διαλύτη ($\varphi = 2.6$ για το νερό), MB : Μοριακό Βάρος διαλύτη (νερό), T : Θερμοκρασία σε K, n_B : ιξώδες διαλύτη (νερό) σε cP στη θερμοκρασία πειράματος, V_A : μοριακός όγκος του διαλυμένου σώματος στο κανονικό σημείο βρασμού.

Η σχέση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για αραιά διαλύματα ουσιών που δεν ηλεκτρολύονται. Το μέσο σφάλμα στην πρόβλεψη του συντελεστή διάχυσης για τα υγρά από την παραπάνω ημιεμπειρική σχέση είναι της τάξεως του 10%. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του μοριακού συντελεστή διάχυσης του οξυγόνου και του υδροθείου.

Για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης των χηλικών ιόντων σιδήρου με NTA στο νερό δεν υπάρχει κάποια αντίστοιχη καταστατική εξίσωση όπως η εξ. (54). Στην βιβλιογραφία ωστόσο αναφέρονται τιμές για τον συντελεστή διάχυσης από $0,3 \times 10^{-5}$ - $0,55 \times 10^{-5}$ cm²/s. [Demmink, et al. (1997), Wubs and Beenackers (1994)]. Στους υπολογισμούς η τιμή του συντελεστή διάχυσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν $D_{Fe\ NTA} = 0,3 \times 10^{-7}$ cm²/s.

7. Διαλυτότητα Αερίων σε Υγρά

Σε πολλές περιπτώσεις, όσο η συγκέντρωση του διαχεόμενου αερίου είναι μικρή και η θερμοκρασία και η πίεση του συστήματος βρίσκονται μακριά από την κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση αντίστοιχα, του αερίου, ισχύει ο νόμος του Henry, σύμφωνα με τον οποίο η συγκέντρωση στην διεπιφάνεια (αερίου – υγρού) του διαχεόμενου αερίου, C_A^i σε ισορροπία με την μερική πίεση του αερίου p_i , δίνεται από την εξίσωση: [Danckwerts (1970)]

$$p_{Ai} = H_e C_{Ai} \Rightarrow y_{Ai} P = H_e C_{Ai} \quad (55)$$

όπου:

P : Ολική πίεση

p_{Ai} : Μερική πίεση του συστατικού A

H_e : Συντελεστής κατανομής Henry

y_{Ai} : Το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού A στο αέριο

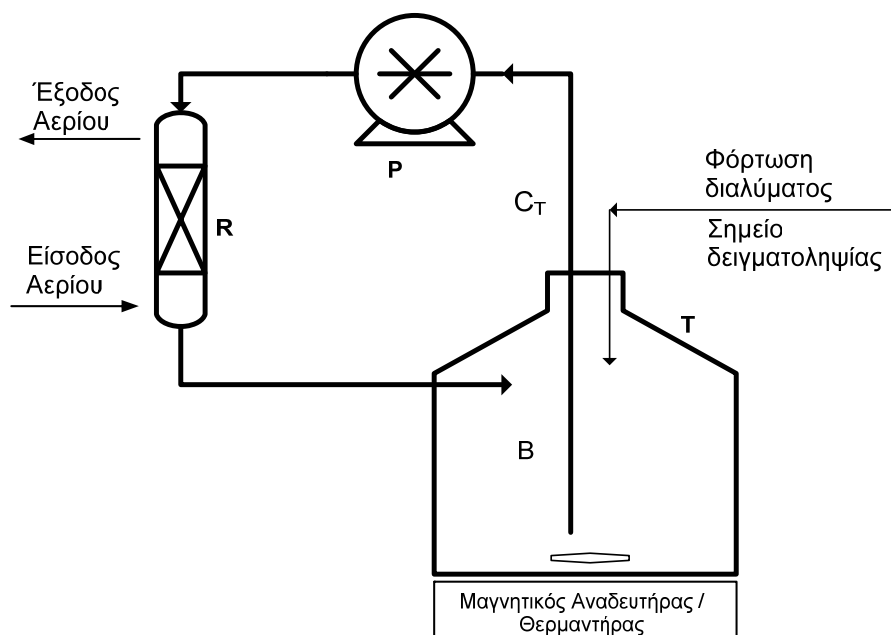
Η σταθερά του Henry γενικά αυξάνεται με την θερμοκρασία του συστήματος και εξαρτάται από το διαλύτη στον οποίο διαχέεται το αέριο. Τιμές της σταθεράς αυτής για διάφορα

αέρια και για διάφορους διαλύτες αναφέρονται στην βιβλιογραφία. [Perry's Handbook (1984)]

Οι σταθερές του Henry για απορρόφηση υδροθείου και οξυγόνου στο νερό λαμβάνονται από τον [Perry's Handbook (1984)] και παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία οι τιμές αυτές πρέπει να προσαυξηθούν κατά 20-50%, λόγω της συσσώρευσης αλάτων (όπως των χηλικών αλάτων του σιδήρου με NTA) στην διεπιφάνεια υγρού-αερίου [Wubs & Beenackers (1993)], [Iliuta et al (2004)]. Για σύστημα οξυγόνου με υδατικό διάλυμα Fe^{2+} .NTA αναφέρεται στην βιβλιογραφία ότι η σταθερά του Henry παρουσιάζει μια αύξηση της τάξεως του 50% από τον αντίστοιχη για απορρόφηση σε νερό.

8. Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου με Ανακύκλωση

Στο Σχ.9 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος, ημιδιαλείποντος έργου με ανακυκλοφορία υγρού. Κατωρροή υγρού και ανωρροή αερίου. Αντίδραση αερίου υγρού $A + zB \rightarrow$ προϊόντα.



Σχ. 9. Διάγραμμα ροής εργαστηριακής μονάδας απορρόφησης αερίου από υγρό με χημική αντίδραση.

Ολοκληρωμένο ισοζύγιο moles με όγκο ελέγχου: αντιδραστήρας + δεξαμενή υγρού (με περιοριστικό αντιδραστήριο, π.χ. $(Fe^{3+} \cdot NTA) = B$)

Γενικό ισοζύγιο για διαφορετικό όγκο ελέγχου στην υγρή φάση

$$\left(\text{ρυθμός} \right)_{\text{εισόδου}} - \left(\text{ρυθμός} \right)_{\text{εξόδου}} + \left(\text{ρυθμός παραγωγής} \right)_{\text{απο αντίδραση}} - \left(\text{ρυθμός καταναλώσης} \right)_{\text{απο αντίδραση}} = \left(\text{ρυθμός} \right)_{\text{συσσώρευσης}}$$

Για το σύστημα διαλείποντος έργου με επανακυκλοφορία υγρού ισχύουν τα εξής:

$$\text{Είσοδος} = \text{Έξοδος} = \text{Παραγωγή του B} = 0$$

Συνεπώς:

$$-\left(\begin{array}{l} \text{ρυθμός καταναλώσης} \\ \text{του B απο αντίδραση} \end{array}\right) = \left(\begin{array}{l} \text{ρυθμός συσσώρευσης} \\ \text{του B στο υγρό παρακράτημα} \\ \text{του αντιδραστήρα (ααρνητικό)} \end{array}\right) + \left(\begin{array}{l} \text{ρυθμός συσσώρευσης} \\ \text{του B στο υγρό } \tau \\ \text{δεξαμενης (ααρνητικό)} \end{array}\right)$$

$$-\int_0^{V_R} r dV_R = \frac{d}{dt} \int_0^{V_R} C_R dV_R + \frac{d(V_T C_T)}{dt} \quad (56)$$

Η εξ. (56), ισχύει για ολοκληρωτική αλλά και διαφορική λειτουργία του αντιδραστήρα.

Ανάλυση των όρων του ισοζυγίου της εξ. (56)

Λαμβάνεται ένας διαφορικός όγκος ελέγχου της υγρής φάσης σε εγγύτητα με την διαφασική επιφάνεια.

$[r]$: (moles του B που αντέδρασαν) / (όγκος)(χρόνος) (όγκος: υγρό παρακράτημα του αντιδραστήρα)

$[r dV_R]$: (moles του B που αντέδρασαν) / (χρόνος) (ρυθμός αντίδρασης στον διαφορικό όγκο ελέγχου του αντιδραστήρα)

$\int_0^{V_R} r dV_R$: (moles του B που αντέδρασαν) / (χρόνος) ρυθμός αντίδρασης στο υγρό παρακράτημα του αντιδραστήρα

Γενικά, αυτός ο όρος υπονοεί ότι το (r) εξαρτάται από τον όγκο του αντιδραστήρα, (ή το μήκος του αντιδραστήρα για σταθερή εγκάρσια διατομή του υγρού παρακρατήματος.

$C_R dV_R$: (moles του B που περιέχονται στο διαφορικό όγκο dV_R του αντιδραστήρα)

$\int_0^{V_R} C_R dV_R$: (συνολικός αριθμός moles του B σε ολόκληρο το υγρό παρακράτημα του αντιδραστήρα).

$\frac{d}{dt} \int_0^{V_R} C_R dV_R$: (ρυθμός συσσώρευσης του περιοριστικού αντιδραστηρίου στο υγρό παρακράτημα του αντιδραστήρα).

$V_T C_T$: (moles του B στην δεξαμενή του υγρού)

$\frac{d(V_T C_T)}{dt}$: (ρυθμός συσσώρευσης του B στην δεξαμενή του υγρού)

8.1 Διαφορική λειτουργία του αντιδραστήρα

Για διαφορική λειτουργία του αντιδραστήρα η εξ. (56) απλοποιείται ως εξής:

Για σταθερό ρυθμό αντίδρασης (r) σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα, λαμβάνουμε,

$$\int_0^{V_R} r dV_R \approx r \int_0^{V_R} dV_R = rV_R$$

Ομοίως, εάν η συγκέντρωση στον αντιδραστήρα C_R είναι ανεξάρτητη από τον όγκο του, V_R (δηλ. το C_R είναι σταθερό σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα), λαμβάνουμε:

$$\int_0^{V_R} C_R dV_R = C_R \int_0^{V_R} dV_R = C_R V_R \quad \text{και} \quad \frac{d}{dt} \int_0^{V_R} C_R dV_R \approx V_R \frac{dC_R}{dt}$$

Επιπλέον, αν ο όγκος της δεξαμενής, V_T , είναι σταθερός, (διαφορετικά εισάγεται διόρθωση), τότε:

$$\frac{d(V_T C_T)}{dt} = V_T \frac{dC_T}{dt}$$

Οπότε η εξ. (56) μετασχηματίζεται ως ακολούθως:

$$rV_R = V_R \frac{dC_R}{dt} + V_T \frac{dC_T}{dt} \quad (57)$$

Στην περίπτωση που $C_R \approx C_T$, (διαφορετικά το C_R συσχετίζεται με το C_T λαμβάνοντας υπόψη τη χρονική καθυστέρηση), είναι:

$$rV_R = (V_R + V_T) \frac{dC_T}{dt} \quad (58)$$

8.2 Εφαρμογή

Οξειδωση του υδροθείου (A) με απορρόφηση και χημική αντίδραση

Στην περιπτώσή μας αν το $V_R \ll V_T$, τότε: $rV_R = V_T \frac{dC_T}{dt}$

Για γνωστές τιμές των V_T , dC_T/dt και V_R , υπολογίζεται το rV_R : (καταναλωθέντα moles του A) / (χρόνο) για κάθε χρονική στιγμή στη λειτουργία του πειράματος.

Για να πιστοποιηθεί η εσωτερική συνέπεια των μετρήσεων ο ρυθμός (rV_R) πρέπει να συγκριθεί με το ρυθμό κατανάλωσης του υδροθείου που βασίζεται στην στοιχειομετρία της αντίδρασης: $H_2S_{aq} + 2Fe^{3+} \cdot NTA \rightarrow 2H^+ + 2Fe^{2+} \cdot NTA + S_s$

8.3 Συνθήκες διαφορικής λειτουργίας του αντιδραστήρα

[Smith, (1981)]

Ολοκληρωμένο ισοζύγιο μάζας για το αντιδραστήριο B:

$$\left(\begin{array}{c} \text{ρυθμός} \\ \text{εισόδου} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{ρυθμός} \\ \text{εξόδου} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{ρυθμός καταναλωσης} \\ \text{απο αντίδραση} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης} \end{array} \right)$$

$$QC_T - QC_E - \int_0^{V_R} r dV_R = \frac{d}{dt} \int_0^{V_R} C_R dV_R \quad (59)$$

Όπου Q = ογκομετρική παροχή υγρού διαμέσου του αντιδραστήρα

C_T = συγκέντρωση του B στην είσοδο του αντιδραστήρα, δηλ. Ίση με αυτήν της δεξαμενής.

C_E = συγκέντρωση του B στην έξοδο του αντιδραστήρα

Με απαλοιφή του όρου $\frac{d}{dt} \int_0^{V_R} C_R dV_R$ μεταξύ των εξ. (56) και (59) λαμβάνουμε:

$$C_T - C_E = \frac{V_T}{Q} \frac{dC_T}{dt} \quad (60)$$

Γενικά η συγκέντρωση C_R στον αντιδραστήρα λαμβάνει τιμές μεταξύ C_T και C_E . Όμως σε περιπτώσεις όπου $C_T - C_E \rightarrow 0$ τότε $C_R \approx C_T$ και ισχύει η εξ. (58) και επομένως:

$$C_T - C_E = -\frac{V_T}{Q} \left(\frac{V_R}{V_R + V_T} \right) r \quad \Leftrightarrow \quad C_T - C_E = -\frac{V_R}{Q} \left(\frac{V_T}{V_R + V_T} \right) r$$

Συμπερασματικά για $C_T - C_E \rightarrow 0$, ο λόγος $\frac{V_R}{Q}$ (χρόνος παραμονής το B στον αντιδραστήρα) πρέπει να είναι μικρός. Οπότε το V_R πρέπει να είναι μικρό και η Q μεγάλη.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα όργανα και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν τόσο στα πειράματα απορρόφησης υδροθείου από υδατικό διάλυμα συμπλόκου του τρισθενούς σιδήρου, όσο και αυτών που αφορούν την αντίστροφη πορεία, αυτήν της αναγέννησης του υδατικού διαλύματος Fe^{2+} με οξειδωτικό μίγμα αργό και οξυγόνο. Στη συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά τα γεωμετρικά και ρεολογικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα, οι κατασκευαστικές λεπτομέρειες και οι συνθήκες λειτουργίας αυτού. Τέλος, παρουσιάζονται οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων σε κάθε περίπτωση, περιγράφονται αναλυτικά οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν και παρατίθενται τα πρωτογενή αποτελέσματα που ελήφθησαν, ως επίσης και εκείνα που προέκυψαν από την επεξεργασία τους και οδήγησαν στην εξαγωγή των τελικών συμπερασμάτων.

2. Αντιδραστήρια και Όργανα

Για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

Υλικά

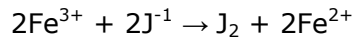
Αέρια: Χρησιμοποιήθηκαν αέριο N_2 και H_2S βιομηχανικής καθαρότητας της Air Liquid Hellas. Αντιδραστήρια (*Merck products*): $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.0-102.0 %, MW = 270.33), NTA (Nitrilo-triacetic acid, $C_6H_9NO_6$, καθαρότητας $\geq 99\%$, MW:191.14), NaOH (καθαρότητας $\geq 99\%$), CH_3COOH (πρότυπο 0.25M), $Na_2S_2O_3$ (πρότυπο διάλυμα, 0.1 M), KJ στερεό, KCl στερεό (καθαρότητας $\geq 99\%.5\%$) σε διάλυμα 3M, H_2SO_4 98% w/w. Απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε για την διαλυτοποίηση των χημικών.

Παρασκευή διαλύματος $Fe^{+3} \cdot NTA$ και έλεγχος του pH.

Για να παρασκευαστεί 1.0 lt υδατικού διαλύματος χηλικού σιδήρου, (η συνήθης ποσότητα φόρτωσης στην δεξαμενή του αντιδραστήρα ανακύκλωσης ήταν περίπου 2 lt), η αρχική συγκέντρωση του χηλικού άλατος $C_{chelate(0)} = 0.1$ M, 27.06 g (0.10 mol) $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (MW=270.33) και 21.18 g (0.11 mol) NTA (δηλ. N $(CH_2COOH)_3$), MW= 191.14), διαλυτοποιούνται σε 1.0 lt υδατικού διαλύματος CH_3COOH 0.25M σε συνθήκες εντατικής ανάμιξης μέχρι πλήρους διαλυτοποίησης των στερεών. Στη συνέχεια προστίθεται NaOH μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή pH. Η συστηματική παρακολούθηση του pH πραγματοποιείται με την βοήθεια πεχαμέτρου (WTW pH95). Το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου διατηρούνταν σε υδατικό διάλυμα KCl 3M.

Προσδιορισμός συγκέντρωσης Fe^{3+}

Ο τυπικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης Fe^{3+} , ($C_{Fe^{3+}}$) έχει ως εξής: σε 1 mL διαλύματος χηλικού σιδήρου προσθέτουμε 10 mL διαλύματος H_2SO_4 (15 % vol. %) και διαλυτοποιούμε μια ποσότητα KJ (δηλ. $KJ \rightarrow K^{+1}+J^{-1}$) σε περίσσεια της ποσότητας που απαιτείται για πλήρη αναγωγή των ιόντων Fe^{3+} και του σχηματισμού J_2



Το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει για τουλάχιστον 10 min, έτσι ώστε ολόκληρη η ποσότητα των Fe^{3+} ελευθερώνεται από το χηλικό κατιόν ($Fe^{3+} \cdot NTA \rightarrow Fe^{3+} + NTA$) υπό την επίδραση του H_2SO_4 . Τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα $Na_2S_2O_3$ επιτρέπει τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης J_2 και εξ αυτού εξάγεται η $C_{Fe^{3+}}$. Κάθε προσδιορισμός της συγκέντρωσης του χηλικού άλατος, $C_{Fe^{3+} NTA (t)}$, αντιπροσωπεύει την μέση τριών τιμών που λαμβάνονται τιτλοδοτώντας τρία δείγματα που ελήφθησαν την συγκεκριμένη χρονική στιγμή απορρόφησης t.

Μέτρηση παροχής αερίου

Ένα ροτάμετρο (ανεστραμένος κάθετος κωνικός αυλός πλωτήρα), εξοπλισμένος με βάνα ελέγχου ροής και βαθμονομημένος στην περιοχή ροής (5-25 mL/s) χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο και την μέτρηση της ροής του N_2 τροφοδοσίας, (0-8000 mL/min, AALBORG). Η ευθεία βαθμονόμησης: $Y=7.81478+1.12987X$, όπου [Y: 0-16, ένδειξη φουσαλιδομέτρου θετικής εκτοπίσεως] και [X: 7-25 mL/s, παροχή ροής N_2]. Η παροχή τροφοδοσίας του υδροθείου ρυθμιζόταν χειροκίνητα μέσω βάνας ελέγχου ροής ενώ χρησιμοποιείτο φουσαλιδομέτρο θετικής εκτοπίσεως για τον τακτικό έλεγχο της ροής.

Ανακυκλοφορία υγρού

Μια δοσιμετρική αντλία διαφράγματος βαθμονομημένη σε εύρος ροής 0.5-4.0 mL/s (ένδειξη αντλίας Y [0-2.6] έναντι παροχής υγρού X [0.5-4.0]: $Y = 0.91675 - 2.04091 X + 4.94596 X^2 - 4.5746 X^3 + 2.05279 X^4 - 0.43815 X^5 + 0.03576 X^6$) καθιστούσε δυνατή τη σταθερή ροή ανακυκλοφορίας του διαλύματος χηλικού σιδήρου από την δεξάμενη στην είσοδο του αντιδραστήρα, (προδιαγραφές αντλίας: 10 bar μέγιστη πίεση, δυναμικότητα στα 10 bar: 2.6 lt/min, 138 strokes/min, ισχύς κινητήρα 74 W). Η επιστροφή του υγρού από την έξοδο του αντιδραστήρα στην δεξάμενη γίνεται βαρυτικά.

Θέρμανση – ανάδευση του υγρού και καταγραφή θερμοκρασίας

Η θέρμανση και ανάδευση της υγρής φάσης πραγματοποιείται στο δοχείο συλλογής του υγρού (δεξαμενή αποθήκευσης), που είναι μέρος του βρόχου ανακύκλωσης, μέσω ενός μαγνητικού αναδευτήρα / θερμαντήρα, εφοδιασμένο με on/off ρυθμιστή θερμοκρασίας (MSH: Yellow line basic, IKA-WERKE, 415 W, 0-2000 rpm). Θερμοκρασίες μέχρι 100 °C μπορούν να λαμβάνονται με ακρίβεια ± 1 °C. Οι θερμοκρασίες στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα καταγράφονται με τη βοήθεια θερμοστοιχείων τύπου K, συνδεδεμένων με ηλεκτρονικό υπολογιστή (PC) εφοδιασμένο με κατάλληλο σύστημα συνεχούς καταγραφής αναλογικών σημάτων. Η βαθμονόμηση του συστήματος θερμοστοιχείων-PC πραγματοποιήθηκε με την εισαγωγή της διμεταλλικής επαφής του θερμοστοιχείου σε υδατόλουτρα γνωστής θερμοκρασίας, μετρημένης με θερμόμετρα υδραργύρου, (δηλ. θερμοκρασιακά διαστήματα 30-60 °C) και με προσαρμογή των παραμέτρων ανάκτησης δεδομένων.

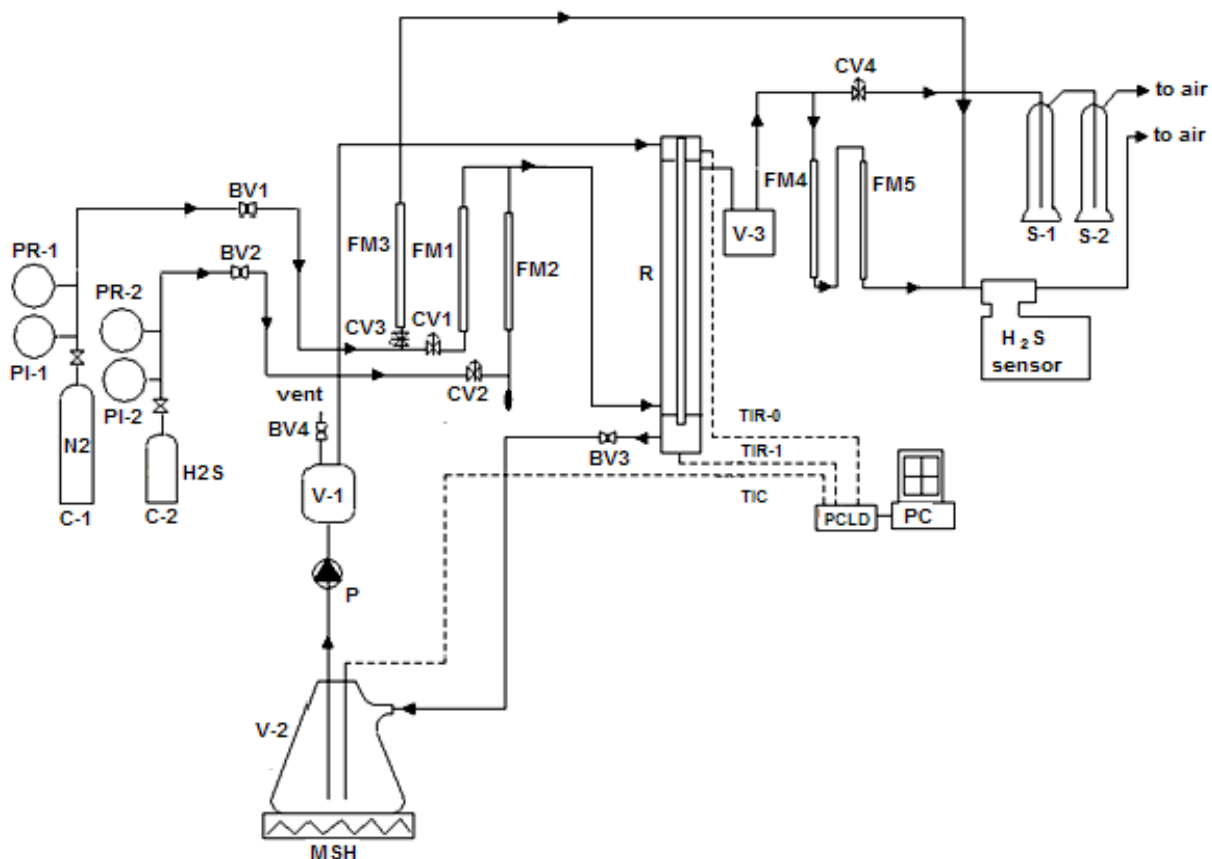
3. Πειραματική διάταξη και διεργασία

Διάγραμμα ροής εγκατάστασης

Το διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιείται στον διαχωρισμό H_2S από μίγμα H_2S+N_2 , παρουσιάζεται στο Σχ.10. Είναι ένα σύστημα ροής ημιδιαλείποντος έργου με επανακυκλοφορία υγρού που απαρτίζεται από επαρκώς αναδευόμενο δοχείο αποθήκευσης υγρού και ένα αυλωτό αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος, κατακόρυφα εγκατεστημένο σε σημείο υψηλότερο από αυτό της δεξαμενής του υγρού. Ο αντιδραστήρας είναι σχεδιασμένος να λειτουργεί σε συνθήκες διαφορικής μετατροπής του Fe^{3+} και σε καθεστώς στρωτής ροής υγρού. Η επανακυκλοφορία του υγρού από το δοχείο αποθήκευσης στην κορυφή του αντιδραστήρα σε συνθήκες ελεγχόμενης ροής επιτυγχάνεται με τη βοήθεια δοσιμετρικής αντλίας. Η επιστροφή του υγρού στο δοχείο πραγματοποιείται με την βαρύτητα. Σε όλα τα πειράματα εφαρμόζεται μία συνεχής μόνιμη ροή αερίου από τη βάση στην κορυφή του αντιδραστήρα, κατ' αντιρροή με την υγρή φάση.

Αναλυτικότερα η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει τα εξής: (R) Αντιδραστήρας πίπτοντος στρώματος διαβρεχόμενου τοιχώματος, (C-1, C-2) φιάλες αερίων N_2 και H_2S , (PI-1, PI-2) μανόμετρα αερίων τροφοδοσίας, (PR-1, PR-2) ρυθμιστές πίεσης αερίων τροφοδοσίας, (FM-1, FM-3) ροόμετρα για τη ρύθμιση της παροχής N_2 στο μίγμα τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα και αραίωσης του, προς ανάλυση, αερίου μίγματος αντίστοιχα, (FM-2) ροόμετρο εκτοπίσεως, με υμένα σαπουνόνερου, για τη ρύθμιση της παροχής H_2S στο μίγμα τροφοδοσίας, (FM-4, FM-5) ροόμετρα για τη ρύθμιση της παροχής μέρους του αερίου ρεύματος στην έξοδο του αντιδραστήρα που οδηγείται προς ανάλυση, (CV-1, CV-2) ρυθμιστικές βανες των αερίων τροφοδοσίας, (CV-3) ρυθμιστική βάνα N_2 που

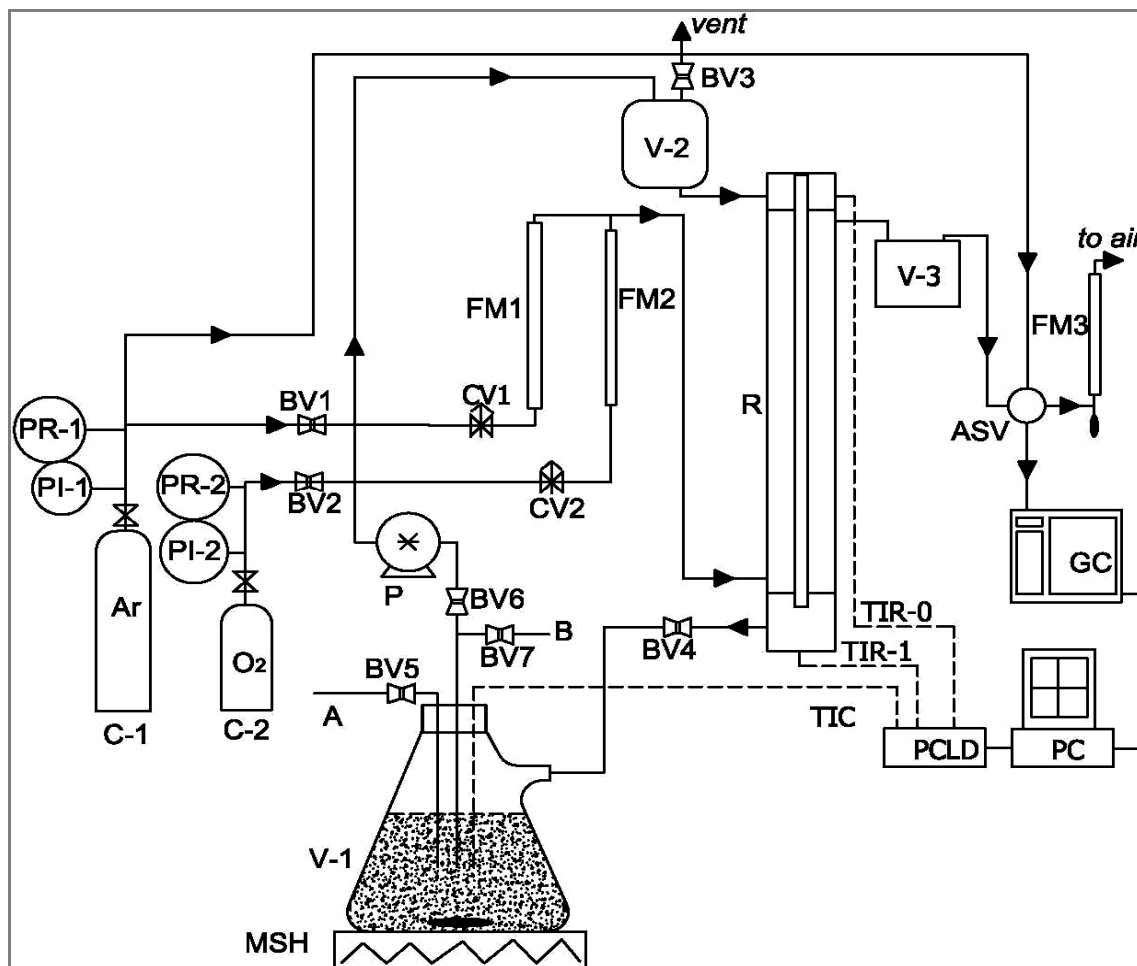
χρησιμοποιείται για την αραίωση του αερίου ρεύματος στον αισθητήρα υδροθείου, (CV-4) ρυθμιστική βάννα του αερίου ρεύματος στις πλυντρίδες, (BV1-BV4) on-off βανες σφαιρών, (P) δοσιμετρική αντλία υγρού διαφραγματικού τύπου, (V-1) δοχείο απόσβεσης παλμών αντλίας, (V-2) θερμοστατούμενο δοχείο συλλογής διαλύματος, (V-3) παγίδα υγρού στην έξοδο των αερίων από τον αντιδραστήρα, (S-1) πλυντρίδα δέσμευσης H₂S πληρωμένη με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0.25M, (S-2) βοηθητική πλυντρίδα δέσμευσης H₂S πληρωμένη με διάλυμα θειικού καδμίου (CdSO₄) σε συγκέντρωση 0.1M, (TIR-0, TIR-1) ενδεικτικά / καταγραφικά θερμοκρασίας στην είσοδο (κορυφή) και την έξοδο (πυθμείνας) του αντιδραστήρα, (TIC) ενδεικτικό/ρυθμιστικό θερμοκρασίας στη δεξαμενή αποθήκευσης του διαλύματος, αισθητήρας ανίχνευσης υδροθείου TOX-PEM, (MSH) θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας.



Σχ. 10: Διάταξη οξείδωσης υδροθείου σε αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου με επανακυκλοφορία υγρού.

Στην περίπτωση που η παραπάνω διάταξη πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για την αναγέννηση του χηλικού άλατος σιδήρου, τροποποιείται ελαφρώς, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 11. Συγκεκριμένα η παραλαβή και ανάλυση του οξυγόνου επιτυγχάνεται σε αεριοχρωματογράφο συνδεδεμένο με την διάταξη, που επιτρέπει τον άμεσο προσδιορισμό του αμετάτρεπτου οξυγόνου, ταυτόχρονα με την διεξαγωγή του πειράματος. Η χρήση μίγματος αργού – οξυγόνου σε αναλογία αντίστοιχης εκείνης του αέρα, επέτρεπε την πιο

αξιόπιστη ανάλυση του οξυγόνου, αποφεύγοντας την αλληλεπίδραση μεταξύ οξυγόνου και αζώτου στην περίπτωση χρήσης αέρα, όπως διαπιστώνεται από αλληλοεπικαλύψεις των σχετικών χρωματογραφικών κορυφών για τις δεδομένες συνθήκες αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν.



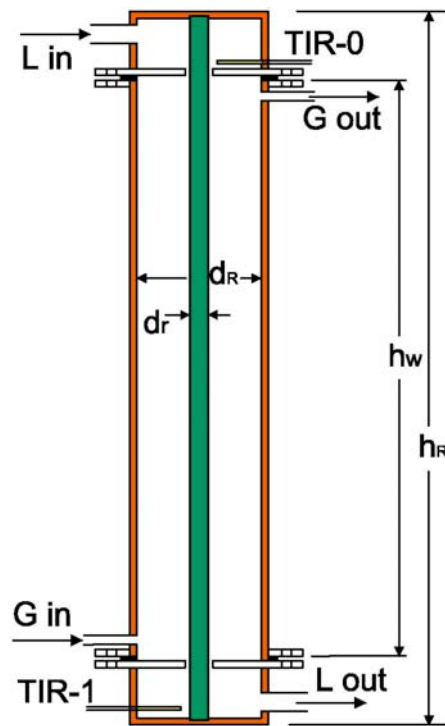
Σχ. 11: Διάταξη αναγέννησης τρισθενούς σιδήρου σε αντιδραστήρα ημιδιαλείποντος έργου με επανακυκλοφορία υγρού (η παρούσα πειραματική διάταξη διαφοροποιείται από το αντίστοιχο του Σχ.10 όσον αφορά το τμήμα παραλαβής και ανάλυσης του αερίου).

Αναλυτικότερα η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει τα εξής: (R) Αντιδραστήρας πίπτοντος στρώματος διαβρεχόμενου τοιχώματος, (C-1, C-2) Ar και O₂ φιάλες αερίων, (PI-1, PI-2) μανόμετρα αερίων τροφοδοσίας, (PR-1, PR-2) ρυθμιστές πίεσης αερίων τροφοδοσίας, (FM-1) ροόμετρο Ar, (FM-2) ροόμετρο O₂, (FM-3) ροόμετρο εκτοπίσεως (με υμένα σαπουνόνερου), (CV-1, CV-2) ρυθμιστικές βαλβίδες των αερίων τροφοδοσίας, (BV1-BV7) on-off βαλβίδες σφαιρών, (P) δοσιμετρική αντλία υγρού διαφραγματικού τύπου, (V-1) θερμοστατούμενο δοχείο συλλογής διαλύματος, (V-2), δοχείο απόσβεσης παλμών αντλίας, (V-3) παγίδα υγρού στην έξοδο των αερίων από τον αντιδραστήρα, (TIR-0, TIR-1) ενδεικτικά/καταγραφικά θερμοκρασίας στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, (TIC) ενδεικτικό/ρυθμιστικό θερμοκρασίας στη δεξαμενή αποθήκευσης του διαλύματος, (MSH) θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας, (PC and GC) κάρτα ανάκτησης/αποθήκευσης

δεδομένων και απευθείας ανάλυση αερίου, (A) σημείο δειγματοληψίας υγρού ή είσοδος αζώτου κατά τη παρασκευή του χηλικού συμπλόκου, (B) έξοδος αζώτου.

Περιγραφή Αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τις δύο διεργασίες είναι τύπου πίπτοντος στρώματος υγρού. Το υγρό και το αέριο ρέουν κατ' αντιρροή (είσοδος του αερίου από τον πυθμένα και έξοδος από την κορυφή, και αντίστροφα για το υγρό, Σχ. 12).



Σχ. 12 Αντιδραστήρας διαβρεχόμενου τοιχώματος πίπτοντος στρώματος υγρού.

Ο αντιδραστήρας είναι κυλινδρικός με διάμετρο $d_R=24\text{mm}$ και ύψος $h_R=58\text{cm}$ και είναι εξ ολοκλήρου κατασκευασμένος από plexiglass. Αποτελείται από τρία ξεχωριστά τμήματα, τα οποία συναρμολογούνται μέσω δύο ζευγών φλαντζών των 6 μπουλονιών εκάστη. Το τμήμα της κορυφής είναι το δοχείο υποδοχής και κατανομής υγρού. Φέρει τον σωληνομαστό παροχής υγρού, καθώς και μόνιμο θερμοστοιχείο (TIR-0) που συνδέεται με το σύστημα TIR. Στο τμήμα αυτό εδράζεται και η ράβδος. Το μεσαίο τμήμα αποτελεί το κυρίως σώμα της στήλης και φέρει τους σωληνομαστούς εισόδου και εξόδου του αερίου. Το τμήμα του πυθμένα είναι η δεξαμενή συλλογής του υγρού. Φέρει τον σωληνομαστό εξόδου του υγρού, καθώς και μόνιμο θερμοστοιχείο (TIR-1) που συνδέεται με το σύστημα TIR. Ομοαξονικά με το σώμα της στήλης είναι τοποθετημένη η ράβδος, η οποία έχει διάμετρο $d_r=8\text{mm}$. Το υγρό υμένιο διαμορφώνεται στο άνω τμήμα του αντιδραστήρα από δακτυλιοειδές διάκενο 0.5mm που υπάρχει μεταξύ της ράβδου και της οροφής της στήλης (που είναι συγχρόνως και ο πυθμένας του χώρου κατανομής του υγρού). Το ολικό ύψος

πτώσεως του υγρού είναι $h_w=50\text{cm}$. Το υγρό συλλέγεται στον πυθμένα του αντιδραστήρα και απομακρύνεται με φυσική ροή (βαρύτητα).

Ο αντιδραστήρας μπορεί να λειτουργήσει ασφαλώς από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι και 70°C . Η πίεση του αερίου στην είσοδο μπορεί να προσεγγίσει τις $1,5\text{atm(a)}$. Σε μεγαλύτερες τιμές υπάρχει φόβος θραύσεως των εποξικών συγκολλήσεων του αντιδραστήρα. Οι μέγιστες επιτρεπόμενες παροχές αερίου και υγρού είναι $1,5\text{L/min}$ και $0,8\text{L/min}$, αντίστοιχα.

Ρευστομηχανικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα

Για τις εφαρμοζόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και pH ο ρυθμός διαβροχής ήταν $\Gamma=1.56\text{ g/s}\cdot\text{cm}$ (δηλ. $\Gamma=Q_L\rho/\pi d_r$, όπου $Q_L=3,74\text{ cm}^3/\text{s}$, η ογκομετρική παροχή υγρού ανα μονάδα μήκους της διαβρεχόμενης περιμέτρου, $\rho=1.05\text{ g/cm}^3$ η πυκνότητα του υγρού, $d_r=0.8\text{ cm}$, η εσωτερική διάμετρος του αντιδραστήρα, $\delta=(3\mu Q_L/\pi g d_r \rho)^{1/3}=0.033-0.027\text{ cm}$, παχος υγρού υμενίου, $\mu=(8.18-4.68)\cdot 10^{-3}\text{ g s}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ το ιξώδες του υγρού). Οι αριθμοί Reynolds της υγρής φάσης μεταβάλλονται στην θερμοκρασιακή περιοχή των $30-60^\circ\text{C}$ ως εξής: $Re_{(1)}=764-1335 < 1500$ (δηλ. $Re_{(1)}=4\text{ Γ}/\mu$, [Bird et al. (2002)] ή $Re_{(2)}=191-334 < 250-400$ (δηλ. $Re_{(2)}=\Gamma/\mu$, [Danckwerts (1970), Ammann et al. (2005)]. Αυτές οι τιμές υποδεικνύουν ότι επικρατούν συνθήκες στρωτής ροής στην υγρή φάση.

Ο αριθμός Reynolds για την ροή του αερίου στον δακτυλιοειδή χώρο σε επαφή με το υγρό υμένιο εκτιμάται $Re_g \approx 28 < 2200$ (δηλ. $Re_{(g)}=4\Gamma_g/\mu_g=4(Q_g\rho/\pi d_{Rin})/\mu_g$ όπου $u_g=8.33\text{ cm}^3/\text{s}$, $\rho_g=10^{-3}\text{ g/cm}^3$, $d_{Rin}=0,8\text{ cm}$ και $\mu_g=2,3\cdot 10^{-4}\text{ g s}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) και είναι πρακτικά ανεξάρτητο των συνθηκών pH και θερμοκρασίας. Αυτές οι χαμηλές τιμές Reynolds, $Re_{(g)}$ δεν ευνοούν το σχηματισμό ρηγμάτων στην επιφάνεια του υγρού.

Στοιχεία συσχετίσεων πρόρρησης και υπολογισμοί φυσικών και ρευστομηχανικών ιδιοτήτων και μεγεθών, καθώς και ιδιοτήτων μεταφοράς μάζας των εμπλεκόμενων συστατικών, παρουσιάζονται στο παράρτημα VI.

Τυπικό πείραμα απορρόφησης

Η πειραματική διαδικασία για την εκλεκτική οξειδωση του υδροθείου περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: (1) Φόρτωση του διαλύματος χηλικού σιδήρου γνωστού όγκου V_L και αρχικής συγκέντρωσης συμπλοκοποιημένου ιόντος, $C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{NTA}(0)}$, (2) προθέρμανση του υγρού στην επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας, (3) αποκατάσταση μόνιμων συνθηκών ροής του υγρού ανακυκλοφορίας μέσω του αντιδραστήρα, (4) άνοιγμα της τροφοδοσίας του αερίου μίγματος ($\text{H}_2\text{S}+\text{N}_2$, συγκεκριμένης σύνθεσης) μέσω του αντιδραστήρα, κατ'αντιρροή με το πίπτον υμένιο του αντιδραστήρα και (5) λειτουργία σε μόνιμες συνθήκες

μέχρι την επίτευξη βαθμού μετατροπή τουλάχιστον $x_{\text{Fe}^{3+}} = 30\%$, για μικρούς χρόνους λειτουργίας, αλλά συνήθως 60 – 80% για αρκετά μεγαλύτερη διάρκεια πειράματος.

Τρία δείγματα υγρού συλλέγονται από τη δεξαμενή του υγρού σε κάθε δειγματοληψία, σε κανονικά διαστήματα χρόνου, και η συγκέντρωση $C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{NTA}(t)}$ προσδιορίζεται ογκομετρικά. Οι τιμές αυτές είναι πρακτικά ίσες προς εκείνες που επικρατούν στον αντιδραστήρα, την δεδομένη στιγμή δειγματοληψίας, επειδή η χρονική καθυστέρηση μεταξύ της δεξαμενής του υγρού και του αντιδραστήρα είναι αμελητέα ($\sim t_{\text{lag}} \approx 10 \text{ s}$) και διαφορική μετατροπή της $C_{\text{Fe}^{3+}}$ της τάξης 0.02% συμβαίνει στον αντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια ενός πειράματος απορρόφησης γίνονται τα εξής: συστηματική παρακολούθηση και καταγραφή της θερμοκρασίας στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα και στο δοχείο αποθήκευσης του υγρού, μετρήσεις ροής στα αέρια ρεύματα και μέτρηση του pH στο υγρό.

Η παραπάνω περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας ισχύει και στην περίπτωση της αναγέννησης του οξειδωτικού, δηλαδή της μετατροπής του δισθενούς χηλικού σιδήρου σε τρισθενή με τη επενέργεια αερίου μείγματος $\text{O}_2 + \text{Ar}$ σε αναλογία αέρα (τεχνητός αέρας) και με διάρκεια πειραματικής λειτουργίας ικανή για την επίτευξη βαθμού μετατροπή $x_{\text{Fe}^{2+}}$ έως 80%

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1. Απορρόφηση Υδροθείου από Υδατικό Διάλυμα $\text{Fe}^{3+}\cdot\text{NTA}$

1.1 Χημική απορρόφηση Υδροθείου μικρής διάρκειας. Μελέτη κινητικής βασισμένη σε αρχικές δραστηριότητες.

Η επιλογή των συνθηκών εκλεκτικής οξειδωσης υδροθείου με χηλικό άλας σιδήρου βασισμένη σε αρχικές δραστηριότητες και πειράματα απορρόφησης μικρής διάρκειας, αποσκοπεί στην μελέτη της εγγενούς κινητικής παρακάμπτοντας πιθανές αλληλοεπιδράσεις προερχόμενες από τη διάσπαση του συμπλόκου αλλά και συσσώρευση σωματιδίων προϊόντος θείου στο διάλυμα.

Η μετατροπή του χηλικού σιδήρου, αρχικής ονομαστικής συγκέντρωσης 0.1 M, με την τροφοδότηση H_2S (μίγμα $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 1%, κ.ο.) προσδιορίστηκε σε περιοχή pH: 3-6 και θερμοκρασίας: 30-60 °C. Εκτελέστηκαν πειράματα χημικής απορρόφησης μικρής σχετικά διάρκειας, ~ 20-40 min σε διάταξη απορρόφησης όμοια με αυτήν του Σχ. 10.

Οι ακριβείς πειραματικές συνθήκες αναφέρονται στον πίνακα 4 [Tsapekis et al (2008)].

Ισοθερμοκρασιακά πειράματα απορρόφησης εκτελέστηκαν σε ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και pH, δηλ. $P=1$ atm, $T= 30, 40, 50, 60$ °C και $\text{pH}=3, 4, 5, 6$ (όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί). Άλλες επιπρόσθετες συνθήκες λειτουργίας είναι: η αρχική συγκέντρωση του χηλικού άλατος, το φορτίο της δεξαμενής του υγρού, ογκομετρικές παροχές αερίων: $Q_{\text{N}_2}=17$ cm^3/s και $Q_{\text{H}_2\text{S}}=0.5$ cm^3/s , παροχή υγρού ανακυκλοφορίας $Q_L=3.33$ cm^3/s .

Πίνακας 4. Αρχική συγκέντρωση χηλικού σιδήρου ($\text{Fe}^{3+}\cdot\text{NTA}$) (mol/L) και φορτίο δεξαμενής υγρού V_L (L), (μέσα στις παρενθέσεις) στις συγκεκριμένες τιμές θερμοκρασίας και pH.

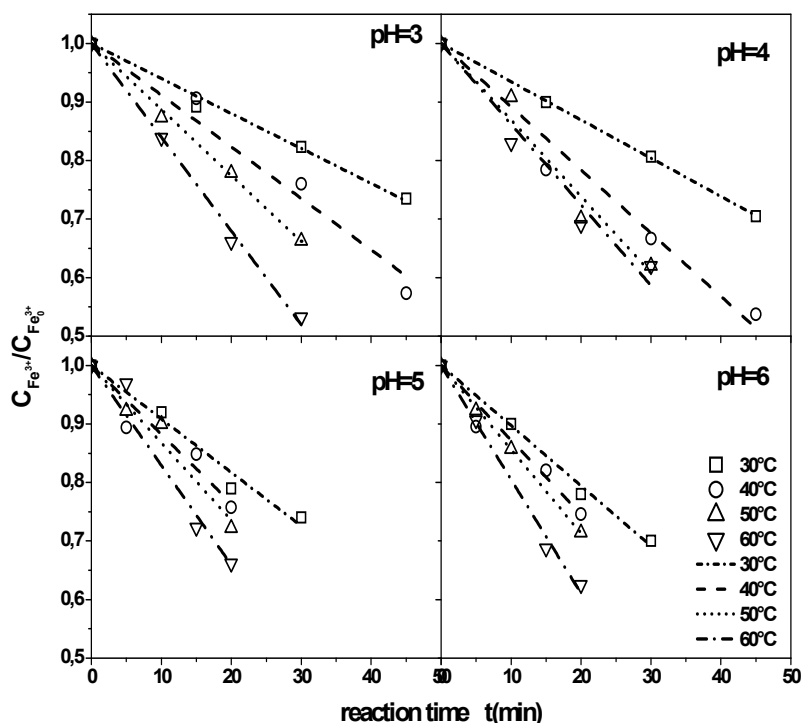
	pH			
T(°C)	3	4	5	6
30	0,102 (1.86)	0,103 (1.85)	0,100 (1.80)	0,100 (1.87)
40	0,075 (1.84)	0,093 (1.67)	0,066 (1.80)	0,067 (1.85)
50	0,095 (1.85)	0,087 (1.85)	0,090 (1.85)	0,091 (1.83)
60	0,062 (2.00)	0,100 (1.86)	0,065 (2.05)	0,064 (2.01)

Στο Σχ. 14 απεικονίζονται πρωτογενή πειραματικά αποτελέσματα πτώσης της σχετικής συγκέντρωσης $C_{\text{Fe}^{3+}\cdot\text{NTA}}/C_{\text{Fe}^{3+}\cdot\text{NTA}(0)}$ με το χρόνο κατεργασίας. Διαπιστώνεται άμεσα ότι η πτώση είναι γραμμική που υποδηλώνει χημική κινητική $R_{\text{H}_2\text{S}}=kC_{\text{H}_2\text{S}}$, με $[R_{\text{H}_2\text{S}}]=\text{H}_2\text{S}$ mole μετατρ./($\text{s}\cdot\text{cm}^3$ υγρού). Οι εστιγμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν ευθείες άριστης προσαρμογής των δεδομένων. Σε μόνιμες συνθήκες διάχυσης - αντίδρασης ο ρυθμός

απορρόφησης του αερίου R_{H_2S} ισούται με το ρυθμό αντίδρασης του H_2S σύμφωνα με την χημική αντίδραση:



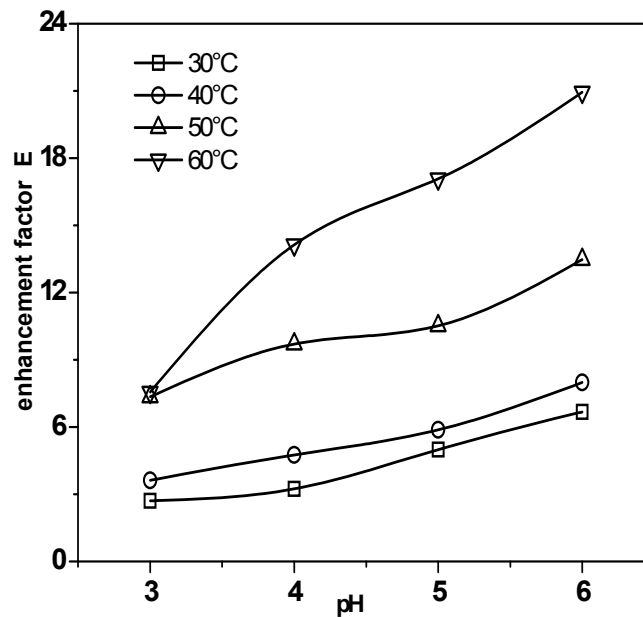
Συνεπώς ισχύει $R_{H_2S(S)} = (1/A)(V_f dC_{Fe^{3+}NTA}/2dt)$, (moles αντιδρ H_2S)/(s·cm² διεπιφάνειας υγρού - αερίου), όπου V_L (L) όγκος υγρού στην δεξαμενή και A (cm²), η διαφασική επιφάνεια υμενίου (δηλ. $A = \pi \cdot (d_r + 2 \cdot \delta) \cdot h_w$). Η παράγωγος $dC_{Fe^{3+}NTA}/dt$ εκτιμάται από την κλίση των ευθειών του Σχ. 14 πολλαπλασιασμένη με την αντίστοιχη αρχική συγκέντρωση του σιδήρου του πίνακα 4. Για τις εφαρμοζόμενες συνθήκες pH και θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο της διείσδυσης για απορρόφηση με χημική αντίδραση για τον υπολογισμό του παράγοντα ενίσχυσης E . (Σχ. 15) [Astarita (1966), Danckwerts (1970), Sherwood et al. (1975)].



Σχ. 14. Μεταβολή της σχετικής συγκέντρωσης τρισθενούς χηλικού σιδήρου έναντι του χρόνου κατεργασίας. Ισοθερμοκρασιακά πειράματα σε σταθερό pH. Επίδραση του pH και της θερμοκρασίας λειτουργίας στο ρυθμό απορρόφησης.

Είναι φανερό από το προαναφερόμενο σχήμα ότι η χημική αντίδραση προκαλεί ουσιαστική επιτάχυνση της διεργασίας απορρόφησης υδροθείου ειδικότερα στις υψηλές τιμές pH και θερμοκρασίας. Το E υπολογίζεται από τον μέσο ρυθμό απορρόφησης ανά μονάδα εμβαδού διαφασικής επιφάνειας και για χρόνο παραμονής υγρού στον αντιδραστήρα ίσο με τ , δηλ. $R_{H_2S(S)} = k_L^0 C_{H_2S}^i E$ (εξ. 40), για $C_{bulk H_2S} = 0$ όπου $k_L^0 = 2(D_{H_2S}/\pi\tau)^{0.5}$ (εξ. 26) είναι ο φυσικός συντελεστής μεταφοράς μάζας του H_2S στην υγρή φάση και $C_{H_2S}^i$ είναι η συγκέντρωση

ισορροπίας του αερίου στην διεπιφάνεια αερίου - υγρού. Η τελευταία υπολογίζεται από τη σχέση $C_{H_2S}^i = P\gamma_{H_2S}^i/He = P\gamma_{(H_2S)_{bulk}}/He$ για αμελητέα αντίσταση H_2S στην αέρια φάση.



Σχ. 15. Εξάρτηση του παράγοντα ενίσχυσης από το pH και τη θερμοκρασία για την διεργασία οξειδωσης του υδροθείου

Τιμές της σταθεράς k (s^{-1}) του ρυθμού της εγγενούς αντίδρασης υπολογίστηκαν από την σχέση $\gamma = Ha = (1/k_L^0)(kD_{H_2S})^{0.5}$ (εξ. 22), όπου το γ υπολογίζεται από την εξίσωση:

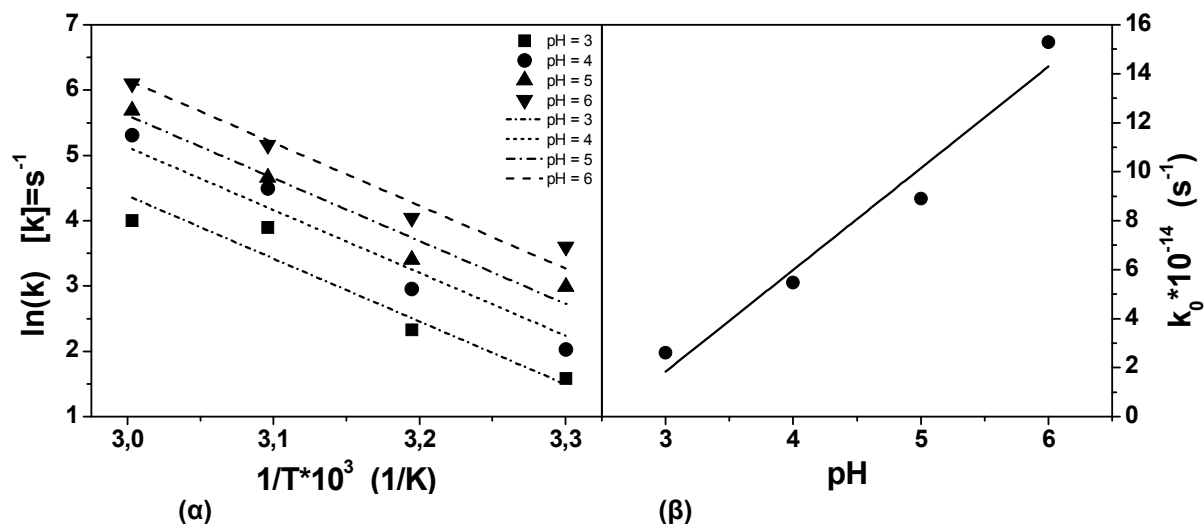
$$E = (\gamma + \pi/8\gamma) * \text{erf}(2\gamma/\pi^{0.5}) + 0.5 * \exp(-4\gamma^2/\pi) \quad (\text{εξ.42}).$$

Αριθμητικά δεδομένα για το k απεικονίζονται έναντι της αντιστρόφου θερμοκρασίας στα διαγράμματα Arrhenius του Σχ. 16^α. Τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης προέκυψαν από την προσαρμογή ευθείας. Από το ενοποιημένο διάγραμμα Arrhenius του Σχ. 16^α προέκυψε μια μέση ενέργεια ενεργοποίησης $E_a = 19.1$ kcal/mole. Η τιμή αυτή υποδεικνύει πως το συνολικό φαινόμενο ελέγχεται από την χημική αντίδραση. Από το Σχ. 16^β πιστοποιείται η γραμμική εξάρτηση του παράγοντα συχνότητας της σταθεράς της ειδικής ταχύτητας από το pH. Διαμορφώθηκε η εξής κινητική εξίσωση του ρυθμού οξειδωσης υδροθείου σε στοιχειακό θείο, σε υδατικά διαλύματα Fe^{3+} (NTA):

$$R_{H_2S} = \left\{ [-10.62 + 4.15 (\text{pH})] \cdot 10^{14} \exp \left(-\frac{19083}{R_g T} \right) \right\} C_{H_2S} \quad (61)$$

Πρέπει να επισημανθεί ότι η εξ. (61) βασίζεται σε δεδομένα μετατροπής $C_{Fe^{3+}}$ που λαμβάνονται για χρόνο λειτουργίας της εγκατάστασης μέχρι ~ 30 min και για αρχικές συγκεντρώσεις σιδήρου ≤ 0.100 mol/L. Υπό αυτές τις προϋποθέσεις αναμένεται ότι ο μετρούμενος ρυθμός μετατροπής του Fe^{3+} αντιπροσωπεύει έναν αρχικό ρυθμό αντίδρασης με ελάχιστη επίδραση από την παρουσία σωματιδίων θείου. Η τάξη της κινητικής για

αμφότερες τις συγκεντρώσεις C_{H_2S} και $C_{Fe^{3+}}$ μπορεί να διαφέρει για πειράματα μεγαλύτερης διάρκειας όπου μια μετρήσιμη ποσότητα θείου μπορεί να υπάρξει στο διάλυμα. Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να αλλάξει την προτεινόμενη κινητική μπορεί να σχετίζεται με την παρουσία προϊόντων αποικοδόμησης του μέσου συμπλοκοποίησης εάν το αναγεννημένο διάλυμα Fe^{2+} (NTA) πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε διαδοχικούς κύκλους οξειδωσης υδροθείου.



