

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА КИНЕТИКИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ
ПРОЦЕССОВ ОЗОНИРОВАНИЯ ВОДЫ**

Рогожкин Г.И.

Московский архитектурный институт

Рассмотрены инженерные подходы к оценке кинетики и эффективности процессов озонирования питьевых, сточных и оборотных вод. Эти подходы основаны на том, что кинетика всех происходящих при озонировании процессов увязывается со скоростью подачи в газожидкостные реакторы озона, который является ключевым компонентом всех происходящих превращений. Используются понятия степени превращения и селективности. Получена простейшая математическая модель процесса озонирования, позволяющая мотивированно подходить к его физическому и химическому моделированию. Использование изложенных подходов позволило успешно внедрить озонирование при решении достаточно сложных процессов глубокого обезвреживания чрезвычайно токсичных промышленных сточных вод, а также природных вод на станциях подготовки питьевой воды.

Обычно эффективность процессов озонирования воды оценивается в виде функции времени, под которым понимается продолжительность пребывания воды в газожидкостных реакторах. Полученные таким образом сведения не могут быть экстраполированы за пределы экспериментов и поэтому малоинформативны при решении практических задач. Именно для решения практических, подчеркиваем практических, задач нам пришлось разработать методику количественной оценки кинетики и эффективности процессов озонирования воды, применение которой позволило успешно внедрить озонирование в промышленных масштабах для обработки питьевых и промышленных сточных вод. Сущность использованных при этом подходов кратко излагается в данной статье.

Инженерные представления о макромеханизме процесса озонирования следующие. Озонирование заключается в обработке воды озонгазовой (озоновоздушной или озонкислородной) смесью. Обработка производится в газожидкостных реакторах. Озон подается в реактор с газовой фазой, которая подвергается диспергированию для создания развитой поверхности контакта фаз и в виде пузырьков поднимается под действием гравитационных сил в образующейся газожидкостной смеси вверх. При подъеме озон

переходит из газовой фазы в жидкую, т.е. абсорбируется. Часть озона может не успевать абсорбироваться и выходит из реактора с отработанной газовой фазой.

Абсорбированный озон может накапливаться в жидкости в растворенном состоянии или вступать в химические реакции с присутствующими в ней веществами. При этом весь комплекс происходящих параллельных, последовательных и, возможно, сопряженных реакций, в которых участвует абсорбированный озон, по целевому признаку можно разделить на две группы: целевые - с загрязнениями воды и побочные – бесполезные с точки зрения обезвреживания загрязнений.

В целом, озонирование является газожидкостным процессом абсорбции, сопровождающейся реакциями в жидкости.

Обработка воды озоном производится с целью обезвреживания содержащихся в ней загрязнений. Однако озон сам является высокотоксичным соединением, попадание которого с отработанным газом в рабочую зону помещений и в атмосферу в концентрациях, превышающих ПДК, недопустимо. Поэтому озонирование необходимо рассматривать как двухцелевой процесс: это процесс обезвреживания загрязнений воды с помощью озона, с одной стороны, и одновременно это как бы процесс очистки газа от токсичного озона.

Эффективность процесса определяется, таким образом, двумя показателями: остаточными концентрациями загрязнений в жидкости и остаточными концентрациями озона в отработанном газе на выходе из реактора.

При известных концентрациях загрязнений в жидкости и озона в газе на входе реактора эффективность процесса может оцениваться степенью превращения загрязнений жидкости и степенью абсорбции озона. Обе эти величины (степени превращения и абсорбции) часто, почти всегда, количественно оцениваются в процентах. На наш взгляд, оценка эффективности процесса и по озону и по загрязнениям жидкости в процентах часто приводит к неадекватному пониманию его эффективности. Например, пусть эффективность обеззараживания питьевой воды по коли-индексу составляет 99,9 %. Если это вода с начальной величиной коли-индекса 3000, то коли-индекс после озонирования составит 3. Учитывая, что для питьевой воды нормируемая величина коли-индекса 3, задача обеззараживания решена. Если же в исходной воде величина коли-индекса 30000, то при эффективности озонирования 99,9 % остаточная величина коли-индекса составит 30 и, следовательно, задача обеззараживания не решена. То же относится и к эффективности процесса по «очистке» озоногазовой смеси от озона.