Σχ. 16. (α) Ενοποιημένα διαγράμματα Arrhenius της οξειδωσης H_2S σε υδατικό διάλυμα Fe^{3+} (NTA) με παράμετρο το pH. Η προσαρμογή ευθειών σταθερής κλίσης βέλτιστοποιημένη ως προς το σύνολο των πειραματικών σημείων συνεπάγεται μέση ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=19.1$ kcal/mol. **(β)** Εξάρτηση παράγοντα συχνότητας k_0 της σταθεράς ειδικής ταχύτητας από το pH. Η βέλτιστη προσαρμογή ευθείας κατάληξε στη γραμμική συσχέτιση: $k_0 = [-10.62+4.15 \cdot pH] 10^{-14}$ [s $^{-1}$]

Συμπερασματικά, για τις περιοχές τιμών pH, θερμοκρασίας και αρχικής συγκέντρωσης Fe^{3+} NTA που διερευνηθήκαν διαπιστώνεται το συνολικό φαινόμενο της απορρόφησης ελέγχεται από την χημική αντίδραση με ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=19$ kcal/mole. Αυτή η τιμή προσεγγίζει την αντίστοιχη $E_a=24$ kcal/mole που ελήφθη από αντιδραστήρα στήλης φουσαλίδων [Pitsinis & Androutsopoulos, 1997], όμως στην παρούσα εργασία οι παράγοντες ενίσχυσης είναι με βεβαιότητα υψηλότεροι. Τα αποτελέσματα που παρήχθησαν στην παρούσα μελέτη βασίζονται σε πειραματικό έργο που περιλαμβάνει ευρύτερη περιοχή μεταβολής pH και της θερμοκρασίας έναντι των βιβλιογραφικών [Neumann & Lynn (1984), Demmink et al (1994)]. Περαιτέρω μελέτες που συνδυάζουν μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης και τη χρήση αναγεννημένου διαλύματος Fe^{3+} NTA κρίνονται χρήσιμες για την ανάπτυξη γενικότερης κινητικής εξίσωσης που αντανάκλα την επίδραση των παράπλευρων δράσεων και ιδιαιτέρως την παρουσία προϊόντων αποικοδόμησης του μέσου συμπλοκοποίησης.

1.2 Χημική απορρόφηση Υδροθείου μεγάλης διάρκειας. Μελέτη κινητικής

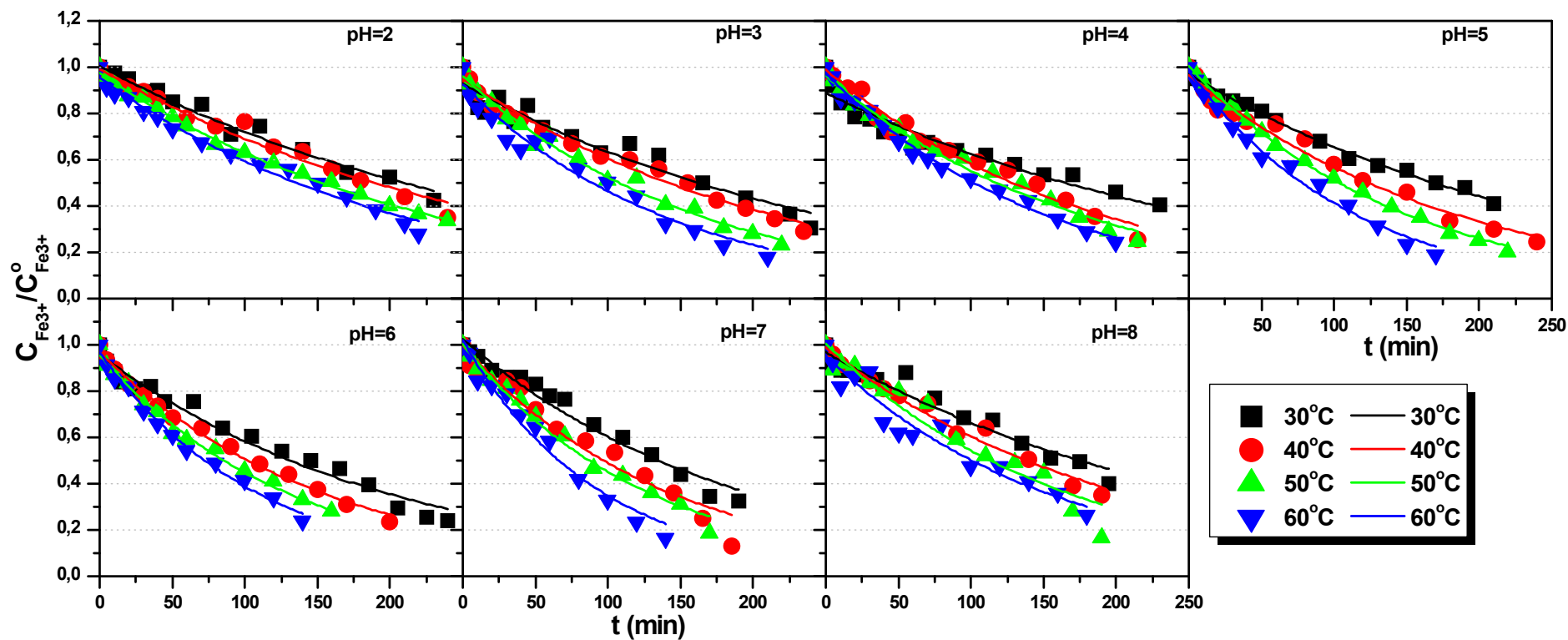
Διεξήχθησαν πειράματα απορρόφησης και χημικής αντίδρασης υδροθείου σε διάλυμα τρισθενή χηλικού σιδήρου με NTA σε αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος με ανακυκλοφορία υγρού, όπως φαίνεται στο Σχ. 10. Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ευρεία περιοχή pH 2-8 και θερμοκρασία 30-60°C για μέγιστη διάρκεια πειράματος 240min ή μετατροπής τρισθενούς σιδήρου μέχρι ~80%, ως εξής:

- Μετρήσεις προσδιορισμού της συγκέντρωσης του τρισθενούς σιδήρου στο δοχείο συλλογής (δεξαμενή) του υγρού.
- Μετρήσεις ογκομετρικής παροχής υδροθείου στην είσοδο του αντιδραστήρα ως και του γραμμομοριακού του κλάσματος σε πλευρικό ρεύμα του αέριου ρεύματος εξόδου.

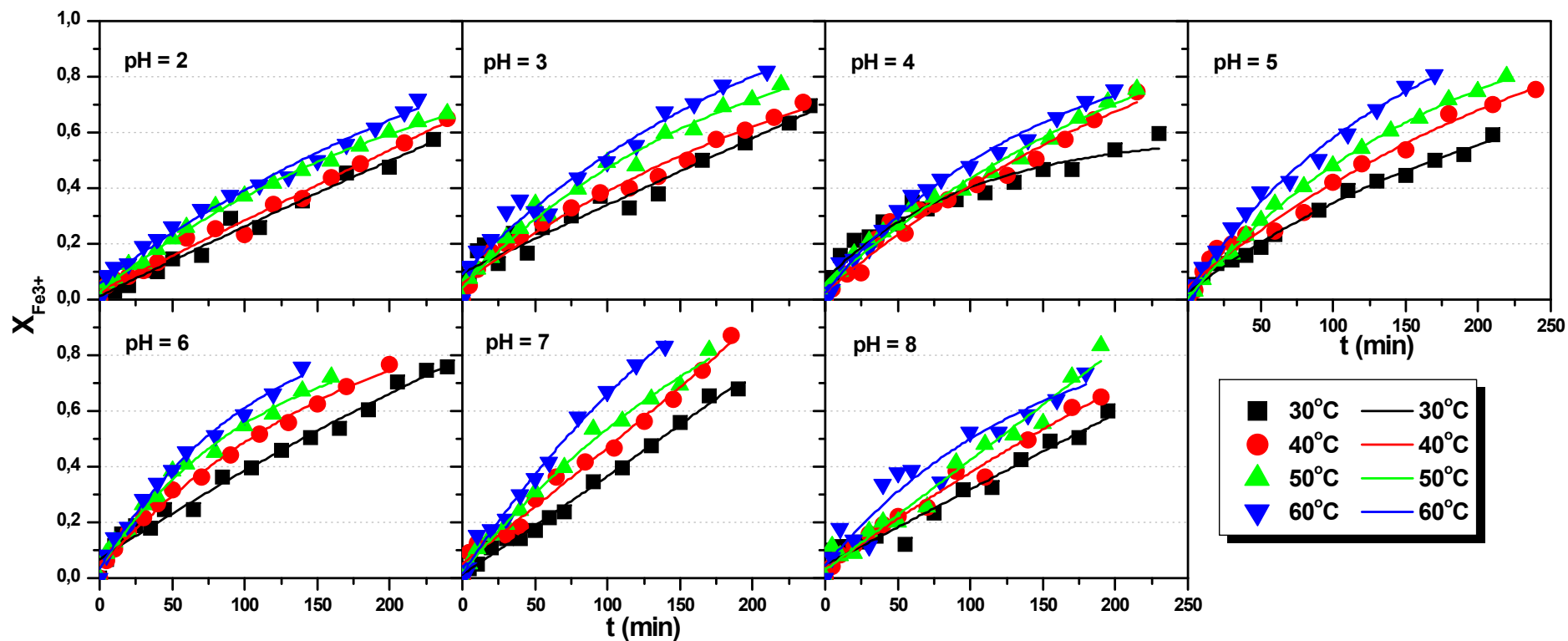
Οι προσδιορισθείσες τιμές για το σίδηρο και το υδρόθειο παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VII.

Οι μεταβολές της σχετικής συγκέντρωσης του τρισθενή σιδήρου που προσδιορίστηκαν, και οι εκθετικές προσομοιώσεις τους, ως προς τον χρόνο αντίδρασης για κάθε πείραμα, με παράμετρο το pH του διαλύματος παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο Σχ. 17. Οι συνεχείς γραμμές που εμφανίζονται στα διαγράμματα είναι οι βέλτιστες προσαρμογές εκθετικής συνάρτησης, $C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{3+}}^0 = a \cdot \exp(bt)$ στα πειραματικά σημεία. Οι συντελεστές a , b παρατίθενται στον πίνακα 5 καθώς επίσης και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης. Αντίστοιχα στοιχεία μεταβολής της συγκέντρωσης του τρισθενή σιδήρου για όλα τα πειράματα παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VII. Στο Σχ. 18 απεικονίζεται γραφικά η μεταβολή του βαθμού μετατροπής του Fe^{3+} ως προς τον χρόνο με παράμετρο τη θερμοκρασία του διαλύματος. Οι συνεχείς γραμμές που εμφανίζονται στα διαγράμματα είναι οι βέλτιστες προσαρμογές εκθετικής συνάρτησης $X_{Fe^{3+}} = a \cdot \exp(-t/b) + c$ στα πειραματικά σημεία. Οι συντελεστές a , b , c παρατίθενται στον πίνακα 6 καθώς επίσης και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης. Τέλος, οι τιμές των βαθμών μετατροπής παρατίθενται στον πίνακα 7.

Η οπτική παρατήρηση των παρακάτω δύο διαγραμμάτων οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σε κάθε pH οι θερμοκρασίες διατάσσονται από τη μικρότερη στη μεγαλύτερη ομαλά. Η συγκεκριμένη διεργασία ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας, άλλοτε σε μεγαλύτερο βαθμό και άλλοτε σε μικρότερο, ανάλογα και με την οξύτητα του περιβάλλοντος στο οποίο πραγματοποιείται.



Σχ.17 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της αδιάστατης συγκέντρωσης $C_{Fe^{3+} NTA}/C_{Fe^{3+} NTA}^0$ με το χρόνο αντίδρασης. Παρουσιάζονται όλα τα πειράματα ομαδοποιημένα κατά σταθερό pH.



Σχ.18 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής του βαθμού μετατροπής του Fe^{3+} ως προς τον χρόνο του πειράματος απορρόφησης με παράμετρο το pH του διαλύματος

Πίνακας 5. Παράμετροι προσαρμογής εκθετικής συνάρτησης $C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{3+}}^0 = a \cdot \exp(bt)$ σε αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

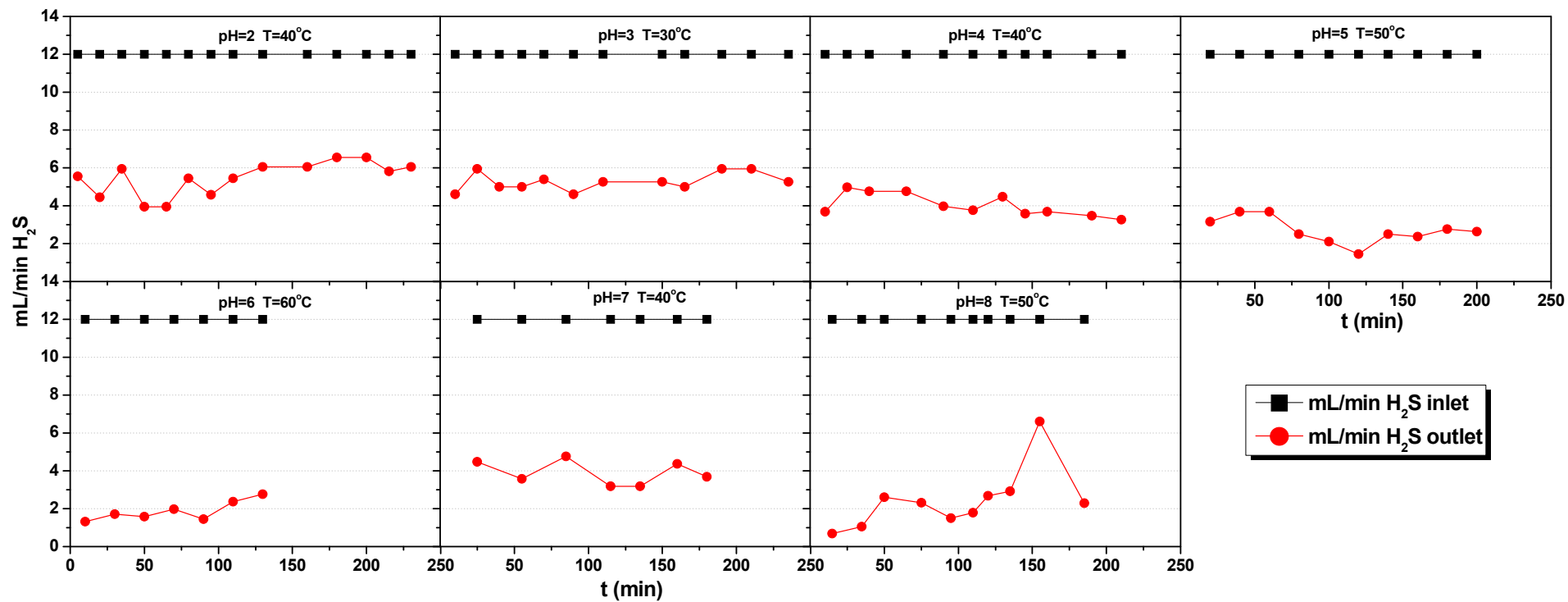
	2-30	2-40	2-50	2-60	3-30	3-40	3-50	3-60	4-30	4-40	4-50	4-60	5-30	5-40	5-50	5-60
a	1.00	0.99	0.98	0.95	0.93	0.95	0.96	0.93	0.89	0.99	0.96	0.97	0.97	0.97	1.00	0.98
-b*10 ³	3.33	3.63	4.37	4.76	3.82	4.53	6.06	6.92	3.48	5.29	5.58	6.54	3.94	5.33	6.76	8.68
R ²	0.974	0.972	0.996	0.984	0.935	0.982	0.987	0.960	0.923	0.976	0.984	0.990	0.992	0.980	0.998	0.990

	6-30	6-40	6-50	6-60	7-30	7-40	7-50	7-60	8-30	8-40	8-50	8-60				
a	0.96	0.97	0.96	0.96	1.02	1.00	1.00	1.02	0.97	0.99	1.01	0.95				
-b*10 ³	4.98	6.46	7.58	9.10	5.30	7.14	8.00	10.73	3.78	4.93	6.18	6.41				
R ²	0.974	0.993	0.989	0.991	0.970	0.950	0.987	0.975	0.942	0.979	0.936	0.936				

Πίνακας 6. Παράμετροι προσαρμογής εκθετικής συνάρτησης $X_{Fe^{3+}} = a \cdot \exp(-t/b) + c$ σε αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

	2-30	2-40	2-50	2-60	3-30	3-40	3-50	3-60	4-30	4-40	4-50	4-60	5-30	5-40	5-50	5-60
-a	4.55	34872.10	1.00	1.35	13.28	1.10	1.00	1.23	0.52	1.26	1.29	0.95	0.92	1.26	1.11	1.14
b	1772.66	1.374E7	236.88	352.52	5386.46	279.24	179.17	233.14	100.71	274.57	282.98	147.16	234.60	287.52	178.26	151.98
c	4.57	34872.13	1.02	1.41	13.37	1.16	1.05	1.32	0.60	1.28	1.34	0.97	0.95	1.31	1.11	1.17
R ²	0.980	0.987	0.996	0.985	0.942	0.982	0.986	0.962	0.943	0.977	0.986	0.989	0.992	0.981	0.999	0.991

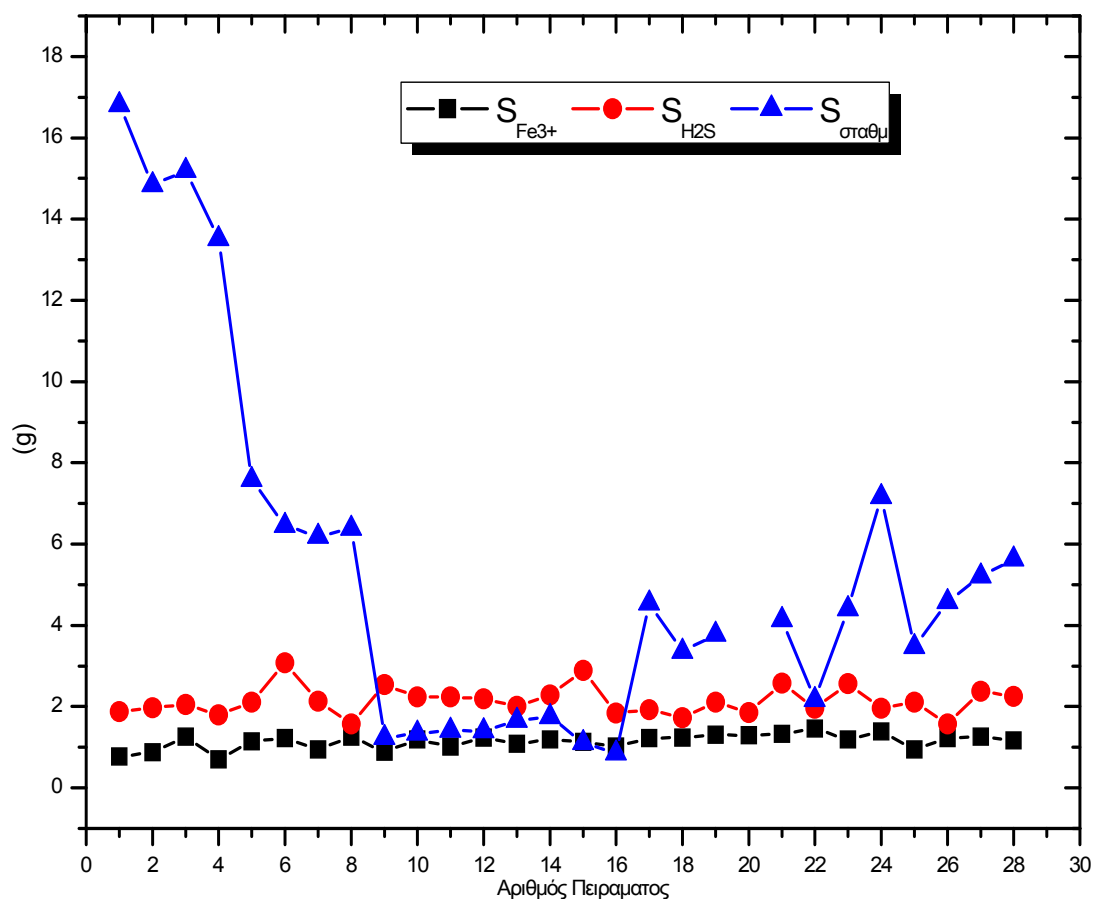
	6-30	6-40	6-50	6-60	7-30	7-40	7-50	7-60	8-30	8-40	8-50	8-60				
-a	2.47	1.06	0.87	0.95	-5.94	-6.24	1.49	1.85	76090.41	2.38	324538.98	0.92				
b	725.01	182.81	110.12	106.61	-1732.89	-1544.22	235.55	234.19	2.802E7	632.58	8.203E7	145.90				
c	2.54	1.10	0.91	0.98	-5.93	-6.19	1.51	1.87	76090.46	2.41	324539.00	0.96				
R ²	0.984	0.993	0.989	0.990	0.993	0.986	0.993	0.990	0.960	0.985	0.975	0.930				



Σχ.19 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της ποσότητας του υδροθείου στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα.

Από την μελέτη των γραφικών παραστάσεων των Σχ. 17-18 μπορούμε να εξάγουμε τα εξής συμπεράσματα:

- Για $\text{pH} = 2$ η δράση εμφανίζει την μικρότερη δραστικότητα όπως παρουσιάζεται στα Σχ. 17-18. Από τα ίδια διαγράμματα παρατηρείται ότι υπάρχει τάση αύξησης της δραστικότητας με την αύξηση του pH .
- Παρατηρείται επίσης αύξηση της δραστικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η συγκεκριμένη σχέση παρατίθεται στην παράγραφο που παρουσιάζονται τα σχετικά διαγράμματα Arrhenius.
- Για $\text{pH} = 3 - 6$ παρατηρείται αύξηση του βαθμού μετατροπής του Fe^{3+} που φτάνει έως και $>80\%$ στις υψηλές θερμοκρασίες. Στο συγκεκριμένο εύρος pH εμφανίζεται ισχυρή εξάρτηση από την θερμοκρασία. Αντίθετα σε ουδέτερο και ελαφρώς αλκαλικό pH ο βαθμός μετατροπής παραμένει υψηλός (μεγαλύτερος του 70%) ανεξάρτητα από την διακύμανση της θερμοκρασίας (Σχ. 18).



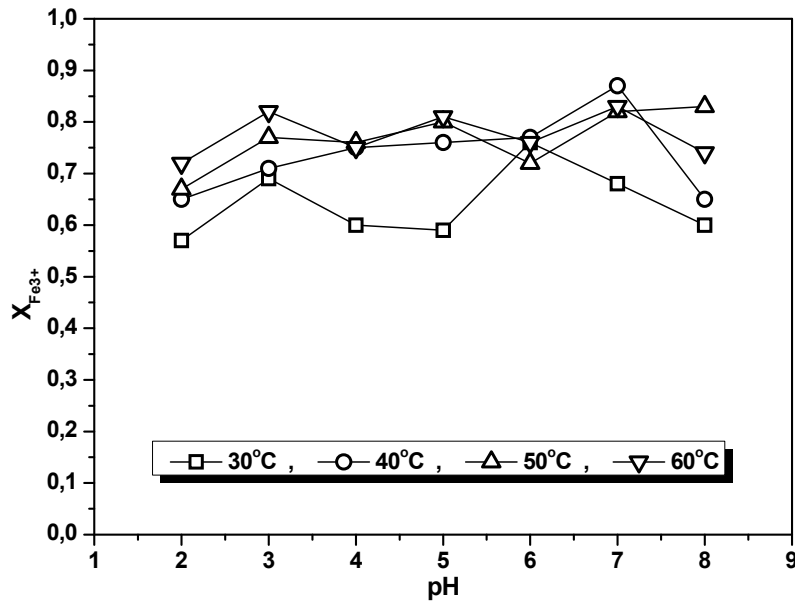
Σχ.20 Γραφική απεικόνιση τιμών προσδιοριζόμενου στερεού θείου ανά πείραμα απορρόφησης ως εξής: (1) $S_{\text{Fe}^{3+}}$, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης με βάση το βαθμό μετατροπής του τρισθενούς χηλικού σιδήρου, (2) $S_{\text{H}_2\text{S}}$, θείο που αναλογεί στο μετατρεπόμενο υδρόθειο και (3) $S_{\text{σταθμ}}$, ολικά στερεά που μετρήθηκαν στο τέλος κάθε πειράματος που περιέχουν θείο, ελεύθερο ή σε ενώσεις.

Πίνακας 7. Συγκεντρωτικά στοιχεία βαθμών μετατροπής Fe³⁺ και H₂S. Παραγόμενο θείο: (1) Σταθμικός προσδιορισμός και (2) υπολογισμός από δεδομένα μετατροπής Fe³⁺ και H₂S.

a/a	pH	T (°C)	t (min)	X _{Fe3+} (max)	S _{Fe3+} (g) (2)	X _{H2S}	S _{H2S} (g) (2)	S _{σταθμ} (g) (1)	Z _{φαιν} (*)
1	2	30	230	0,54	0,77	0,52	1,88	16,81	0,82
2		40	240	0,63	0,87	0,55	1,97	14,84	0,80
3		50	240	0,68	1,26	0,54	2,05	15,19	1,23
4		60	220	0,72	0,70	0,52	1,80	13,51	0,78
5	3	30	240	0,72	1,14	0,56	2,11	7,58	1,08
6		40	235	0,75	1,23	0,84	3,08	6,46	0,80
7		50	220	0,73	0,94	0,57	2,13	6,19	0,88
8		60	210	0,80	1,26	0,48	1,58	6,39	1,59
9	4	30	230	0,63	0,89	0,70	2,54	1,24	0,70
10		40	215	0,77	1,19	0,66	2,24	1,34	1,06
11		50	215	0,66	1,01	0,66	2,24	1,41	0,90
12		60	200	0,74	1,24	0,70	2,19	1,40	1,13
13	5	30	210	0,60	1,09	0,64	2,00	1,66	1,09
14		40	240	0,84	1,19	0,61	2,28	1,75	1,04
15		50	220	0,68	1,13	0,77	2,89	1,11	0,78
16		60	170	0,80	1,02	0,69	1,84	0,85	1,11
17	6	30	240	0,75	1,23	0,51	1,92	4,55	1,28
18		40	200	0,79	1,24	0,79	1,73	3,36	1,43
19		50	160	0,73	1,31	0,84	2,11	3,78	1,24
20		60	140	0,76	1,29	0,84	1,85		1,40
21	7	30	190	0,90	1,33	0,86	2,58	4,14	1,03
22		40	185	0,88	1,46	0,68	1,96	2,17	1,50
23		50	170	0,74	1,19	0,84	2,56	4,41	0,93
24		60	140	0,84	1,39	0,89	1,96	7,16	1,42
25	8	30	195	0,56	0,95	0,69	2,11	3,47	0,90
26		40	190	0,81	1,22	0,72	1,58	4,58	1,54
27		50	190	0,87	1,26	0,80	2,38	5,21	1,06
28		60	180	0,77	1,17	0,80	2,25	5,63	1,04
								M.O.	1,06

(*) Z_{φαιν} = Z_{στοιχ} (S_{Fe3+}/ S_{H2S})

Στο Σχ. 21 παρουσιάζονται οι τιμές του βαθμού μετατροπής του Fe³⁺ που ελήφθησαν στο τέλος του χρόνου διεξαγωγής κάθε πειράματος, δηλαδή στα 240 min. Παρατηρείται αύξηση της δραστηριότητας σε υψηλότερες θερμοκρασίες από 30⁰C. Για pH = 3 – 6 παρατηρείται αύξηση του βαθμού μετατροπής του Fe²⁺ που φτάνει έως και 85% στις υψηλές θερμοκρασίες.



Σχ.21 Μέγιστες τιμές μετατροπής τρισθενούς σιδήρου για κάθε πείραμα.

1.2.1 Πιστοποίηση διαφορικής λειτουργίας αντιδραστήρα

Η εξ. (60) χρησιμοποιείται για τη διαπίστωση της διαφορικής λειτουργίας του αντιδραστήρα. Σημειώνεται πως οι σχέσεις (58) και (60) προϋποθέτουν ότι $C_R \approx C_T$, που σχετίζεται με την χρονική καθυστέρηση για τη ροή του υγρού από τη δεξαμενή στην είσοδο του αντιδραστήρα, που εκτιμάται από τα λειτουργικά και κατασκευαστικά στοιχεία και υπολογίζεται σε $\sim 12s$.

Είναι σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί ο μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης του σιδήρου που παρατηρήθηκε σε ολόκληρη τη σειρά των πειραμάτων που αντιστοιχεί στην τιμή:

$$\left(-\frac{dC_{Fe^{3+}}}{dt} \right)_{\max} = 14,7 \cdot 10^{-7} \quad \text{molFe}^{3+} / (\text{ml} \cdot \text{min}) \quad \text{για } \text{pH}=7 \text{ και } T=60^\circ\text{C} \text{ και } t=0.$$

$$\text{Επίσης } C_{Fe^{3+}(0)} = 0,11 \text{ mol/L} = 0,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol/ml, ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VII Σχ. VII-1(β)}$$

Στοιχεία λειτουργίας:

$$Q = 3,74 \text{ ml/s} \rightarrow Q = 224,4 \text{ ml/min} \quad (\text{ογκομετρική ροή υγρού ανακυκλοφορίας})$$

$$V_T = 1000 \text{ ml} \quad (\text{όγκος διαλύματος δεξαμενής})$$

$$V_R = \pi \cdot h_w \cdot \delta \cdot (d_r - \delta) = \pi \cdot 50 \cdot 0,03 \cdot (0,8 - 0,03) \rightarrow V_R = 3,63 \text{ ml} \quad (\text{όγκος υγρού παρακρατήματος αντιδραστήρα}).$$

Εφαρμόζοντας την εξ. (60) λαμβάνουμε:

$$C_T - C_E = -\frac{V_T}{Q} \frac{dC_T}{dt} \quad C_T - C_E = 65,5 \cdot 10^{-7} \quad \text{mol/ml}$$

$$X_{Fe^{3+}} = \frac{C_T - C_E}{C_T} = \frac{65,5 \cdot 10^{-7}}{0,11 \cdot 10^{-3}} = 5,95 \cdot 10^{-2} \Rightarrow X_{Fe^{3+}} \approx 6 \%$$

Η μετατροπή αυτή είναι η μέγιστη ενώ σε άλλες χρονικές στιγμές του ίδιου πειράματος ή πειραμάτων σε άλλες τιμές pH είναι 3-5 φορές μικρότερη.

Από την ανάλυση αυτή διαπιστώνεται η διαφορική λειτουργία του αντιδραστήρα.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε για αντίδραση πρώτης τάξης ως προς το υδροθείο και δεύτερης τάξης ως προς το χηλικό άλας του τρισθενούς σιδήρου. Ο τρόπος υπολογισμού του εγγενούς ρυθμού αντίδρασης ακολουθεί τα εξής στάδια:

1.2.2 Υπολογισμός του χρόνου παραμονής, τ , του υγρού στον αντιδραστήρα:

Αρχικά υπολογίσθηκε ο χρόνος έκθεσης του υγρού, τ , χρησιμοποιώντας την εξ. (53). Ο χρόνος παραμονής τ είναι συνάρτηση των υδροδυναμικών ιδιοτήτων του υγρού των οποίων οι τιμές μεταβάλλονται με την θερμοκρασία. Τιμές των υδροδυναμικών ιδιοτήτων του ρευστού, για όλες τις θερμοκρασίες λειτουργίας παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VI. Ο χρόνος παραμονής απαιτείται για τον υπολογισμό του συντελεστή μεταφοράς μάζας του υδροθείου με φυσική απορρόφησης k_L^0 , από την εξ. (26). Οι προσδιοριζόμενες τιμές του χρόνου παραμονής, τ , και του συντελεστή μεταφοράς μάζας k_L^0 , δίνονται στον πίνακα 8.

Πίνακας 8. Τιμές συντελεστών μεταφοράς μάζας για φυσική απορρόφηση, χρόνων παραμονής υγρού στον αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος και συγκεντρώσεων H_2S στην διεπιφάνεια αερίου / υγρού.

T °C	K_L^0 (cm/s)	τ (sec)	$C_{H_2S}^i$ (gmoles/cm ³)
30	6,36	0,745	6,44
40	7,38	0,698	5,10
50	8,43	0,659	4,36
60	9,51	0,626	3,72

1.2.3 Υπολογισμός του ειδικού ρυθμού απορρόφησης υδροθείου

Από τις πειραματικές καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης του τρισθενούς σιδήρου, $C_{Fe^{3+}}$, με τον χρόνο του πειράματος (εκθετικές συναρτήσεις της μορφής $a \cdot \exp(-bt)$) υπολογίστηκε ο ρυθμός κατανάλωσης του τρισθενούς σιδήρου ως εξής:

$$C_{Fe^{3+}} = a \cdot \exp(bt)$$

$$-\frac{dn_{Fe^{3+}}}{dt} = -V_L \frac{dC_{Fe^{3+}}}{dt} = -(a \cdot b \cdot \exp(bt)) V_L \quad \left(\frac{\text{mol } Fe^{3+}}{\text{min}} \right) \quad (62)$$

Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι:

$$N_{H_2S} = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dn_{H_2S}}{dt} = -\frac{1}{2A} \frac{dn_{Fe^{3+}}}{dt} = \frac{V_L \cdot a \cdot b \cdot \exp(bt)}{2A} \quad \left(\frac{\text{mol } H_2S}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) \quad (63)$$

Όπου A η διαφασική επιφάνεια που υπολογίζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της στήλης (cm²).

1.2.4 Εύρεση του Παράγοντα Ενίσχυσης E_{exp} και \bar{E}

Υπολογίζονται οι τιμές του παράγοντα ενίσχυσης E_{exp} με την βοήθεια της εξ.(40) χρησιμοποιώντας το ρυθμό απορρόφησης υδροθείου για κάθε χρονική στιγμή του πειράματος οξειδωσης. Οι τιμές για την συγκέντρωση του υδροθείου στην διεπιφάνεια αερίου – υγρού C_{H₂S}ⁱ υπολογίσθηκαν από το νόμο του Henry (εξ.(55)) και παρατίθενται στον πίνακα 8. Τιμές για τις φυσικές παραμέτρους μεταφοράς μάζας (συντελεστές διάχυσης, σταθερά του Henry) δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VI. Ο μέσος παράγοντας ενίσχυσης προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας την καμπύλη E_{exp} = f(t) για συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής του σιδήρου, κοινό σε όλα τα πειράματα και ίσο με 0,60, από τον τύπο:

$$E = \frac{\int_0^{t_1} E(t) dt}{t_1 - 0} \quad (64)$$

1.2.5 Υπολογισμός της ειδικής ταχύτητας της αντίδρασης k₁₋₂ .

Η εγγενής ειδική ταχύτητα k₁₋₂ εμπεριέχεται στην συσχέτιση Hatta (εξ.(22)). Ο αριθμός Hatta συσχετίζεται με τον παράγοντα ενίσχυσης E_{th} για πεπερασμένης ταχύτητας αντίδραση, και τον παράγοντα ενίσχυσης E_∞ για ταχύτερη χημική αντίδραση που υπολογίστηκε από την εξ. (39).

Η ειδική ταχύτητα της δράσης υπολογίστηκε με την μέθοδο Newton για μη γραμμικά συστήματα και με την απαίτηση οι θεωρητικές τιμές του παράγοντα ενίσχυσης που προκύπτουν από την εξ. (45), E_{th}, να συγκλίνουν κατά το δυνατόν στις πειρατικές τιμές, E_{exp}. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VII.

1.2.6 Έλεγχος της Τάξης της Αντίδρασης.

Συμφώνα με την βιβλιογραφία [Demnink & Beenackers (1997)], [Wubs & Beenackers (1993)]για αντιδράσεις οξειδωσης χηλικών αλάτων του Fe³⁺ με το υδροθείο έχουν αναφερθεί περιπτώσεις ταχύτερης χημικής αντίδρασης και κινητικές πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση και των δύο συστατικών. Στην παρούσα εργασία οι υπολογισμοί έγιναν με κινητικό πρότυπο πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του υδροθείου και δεύτερης τάξης ως προς την συγκέντρωση του Fe³⁺ και έδειξαν αρκετά καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο θεωρητικό πρότυπο της διείσδυσης (penetration theory) που χρησιμοποιήθηκε. Ωστόσο αντίστοιχοι υπολογισμοί έγιναν και για την περίπτωση όπου η αντίδραση οξειδωσης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς καθένα από τα αντιδρώντα. Η προσαρμογή η οποία επιτεύχθηκε στην περίπτωση αυτή δεν ήταν ικανοποιητική. Στην περίπτωση αυτή οι παράγοντες ενίσχυσης υπολογίσθηκαν με βάση την εξ. (42). Στο Σχ. 22 δίνονται αντιπροσωπευτικά διαγράμματα σύγκλισης των θεωρητικών

τιμών του παράγοντα ενίσχυσης E_{th} που υπολογίσθηκαν για κινητική πρώτης τάξης ως προς κάθε αντιδρών και για κινητική πρώτης και δεύτερης τάξης ως προς το H_2S και τον Fe^{3+} αντίστοιχα, με τις πειραματικές τιμές του παράγοντα ενίσχυσης. Τα αντίστοιχα διαγράμματα για όλα τα πειράματα παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VII. Όσον αφορά την εξάρτηση της δράσης από την συγκέντρωση του υδροθείου είναι βιβλιογραφικά παραδεκτό ότι είναι πρώτης τάξης, (βλ. Πίν. 1).

Πίνακας 9: Πειραματικές τιμές του παράγοντα ενίσχυσης E , καθώς και υπολογισμός του μέσου παράγοντα ενίσχυσης μέχρι μετατροπή του τρισθενούς σιδήρου κατά 60%.

ρΗ	T (°C)	E	\bar{E} έως $X_{Fe^{3+}} = 0,60$	ρΗ	T (°C)	E	\bar{E} έως $X_{Fe^{3+}} = 0,60$
2	30	4,47 - 2,11	3,14	5	50	11,57 - 3,92	7,70
	40	5,60 - 2,13	3,69		60	20,72 - 4,53	12,98
	50	7,41 - 2,48	4,86	6	30	8,05 - 2,,22	5,05
	60	8,81 - 2,98	5,72		40	26,46 - 5,67	16,42
3	30	6,16 - 2,15	4,06		50	20,96 - 6,10	14,61
	40	13,60 - 3,71	9,03		60	27,58 - 5,89	17,44
	50	7,47 - 2,22	4,80	7	30	14,24 - 4,35	9,13
	60	12,44 - 2,93	8,00		40	19,86 - 3,61	11,58
4	30	4,42 - 2,07	3,19		50	16,62 - 4,99	10,84
	40	12,10 - 3,23	7,43		60	46,07 - 8,12	28,48
	50	8,16 - 3,18	5,49	8	30	7,13 - 2,49	4,41
	60	15,19 - 4,11	9,83		40	11,02 - 3,00	8,46
5	30	6,43 - 2,75	4,33		50	10,15 - 3,02	7,12
	40	10,87 - 2,14	6,74		60	18,38 - 4,32	11,79

1.2.7 Διαγράμματα Arrhenius.

Για την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης οι τιμές του εγγενούς ρυθμού k_{1-2} για διαφορετικό pH διαλύματος, προσαρμόστηκαν στην εξίσωση Arrhenius:

$$k_{1-2} = A \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (65)$$

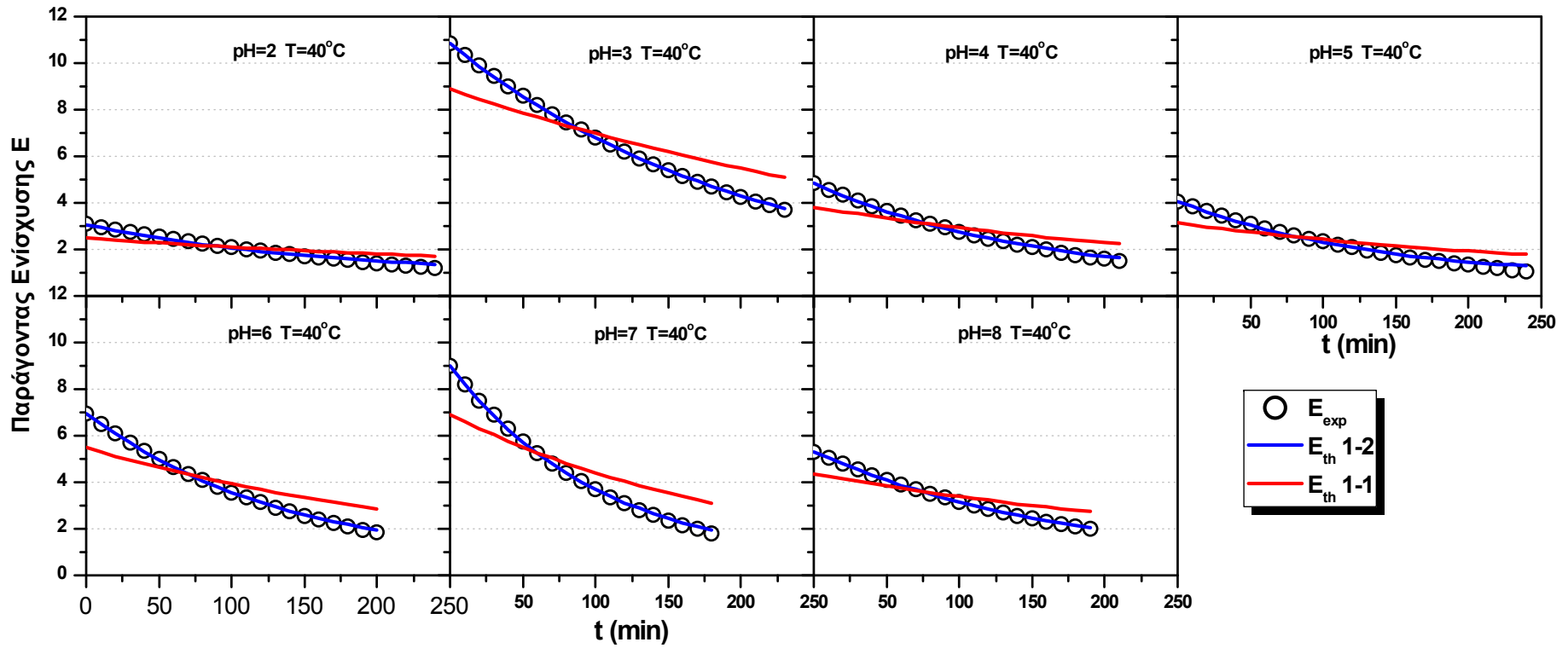
$$\ln k_{1-2} = \ln A - \left(\frac{Ea}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (66)$$

Στο Σχ. 23 εμφανίζονται τα διαγράμματα Arrhenius, για την διεργασία οξειδωσης υδροθείου

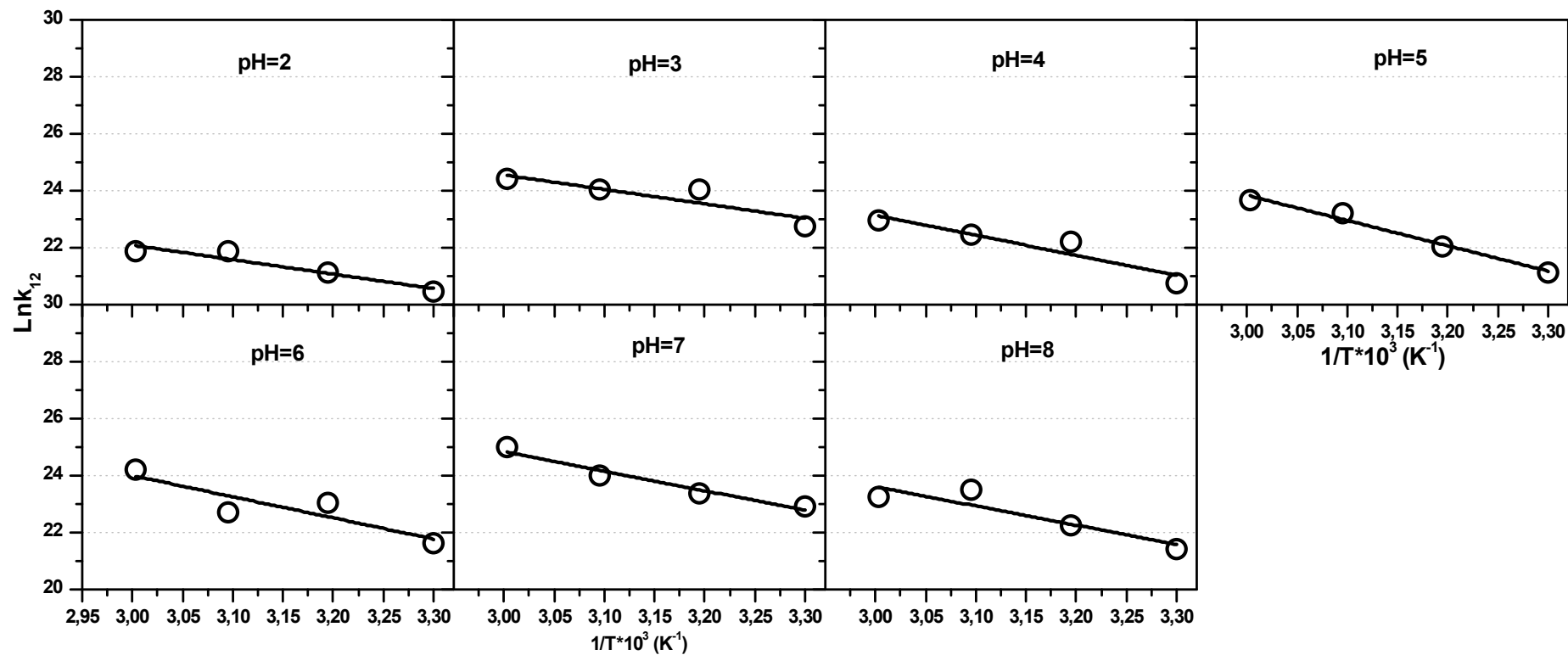
Οι ενέργειες ενεργοποίησης E_a που υπολογίστηκαν από τις κλίσεις των ευθειών και ο παράγοντας συχνότητας $K_{1-2} (0)$ που υπολογίστηκε από την αποτέμνουσα των γραφημάτων, παρουσιάζονται στον πίνακα 10.

Πίνακας 10. Ενέργεια ενεργοποίησης και παράγοντας συχνότητας

	k_{1-2} ((cm ³) ² /mol ² *s)	T (°C)	1/T (K)	ln k_{1-2}	E_a (kcal/mol)	K₁₂₀ ((cm ³) ² /mol ² *s)
pH=2	3.78447E+15	30	0.003300	35.869683	8,8	1.0234E+22
	8.13685E+15	40	0.003195	36.63518		
	1.09343E+16	50	0.003096	36.930678		
	1.47912E+16	60	0.003003	37.232809		
pH=3	7.57489E+15	30	0.003300	36.563616	7,9	3.69032E+21
	3.30489E+16	40	0.003195			
	1.42539E+16	50	0.003096	37.195807		
	2.60619E+16	60	0.003003	37.799252		
pH=4	5.74363E+15	30	0.003300	36.286867	10,6	2.92573E+23
	1.89486E+16	40	0.003195	37.480508		
	1.32153E+16	50	0.003096	37.120154		
	3.7532E+16	60	0.003003	38.163971		
pH=5	7.7236E+15	30	0.003300	36.583056	14,1	1.40887E+26
	2.45427E+16	40	0.003195	37.739192		
	1.93368E+16	50	0.003096			
	6.8771E+16	60	0.003003	38.769558		
pH=6	1.04913E+16	30	0.003300	36.889324	16,6	1.08071E+28
	1.0805E+17	40	0.003195			
	7.47364E+16	50	0.003096	38.852744		
	1.1737E+17	60	0.003003	39.304112		
pH=7	3.87404E+16	30	0.003300	38.19566	13,7	2.80888E+26
	5.43483E+16	40	0.003195	38.53419		
	4.76099E+16	50	0.003096			
	2.83453E+17	60	0.003003	40.185822		
pH=8	1.02879E+16	30	0.003300	36.869747	10,7	6.09545E+23
	2.157E+16	40	0.003195	37.610078		
	2.67766E+16	50	0.003096	37.826306		
	5.73086E+16	60	0.003003	38.587228		



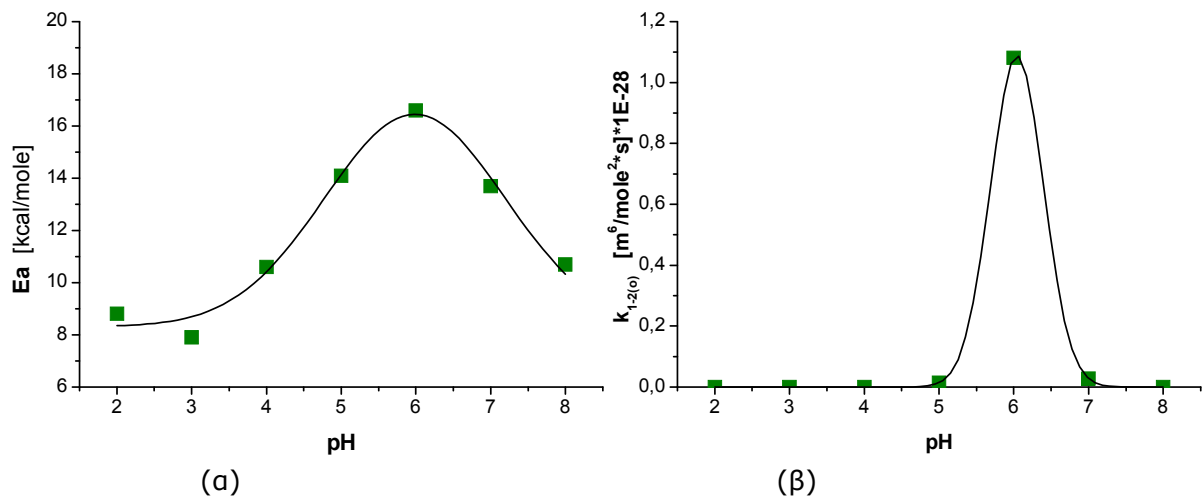
Σχ. 22 Παράγοντας ενίσχυσης για κινητική πρώτης - πρώτης τάξης, και πρώτης - δεύτερης σε σύγκριση με τις Πειραματικές τιμές του παράγοντα ενίσχυσης E_{exp} : — E_{exp} , --- $E_{th(1-1)}$, ... $E_{th(1-2)}$



Σχ. 23. Διαγράμματα Arrhenius, για την διεργασία οξείδωσης υδροθείου

Στο Σχ.24(a) παρουσιάζονται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που προέκυψαν για κάθε pH συναρτήση του pH ενώ η συνεχής καμπύλη είναι η βέλτιστη προσαρμογή της συνάρτησης Amplitude version of Gaussian peak Fuction. Επίσης παρουσιάζονται στο Σχ. 24(β) οι τιμές του παράγοντα συχνότητας συναρτήσε του pH, όπου και πάλι η συνεχής καμπύλη είναι η βέλτιστη προσαρμογή της ίδιας συνάρτησης στις τιμές του k_{mno} . Στον πίνακα 11 παρουσιάζεται η συνάρτηση καθώς και οι συντελεστές της για τις δύο περιπτώσεις. Η εξίσωση του ρυθμού απορρόφησης του H_2S υπολογίστηκε με τα $k_{1-2(0)}$ και E_a συναρτήσε του pH σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα 11.

$$R_{H_2S \rightarrow S} = \left[k_{1-2(0)}(pH) \cdot \exp\left(-\frac{E_a(pH)}{R \cdot T}\right) \right] \cdot C_{H_2S} \cdot C_{Fe^{3+}}^2 \quad (67)$$



Σχ. 24 Διαγράμματα ενέργειας ενεργοποίησης συνάρτησε του pH και διαγράμματα παράγοντα συχνότητας συνάρτησε του pH.

Πίνακας 11. Συνάρτηση Amplitude version of Gaussian peak Fuction και συντελεστές αυτής.

GaussAmp: $y=y_0+A*\exp(-0.5*((x-xc)/w)^2)$				
	y_0	x_c	w	A
(a) $y=E_a, x=pH$	8.31566	5.98438	1.20563	8.13396
(b) $y=k_{1-2(0)}, x=pH$	0.00002	6.04322	0.35372	1.08878

2. Μελέτη κινητικής της αναγέννησης του οξειδωτικού $\text{Fe}^{3+}\cdot\text{NTA}$

Εισαγωγή

Η πιστοποίηση της διαφορικής λειτουργίας του αντιδραστήρα προηγείται της επεξεργασίας των σχετικών δεδομένων για την ανάπτυξη της κινητικής της οξείδωσης $\text{Fe}^{2+}\cdot\text{NTA} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\cdot\text{NTA}$. Εφαρμόζεται η εξ. (60) για τα δεδομένα του πειράματος $\text{pH}=5$, $T=60^\circ\text{C}$ και $t=0$ (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VIII, Σχ. VIII 2(β)) όπου παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης

$\text{Fe}^{2+}\cdot\text{NTA}$: $\frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = -12 \cdot 10^{-7} \text{ molFe}^{2+}/(\text{ml}\cdot\text{min})$, και η αρχική συγκέντρωση του

αντιδραστηρίου είναι: $C_{\text{Fe}^{3+}(0)} = 0,09 \text{ mol/L} = 0,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/ml}$.

Στοιχεία Λειτουργίας

$V_T = 1000 \text{ ml}$, $V_R = 3,63 \text{ ml}$, $Q=3,74 \text{ ml/s} = 224,4 \text{ ml/min}$

Εφαρμόζοντας την εξ. (60) λαμβάνουμε:

$$C_T - C_E = -\frac{V_T}{Q} \frac{dC_T}{dt} \quad C_T - C_E = 53,47 \cdot 10^{-7} \quad \text{mol/ml}$$

$$X_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{C_T - C_E}{C_T} = \frac{53,47 \cdot 10^{-7}}{0,09 \cdot 10^{-3}} = 5,94 \cdot 10^{-2} \Rightarrow X_{\text{Fe}^{2+}} \approx 6 \%$$

Η μετατροπή αυτή είναι η μέγιστη ενώ σε άλλες χρονικές στιγμές του ίδιου πειράματος ή πειραμάτων σε άλλες τιμές pH είναι 3-5 φορές μικρότερη. Από την ανάλυση αυτή διαπιστώνεται η διαφορική λειτουργία του αντιδραστήρα.

2.1 Επεξεργασία Πειραματικών Αποτελεσμάτων Οξείδωσης του Fe(II)

Το χηλικό άλας του χηλικού τρισθενούς σιδήρου ($\text{Fe}^{3+}\cdot\text{NTA}$) χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό στην οξείδωση του υδροθείου και υπέστη αναγωγή σε δισθενή χηλικό σίδηρο ($\text{Fe}^{2+}\cdot\text{NTA}$). Η αναπαραγωγή (αναγέννηση) του επιτυγχάνεται με την οξείδωση της ανηγμένης μορφής του με οξυγόνο. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διερεύνησης της κινητικής της εν λόγω διεργασίας. Στο πλαίσιο αυτό εκτελέστηκαν πειράματα απορρόφησης και χημικής αντίδρασης οξυγόνου σε διάλυμα δισθενούς χηλικού σιδήρου με NTA σε αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος με ανακυκλοφορία υγρού, όπως φαίνεται στο Σχ. 11. Οι συνθήκες πειραματισμού και ο μέγιστος βαθμός μετατροπής του Fe^{2+} , που επιτεύχθηκε σε κάθε πείραμα περιέχονται στον πίνακα 12.

Συγκεκριμένα στα πειράματα αυτά περιλάμβαναν μετρήσεις σε ευρεία περιοχή pH 2-8 και θερμοκρασίας 30-60°C για μέγιστη διάρκεια πειράματος 240min ή μετατροπής δισθενούς σιδήρου μέχρι ~80%, ως εξής:

- Μετρήσεις προσδιορισμού της συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου στο δοχείο συλλογής του υγρού.

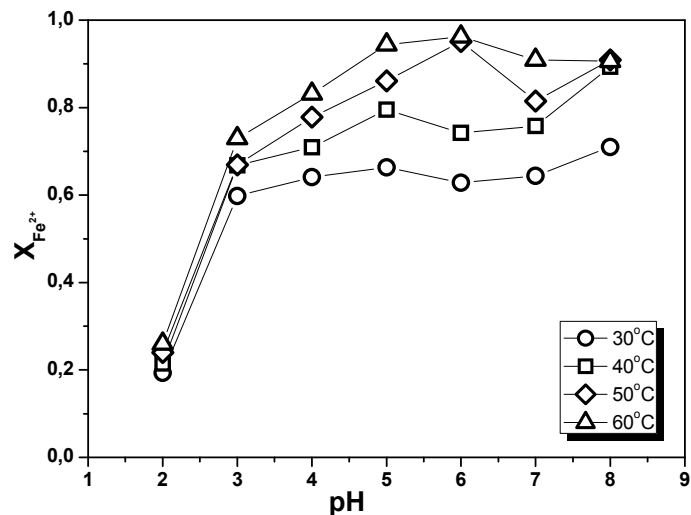
- Μετρήσεις προσδιορισμού της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Πίνακας 12. Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων, στοιχεία συγκέντρωσης και βαθμού μετατροπής Fe^{2+} .

pH	T °C)	t (min)	$C_{Fe^{2+}}(0)$	$X_{Fe^{2+}}(max)$
2	30	240	0.099	0,19
	40	240	0.096	0,22
	50	240	0.097	0,24
	60	240	0.098	0,26
3	30	240	0.092	0,60
	40	240	0.094	0,67
	50	240	0.091	0,67
	60	240	0.093	0,73
4	30	240	0.089	0,64
	40	240	0.083	0,71
	50	240	0.097	0,78
	60	240	0.074	0,83
5	30	240	0.086	0,66
	40	240	0.088	0,80
	50	240	0.083	0,86
	60	240	0.090	0,94
6	30	240	0.098	0,63
	40	240	0.093	0,74
	50	240	0.090	0,95
	60	245	0.093	0,96
7	30	230	0.089	0,64
	40	240	0.093	0,76
	50	240	0.091	0,82
	60	240	0.090	0,91
8	30	240	0.093	0,71
	40	240	0.094	0,89
	50	240	0.094	0,91
	60	240	0.090	0,91

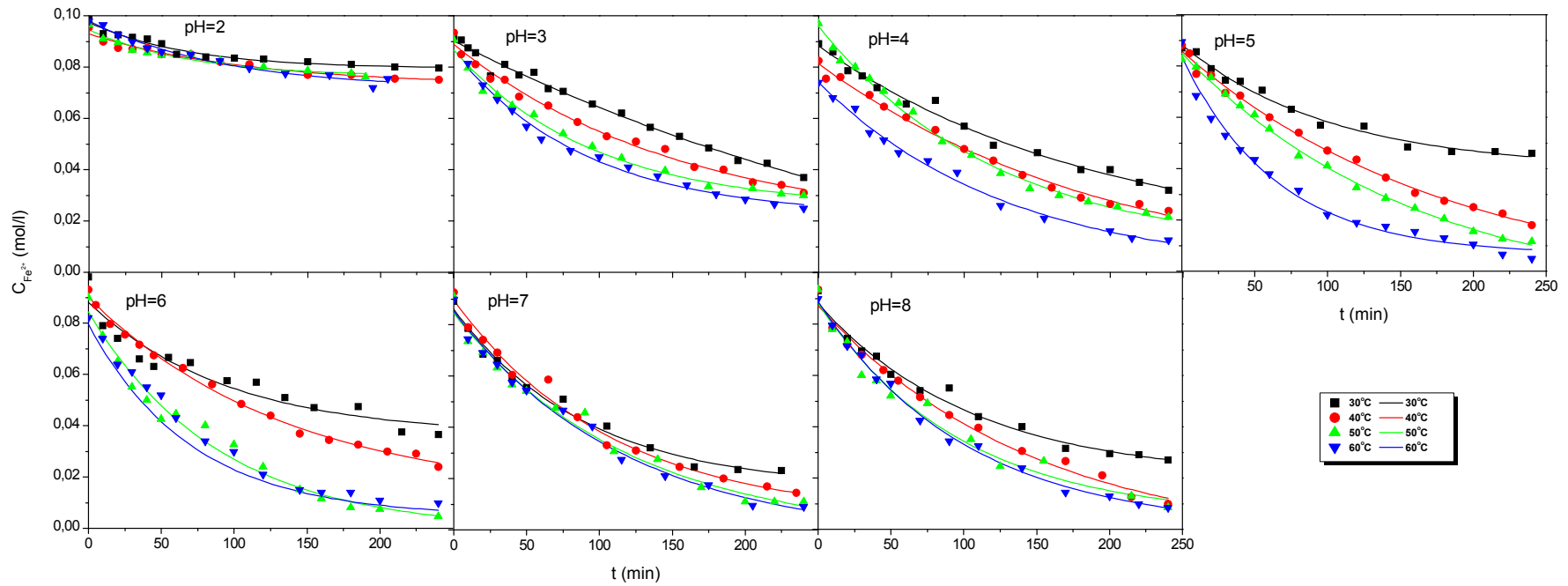
Οι προσδιορισθείσες τιμές για το σίδηρο και το οξυγόνο παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VIII.

Στο Σχ. 25 παρουσιάζονται οι τιμές του βαθμού μετατροπής του Fe^{2+} που ελήφθησαν στο τέλος του χρόνου διεξαγωγής κάθε πειράματος, δηλαδή στα 240 min. Παρατηρείται αύξηση της δραστηριότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας και του pH. Για pH = 3 – 6 παρατηρείται αύξηση του βαθμού μετατροπής του Fe^{2+} που φτάνει έως και 90% στις υψηλές θερμοκρασίες. Στο συγκεκριμένο εύρος pH εμφανίζεται ισχυρή εξάρτηση από την θερμοκρασία. Αντίθετα σε ουδέτερο και ελαφρώς αλκαλικό pH ο βαθμός μετατροπής παραμένει υψηλός (μεγαλύτερος του 70%) ανεξάρτητα από την διακύμανση της θερμοκρασίας.

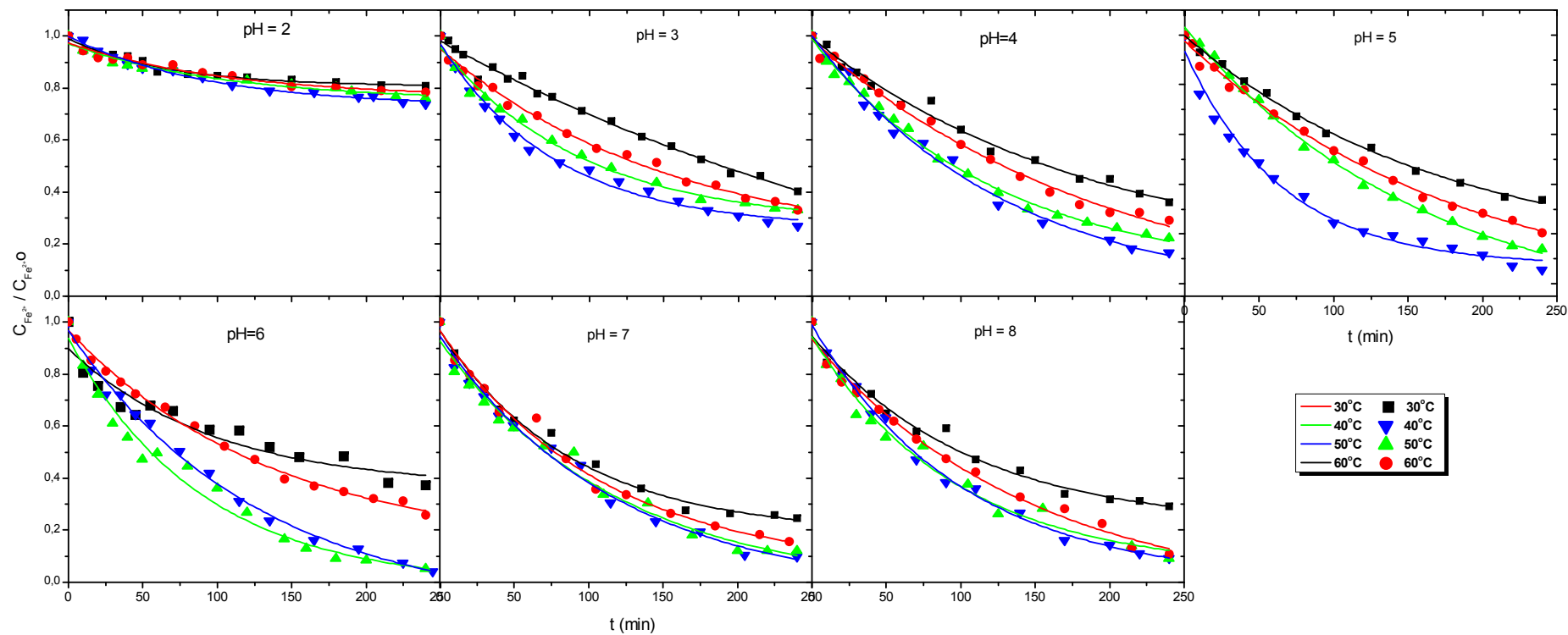


Σχ. 25: Μέγιστες τιμές μετατροπής δισθενούς σιδήρου για κάθε πείραμα.

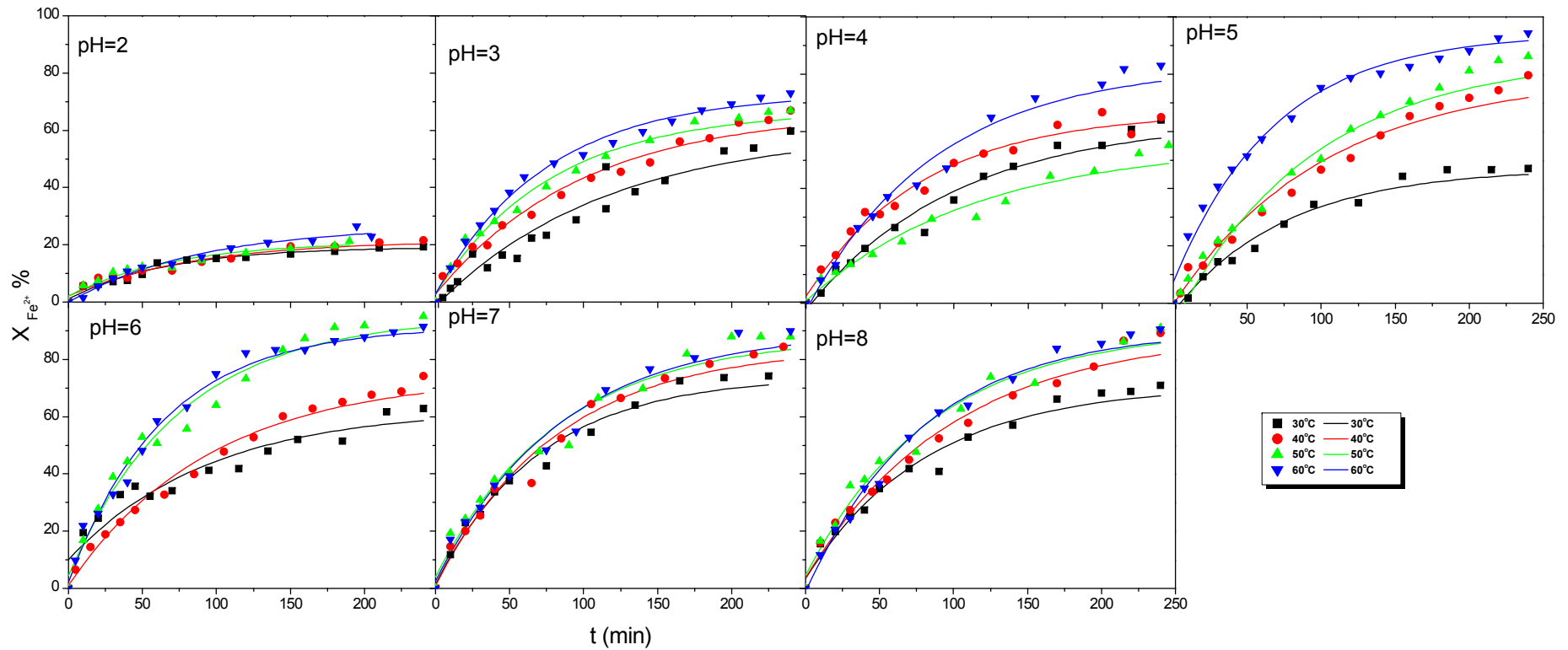
Οι μεταβολές της συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου που προσδιορίστηκαν, ως προς τον χρόνο αντίδρασης για κάθε πείραμα, με παραμέτρους το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο Σχ. 26. Οι συνεχείς γραμμές που εμφανίζονται στα διαγράμματα είναι οι βέλτιστες προσαρμογές εκθετικής συνάρτησης, $C_{Fe^{2+}} = a_2 \cdot e^{b_2 \cdot t}$, στα πειραματικά σημεία. Οι συντελεστές a_2 , b_2 παρατίθενται στον πίνακα 13 ως επίσης και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης. Στο Σχ. 27 παρουσιάζεται η μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου με το χρόνο λειτουργίας. Οι συνεχείς γραμμές που εμφανίζονται στα διαγράμματα είναι οι βέλτιστες προσαρμογές εκθετικής συνάρτησης, $C_{Fe^{2+}}(t)/C_{Fe^{2+}}(0) = a_1 \cdot e^{b_1 \cdot t}$, στα πειραματικά σημεία. Οι συντελεστές a_1 , b_1 παρατίθενται στον πίνακα 13 ως επίσης και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης. Στο Σχ. 28 παρατίθενται οι μεταβολές του βαθμού μετατροπής του Fe^{2+} ως προς τον χρόνο με παραμέτρους το pH και τη θερμοκρασία του διαλύματος. Οι συνεχείς γραμμές που εμφανίζονται στα διαγράμματα είναι το αποτέλεσμα βελτιστής προσαρμογής της συνάρτησης $X_{Fe^{2+}} = a_3 + b_3 \cdot e^{-t/c}$. Οι συντελεστές a_3 , b_3 , c παρατίθενται επίσης στον πίνακα 13 καθώς επίσης και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης. Οι τιμές των βαθμών μετατροπής παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VIII.



Σχ.26 Πτώση της συγκέντρωσης $C_{Fe^{2+} NTA}$ λόγω αντίδρασης με οξυγόνο. Παρουσιάζονται όλα τα πειράματα ομαδοποιημένα κατά σταθερό pH.



Σχ.27 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης $C_{Fe^{2+}}(t)/C_{Fe^{2+}}(0)$ ως προς τον χρόνο του πειράματος απορρόφησης με παράμετρο το pH του διαλύματος



Σχ.28 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής του βαθμού μετατροπής του Fe^{2+} ως προς τον χρόνο του πειράματος απορρόφησης με παράμετρο το pH του διαλύματος

Πίνακας 13. Παράμετροι προσαρμογής των εκθετικών συναρτήσεων των μεταβολών της συγκέντρωσης, της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης και της μετατροπής του δισθενούς σιδήρου σε αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

pH/T οC	$[\frac{C_{Fe^{2+}}(t)}{C_{Fe^{2+}}(0)}] = a_1 \cdot e^{b_1 \cdot t}$			$C_{Fe^{2+}} = a_2 \cdot e^{b_2 \cdot t}$			$X_{Fe^{2+}} = a_3 + b_3 \cdot e^{-t/c}$			
	a ₁	b ₁	R ²	a ₂	b ₂	R ²	a ₃	b ₃	c	R ²
2-30	0.9474	-0.0008	0.820	0.0933	-0.0008	0.820	0,194	-0,183	68,046	0,962
2-40	0.9487	-0.0009	0.900	0.0906	-0.0009	0.900	0,237	-0,211	108,961	0,951
2-50	0.9443	-0.0010	0.911	0.0911	-0.0010	0.911	0,249	-0,220	105,434	0,950
2-60	0.9593	-0.0012	0.923	0.0940	-0.0012	0.923	0,273	-0,271	95,033	0,988
3-30	0.9874	-0.0036	0.986	0.0908	-0.0036	0.986	0,957	-0,946	252,878	0,957
3-40	0.9342	-0.0044	0.987	0.0874	-0.0044	0.987	0,820	-0,770	156,180	0,989
3-50	0.9064	-0.0049	0.965	0.0820	-0.0049	0.965	0,724	-0,680	96,313	0,989
3-60	0.8984	-0.0059	0.959	0.0831	-0.0059	0.959	0,739	-0,707	77,916	0,990
4-30	0.9826	-0.0042	0.987	0.0875	-0.0042	0.987	0,865	-0,859	181,737	0,985
4-40	0.9892	-0.0053	0.993	0.0816	-0.0053	0.993	1,051	-1,040	203,311	0,993
4-50	0.9739	-0.0068	0.994	0.0945	-0.0068	0.994	0,919	-0,907	123,857	0,995
4-60	1.0013	-0.0077	0.992	0.0741	-0.0077	0.995	0,988	-0,983	127,932	0,992
5-30	0.9646	-0.0031	0.947	0.0839	-0.0031	0.947	0,541	-0,555	102,645	0,986
5-40	0.9803	-0.0062	0.995	0.0863	-0.0062	0.995	1,067	-1,042	182,013	0,995
5-50	1.0508	-0.0080	0.994	0.0867	-0.0080	0.994	1,144	-1,174	161,799	0,997
5-60	0.9010	-0.0120	0.980	0.0806	-0.0120	0.980	0,928	-0,861	65,099	0,986
6-30	0.8484	-0.0036	0.885	0.0832	-0.0036	0.885	0,635	-0,532	97,631	0,901
6-40	0.9525	-0.0055	0.992	0.0886	-0.0055	0.992	0,870	-0,838	136,942	0,994
6-50	0.9403	-0.0115	0.979	0.0846	-0.0115	0.979	1,011	-0,948	89,284	0,977
6-60	0.9912	-0.0100	0.988	0.0922	-0.0100	0.988	1.120	-1,086	127.745	0,992
7-30	0.9381	-0.0055	0.95	0.083	-0.005	0.95	0,681	-0,675	76.456	0,994
7-40	0.9418	-0.0069	0.98	0.0857	-0.0069	0.98	0,809	-0,788	87.699	0,997
7-50	0.9564	-0.0084	0.98	0.0827	-0.0084	0.98	0.828	-0,834	73.271	0,994
7-60	0.9219	-0.0123	0.98	0.0806	-0.0123	0.98	0.981	-0,854	57.008	0,993
8-30	0.9089	-0.0054	0.970	0.0845	-0.0054	0.970	0,784	-0,731	106,888	0,981
8-40	0.9437	-0.0078	0.987	0.0882	-0.0078	0.987	1,064	-0,998	146,237	0,987
8-50	0.9330	-0.0092	0.976	0.0872	-0.0092	0.976	0,953	-0,897	96,865	0,975
8-60	0.9878	-0.0099	0.996	0.0890	-0.0099	0.996	0,998	-0,986	100,885	0,995

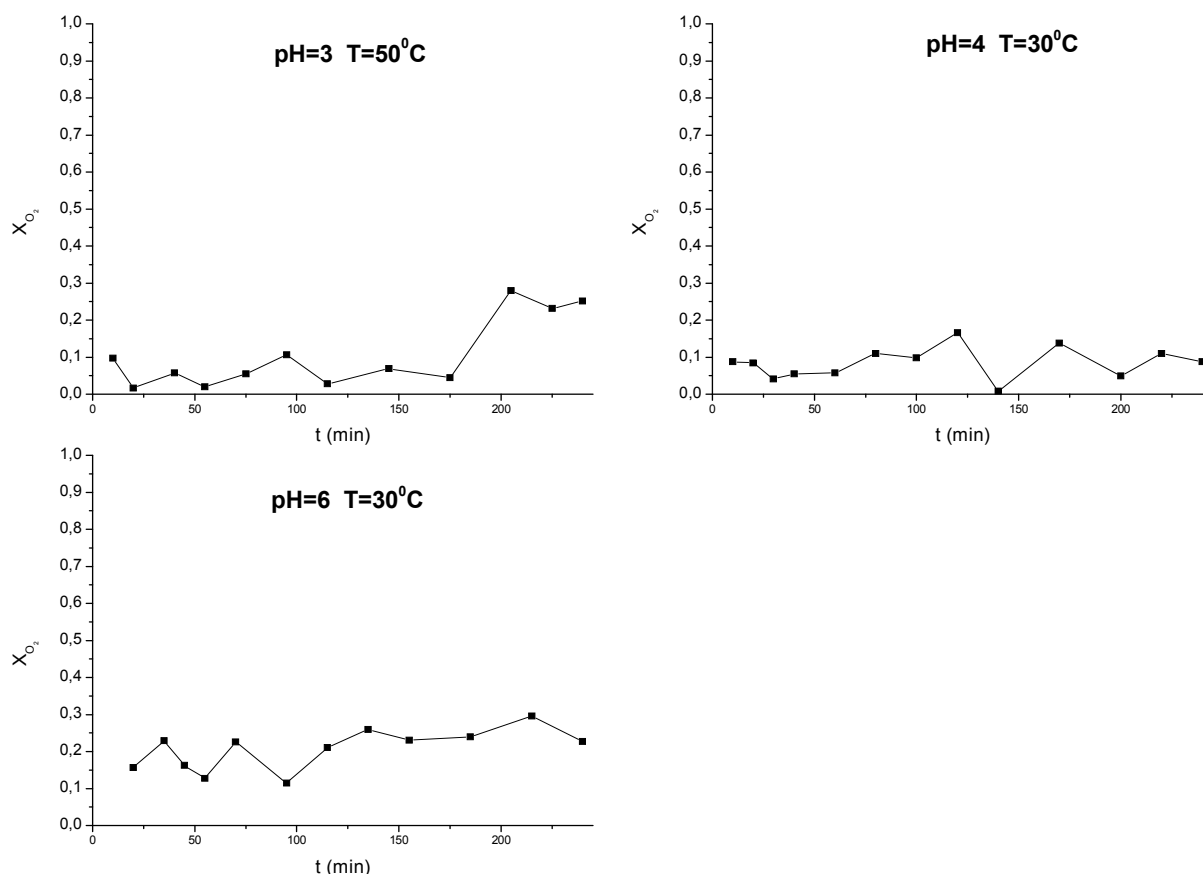
Από την μελέτη των γραφικών παραστάσεων των Σχ. 26-28 μπορούμε να εξαγάγουμε τα εξής συμπεράσματα:

Για $\text{pH} = 2$ η δράση εμφανίζει την μικρότερη δραστικότητα όπως παρουσιάζεται στα Σχ. 26-28. Από τα ίδια διαγράμματα παρατηρείται ότι υπάρχει τάση αύξησης της δραστικότητας με την αύξηση του pH .

Παρατηρείται επίσης αύξηση της δραστικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η συγκεκριμένη σχέση παρατίθεται στην παράγραφο που παρουσιάζονται τα σχετικά διαγράμματα Arrhenius.

Για $\text{pH} = 3 - 6$ παρατηρείται αύξηση του βαθμού μετατροπής του Fe^{2+} που φτάνει έως και 90% στις υψηλές θερμοκρασίες. Στο συγκεκριμένο εύρος pH εμφανίζεται ισχυρή εξάρτηση από την θερμοκρασία. Αντίθετα σε ουδέτερο και ελαφρώς αλκαλικό pH ο βαθμός μετατροπής παραμένει υψηλός (μεγαλύτερος του 70%) ανεξάρτητα από την διακύμανση της θερμοκρασίας (Σχ. 28).

Από το Σχ. 29 μπορούμε να διακρίνουμε ότι ο βαθμός μετατροπής του οξυγόνου όπως προκύπτει από την ανάλυση του αέριου δείγματος παραμένει σταθερός καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος.



Σχ.29 Αντιπροσωπευτικά γραφήματα απεικόνισης της μετατροπής X_{O_2} με τον χρόνο δειγματοληψίας.

2.2 Πιστοποίηση ισοζυγίου Οξυγόνου.

Για το έλεγχο ισχύος του ισοζυγίου ως προς το οξυγόνο έγινε σύγκριση της κατανάλωσής του που προσδιορίστηκε: (α) στοιχειομετρικά με βάση τη μέγιστη μετατροπή του δισθενούς σιδήρου, και (β) από την μετατροπή του οξυγόνου μεταξύ εισόδου και εξόδου από τον αντιδραστήρα.

Ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου από την αέρια φάση στην υγρή

Ο στιγμιαίος ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου από την αέρια φάση στην υγρή μέσω ολόκληρης της διαφασικής επιφάνειας δίνεται από τον τύπο:

$$(N_{O_2} a) = Q_g C_{in} - Q_g C_{out} = Q_g (C_{in} - C_{out}) = Q_g \Delta C \quad \frac{\text{mol } O_2}{\text{min}} \quad (68)$$

όπου: N_{O_2} ο στιγμιαίος ρυθμός απορρόφησης ανά μονάδα επιφάνειας ($\text{gmoles/cm}^2 \text{ min}$),

a η διαφασική επιφάνεια (cm^2),

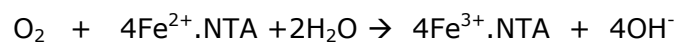
Q_g η παροχή του αερίου μίγματος (cm^3/min),

C_{in} , C_{out} η συγκέντρωση του O_2 στο αέριο στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα αντίστοιχα σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή (mol/cm^3) και

ΔC η μεταβολή της συγκέντρωσης του O_2 στην μονάδα του χρόνου.

Ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου λόγω αντίδρασης

Η αντίδραση η οποία επιτελείται στην υγρή φάση είναι :



Ο στοιχειομετρικός ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου είναι:

$$R_{O_2} = \frac{1}{4} (R_{Fe^{2+}}) = \frac{1}{4} \left(- \frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} \right) \cdot V_L \quad \frac{\text{mol } O_2}{\text{min}} \quad (69)$$

Αν δεχτούμε ότι ο ρυθμός ροής του οξυγόνου ισούται με το ρυθμό κατανάλωσης λόγω χημικής αντίδρασης γνωστής στοιχειομετρίας, τότε ισχύει :

$$Q_g \Delta C = \frac{1}{4} \left(- \frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} \right) V_L \Rightarrow$$

$$\Delta C = \frac{1}{4Q_g} \left(- \frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} \right) V_L \quad \frac{\text{mol } O_2}{\text{ml αερίου}} \quad (70)$$

Η στοιχειώδης μεταβολή της συγκέντρωσης ως προς το O_2 , ΔC , που υπολογίστηκε βάση της στοιχειομετρίας της αντίδρασης, από την εξ. (71), συγκρίθηκε με το ΔC που προκύπτει από τις αεριοχρωματογραφικές αναλύσεις οξυγόνου στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα. Ο έλεγχος του ισοζυγίου του O_2 πραγματοποιήθηκε για κάθε πείραμα. Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VIII παρουσιάζονται ενδεικτικά οι τιμές του ΔC όπως αυτό υπολογίστηκε

αφενός με βάση την συγκέντρωση του Fe^{2+} και την στοιχειομετρία και αφετέρου από τον αεριοχρωματογραφικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης του O_2 , για διάφορες χρονικές στιγμές των πειραμάτων (όπου υπάρχουν). Η ανάλυση δείχνει ότι το O_2 που καταναλώνεται με βάση τις αεριοχρωματογραφικές αναλύσεις, σε όλα ανεξαιρέτως τα πειράματα, είναι μεγαλύτερη από αυτό που στοιχειομετρικά απαιτείται. Η διαπίστωση αυτή συμφωνεί με την βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα στην εργασία των Wubs & Beenackers (1993) όπου μελετάται η οξειδωση με οξυγόνο χηλικών αλάτων του δισθενούς σιδήρου με EDTA παρατηρήθηκε το ίδιο φαινόμενο. Παρόμοια παρατήρηση έκαναν και οι Denmink & Beenackers (1997) όπου μελέτησαν την οξειδωση με οξυγόνο χηλικών αλάτων του δισθενούς σιδήρου με NTA. Μάλιστα, για να εκφράσουν ποιοτικά αυτή την αυξημένη κατανάλωση του οξυγόνου σε σχέση με τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη, θεώρησαν ότι ο στοιχειομετρικός συντελεστής του Fe^{2+} .NTA στην αντίδραση οξειδωσης τους δεν ήταν $z=4$ αλλά ένας εικονικός συντελεστής μικρότερος του $z=4$ και συγκεκριμένα $z=3 - 4$.

Όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία [Wubs & Beenackers (1993)], [Denmink & Beenackers (1997)], η περίσσεια του οξυγόνου πέραν της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας, αποδίδεται στην κατανάλωση του οξυγόνου σε ανταγωνιστικές αντιδράσεις οξειδωσης των οργανικών μορίων π.χ. NTA, EDTA, HEDTA.

2.3 Υπολογισμός του χρόνου παραμονής, τ , του υγρού στον αντιδραστήρα

Αρχικά υπολογίσθηκε ο χρόνος έκθεσης του υγρού, τ , χρησιμοποιώντας την εξ. (53). Ο χρόνος παραμονής τ είναι συνάρτηση των υδροδυναμικών ιδιοτήτων του υγρού των οποίων οι τιμές μεταβάλλονται με την θερμοκρασία. Τιμές των υδροδυναμικών ιδιοτήτων του ρευστού, για όλες τις θερμοκρασίες λειτουργίας παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VI. Ο χρόνος παραμονής απαιτείται για τον υπολογισμό του συντελεστή μεταφοράς μάζας του υδροθείου με φυσική απορρόφησης k_L^0 , από την εξ. (26). Οι προσδιοριζόμενες τιμές του χρόνου παραμονής, τ , και του συντελεστή μεταφοράς μάζας k_L^0 , δίνονται στον πίνακα 16.

Πίνακας 16. Τιμές συντελεστών μεταφοράς μάζας για φυσική απορρόφηση, χρόνων παραμονής υγρού στον αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος και συγκεντρώσεων O_2 στην διεπιφάνεια αερίου / υγρού.

T °C	K_L^0 (cm/s)	τ (s)	$C_{O_2}^i$ (mol/cm ³)
30	6,57	0,759	1,55
40	7,53	0,715	1,37
50	8,55	0,677	1,24
60	9,80	0,638	1,16

Πίνακας 17: Έλεγχος Ισοζυγίου ως προς την κατανάλωση του O₂

T = 30 °C - pH = 3.0			T = 40 °C - pH = 4.0			T = 50 °C - pH = 5.0			T = 60 °C - pH = 6.0		
t (min)	ΔC _{στ}	ΔC _{GC}	t (min)	ΔC _{στ}	ΔC _{GC}	t (min)	ΔC _{στ}	ΔC _{GC}	t (min)	ΔC _{στ}	ΔC _{GC}
5	0,1607	-----	5	0,2145	-----	10	0,3506	-----	5	0,3444	0,4640
10	0,1578	0,00318	15	0,2032	0,2633	15	0,3360	-----	10	0,3271	0,2040
15	0,1550	0,31301	25	0,1925	0,3173	25	0,3086	-----	20	0,2951	1,2820
25	0,1495	0,42643	35	0,1824	0,4729	35	0,2834	0,1283	30	0,2662	1,2640
35	0,1442	0,25645	45	0,1728	0,1900	45	0,2603	0,1800	40	0,2401	0,6120
45	0,1391	0,46841	60	0,1593	-----	55	0,2391	0,1534	50	0,2166	0,4130
55	0,1342	0,17686	80	0,1430	0,3336	70	0,2105	0,3606	60	0,1954	0,4850
65	0,1295	0,17089	100	0,1284	0,0625	85	0,1853	0,2435	80	0,1590	0,3390
75	0,1249	0,20109	120	0,1152	0,3199	105	0,1563	0,3145	100	0,1294	0,2290
95	0,1162	-----	140	0,1034	-----	125	0,1319	0,4336	120	0,1053	0,0630
115	0,1082	-----	160	0,0929	0,0090	145	0,1113	0,1486	140	0,0857	-----
135	0,1006	0,20516	180	0,0834	0,1060	165	0,0939	-----	160	0,0698	-----
155	0,0936	0,22304	200	0,0748	0,0897	185	0,0792	-----	180	0,0568	-----
175	0,0871	0,10109	220	0,0672	0,3043	205	0,0668	-----	200	0,0462	-----
195	0,0811	0,06955	240	0,0603	0,3931	225	0,0564	-----	220	0,0376	0,0060
215	0,0755	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	240	0,0306	0,0450
240	0,0690	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	1,4966	2,61516		1,5152	2,8616		1,3390	1,9625		2,3468	5,4060
	Z _{φαιν} =	2,3		Z _{φαιν} =	2,1		Z _{φαιν} =	2,7		Z _{φαιν} =	1,7

Το ΔC_{στ} (μmole / ml αερ.) αναφέρεται στην στοιχειομετρική κατανάλωση του O₂ ενώ το ΔC_{GC} (μmole / ml αερ.) στην ανάλυση με τον αεριοχρωματογράφο. Ο φαινόμενος στοιχειομετρικός συντελεστής Z_{φαιν} υπολογίζεται από τη σχέση Z_{φαιν} = Z_{αντ} (Σ ΔC_{στ}/Σ ΔC_{GC}) Τα κενά σημεία στον πίνακα αντιστοιχούν σε αρνητικές μεταβολές οι οποίες και απορρίφθηκαν.

2.4 Υπολογισμός του ειδικού ρυθμού απορρόφησης υδροθείου

Από τις πειραματικές καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου, $C_{Fe^{2+}}$, με τον χρόνο του πειράματος (εκθετικές συναρτήσεις της μορφής $a \cdot \exp(bt)$) υπολογίστηκε ο ρυθμός κατανάλωσής του ως εξής:

$$C_{Fe^{2+}}(t) = a \cdot \exp(-bt)$$

$$-\frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt} = -V_L \cdot \frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = -(-a \cdot b \cdot \exp(-bt)) \cdot V_L \quad \left(\frac{\text{moles } O_2}{\text{min}} \right) \quad (71)$$

Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι:

$$N_{O_2} = -\frac{1}{A} \frac{dn_{O_2}}{dt} = -\frac{1}{4A} \frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt} = \frac{1}{A} \frac{V_L \cdot a \cdot b \cdot e^{-bt}}{4} \quad \left(\frac{\text{moles } O_2}{\text{cm}^2 \text{s}} \right) \quad (72)$$

Όπου A η διαφανική επιφάνεια που υπολογίζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της στήλης (cm^2).

2.5 Εύρεση του Παράγοντα Ενίσχυσης E_{exp} και \bar{E}

Υπολογίζονται οι τιμές του παράγοντα ενίσχυσης E_{exp} με την βοήθεια της εξ.(40) χρησιμοποιώντας το ρυθμό απορρόφησης οξυγόνου για κάθε χρονική στιγμή του πειράματος οξειδωσης. Οι τιμές για την συγκέντρωση του οξυγόνου στην διεπιφάνεια αερίου - υγρού $C_{O_2}^i$ υπολογίστηκαν από το νόμο του Henry (εξ.(55)) και παρατίθενται στον πίνακα 16. Τιμές για τις φυσικές παραμέτρους μεταφοράς μάζας (συντελεστές διάχυσης, σταθερά του Henry) δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VI. Ο μέσος παράγοντας ενίσχυσης προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας την καμπύλη $E_{exp} = f(t)$ για συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής του σιδήρου, κοινό σε όλα τα πειράματα και ίσο με 0,60, από την εξ. (64). Ενδεικτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 18 και αναλυτικότερα, για όλα τα πειράματα, στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VIII.

2.6 Υπολογισμός της ειδικής ταχύτητας της αντίδρασης k_{1-2} .

Η εγγενής ειδική ταχύτητα k_{1-2} εμπεριέχεται στην συσχέτιση Hatta (εξ.(22)). Ο αριθμός Hatta συσχετίζεται με τον παράγοντα ενίσχυσης E_{th} για πεπερασμένης ταχύτητας αντίδραση, και τον παράγοντα ενίσχυσης E_{∞} για ταχύτατη χημική αντίδραση που υπολογίστηκε από την εξ. (39).

Η ειδική ταχύτητα της δράσης υπολογίστηκε με την μέθοδο Newton για μη γραμμικά συστήματα και με την απαίτηση οι θεωρητικές τιμές του παράγοντα ενίσχυσης που προκύπτουν από την εξ. (45), E_{th} , να συγκλίνουν κατά το δυνατόν στις πειρατικές τιμές, E_{exp} . Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-VIII.

Πίνακας 18. Πειραματικές τιμές του παράγοντα ενίσχυσης E, καθώς και υπολογισμός του μέσου παράγοντα ενίσχυσης μέχρι μετατροπή του δισθενούς σιδήρου κατά 60%.

ρΗ	T (°C)	E	\bar{E} έως $X_{Fe^{2+}} = 0,60$	ρΗ	Ta (°C)	E	\bar{E} έως $X_{Fe^{2+}} = 0,60$
2	30	2,23-1,84	2,03	5	50	22,17-2,86	13.9
	40	2,41-1,94	2,17		60	22,12-1,70	16.4
	50	2,64-2,08	2,35	6	30	8.29-3.67	5,89
	60	3,35-2,45	2,88		40	13.71-3.84	9.58
3	30	9,79-4,13	6,57		50	31.47-1.64	18.2
	40	11,03-3,93	7,34		60	19.77-1.67	12.7
	50	10,07-3,5	7,24	7	30	15.01-3.31	9,24
	60	11,17-3,21	7,95		40	19.99-3.07	13.5
4	30	9.32-3,83	6.38		50	22.95-2.52	15.1
	40	9,69-3,54	7.07		60	23.54-2.24	17.8
	50	17,08-3,68	11.8	8	30	12.25-3.69	8,63
	60	15,49-2,44	10.3		40	22.92-3.05	14.5
5	30	7,13-3,56	5,49		50	22.97-2.59	15.3
	40	16,26-3,58	10.5		60	23.97-2.23	15.9

2.7 Έλεγχος της Τάξης της Αντίδρασης.

Συμφώνα με την βιβλιογραφία [Demmink & Beenackers (1997)], [Wubs & Beenackers (1993)] για αντιδράσεις οξειδωσης χηλικών αλάτων του Fe^{2+} με το οξυγόνο έχει αναφερθεί εξάρτηση του ρυθμού της δράσης, ως προς την συγκέντρωση του χηλικού άλατος, πρώτης και δεύτερης τάξης (βλ Πίν. 2). Οι υπολογισμοί με κινητικό πρότυπο πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του οξυγόνου και δεύτερης τάξης ως προς την συγκέντρωση του Fe^{2+} έδειξαν αρκετά καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο θεωρητικό πρότυπο της διείσδυσης (penetration theory) που χρησιμοποιήθηκε. Ωστόσο αντίστοιχοι υπολογισμοί έγιναν και για την περίπτωση όπου η αντίδραση οξειδωσης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς καθένα από τα αντιδρώντα. Η προσαρμογή η οποία επετεύχθη στην περίπτωση αυτή δεν ήταν ικανοποιητική. Στην περίπτωση αυτή οι Παράγοντες Ενίσχυσης υπολογίστηκαν με βάση την εξ. (42). Στο Σχ. 30 δίνονται αντιπροσωπευτικά διαγράμματα σύγκλισης των θεωρητικών τιμών του παράγοντα ενίσχυσης E_{th} που υπολογίστηκαν για κινητική πρώτης τάξης ως προς κάθε αντιδρών και για κινητική πρώτης και δεύτερης τάξης ως προς το O_2 και τον Fe^{2+} αντίστοιχα, με τις πειραματικές τιμές του παράγοντα ενίσχυσης. Τα αντίστοιχα διαγράμματα για όλα τα πειράματα παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ- VIII. Αξιοσημείωτο είναι ότι για πολύ όξινο διάλυμα με $pH = 2$ και σε χαμηλή θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο Σχ. VIII-5 στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ- VIII, δεν έχουμε ικανοποιητική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων τόσο για πρώτη τάξης αντίδραση ως προς κάθε αντιδρών όσο και για κινητική πρώτης και δεύτερης τάξης ως προς το O_2 και τον Fe^{2+} αντίστοιχα. Η

διαπίστωση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σε αυτές τις συνθήκες το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε δεν δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα.

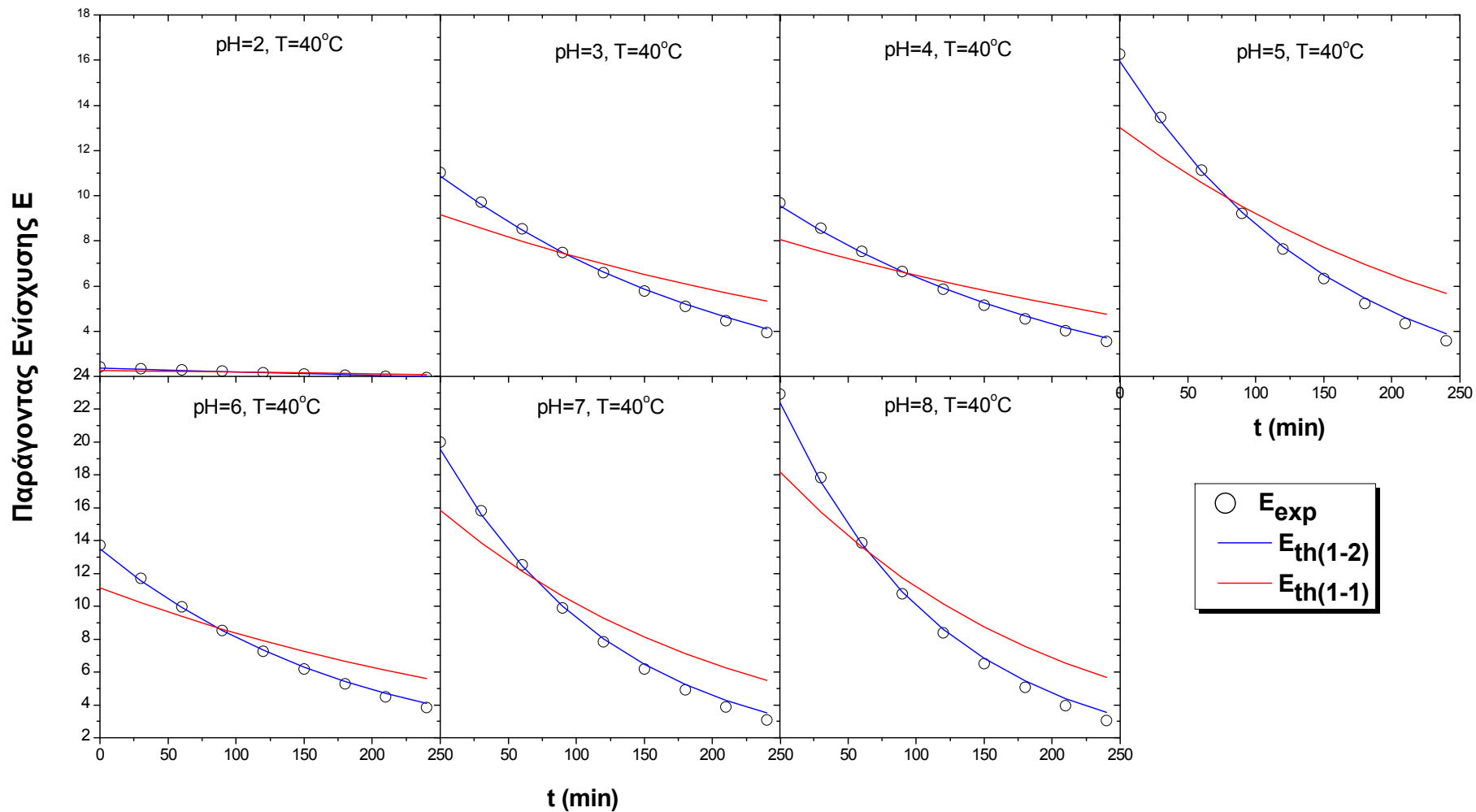
Όσον αφορά την εξάρτηση της δράσης από την συγκέντρωση του οξυγόνου είναι κοινά παραδεκτό ότι είναι πρώτης τάξης, (βλ. Πίν. 2).

2.8 Διαγράμματα Arrhenius.

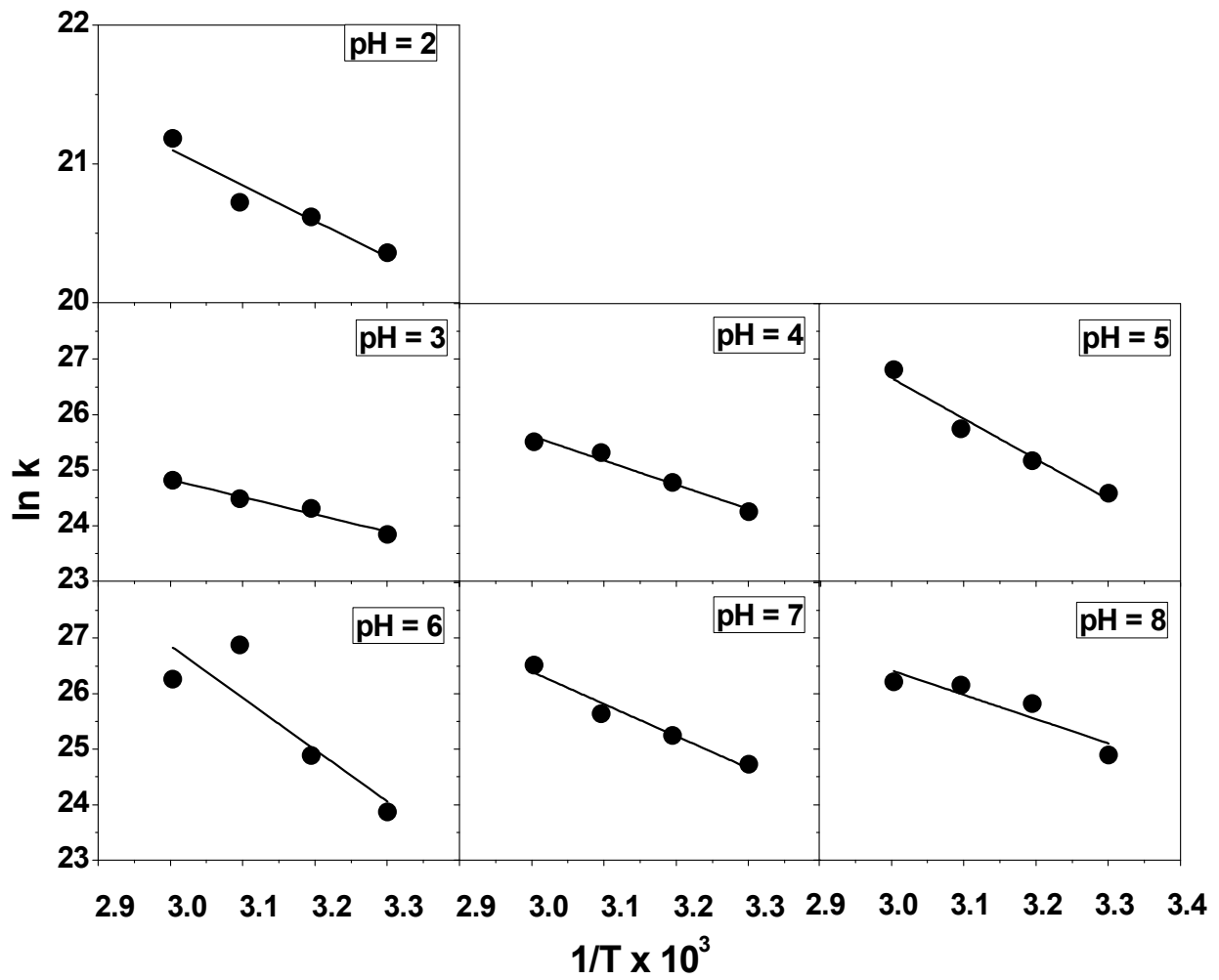
Για την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης οι τιμές του εγγενούς ρυθμού k_{1-2} για διαφορετικό pH διαλύματος, προσαρμόστηκαν στην εξίσωση Arrhenius, εξ (65), (66):

Στο Σχ. 31 εμφανίζονται τα διαγράμματα Arrhenius, για την διεργασία της αναγέννησης του τρισθενούς σιδήρου.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης E_a που υπολογίστηκαν από τις κλίσεις των ευθειών και ο παράγοντας συχνότητας $K_{1-2}^{(0)}$ που υπολογίστηκε από την αποτέμνουσα των γραφημάτων, παρουσιάζονται στον πίνακα 16.



Σχ. 30 Παράγοντας Ενίσχυσης για κινητική πρώτης - πρώτης τάξης, και πρώτης - δεύτερης σε σύγκριση με τις Πειραματικές τιμές του Παράγοντα Ενίσχυσης E_{exp} .



Σχ. 31 Διαγράμματα Arrhenius για την διεργασία της οξειδωσης διαλύματος Fe^{2+} (NTA) με οξυγόνο σε προσδιορισμένο pH.

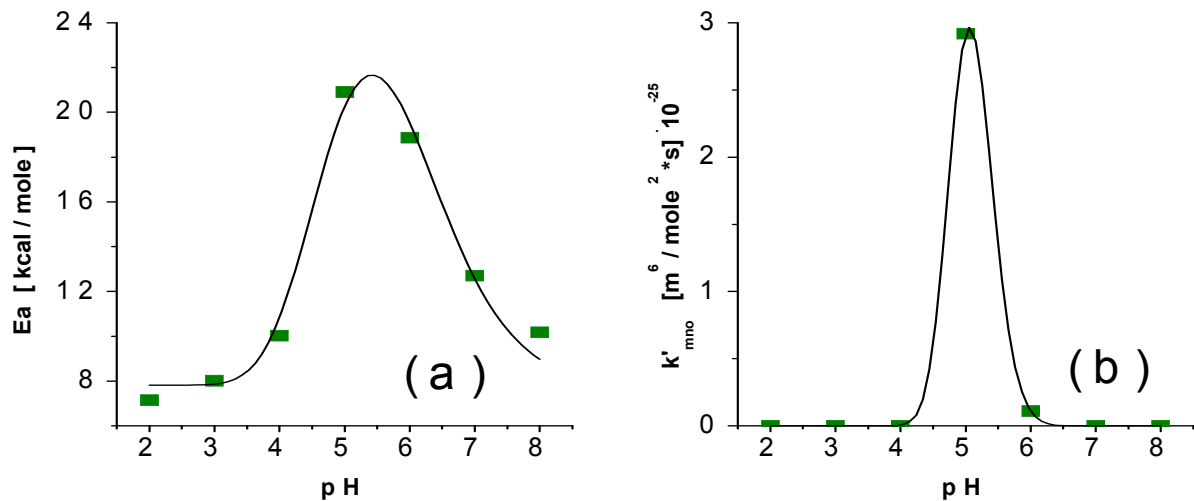
Πίνακας 19. Ενέργεια Ενεργοποίησης και Παράγοντας Συχνότητας

	k	T (°C)	1/T (K)	lnk	E _a (kcal/mol)	K _{mno} (m ⁶ /mol ² *s)
pH=2	7,946E+08	30	0,00330	20,49335	7,145	1,0854E+14
	1,093E+09	40	0,00320	20,81220		
	1,406E+09	50	0,00310	21,06424		
	2,413E+09	60	0,00300	21,60430		
pH=3	1,953E+10	30	0,00330	23,69510	8,017	1,2171E+16
	3,326E+10	40	0,00319	24,22762		
	4,150E+10	50	0,00310	24,44887		
	6,894E+10	60	0,00300	24,95645		
pH=4	3,953E+10	30	0,00330	24,40030	10,031	5,7831E+17
	3,860E+10	40	0,00319	24,37664		
	1,087E+11	50	0,00310	25,41143		
	1,501E+11	60	0,00300	25,73425		
pH=5	1,592E+10	30	0,00330	23,49056	20,909	2,9513E+25
	1,113E+11	40	0,00319	25,43587		
	2,400E+11	50	0,00310	26,20382		
	3,892E+11	60	0,00300	26,68744		
pH=6	2,326E+10	30	0,00330	23,86998	18,864	1,0836E+24
	7,019E+10	40	0,00319	24,97453		
	2,622E+11	50	0,00310	26,29236		
	3,412E+11	60	0,00300	26,55570		
pH=7	8,367E+10	30	0,00330	25,15009	12,702	1,3084E+20
	2,051E+11	40	0,00319	26,04682		
	2,965E+11	50	0,00310	26,41525		
	6,119E+11	60	0,00300	27,13982		
pH=8	6,472E+10	30	0,00330	24,89334	10,179	2,2149E+18
	2,601E+11	40	0,00319	26,28444		
	3,355E+11	50	0,00310	26,53902		
	3,143E+11	60	0,00300	26,47362		

Στο Σχ.32(a) παρουσιάζονται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που προέκυψαν για κάθε pH συναρτήσεως του pH, ενώ η συνεχής καμπύλη είναι η βέλτιστη προσαρμογή της συνάρτησης LogNormal. Επίσης στο Σχ. 32(b) παρουσιάζονται οι τιμές του παράγοντα συχνότητας συναρτήσεως του pH. Και πάλι η συνεχής καμπύλη είναι η βέλτιστη προσαρμογή της συνάρτησης LogNormal στις τιμές του K_{mno}. Στον πίνακα 20 παρουσιάζεται η συνάρτηση LogNormal καθώς και οι συντελεστές για τις δύο περιπτώσεις. Η εξίσωση του

ρυθμού απορρόφησης του O₂ υπολογίστηκε με τα k_{mno} και E_a συναρτήσεσι του pH σύμφωνα με τις τιμές του Πίν. 16.

$$R_{\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}} = k'_{\text{mno}}(\text{pH}) \cdot 10^{25} \cdot \exp\left(\frac{E_a(\text{pH})}{R \cdot T}\right) \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \quad (73)$$



Σχήμα 32. Διαγράμματα ενέργειας ενεργοποίησης συνάρτηση του pH και διαγράμματα παράγοντα συχνότητας συνάρτηση του pH ($k_{\text{mno}}=10^{25}k'_{\text{mno}}$).

Πίνακας 20. Συνάρτηση LogNormal και συντελεστές αυτής.

LogNormal : $y = y_0 + A \cdot \exp\left(-\ln^2(x/x_c)/2w^2\right)$				
	y_0	x_c	w	A
(a) $y=E_a, x=\text{pH}$	7,81776	5,42274	0,17453	13,851
(b) $y=k'_{\text{mno}}, x=\text{pH}$	-0,00083	5,06272	0,06618	2,9668

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

1. Εκλεκτική οξειδωση υδροθείου σε στοιχειακό θείο.

Η βραχυχρόνια αντίδραση (~30 min) μεταξύ H_2S , σε μίγμα $H_2S + N_2$, και $Fe^{3+}\cdot NTA$ αρχικής συγκέντρωσης $C_{Fe^{3+}\cdot NTA} = 0,1M$, $pH=3-6$, $T= 30-60^{\circ}C$ που εκτελέστηκε σε αντιδραστήρα διαβρεχόμενου τοιχώματος, ημι διαλείποντος έργου (διαλείποντος ως προς την υγρή φάση και συνεχούς ως προς την αέρια) με ανακυκλοφορία υγρού και για διαφορετική λειτουργία αντιδραστήρα, κατέληξε σε κινητική που αντανακλά τα εγγενή φαινόμενα, καθ'όσο δεν επηρεάζεται:

- από την παρουσία προϊόντος θείου και πιθανών παραπροϊόντων, θειούχων ή μη,
- από φαινόμενα διάσπασης συμπλόκου ή αποικοδόμησης μέσω συμπλοκοποίησης.