Кинетические особенности процесса озонирования обуславливаются тем, что этот газожидкостный процесс включает две стадии – физическую абсорбцию озона и химические реакции его с веществами, присутствующими в жидкой фазе. Скорость процесса в целом определяется скоростью более медленной из этих двух стадий.

Скорость физической абсорбции определяется размерами и конструкцией газожидкостного реактора, гидродинамикой потоков, величиной и состоянием поверхности раздела газовой и жидкой фаз и пр.

Скорость химических реакций зависит от состава реакционной смеси (природы и концентрации реагирующих веществ), температуры и давления.

В соответствии с представлениями о механизме гетерогенных процессов скорость их требуется относить к единице поверхности раздела фаз. Однако многочисленными работами показано, что в системах газ – жидкость определить истинную величину поверхности контакта фаз не удастся. Поэтому на практике пользуются объемной скоростью процесса, которая является произведением скорости процесса в расчете на единицу поверхности контакта фаз и удельной поверхности контакта фаз, т.е. величины поверхности контакта фаз, приходящейся на единицу объема реакционной смеси.

Кинетику любого химического процесса в принципе можно характеризовать скоростью изменения концентраций любого из реагентов, участвующих в процессе. Поскольку задачей озонирования воды является обезвреживание содержащихся в ней загрязнений, обычно в литературе кинетику процесса характеризуют изменениями во времени концентраций исходных загрязнений воды, т.е. описывают снижение концентраций исходных загрязнений в зависимости от продолжительности озонирования. Такой подход, предполагающий, что продолжительность озонирования является симплексом подобия процессов озонирования, осуществляемых в различных реакторах и при различных технологических параметрах, представляется принципиально ошибочным.

Дело в том, что обработка воды озоном всегда производится с непрерывной подачей газовой фазы, содержащей озон. При этом скорость подачи озона в различных случаях может быть различной. Кроме того, скорость абсорбции озона, поданного в реактор, при прочих равных условиях зависит от конструкции и режима работы самого реактора. В этой связи описывать кинетику процесса озонирования по изменению концентрации загрязнений жидкой фазы во времени безотносительно к скорости подачи в реактор озона и без учета конструктивных и технологических параметров, определяющих скорость его абсорбции, неправильно.

В наших исследованиях применяется принципиально отличный подход к описанию кинетики процесса озонирования. Он заключается в том, что кинетика всех происходящих

при обработке воды озоном процессов увязывается со скоростью подачи в реактор озона. Такой подход представляется единственно правомерным, поскольку именно озон является ключевым компонентом всех происходящих при озонировании процессов.

В связи с изложенным в каждом конкретном случае при обработке какой-либо реальной воды, загрязненной теми или иными веществами, сначала исследуются закономерности абсорбции озона данной жидкостью, а затем скорость абсорбции озона соотносится со скоростью превращения загрязнений в жидкости.

Необходимо упомянуть, что в исследованных нами случаях процессы озонирования всегда происходили в кинетической области. Это означает, что при одинаковых гидродинамических (физических) условиях проведения процесса скорость его лимитировалась природой и концентрациями веществ, реагирующих с озоном в жидкости. Аргументом в пользу такого мнения служит то, что растворы некоторых веществ практически полностью абсорбировали весь подаваемый озон при минимальных требованиях к конструктивным и технологическим параметрам процесса, в то время как растворы других веществ в тех же условиях абсорбировали озон только частично.

Обработка воды озоном производится в специальных газожидкостных реакторах, в которых осуществляется взаимодействие газовой фазы, содержащей озон, с жидкой, содержащей различные загрязнения. (Употребляемое до настоящего времени понятие камера озонирования представляется нам не отражающим сущность происходящих при озонировании процессов, поэтому мы предпочитаем использовать понятие газожидкостной реактор).

Эффективность любого физико-химического процесса определяется его кинетикой и продолжительностью. Кинетика гетерогенных газожидкостных процессов, к числу которых относится озонирование, существенно зависит от величины поверхности контакта фаз. Создание развитой поверхности контакта фаз является одной из основных функций реактора. Поверхность контакта фаз увеличивается путем дробления газовой фазы на пузырьки. Чем меньше размер пузырьков, тем поверхность контакта, а, следовательно, и кинетика процесса, выше. Для диспергирования газа реакторы оборудуются специальными диспергаторами.

При определенной кинетике глубина превращения реагентов определяется продолжительностью. Здесь необходимо отметить, что продолжительность процесса по газовой и жидкой фазам принципиально отличаются друг от друга, что почему-то никогда не отражается в литературе.

Продолжительность процесса по газовой фазе определяется продолжительностью пребывания пузырьков газа в реакционной газожидкостной смеси. В этой смеси пузырьки

газа поднимаются вверх под действием гравитационных сил с некоторой скоростью, величина которой зависит от размеров пузырьков и свойств газовой и жидкой фаз. При определенной скорости подъема продолжительность пребывания пузырьков газа в реакционной среде пропорциональна глубине слоя газожидкостной смеси в реакторе. Таким образом, в качестве количественной характеристики продолжительности процесса по газу может быть принята глубина слоя реакционной газожидкостной смеси в реакторе. Глубина газожидкостной смеси зависит от глубины слоя светлой жидкости, величина которой задается в процессе проектирования реактора и при его эксплуатации является величиной, как правило, неуправляемой, и интенсивности подачи в реактор газовой фазы, которая может варьироваться при реализации процесса. Следует отметить, что в практических условиях обычно приростом глубины реакционной газожидкостной смеси по сравнению с глубиной слоя светлой жидкости можно пренебречь, т.е. полагать продолжительность процесса по газу пропорциональной глубине слоя светлой жидкости. Продолжительность процесса по жидкости определяется временем ее пребывания в реакторе, которое зависит от объема жидкости в реакторе и ее расхода на входе и выходе реактора. При этом расход жидкости является полностью управляемым на стадии эксплуатации технологическим параметром.

Таким образом, задача проектирования и расчета газожидкостных реакторов для озонирования состоит в том, чтобы с учетом кинетики озонирования обрабатываемой жидкости:

1. выбрать конструкцию и режим работы диспергатора, обеспечивающего необходимое диспергирование озонсодержащего газа,
2. рассчитать глубину слоя жидкости в реакторе, обеспечивающую требуемую степень абсорбции и одновременно эффективности процесса по озону,
3. при заданной глубине слоя жидкости вычислить площадь и соответственно объем реактора
4. определить расход жидкости, обеспечивающий получение ею определенной дозы абсорбированного озона, обеспечивающей необходимую степень превращения загрязнений жидкости.

Для расчета процессов озонирования воды необходимо иметь математическую модель, которая в соответствии с изложенными соображениями должна связывать скорость превращения загрязнений жидкости со скоростью подачи в реактор озона. Математическая модель, как всегда, составляется на основе уравнений материального баланса и кинетики процесса. Тепловыми эффектами химических превращений, происходящих при озонировании, пренебрегаем.

Материальный баланс по озону для реактора в целом записывается в виде

$$R_{\text{вх}} - R_{\text{абс}} - R_{\text{вых}} = 0, \quad (1)$$

причем

$$R_{\text{абс}} = R_{\text{цел}} + R_{\text{поб}} + R_{\text{раст}}, \quad (2)$$

где

$R_{\text{вх}}$ - скорость подачи озона в реактор

$R_{\text{абс}}$ - скорость абсорбции озона в объеме всего реактора

$R_{\text{вых}}$ - скорость выхода озона из реактора с отработанным газом

$R_{\text{цел}}$ - скорость расходования озона в целевых реакциях

$R_{\text{поб}}$ - скорость расходования озона в побочных реакциях

$R_{\text{раст}}$ - скорость накапливания озона, растворенного в жидкости, в объеме всего реактора

Здесь необходимо подчеркнуть, что предполагается возможность одновременного участия абсорбированного озона и в целевых реакциях (с загрязнениями воды) и в побочных (бесполезных с точки зрения очистки воды).

Поскольку озонирование, как и любой другой газожидкостной процесс, включает две стадии – физическую абсорбцию и химические реакции, то для количественной характеристики каждой стадии процесса озонирования целесообразно использовать две переменные – степень абсорбции и селективность.

Степень абсорбции количественно характеризует эффективность абсорбции и определяется отношением

$$U = R_{\text{абс}}/R_{\text{вх}} \quad (3)$$

где

U - степень абсорбции озона.

Степень абсорбции озона может изменяться в пределах от 0 до 1.

Селективность количественно характеризует соотношение скоростей целевых реакций озона в жидкости и скорости абсорбции и определяется отношением

$$Z = R_{\text{цел}} / R_{\text{абс}} \quad (4)$$

где

Z - селективность.

Селективность также может изменяться в пределах от 0 до 1.