Υπό αυτές τις προϋποθέσεις η τάξη της κινητικής της ομογενούς αντίδρασης είναι 1^{ns} τάξης ως προς την συγκέντρωση του υδροθείου και μηδενικής ως προς την συγκέντρωση του συμπλόκου. Η μέση τιμή ενέργειας ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με περίπου $E_a=19$ kcal/mol, που υποδηλώνει χημικό έλεγχο της συνολικής δράσης απορρόφησης αερίου από υγρό με χημική αντίδραση. Επίσης προσδιορίστηκε η εξάρτηση του παράγοντα συχνότητας, στη σχέση Arrhenius, από το pH, ως γραμμική συνάρτηση. Ο παράγοντας αντίδρασης (ενίσχυσης) κυμάνθηκε από 2,7 - 20, από $pH= 3$ και $T= 30^{\circ}C$ ως $pH=6$ και $T=60^{\circ}C$, με αυξητική τάση τόσο με την αύξηση του pH αλλά και με την αύξηση της θερμοκρασίας σε κάθε pH.

Η κινητική περιορίζεται σε μέτριο βαθμό μετατροπής του συμπλόκου και δεν αντανακλά τις επιδράσεις από την παρουσία θείου και παραπροϊόντων (π.χ. άλλες θειούχες ενώσεις ή μόρια προερχόμενα από αποικοδόμηση του μέσου συμπλοκοποίησης). Παρά ταύτα μπορεί να χρησιμεύσει ως ένα άνω όριο ρυθμού οξειδωσης υδροθείου στις προδιαγεγραμμένες συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας.

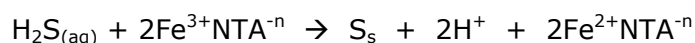
2. Εκλεκτική οξειδωση υδροθείου σε στοιχειακό θείο μεγάλης διάρκειας.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υδατικό διάλυμα $Fe^{3+}\cdot NTA$ διάρκειας έως τεσσάρων ωρών έκαστο, με σύσταση αερίου και συγκέντρωση συμπλόκου ίδια με εκείνη των βραχυχρόνιων πειραμάτων, αλλά σε $pH=2-8$ και θερμοκρασία $T= 30-60^{\circ}C$ στο ίδιο σύστημα αντιδραστήρα, με ανακυκλοφορία υγρού. Τα πειράματα αυτά ανέδειξαν τη μη γραμμική (εκθετική) πτώση της συγκέντρωσης του τρισθενούς σιδήρου που συνεπάγεται κινητική 1^{ns} τάξης ως προς το υδροθείο και 2^{ns} ως προς το χηλικό σίδηρο (συνολική τάξη: 1-2). Η παρατήρηση αυτή δεν εναρμονίζεται με τις αναφερόμενες στη βιβλιογραφία τιμές 1^{ns} τάξης ως προς κάθε συστατικό.

Η πειραματική συσχέτιση που προέκυψε από την ανάλυση των αποτελεσμάτων με το πρότυπο της διείσδυσης (Penetration Model) περιλαμβάνουν την εξάρτηση του παράγοντα

συχνότητας και της ενέργειας ενεργοποίησης από το pH (δηλαδή στοιχεία τεχνικής παρά εγγενούς κινητικής) που έχουν την μορφή κανονικής κατανομής. Επισημαίνεται ότι η ανάλυση των αποτελεσμάτων στηρίχθηκε στην παραδοχή και τη διαπίστωση διαφορικής λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Από υπολογισμούς του παραγομένου θείου, είτε από την μετατροπή του Fe^{3+} (υπολογιζόμενο στοιχειομετρικό θείο ~ 1 g / πείραμα), είτε από την μετατροπή του υδροθείου σε θείο ή άλλες θειούχες ενώσεις (υπολογιζόμενο θείο περίπου 2 g / πείραμα), εκτιμήθηκε ένας μέσος φαινόμενος στοιχειομετρικός συντελεστής που συγκλίνει στην μονάδα, $Z_{\text{φαιν}}=1$, έναντι του προβλεπόμενου από την αντίδραση $Z=2$:



Ο σταθμικός προσδιορισμός των ολικών στερεών ανά πείραμα (μετά από διήθηση, ξήρανση, ζύγιση) έδειξε ότι σε pH 2-4 η παραγόμενη μάζα στερεών κυμαίνεται από 4-16 g, ενώ αυτή για pH 7-8 από 2-5 g. Αντιθέτως για pH 5-6 η μάζα των ολικών στερεών ταυτίζεται με το στοιχειομετρικό θείο, δηλαδή ~ 1 g. Γενικά διαπιστώθηκε η διάταξη $S_{\text{στοιχ}} < S_{H_2S} < "S"_{\text{σταθμικό}}$. Τα αποτελέσματα είναι ενδεικτικά και χρήσιμα αλλά απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση των σχετικών φαινομένων.

Όσον αφορά τα φαινόμενα μεταφοράς του υδροθείου υπολογίζεται ο μέσος παράγοντας ενίσχυσης σε διάφορες συνθήκες χρησιμοποιώντας το πρότυπο διεύθυνσης. Ο παράγοντας αυτός κυμάνθηκε με αυξητική τάση από $E=3,2$ (pH=3 και $T=30^{\circ}C$) σε $E=46$ (pH=7 και $T=60^{\circ}C$). Από τις τιμές αυτές συμπεραίνεται ότι η αντίδραση είναι πεπερασμένης ταχύτητας με αρκετά ενισχυμένη τη μεταφορά μάζας.

Από τις ενέργειες ενεργοποίησης που κυμάνθηκαν στα όρια $E_a= 8-16,6$ kcal/mol και παρουσιάζει μέγιστο σε pH=5-6 συμπεραίνουμε ότι η χημική αντίδραση ελέγχει τη διαδοχή των φαινομένων διάχυσης / αντίδρασης σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό και σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα.

3. Αναγέννηση οξειδωτικού.

Η οξείδωση της ανηγμένης μορφής $Fe^{2+} \cdot NTA \xrightarrow{O_2} Fe^{3+} \cdot NTA$ πραγματοποιείται σε πειραματική διάταξη όμοια με εκείνη της οξείδωσης υδροθείου. Χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μίγμα O_2/Ar 20 / 80 v/v ($C_{O_2}^0=81,8 \cdot 10^{-7}$ M) και υδατικό διάλυμα $Fe^{2+} \cdot NTA$ αρχικής συγκέντρωσης 0,1M. Από την ανάλυση των μετρήσεων με το μαθηματικό πρότυπο της διεύθυνσης, αναπτύχθηκε κινητικό πρότυπο μετατροπής του δισθενούς σιδήρου 1^{ns} τάξης ως προς το οξυγόνο και 2^{ns} ως προς τον σίδηρο, σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Από τη στοιχειομετρική μεταβολή του οξυγόνου ΔC_{O_2} που υπολογίζεται με βάση τη στοιχειομετρική μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου αλλά και του $\Delta C_{O_2}^{GC}$ από

μετρήσεις μετατροπής του οξυγόνου εκτιμήθηκε ο φαινόμενος στοιχειομετρικός συντελεστής ~ 2 , μικρότερος του πραγματικού 4, που φανερώνει την έκταση της κατανάλωσης του οξυγόνου σε παράπλευρες δράσεις. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται για τη συγκεκριμένη δράση φαινόμενη στοιχειομετρία περίπου 3.

Ο παράγοντας ενίσχυσης της αντίδρασης κυμάνθηκε από $E=2$ ($pH=3$ και $T=30^{\circ}C$) σε $E=24$ ($pH=7$ και $T=60^{\circ}C$) που σημαίνει ότι η χημική αντίδραση ενισχύει σημαντικά τη μεταφορά μάζας του αερίου στο υγρό. Οι ενέργειες ενεργοποίησης για την αντίδραση κυμάνθηκαν στα όρια $E_a=7-19$ kcal/mol και παρουσιάζουν μέγιστο στο $pH=5$. οι τιμές της E_a υποδεικνύουν ότι η χημική αντίδραση είναι το βήμα που ελέγχει το συνολικό ρυθμό της δράσης.

4. Προτάσεις.

Η παρούσα διερεύνηση μπορεί να επεκταθεί προς διάφορους και σημαντικούς ερευνητικούς τομείς. Ενδεικτικά, μερικοί από αυτούς είναι:

- Μελέτη φαινομένων αποικοδόμησης του συμπλοκοποιητή σχηματισμού του χηλικού άλατος σε δύο κύριους άξονες: (1) την επέκταση της διάρκειας ζωής του συμπλοκοποιητικού μέσου με τη χρήση αντιδραστηρίων καθαρισμού (scavengers) και (2) με την αναζήτηση και ανάπτυξη βελτιωμένων (σταθερότερων) μέσων συμπλοκοποίησης.
- Μελέτη των κινητικών των δράσεων οξειδωσης του υδροθείου σε στοιχειακό θείο και αναγέννησης του οξειδωτικού σε πολλούς διαδοχικούς κύκλους ($H_2S \rightarrow S$, διαχωρισμός θείου, επανα-οξειδωση του οξειδωτικού μέσου), σε ευρεία όρια μεταβολής του pH καθώς επίσης και ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των παραγομένων στερεών (θειούχων και μη)
- Διερεύνηση των συνθηκών λειτουργίας για εκλεκτική μετατροπή του υδροθείου σε θείο.
- Κατεργασία μίγματος αερίων (αδρανών + υδρόθειο) σε αυξημένο ποσοστό, δηλ υδρόθειο $>3\%v/v$, ώστε η μέθοδος να καταστεί περισσότερο ανταγωνιστική σε σύγκριση με την ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος διαχωρισμού αμίνης – Claus
- Την ανταγωνιστική απορρόφηση υδροθείου παρουσία και άλλων αναγωγικών αερίων, όπως CO .

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

A	Παράγοντας συχνότητας
C_{Ab}	Συγκέντρωση του αερίου συστατικού A στον κύριο όγκο του υγρού (mol/cm^3).
C_B^0	Συγκέντρωση του υγρού αντιδρώντος B στον κύριο όγκο του υγρού (mol/cm^3).
C^i	Συγκέντρωση αερίου στη διεπιφάνεια (mol/cm^3).
C_{in}	Συγκέντρωση του O_2 στο αέριο μίγμα εισόδου του αντιδραστήρα (mol/cm^3).
C_{out}	Συγκέντρωση του O_2 στο αέριο μίγμα εξόδου του αντιδραστήρα (mol/cm^3).
D_A	Συντελεστής διάχυσης του αερίου αντιδρώντος A στο υγρό (cm^2/s).
d_c	Διάμετρος στήλης (cm).
d_{eq}	Ισοδύναμη διάμετρος αγωγού δακτυλιοειδούς διατομής (cm).
D_B	Συντελεστής διάχυσης του υγρού αντιδρώντος B στο υγρό (cm^2/s).
g	Επιτάχυνση βαρύτητας (cm/s^2).
h	Ύψος στήλης αντιδραστήρα (cm)
H_a	Αριθμός Hatta
H_e	Συντελεστής κατανομής Henry ($\text{atm}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}$)
k_1	Εγγενής ειδική ταχύτητα για αντίδραση πρώτης τάξης (s^{-1})
k_{11}	Εγγενής ειδική ταχύτητα για αντίδραση δεύτερης τάξης ,πρώτης ως προς κάθε ένα απο τα αντιδρώντα ($\text{cm}^3 /(\text{mol s})$)
k_{12}	Εγγενής ειδική ταχύτητα για αντίδραση τρίτης τάξης ,πρώτης και δεύτερης τάξης ως προς τα αντιδρώντα A και B αντίστοιχα ($\text{cm}^6 /\text{mol}^2 \text{s}$)
k_L^o	Συντελεστής μεταφοράς μάζας με φυσική απορρόφησης (cm/s)
k_{mn}	Εγγενής ειδική ταχύτητα για αντίδραση m και n τάξης αντίστοιχα ως προς τα αντιδρώντα συστατικά A και B.
N_A	Ειδικός ρυθμός απορρόφησης του αερίου συστατικού A ($\text{mol}/\text{s}\cdot\text{cm}^2$)
n_B	Ιξώδες διαλύτη (cP).
P	Ολική πίεση (atm).
P_i	Μερική πίεση του αερίου συστατικού στο αέριο μίγμα .
Q	ποσότητα του αερίου που απορροφάται ανά μονάδα επιφάνειας (mol/cm^2).
Q_g	Ογκομετρική παροχή αερίου (cm^3/s).
Q_L	Ογκομετρική παροχή υγρού (cm^3/s).
r	Ακτίνα διαβρεχόμενου τοιχώματος (cm).
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων = $82.05 (\text{atm}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{K})$.
Re	Αριθμός Reynolds
R_i	Ρυθμός απώλειας συστατικού i λόγω χημικής αντίδρασης ανά μονάδα όγκου του υγρού. ($\text{mol}/\text{s}\cdot\text{cm}^3$)
s	Κλασματικός ρυθμός επιφανειακής αντικατάστασης (s^{-1})
T	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$, K)

t	Χρόνος (s)
u	Ταχύτητα ροής (cm/s)
u_{av}	Μέση γραμμική ταχύτητα του υγρού (cm/s)
u_s	Επιφανειακή γραμμική ταχύτητα (cm/s)
V_A	Μολαρικός όγκος του διαλυμένου σώματος στο κανονικό σημείο βρασμού cm^3/mol
x	Απόσταση κατά μήκος της στήλης (cm)
y	Απόσταση από τη διεπιφάνεια (cm)
γ	Απόσταση κατά τη διεύθυνση της διάχυσης (cm)
γ_0	Πάχος υγρού οριακού στρώματος (cm)
a	Ειδική διαφασική επιφάνεια u (cm^2/cm^3)
A	Διαφασική επιφάνεια (cm^2)
Γ	Ρυθμός διαβροχής υγρού ($Kg/s*cm$)
δ	Πάχος οριακού στρώματος
E	Παράγοντας Ενίσχυσης για αντίδραση πεπερασμένης ταχύτητας
E_{exp}	Πειραματική τιμή του Παράγοντα Ενίσχυσης.
E_{th}	Τιμή του Παράγοντα Ενίσχυσης που προσδιορίζεται από την θεωρία.
μ	Ιξώδες υγρού ($g/cm s$)
MB	Μοριακό βάρος διαλύτη
ρ_l	Πυκνότητα υγρού (g/cm^3)
τ	Χρόνος έκθεσης των ρευστών στη στήλη του αντιδραστήρα (s)
ϕ	Παράγοντας συσχέτισης για το διαλύτη όπως δίνεται από τη σχ. 54.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ammann, M., Rössler, E., Streckowski, R., George Ch., (2005), Nitrogen Dioxide Multiphase Chemistry: Uptake Kinetics on Aqueous Solutions Containing Phenolic Compounds, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2513.
- Wieckowska J., Catalytic and adsorptive desulfurization of gases, *Catalysis Today*, 24, 405, (1995)
- Androutopoulos, G., Hatzilyberis, K., Pitsinis, N., Salmas, C., (1998), Investigation of Design Parameter for Greek Lignite Allothermal Gasification and H₂S Separation Processes,
- Anonymous, "Steamflood Expansion Includes Liquid Redox Process", *OiI and Gas Journal*, Jan. 29, (1996).
- Asai S., Konishi Y, Yadu T., "Kinetics of Absorption of Hydrogen Sulfide into Aqueous Ferric Sulfate Solutions" *_AIChEJ* 1990, 36, 1331-1338
- Astarita, G. "Mass Transfer with Chemical Reaction", Elsevier, Amsterdam (1966).
- Bedell, S.A., Kirby, L.H., Buenger, C.W., McGauge, M.C., , Chelates' role in gas treating, *Hydrocarbon Processing*, 1, (1988), 63-66.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons Inc., 2nd Ed. (2002)
- Bischoff, K.B. **Asymptotic Solutions for Gas Absorption with Reaction**, *Chem. Eng. Sci.* 29, 1348 (1974.)
- Brown, E. R., Mazzarella, J. D., Mechanism of Oxidation of Ferrous Polydentate Complexes. *J. Electroanal. Chem.* 222 (1987) 173-192.
- Bull, C., McClune, G. J., Fee, J. A., The Mechanism of Fe(II)EDTA Catalysed Superoxide Dismutation, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5290-5300.
- Burkitt, M.J., Guilbert, B.C., "The Autooxydation of Iron(II) in Aqueous Systems :the Effect of Iron Chelation by Physiological Non Physiological and Therapeutic Chelator on the Regeneration of Reactive Oxygen Species and the Inducement of Bimolecular Damage", *Free Radial Res. Commun* 14, 1991, 107 - 123.
- Caruana C. M., "Processes Aim to Improve Sulfur Recovery from Gases", *Chem. Eng. Progress*, 92, No 2 (1996). 1-17.
- Chevron U.S.A. Production Co. (1996), Steamflood Expansion Includes Liquid Redox Process, *OiI and Gas Journal*, 29, 99
- Danckwerts P. V., "Gas - Liquid Reactions", McGraw - Hill New York (1970).
- DeCoursey W. J., Thring, R.W., Effects of Unequal Diffusivities on Enhancement Factors for reversible and Irreversible Reaction, *Chem. Eng. Sci.*, 44, No 8,(1989) 1715

- DeCoursey, W.J., "Absorption with Chemical Reaction, Development of a New Relation of the Danckwerts model", Chem. Eng. Sci., 29,(1974), 1867–1872.
- Demmink J. F., Wubs H. J., Beenackers A. A. C. M., "Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide by a Solution of Ferric Nitilotriacetic Acid Complex in a Cocurrent Down Flow Column Packed with SMV – 4 Static MVIIIers", Ind. Eng. Chem. Res. 33, 1994, 2989-2995.
- Demmink, J.F., Beenackers, A.A.C.M., "Oxidation of Ferrous Nitilotriacetic Acid with Oxygen: A Model for Oxygen Mass Transfer Parallel to Reaction Kinetics", Ind. Eng. Chem. Res. 36, 1997, 1989 – 2005.
- Demmink, J.F., Beenackers, A.A.C.M., Gas Desulphurization with Iron Chelates, <http://www.fwn.rug.nl/>
- Ebrahimi S., Kleerebezem R., M. C. M. van Loosdrecht, J. J. Heijnen, "Kinetics of the reactive absorption of hydrogen sulfide into aqueous ferric sulfate solutions", Chem. Eng. Sc. 58 (2003) 417 – 427
- Final Report, Project No 8875/28.8. 1996,PENED, Ministry of Development of Greece.
- Froment G.F., K.B. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design", J. Wiley & Sons New York (1990), p. 328
- Gilliland, E.R., Sherwood, T.K., (1934), Diffusion of Vapors into Air Streams, Ind. Eng. Cmem., 26, No 5, 516-523.
- Hardison L. C., "Go from H₂S to S in one Unit", Hydrocarbon Processing, No 4 1985
- Hardison L.C., Ramshaw, D.E., "H₂S to S: Process Improved", Hydrocarbon Processing, No 1, 1992
- Hatta S., On the Rate of Adsorption of gases by Liquids, Tech. Rep. Tohoku Imp. Univ. 8, 1-25; 10, 613-629, 10, 630-662, 11, 365-382 (in Japanese) (1929-1932); Int. Chem. Eng 18, 443-475 (1978)
- Heisel, M.P., Marlod, F.J., "New Gas Scrubber removes H₂S", Hydrocarbon Processing No 4, 1987, 35-37.
- Hikita H., Asai S., Int. Chem. Eng. 4 (1964) 332.
- Holland, F.A. "Fluid Flow for Chemical Engineers", Arnold Ed., London (1973).
- Hua,G.X., McManus,D., Woollins,J.D., (2001), The Evolution, Chemistry and Applications of Homogeneous Liquid Redox Sulfur Recovery Techniques, Comments on Inorganic Chemistry, , 22(5), 327-351.
- Hua,G.X., Zhang Q., McManus D., Slawin, A. M. Z., Woollins, J.D., (2005), Novel Aqueous Chelating Agents for Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide to Sulfur by Air, Main Group Chemistry, 4 157.
- Iliuta M. C., Larachi F., Grandjean B. P.A. "Solubility of hydrogen sulfide in aqueous solutions of Fe(II) complexes of *trans*-1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid" Fluid Phase Equilibria 218 (2004) 305–313.

- Kaden, T., Fallab, S., Chelate Catalysed Autooxidation of Iron(II) Complexes. Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds; McMillan Company: New York, 1961;pp 654-663.
- Kohl, A. L., Nielsen, R.B., Gas Purification, Gulf Publishing Company, Fifth Edition, Houston, Texas. (1997).
- Kurimura Y., Ochiai R., Matsuura N., " Oxygen Oxidation of Ferrous Ions Induced by Chelation", Bul. Che.Soc. Jap. 1968, 41, 2234 - 2239
- McManus D, Kin F. R., Hydrogen Sulfide Patent, 4622212 (1986)
- McManus D, Martell A.E., The Evolution, Chemistry and Applications of chelated Iron Hydrogen Sulfide Removal and Oxidation Processes. J., Molecular Catalysis, A: Chemical, 117 (1997) 289
- Motekaitis, R.J., Martell, A.E., "The Iron (II)and Iron(III) Complexes of Nitrilotriacetic Acid", Coord. Chem.31 1994, 67 - 78
- Nagl G. J. Employing Liquid Redox as a Tail Gas Clean Up Unit, Sulphur 2001 conference, Marrakech, Morocco, October 2001
- Nagl G. J. Liquid redox flexibility of processing in refinery sulphur management (2011) www.merichem.com/resources/technical_papers
- Nagl G. J. The state of Liquid Redox (2010) www.merichem.com/resources/technical_papers
- Neumann, D.W., Scott Lynn, S., Oxidative Absorption of H₂S and O₂ by Iron Chelate Solutions, AIChE Journal, 30:1 (1984) 62-69.
- Pagella,C., De Faveri, D.M., (2000) H₂S Gas Treatment by Iron Bioprocess, Chem. Eng. Sci., 55, 2185.
- Perry's Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw Hill 6th Edition, New York (1984).
- Pitsinis, N., Androustopoulos, G. (1997), 'Hydrogen Sulfide Oxidative Absorption by Fe(III)-NTA Aqueous Solutions. Determination of Intrinsic Kinetic Rate Parameters', 1st Panhellenic Conference of Chemical Engineer, University of Patra, Proc.383 - 388 (in Greek).
- Purmal, A. P., Skurlatov, Y. I., Travin, S, O., Formation of an Intermediate Oxygen Complex Autooxidation of Fe-ethylene-diamine-tetraacetate. Bull. Acad. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.) 29 (1980) 315-320.
- Reid R.C., J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids" McGraw Hill, 1977.
- Sada E., Kumazawa H., Machida H., " Oxidation Kinetics of FeII-EDTA and FeII-NTA Chelates by Dissolved Oxygen",Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26, 1468 - 1472.
- Sada E., Kumazawa H., Yoshikawa Y. and Rudziński K. J., "Reduction kinetics of Fe(III)NTA chelate by sulfite", Can. J. Chem. Eng. 66 (1988) 787-791
- Shah, Y.T., "Gas-Liquid-Solid Reactor Design", Mc Graw Hill, New York (1979).

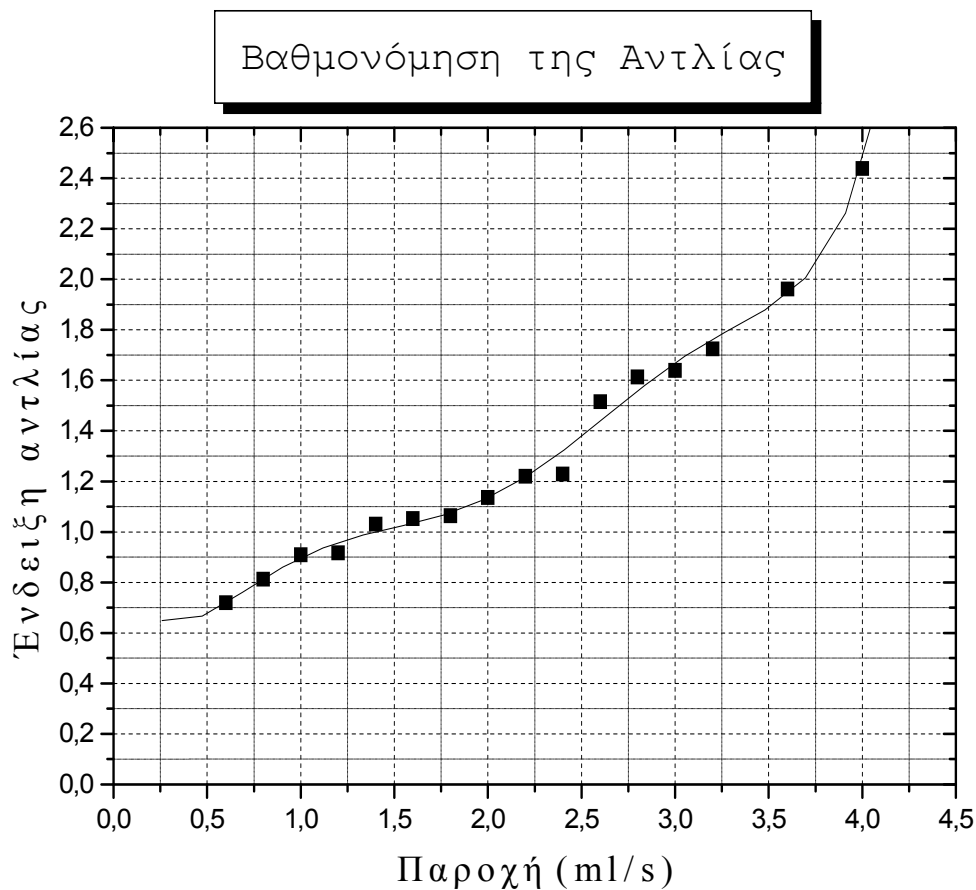
- Sherwood, T.K., Pigford, R.L., Wilke C.R., "Mass Transfer", Mc Graw Hill, New York (1975).
- Smith J.M., Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, 3rd Ed., (1981).
- Smith, K. L., Smoot, L. D., Fletcher T. H., Pugmire, R. J., The Structure and Reaction Properties of Coal, Plenum Press, New York (1994).
- Speight, J.G. (Editor), Fuel Science and Technology Handbook, New York, Marcel Dekker (1990)
- Travin, S.O. Skurlatov, Y. I. Kinetics and Mechanism of the reaction of Iron(II) ethylenediaminetetraacetate (Fe^{3+} EDTA) with molecular oxygen in the presence of ligands. Russ.J. Phys. Chem., 55 (1981) 815-818
- Tsapekis O.G., Salmas C.E. Androutsopoulos G.P. "Chemical Kinetics Of Hydrogen Sulfide Selective Oxidation In Iron Chelate Solutions" Global Nest J., (2008), 10, 386-394,
- Van Krevelen D.W., Hoftijzer P.J., Kinetics of Gas-Liquid Reactions, Rec. Trav. Chim. 1948,67 563.
- Westerterp K.R., W.P.M. van Swaaij, A.A.C.M. Beenackers "Chemical Reactor Design and Operation" J. Wiley & Sons New York (1988) pp 368, 400.
- Wieckowska, J., Catalytic and Adsorptive Desulphurization of Gases, Catalysis Today, 24 (1995) 405.-465
- Wubs, H.J., Beenackers, A.A.C.M., "Kinetics of the Oxidation of Ferrous Chelates of EDTA and HEDTA in Aqueous Solutions" Ind. Eng. Chem. Res.32, 1993, 2580 – 2594.
- Wubs, H.J., Beenackers, A.A.C.M., "Kinetics of H₂S absorption into aqueous ferric solutions of edta and hedta " AIChEJ, 40 (1994) 433-444.
- Yaws C.L., Chemical Properties Handbook, McGraw Hill, 1999
- Zang,V., van Eldik, R., "Kinetics and Mechanism of the Autooxydation of Iron (II) included through Chelation by Ethylenediaminetetraacetate and Related Ligands" Inorg. Chem. 29 (1990). 1705–1711.
- Κουμούτσος Ν., Λυγερού Β., "Μεταφορά μάζας" Σημειώσεις, Αθήνα 1989.
- Παπαϊωάννου Α. Θ., Μηχανική των Ρευστών Τόμος 1, Πίνακας Π-10, σελ 488

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

- ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–I:** Βαθμονόμηση της Δοσομετρικής Αντλίας.
- ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–II:** Βαθμονόμηση Αεριοχρωματογράφου
- ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–III:** Τεχνικές Προδιαγραφές Συσκευών
- ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–IV:** Παρασκευή Συμπλόκων Fe(III)·NTA και Fe(II)·NTA . Ρύθμιση pH. Ογκομετρικός προσδιορισμός συγκέντρωσης Fe^{3+} και Fe^{2+}
- ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–V:** Συσχέτιση Βαθμών Μετατροπής Χηλικού Σιδήρου και Υδροθείου με το Παραγόμενο Θείο.
- ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–VI:** Ρευστομηχανικά Στοιχεία του Αντιδραστήρα
- ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–VII:** Πρωτογενείς Μετρήσεις Οξειδωσης H_2S σε Ευρεία Περιοχή Τιμών pH και Μεγάλη Διάρκεια Πειράματος.
- ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–VIII:** Πρωτογενείς Μετρήσεις Αναγέννησης Οξειδωτικού με Οξυγόνο σε Ευρεία Περιοχή Τιμών pH και Μεγάλη Διάρκεια Πειράματος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Βαθμονόμηση της Δοσομετρικής Αντλίας.



Polynomial Regression for Data1_B:30

$$Y = A + B1 \cdot X + B2 \cdot X^2 + B3 \cdot X^3 + B4 \cdot X^4 + B5 \cdot X^5 + B6 \cdot X^6$$

Parameter Value Error

A	0,91675	1,29702
B1	-2,04091	4,87249
B2	4,94596	6,94206
B3	-4,5746	4,86206
B4	2,05279	1,78615
B5	-0,43815	0,3296
B6	0,03576	0,02406

R-Square(COD)	SD	N	P
0,99286	0,05095	16	<0.0001

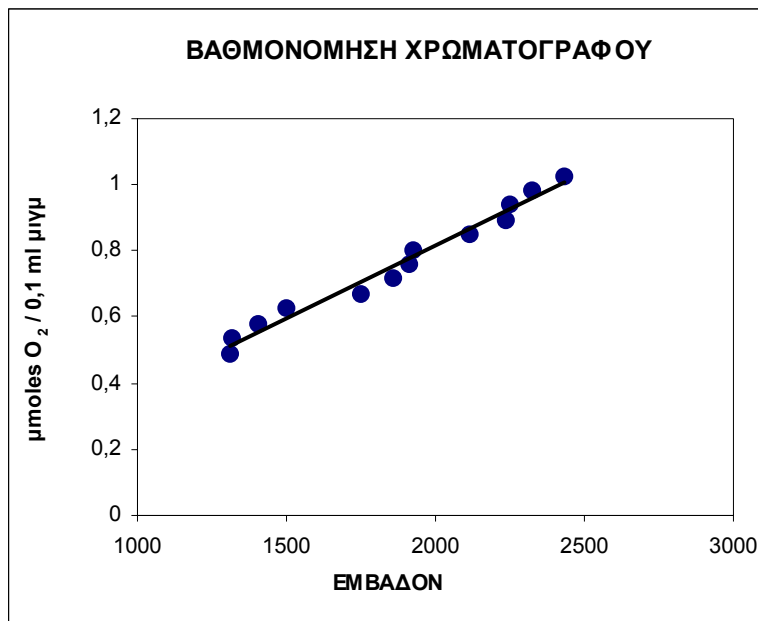
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Βαθμονόμηση Αεριοχρωματογράφου

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε αεριοχρωματογράφος με φέρον αέριο Ar συνδεδεμένος με Η/Υ για την καταγραφή των χρωματογραφημάτων μέσω κατάλληλου software. Πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του αεριοχρωματογράφου με τη χρησιμοποίηση μιγμάτων O₂-Ar γνωστής συγκέντρωσης στην περιοχή 10-20 % v/v O₂, για την αναγωγή των εμβαδών των κορυφών που ελήφθησαν από τα αεριογραφήματα στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις μέσω κατάλληλου προγράμματος επεξεργασίας (Origin). Η καμπύλη βαθμονόμησης παρουσιάζεται στο Σχ. ΠΙΙ-1 ενώ οι συνθήκες βαθμονόμησης και λειτουργίας του αεριοχρωματογράφου φαίνονται στον Πίνακα ΙΙ-1.

Πίνακας ΙΙ-1. Συνθήκες Λειτουργίας του Αεριοχρωματογράφου.

Τύπος Χρωματογράφου	Shimadzu GC - 17A V3
Στήλη	CARBOXEN 1006 PLOT Fused Silica Capillary Column Μήκος: 30m, ID 0.53mm Supelco, USA
Μέθοδος Διαχωρισμού	Θερμική Αγωγιμότητα
T _{COL}	35 °C
T _{INJ}	150 °C
T _{AUX}	150 °C
Carrier Flow	12 ml/min
Velocity	69-70 cm/s
Pressure	58 kPa
Λόγος Διαίρεσης Ρεύματος Αερίου (SPL - R)	0
Παράμετροι Σήματος	RNG = 0 , POL = 2
Κλίμακα Βαθμονόμησης	3



Η εξίσωση που παρέχεται από την βαθμονόμησης είναι :
 $Y = 0,0004 X - 0,0604$ με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0,98$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

Τεχνικές Προδιαγραφές Συσκευών

Σύστημα TIC (Ένδειξης και ρύθμισης θερμοκρασίας)	
Τύπος	RKC
Αισθητήρας	Θερμοστοιχείο J (Fe -konstantan)
Αντιστάθμιση	Ηλεκτρονική Εύρος : 0 -200 °C
Εξωτ. τροφ.	220 V AC, 50 HZ
Επαφές	1+1 (Υψηλή & χαμηλή θερμοκρασία)
Σύστημα TIR (Ένδειξης και καταγραφής θερμοκρασίας)	
H/Y	
Τύπος	IBM συμβατός, 640 KB RAM, επεξ. 8088
Γλώσσα προγραμματισμού	Quick Basic 4.5
Πολυπλέκτης-Ενισχυτής	
Τύπος	ADVANTECH, PCLD -889
Κανάλια	16
Αντιστάθμιση	Ηλεκτρονική 24.4 mV/°C
Είσοδος	±10 V, max
Λόγος ενίσχυσης	0.5 ως 1000 (προγραμματιζόμενος)
Ψηφιοποιητής	
Τύπος	ADVANTECH, PCL -812 PG
Κανάλια	1, 12 bits
Ταχύτητα	30 KHZ
Αισθητήρας Υδροθείου	
Εμπορικό όνομα: TOX –PEM- H ₂ S (του οίκου MSA AUER GmbH, Berlin, Germany)	
Αρχή λειτουργίας: Ηλεκτροχημικός αισθητήρας, ζεύγους ηλεκτροδίων σε διάλυμα ηλεκτρολύτη στον οποίο διαχέεται το H ₂ S μέσω εκλεκτικά διαπερατής μεμβράνης	
Περιοχή μέτρησης: 0-100 ppm H ₂ S	
Ακρίβεια μέτρησης: ± 2% στην περιοχή μέτρησης 0-100 ppm	
Βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα αερίων γνωστής συγκέντρωσης H ₂ S στην περιοχή ενδιαφέροντος και εντός των ορίων ανίχνευσης του οργάνου. Το όργανο αναγνωρίζει τη συσχέτιση του δυναμικού με τη συγκέντρωση του H ₂ S και παρέχει ψηφιακή ένδειξη συγκέντρωσης H ₂ S σε ppm στα μετρούμενα δείγματα αερίου που λαμβάνονται από την έξοδο του αντιδραστήρα.	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV

Παρασκευή Συμπλόκων Fe(III).NTA και Fe(II).NTA, Ρύθμιση pH

Για να παρασκευαστούν 1000ml διαλύματος Fe(III).NTA απαιτούνταν:

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,1\text{M} \\ \text{MB}_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 270,3\text{g} \end{array} \right\} 27 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ και}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{NTA}} = 0,11\text{M} \\ \text{MB}_{\text{NTA}} = 191\text{g} \end{array} \right\} 21 \text{ g NTA}$$

Για να παρασκευαστούν 1000ml διαλύματος Fe(II).NTA απαιτούνταν:

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 0,1\text{M} \\ \text{MB}_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 278\text{g} \end{array} \right\} 27,8\text{g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ και}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{NTA}} = 0,11\text{M} \\ \text{MB}_{\text{NTA}} = 191\text{g} \end{array} \right\} 21 \text{ g NTA}$$

Αφού παρασκευάζονταν 984ml διαλύματος, προστίθεντο 16ml CH₃COOH και ακολουθούσε ικανοποιητική ανάδευση για αρκετή ώρα, ώσπου να διαλυθούν τελείως τα στερεά. Έπειτα γινόταν η προσθήκη του NaOH ώστε το διάλυμα να αποκτήσει την επιθυμητή τιμή pH. Η μέτρηση του pH γινόταν με πεχάμετρο WTW pH95, η μεμβράνη του οποίου διατηρούνταν σε διάλυμα KCl 3M. Στη δεύτερη περίπτωση η όλη διαδικασία επιτελούνταν σε ατμόσφαιρα αζώτου για να αποφευχθεί η οξειδωση του χηλικού άλατος του δισθενή σιδήρου από το οξυγόνο του αέρα πριν την εισαγωγή του στον αντιδραστήρα.

Ογκομετρικός προσδιορισμός συγκέντρωσης Fe³⁺ και Fe²⁺.

Σε όγκο δείγματος 1ml προστίθεντο 10ml H₂SO₄ 15%κ.ο. με περίσσεια KJ, και αφήνονταν να αντιδράσει για 10min τουλάχιστον, ώστε να σπάσουν οι δεσμοί του συμπλόκου και να απελευθερωθεί ο Fe³⁺. Μετά την παρέλευση των 10min τιτλοδοτούνταν με θειοθειικό νάτριο 0,01N μέχρι αποχρωματίσεως του διαλύματος. Από τον όγκο του καταναλισκόμενου Na₂S₂O₃ προσδιορίζεται ο συνολικός Fe³⁺ που περιέχεται στο διάλυμα. Αυτό γίνεται με βάση τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα:



Οπότε με γνωστή τη συγκέντρωση των S₂O₃²⁻, βάση των δράσεων (a) και (b) προσδιορίζεται με ακρίβεια ο Fe³⁺.

Η αναγωγή σε συγκεντρώσεις Fe²⁺ γίνεται με βάση την αρχική συγκέντρωση του Fe²⁺ στο υδατικό διάλυμα .

$$C_{\text{Fe}^{2+}}(\text{t}) = C_{\text{Fe}^{2+}}(\text{0}) - C_{\text{Fe}^{3+}}(\text{t}) \quad (\text{gmoles / lt διαλ})$$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V

Σύσχέτιση Βαθμών Μετατροπής Χηλικού Σιδήρου και Υδροθείου με το Παραγόμενο Θείο.

Η απορρόφηση του υδροθείου σε ενεργά διαλύματα χηλικών συμπλόκων Fe^{3+} δίνεται συνήθως από την αντίδραση $H_2S_{(aq)} + 2Fe^{3+}.NTA \Rightarrow S_s + 2H^+ + 2Fe^{2+}.NTA$

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, αν αγνοηθούν οι παράπλευρες δράσεις, παρατηρούμε ότι τα moles του θείου που παράγονται αντιστοιχούν στο ήμισυ των moles του χηλικού σιδήρου που αντιδρούν.

Τιτλοδότηση υγρού δείγματος $Fe^{3+}.NTA$ όγκου 1ml με χρήση διαλύματος $Na_2S_2O_3$ 0,01N (=0,01M)

Ολικός όγκος διαλύματος στη δεξαμενή = 1L

1. Υπολογισμός παραγόμενου θείου με βάση τη μετατροπή του $X_{Fe^{3+}}$:

Βαθμός μετατροπής τρισθενούς χηλικού σιδήρου:

$$X_{Fe^{3+}} = (C_{Fe^{3+}}^0 - C_{Fe^{3+}}) / C_{Fe^{3+}}^0 \quad (V-1)$$

Υπολογιζόμενη ποσότητα παραγόμενου S που αναλογεί:

$$S_{(g)} = [C_{Fe^{3+}}^0 * X_{Fe^{3+(max)}} * MW_{(S)} * V_L] / 2 \quad (V-2)$$

2. Υπολογισμός παραγόμενου θείου με βάση τη $X_{H_2S(mean)}$:

Μέσος βαθμός μετατροπής Υδροθείου:

$$X_{H_2S(mean)} = (F_{H_2S(2)} - F_{H_2S(4)(mean)}) / F_{H_2S(2)} \equiv X_{S(mean)} \quad (V-3)$$

Στην είσοδο του αντιδραστήρα:

$$F_{H_2S(2)} = Q_{H_2S(2)} \cdot P / (RT) \equiv F_{S(2)} \Rightarrow m_{S(total) (2)} = Q_{H_2S(2)} \cdot P / (RT) \cdot MW_S \cdot t_{emax} \quad (V-4)$$

Στην έξοδο του αντιδραστήρα:

$$F_{H_2S(4)(mean)} = [(Q_1 + Q_2) P / (RT)] \gamma_{H_2S(4)} \equiv F_{S(4)}$$

Συμφωνα με το Σχ. ΠV-1 έχουμε: $\gamma_{H_2S(4)} = \gamma_{H_2S(6)}$, $F_{H_2S(6)} = F_{H_2S(8)}$, $F_{H_2S(6)} = \gamma_{H_2S(6)} F_{gas(6)}$

$$\gamma_{H_2S(8)} = ppm(v/v) / 10^6, F_{gas(8)} = (Q_8 / 22400) (273 / T_{amb}), Q_{(8)} = Q_{(6)} + Q_{(7)},$$

$$F_{H_2S(8)} = \gamma_{H_2S(8)} F_{gas(8)} \text{ και } \gamma_{H_2S(6)} = \gamma_{H_2S(8)} (F_{gas(8)} / F_{gas(6)}) = \gamma_{H_2S(8)} (Q_{(6)} + Q_{(7)}) / Q_{(6)} \Rightarrow$$

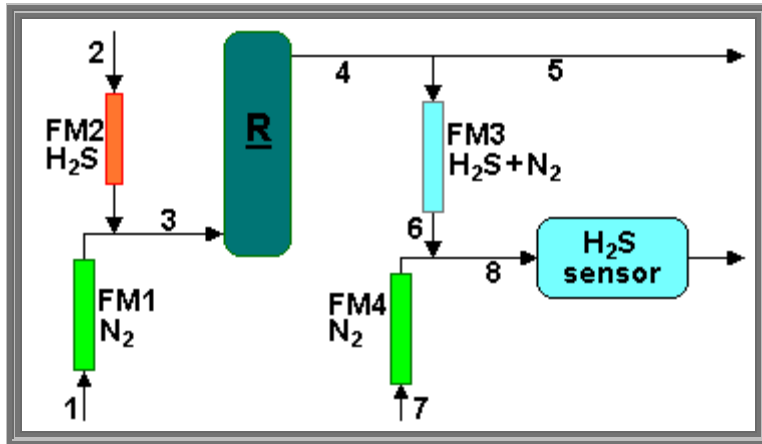
$$\gamma_{H_2S(6)} = \gamma_{H_2S(8)} (Q_{(6)} + Q_{(7)}) / Q_{(6)},$$

οπότε:

$$m_{S(total)4} = [(Q_1 + Q_2) P / (RT)] (ppm(v/v) / 10^6) ((Q_{(6)} + Q_{(7)}) / Q_{(6)}) MW_S \cdot t_{emax} \quad (V-5)$$

$$\text{Παραγόμενο θείο: } m_{S(παρ.)} = m_{S(total) (2)} - m_{S(total)4} \quad (V-6)$$

Οι εντός παρενθέσεως αριθμητικοί δείκτες αντιστοιχούν στην αρίθμηση των ρευμάτων στο σχετικό διάγραμμα ροής του Σχ. ΠV-1.



Σχ. V-1. Απλοποιημένο Διάγραμμα Ροής Αερίων Ρευμάτων. FM1, FM2: ροόμετρα φυσαλίδας, FM3, FM4: ροόμετρα με σφαιρικό πλαστικό πλωτήρα.

$$Q_1 = 20\text{mL/s} = 1200\text{mL/min}, Q_2 = 0,2\text{mL/s} = 12\text{mL/min}, Q_3 = 20,2\text{mL/s} = 1212\text{mL/min}$$

$$V_m = 22400\text{mL}, T_o = 273\text{K}, T_{en} = 298\text{K}, MW_S = 32\text{g}$$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI

Ρευστομηχανικά Στοιχεία του Αντιδραστήρα

Η πυκνότητα του υδατικού διαλύματος θεωρείται σταθερή και ίση με $\rho=1,05 \text{ g/cm}^3$ και η παροχή της δοσομετρικής αντλίας είναι $Q_L = 3,74 \text{ cm}^3/\text{s}$. Οι υπόλοιπες σταθερές του υγρού παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα ΠVI-1.

Πίνακας VI-1: Φυσικές και Ρευστομηχανικές ιδιότητες των ρευστών.

	Θερμοκρασία (°C)			
	30	40	50	60
(1a) $D_{\text{H}_2\text{S}} \cdot 10^5, (\text{cm}^2/\text{s})$	2,31	2,93	3,64	4,43
(1b) $D_{\text{O}_2} \cdot 10^5, (\text{cm}^2/\text{s})$	2,58	3,19	3,89	4,82
(1c) $D_{\text{FeNTA}} \cdot 10^5, (\text{cm}^2/\text{s})$	0,75	0,96	1,19	1,45
(2a) He, $(\text{atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol})(\text{H}_2\text{S})$	10440	12771	15154	17657
(2b) He, $(\text{atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol})(\text{O}_2)$	814286	917143	1008000	1078286
(3a) $\mu \cdot 10^3, (\text{g s}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	8,18	6,65	5,53	4,68
(3b) $\mu \cdot 10^3, (\text{g s}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	8,5	7,1	6,0	5,0
(3c) $\mu \cdot 10^3, (\text{g s}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	7,98	6,53	5,47	4,67
(4) $\delta \cdot 10^2, (\text{cm})$	3,28	3,06	2,88	2,72
(5) $u_s (\text{cm/s})$	67,71	72,53	77,14	81,54
(6) $u_{av}, (\text{cm/s})$	45,14	48,35	51,43	54,36
u_s/u_a	1,5			
(7) $\tau (\text{s})$	0,74	0,69	0,65	0,61

Συσχέτιση υπολογισμού συντελεστών διάχυσης συστατικών

Για τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης των συστατικών χρησιμοποιείται η εξίσ. (54), με δεδομένα: [Perry's Handbook 1984]

(1a) $\phi = 2,6$ (νερό), $MB = 18$, $V_A = 32,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ για το υδρόθειο

(1b) $\phi = 2,6$ (νερό), $MB = 18$, $V_A = 25,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ για το νερό

(1c) $\phi = 2,6$ (νερό), $MB = 18$, $V_B = 212,38 \text{ cm}^3/\text{mol}$ για το χηλικό συμπλοκο

Συντελεστής διάχυσης του Fe^{3+} .NTA στο νερό :

Για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης του χηλικού άλατος του δισθενή σιδήρου στο νερό δεν υπάρχει κάποια αντίστοιχη καταστατική εξίσωση όπως η εξίσ. (54). Στην βιβλιογραφία ωστόσο αναφέρονται τιμές για τον συντελεστή διάχυσης από $0,3 \times 10^{-5}$ - $0,55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Στους υπολογισμούς η τιμή του συντελεστή διάχυσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν $0,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Εκτίμηση Σταθερών Henry για τα αέρια υδροθείο - οξυγόνο

(2a,b) Οι σταθερές Henry για απορρόφηση υδροθείου στο νερό και οξυγόνου στο νερό βρέθηκαν από την βιβλιογραφία International Critical Tables, vol III, p259.

Συσχετίσεις εκτίμησης ιξώδους

Το ιξώδες του υδατικού διαλύματος για λόγους σύγκρισης υπολογίστηκε με τρεις διαφορετικούς τρόπους, ως εξής:

(3a): $\log \mu = A + B/T + CT + DT^2$, Ιξώδες υδατικού διαλύματος, $[\mu] = \text{cP}$, $[T] = \text{K}$, [Yaws, Chemical Properties Handbook, 1999]. Τιμές A, B, C, D για το νερό (1atm): $A = -10,2158$, $B = 1792,5$, $C = 0,01773$, $D = -1,2631 \times 10^{-5}$.

(3b) Νομογράφημα ιξώδους για υγρά, [fig 3.45, p3-213, R. H. Perry and C. H. Chilton, Chemical Engineer's Handbook 5th Ed. Mc Graw Hill 1973].

(3c) Α. Θ. Παπαϊωάννου, Μηχανική των Ρευστών Τόμος 1.

Ρευστομηχανικές συσχετίσεις για το πρότυπο ροής του υγρού στον αντιδραστήρα.

[Danckwerts (1970), Sherwood, et al. (1975)]

(4) Το πάχος δ , του υγρού υμενίου, υπολογίζεται από την εξίσ. (50)

(5) Η επιφανειακή ταχύτητα u_s , του υγρού υπολογίζεται από την εξίσ. (51)

(6) Η μέση ταχύτητα u_{av} , του υγρού υπολογίζεται από την εξίσ. (52)

(7) Ο χρόνος παραμονής, τ , των στοιχείων του υγρού στη στήλη υπολογίζεται ως το πηλίκο του ύψους της στήλης προς την επιφανειακή ταχύτητα του υγρού, εξίσ. (53).

Συσχετίσεις και υπολογισμός αριθμού Reynolds για την υγρή και αέρια φάση στην αντιδραστήρα

Στον πίνακα ΠVI-2 παρατίθενται οι αριθμοί Reynolds όπως υπολογίστηκαν με τις αντίστοιχες συσχετίσεις τόσο για την υγρή όσο και για την αέρια φάση. Στην υγρή φάση υπολογίστηκαν οι αριθμοί Reynolds με δύο διαφορετικές συσχετίσεις $Re_{(1)} = 4\Gamma/\mu$ [Bird et al. 2002] και $Re_{(2)} = \Gamma/\mu$, [Danckwerts, 1970, Ammann, et al. 2005], όπου $\Gamma = Q_L \rho / \pi d_r = 0.156 \text{ Kg/s}\cdot\text{m}$. Οι απαιτούμενες τιμές ιξώδους του υδατικού διαλύματος υπολογίστηκαν με τρεις διαφορετικούς τρόπους, όπως επεξηγείται στην υποσημείωση του πίνακα ΠVI-2 Η γραμμοσκιασμένη εκδοχή επελέγει για του υπολογισμούς των σχετικών ρευστομηχανικών μεγεθών.

Πίνακας VI-2 Αριθμός Reynolds αέριας φάσης

T=°C	Q _g cm ³ /s	ρ _g ·10 ³ g/cm ³	⁽¹⁾ μ _{Ar} ·10 ⁴ (g /s cm)	⁽¹⁾ μ _{O₂} ·10 ⁴ (g /s cm)	⁽²⁾ μ _g ·10 ⁴ (g /s cm)	⁽³⁾ Γ _g ·10 ³ g/ s cm	⁽³⁾ Re _(g) = 4Γ _g /μ _g
30	8.33	1.054	2.28	2.08	2.24	1.70	30
40		1.049	2.32	2.12	2.28	1.65	29
50		1.045	2.39	2.18	2.35	1.60	27
60		1.040	2.42	2.22	2.38	1.55	26

Τα ιξώδη των αερίων ελήφθησαν από fig 3.44, p3-211, R. H. Perry and C. H. Chilton, Chemical Engineer's Handbook 5th Ed. Mc Graw Hill 1973.
 $\mu_g = 0.8 \cdot \mu_{Ar} + 0.2 \cdot \mu_{O_2}$
⁽³⁾ $\Gamma_g = Q_g \rho / \pi d_{Rin} = (8.33) \cdot 1.54 \cdot 10^{-3} / (2.4 \cdot \pi) = 1.7 \cdot 10^{-3}$ g/ s cm, $Re_{(g)} = 4\Gamma_g / \mu_g = 4 \cdot (1.7 \cdot 10^{-3}) / (2.24 \cdot 10^{-4}) = 30$

Πίνακας VI-3 Αριθμός Reynolds υγρής φάσης ρ=1.05 g/cm³, Q_L=3.74 cm³/s

T=°C	μ·10 ³ (g s ⁻¹ cm ⁻¹)			Re ₍₁₎ =4Γ/μ			Re ₍₂₎ =Γ/μ			δ liquid film thickness (cm)		
	⁽¹⁾ μ ₁	⁽²⁾ μ ₂	⁽³⁾ μ ₃	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
30	8.18	8.5	7.98	764	734	781	191	184	195	0.0328	0.0333	0.0326
40	6.65	7.1	6.53	939	879	956	235	220	239	0.0307	0.0313	0.0305
50	5.53	6.0	5.47	1130	1040	1140	283	260	285	0.0288	0.0296	0.0287
60	4.68	5.0	4.67	1335	1248	1336	334	312	334	0.0273	0.0279	0.0273
T=°C	u _s liquid surface velocity cm/s			u _{av} cm/s			u _s /u _a			τ=h _w /u _s contact time of phases, (s)		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	1,5			M1	M2	M3
30	68.0	67.1	68.5	45.3	44.8	45.7	1,5			0.74	0.75	0.73
40	72.8	71.2	73.2	48.5	47.4	48.9	1,5			0.69	0.70	0.68
50	77.4	75.3	77.7	51.6	50.1	51.7	1,5			0.65	0.66	0.64
60	81.8	80.1	81.9	54.6	53.5	54.8	1,5			0.61	0.62	0.61

(1): $\log \mu = A + B/T + CT + DT^2$, Ιξώδες υδατικού διαλύματος, [μ]=cP, [T]=K, (C. L. Yaws, Chemical Properties Handbook, McGraw Hill, 1999, p478, table 22-2 in p 501). Τιμές A, B, C, D για το νερό (1atm): A=-10,2158, B=1792,5, C=0,01773, D=-1,2631·10⁻⁵.

(2): Νομογράφημα ιξώδους για υγρά, fig 3.45, p3-213, R. H. Perry and C. H. Chilton, Chemical Engineer's Handbook 5th Ed. Mc Graw Hill 1973.

(3): Α. Θ. Παπαϊωάννου, Μηχανική των Ρευστών Τόμος 1, Πίνακας Π-10, σελ 488.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VII: Πρωτογενείς Μετρήσεις Οξειδωσης H₂S σε Ευρεία Περιοχή Τιμών pH και Μεγάλη Διάρκεια Πειράματος.

Πίνακας VII-1(1) (α) Δεδομένα συγκέντρωσης, βαθμού μετατροπής Fe³⁺, μάζας παραγόμενου θείου με βάση τη μετατροπή του συμπλόκου και σταθμικά μετά από διήθηση του διαλύματος και ξήρανση του ιζήματος. (β) Αποτελέσματα μετρήσεων παροχών αερίων ρευμάτων, συγκέντρωση υδροθείου στην έξοδο του αντιδραστήρα και προσδιορισμός παραγόμενου θείου βασισμένος στην μετατροπή του υδροθείου.