Из (3) и (4) следует

$$R_{\text{цел}} = U Z R_{\text{вх}} \quad (5)$$

Будем считать, что в жидкой фазе происходит только одна целевая химическая реакция окисления загрязнения, стехиометрическое уравнение которой условно записывается в виде



где

Z - загрязнение воды

$Z_\alpha O_\beta$ - продукт окисления

В таком случае скорость окисления загрязнения жидкости в объеме всего реактора увязывается со скоростью подачи в газожидкостной реактор озона уравнением

$$R_z = - \frac{\beta}{\alpha} R_{\text{цел}} = - \frac{\beta}{\alpha} U Z R_{\text{вх}} \quad (7)$$

В (7) степень абсорбции озона U можно рассматривать как количественный показатель совершенства конструкции реактора и режима его эксплуатации, определяющих скорость и эффективность абсорбции озона при данных химических условиях, а селективность Z как количественный показатель, характеризующий соотношение скоростей целевых и побочных реакций, в которых участвует абсорбированный озон, т.е. химических условий проведения процесса. При этом под химическими условиями здесь понимается состав реакционной среды, в частности природа и концентрации содержащихся в жидкости загрязнений и наличие или отсутствие катализаторов.

Для практического использования уравнения (7) необходимо ввести ряд следующих оправданных допущений.

1. Учитывая сравнительно низкую растворимость озона в воде, будем принимать концентрацию растворенного озона близкой к 0 и соответственно $R_{\text{раст}} \approx 0$.
2. Изменениями объема жидкости в результате химических реакций будем пренебрегать.
3. Изменениями объема газовой фазы в результате абсорбции озона также будем пренебрегать.
4. При расчете кинетических характеристик процесса увеличением объема и глубины слоя газожидкостной смеси, образующейся при подаче в жидкость озонгазовой смеси, по сравнению с объемом и глубиной слоя «светлой» жидкости будем пренебрегать. Это означает, что концентрации загрязнений будут относиться, к объему «светлой» жидкости, а продолжительность пребывания пузырьков озонсодержащего газа в реакционной газожидкостной смеси будет считаться пропорциональной глубине слоя «светлой» жидкости.

Под «светлой» понимается жидкость перед или после обработки ее озоном, а не во время подачи в нее озонгазовой смеси, когда образуется реакционная газожидкостная смесь.

5. Будем рассматривать газожидкостной реактор в качестве реактора идеального вытеснения для газовой фазы. Это означает, что в любом поперечном сечении, нормальном к направлению потока газа, объемная скорость и состав газовой фазы одинаковы. Иначе говоря, предполагается, что все пузырьки газа проходят через реактор за одинаковое время и претерпевают за это время одинаковые изменения концентрации озона. Таким образом, каждый пузырек озонсодержащего газа как бы представляет собой реактор периодического действия, процесс в котором протекает в тот промежуток времени, когда он находится в реакционной газожидкостной смеси. В качестве меры продолжительности пребывания пузырьков газа в этой реакционной среде будем принимать глубину слоя «светлой» жидкости.
6. Будем считать, что каждый пузырек озонсодержащего газа представляет собой реактор идеального смешения по газу.
7. Будем рассматривать газожидкостной реактор в качестве реактора идеального смешения для жидкости. Это означает, что в любой момент времени в любой точке объема реакционной смеси состав жидкой фазы одинаков, и, следовательно,

$$r_3 = R_3/V_{ж} \quad (8)$$

где

R_3 - скорость превращения загрязнений, отнесенная к объему жидкости в реакторе

r_3 - скорость превращения загрязнений, отнесенная к единице объема жидкости, находящейся в реакторе

$V_{ж}$ - объем жидкости, находящейся в реакторе

Подставив (7) в (8) получаем

$$r_3 = - \frac{\beta}{\alpha} U Z R_{вх}/V_{ж} \quad (9)$$

Обработка жидкости озоном может производиться либо в полунепрерывном (циклическом по жидкости и проточном по газу), либо в непрерывном (проточном по жидкости и газу) режимах.