Πείραμα 2-30					pH=2, T = 30°C			
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.								
t(min)	ml πιπλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3+} ⁰	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}
	1	2	3	M.O.				
0	9,0	9,3	8,7	9,0	0,090	1,000	0,000	0,54
5	8,6	8,7	8,6	8,6	0,086	0,959	0,041	
10	8,6	8,8	9,0	8,8	0,088	0,978	0,022	S ^θ _{Fe3+} (g)
20	8,5	8,3	8,9	8,6	0,086	0,952	0,048	0,77
30	8,1	8,2	8,2	8,2	0,082	0,907	0,093	
40	8,2	8,1	8,4	8,2	0,082	0,915	0,085	S _{exp} (g)
50	7,8	7,8	7,6	7,7	0,077	0,859	0,141	16,81
70	7,8	7,8	7,7	7,8	0,078	0,863	0,137	
90	6,4	6,4	6,5	6,4	0,064	0,715	0,285	
110	6,9	6,7	7,2	6,9	0,069	0,770	0,230	
140	5,4	5,9	5,8	5,7	0,057	0,633	0,367	
170	5,2	5,0	5,0	5,1	0,051	0,563	0,437	
200	4,8	4,8	5,0	4,9	0,049	0,541	0,459	
230	4,4	4,2	3,9	4,2	0,042	0,463	0,537	
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.								
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 230 min
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈	
5	30	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0612	3,7102	0,52
20	44	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0898	5,4416	
35	51	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1041	6,3073	S ^θ _{H2S} (g)
50	46	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0939	5,6889	1,88
65	39	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0796	4,8232	
80	42	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0857	5,1942	S _{exp} (g)
95	54	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1102	6,6783	16,81
110	50	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1020	6,1836	
125	41	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0837	5,0706	
140	47	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0959	5,8126	
155	37	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0755	4,5759	
170	56	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1143	6,9257	
185	60	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1224	7,4203	
200	45	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0918	5,5653	
215	56	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1143	6,9257	5,7549

Πίνακας VII-1(2) (συνέχεια)

Πείραμα 2-40					pH=2, T = 40°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+⁰} / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	8,8	8,5	8,7	8,7	0,087	1,000	0,000	0,63		
5	7,7	7,4	7,8	7,6	0,076	0,881	0,119			
10	7,4	7,6	7,4	7,5	0,075	0,862	0,138	S ⁰ _{Fe3+} (g)		
20	7,7	8,3	7,8	7,9	0,079	0,915	0,085	0,87		
30	7,0	7,3	7,7	7,3	0,073	0,846	0,154			
40	6,7	7,3	6,7	6,9	0,069	0,796	0,204	S _{exp} (g)		
60	6,2	6,0	6,0	6,1	0,061	0,700	0,300	14,84		
80	6,3	6,5	6,6	6,5	0,065	0,746	0,254			
100	5,0	4,8	5,0	4,9	0,049	0,569	0,431			
120	4,7	5,5	5,5	5,2	0,052	0,604	0,396			
140	3,7	3,7	4,0	3,8	0,038	0,438	0,562			
170	3,8	4,0	4,0	3,9	0,039	0,454	0,546			
200	3,5	3,7	4,0	3,7	0,037	0,431	0,569			
230	3,1	3,3	3,3	3,2	0,032	0,373	0,627			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης t = 230 min										
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
5	45	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0918	5,5653	0,55		
20	36	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0735	4,4522			
35	48	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0980	5,9363	S ⁰ _{H₂S} (g)		
50	32	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0653	3,9575	1,97		
65	32	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0653	3,9575			
80	44	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0898	5,4416	S _{exp} (g)		
95	37	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0755	4,5759	14,84		
110	44	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0898	5,4416			
130	49	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1000	6,0600			
160	49	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1000	6,0600			
180	53	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1082	6,5546			
200	53	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1082	6,5546			
215	47	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0959	5,8126			
230	49	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1000	6,0600	5,4593		

Πίνακας VII-1(3) (συνέχεια)

Πείραμα 2-50					pH=2, T = 50°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3+} ⁰	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	9,8	10,0	9,7	9,8	0,098	1,000	0,000	0,68		
5	9,4	9,2	9,4	9,3	0,093	0,949	0,051			
10	9,5	9,4	9,0	9,3	0,093	0,946	0,054	S ⁰ _{Fe3+} (g)		
20	8,5	8,6	8,7	8,6	0,086	0,875	0,125	0,75		
30	8,6	8,5	8,5	8,5	0,085	0,868	0,132			
40	8,2	8,0	8,0	8,1	0,081	0,820	0,180	S _{exp} (g)		
50	7,6	7,6	7,7	7,6	0,076	0,776	0,224	15,19		
60	7,5	7,2	7,3	7,3	0,073	0,746	0,254			
80	6,8	6,5	6,5	6,6	0,066	0,671	0,329			
100	6,2	6,2	6,0	6,1	0,061	0,624	0,376			
120	5,7	5,7	5,6	5,7	0,057	0,576	0,424			
140	5,2	5,3	5,0	5,2	0,052	0,525	0,475			
160	4,9	4,8	4,8	4,8	0,048	0,492	0,508			
180	4,5	4,4	4,4	4,4	0,044	0,451	0,549			
200	3,8	3,9	3,8	3,8	0,038	0,390	0,610			
220	3,5	3,4	3,6	3,5	0,035	0,356	0,644			
240	3,0	3,2	3,3	3,2	0,032	0,322	0,678			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης										
t = 240 min										
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
10	55	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1122	6,8020	0,54		
30	39	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0796	4,8232			
50	37	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0755	4,5759	S ⁰ _{H2S} (g)		
70	51	20	2020,8	2040,8	60,6	0,1041	6,3073	2,05		
90	47	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0959	5,8126			
110	48	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0980	5,9363	S _{exp} (g)		
130	48	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0980	5,9363	15,19		
150	39	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0796	4,8232			
180	41	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0837	5,0706			
220	38	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0776	4,6996	5,4787		

Πίνακας VII-1(4) (συνέχεια)

Πείραμα 2-60					pH=2, T = 60°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3+} ⁰	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	10,4	10,2	10,3	10,3	0,103	1,000	0,000	0,72		
5	9,7	9,8	9,5	9,7	0,097	0,939	0,061			
10	9,3	9,3	9,2	9,3	0,093	0,900	0,100	S ^θ _{Fe3+} (g)		
20	9,1	9,0	9,2	9,1	0,091	0,883	0,117	0,70		
30	8,5	8,4	8,4	8,4	0,084	0,819	0,181			
40	8,2	8,3	8,1	8,2	0,082	0,796	0,204	S _{exp} (g)		
50	7,7	7,7	7,6	7,7	0,077	0,744	0,256	13,51		
70	7,0	7,2	7,4	7,2	0,072	0,699	0,301			
90	6,8	6,8	6,5	6,7	0,067	0,650	0,350			
110	6,3	6,1	6,5	6,3	0,063	0,612	0,388			
130	5,8	6,0	6,0	5,9	0,059	0,576	0,424			
150	5,2	5,2	5,3	5,2	0,052	0,508	0,492			
170	4,8	4,7	4,6	4,7	0,047	0,456	0,544			
190	4,2	4,0	4,2	4,1	0,041	0,401	0,599			
210	3,5	3,6	3,4	3,5	0,035	0,340	0,660			
220	2,8	2,9	2,8	2,8	0,028	0,275	0,725			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 220 min		
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
20	45	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0918	5,5653	0,52		
35	36	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0735	4,4522			
50	48	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0980	5,9363	S ^θ _{H₂S} (g)		
65	32	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0651	5,2638	1,80		
80	32	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0651	5,2638			
100	44	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0896	7,2377	S _{exp} (g)		
120	37	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0753	6,0862	13,51		
150	40	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0814	6,5797			
180	32	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0651	5,2638			
210	35	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0713	5,7572	5,7406		

Πίνακας VII-1(5) (συνέχεια)

Πείραμα 3-30					pH=3, T = 30°C				
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.									
t(min)	ml πιλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+/ C_{Fe3+⁰}}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+^{max}}	
	1	2	3	M.O.					
0	9,8	9,9	9,8	9,8	0,098	1,000	0,000	0,72	
5	8,7	8,7	9,0	8,8	0,088	0,895	0,105		
10	7,9	7,9	8,1	8,0	0,080	0,810	0,190	S ^θ _{Fe3+} (g)	
15	7,9	7,8	7,9	7,9	0,079	0,800	0,200	1,14	
25	8,3	8,9	8,5	8,6	0,086	0,871	0,129		
35	7,4	7,0	7,5	7,3	0,073	0,742	0,258	S _{exp} (g)	
45	8,4	8,0	8,2	8,2	0,082	0,834	0,166	7,58	
55	7,3	7,1	7,0	7,1	0,071	0,725	0,275		
75	6,9	6,8	6,4	6,7	0,067	0,681	0,319		
95	6,2	6,0	5,6	5,9	0,059	0,603	0,397		
115	7,2	6,8	6,6	6,9	0,069	0,698	0,302		
135	6,4	5,8	5,1	5,8	0,058	0,586	0,414		
165	4,4	4,9	4,0	4,4	0,044	0,451	0,549		
195	4,0	4,4	4,2	4,2	0,042	0,427	0,573		
225	3,0	3,6	3,3	3,3	0,033	0,336	0,664		
240	2,7	2,5	3,0	2,7	0,027	0,278	0,722		
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.									
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 240 min	
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}	
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈		
10	35	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0571	4,6164	0,56	
25	45	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0735	5,9354		
40	38	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0620	5,0121	S ^θ _{H₂S} (g)	
55	38	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0620	5,0121	2,11	
70	41	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0669	5,4078		
90	35	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0571	4,6164	S _{exp} (g)	
110	40	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0653	5,2759	7,58	
150	40	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0653	5,2759		
165	38	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0620	5,0121		
190	45	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0735	5,9354		
210	45	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0735	5,9354		
235	40	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0653	5,2759	5,2759	

Πίνακας VII-1(6) (συνέχεια)

Πείραμα 3-40										
pH=3, T = 40°C										
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιπλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3+} ⁰	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	10,2	10,2	10,2	10,2	0,102	1,000	0,000	0,75		
5	9,2	9,0	9,0	9,1	0,091	0,889	0,111			
10	8,5	8,0	8,1	8,2	0,082	0,804	0,196	S ^θ _{Fe3+} (g)		
20	8,4	8,3	8,3	8,3	0,083	0,817	0,183	1,23		
30	8,4	8,0	8,0	8,1	0,081	0,797	0,203			
40	7,6	7,8	7,5	7,6	0,076	0,748	0,252	S _{exp} (g)		
55	7,3	7,5	7,8	7,5	0,075	0,739	0,261	6,46		
75	6,8	6,8	6,3	6,6	0,066	0,650	0,350			
95	6,5	6,1	5,9	6,2	0,062	0,605	0,395			
115	5,9	5,8	5,4	5,7	0,057	0,559	0,441			
135	5,0	4,7	4,5	4,7	0,047	0,464	0,536			
155	4,7	4,4	3,9	4,3	0,043	0,425	0,575			
175	3,5	3,8	3,3	3,5	0,035	0,346	0,654			
195	3,4	3,3	3,0	3,2	0,032	0,317	0,683			
215	2,4	3,4	2,8	2,9	0,029	0,281	0,719			
235	2,4	2,1	3,0	2,5	0,025	0,245	0,755			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης										
t = 235 min										
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
15	16	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0197	1,5882	0,84		
30	16	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0197	1,5882			
45	21	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0258	2,0845	S ^θ _{H2S} (g)		
65	20	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0246	1,9853	3,08		
80	17	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0209	1,6875			
95	22	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0270	2,1838	S _{exp} (g)		
120	22	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0270	2,1838	6,46		
160	19	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0233	1,8860			
190	26	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0319	2,5808			
230	20	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0246	1,9853	1,9753		

Πίνακας VII-1(7) (συνέχεια)

Πείραμα 3-50					pH=3, T = 50°C				
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.									
t(min)	ml πιλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+⁰} / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}	
	1	2	3	M.O.					
0	7,8	8,0	8,3	8,0	0,080	1,000	0,000	0,73	
5	7,6	7,2	7,6	7,5	0,075	0,929	0,071		
10	7,0	7,1	7,5	7,2	0,072	0,896	0,104	S ⁰ _{Fe3+} (g)	
20	7,0	7,0	7,0	7,0	0,070	0,871	0,129	0,94	
30	6,4	6,2	6,3	6,3	0,063	0,784	0,216		
40	5,8	6,0	6,1	6,0	0,060	0,743	0,257	S _{exp} (g)	
50	7,1	6,8	6,5	6,8	0,068	0,846	0,154	6,19	
60	6,4	6,4	6,4	6,4	0,064	0,797	0,203		
70	5,5	6,0	5,5	5,7	0,057	0,705	0,295		
90	5,7	5,8	5,8	5,8	0,058	0,718	0,282		
110	5,0	5,1	5,2	5,1	0,051	0,635	0,365		
130	4,5	4,3	4,0	4,3	0,043	0,531	0,469		
160	3,5	3,8	4,0	3,8	0,038	0,469	0,531		
190	3,6	3,0	3,0	3,2	0,032	0,398	0,602		
220	3,0	2,4	2,0	2,5	0,025	0,307	0,693		
240	2,6	2,0	1,8	2,1	0,021	0,266	0,734		
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.									
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 240 min	
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}	
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈		
10	35	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0430	3,4742	0,57	
30	45	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0553	4,4668		
50	45	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0735	5,9354	S ⁰ _{H₂S} (g)	
75	48	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0784	6,3311	2,13	
105	38	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0620	5,0121		
140	35	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0571	4,6164	S _{exp} (g)	
160	50	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0816	6,5949	6,19	
							5,2044		

Πίνακας VII-1(8) (συνέχεια)

Πείραμα 3-60					pH=3, T = 60°C				
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.									
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+/ C_{Fe3+⁰}}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+^{max}}	
	1	2	3	M.O.					
0	9,9	10,1	9,8	9,9	0,099	1,000	0,000	0,80	
5	8,9	8,8	8,9	8,9	0,089	0,893	0,107		
10	8,4	8,8	8,3	8,5	0,085	0,856	0,144	S ⁰ _{Fe3+ (g)}	
20	8,2	8,2	7,9	8,1	0,081	0,815	0,185	1,26	
30	6,9	6,8	6,8	6,8	0,068	0,688	0,312		
40	6,5	6,3	6,1	6,3	0,063	0,634	0,366	S _{exp (g)}	
50	7,6	7,3	6,9	7,3	0,073	0,732	0,268	6,39	
60	7,6	7,2	7,0	7,3	0,073	0,732	0,268		
80	5,7	6,5	6,7	6,3	0,063	0,634	0,366		
100	5,6	5,1	6,1	5,6	0,056	0,564	0,436		
120	5,0	4,5	5,4	5,0	0,050	0,500	0,500		
140	3,3	4,3	4,0	3,9	0,039	0,389	0,611		
160	3,5	3,0	4,0	3,5	0,035	0,352	0,648		
180	3,2	2,5	2,3	2,7	0,027	0,268	0,732		
210	1,8	2,0	2,3	2,0	0,020	0,205	0,795		
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.									
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 210 min	
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}	
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈		
25	37	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0604	4,8802	0,48	
40	43	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0702	5,6716		
55	45	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0735	5,9354	S ⁰ _{H₂S (g)}	
70	50	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0816	6,5949	1,58	
85	34	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0692	5,5927		
110	33	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0672	5,4283	S _{exp (g)}	
125	36	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0733	5,9217	6,39	
145	49	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0998	8,0601		
155	47	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0957	7,7312		
185	40	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0814	6,5797		
200	39	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0794	6,4152	6,2556	

Πίνακας VII-1(9) (συνέχεια)

Πείραμα 4-30					pH=4, T = 30°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3⁰}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	8,8	8,6	8,9	8,8	0,088			0,63		
5	7,2	7,2	7,2	7,2	0,072	0,821	0,179			
10	6,9	6,9	6,8	6,9	0,069	0,783	0,217	S ^θ _{Fe3+} (g)		
20	7,0	7,0	6,9	7,0	0,070	0,795	0,205	0,89		
30	6,9	6,8	6,5	6,7	0,067	0,768	0,232			
40	6,4	6,3	6,3	6,3	0,063	0,722	0,278	S _{exp} (g)		
50	6,5	6,1	6,2	6,3	0,063	0,715	0,285	1,24		
60	5,8	5,8	5,6	5,7	0,057	0,654	0,346			
70	6,0	5,9	5,9	5,9	0,059	0,677	0,323			
90	5,1	5,1	4,8	5,0	0,050	0,570	0,430			
110	5,7	5,3	4,8	5,3	0,053	0,601	0,399			
130	5,2	5,1	4,7	5,0	0,050	0,570	0,430			
150	5,0	4,5	4,1	4,5	0,045	0,517	0,483			
170	4,9	4,4	4,6	4,6	0,046	0,529	0,471			
200	3,6	3,2	4,1	3,6	0,036	0,414	0,586			
230	3,1	3,6	2,9	3,2	0,032	0,365	0,635			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 230 min		
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
10	29	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0356	2,8786	0,70		
30	24	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0295	2,3823			
45	24	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0295	2,3823	S ^θ _{H2S} (g)		
60	42	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0516	4,1690	2,55		
85	37	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0604	4,8802			
105	27	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0441	3,5612	S _{exp} (g)		
125	21	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0343	2,7699	1,24		
140	30	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0490	3,9569			
160	33	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0539	4,3526			
180	28	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0457	3,6931			
195	20	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0326	2,6380			
220	37	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0604	4,8802	3,5454		

Πίνακας VII-1(10) (συνέχεια)

Πείραμα 4-40					pH=4, T = 40°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml πιπλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+^o} / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	10,0	9,7	9,4	9,7	0,097	1,000	0,000	0,77		
5	9,7	9,7	9,5	9,6	0,096	0,993	0,007			
15	9,0	8,9	9,3	9,1	0,091	0,935	0,065	S ^θ _{Fe3+} (g)		
25	8,9	9,2	9,2	9,1	0,091	0,938	0,062	1,19		
35	7,9	7,7	7,7	7,8	0,078	0,801	0,199			
45	7,2	7,5	7,0	7,2	0,072	0,746	0,254	S _{exp} (g)		
55	8,5	7,7	7,5	7,9	0,079	0,814	0,186	1,34		
65	6,9	6,7	6,7	6,8	0,068	0,698	0,302			
75	6,5	7,0	6,8	6,8	0,068	0,698	0,302			
85	6,8	7,0	6,8	6,9	0,069	0,708	0,292			
105	7,0	7,3	7,3	7,2	0,072	0,742	0,258			
125	5,5	5,4	4,9	5,3	0,053	0,543	0,457			
145	5,0	4,5	4,8	4,8	0,048	0,491	0,509			
165	4,2	4,2	4,0	4,1	0,041	0,426	0,574			
185	3,0	3,5	3,3	3,3	0,033	0,337	0,663			
215	1,9	2,5	2,3	2,2	0,022	0,230	0,770			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 215 min		
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
10	37	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0606	3,6714	0,66		
25	50	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0819	4,9613			
40	48	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0786	4,7629	S ^θ _{H₂S} (g)		
65	48	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0786	4,7629	2,24		
90	40	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0655	3,9691			
110	38	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0622	3,7706	S _{exp} (g)		
130	45	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0737	4,4652	1,34		
145	36	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0589	3,5722			
160	37	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0606	3,6714			
190	35	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0573	3,4729			
210	33	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0540	3,2745	4,0322		

Πίνακας VII-1(11) (συνέχεια)

Πείραμα 4-50					pH=4, T = 50°C				
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.									
t(min)	ml τιπλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+⁰} / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}	
	1	2	3	M.O.					
0	9,6	9,6	9,3	9,5	0,095	1,000	0,000	0,66	
5	8,8	9,0	8,7	8,8	0,088	0,930	0,070		
10	8,5	8,3	8,3	8,4	0,084	0,881	0,119	S ⁰ _{Fe3+} (g)	
20	8,2	8,2	7,8	8,1	0,081	0,849	0,151	1,01	
30	9,1	9,3	9,0	9,1	0,091	0,961	0,039		
40	9,1	9,0	7,5	8,5	0,085	0,898	0,102	S _{exp} (g)	
50	7,8	7,3	7,2	7,4	0,074	0,782	0,218	1,41	
60	6,5	6,6	6,5	6,5	0,065	0,688	0,312		
75	7,9	7,6	7,5	7,7	0,077	0,807	0,193		
95	6,1	5,5	5,7	5,8	0,058	0,607	0,393		
115	5,2	4,9	4,5	4,9	0,049	0,512	0,488		
135	5,5	5,5	4,6	5,2	0,052	0,547	0,453		
155	5,4	4,8	4,6	4,9	0,049	0,519	0,481		
175	5,2	4,8	4,6	4,9	0,049	0,512	0,488		
195	4,0	3,8	3,5	3,8	0,038	0,396	0,604		
215	3,0	3,5	3,1	3,2	0,032	0,337	0,663		
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.									
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 215 min	
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}	
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈		
10	41	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0671	4,0683	0,66	
30	52	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0851	5,1598		
45	45	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0737	4,4652	S ⁰ _{H2S} (g)	
65	35	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0573	3,4729	2,24	
90	31	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0508	3,0760		
110	34	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0557	3,3737	S _{exp} (g)	
135	48	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0786	4,7629	1,41	
160	49	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0802	4,8621		
190	32	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0524	3,1752	4,0541	

Πίνακας VII-1(12) (συνέχεια)

Πείραμα 4-60					pH=4, T = 60°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιπλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3⁰}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	10,4	10,5	10,5	10,5	0,105	1,000	0,000	0,74		
5	10,3	10,3	10,0	10,2	0,102	0,975	0,025			
10	9,2	9,0	9,0	9,1	0,091	0,866	0,134	S ^θ _{Fe3+} (g)		
20	9,1	9,0	8,9	9,0	0,090	0,860	0,140	1,24		
30	8,6	8,5	8,5	8,5	0,085	0,815	0,185			
40	7,8	8,2	7,8	7,9	0,079	0,758	0,242	S _{exp} (g)		
50	7,1	7,4	7,0	7,2	0,072	0,685	0,315	1,4		
60	6,6	6,4	6,7	6,6	0,066	0,627	0,373			
70	6,3	6,5	6,3	6,4	0,064	0,608	0,392			
80	6,2	6,3	5,9	6,1	0,061	0,586	0,414			
100	6,2	6,1	5,4	5,9	0,059	0,564	0,436			
120	4,0	4,5	4,9	4,5	0,045	0,427	0,573			
140	5,1	4,7	4,1	4,6	0,046	0,443	0,557			
160	2,9	3,6	3,6	3,4	0,034	0,322	0,678			
180	2,7	3,5	3,3	3,2	0,032	0,303	0,697			
200	3,0	2,4	2,7	2,7	0,027	0,258	0,742			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης t = 200 min										
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
25	22	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0359	2,9018	0,70		
40	35	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0573	3,4729			
60	36	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0589	3,5722	S ^θ _{H₂S} (g)		
80	27	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0441	3,5612	2,19		
110	20	10	1617,4	1627,4	121,2	0,0325	3,9448			
130	25	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0408	3,2974	S _{exp} (g)		
150	32	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0524	3,1752	1,4		
170	44	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0720	4,3660			
190	33	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0539	4,3526	3,6271		

Πίνακας VII-1(13) (συνέχεια)

Πείραμα 5-30					pH=5, T = 30°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml πιλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+/ C_{Fe3+⁰}}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+^{max}}		
	1	2	3	M.O.						
0	9,5	9,4	9,8	9,6	0,096	1,000	0,000	0,60		
5	9,0	9,1	9,1	9,1	0,091	0,948	0,052			
10	8,8	8,8	9,0	8,9	0,089	0,927	0,073	S ^θ _{Fe3+} (g)		
20	8,4	8,5	8,3	8,4	0,084	0,878	0,122	0,92		
30	8,3	8,1	8,2	8,2	0,082	0,857	0,143			
40	8,2	8,1	8,0	8,1	0,081	0,847	0,153	S _{exp} (g)		
50	7,8	7,8	7,7	7,8	0,078	0,812	0,188	1,66		
60	7,6	7,3	7,4	7,4	0,074	0,777	0,223			
90	6,5	6,6	6,5	6,5	0,065	0,683	0,317			
110	5,8	5,8	5,9	5,8	0,058	0,610	0,390			
130	5,9	5,8	5,5	5,7	0,057	0,599	0,401			
150	5,3	5,4	5,4	5,4	0,054	0,561	0,439			
170	4,8	4,7	4,8	4,8	0,048	0,498	0,502			
190	4,1	4,6	4,3	4,3	0,043	0,453	0,547			
210	3,8	3,7	3,9	3,8	0,038	0,397	0,603			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 200 min		
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
10	26	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0426	2,5799	0,64		
30	50	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0819	4,9613			
50	28	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0457	3,6931	S ^θ _{H₂S} (g)		
70	33	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0539	4,3526	2,00		
80	32	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0522	4,2207			
100	34	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0555	4,4845	S _{exp} (g)		
120	42	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0688	4,1675	1,66		
140	36	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0588	4,7483			
160	24	10	1617,4	1627,4	121,2	0,0391	4,7338			
180	26	10	1617,4	1627,4	121,2	0,0423	5,1283			
200	37	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0604	4,8802	4,3591		

Πίνακας VII-1(14) (συνέχεια)

Πείραμα 5-40					pH=5, T = 40°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3+} ^o	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	8,7	9,0	9,0	8,9	0,089	1,000	0,000	0,84		
5	8,7	8,4	8,4	8,5	0,085	0,955	0,045			
10	7,7	7,7	7,6	7,7	0,077	0,861	0,139	S ^θ _{Fe3+} (g)		
15	7,7	7,6	7,7	7,7	0,077	0,861	0,139	1,19		
20	7,2	7,1	7,5	7,3	0,073	0,816	0,184			
30	6,9	6,9	7,2	7,0	0,070	0,787	0,213	S _{exp} (g)		
40	6,6	6,8	6,9	6,8	0,068	0,760	0,240	1,75		
60	6,2	6,2	7,0	6,5	0,065	0,727	0,273			
80	6,4	5,4	6,0	5,9	0,059	0,667	0,333			
100	4,5	4,7	5,2	4,8	0,048	0,539	0,461			
120	4,8	4,0	4,4	4,4	0,044	0,494	0,506			
150	4,4	3,9	3,0	3,8	0,038	0,423	0,577			
180	2,2	2,6	3,2	2,7	0,027	0,300	0,700			
210	3,6	2,9	2,7	3,1						
240	1,3	1,6	1,4	1,4	0,014	0,161	0,839			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 240 min		
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
15	31	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0633	3,8338	0,61		
30	42	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0857	5,1942			
45	37	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0755	4,5759	S ^θ _{H₂S} (g)		
60	38	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0776	4,6996	2,28		
75	43	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0878	5,3179			
90	39	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0796	4,8232	S _{exp} (g)		
110	42	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0857	5,1942	1,75		
130	32	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0653	3,9575			
150	33	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0673	4,0812			
170	44	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0898	5,4416			
190	33	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0673	4,0812			
210	40	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0816	4,9469			
230	44	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0898	5,4416	4,7376		

Πίνακας VII-1(15) (συνέχεια)

Πείραμα 5-50					pH=5, T = 50°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml πιλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3+} ⁰	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	10,3	10,5	10,5	10,4	0,104	1,000	0,000	0,68		
5	10,0	10,2	10,1	10,1	0,101	0,968	0,032			
10	9,8	10,0	9,9	9,9	0,099	0,949	0,051	S ⁰ _{Fe3+} (g)		
20	9,6	9,2	9,7	9,5	0,095	0,911	0,089	1,13		
30	8,5	8,5	8,3	8,4	0,084	0,808	0,192			
40	8,2	8,5	8,1	8,3	0,083	0,792		S _{exp} (g)		
50	8,2	8,5	8,3	8,3	0,083	0,799	0,201	1,11		
60	9,1	8,7	8,8	8,9	0,089	0,850	0,150			
80	8,3	7,7	8,0	8,0	0,080	0,767	0,233			
100	8,0	7,7	8,0	7,9	0,079	0,757	0,243			
120	7,1	6,8	6,4	6,8	0,068	0,649	0,351			
140	6,9	6,6	6,7	6,7	0,067	0,645	0,355			
160	6,2	6,1	6,0	6,1	0,061	0,585	0,415			
180	4,7	5,3	4,1	4,7	0,047	0,450	0,550			
200	4,4	4,1	3,7	4,1	0,041	0,390	0,610			
220	3,8	3,6	3,1	3,5	0,035	0,336	0,664			
240	3,4	3,5	3,2	3,4	0,034	0,323	0,677			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 240 min		
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
20	24	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0392	3,1656	0,77		
40	28	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0457	3,6931			
60	28	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0457	3,6931	S ⁰ _{H2S} (g)		
80	19	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0310	2,5061	2,89		
100	16	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0261	2,1104			
120	11	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0180	1,4509	S _{exp} (g)		
140	19	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0310	2,5061	1,11		
160	18	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0294	2,3742			
180	21	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0343	2,7699			
200	20	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0326	2,6380			
220	18	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0294	2,3742			
240	32	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0522	4,2207	2,7918		

Πίνακας VII-1(16) (συνέχεια)

Πείραμα 5-60									pH=5, T = 60°C	
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+₀} / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	10,5	10,4	10,5	10,5	0,105	1,000	0,000	0,80		
5	9,6	10,0	9,8	9,8	0,098	0,936	0,064			
10	9,3	9,0	9,2	9,2	0,092	0,876	0,124	S ^θ _{Fe3+} (g)		
20	8,6	8,7	8,4	8,6	0,086	0,818	0,182	1,34		
30	7,8	7,8	7,7	7,8	0,078	0,742	0,258			
40	7,2	7,1	7,1	7,1	0,071	0,682	0,318	S _{exp} (g)		
50	6,3	6,4	6,1	6,3	0,063	0,599	0,401	0,85		
70	5,5	6,0	5,5	5,7	0,057	0,541	0,459			
90	4,9	5,0	5,2	5,0	0,050	0,481	0,519			
110	4,4	4,2	4,3	4,3	0,043	0,411	0,589			
130	3,6	3,5	3,3	3,5	0,035	0,331	0,669			
150	2,7	2,5	2,4	2,5	0,025	0,242	0,758			
170	2,0	2,2	2,0	2,1	0,021	0,197	0,803			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης									t = 170 min	
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
10	39	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0639	3,8698	0,69		
30	35	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0573	3,4729			
50	41	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0671	4,0683	S ^θ _{H2S} (g)		
70	31	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0506	4,0888	1,84		
90	24	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0392	3,1656			
110	26	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0424	3,4293	S _{exp} (g)		
130	26	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0424	3,4293	0,85		
150	42	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0688	4,1675			
							3,7115			

Πίνακας VII-1(17) (συνέχεια)

Πείραμα 6-30					pH=6, T = 30°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml πιλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+^o} / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	10,4	10,1	10,3	10,3	0,103	1,000	0,000	0,75		
5	9,4	9,6	9,7	9,6	0,096	0,932	0,068			
10	9,4	8,9	8,9	9,1	0,091	0,883	0,117	S ^o _{Fe3+} (g)		
15	8,3	8,7	8,7	8,6	0,086	0,834	0,166	1,23		
25	8,3	8,5	8,2	8,3	0,083	0,812	0,188			
35	8,7	8,5	8,5	8,6	0,086	0,834	0,166	S _{exp} (g)		
45	7,7	7,9	7,7	7,8	0,078	0,756	0,244	4,55		
65	7,9	7,8	7,8	7,8	0,078	0,763	0,237			
85	6,8	6,4	6,2	6,5	0,065	0,630	0,370			
105	6,3	6,2	6,3	6,3	0,063	0,610	0,390			
125	5,6	5,6	5,1	5,4	0,054	0,529	0,471			
145	5,2	5,1	4,7	5,0	0,050	0,487	0,513			
165	5,1	4,5	4,3	4,6	0,046	0,451	0,549			
185	4,8	4,3	3,9	4,3	0,043	0,422	0,578			
205	3,1	3,0	2,7	2,9	0,029	0,286	0,714			
225	2,8	2,9	2,5	2,7	0,027	0,266	0,734			
240	2,7	2,6	2,4	2,6	0,026	0,250	0,750			
. Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 240 min		
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
10	30	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0490	3,9569	0,51		
30	44	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0718	5,8035			
50	51	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0833	6,7268	S ^o _{H2S} (g)		
70	46	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0751	6,0673	1,92		
90	39	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0637	5,1440			
110	42	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0686	5,5397	S _{exp} (g)		
130	54	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0881	7,1225	4,55		
150	50	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0816	6,5949			
170	41	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0669	5,4078			
190	47	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0767	6,1992			
210	37	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0604	4,8802			
230	56	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0914	7,3863	5,9024		

Πίνακας VII-1(18) (συνέχεια)

Πείραμα 6-40					pH=6, T = 40°C				
. Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.									
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3+} ⁰	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}	
	1	2	3	M.O.					
0	9,8	9,8	10,0	9,9	0,099	1,000	0,000	0,79	
5	9,4	9,3	9,2	9,3	0,093	0,943	0,057		
10	8,5	8,7	8,6	8,6	0,086	0,872	0,128	S ^θ _{Fe3+} (g)	
20	8,8	8,9	8,7	8,8	0,088	0,892	0,108	1,24	
30	7,5	7,5	7,8	7,6	0,076	0,770	0,230		
40	6,8	7,2	7,3	7,1	0,071	0,720	0,280	S _{exp} (g)	
50	6,4	6,4	6,2	6,3	0,063	0,642	0,358	3,36	
60	6,3	6,3	6,0	6,2	0,062	0,628	0,372		
80	5,0	5,3	4,5	4,9	0,049	0,500	0,500		
100	3,8	3,3	3,6	3,6	0,036	0,361	0,639		
120	2,3	2,5	2,8	2,5	0,025	0,257	0,743		
140	2,2	2,1	2,0	2,1	0,021	0,213	0,787		
. Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.									
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 140 min	
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}	
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈		
20	9	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0147	1,1871	0,79	
40	15	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0245	1,9785		
60	14	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0229	1,8466	S ^θ _{H2S} (g)	
80	14	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0229	1,8466	1,73	
100	28	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0457	3,6931		
120	29	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0473	3,8250	S _{exp} (g)	
140	27	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0441	3,5612	3,36	
							2,5626		

Πίνακας VII-1(19) (συνέχεια)

Πείραμα 6-50					pH=6, T = 50°C					
. Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3⁰}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	11,4	11,4	10,9	11,2	0,112	1,000	0,000	0,73		
5	10,0	9,5	9,4	9,6	0,096	0,858	0,142			
10	9,2	9,2	9,2	9,2	0,092	0,819	0,181	S ⁰ _{Fe3+} (g)		
20	9,0	8,8	9,0	8,9	0,089	0,795	0,205	1,31		
30	7,8	7,6	7,8	7,7	0,077	0,688	0,312			
40	7,3	7,3	7,5	7,4	0,074	0,656	0,344	S _{exp} (g)		
50	6,5	6,0	6,0	6,2	0,062	0,549	0,451	3,78		
60	6,0	6,5	5,3	5,9	0,059	0,528	0,472			
80	5,8	5,2	4,8	5,3	0,053	0,470	0,530			
100	4,8	4,5	4,3	4,5	0,045	0,404	0,596			
120	4,4	4,3	4,0	4,2	0,042	0,377	0,623			
140	3,8	3,2	3,0	3,3	0,033	0,297	0,703			
160	3,3	3,0	2,9	3,1	0,031	0,273	0,727			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 160 min		
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
10	12	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0196	1,5828	0,84		
30	11	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0180	1,4509			
50	12	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0196	1,5828	S ⁰ _{H2S} (g)		
70	15	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0245	1,9785	2,11		
90	9	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0147	1,1871			
110	22	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0359	2,9018	S _{exp} (g)		
130	18	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0294	2,3742	3,78		
150	17	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0278	2,2423			
							1,9125			

Πίνακας VII-1(20) (συνέχεια)

Πείραμα 6-60					pH=6, T = 60°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3⁰}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	10,8	10,5	10,6	10,6	0,106	1,000	0,000	0,76		
5	10,0	9,8	9,4	9,7	0,097	0,915	0,085			
10	9,4	9,0	8,8	9,1	0,091	0,853	0,147	S ⁰ _{Fe3+} (g)		
20	9,0	8,9	8,7	8,9	0,089	0,834	0,166	1,29		
30	7,9	7,6	7,8	7,8	0,078	0,730	0,270			
40	8,2	8,0	7,8	8,0	0,080	0,752	0,248	S _{exp} (g)		
50	7,0	6,8	6,5	6,8	0,068	0,636	0,364			
60	6,1	5,8	5,5	5,8	0,058	0,545	0,455			
80	5,6	5,7	5,2	5,5	0,055	0,517	0,483			
100	4,5	4,3	5,1	4,6	0,046	0,436	0,564			
120	3,8	3,4	4,0	3,7	0,037	0,351	0,649			
140	2,8	2,2	2,7	2,6	0,026	0,241	0,759			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 140 min		
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
10	10	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0163	1,3190	0,84		
30	13	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0212	1,7147			
50	12	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0196	1,5828	S ⁰ _{H₂S} (g)		
70	15	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0245	1,9785	1,85		
90	11	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0180	1,4509			
110	18	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0294	2,3742	S _{exp} (g)		
130	21	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0343	2,7699			
							1,8843			

Πίνακας VII-1(21) (συνέχεια)

Πείραμα 7-30					pH=7, T = 30°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+^o} / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	9,1	9,3	9,3	9,2	0,092	1,000	0,000	0,90		
5	9,0	9,0	8,9	9,0	0,090	0,971	0,029			
10	8,9	8,8	8,7	8,8	0,088	0,953	0,047	S ^θ _{Fe3+} (g)		
20	8,3	7,9	8,0	8,1	0,081	0,874	0,126	1,33		
30	8,0	7,8	7,5	7,8	0,078	0,841	0,159			
40	8,0	8,0	8,0	8,0	0,080	0,866	0,134	S _{exp} (g)		
50	7,6	7,8	7,7	7,7	0,077	0,834	0,166	4,14		
60	7,3	7,2	7,3	7,3	0,073	0,787	0,213			
70	7,3	7,0	7,0	7,1	0,071	0,769	0,231			
90	6,1	5,6	5,6	5,8	0,058	0,625	0,375			
110	5,6	5,1	5,4	5,4	0,054	0,581	0,419			
130	4,7	4,8	4,9	4,8	0,048	0,520	0,480			
150	4,1	3,8	3,7	3,9	0,039	0,419	0,581			
170	3,0	2,0	2,3	2,4	0,024	0,264	0,736			
190	1,2	0,9	0,7	0,9	0,009	0,101	0,899			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 190 min		
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
5	9	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0147	0,8930	0,86		
25	13	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0213	1,2899			
40	12	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0196	1,1907	S ^θ _{H2S} (g)		
70	13	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0213	1,2899	2,58		
90	11	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0180	1,0915			
110	11	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0180	1,0915	S _{exp} (g)		
130	9	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0147	0,8930	4,14		
150	34	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0557	3,3737			
170	31	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0508	3,0760			
190	22	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0360	2,1830	1,6372		

Πίνακας VII-1(22) (συνέχεια)

Πείραμα 7-40					pH=7, T = 40°C				
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.									
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} ^o / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}	
	1	2	3	M.O.					
0	10,0	10,5	10,4	10,3	0,103	1,000	0,000	0,88	
5	9,4	9,0	9,3	9,2	0,092	0,896	0,104		
10	8,3	9,0	9,0	8,8	0,088	0,851	0,149	S ^θ _{Fe3+} (g)	
30	8,0	8,3	8,1	8,1	0,081	0,790	0,210	1,46	
40	8,5	8,4	7,9	8,3	0,083	0,803	0,197		
50	7,1	7,3	7,4	7,3	0,073	0,706	0,294	S _{exp} (g)	
65	6,4	6,6	6,5	6,5	0,065	0,631	0,369	2,17	
85	5,6	6,0	6,0	5,9	0,059	0,570	0,430		
105	5,0	5,5	5,2	5,2	0,052	0,508	0,492		
125	4,5	4,5	4,1	4,4	0,044	0,424	0,576		
145	3,2	3,7	3,3	3,4	0,034	0,330	0,670		
165	2,6	2,6	2,6	2,6	0,026	0,252	0,748		
185	1,3	1,4	0,9	1,2	0,012	0,117	0,883		
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.									
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 185 min	
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}	
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈		
25	45	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0737	4,4652	0,68	
55	36	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0589	3,5722		
85	48	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0786	4,7629	S ^θ _{H2S} (g)	
115	32	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0524	3,1752	196,50	
135	32	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0524	3,1752		
160	44	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0720	4,3660	S _{exp} (g)	
180	37	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0606	3,6714	2,17	
							3,8840		

Πίνακας VII-1(23) (συνέχεια)

Πείραμα 7-50					pH=7, T = 50°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+^o} / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	9,5	10,0	9,9	9,8	0,098	1,000	0,000	0,74		
5	9,3	9,2	9,3	9,3	0,093	0,946	0,054			
10	9,1	9,0	9,3	9,1	0,091	0,932	0,068	S ^θ _{Fe3+} (g)		
20	8,6	8,7	9,0	8,8	0,088	0,895	0,105	1,16		
30	8,4	7,8	7,8	8,0	0,080	0,816	0,184			
35	7,2	7,3	7,3	7,3	0,073	0,741	0,259	S _{exp} (g)		
45	8,4	8,3	8,1	8,3	0,083	0,844	0,156	4,41		
55	7,5	7,5	7,2	7,4	0,074	0,755	0,245			
65	6,6	6,4	6,3	6,4	0,064	0,656	0,344			
75	6,5	6,1	6,3	6,3	0,063	0,643	0,357			
95	5,7	5,8	5,0	5,5	0,055	0,561	0,439			
115	5,5	5,4	5,9	5,6	0,056	0,571	0,429			
135	4,7	4,5	4,8	4,7	0,047	0,476	0,524			
155	3,8	4,1	3,4	3,8	0,038	0,384	0,616			
175	3,5	3,4	3,6	3,5	0,035	0,357	0,643			
195	2,8	2,1	2,7	2,5	0,025	0,259	0,741			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 195 min		
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
25	14	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0229	1,3892	0,84		
40	7	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0115	0,6946			
65	7	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0115	0,6946	S ^θ _{H₂S} (g)		
90	23	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0377	2,2822	2,56		
110	22	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0360	2,1830			
125	37	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0606	3,6714	S _{exp} (g)		
150	27	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0442	2,6791	4,41		
170	22	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0360	2,1830			
190	20	20	1618,4	1638,4	60,6	0,0328	1,9857	1,9736		

Πίνακας VII-1(24) (συνέχεια)

Πείραμα 7-60									pH=7, T = 60°C	
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+^o} / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	10,3	10,2	10,3	10,3	0,103	1,000	0,000	0,84		
5	10,0	9,9	10,0	10,0	0,100	0,971	0,029			
10	8,7	9,0	8,7	8,8	0,088	0,857	0,143	S ^θ _{Fe3+} (g)		
20	8,3	8,9	8,6	8,6	0,086	0,838	0,162	1,39		
30	8,4	8,1	8,4	8,3	0,083	0,808	0,192			
40	7,2	7,4	7,3	7,3	0,073	0,711	0,289	S _{exp} (g)		
50	6,9	6,6	6,8	6,8	0,068	0,659	0,341	7,16		
60	6,3	6,0	6,0	6,1	0,061	0,594	0,406			
80	4,5	4,1	4,3	4,3	0,043	0,419	0,581			
100	3,7	3,2	3,6	3,5	0,035	0,341	0,659			
120	2,9	2,7	2,4	2,7	0,027	0,260	0,740			
140	1,4	1,7	1,7	1,6	0,016	0,156	0,844			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης										
t = 140 min										
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
15	31	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0508	3,0760	0,89		
50	9	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0111	0,6728			
70	11	25	1617,4	1642,4	48,48	0,0181	0,8759	S ^θ _{H2S} (g)		
90	12	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0196	1,1907	1,96		
110	11	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0136	0,8223			
130	16	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0197	1,1960	S _{exp} (g)		
							1,3056	7,16		

Πίνακας VII-1(25) (συνέχεια)

Πείραμα 8-30					pH=8, T = 30°C				
. Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.									
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3⁺0}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}	
	1	2	3	M.O.					
0	10,8	10,8	10,4	10,7	0,107	1,000	0,000	0,56	
5	9,3	9,7	9,7	9,6	0,096	0,897	0,103		
10	9,4	9,6	9,6	9,5	0,095	0,894	0,106	S ^θ _{Fe3+} (g)	
15	9,6	9,3	9,1	9,3	0,093	0,875	0,125	0,95	
25	9,6	9,2	9,2	9,3	0,093	0,875	0,125		
35	9,2	9,0	9,2	9,1	0,091	0,856	0,144	S _{exp} (g)	
55	8,8	9,0	9,5	9,1	0,091	0,853	0,147	3,47	
75	8,3	7,8	8,1	8,1	0,081	0,756	0,244		
95	7,4	7,2	6,9	7,2	0,072	0,672	0,328		
115	7,3	6,5	6,8	6,9	0,069	0,644	0,356		
135	6,0	6,2	5,5	5,9	0,059	0,553	0,447		
155	6,4	5,8	5,5	5,9	0,059	0,553	0,447		
175	5,5	5,3	5,4	5,4	0,054	0,506	0,494		
195	5,2	4,3	4,7	4,7	0,047	0,444	0,556		
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.									
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης t = 195 min									
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}	
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈		
20	22	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0271	1,6445	0,69	
30	22	20	971,1	991,1	60,6	0,0218	1,3213		
55	25	20	809,4	829,4	60,6	0,0207	1,2565	S ^θ _{H₂S} (g)	
75	45	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0555	3,3638	2,11	
100	41	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0837	5,0706		
115	36	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0735	4,4522	S _{exp} (g)	
135	44	15	1859,5	1874,5	80,8	0,0825	6,6642	3,47	
155	44	20	2020,8	2040,8	60,6	0,0898	5,4416		
180	26	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0529	4,2768	3,7213	

Πίνακας VII-1(26) (συνέχεια)

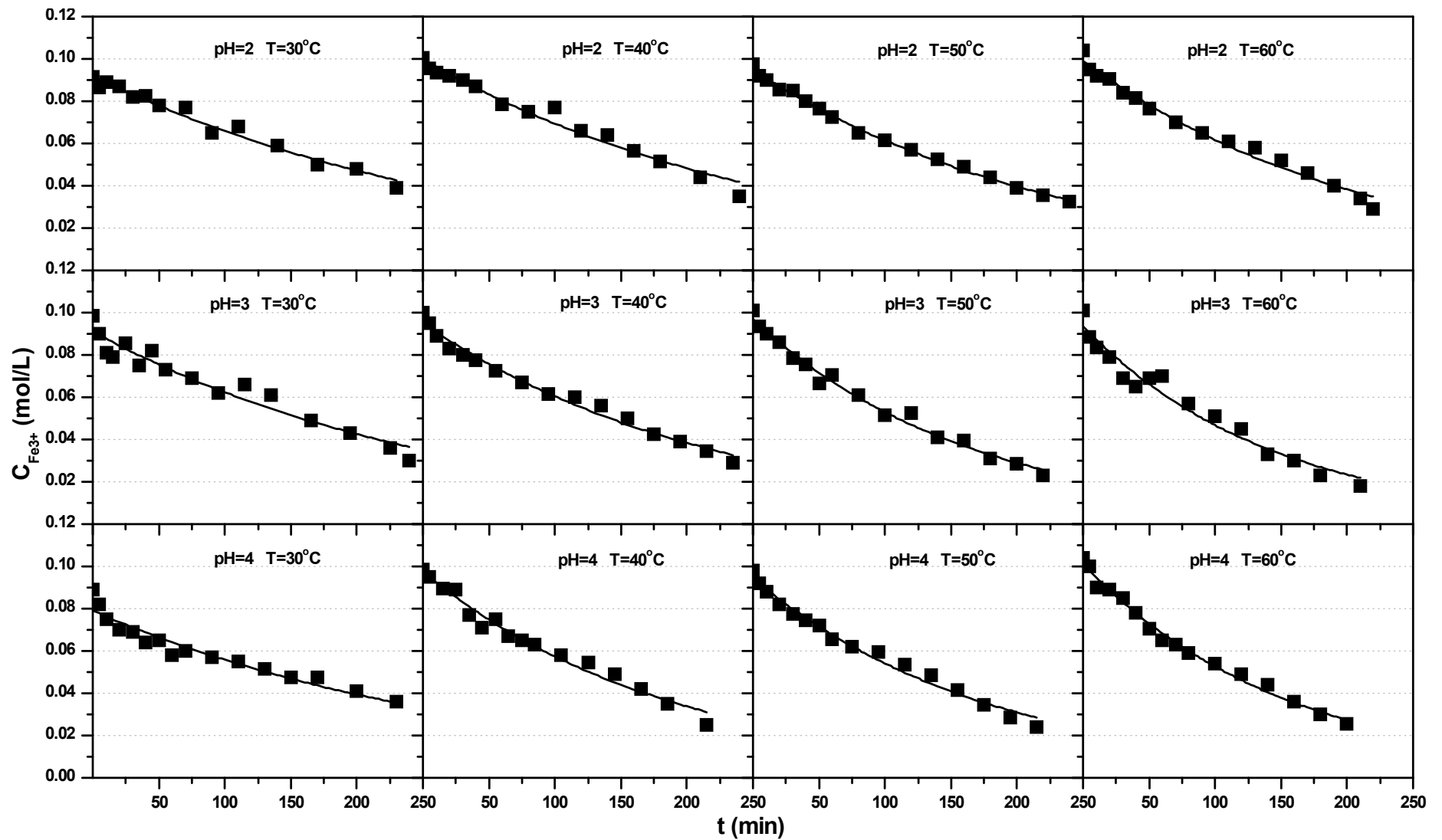
Πείραμα 8-40					pH=8, T = 40°C				
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.									
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} ^o / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}	
	1	2	3	M.O.					
0	9,2	9,2	9,7	9,4	0,094	1,000	0,000	0,81	
5	9,3	9,5	9,2	9,3	0,093	0,996	0,004		
10	8,3	8,4	8,4	8,4	0,084	0,893	0,107	S ^o _{Fe3+} (g)	
15	8,2	8,2	8,1	8,2	0,082	0,872	0,128	1,22	
25	8,0	8,0	7,7	7,9	0,079	0,843	0,157		
35	6,7	6,7	6,4	6,6	0,066	0,705	0,295	S _{exp} (g)	
55	5,8	6,1	5,8	5,9	0,059	0,630	0,370	4,58	
65	4,8	4,4	4,2	4,5	0,045	0,477	0,523		
75	4,8	4,4	4,4	4,5	0,045	0,484	0,516		
85	5,3	5,1	4,7	5,0	0,050	0,537	0,463		
105	4,0	3,4	3,0	3,5	0,035	0,370	0,630		
125	2,1	1,9	2,4	2,1	0,021	0,228	0,772		
140	1,9	1,3	2,0	1,7	0,017	0,185	0,815		
. Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.									
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης								t = 140 min	
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H2S}	
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈		
90	34	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0557	3,3737	0,72	
110	32	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0524	3,1752		
125	32	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0524	3,1752	S ^o _{H2S} (g)	
135	38	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0622	3,7706	1,58	
							3,3737		
								S _{exp} (g)	
								4,58	

Πίνακας VII-1(27) (συνέχεια)

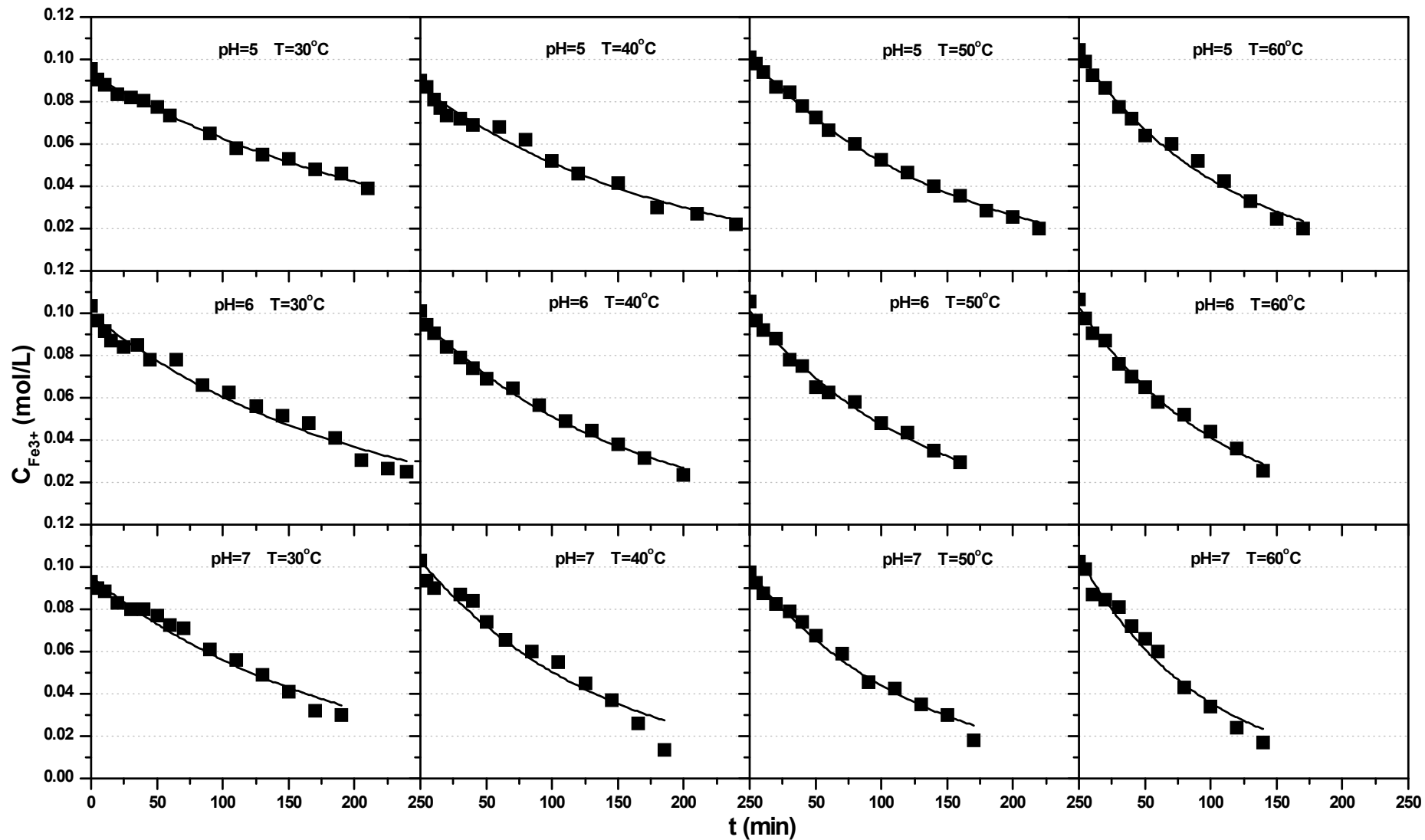
Πείραμα 8-50					pH=8, T = 50°C					
. Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+} / C _{Fe3+} ^o	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	9,0	9,0	9,2	9,1	0,091	1,000	0,000	0,87		
5	8,0	8,6	8,6	8,4	0,084	0,926	0,074			
10	8,5	8,3	8,4	8,4	0,084	0,926	0,074	S ^g _{Fe3+} (g)		
20	8,2	8,2	8,3	8,2	0,082	0,908	0,092	1,26		
30	7,6	7,7	7,5	7,6	0,076	0,838	0,162			
40	7,4	7,3	7,2	7,3	0,073	0,805	0,195	S _{exp} (g)		
50	7,2	7,2	7,2	7,2	0,072	0,794	0,206	5,21		
70	6,7	7,0	6,8	6,8	0,068	0,754	0,246			
90	5,5	5,3	5,7	5,5	0,055	0,607	0,393			
110	5,1	4,7	4,7	4,8	0,048	0,533	0,467			
130	4,9	3,9	4,2	4,3	0,043	0,478	0,522			
150	4,0	3,7	3,5	3,7	0,037	0,412	0,588			
170	2,5	2,2	2,0	2,2	0,022	0,246	0,754			
190	1,5	1,2	0,8	1,2	0,012	0,129	0,871			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης t = 190 min										
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
15	9	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0111	0,6728	0,80		
35	14	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0173	1,0465			
50	35	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0432	2,6163	S ^g _{H₂S} (g)		
75	31	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0382	2,3173	2,38		
95	15	20	1617,3	1637,3	60,6	0,0246	1,4883			
110	24	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0296	1,7940	S _{exp} (g)		
120	36	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0444	2,6910	5,21		
135	39	20	1213,5	1233,5	60,6	0,0481	2,9153			
155	50	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0816	6,5949			
185	23	20	1617,4	1637,4	60,6	0,0377	2,2822	2,4418		

Πίνακας VII-1(28) (συνέχεια)

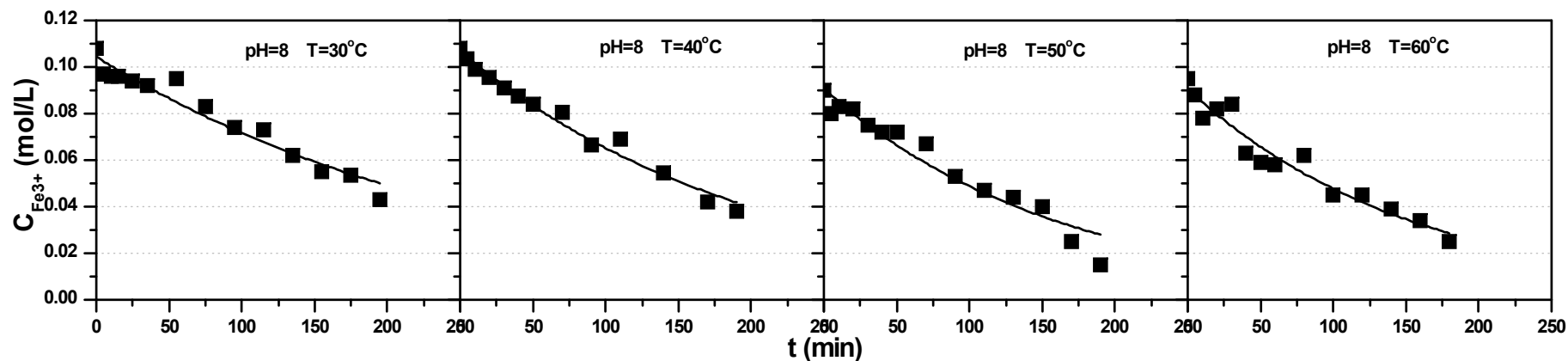
Πείραμα 8-60					pH=8, T = 60°C					
Στοιχεία Συγκέντρωσης και Μετατροπής Fe ³⁺ στη δεξαμενή του υγρού.										
t(min)	ml τιτλοδότησης				C _{Fe3+} mol/l	C _{Fe3+^o} / C _{Fe3+}	X _{Fe3+}	X _{Fe3+} ^{max}		
	1	2	3	M.O.						
0	9,5	9,5	9,5	9,5	0,095	1,000	0,000	0,77		
5	8,8	9,1	9,1	9,0	0,090	0,947	0,053			
10	8,0	7,8	8,0	7,9	0,079	0,835	0,165	S ^θ _{Fe3+} (g)		
20	8,2	8,2	8,6	8,3	0,083	0,877	0,123	1,17		
30	8,4	8,4	8,4	8,4	0,084	0,884	0,116			
40	6,7	6,4	6,3	6,5	0,065	0,681	0,319	S _{exp} (g)		
50	6,2	6,0	5,9	6,0	0,060	0,635	0,365	5,63		
60	6,1	6,0	5,8	6,0	0,060	0,628	0,372			
80	6,5	6,2	6,2	6,3	0,063	0,663	0,337			
100	5,0	4,9	4,5	4,8	0,048	0,505	0,495			
120	4,5	4,4	4,4	4,4	0,044	0,467	0,533			
140	3,7	3,9	3,4	3,7	0,037	0,386	0,614			
160	3,4	2,7	2,7	2,9	0,029	0,309	0,691			
180	2,5	2,0	2,1	2,2	0,022	0,232	0,768			
Στοιχεία Παροχών Αερίων Ρευμάτων, Μετατροπής H ₂ S και υπολογισμός στερεού S.										
Συνολικός Χρόνος Αντίδρασης t = 180 min										
t(min)	ppm H ₂ S	Παροχές αερίων Ρευμάτων (ml/min)				Παροχές H ₂ S (ml/min)		X _{H₂S}		
		Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₃ /Q ₆	Q ₆ =Q ₈	Q ₄ =Q ₅ +Q ₈			
25	44	20	405,3	425,3	60,6	0,0187	1,1340	0,80		
50	28	15	1051,9	1066,9	80,8	0,0299	2,4138			
70	28	15	1213,5	1228,5	80,8	0,0344	2,7794	S ^θ _{H₂S} (g)		
90	30	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0490	3,9569	2,25		
110	16	15	2020,8	2035,8	80,8	0,0326	2,6319			
130	15	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0245	1,9785	S _{exp} (g)		
140	17	15	1051,9	1066,9	80,8	0,0181	1,4655	5,63		
160	20	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0326	2,6380			
175	22	15	1617,4	1632,4	80,8	0,0359	2,9018	2,4333		



Σχ. VII-1 (α). Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης $C_{Fe^{3+} NTA}$ με το χρόνο αντίδρασης.