Для полунепрерывного режима, когда $r_3 = dC/dt$, $U = f(t)$ и $Z = f(t)$ уравнение (9) преобразуется в

$$dC/dt = - \frac{\beta}{\alpha} U_{(t)} Z_{(t)} R_{\text{вх}} / V_{\text{ж}} \quad (10)$$

Далее, разделив переменные, интегрируя в пределах по C от C_0 до C_t и по t от 0 до t и после выноса постоянных из-под знака интеграла, получаем

$$\int_{C_0}^{C_t} dC = - \frac{\beta}{\alpha} R_{\text{вх}} / V_{\text{ж}} \int_0^t U_{(t)} Z_{(t)} dt \quad (11)$$

и

$$C_t = C_0 - \frac{\beta}{\alpha} A_{\text{вх}} G / V_{\text{ж}} \int_0^t U_{(t)} Z_{(t)} dt \quad (12)$$

Здесь обозначены

C , C_0 и C_t – текущая, начальная и конечная концентрации загрязнения в жидкости

t – продолжительность обработки жидкости озоном, т.е. продолжительность подачи в реактор озоногазовой смеси.

$R_{\text{вх}} = A_{\text{вх}} G$ – массовый расход подаваемого в реактор озона

$A_{\text{вх}}$ – концентрация озона в озоногазовой смеси на входе реактора

G – расход озоногазовой смеси, подаваемой в реактор.

Для процесса, проводимого в непрерывном режиме, когда концентрации загрязнений в жидкости на входе и выходе реактора, а также степень абсорбции озона U и селективность Z остаются постоянными

$$L (C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}) \alpha = \beta A_{\text{вх}} G U Z \quad (12)$$

откуда

$$C_{\text{вых}} = C_{\text{вх}} - \frac{\beta}{\alpha} A_{\text{вх}} G U Z / L \quad (13)$$

где

$C_{\text{вх}}$ и $C_{\text{вых}}$ – концентрации загрязнений в жидкости на входе и выходе реактора

L – расход жидкости

Таким образом, для расчета газожидкостных процессов озонирования необходимо экспериментально определять в каждом конкретном случае величины α , β , U и Z .

Методика экспериментального определения этих величин будет рассмотрена в дальнейшем.

Однако предварительно целесообразно определиться с понятием дозы озона, которое очень часто, почти всегда используется в публикациях при оценках эффективности озонирования, но до настоящего времени не имеет однозначного толкования.

По нашему мнению, необходимо различать три вида доз озона.

Стехиометрическая (или целевая) доза озона $d_{ст}$ – это доза озона, необходимая для снижения концентрации загрязнений от начального до требуемого уровня, рассчитываемая по стехиометрическим уравнениям. Однако следует признать, что при решении практических задач по озонированию различных вод, содержащих многочисленные загрязнения различной природы, во многих случаях определение стехиометрических уравнений не представляется возможным. Поэтому на практик удобно принимать в качестве целевых реакции, приводящие к снижению ХПК обрабатываемой воды, а изменение концентраций отдельных загрязнений отслеживать на фоне уменьшения ХПК.

Доза абсорбированного озона $d_{абс}$ – это доза абсорбированного озона, отнесенная к единице объема обрабатываемой воды, достаточная для решения задачи очистки воды от загрязнений. Доза абсорбированного озона связана со стехиометрической (целевой) дозой соотношением

$$d_{абс} = d_{ст}/Z \quad (14)$$

Величина необходимой дозы абсорбированного озона легко определяется экспериментально независимо от масштаба и физических параметров реализации процесса. При этом необходимо по возможности минимизировать величину абсорбированной дозы за счет варьирования химических условий, в частности поисков катализаторов. Минимизация дозы абсорбированного озона означает максимизацию селективности.

Доза озона поданного в реактор (или на входе реактора) $d_{вх}$ – это доза поданного в реактор озона, необходимая для решения задачи очистки воды. Величина этой дозы связана с дозой абсорбированного озона соотношением

$$d_{вх} = d_{абс}/U \quad (15)$$

Величина этой дозы, естественно, зависит от величины степени абсорбции озона U , которая при одинаковых химических условиях проведения процесса зависит конструктивных и технологических параметров проведения процесса.

Задача максимизации величины U должна решаться на стадии выбора конструктивных и технологических параметров реализации процесса в промышленных условиях.

В заключение целесообразно отметить еще, что при выяснении стехиометрических уравнений окисления различных веществ озоном совершенно необходимо учитывать участие в этих реакциях ионов $OH\cdot$. Нам во всяком случае остается совершенно непонятным, почему многие авторы отмечают, что в процессе озонирования величина

pH снижается и это свидетельствует об участии в химических превращениях ионов OH^- , но никто не затрудняется оценить это участие количественно.