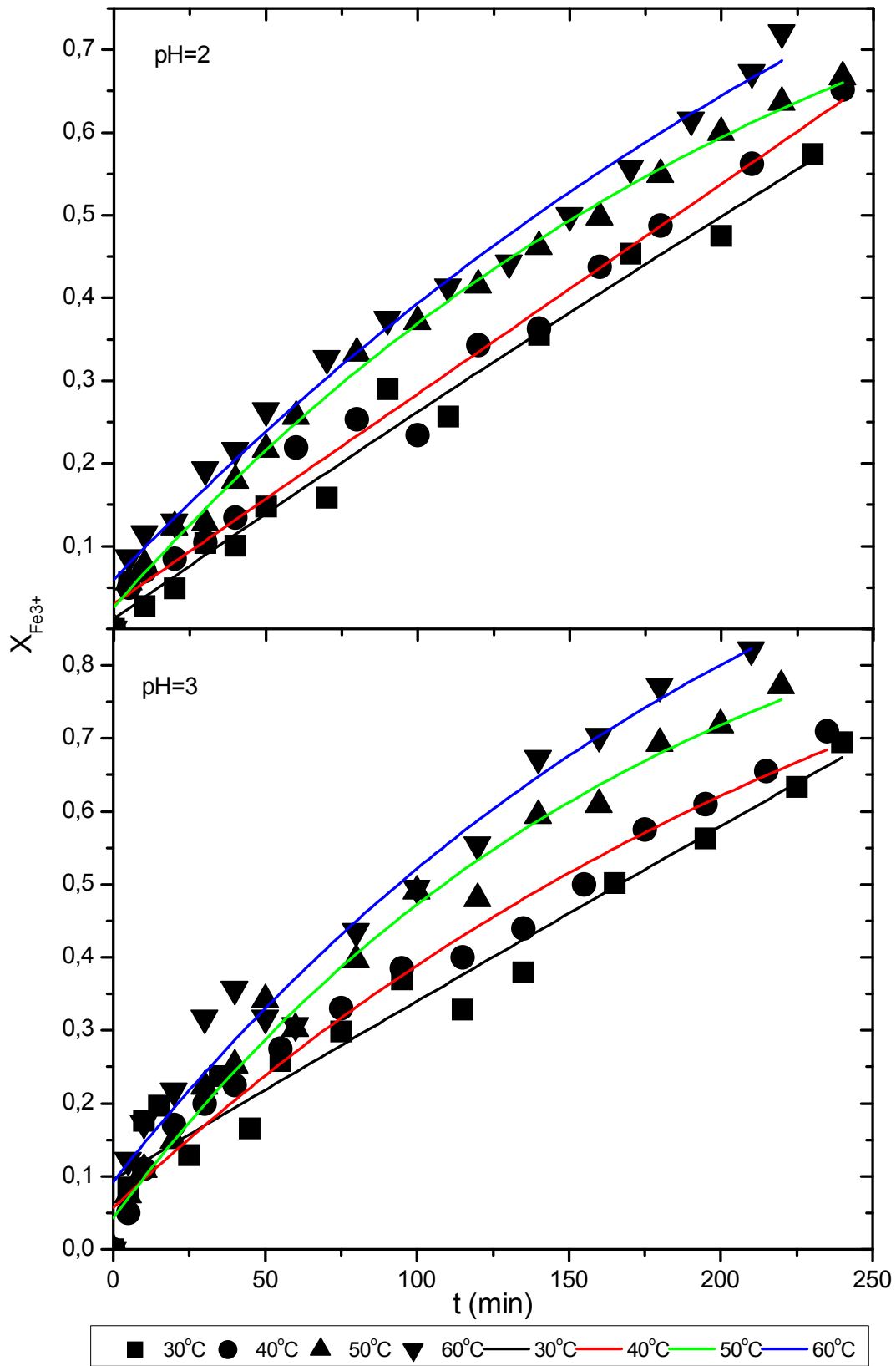
Σχ. VII-1 (β). Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης $C_{Fe^{3+} NTA}$ με το χρόνο αντίδρασης. (συνέχεια 1)



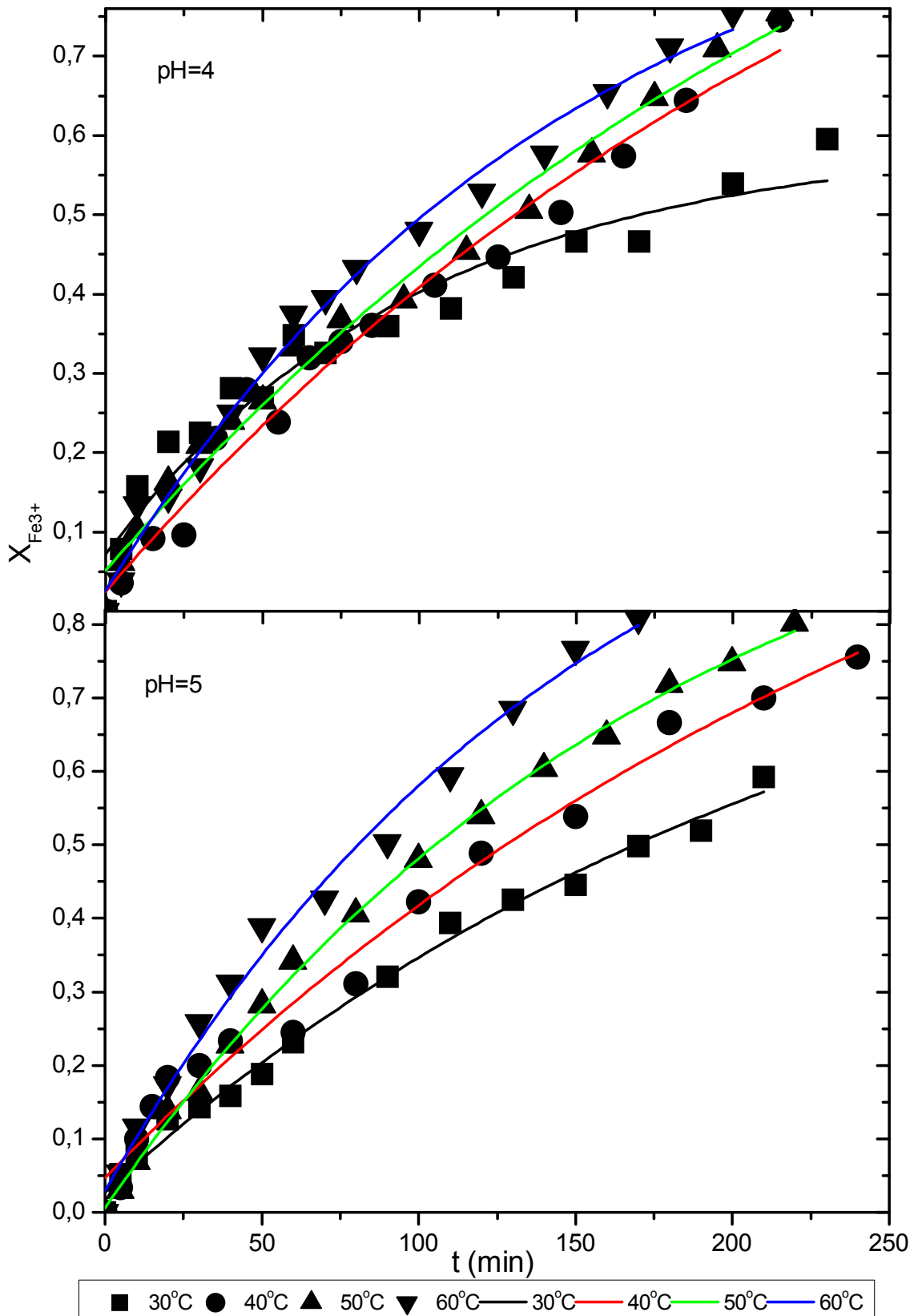
Σχ. VII-1 (γ). Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης $C_{Fe^{3+}NTA}$ με το χρόνο αντίδρασης. (συνέχεια 2)

Πίνακας VII-2. Παράμετροι προσαρμογής εκθετικής συνάρτησης $C_{Fe^{3+}}=a*exp(-bt)$ στα δεδομένα των Σχ. VII-1 (α)-(γ).

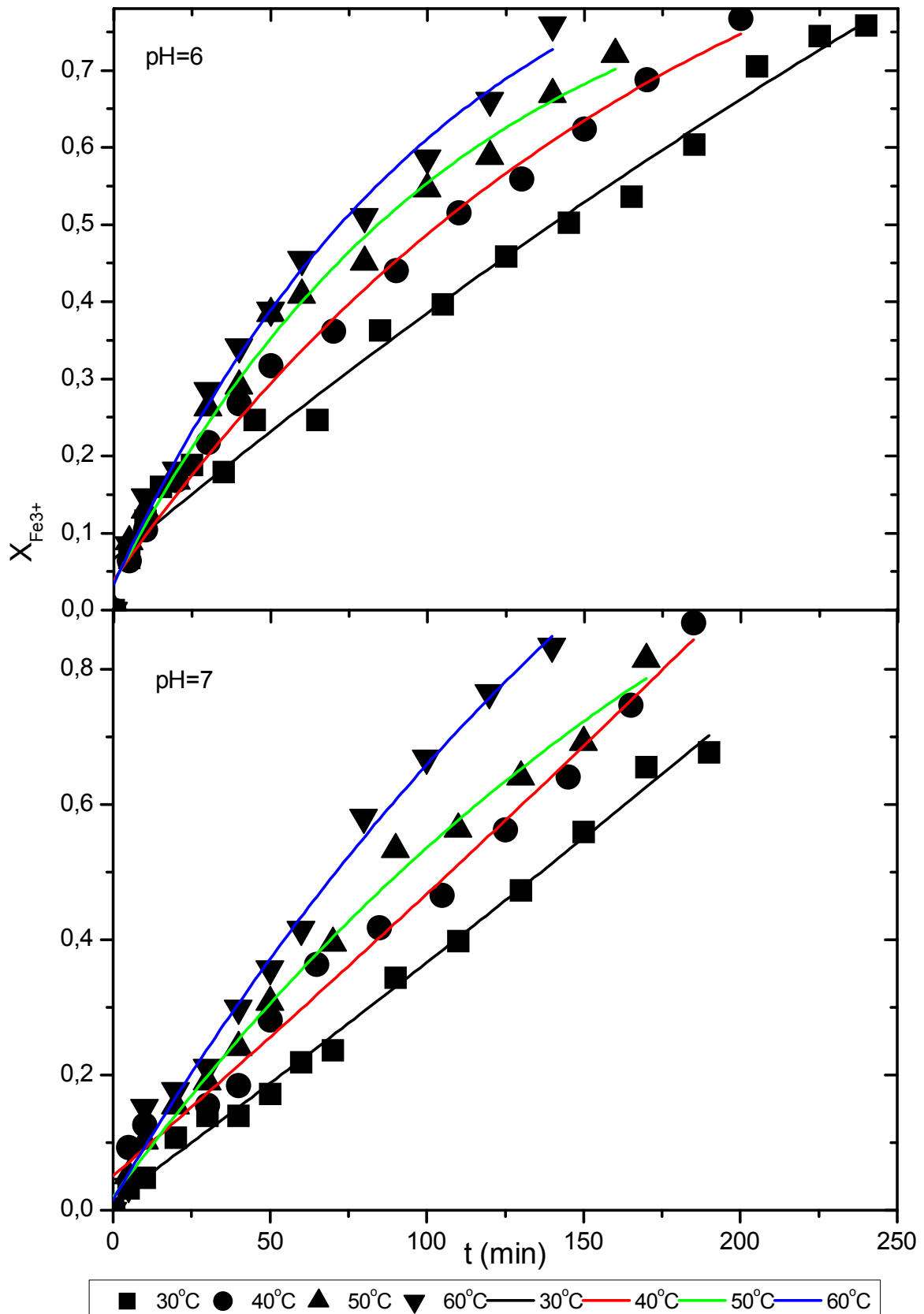
	2-30	2-40	2-50	2-60	3-30	3-40	3-50	3-60	4-30	4-40	4-50	4-60	5-30	5-40	5-50	5-60
$a*10^2$	9.19	9.97	9.51	9.92	9.13	9.50	9.70	9.35	7.91	9.74	9.45	10.11	9.29	8.70	10.14	10.30
$b*10^3$	3.30	3.63	4.37	4.76	3.82	4.53	6.06	6.92	3.48	5.29	5.58	6.54	3.94	5.33	6.76	8.68
R^2	0.974	0.972	0.996	0.984	0.935	0.982	0.987	0.960	0.923	0.976	0.984	0.990	0.992	0.980	0.998	0.990
	6-30	6-40	6-50	6-60	7-30	7-40	7-50	7-60	8-30	8-40	8-50	8-60				
$a*10^2$	9.94	9.77	10.11	10.26	0.952	10.29	9.78	10.45	10.45	10.67	9.05	9.06				
$b*10^3$	4.98	6.46	7.58	9.10	5.30	7.14	8.00	10.73	3.78	4.93	6.18	6.41				
R^2	0.974	0.993	0.989	0.991	0.970	0.950	0.987	0.975	0.942	0.979	0.936	0.936				



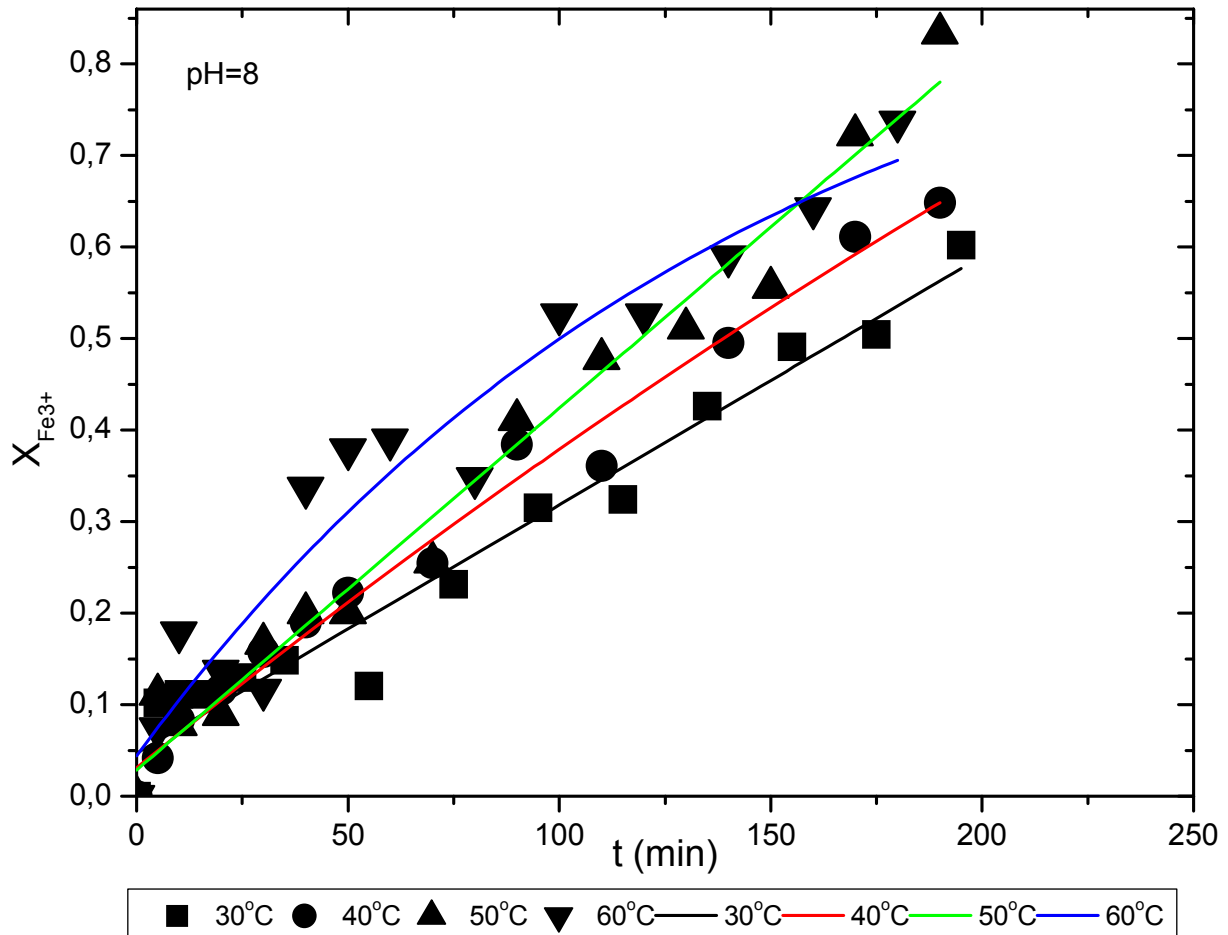
Σχ. VII-2 (α) Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της μετατροπής $X_{Fe^{3+}}$ με το χρόνο αντίδρασης.



Σχ. VII-2 (β) Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της μετατροπής $X_{Fe^{3+}}$ με το χρόνο αντίδρασης.



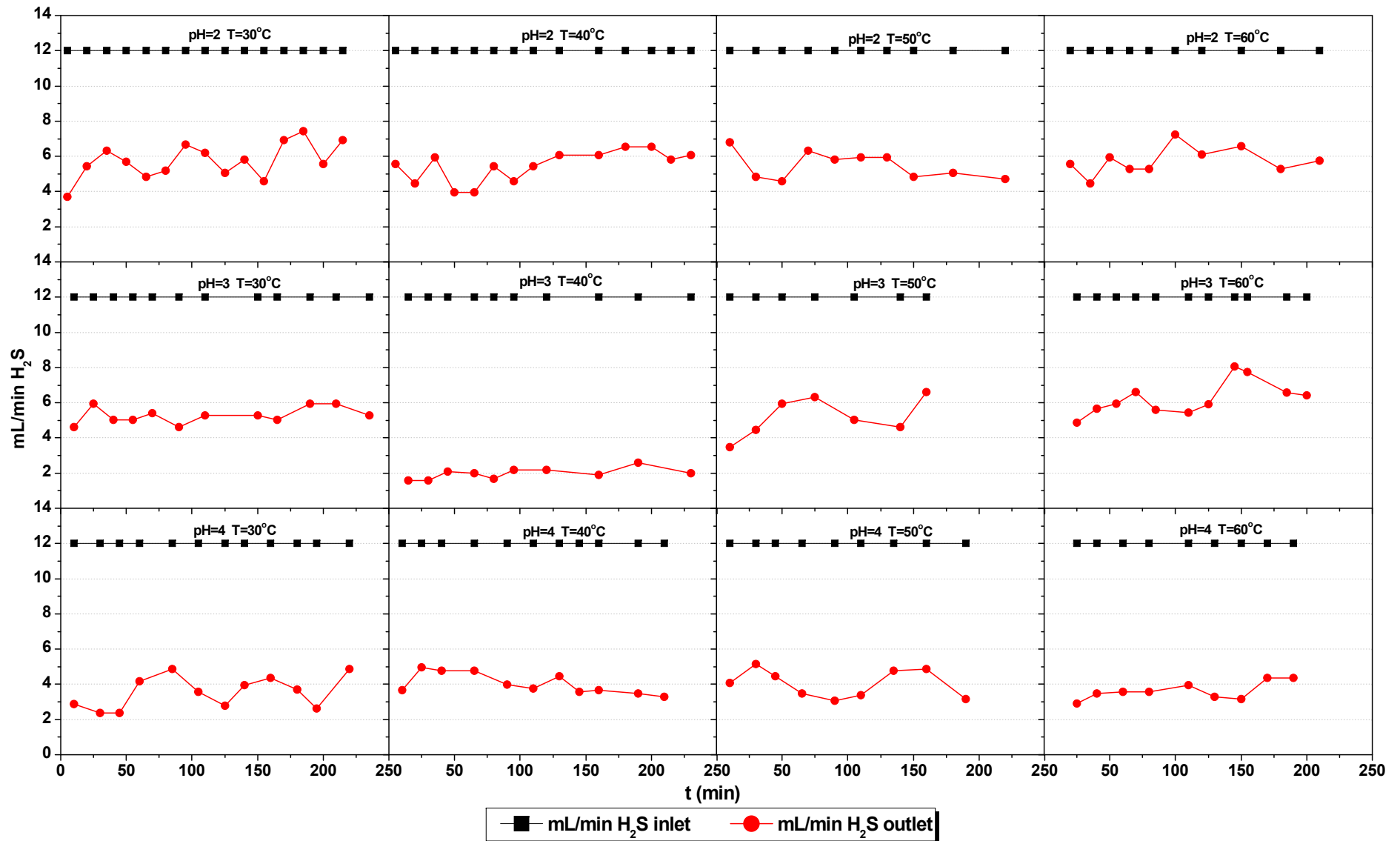
Σχ. VII-2 (γ) Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της μετατροπής $X_{Fe^{3+}}$ με το χρόνο αντίδρασης.



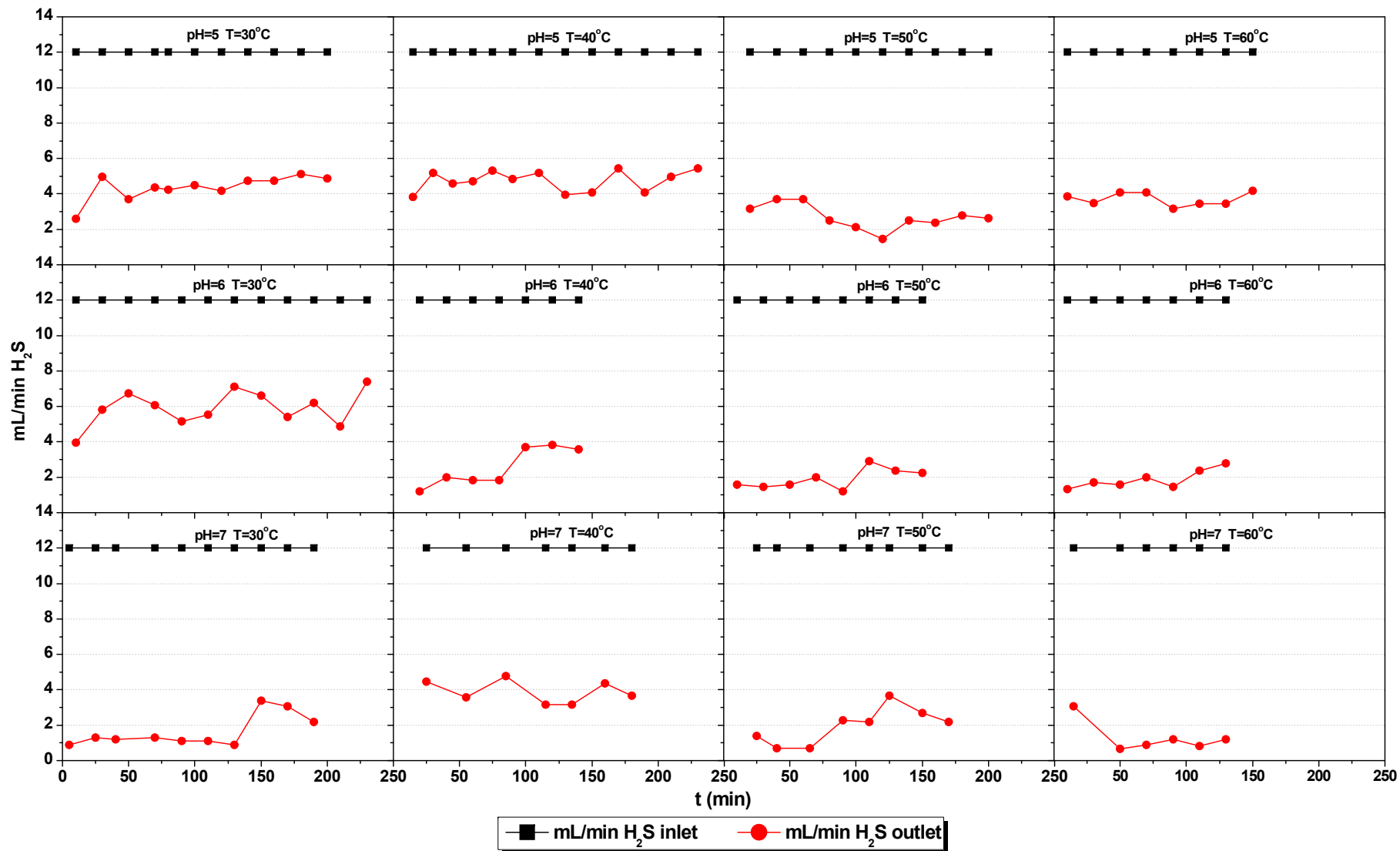
Σχ. VII-2 (δ) Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της μετατροπής $X_{Fe^{3+}}$ με το χρόνο αντίδρασης.

Πίνακας VII-3. Παράμετροι προσαρμογής εκθετικής συνάρτησης $X_{Fe^{3+}}=a*exp(-t/b)+c$.

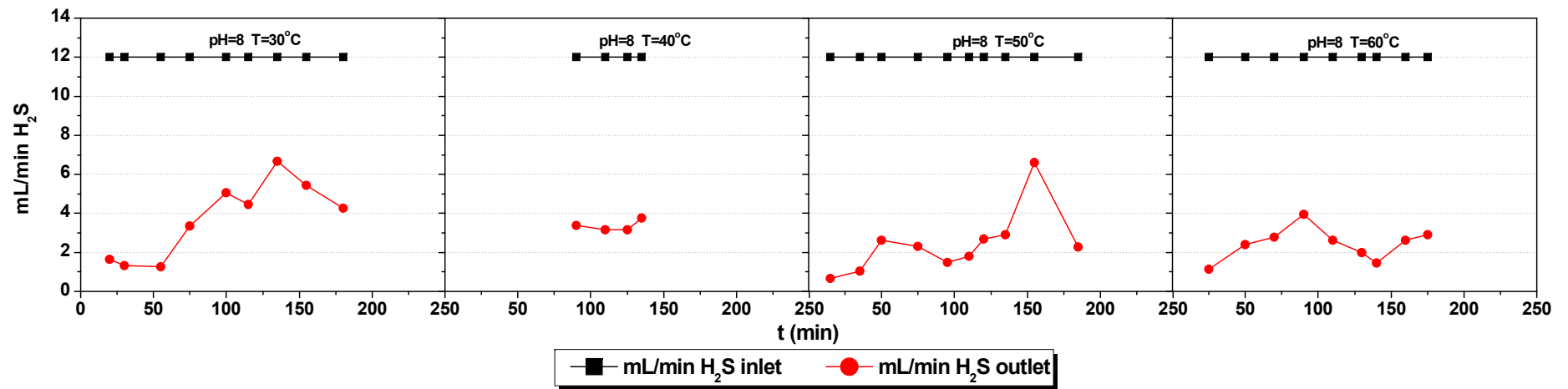
	2-30	2-40	2-50	2-60	3-30	3-40	3-50	3-60
-a	4.55	34872.10	1.00	1.35	13.28	1.10	1.00	1.23
b	1772.66	1.374E7	236.88	352.52	5386.46	279.24	179.17	233.14
c	4.57	34872.13	1.02	1.41	13.37	1.16	1.05	1.32
R ²	0.980	0.987	0.996	0.985	0.942	0.982	0.986	0.962
	4-30	4-40	4-50	4-60	5-30	5-40	5-50	5-60
-a	0.52	1.26	1.29	0.95	0.92	1.26	1.11	1.14
b	100.71	274.57	282.98	147.16	234.60	287.52	178.26	151.98
c	0.60	1.28	1.34	0.97	0.95	1.31	1.11	1.17
R ²	0.943	0.977	0.986	0.989	0.992	0.981	0.999	0.991
	6-30	6-40	6-50	6-60	7-30	7-40	7-50	7-60
-a	2.47	1.06	0.87	0.95	-5.94	-6.24	1.49	1.85
b	725.01	182.81	110.12	106.61	-1732.89	-1544.22	235.55	234.19
c	2.54	1.10	0.91	0.98	-5.93	-6.19	1.51	1.87
R ²	0.984	0.993	0.989	0.990	0.993	0.986	0.993	0.990
	8-30	8-40	8-50	8-60				
-a	76090.41	2.38	324538.98	0.92				
b	2.802E7	632.58	8.203E7	145.90				
c	76090.46	2.41	324539.00	0.96				
R ²	0.960	0.985	0.975	0.930				



Σχ. VII-3 (α). Γραφική απεικόνιση πειραματικών μετρήσεων υδροθείου στην έξοδο του αντιδραστήρα



Σχ. VII-3 (β). Γραφική απεικόνιση πειραματικών μετρήσεων υδροθείου στην έξοδο του αντιδραστήρα



Σχ. VII-3 (γ) Γραφική απεικόνιση πειραματικών μετρήσεων υδροθείου στην έξοδο του αντιδραστήρα

Πίνακας VII-4(α). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=2.

t (min)	T=30			t (min)	T=40			t (min)	T=50			t (min)	T=60		
	Eexp	E∞	Eth		Eexp	E∞	Eth		Eexp	E∞	Eth		Eexp	E∞	Eth
0	3.2	41.3	3.0	0	3.9	40.5	3.7	0	10.3	44,8	10.2	0	11.1	43,2	11.0
10	3.1	40.0	3.0	10	3.7	38.9	3.6	10	9.3	43,9	9.2	10	9.9	42,2	9.8
20	3.0	38.8	2.9	20	3.5	37.3	3.4	20	8.4	43,0	8.3	20	8.8	41,2	8.7
30	2.9	37.5	2.8	30	3.4	35.8	3.3	30	7.6	42,1	7.5	30	7.8	40,3	7.8
40	2.8	36.4	2.7	40	3.3	34.4	3.2	40	6.8	41,2	6.8	40	6.9	39,3	6.9
50	2.7	35.2	2.6	50	3.1	33.1	3.1	50	6.1	40,3	6.1	50	6.1	38,4	6.1
60	2.6	34.2	2.6	60	3.0	31.8	3.0	60	5.5	39,5	5.5	60	5.5	37,5	5.5
70	2.5	33.1	2.5	70	2.9	30.5	2.8	70	5.0	38,7	5.0	70	4.9	36,6	5,0
80	2.4	32.1	2.4	80	2.8	29.3	2.7	80	4.5	37,9	4.5	80	4.3	35,8	4,2
90	2.4	31.1	2.4	90	2.6	28.2	2.6	90	4.0	37,1	4.1	90	3,8	34,9	3,8
100	2.3	30.1	2.3	100	2.5	27.1	2.5	100	3.6	36,3	3.7	100	3,8	34,1	3,6
110	2.2	29.2	2.2	110	2.4	26.0	2.5	110	3.3	35,6	3.4	110	3,6	33,3	3,5
120	2.1	28.3	2.2	120	2.3	25.0	2.4	120	3.1	34,8	3.2	120	3,5	32,5	3,4
130	2.1	27.4	2.1	130	2.2	24.0	2.3	130	3.0	34,1	3.1	130	3,4	31,8	3,3
140	2.0	26.6	2.1	140	2.1	23.1	2.2	140	3.0	33,1	3.1	140	3,3	31,0	3,3
150	1.9	25.8	2.0	150	2.1	22.2	2.1	150	2.8	32,7	2.9	150	3,3	30,3	3,2
160	1.9	25.0	2.0	160	2.0	21.4	2.1	160	2.7	32,0	2.8	160	3,2	29,6	3,1
170	1.8	24.2	1.9	170	1.9	20.5	2.0	170	2.7	31,4	2.8	170	3,1	28,9	3,0
180	1.8	23.5	1.9	180	1.8	19.7	1.9	180	2.5	30,7	2.6	180	2,9	28,3	3,0
190	1.7	22.8	1.8	190	1.7	19.0	1.9	190	2.4	30,1	2.5	190	2,8	27,6	2,9
200	1.6	22.1	1.8	200	1.7	18.3	1.8	200	2.4	29,5	2.5	200	2,7	27,0	2,8
210	1.6	21.4	1.7	210	1.6	17.6	1.8	210	2.3	28,9	2.4	210	2,7	26,3	2,8
220	1.5	20.8	1.7	220	1.5	16.9	1.7	220	2.2	28,3	2.3	220	2,4	25,7	2,7
230	1.5	20.1	1.7	230	1.5	16.3	1.7	230	2.2	27,7	2.3	230			
240				240				240	2.0	27,1	2.1	240			

Πίνακας VII-4(β). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=3.

t (min)	T=30			t (min)	T=40			t (min)	T=50			t (min)	T=60		
	E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}
0	6.16	59.23	6.07	0	13.60	103.02	13.55	0	7.47	62.72	7.39	0	12.44	76.36	12.38
10	5.89	56.74	5.82	10	12.87	97.55	12.82	10	7.10	59.70	7.03	10	11.62	71.39	11.56
20	5.64	54.36	5.57	20	12.17	92.38	12.13	20	6.75	56.84	6.69	20	10.84	66.75	10.80
30	5.40	52.08	5.34	30	11.52	87.49	11.48	30	6.42	54.12	6.36	30	10.12	62.42	10.08
40	5.17	49.90	5.12	40	10.90	82.85	10.87	40	6.11	51.53	6.06	40	9.45	58.38	9.42
50	4.95	47.81	4.90	50	10.31	78.47	10.29	50	5.81	49.07	5.77	50	8.82	54.61	8.79
60	4.73	45.81	4.70	60	9.76	74.33	9.74	60	5.52	46.73	5.49	60	8.23	51.09	8.22
70	4.53	43.89	4.51	70	9.23	70.40	9.22	70	5.25	44.51	5.23	70	7.68	47.80	7.68
80	4.33	42.06	4.32	80	8.74	66.69	8.73	80	4.99	42.39	4.98	80	7.17	44.73	7.17
90	4.15	40.31	4.14	90	8.27	63.18	8.26	90	4.74	40.38	4.74	90	6.69	41.87	6.70
100	3.97	38.63	3.97	100	7.82	59.86	7.83	100	4.51	38.47	4.51	100	6.25	39.19	6.26
110	3.80	37.03	3.81	110	7.40	56.71	7.41	110	4.29	36.65	4.30	110	5.83	36.70	5.86
120	3.64	35.49	3.66	120	7.00	53.74	7.02	120	4.08	34.93	4.10	120	5.44	34.37	5.47
130	3.48	34.02	3.51	130	6.63	50.92	6.65	130	3.88	33.28	3.91	130	5.08	32.20	5.12
140	3.33	32.61	3.37	140	6.27	48.26	6.30	140	3.68	31.72	3.72	140	4.74	30.17	4.79
150	3.19	31.27	3.23	150	5.93	45.74	5.96	150	3.50	30.24	3.55	150	4.43	28.27	4.48
160	3.05	29.98	3.11	160	5.61	43.35	5.65	160	3.33	28.82	3.39	160	4.13	26.51	4.20
170	2.92	28.74	2.99	170	5.31	41.10	5.35	170	3.17	27.48	3.23	170	3.86	24.86	3.93
180	2.79	27.56	2.87	180	5.03	38.96	5.07	180	3.01	26.20	3.09	180	3.60	23.32	3.68
190	2.67	26.43	2.76	190	4.75	36.94	4.81	190	2.86	24.99	2.95	190	3.36	21.88	3.45
200	2.56	25.35	2.65	200	4.50	35.03	4.56	200	2.72	23.84	2.82	200	3.14	20.54	3.24
210	2.45	24.32	2.55	210	4.26	33.22	4.32	210	2.59	22.74	2.69	210	2.93	19.28	3.04
220	2.34	23.33	2.46	220	4.03	31.51	4.10	220	2.46	21.70	2.58	220			
230	2.24	22.38	2.37	230	3.81	29.89	3.89	230	2.34	20.71	2.47	230			
240	2.15	21.47	2.28	240				240	2.22	19.76	2.36	240			

Πίνακας VII-4(γ). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=4.

t (min)	T=30			t (min)	T=40			t (min)	T=50			t (min)	T=60		
	E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}
0	4.42	56.45	4.34	0	12.10	82.86	10.99	0	8.16	78.57	8.10	0	15.19	97.84	15.14
10	4.28	54.66	4.20	10	11.38	78.01	10.34	10	7.81	75.27	7.76	10	14.23	91.76	14.19
20	4.14	52.92	4.07	20	10.70	73.45	9.73	20	7.48	72.11	7.43	20	13.33	86.07	13.29
30	4.00	51.24	3.94	30	10.07	69.16	9.15	30	7.16	69.09	7.12	30	12.49	80.74	12.46
40	3.87	49.61	3.82	40	9.47	65.13	8.61	40	6.85	66.20	6.82	40	11.70	75.74	11.67
50	3.75	48.04	3.71	50	8.90	61.33	8.10	50	6.56	63.43	6.53	50	10.96	71.06	10.94
60	3.62	46.51	3.59	60	8.37	57.76	7.63	60	6.28	60.78	6.26	60	10.26	66.68	10.25
70	3.51	45.04	3.48	70	7.87	54.41	7.18	70	6.01	58.24	5.99	70	9.62	62.57	9.61
80	3.39	43.61	3.38	80	7.41	51.25	6.76	80	5.75	55.81	5.74	80	9.01	58.73	9.01
90	3.28	42.23	3.27	90	6.96	48.28	6.36	90	5.50	53.49	5.50	90	8.44	55.12	8.45
100	3.18	40.90	3.18	100	6.55	45.49	5.99	100	5.27	51.26	5.27	100	7.90	51.75	7.92
110	3.07	39.61	3.08	110	6.16	42.87	5.64	110	5.04	49.13	5.05	110	7.41	48.58	7.42
120	2.97	38.36	2.99	120	5.79	40.40	5.32	120	4.83	47.09	4.84	120	6.94	45.62	6.96
130	2.88	37.15	2.90	130	5.45	38.08	5.01	130	4.62	45.14	4.64	130	6.50	42.85	6.53
140	2.78	35.98	2.82	140	5.12	35.89	4.72	140	4.42	43.27	4.45	140	6.09	40.25	6.12
150	2.69	34.85	2.73	150	4.82	33.84	4.45	150	4.23	41.49	4.27	150	5.70	37.81	5.75
160	2.60	33.76	2.66	160	4.53	31.91	4.20	160	4.05	39.78	4.09	160	5.34	35.53	5.39
170	2.52	32.70	2.58	170	4.26	30.09	3.96	170	3.88	38.14	3.93	170	5.00	33.39	5.06
180	2.44	31.68	2.51	180	4.01	28.38	3.73	180	3.71	36.57	3.77	180	4.69	31.39	4.75
190	2.36	30.69	2.44	190	3.77	26.78	3.53	190	3.55	35.07	3.62	190	4.39	29.52	4.46
200	2.28	29.73	2.37	200	3.54	25.27	3.33	200	3.40	33.63	3.47	200	4.11	27.76	4.19
210	2.21	28.80	2.30	210	3.33	23.85	3.15	210	3.25	32.26	3.33	210	2.93	19.28	3.04
220	2.13	27.90	2.24	220				220				220			
230	2.07	27.04	2.18	230				230				230			
240				240				240				240			

Πίνακας VII-4(δ). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=5.

t (min)	T=30			t (min)	T=40			t (min)	T=50			t (min)	T=60		
	E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}
0	6.43	66.90	6.37	0	10.87	67.76	10.79	0	11.57	107.59	11.52	0	20.72	97.50	20.68
10	6.18	64.30	6.12	10	10.16	63.41	10.08	10	11.06	102.91	11.02	10	18.95	89.31	18.92
20	5.93	61.80	5.88	20	9.49	59.35	9.43	20	10.57	98.44	10.53	20	17.33	81.82	17.30
30	5.70	59.39	5.65	30	8.87	55.56	8.82	30	10.11	94.17	10.07	30	15.85	74.97	15.83
40	5.47	57.09	5.44	40	8.29	52.02	8.25	40	9.66	90.09	9.63	40	14.49	68.71	14.48
50	5.25	54.87	5.23	50	7.75	48.70	7.71	50	9.23	86.18	9.21	50	13.25	62.98	13.24
60	5.05	52.74	5.02	60	7.24	45.61	7.22	60	8.83	82.45	8.81	60	12.12	57.74	12.12
70	4.85	50.70	4.83	70	6.77	42.71	6.75	70	8.44	78.88	8.42	70	11.08	52.95	11.09
80	4.65	48.74	4.65	80	6.32	40.01	6.32	80	8.07	75.47	8.06	80	10.13	48.57	10.14
90	4.47	46.85	4.47	90	5.91	37.48	5.91	90	7.71	72.21	7.71	90	9.27	44.56	9.28
100	4.29	45.04	4.30	100	5.52	35.12	5.53	100	7.37	69.10	7.37	100	8.48	40.90	8.50
110	4.12	43.30	4.14	110	5.16	32.92	5.18	110	7.05	66.12	7.05	110	7.75	37.55	7.78
120	3.96	41.64	3.98	120	4.82	30.85	4.85	120	6.73	63.27	6.75	120	7.09	34.48	7.12
130	3.80	40.03	3.83	130	4.51	28.93	4.55	130	6.44	60.55	6.45	130	6.48	31.68	6.52
140	3.65	38.49	3.69	140	4.21	27.13	4.26	140	6.15	57.95	6.17	140	5.93	29.12	5.98
150	3.50	37.02	3.55	150	3.94	25.44	3.99	150	5.88	55.47	5.91	150	5.42	26.78	5.48
160	3.37	35.60	3.42	160	3.68	23.87	3.75	160	5.62	53.09	5.65	160	4.96	24.63	5.02
170	3.23	34.23	3.29	170	3.44	22.40	3.52	170	5.38	50.82	5.41	170	4.53	22.67	4.61
180	3.10	32.92	3.17	180	3.21	21.02	3.30	180	5.14	48.64	5.18	180			
190	2.98	31.67	3.06	190	3.00	19.74	3.10	190	4.91	46.57	4.96	190			
200	2.86	30.46	2.95	200	2.81	18.54	2.92	200	4.69	44.58	4.75	200			
210	2.75	29.30	2.84	210	2.62	17.42	2.75	210	4.49	42.69	4.54	210			
220				220	2.45	16.37	2.59	220	4.29	40.87	4.35	220			
230				230	2.29	15.39	2.44	230	4.10	39.14	4.17	230			
240				240	2.14	14.48	2.30	240	3.92	37.48	3.99	240			

Πίνακας VII-4(ε). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=6.

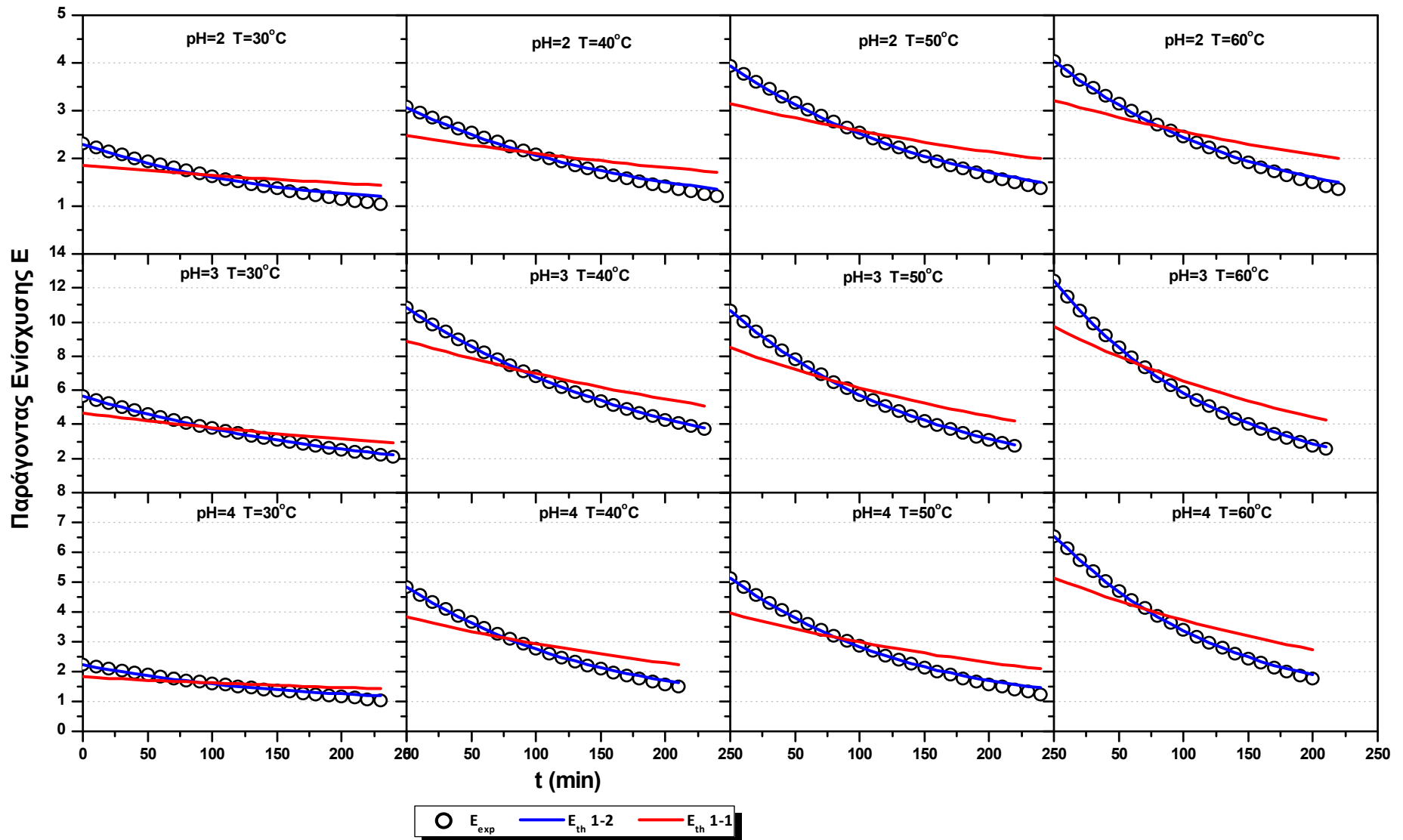
t (min)	T=30			t (min)	T=40			t (min)	T=50			t (min)	T=60		
	E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}		E _{exp}	E _∞	E _{th}
0	8.05	63.19	7.96	0	26.46	100.80	26.50	0	20.96	113.77	20.93	0	27.58	127.22	27.60
10	7.63	59.96	7.55	10	23.70	90.45	23.67	10	19.40	105.44	19.38	10	25.18	116.33	25.00
20	7.23	56.89	7.16	20	21.23	81.17	21.21	20	17.96	97.72	17.94	20	23.00	106.38	22.96
30	6.85	53.98	6.79	30	19.02	72.86	19.00	30	16.63	90.57	16.61	30	21.00	97.30	20.97
40	6.49	51.22	6.45	40	17.04	65.42	17.03	40	15.39	83.96	15.38	40	19.18	89.00	19.16
50	6.15	48.61	6.11	50	15.26	58.75	15.26	50	14.25	77.84	14.24	50	17.51	81.42	17.50
60	5.83	46.13	5.80	60	13.67	52.78	13.67	60	13.19	72.17	13.19	60	15.99	74.51	15.98
70	5.53	43.79	5.51	70	12.25	47.43	12.26	70	12.21	66.93	12.21	70	14.60	68.19	14.60
80	5.24	41.56	5.23	80	10.97	42.64	10.99	80	11.30	62.07	11.31	80	13.34	62.42	13.34
90	4.96	39.46	4.96	90	9.83	38.34	9.85	90	10.46	57.58	10.48	90	12.18	57.15	12.19
100	4.70	37.46	4.71	100	8.81	34.49	8.83	100	9.69	53.41	9.70	100	11.12	52.34	11.13
110	4.46	35.57	4.47	110	7.89	31.05	7.92	110	8.97	49.56	8.99	110	10.16	47.95	10.17
120	4.23	33.77	4.25	120	7.07	27.96	7.11	120	8.30	46.00	8.33	120	9.27	43.93	9.30
130	4.00	32.07	4.04	130	6.33	25.20	6.38	130	7.68	42.70	7.72	130	8.47	40.27	8.50
140	3.80	30.46	3.84	140	5.67	22.72	5.73	140	7.11	39.64	7.15	140	7.73	36.92	7.77
150	3.60	28.93	3.65	150				150	6.58	36.81	6.63	150	7.06	33.87	7.10
160	3.41	27.49	3.47	160				160	6.10	34.19	6.15	160	6.45	31.08	6.50
170	3.23	26.11	3.30	170				170				170	5.89	28.53	5.94
180	3.06	24.82	3.14	180				180				180			
190	2.90	23.58	2.99	190				190				190			
200	2.75	22.42	2.85	200				200				200			
210	2.61	21.31	2.72	210				210				210			
220	2.47	20.26	2.59	220				220				220			
230	2.34	19.27	2.47	230				230				230			
240	2.22	18.33	2.36	240				240				240			

Πίνακας VII-4(στ). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=7.

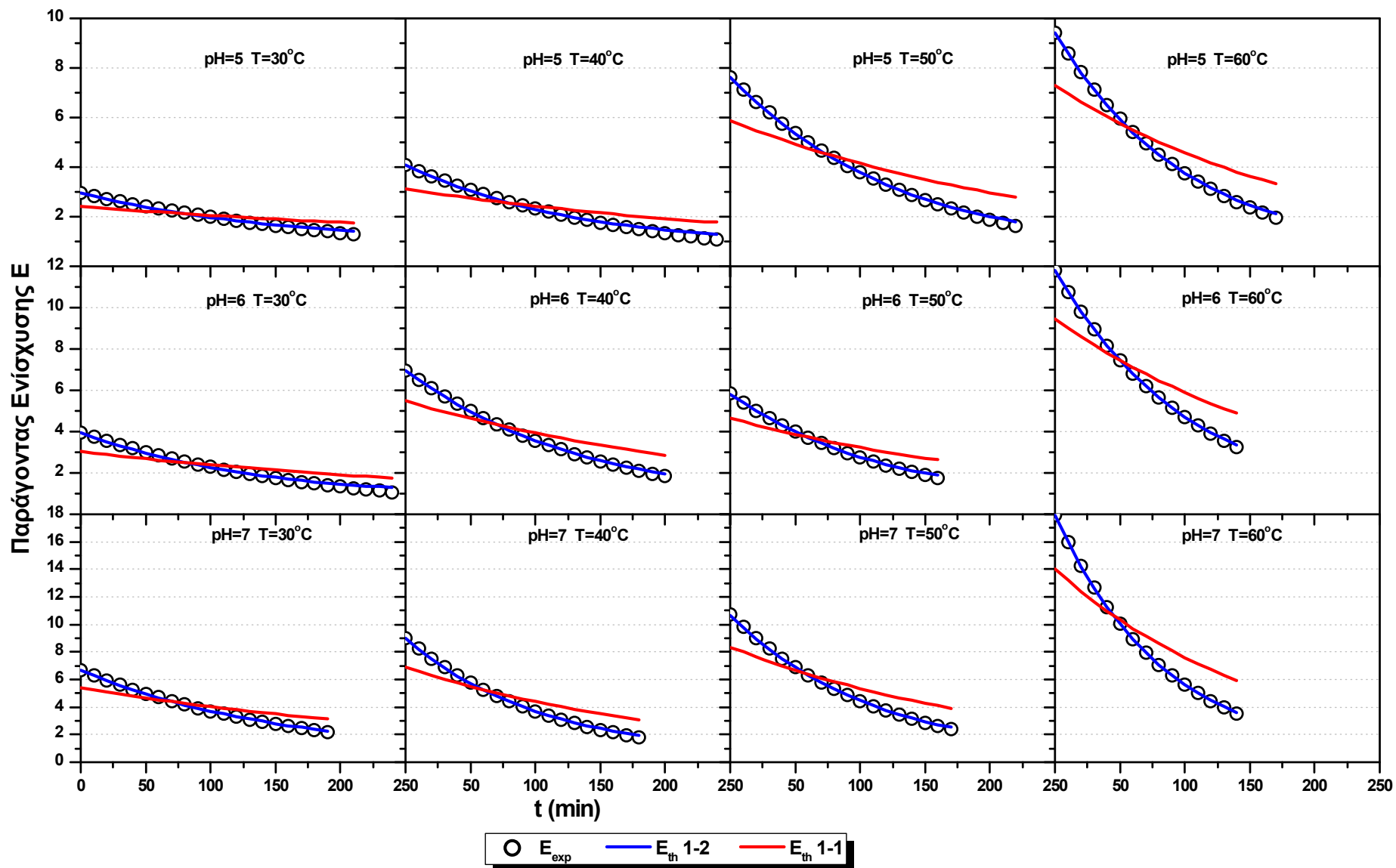
t (min)	T=30			t (min)	T=40			t (min)	T=50			t (min)	T=60		
	Eexp	E∞	Eth		Eexp	E∞	Eth		Eexp	E∞	Eth		Eexp	E∞	Eth
0	14.24	95.58	24.00	0	19.86	90.53	19.81	0	16.62	112.87	16.58	0	46.07	155.26	33.50
10	13.38	89.87	13.34	10	18.11	82.69	18.07	10	15.62	106.21	15.59	10	40.70	137.35	29.60
20	12.57	84.51	12.54	20	16.52	75.54	16.49	20	14.69	99.95	14.66	20	35.95	121.54	26.70
30	11.81	79.47	11.78	30	15.07	69.02	15.04	30	13.81	94.07	13.79	30	31.76	107.56	31.74
40	11.10	74.74	11.07	40	13.74	63.07	13.72	40	12.98	88.53	12.97	40	28.06	95.22	28.04
50	10.42	70.30	10.41	50	12.53	57.64	12.52	50	12.21	83.33	12.19	50	24.78	84.32	24.77
60	9.79	66.12	9.78	60	11.43	52.70	11.43	60	11.48	78.43	11.47	60	21.89	74.68	21.89
70	9.20	62.20	9.20	70	10.42	48.18	10.43	70	10.79	73.84	10.79	70	19.34	66.17	19.34
80	8.65	58.51	8.65	80	9.51	44.07	9.52	80	10.14	69.51	10.15	80	17.08	58.66	17.09
90	8.12	55.05	8.13	90	8.67	40.31	8.69	90	9.54	65.45	9.54	90	15.09	52.02	15.10
100	7.63	51.79	7.64	100	7.91	36.89	7.93	100	8.97	61.62	8.98	100	13.33	46.15	13.35
110	7.17	48.73	7.19	110	7.21	33.77	7.24	110	8.43	58.03	8.45	110	11.78	40.97	11.80
120	6.74	45.86	6.76	120	6.58	30.92	6.61	120	7.93	54.65	7.95	120	10.40	36.39	10.43
130	6.33	43.16	6.36	130	6.00	28.33	6.04	130	7.45	51.47	7.48	130	9.19	32.35	9.22
140	5.95	40.63	5.98	140	5.47	25.96	5.52	140	7.01	48.49	7.04	140	8.12	28.78	8.16
150	5.59	38.25	5.63	150	4.99	23.80	5.05	150	6.59	45.68	6.62	150			
160	5.25	36.01	5.30	160	4.55	21.83	4.62	160	6.19	43.04	6.23	160			
170	4.93	33.91	4.98	170	4.15	20.03	4.23	170	5.82	40.56	5.87	170			
180	4.63	31.93	4.69	180	3.78	18.39	3.88	180	5.47	38.23	5.53	180			
190	4.35	30.08	4.42	190				190	5.15	36.03	5.20	190			
200				200				200				200			
210				210				210				210			
220				220				220				220			
230				230				230				230			
240				240				240				240			

Πίνακας VII-4(ζ). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=8.

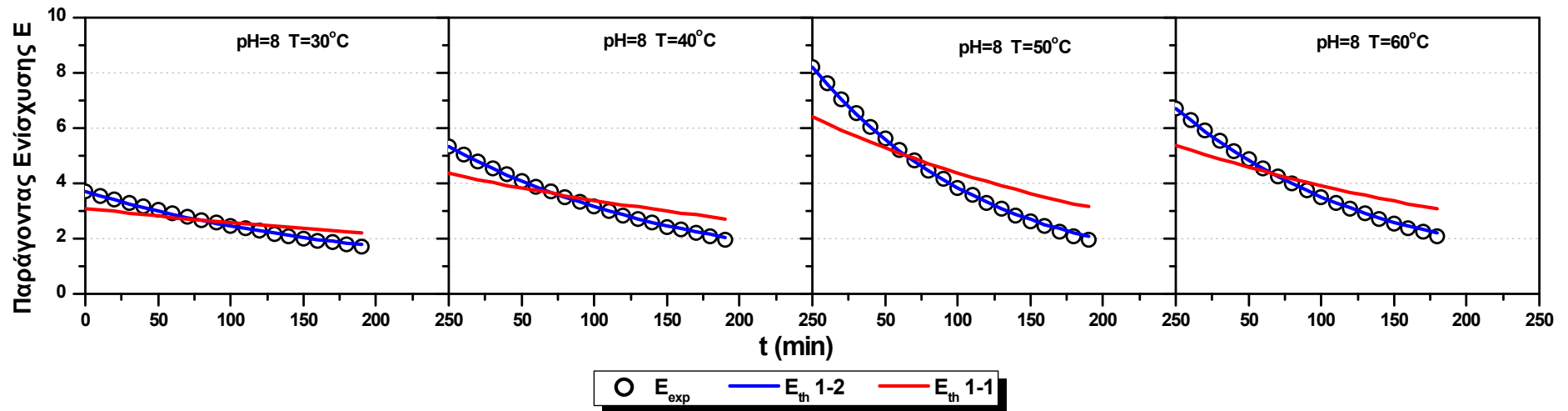
t (min)	T=30			t (min)	T=40			t (min)	T=50			t (min)	T=60		
	Eexp	E∞	Eth		Eexp	E∞	Eth		Eexp	E∞	Eth		Eexp	E∞	Eth
0	7.13	68.38	7.05	0	11.02	83.75	10.96	0	10.15	84.65	10.09	0	18.38	111.94	18.33
10	6.82	65.50	6.76	10	10.43	79.32	10.37	10	9.65	80.56	9.60	10	17.15	104.60	17.12
20	6.53	62.74	6.47	20	9.87	75.13	9.82	20	9.18	76.67	9.13	20	16.01	97.75	15.98
30	6.25	60.10	6.20	30	9.33	71.17	9.29	30	8.73	72.97	8.68	30	14.94	91.36	14.92
40	5.98	57.57	5.94	40	8.83	67.41	8.80	40	8.30	69.46	8.26	40	13.95	85.39	13.93
50	5.73	55.15	5.69	50	8.36	63.86	8.33	50	7.89	66.11	7.86	50	13.02	79.82	13.01
60	5.48	52.84	5.45	60	7.91	60.50	7.89	60	7.50	62.93	7.48	60	12.15	74.62	12.14
70	5.24	50.62	5.22	70	7.48	57.32	7.47	70	7.13	59.91	7.11	70	11.34	69.77	11.34
80	5.02	48.50	5.01	80	7.08	54.32	7.07	80	6.78	57.04	6.77	80	10.59	65.23	10.59
90	4.80	46.47	4.80	90	6.70	51.47	6.70	90	6.45	54.31	6.44	90	9.88	61.01	9.89
100	4.60	44.53	4.60	100	6.34	48.78	6.34	100	6.13	51.71	6.13	100	9.23	57.06	9.24
110	4.40	42.67	4.41	110	6.00	46.23	6.01	110	5.83	49.24	5.84	110	8.61	53.37	8.63
120	4.21	40.89	4.23	120	5.67	43.82	5.69	120	5.54	46.89	5.55	120	8.04	49.94	8.06
130	4.03	39.19	4.05	130	5.37	41.54	5.39	130	5.27	44.66	5.29	130	7.50	46.73	7.53
140	3.86	37.56	3.89	140	5.08	39.38	5.11	140	5.01	42.54	5.04	140	7.00	43.73	7.04
150	3.69	36.00	3.73	150	4.81	37.33	4.85	150	4.76	40.52	4.80	150	6.54	40.93	6.57
160	3.53	34.51	3.58	160	4.55	35.40	4.59	160	4.53	38.60	4.57	160	6.10	38.32	6.15
170	3.38	33.08	3.44	170	4.30	33.57	4.36	170	4.30	36.78	4.35	170	5.70	35.88	5.75
180	3.24	31.71	3.30	180	4.07	31.84	4.13	180	4.09	35.04	4.15	180	5.32	33.61	5.37
190	3.10	30.41	3.17	190	3.85	30.21	3.92	190	3.89	33.39	3.95	190	4.96	31.49	5.02
200	2.96	29.15	3.04	200	3.65	28.66	3.72	200	3.70	31.83	3.77	200	4.63	29.50	4.70
210	2.84	27.96	2.92	210	3.45	27.19	3.53	210	3.52	30.34	3.59	210	4.32	27.66	4.40
220	2.71	26.81	2.81	220	3.26	25.80	3.36	220	3.34	28.92	3.43	220			
230	2.60	25.71	2.70	230	3.09	24.49	3.19	230	3.18	27.57	3.27	230			
240	2.49	24.66	2.60	240				240	3.02	26.29	3.12	240			



Σχ. VII-4 (a) Διαγράμματα παράγοντα ενίσχυσης για κινητική πρώτης-πρώτης τάξης, και πρώτης-δεύτερης σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές του παράγοντα ενίσχυσης E_{exp} .



Σχ. VII-4 (β) Διαγράμματα παράγοντα ενίσχυσης για κινητική πρώτης-πρώτης τάξης, και πρώτης-δεύτερης σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές του παράγοντα ενίσχυσης E_{exp} .



Σχ. VII-4 (γ) Διαγράμματα παράγοντα ενίσχυσης για κινητική πρώτης-πρώτης τάξης, και πρώτης-δεύτερης σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές του παράγοντα ενίσχυσης E_{exp} .

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ–VIII: Πρωτογενείς Μετρήσεις Αναγέννησης Οξειδωτικού με Οξυγόνο σε Ευρεία Περιοχή Τιμών pH και Μεγάλη Διάρκεια Πειράματος.

Πίνακας VIII-1(a). Πρωτογενείς μετρήσεις πειραμάτων κινητικής της αναγέννησης διαλύματος Fe^{2+} NTA με μίγμα (O_2 , Ar) για $pH=2$.

T=30°C				T=40°C				T=50°C				T=60°C			
t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}
0	0.098	1	0	0	0.095	1	0	0	0.096	1	0	0	0.098	1	0
10	0.093	0.944	0.056	10	0.090	0.942	0.058	10	0.091	0.943	0.057	10	0.096	0.984	0.015
20	0.092	0.939	0.061	20	0.087	0.916	0.084	20	0.089	0.927	0.073	20	0.092	0.943	0.056
30	0.091	0.928	0.071	30	0.087	0.910	0.089	30	0.086	0.896	0.104	30	0.090	0.918	0.082
40	0.091	0.923	0.076	40	0.087	0.916	0.084	40	0.085	0.886	0.114	40	0.087	0.892	0.107
50	0.089	0.903	0.096	50	0.085	0.890	0.110	50	0.084	0.875	0.124	50	0.086	0.877	0.122
60	0.085	0.862	0.137	70	0.085	0.890	0.110	70	0.085	0.881	0.119	70	0.085	0.867	0.133
80	0.084	0.852	0.147	90	0.082	0.858	0.141	90	0.082	0.855	0.145	90	0.082	0.841	0.158
100	0.083	0.847	0.152	110	0.081	0.848	0.152	120	0.080	0.829	0.171	110	0.079	0.811	0.189
120	0.083	0.842	0.157	150	0.077	0.806	0.194	150	0.078	0.813	0.187	135	0.077	0.790	0.209
150	0.082	0.832	0.168	180	0.077	0.806	0.194	180	0.077	0.803	0.197	165	0.077	0.785	0.214
180	0.081	0.822	0.178	210	0.075	0.790	0.209	190	0.076	0.787	0.212	195	0.075	0.765	0.235
210	0.080	0.812	0.188	240	0.075	0.785	0.215	220	0.074	0.766	0.233	205	0.075	0.770	0.230
240	0.079	0.807	0.193					240	0.073	0.761	0.238	225	0.073	0.744	0.255
												240	0.072	0.739	0.260

Πίνακας VIII-1(β). Πρωτογενείς μετρήσεις πειραμάτων κινητικής της αναγέννησης διαλύματος Fe^{2+} ΝΤΑ με μίγμα (O_2 , Ar) για pH=3.

T=30°C				T=40°C				T=50°C				T=60°C			
t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}
0	0.092	1	0	0	0.093	1	0	0	0.090	1	0	0	0.092	1	0
5	0.090	0.983	0.016	5	0.085	0.909	0.091	10	0.079	0.875	0.122	10	0.081	0.881	0.119
10	0.087	0.951	0.049	15	0.081	0.866	0.134	20	0.070	0.771	0.221	20	0.073	0.789	0.211
15	0.085	0.929	0.071	25	0.075	0.807	0.193	30	0.069	0.762	0.238	30	0.067	0.729	0.270
25	0.076	0.831	0.168	35	0.075	0.802	0.198	40	0.065	0.718	0.282	40	0.063	0.682	0.319
35	0.081	0.880	0.12	45	0.068	0.732	0.267	55	0.061	0.679	0.320	50	0.057	0.616	0.384
45	0.077	0.836	0.163	65	0.065	0.695	0.305	75	0.054	0.596	0.403	60	0.052	0.562	0.438
55	0.078	0.847	0.152	85	0.058	0.625	0.374	95	0.049	0.541	0.459	80	0.047	0.513	0.486
65	0.071	0.777	0.223	105	0.053	0.566	0.433	115	0.044	0.491	0.508	100	0.045	0.486	0.514
75	0.070	0.766	0.234	125	0.051	0.545	0.455	145	0.039	0.436	0.564	120	0.041	0.443	0.557
95	0.065	0.711	0.288	145	0.048	0.513	0.487	175	0.033	0.370	0.630	140	0.037	0.405	0.595
115	0.062	0.673	0.326	165	0.041	0.438	0.561	205	0.032	0.359	0.641	160	0.034	0.367	0.632
135	0.056	0.614	0.386	185	0.04	0.427	0.572	225	0.030	0.337	0.663	180	0.030	0.329	0.67
155	0.053	0.576	0.424	205	0.035	0.374	0.626	240	0.030	0.331	0.669	200	0.028	0.308	0.692
115	0.048	0.527	0.473	225	0.034	0.363	0.636					220	0.026	0.286	0.714
195	0.043	0.472	0.527	240	0.031	0.331	0.668					240	0.025	0.270	0.730
215	0.042	0.461	0.538												
240	0.037	0.402	0.598												

Πίνακας VIII-1(γ). Πρωτογενείς μετρήσεις πειραμάτων κινητικής της αναγέννησης διαλύματος Fe^{2+} ΝΤΑ με μίγμα (O_2 , Ar) για $pH=4$.

T=30°C				T=40°C				T=50°C				T=60°C			
t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}
0	0.089	1	0	0	0.082	1	0	0	0.097	1	0	0	0.074	1	0
10	0.086	0.966	0.034	5	0.075	0.915	0.085	10	0.087	0.902	0.098	10	0.068	0.918	0.081
20	0.078	0.882	0.118	15	0.076	0.921	0.079	15	0.082	0.850	0.149	25	0.064	0.864	0.135
30	0.076	0.859	0.140	35	0.069	0.836	0.164	25	0.080	0.824	0.175	35	0.054	0.736	0.264
40	0.072	0.808	0.191	45	0.064	0.781	0.218	35	0.075	0.778	0.222	45	0.051	0.695	0.304
60	0.065	0.735	0.264	60	0.060	0.733	0.267	45	0.070	0.726	0.273	55	0.046	0.628	0.372
80	0.067	0.752	0.247	80	0.055	0.672	0.327	55	0.066	0.680	0.320	75	0.043	0.587	0.412
100	0.057	0.640	0.360	100	0.048	0.581	0.418	65	0.062	0.644	0.356	95	0.039	0.527	0.473
120	0.049	0.556	0.444	120	0.043	0.527	0.473	85	0.051	0.525	0.474	125	0.026	0.351	0.649
150	0.046	0.522	0.478	140	0.038	0.460	0.539	105	0.045	0.469	0.531	155	0.021	0.283	0.716
180	0.043	0.449	0.551	160	0.033	0.425	0.600	125	0.038	0.396	0.603	200	0.016	0.216	0.764
200	0.040	0.449	0.551	180	0.029	0.351	0.649	145	0.032	0.335	0.665	215	0.013	0.182	0.818
220	0.035	0.393	0.607	200	0.026	0.321	0.679	165	0.030	0.309	0.691	240	0.012	0.168	0.831
240	0.032	0.359	0.640	220	0.026	0.321	0.679	185	0.027	0.283	0.716				
				240	0.024	0.290	0.709	205	0.025	0.262	0.737				
								225	0.023	0.237	0.763				
								240	0.021	0.221	0.778				

Πίνακας VIII-1(δ). Πρωτογενείς μετρήσεις πειραμάτων κινητικής της αναγέννησης διαλύματος Fe^{2+} ΝΤΑ με μίγμα (O_2 , Ar) για $pH=5$.

T=30°C				T=40°C				T=50°C				T=60°C			
t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}
0	0.086	1.000	0.000	0	0.088	1	0	0	0.082	1	0	0	0.089	1	0
10	0.080	0.930	0.070	5	0.085	0.965	0.034	10	0.079	0.963	0.036	10	0.068	0.765	0.235
25	0.076	0.884	0.116	10	0.077	0.875	0.125	20	0.075	0.915	0.085	20	0.059	0.664	0.335
40	0.070	0.814	0.186	20	0.076	0.869	0.131	30	0.069	0.836	0.164	30	0.053	0.592	0.408
55	0.066	0.767	0.233	30	0.069	0.789	0.21	40	0.064	0.781	0.218	40	0.047	0.530	0.469
75	0.058	0.674	0.326	40	0.068	0.778	0.222	50	0.061	0.739	0.261	50	0.043	0.486	0.514
95	0.052	0.605	0.395	60	0.062	0.681	0.318	60	0.055	0.672	0.327	60	0.038	0.424	0.575
125	0.047	0.547	0.453	80	0.054	0.613	0.386	80	0.045	0.545	0.455	80	0.031	0.351	0.648
155	0.039	0.453	0.547	100	0.047	0.534	0.466	100	0.041	0.496	0.503	100	0.022	0.245	0.754
185	0.035	0.407	0.593	120	0.043	0.494	0.506	120	0.032	0.393	0.606	120	0.019	0.212	0.788
215	0.030	0.349	0.651	140	0.036	0.414	0.585	140	0.028	0.345	0.655	140	0.017	0.195	0.804
240	0.029	0.337	0.663	160	0.030	0.346	0.653	160	0.024	0.296	0.703	160	0.015	0.173	0.827
				180	0.027	0.312	0.688	180	0.020	0.248	0.752	180	0.013	0.145	0.855
				200	0.025	0.284	0.716	200	0.015	0.187	0.812	200	0.010	0.117	0.883
				220	0.022	0.255	0.744	220	0.012	0.151	0.848	220	0.006	0.072	0.927
				240	0.018	0.204	0.795	240	0.011	0.139	0.861	240	0.005	0.055	0.944

Πίνακας VIII-1(ε). Πρωτογενείς μετρήσεις πειραμάτων κινητικής της αναγέννησης διαλύματος Fe^{2+} NTA με μίγμα (O_2 , Ar) για $pH=6$.

T=30°C				T=40°C				T=50°C				T=60°C			
t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}	t (min)	C gion/L	C/C ₍₀₎	X _{Fe2+}
0	0.098	1	0	0	0.093	1	0	0	0.09	1	0	0	0,082	1	0.000
10	0.079	0.806	0.194	5	0.087	0.935	0.065	10	0.075	0.833	0.167	5	0,074	0,902	0,098
20	0.074	0.755	0.245	15	0.079	0.854	0.145	20	0.065	0.722	0.278	10	0,064	0,780	0,220
35	0.066	0.673	0.327	25	0.075	0.811	0.188	30	0.055	0.611	0.389	20	0,061	0,738	0,262
45	0.063	0.642	0.357	35	0.071	0.768	0.231	40	0.05	0.555	0.444	30	0,055	0,671	0,329
55	0.066	0.678	0.321	45	0.067	0.725	0.274	50	0.042	0.472	0.528	40	0,052	0,628	0,372
70	0.064	0.658	0.342	65	0.062	0.672	0.328	60	0.044	0.494	0.506	50	0,043	0,518	0,482
95	0.057 5	0.586	0.413	85	0.056	0.602	0.398	80	0.040	0.444	0.556	60	0,034	0,415	0,585
115	0.057	0.581	0.418	105	0.048	0.521	0.478	100	0.032	0.361	0.639	80	0,030	0,366	0,634
135	0.051	0.520	0.48	125	0.044	0.473	0.527	120	0.024	0.266	0.733	100	0,021	0,250	0,750
155	0.047	0.479	0.52	145	0.037	0.397	0.602	145	0.015	0.166	0.833	120	0,015	0,177	0,823
185	0.047	0.484	0.515	165	0.034	0.370	0.629	160	0.011	0.127	0.872	140	0,014	0,165	0,835
215	0.037	0.382	0.617	185	0.032	0.349	0.651	180	0.008	0.088	0.911	160	0,014	0,165	0,835
240	0.036	0.372 5	0.628	205	0.03	0.322	0.677	200	0.007	0.083	0.917	180	0,011	0,134	0,866
				225	0.029	0.311	0.688	240	0.004	0.052	0.95	200	0,010	0,122	0,878
				240	0.024	0.258	0.742					220	0,008	0,104	0,896
												240	0,007	0,085	0,915

Πίνακας VIII-1(στ). Πρωτογενείς μετρήσεις πειραμάτων κινητικής της αναγέννησης διαλύματος Fe^{2+} ΝΤΑ με μίγμα (O_2 , Ar) για $pH=7$.

T=30°C				T=40°C				T=50°C				T=60°C			
t (min)	$C_{Fe^{2+}}$ grion/l	$X_{Fe^{2+}}$ %	ΔC_{O_2} (mol/l)	t (min)	$C_{Fe^{2+}}$ grion/l	$X_{Fe^{2+}}$ %	ΔC_{O_2} (mol/l)	t (min)	$C_{Fe^{2+}}$ grion/l	$X_{Fe^{2+}}$ %	ΔC_{O_2} (mol/l)	t (min)	$C_{Fe^{2+}}$ grion/l	$X_{Fe^{2+}}$ %	ΔC_{O_2} (mol/l)
0	0.088	1	0.000	0	0.091	1	0.000	0	0.086	1	0.000	0	0.087	1	0.000
5	0.084	0.954	0.045	5	0.085	0.934	0.066	5	0.081	0.942	0.058	5	0.076	0.874	0.126
10	0.078	0.881	0.119	10	0.079	0.868	0.132	15	0.076	0.878	0.121	10	0.069	0.788	0.211
20	0.074	0.836	0.164	20	0.074	0.813	0.187	25	0.069	0.803	0.197	20	0.063	0.720	0.280
30	0.071	0.802	0.198	30	0.068	0.752	0.247	30	0.060	0.699	0.301	30	0.056	0.640	0.360
40	0.066	0.745	0.254	40	0.062	0.681	0.319	45	0.053	0.618	0.382	40	0.045	0.514	0.486
50	0.059	0.666	0.333	50	0.059	0.648	0.352	50	0.048	0.560	0.439	50	0.038	0.440	0.560
70	0.049	0.559	0.441	70	0.051	0.565	0.434	65	0.043	0.497	0.503	60	0.034	0.388	0.611
90	0.046	0.525	0.475	90	0.044	0.483	0.516	85	0.038	0.445	0.555	80	0.029	0.337	0.663
110	0.042	0.480	0.520	110	0.036	0.395	0.604	105	0.032	0.375	0.624	100	0.023	0.262	0.737
130	0.039	0.446	0.554	130	0.033	0.368	0.632	125	0.029	0.335	0.665	120	0.020	0.228	0.771
150	0.037	0.418	0.582	150	0.029	0.324	0.676	145	0.026	0.300	0.699	140	0.018	0.205	0.794
170	0.034	0.384	0.616	170	0.027	0.302	0.698	170	0.023	0.271	0.728	170	0.015	0.171	0.829
200	0.033	0.372	0.627	190	0.026	0.285	0.714	190	0.020	0.237	0.763	190	0.012	0.142	0.857
230	0.031	0.355	0.644	210	0.024	0.269	0.731	210	0.018	0.208	0.792	210	0.009	0.108	0.891
				240	0.022	0.241	0.758	240	0.016	0.185	0.815	240	0.008	0.091	0.909

Πίνακας VIII-1(ζ). Πρωτογενείς μετρήσεις πειραμάτων κινητικής της αναγέννησης διαλύματος Fe^{2+} NTA με μίγμα (O_2 , Ar) για $pH=8$.

T=30°C				T=40°C				T=50°C				T=60°C			
t (min)	$C_{Fe^{2+}}$ grion/l	$X_{Fe^{2+}}$ %	ΔC_{O_2} (mol/l)	t (min)	$C_{Fe^{2+}}$ grion/l	$X_{Fe^{2+}}$ %	ΔC_{O_2} (mol/l)	t (min)	$C_{Fe^{2+}}$ grion/l	$X_{Fe^{2+}}$ %	ΔC_{O_2} (mol/l)	t (min)	$C_{Fe^{2+}}$ grion/l	$X_{Fe^{2+}}$ %	ΔC_{O_2} (mol/l)
0	0.093	1	0	0	0.093	1	0	0	0.093	1	0	0	0.090	1	0
10	0.078	0.844	0.156	10	0.078	0.839	0.16	10	0.078	0.834	0.166	10	0.079	0.883	0.117
20	0.074	0.801	0.199	20	0.072	0.770	0.23	20	0.073	0.780	0.219	20	0.071	0.794	0.206
30	0.069	0.747	0.253	30	0.068	0.727	0.273	30	0.060	0.641	0.358	30	0.068	0.755	0.244
40	0.067	0.725	0.274	45	0.062	0.663	0.337	40	0.058	0.620	0.380	40	0.058	0.650	0.350
50	0.060	0.650	0.349	55	0.058	0.620	0.380	50	0.052	0.556	0.444	50	0.057	0.633	0.367
70	0.054	0.580	0.419	70	0.051	0.550	0.449	75	0.049	0.524	0.476	70	0.042	0.472	0.528
90	0.055	0.591	0.409	90	0.044	0.475	0.524	105	0.035	0.374	0.626	90	0.034	0.383	0.617
110	0.044	0.473	0.527	110	0.039	0.422	0.578	125	0.024	0.262	0.738	110	0.032	0.361	0.639
140	0.040	0.430	0.57	140	0.030	0.326	0.674	155	0.026	0.283	0.717	140	0.024	0.266	0.733
170	0.031	0.338	0.661	170	0.026	0.283	0.717	215	0.013	0.139	0.861	170	0.014	0.161	0.839
200	0.029	0.317	0.683	195	0.021	0.224	0.775	240	0.008	0.090	0.909	200	0.013	0.144	0.856
220	0.029	0.311	0.688	215	0.012	0.133	0.866					220	0.010	0.111	0.889
240	0.027	0.290	0.71	240	0.010	0.106	0.893					240	0.008	0.094	0.906

Πίνακας VIII-2(α). Στοιχειομετρική και πειραματική μεταβολή της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο αέριο ($\mu\text{mol O}_2 / \text{ml}$ αερίου) με τον χρόνο δειγματολήψιας του κάθε πειράματος για $\text{pH}=2$.

α/α δειγ ματο λ.	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC
1	0	0,037		0	0,040	---	0	0,046	0,171	0	0,062	---
2	10	0,036	0,003	10	0,040	---	10	0,045	1,096	10	0,061	---
3	20	0,036	0,313	20	0,040	---	20	0,045	0,582	20	0,061	---
4	30	0,036	0,426	30	0,039	---	30	0,044	0,421	30	0,060	---
5	40	0,036	0,256	40	0,039	---	40	0,044	0,471	40	0,059	---
6	50	0,035	0,468	50	0,038	---	50	0,043	0,639	50	0,058	---
7	60	0,035	0,177	70	0,038	---	70	0,043	0,402	70	0,057	---
8	80	0,035	0,201	90	0,037	---	90	0,042	0,352	90	0,055	---
9	100	0,034	-0,111	110	0,036	---	120	0,040	0,402	110	0,054	---
10	120	0,033	0,342	150	0,035	---	150	0,039	0,249	135	0,052	---
11	150	0,032	0,223	180	0,034	---	180	0,038	0,078	165	0,050	---
12	180	0,032	0,101	210	0,033	---	190	0,038	0,153	195	0,048	---
13	210	0,031	-0,046	240	0,032	---				205	0,048	---
14	240	0,030	-0,137									
15												

Πίνακας VIII-2(β). Στοιχειομετρική και πειραματική μεταβολή της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο αέριο ($\mu\text{mol O}_2 / \text{ml}$ αερίου) με τον χρόνο δειγματολήψιας του κάθε πειράματος για $\text{pH}=3$.

α/α δειγ ματο λ.	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC
1	0	0,164		0	0,170		0	0,147		0	0,197	
2	5	0,161	0,487	5	0,166	0,327	10	0,139	0,934	10	0,187	
3	10	0,158	0,500	15	0,160	0,162	20	0,135	1,096	20	0,178	
4	15	0,155	0,809	25	0,154	0,184	30	0,130	0,582	30	0,170	
5	25	0,150	0,923	35	0,148	0,131	40	0,121	0,421	40	0,161	
6	35	0,144	0,753	45	0,142	0,193	55	0,112	0,471	50	0,153	
7	45	0,139	0,965	65	0,131	0,290	75	0,105	0,639	60	0,146	
8	55	0,134	0,673	85	0,121	0,383	95	0,097	0,402	80	0,132	
9	65	0,129	0,667	105	0,112	0,204	115	0,091	0,352	100	0,119	
10	75	0,125	0,698	125	0,103	0,099	145	0,084	0,402	120	0,108	
11	95	0,116	0,385	145	0,095	-0,011	175	0,078	0,249	140	0,098	
12	115	0,108	0,838	165	0,088	-0,339	205	0,073	0,078	160	0,089	
13	135	0,101	0,702	185	0,081	-0,459	225	0,068	0,153	180	0,080	
14	155	0,094	0,719	205	0,075	0,424	240	0,062	0,047	200	0,072	
15	115	0,087	0,598	225	0,069	0,091				220	0,066	
16	195	0,081	0,566	240	0,065	-0,116				240	0,059	
17	215	0,075	0,451									
18	240	0,069	0,360									

Πίνακας VIII-2(γ). Στοιχειομετρική και πειραματική μεταβολή της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο αέριο ($\mu\text{mol O}_2 / \text{ml αερίου}$) με τον χρόνο δειγματολήψιας του κάθε πειράματος για $\text{pH}=4$.

α/α δειγ ματο λ.	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC
1	0	0,268		0	0,220		0	0,295		0	0,199	
2	10	0,260	1,066	10	0,203	0,263	10	0,277	0,327	10	0,190	0,327
3	20	0,253	0,798	20	0,192	0,317	20	0,251	0,284	20	0,180	0,462
4	30	0,238	0,032	30	0,182	0,473	30	0,236	0,631	35	0,167	0,384
5	40	0,231	0,338	40	0,173	0,190	45	0,221	0,493	45	0,159	0,331
6	60	0,205	0,606	50	0,159	0,140	65	0,189	0,383	55	0,151	0,193
7	80	0,193	0,548	60	0,143	0,597	85	0,171	1,204	75	0,137	
8	100	0,182	0,169	80	0,128	0,326	115	0,133	0,299	95	0,124	0,183
9	120	0,135	0,469	100	0,115	0,583	135	0,117		125	0,107	0,304
10	140	0,119	0,749	120	0,103	0,228	165	0,103		155	0,092	0,089
11	170	0,106	0,151	140	0,093	0,272	195	0,090		200	0,073	-0,159
12	200	0,094	0,609	170	0,083	0,369	225	0,070		215	0,068	0,124
13	220	0,083	0,905	200	0,075	0,353	240	0,064		240	0,060	-0,009
14	240	0,074	1,427	220	0,067	0,568						
15				240	0,060	0,656						

Πίνακας VIII-2(δ). Στοιχειομετρική και πειραματική μεταβολή της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο αέριο ($\mu\text{mol O}_2 / \text{ml}$ αερίου) με τον χρόνο δειγματοληψίας του κάθε πειράματος για $\text{pH}=5$.

α/α δειγ ματο λ.	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC
1	0	0,374		0	0,274		0	0,382		0	0,373	
2	10	0,344		5	0,266	0,556	10	0,351		10	0,337	0,278
3	20	0,316	0,180	10	0,257	0,895	20	0,336		20	0,305	0,349
4	30	0,279	0,092	20	0,242	0,973	30	0,309		30	0,276	0,520
5	40	0,256	0,091	30	0,227	0,956	40	0,283	0,128	40	0,250	0,234
6	55	0,236	0,321	40	0,213	0,304	50	0,260	0,180	50	0,226	0,111
7	75	0,199	0,409	60	0,188	0,705	60	0,239	0,153	60	0,204	0,021
8	95	0,168	0,170	80	0,166	0,676	80	0,211	0,361	80	0,167	-0,215
9	125	0,131	0,005	100	0,146	0,431	100	0,185	0,244	100	0,137	0,081
10	155	0,093	0,126	120	0,129	0,321	120	0,156	0,315	120	0,112	0,020
11	185	0,079	0,254	140	0,113	1,155	140	0,132	0,434	140	0,092	0,019
12	215	0,056	-0,252	160	0,100	0,891	160	0,111	0,149	160	0,075	0,056
13	240	0,050	0,025	180	0,088	0,461	180	0,094	7,868	180	0,062	0,037
14				200	0,078	-0,116	200	0,079		200	0,050	
15				220	0,069	0,021	220	0,067		220	0,041	
16				240	0,060	-0,302	240	0,056		240	0,034	

Πίνακας VIII-2(ε). Στοιχειομετρική και πειραματική μεταβολή της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο αέριο ($\mu\text{mol O}_2 / \text{ml}$ αερίου) με τον χρόνο δειγματοληψίας του κάθε πειράματος για $\text{pH}=6$.

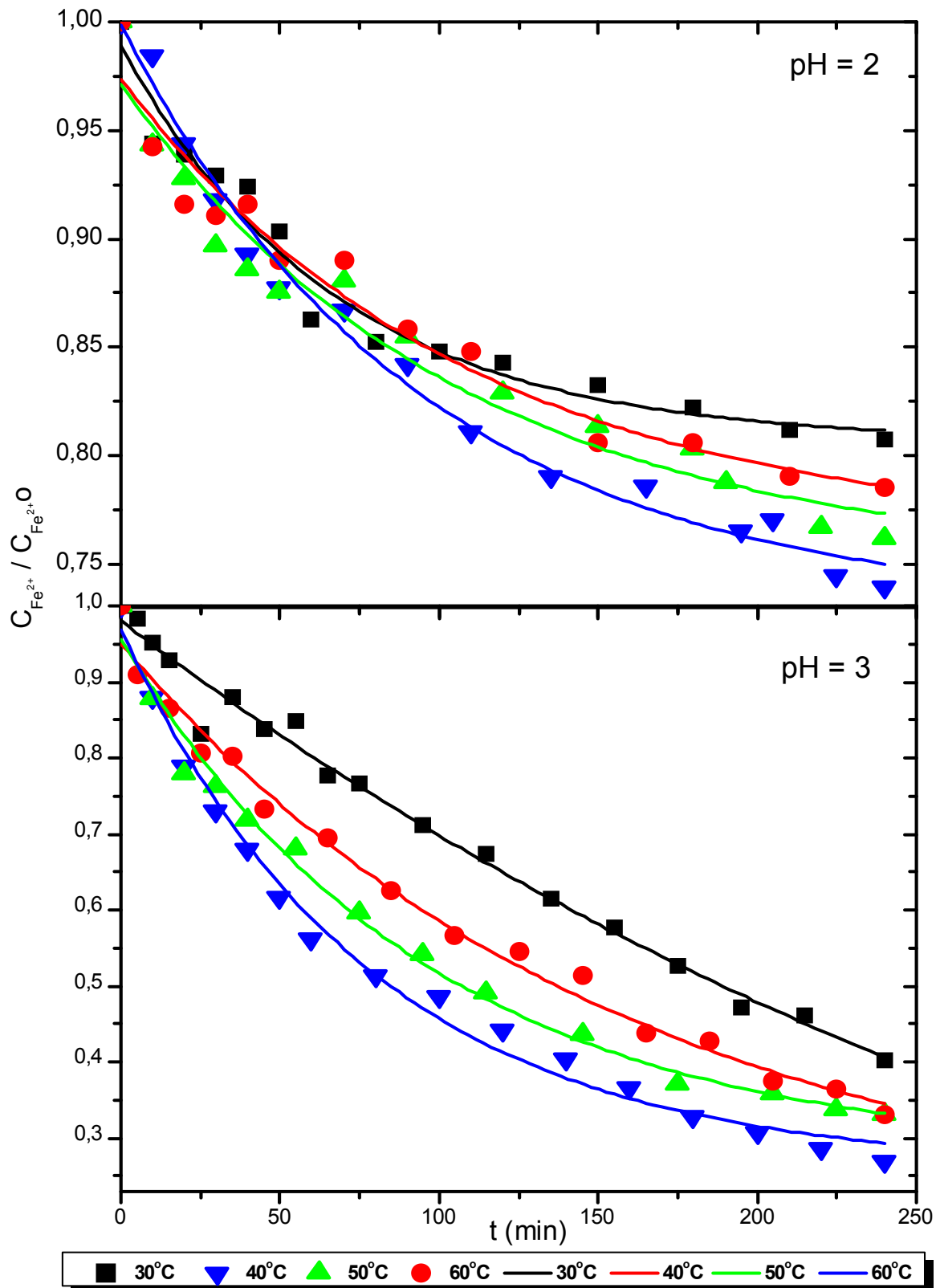
α/α δειγ ματο λ.	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC
1	0	0,239		0	0,231		0	0,544		0	0,352	
2	10	0,220	1,165	5	0,225		10	0,481	0,578	5	0,335	0,464
3	20	0,211	0,389	15	0,219	-0,130	20	0,425	0,549	10	0,319	0,204
4	35	0,194	-0,068	25	0,208	0,394	30	0,376	0,220	20	0,288	1,282
5	45	0,178	0,072	35	0,197	0,734	40	0,332	0,134	30	0,261	1,264
6	55	0,164	0,316	45	0,187	0,472	50	0,294	0,412	40	0,236	0,612
7	70	0,151	-0,193	65	0,168	0,334	60	0,260	0,521	50	0,213	0,413
8	95	0,127	0,376	85	0,151	-0,333	80	0,203	0,686	60	0,193	0,485
9	115	0,108	-0,148	105	0,136	0,252	100	0,159	0,582	80	0,158	0,339
10	135	0,091	-0,353	125	0,122	0,253	120	0,124	0,920	100	0,129	0,229
11	155	0,077	-0,903	145	0,110	0,193	145	0,091	0,020	120	0,106	0,063
12	185	0,065	-0,559	165	0,099	0,399	160	0,076	0,456	140	0,087	
13	215	0,047	0,456	185	0,089	-0,190	180	0,059	0,337	160	0,071	
14	240	0,039	0,402	205	0,080	-0,045	200	0,046	0,057	180	0,058	
15				225	0,072	0,292	240	0,028	0,204	200	0,048	
16				240	0,065	0,045				220	0,039	0,006
17										240	0,032	0,045

Πίνακας VIII-2(στ). Στοιχειομετρική και πειραματική μεταβολή της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο αέριο ($\mu\text{mol O}_2 / \text{ml αερίου}$) με τον χρόνο δειγματοληψίας του κάθε πειράματος για $\text{pH}=7$.

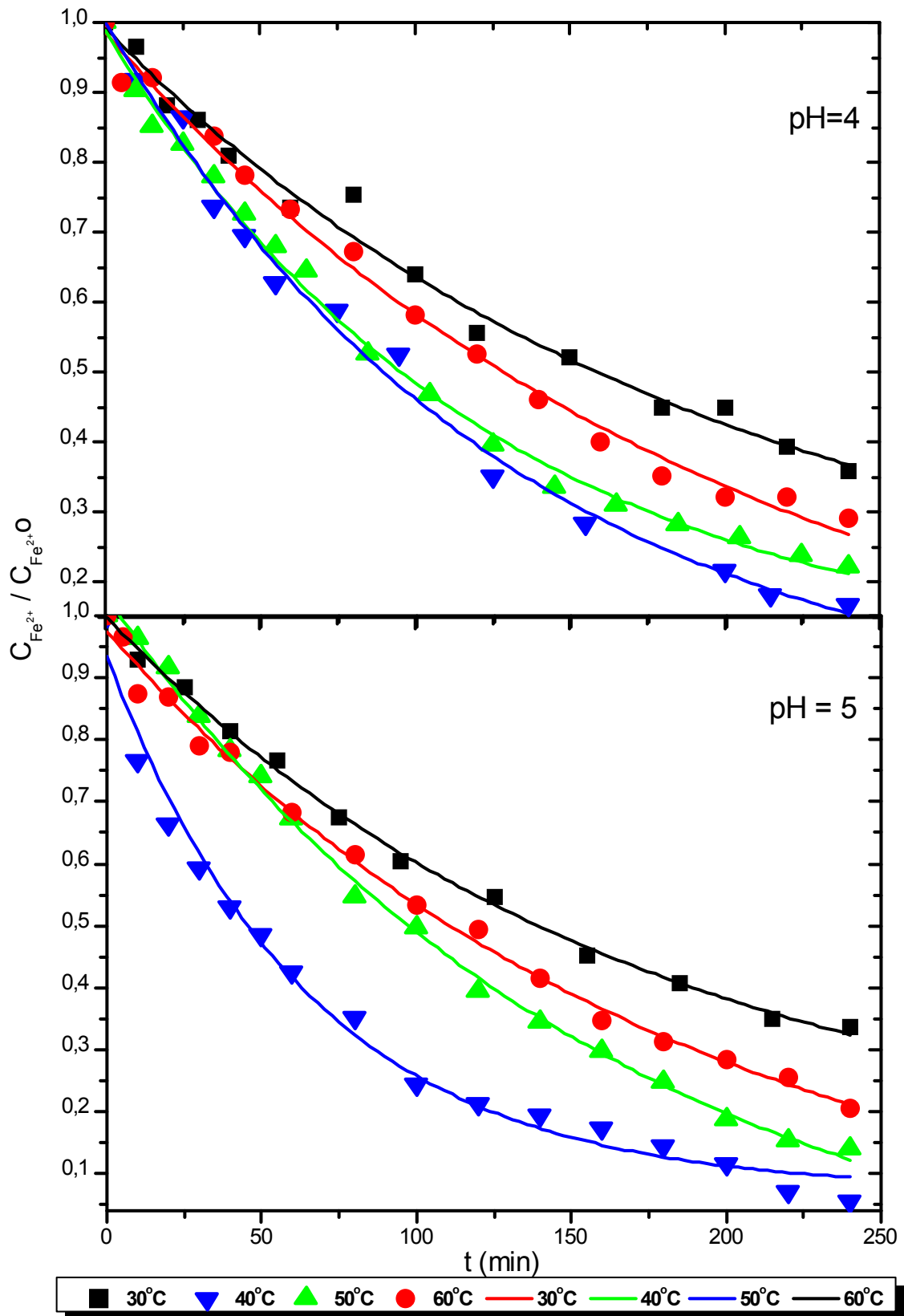
α/α δειγ ματο λ.	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC
1	0	0,251		0	0,346		0	0,388		0	0,441	-
2	10	0,235	1,902	5	0,332	0,645	10	0,355	0,724	10	0,399	-
3	20	0,221	1,127	10	0,319	0,515	20	0,324	0,695	20	0,361	-
4	30	0,208	0,669	20	0,295	1,039	30	0,296	0,366	30	0,326	-
5	40	0,195	0,809	30	0,272	1,379	40	0,271	0,280	40	0,295	-
6	50	0,183	1,054	40	0,251	1,117	50	0,247	0,557	50	0,267	-
7	75	0,156	0,544	65	0,205	0,979	70	0,207	0,667	75	0,208	-
8	105	0,129	0,590	85	0,175	0,312	90	0,173	0,831	95	0,170	-
9	135	0,107	0,384	105	0,149	0,897	110	0,144	0,727	115	0,139	-
10	165	0,089	0,178	125	0,127	0,898	140	0,110	1,066	145	0,103	-
11	195	0,073	0,713	155	0,100	0,838	170	0,084	0,165	175	0,077	-
12	225	0,061	1,194	185	0,079	0,455	200	0,064	0,602	205	0,057	-
13				215	0,062	0,937	220	0,054	0,483	240	0,040	-
14				235	0,053	0,690	240	0,045	0,203			

Πίνακας VIII-2(ζ). Στοιχειομετρική και πειραματική μεταβολή της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο αέριο ($\mu\text{mol O}_2 / \text{ml}$ αερίου) με τον χρόνο δειγματοληψίας του κάθε πειράματος για $\text{pH}=8$.

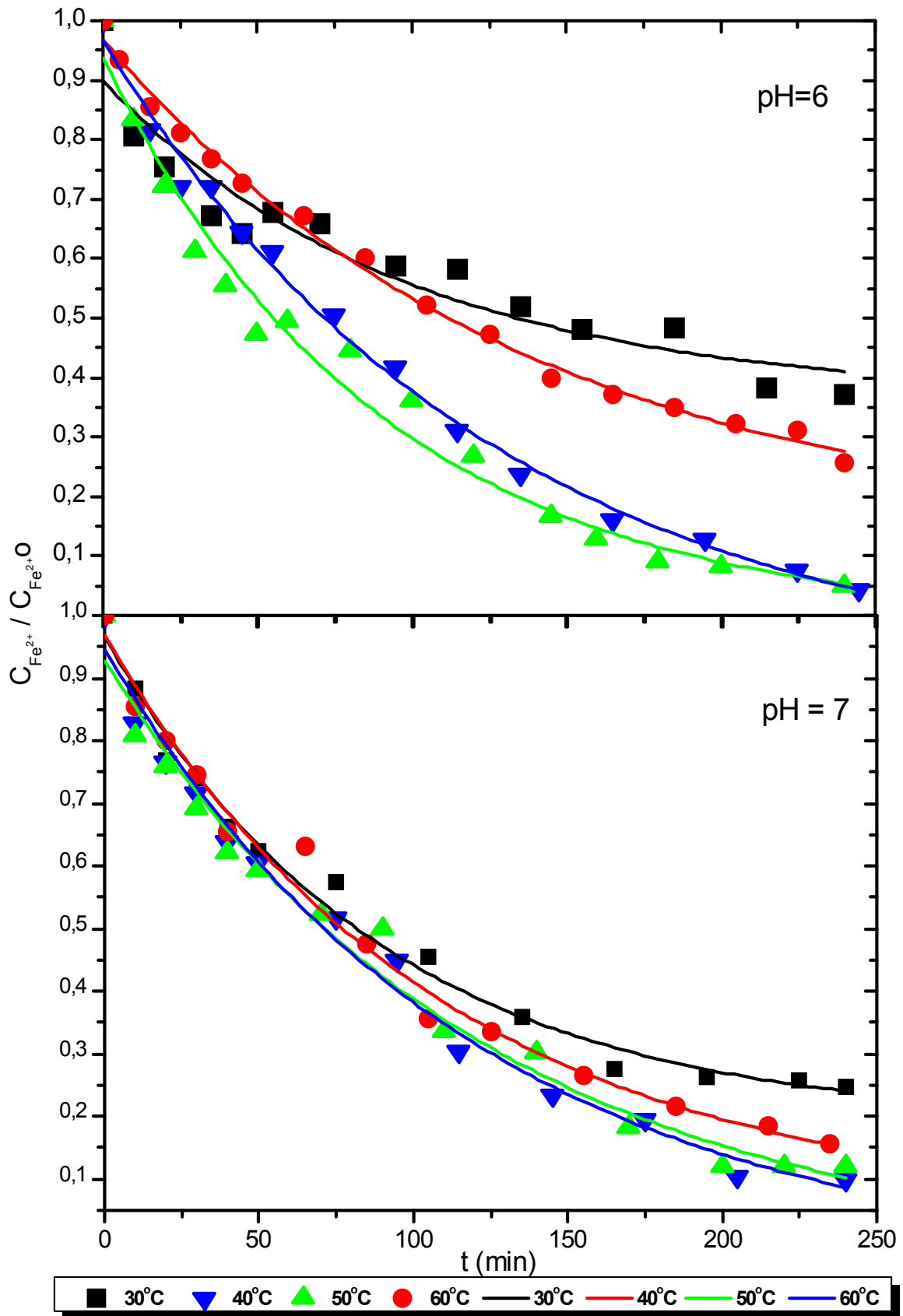
α/α δειγ ματο λ.	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC	t (min)	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ στοιχ.	$\Delta\text{C}_{\text{O}_2}$ GC
1	0	0,205		0	0,386		0	0,392		0	0,444	-
2	10	0,195	1,902	5	0,371	0,645	10	0,359		10	0,402	-
3	20	0,185	1,258	10	0,355	0,515	20	0,328		20	0,364	-
4	30	0,176	1,127	20	0,327	1,039	30	0,300		30	0,329	-
5	40	0,168	0,669	30	0,300	1,379	40	0,274		40	0,298	-
6	50	0,159	0,809	45	0,265	1,117	50	0,250		50	0,269	-
7	70	0,144	1,054	55	0,243	0,979	75	0,200		70	0,220	-
8	90	0,131	0,544	70	0,215	0,312	105	0,153		90	0,181	-
9	110	0,118	1,113	90	0,181	0,897	125	0,127		110	0,148	-
10	140	0,102	0,590	110	0,153	0,838	155	0,097		140	0,109	-
11	170	0,088	0,384	140	0,119	1,045	215	0,057		170	0,081	-
12	200	0,075	0,178	170	0,093	0,455	240	0,045		200	0,060	-
13	220	0,068	0,713	195	0,075	0,600				220	0,049	-
14	240	0,062	1,194	215	0,063	0,937				240	0,040	-
15				240	0,051	0,690						



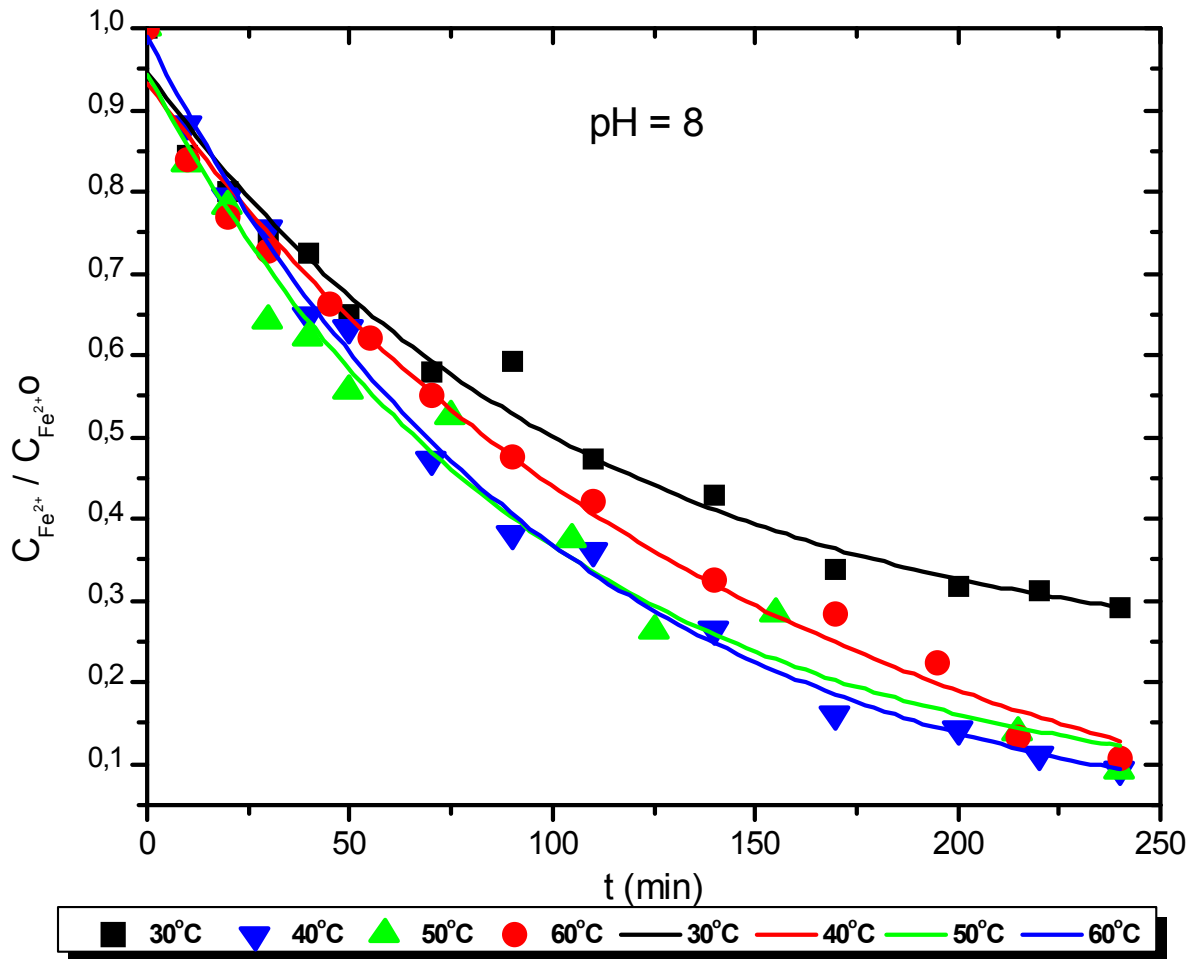
Σχ. VIII-1(a) Μεταβολές της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του διασθενή σιδήρου.



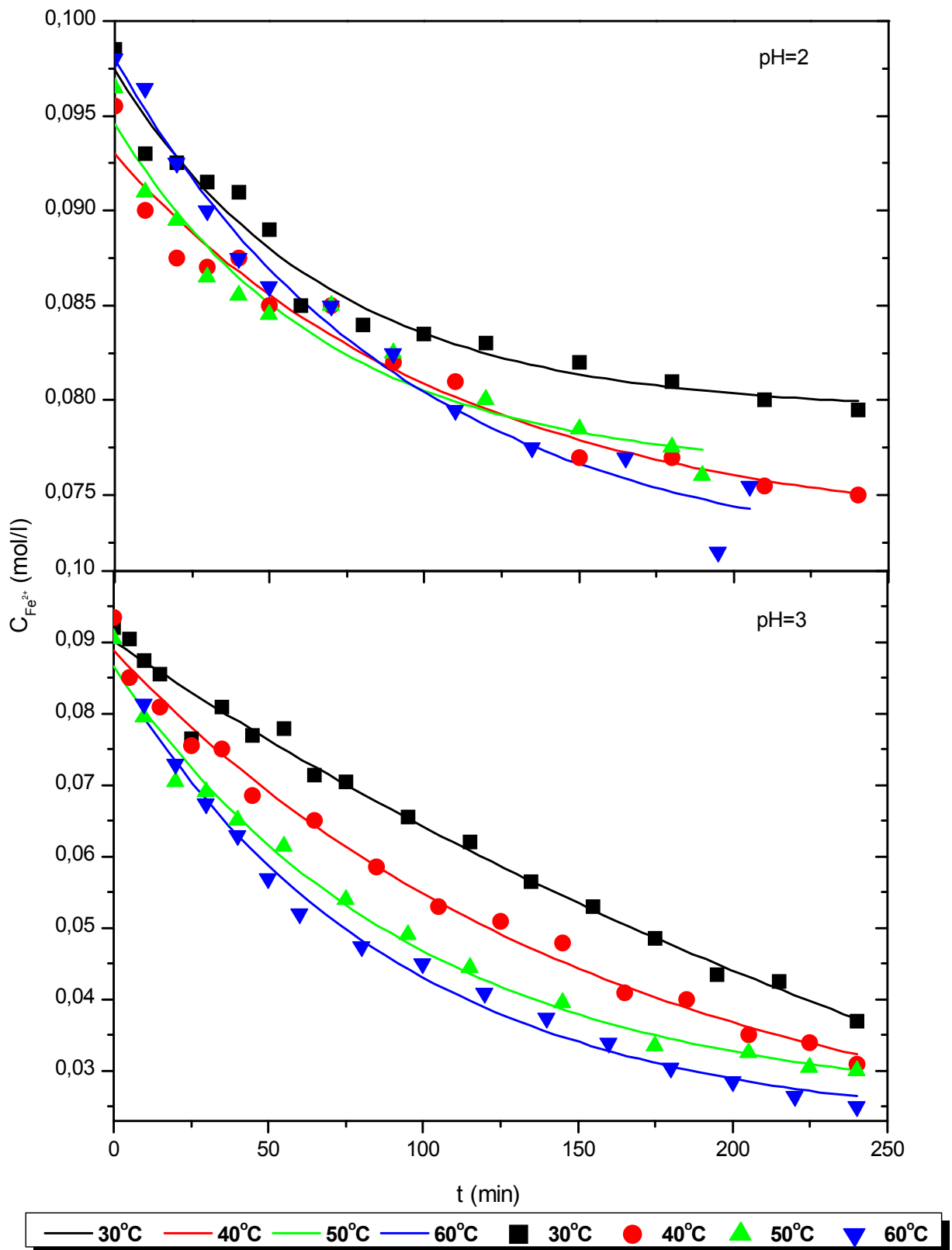
Σχ. VIII-1(β) Μεταβολές της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του δισθενή σιδήρου.



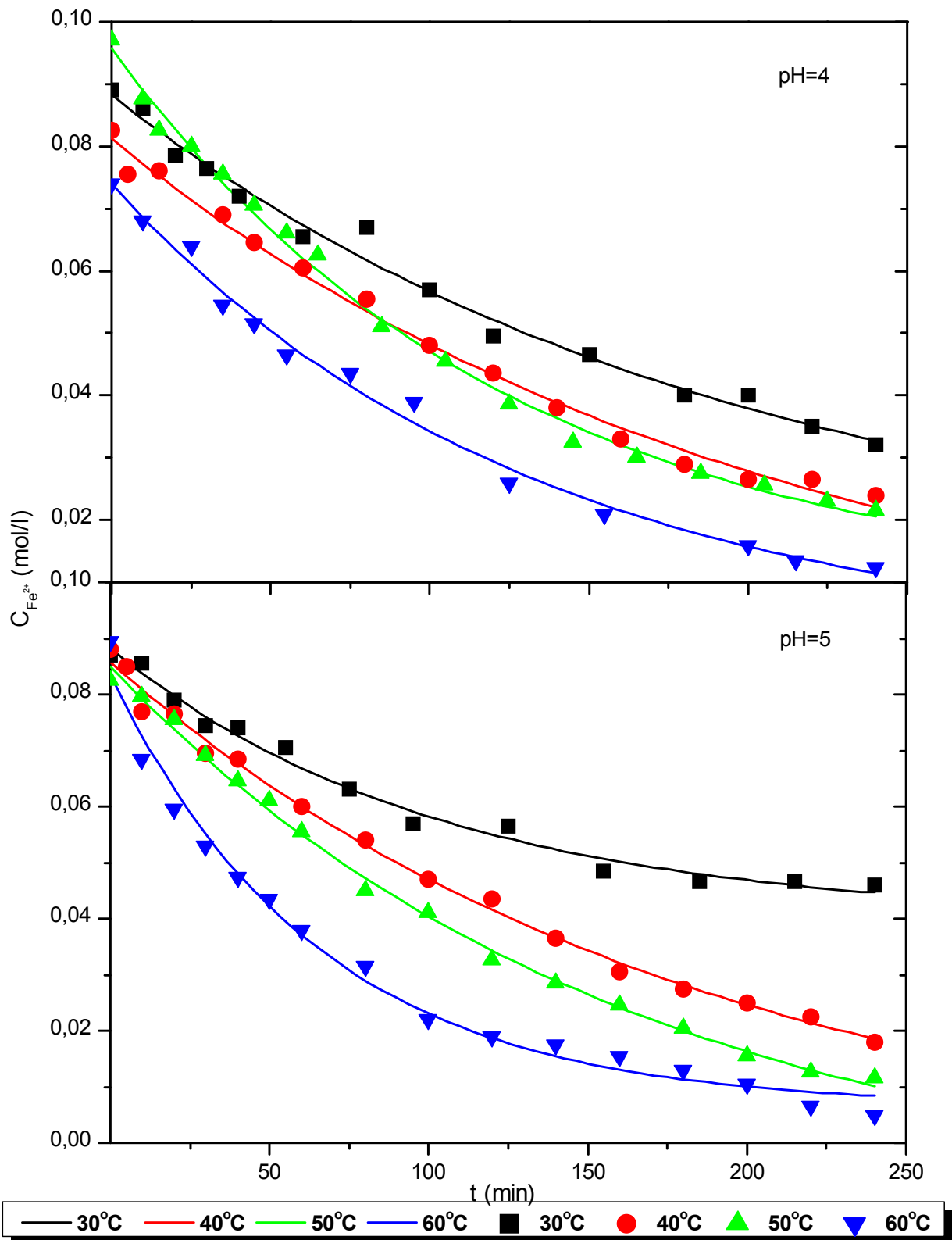
Σχ. VIII-1(γ) Μεταβολές της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του διασθενή σιδήρου.



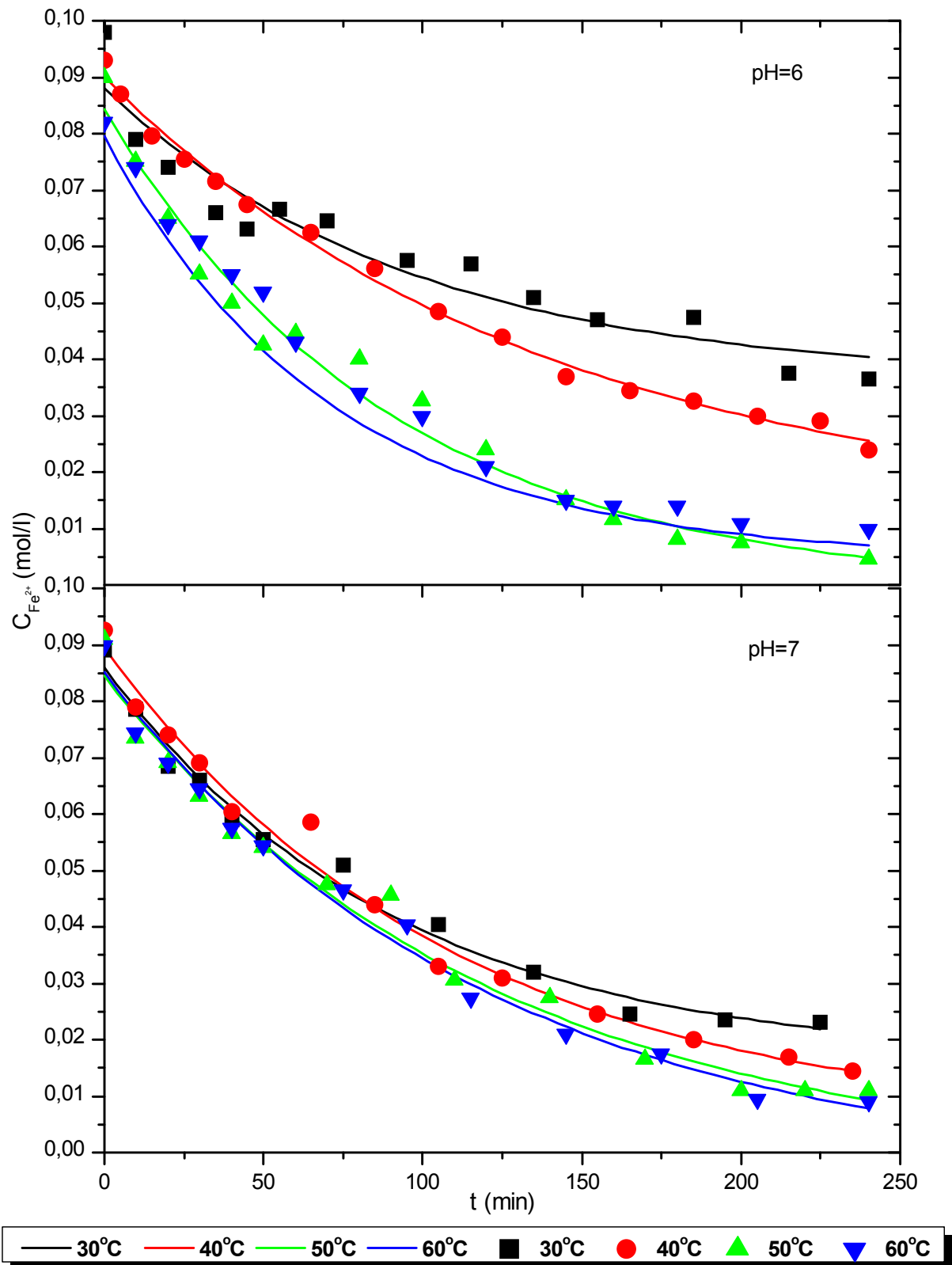
Σχ. VIII-1(δ) Μεταβολές της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του δισθενή σιδήρου.



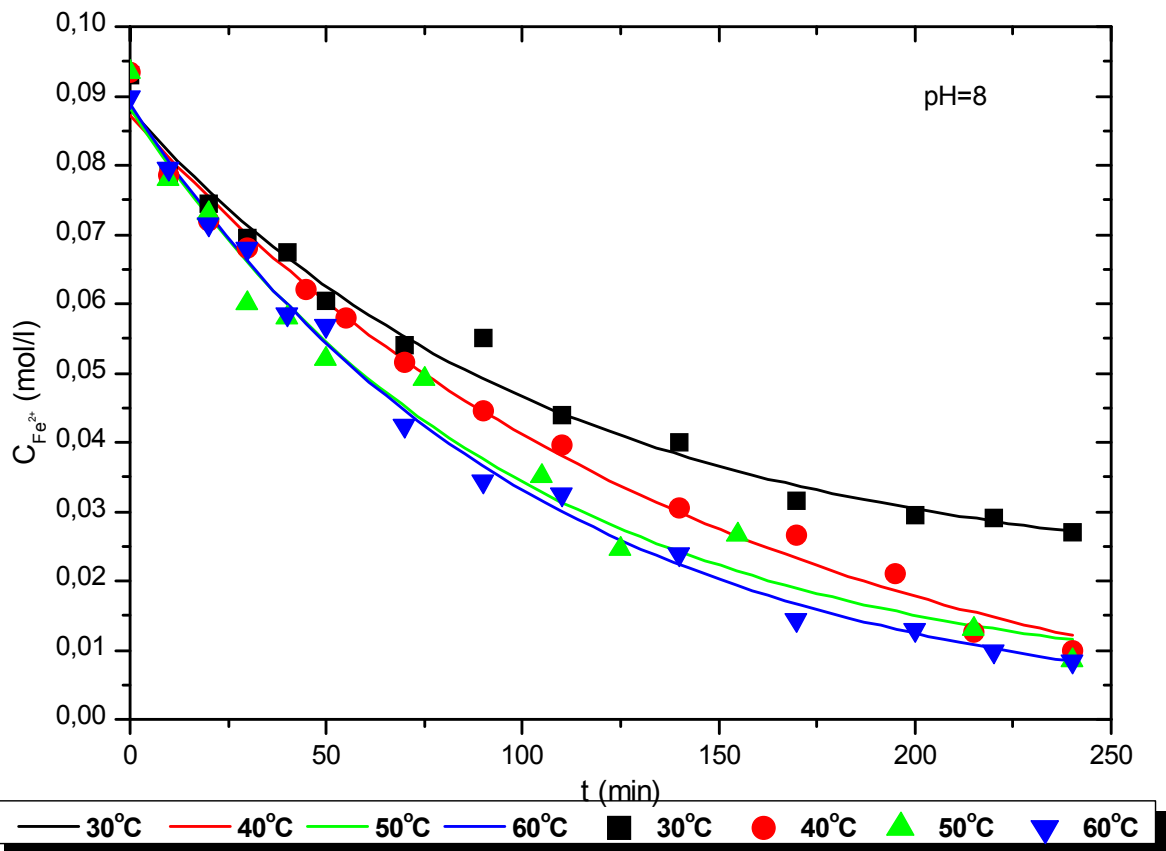
Σχ. VIII-2(a) Μεταβολές της συγκέντρωσης του δισθενή σιδήρου με το χρόνο αντίδρασης.



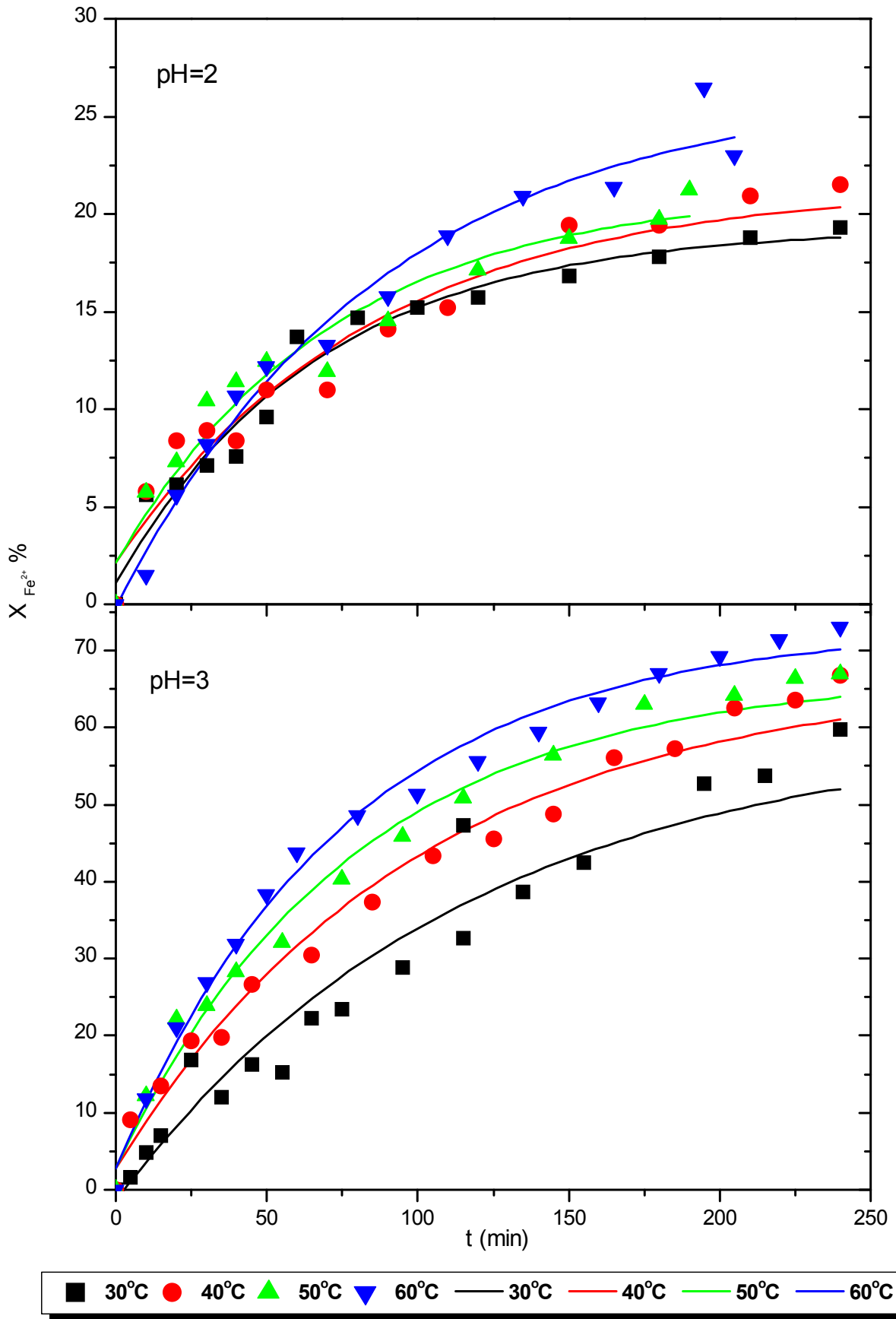
Σχ. VIII-2(β) Μεταβολές της συγκέντρωσης του δισθενή σιδήρου με το χρόνο αντίδρασης.



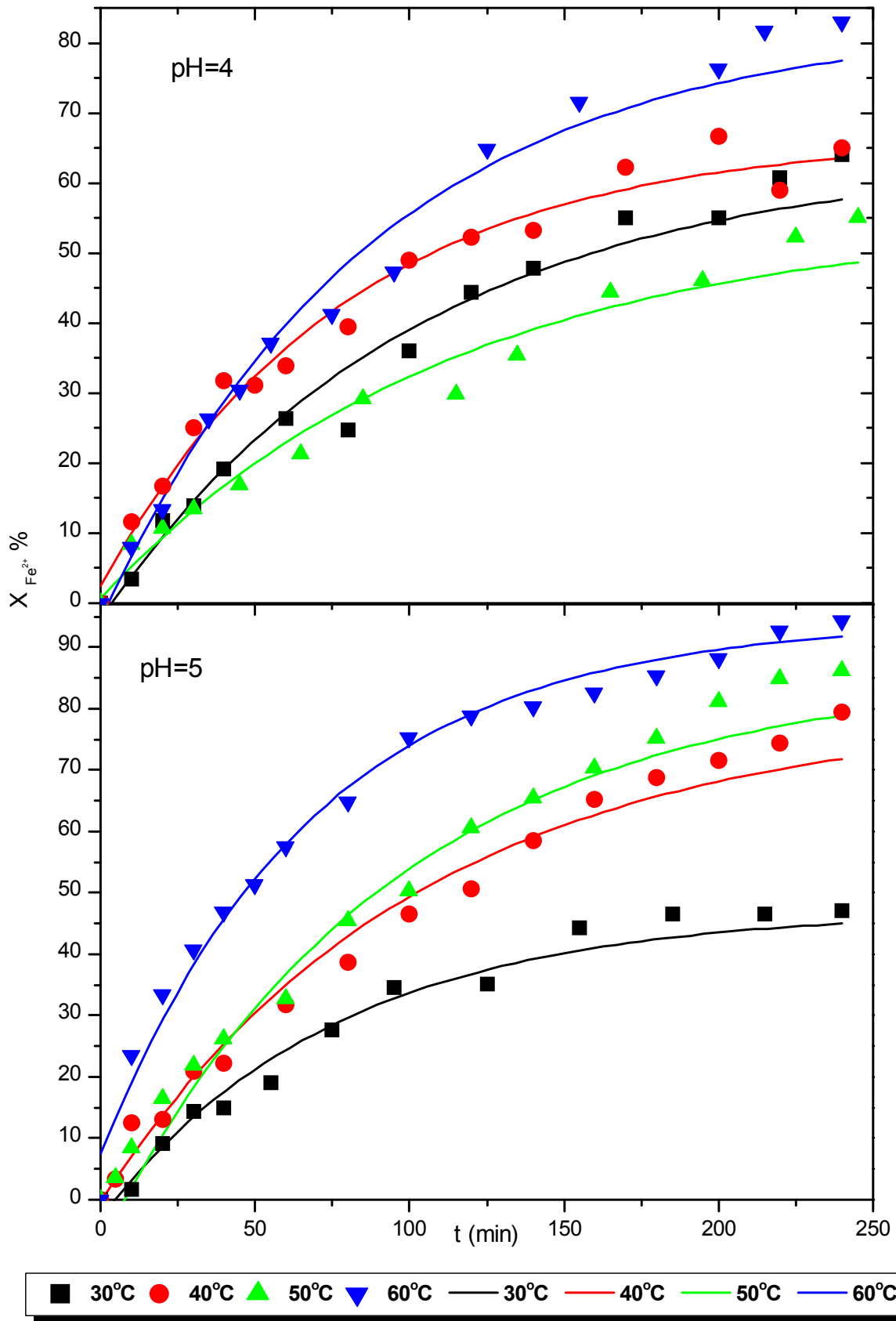
Σχ. VIII-2(γ) Μεταβολές της συγκέντρωσης του δισθενή σιδήρου με το χρόνο αντίδρασης.



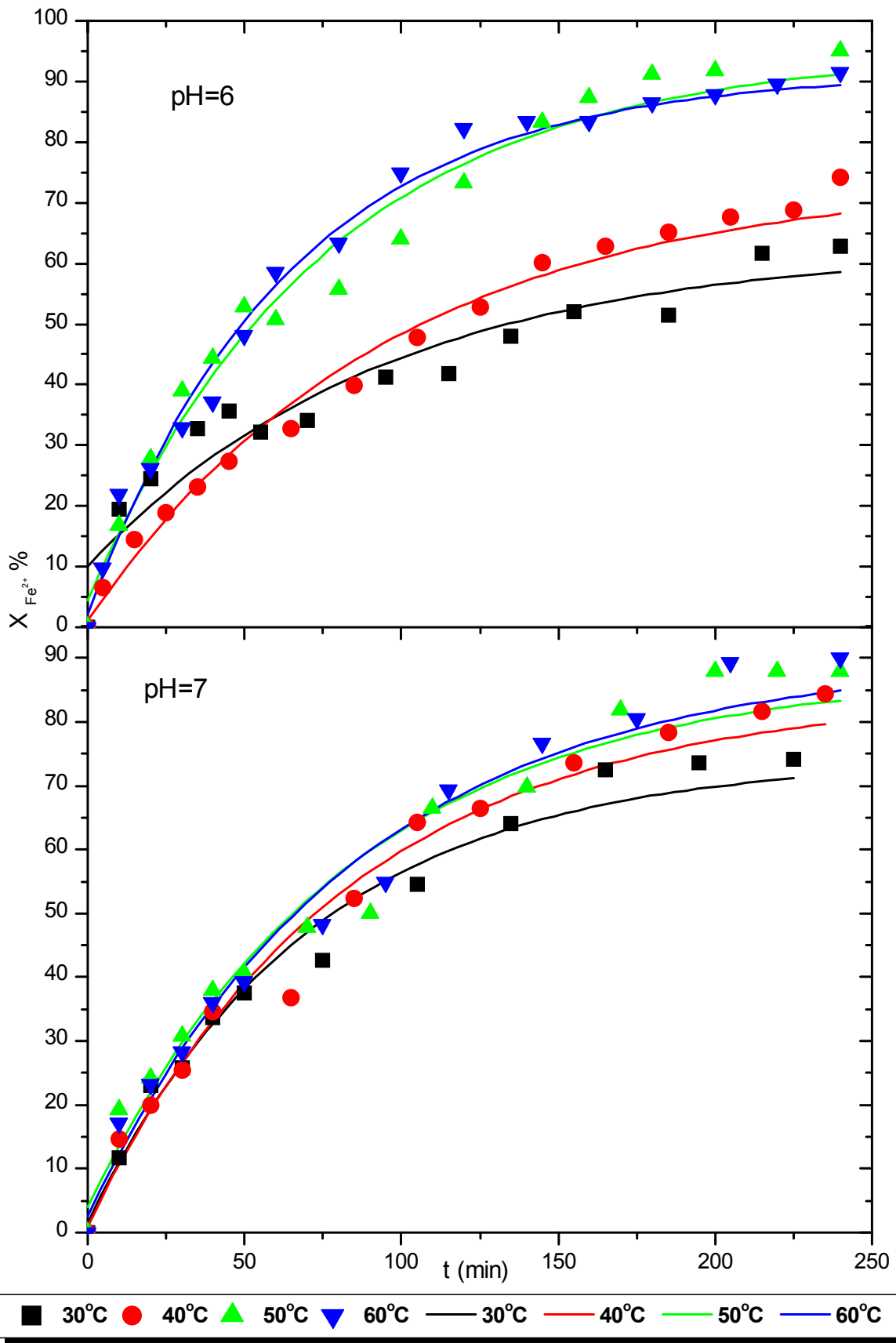
Σχ. VIII-2(δ) Μεταβολές της συγκέντρωσης του διασθενή σιδήρου με το χρόνο αντίδρασης.



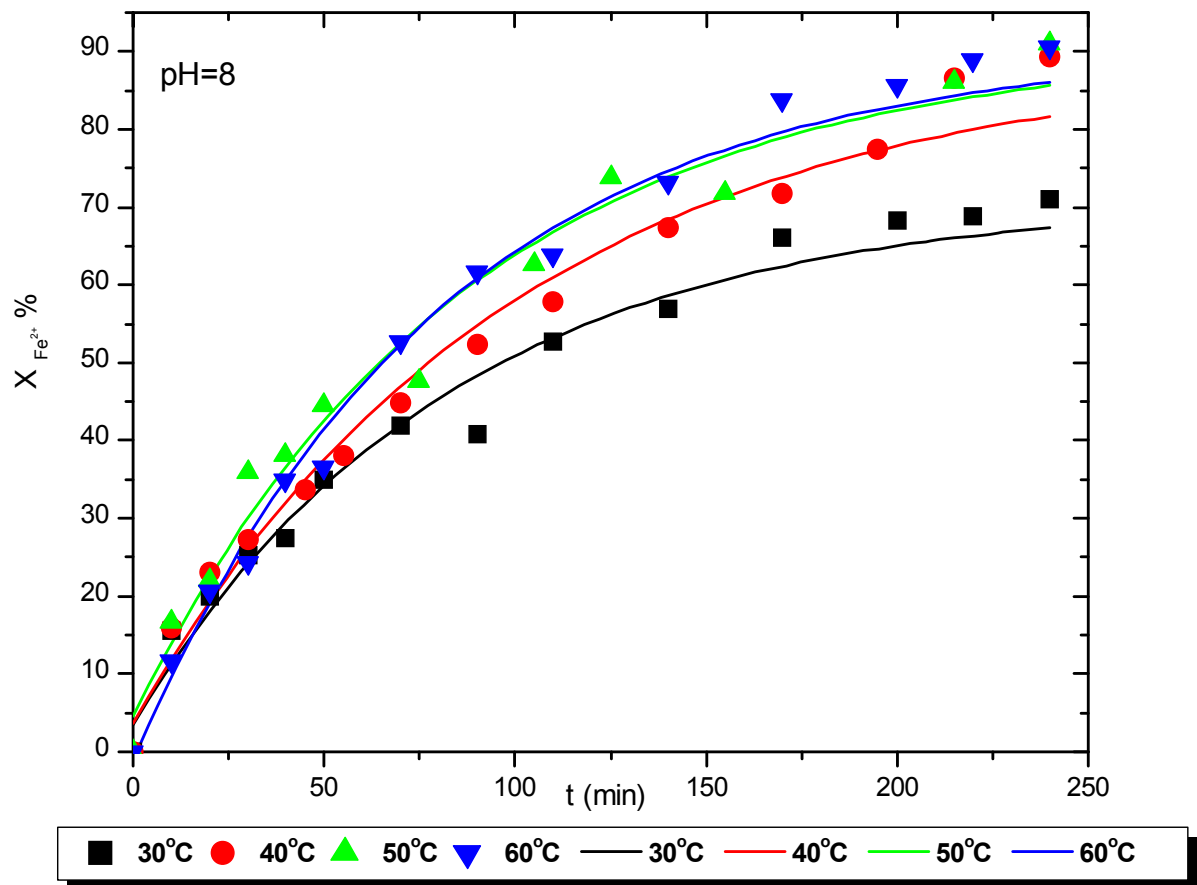
Σχ. VIII-3(a) Μεταβολές του βαθμού μετατροπής του δισθενή σιδήρου.



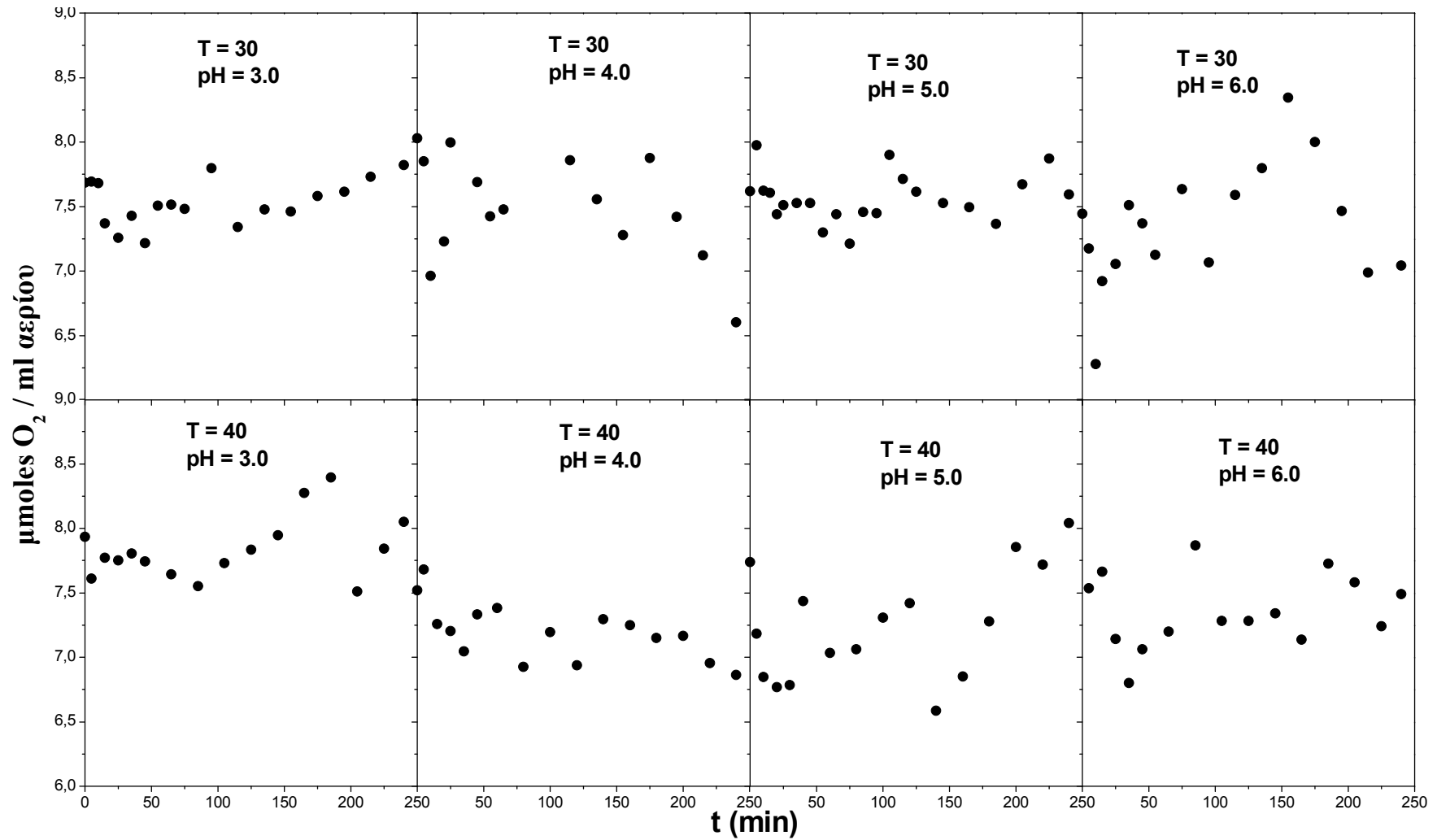
Σχ. VIII-3(β) Μεταβολές του βαθμού μετατροπής του δισθενή σιδήρου.



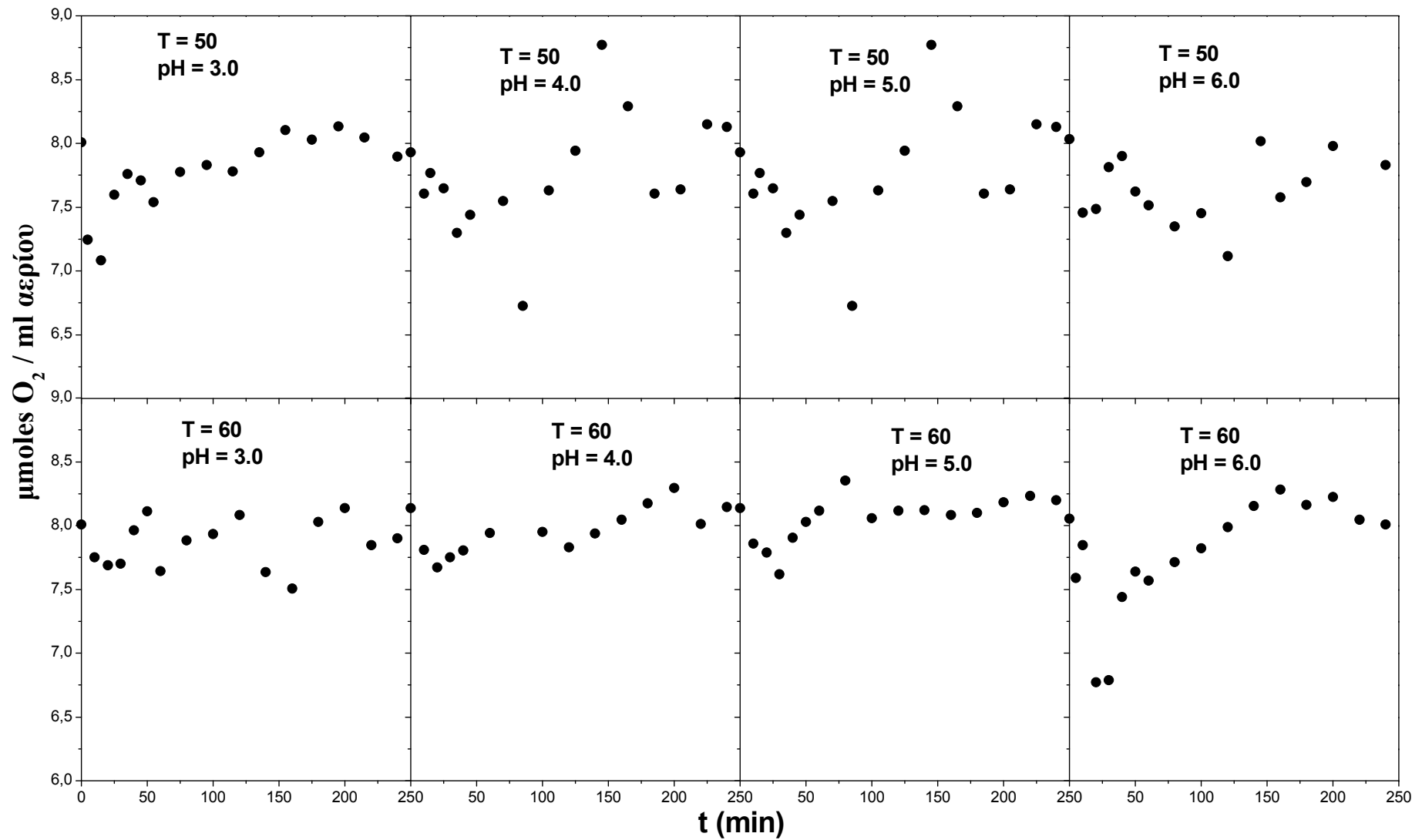
Σχ. VIII-3(γ) Μεταβολές του βαθμού μετατροπής του δισθενή σιδήρου.



Σχ. VIII-3(δ) Μεταβολές του βαθμού μετατροπής του δισθενή σιδήρου.



Σχ. VIII-4(a) Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων του οξυγόνου στο ρεύμα του αερίου που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα με το χρόνο του πειράματος



Σχ. VIII-4(β) Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων του οξυγόνου στο ρεύμα του αερίου που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα με το χρόνο του πειράματος

Πίνακας VIII-3(α). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για $pH=2$.

t (min)	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	E_{exp}	E_{∞}	E_{th}	E_{exp}	E_{∞}	E_{th}	E_{exp}	E_{∞}	E_{th}	E_{exp}	E_{∞}	E_{th}
0	2,23	54,00	2,18	2,41	59,04	2,37	2,64	65,41	2,59	3,35	72,45	3,30
30	2,17	52,79	2,14	2,35	57,55	2,32	2,56	63,56	2,53	3,22	69,79	3,19
60	2,12	51,61	2,10	2,29	56,09	2,26	2,49	61,77	2,46	3,1	67,23	3,08
90	2,07	50,46	2,06	2,23	54,68	2,22	2,41	60,03	2,40	2,98	64,77	2,97
120	2,02	49,33	2,02	2,17	53,30	2,17	2,34	58,34	2,34	2,86	62,41	2,87
150	1,97	48,23	1,99	2,11	51,96	2,12	2,27	56,71	2,29	2,75	60,13	2,77
180	1,93	47,16	1,96	2,05	50,65	2,08	2,2	55,12	2,23	2,65	57,95	2,68
210	1,88	46,11	1,92	2	49,38	2,04	2,14	53,57	2,18	2,55	55,84	2,59
240	1,84	45,08	1,89	1,94	48,14	2,00	2,08	52,08	2,13	2,45	53,82	2,50

Πίνακας VIII-3(β). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για $pH=3$.

t (min)	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	E_{exp}	E_{∞}	E_{th}	E_{exp}	E_{∞}	E_{th}	E_{exp}	E_{∞}	E_{th}	E_{exp}	E_{∞}	E_{th}
0	9,79	52,85	9,66	11,03	56,62	10,88	10,07	57,12	9,92	11,17	60,96	11,00
30	8,79	47,74	8,70	9,7	50,12	9,60	8,83	50,42	8,73	9,56	52,58	9,45
60	7,89	43,15	7,85	8,52	44,41	8,48	7,74	44,55	7,69	8,18	45,41	8,13
90	7,08	39,04	7,08	7,49	39,39	7,49	6,78	39,40	6,78	7	39,27	7,00
120	6,36	35,34	6,39	6,59	34,98	6,63	5,94	34,89	5,98	5,99	34,02	6,04
150	5,71	32,02	5,77	5,79	31,10	5,87	5,21	30,94	5,28	5,12	29,53	5,22
180	5,12	29,04	5,21	5,09	27,69	5,20	4,56	27,48	4,67	4,38	25,69	4,51
210	4,6	26,37	4,71	4,47	24,69	4,61	4	24,44	4,14	3,75	22,40	3,92
240	4,13	23,97	4,27	3,93	22,06	4,10	3,5	21,78	3,67	3,21	19,59	3,41

Πίνακας VIII-3(γ). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=4.

t (min)	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}
0	10,92	50,65	10,75	9,69	51,22	9,55	17,08	66,09	16,81	15,49	57,28	15,17
30	9,63	45,01	9,52	8,55	45,50	8,46	14,09	55,06	13,94	12,3	46,07	12,13
60	8,49	40,02	8,44	7,53	40,46	7,49	11,63	45,95	11,58	9,76	37,17	9,72
90	7,48	35,63	7,48	6,64	36,02	6,65	9,6	38,44	9,63	7,75	30,11	7,81
120	6,6	31,76	6,64	5,86	32,10	5,90	7,92	32,24	8,02	6,15	24,50	6,29
150	5,82	28,35	5,90	5,16	28,65	5,24	6,54	27,12	6,70	4,88	20,05	5,09
180	5,13	25,34	5,25	4,55	25,61	4,66	5,4	22,89	5,60	3,87	16,52	4,14
210	4,52	22,69	4,67	4,01	22,92	4,16	4,45	19,40	4,70	3,08	13,72	3,38
240	3,99	20,35	4,17	3,54	20,55	3,71	3,68	16,53	3,96	2,44	11,49	2,79

Πίνακας VIII-3(δ). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=5.

t (min)	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}
0	7,13	48,07	7,03	16,26	56,93	15,96	22,17	64,45	21,66	22,12	58,75	21,57
30	6,54	44,31	6,47	13,46	47,63	13,29	17,16	50,56	16,90	16,04	43,43	15,83
60	5,99	40,86	5,96	11,14	39,93	11,08	13,29	39,81	13,21	11,64	32,31	11,66
90	5,49	37,70	5,48	9,22	33,56	9,26	10,29	31,48	10,36	8,44	24,24	8,63
120	5,04	34,81	5,05	7,63	28,29	7,74	7,97	25,04	8,15	6,12	18,39	6,44
150	4,62	32,15	4,66	6,32	23,92	6,49	6,17	20,04	6,44	4,44	14,15	4,84
180	4,23	29,72	4,30	5,23	20,31	5,46	4,77	16,18	5,11	3,22	11,07	3,69
210	3,88	27,48	3,97	4,33	17,31	4,60	3,70	13,19	4,09	2,34	8,83	2,85
240	3,56	25,44	3,67	3,58	14,84	3,90	2,86	10,87	3,30	1,70	7,21	2,25

Πίνακας VIII-3(ε). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=6.

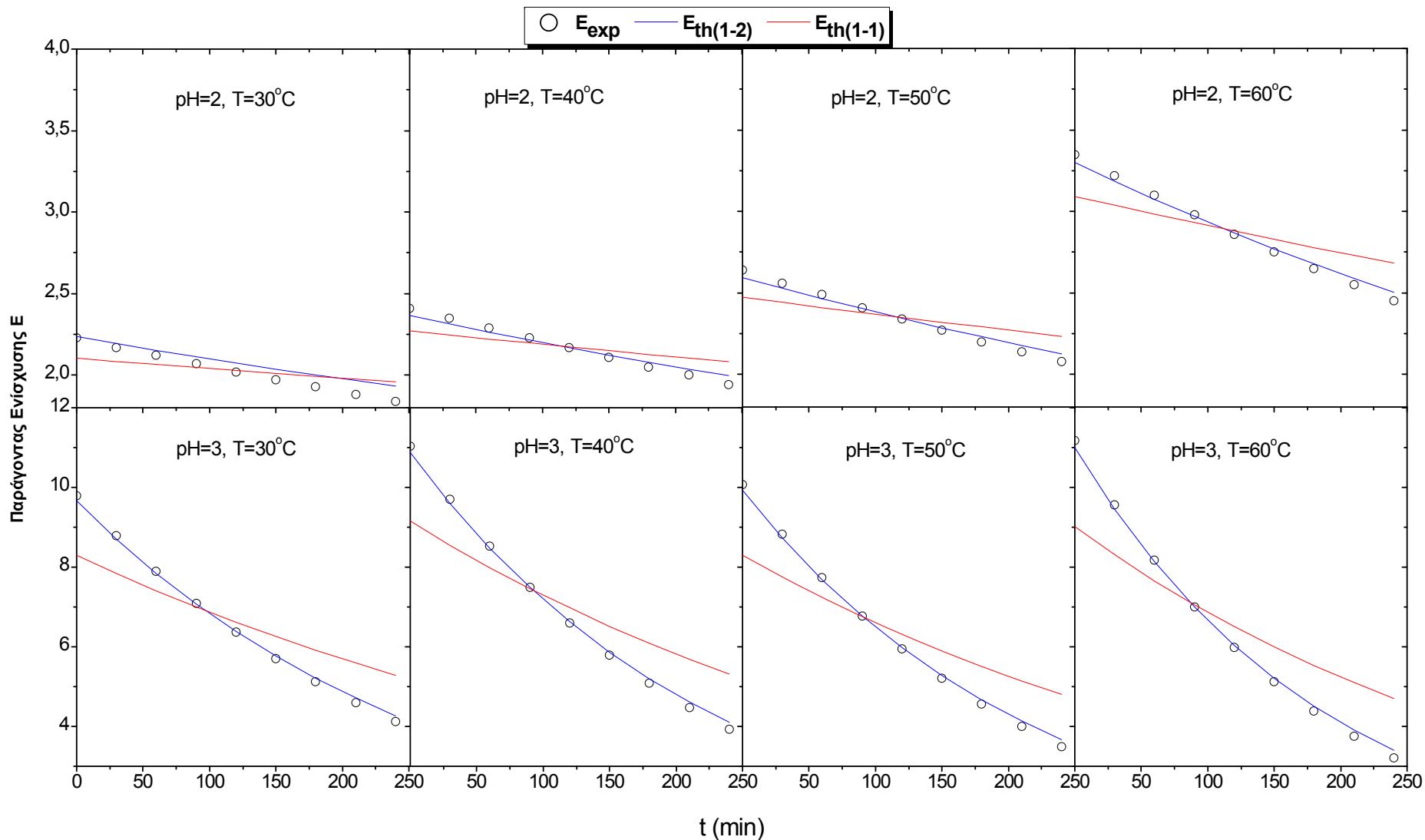
t (min)	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}
0	8,29	47,69	8,14	13,71	57,05	13,49	31,47	63,49	30,63	19,77	54,78	19,25
30	7,49	43,35	7,39	11,69	49,10	11,56	21,76	44,80	21,47	14,52	40,99	14,30
60	6,76	39,43	6,71	9,98	42,31	9,92	15,04	31,88	15,13	10,66	30,88	10,66
90	6,11	35,89	6,10	8,51	36,52	8,52	10,4	22,95	10,74	7,82	23,45	7,99
120	5,51	32,69	5,54	7,26	31,58	7,33	7,19	16,77	7,70	5,74	17,99	6,02
150	4,98	29,81	5,04	6,19	27,37	6,31	4,97	12,50	5,60	4,22	13,99	4,58
180	4,5	27,20	4,60	5,28	23,78	5,44	3,44	9,55	4,13	3,10	11,05	3,53
210	4,06	24,85	4,19	4,50	20,72	4,71	2,38	7,51	3,11	2,27	8,89	2,75
240	3,67	22,72	3,83	3,84	18,10	4,08	1,64	6,10	2,39	1,67	7,31	2,19

Πίνακας VIII-3(στ). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=7.

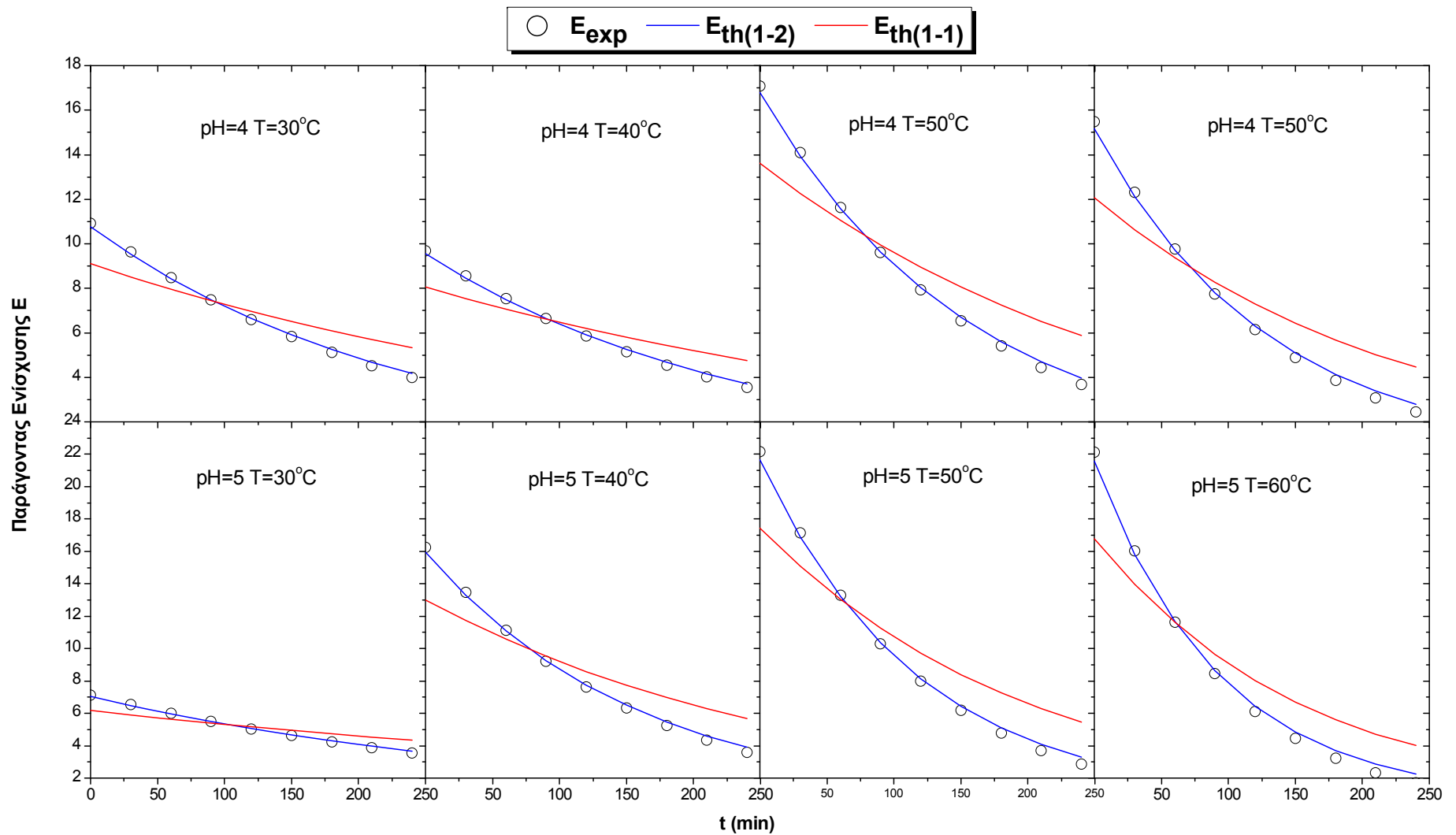
t (min)	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}
0	15,01	46,65	14,67	19,99	56,56	19,55	22,95	61,98	21,93	23,54	67,81	22,83
30	12,42	39,12	12,24	15,82	45,37	15,60	17,42	47,74	16,88	17,5	51,28	17,24
60	10,28	32,89	10,22	12,52	36,52	12,47	13,22	36,93	13,04	13,08	38,97	13,07
90	8,51	27,73	8,55	9,91	29,51	9,99	10,03	28,73	10,13	9,75	29,79	9,96
120	7,05	23,46	7,17	7,84	23,96	8,03	7,61	22,51	7,91	7,26	22,95	7,64
150	5,83	19,92	6,03	6,2	19,58	6,48	5,77	17,79	6,23	5,41	17,85	5,91
180	4,83	17,00	5,09	4,91	16,10	5,25	4,38	14,20	4,94	4,03	14,05	4,61
210	4,00	14,57	4,31	3,89	13,36	4,28	3,32	11,49	3,96	3,01	11,22	3,64
240	3,31	12,57	3,66	3,07	11,18	3,51	2,52	9,42	3,21	2,24	9,11	2,92

Πίνακας VIII-3(ζ). Υπολογιζόμενοι Παράγοντες Ενίσχυσης για pH=8.

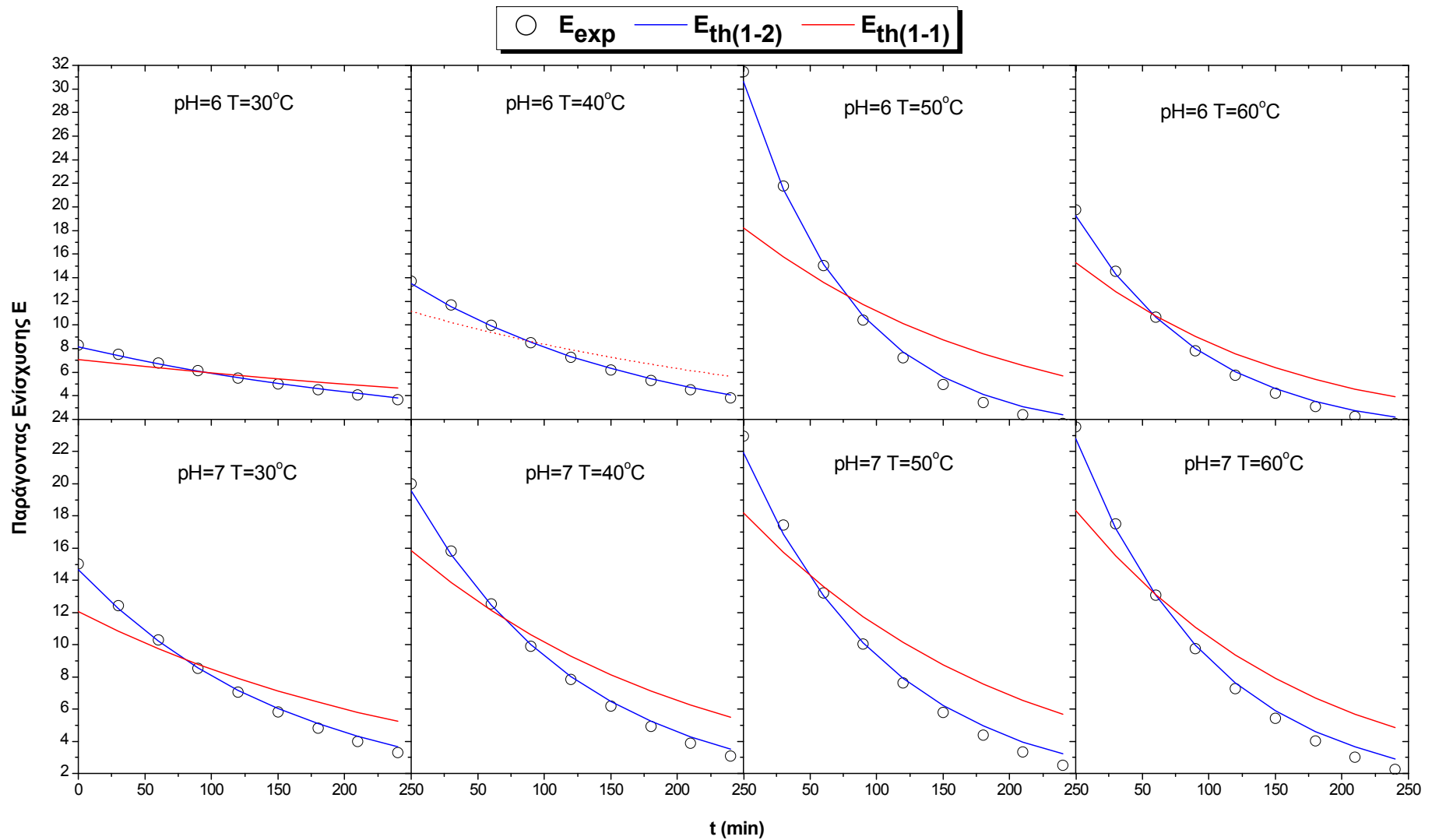
t (min)	T=30°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}	E _{exp}	E _∞	E _{th}
0	12,25	47,91	12,26	22,92	60,03	22,42	22,97	62,67	22,20	23,97	68,33	23,49
30	10,55	41,64	10,61	17,82	47,31	17,58	17,48	48,40	17,13	17,81	51,52	17,61
60	9,08	36,25	9,19	13,85	37,43	13,81	13,3	37,53	13,27	13,23	39,04	13,23
90	7,81	31,61	7,97	10,76	29,74	10,88	10,13	29,27	10,33	9,83	29,76	9,98
120	6,73	27,62	6,92	8,37	23,77	8,60	7,71	22,98	8,08	7,31	22,87	7,57
150	5,79	24,18	6,02	6,5	19,13	6,83	5,87	18,19	6,37	5,43	17,74	5,78
180	4,98	21,22	5,24	5,05	15,52	5,45	4,46	14,54	5,06	4,03	13,94	4,44
210	4,29	18,67	4,58	3,93	12,72	4,38	3,40	11,77	4,06	3,00	11,11	3,46
240	3,69	16,48	4,00	3,05	10,54	3,55	2,59	9,66	3,29	2,23	9,01	2,72



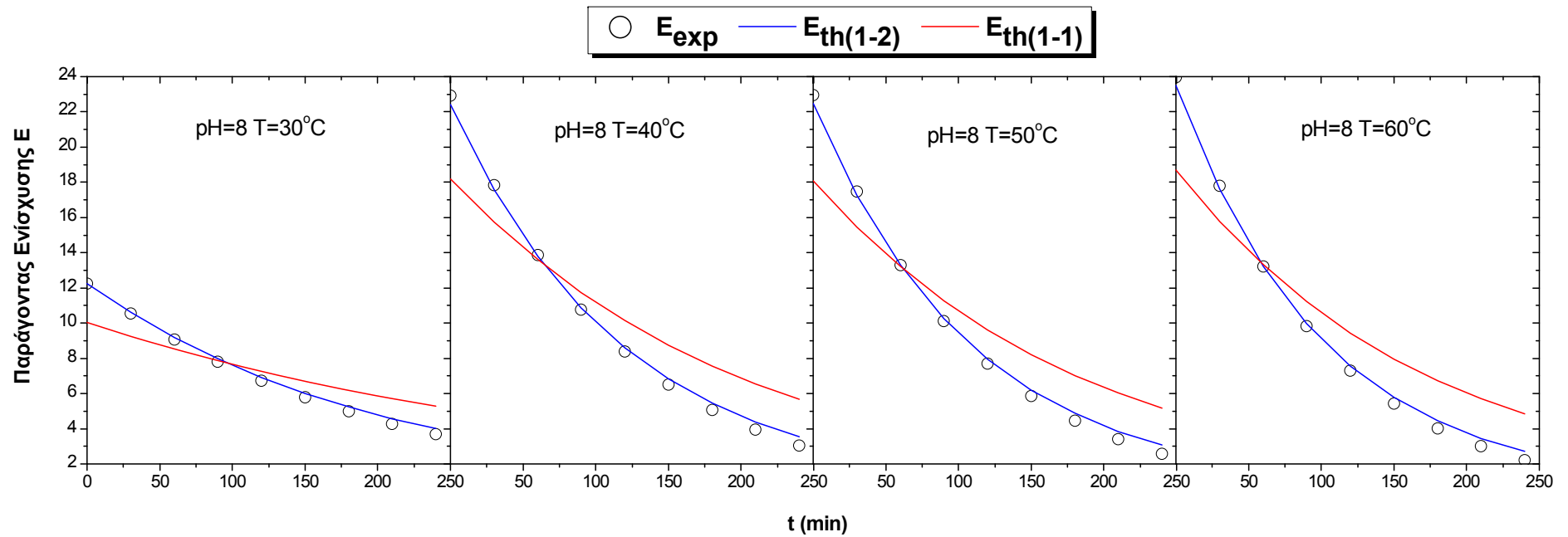
Σχ. VIII-5(a) Παράγοντας Ενίσχυσης για κινητική πρώτης - πρώτης τάξης, και πρώτης - δεύτερης σε σύγκριση με τις Πειραματικές τιμές του Παράγοντα Ενίσχυσης E_{exp} .



Σχ. VIII-5(β) Παράγοντας Ενίσχυσης για κινητική πρώτης - πρώτης τάξης, και πρώτης - δεύτερης σε σύγκριση με τις Πειραματικές τιμές του Παράγοντα Ενίσχυσης E_{exp} .



Σχ. VIII-5(γ) Παράγοντας Ενίσχυσης για κινητική πρώτης - πρώτης τάξης, και πρώτης - δεύτερης σε σύγκριση με τις Πειραματικές τιμές του Παράγοντα Ενίσχυσης E_{exp} .



Σχ. VIII-5(δ) Παράγοντας Ενίσχυσης για κινητική πρώτης - πρώτης τάξης, και πρώτης - δεύτερης σε σύγκριση με τις Πειραματικές τιμές του Παράγοντα Ενίσχυσης E_{exp} .