

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
KEEMIA TEHNIKA INSTITUUT
KEEMIA- JA KESKKONNAKAITSE TEHNOLOOGIA ÕPPETOOL

Osoonimisseadmed

Magistritöö

Gustav Lillipuu

Juhendaja: Inna Kamenev, PhD
Keemiatehnika instituudi dotsent

Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia õppekava KAKM02/09

2016

Deklareerin, et käesolev magistritöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli magistrikraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

.....

Ees-ja perekonnanimi

MAGISTRITÖÖ ÜLESANNE

Lõpetaja andmed:

Ees-ja perekonnanimi: Gustav Lillipuu

Üliõpilaskood: 144238

Magistritöö teema:

Osoonimisseadmed

(eesti keeles)

Ozonation equipment

(inglise keeles)

Juhendaja:

Ees-ja perekonnanimi: Inna Kamenev

Töökoht: Keemiatehnika instituut

Ametikoht: Dotsent

Töö eesmärk ja ülesanded:

Töö eesmärk on uurida ja analüüsida osoonimisseadmeid. Tuua välja erinevate seadmete positiivsed ja negatiivsed küljed ning nende kasutusvaldkonnad.

Sisukord

Sissejuhatus.....	5
1. Osoon ja osooni kasutamine.....	6
1.1. Osoonimise ajalugu.....	6
1.2. Osooni leidumine ja toime.....	7
1.3. Osooni kasutamine.....	9
1.4. Osooni füüsikalised omadused.....	10
1.5. Osooni keemilised omadused.....	12
1.6. Osoonimine kui kemisorptsioon.....	13
2. Osoonigeneraatorid.....	18
2.1. Kõrgepinge-osoongeneraatorid.....	19
2.2. Elektrolüütilised osoongeneraatorid.....	20
2.3. UV - osoongeneraatorid.....	21
2.4. Külma plasma osoongeneraatorid.....	22
2.5. Radiokeemilised osoongeneraatorid.....	23
2.6. Osoongeneraatorite võrdlus.....	24
2.7. Toitegaasi eeltöötlus.....	25
3. Osoonimisreaktorid.....	26
3.1. Barbotaažreaktorid.....	27
3.1.1. Barbotaažreaktorite tüübid.....	27
3.1.2. Barbotaažreaktorite pihustid.....	30
3.2. Segureaktorid.....	33
3.3. Torureaktorid.....	37
3.4. U-toru reaktor.....	39
3.5. Reaktorite võrdlus.....	42
3.6. Osoonimisreaktorite valik.....	43
3.7. Jääkosooni lagundamine.....	44
3.8. Vahu tekkimine osoonimisel.....	44
4. Osooni kindlad materjalid.....	46
5. Osoonimise võimalikud rakendused.....	49
5.1. Pinnavee ja linna reovee fotokatalüütiline osoneerimine.....	49
5.2. Ultraheli ja osooni abil jääkmuda töötlemine.....	50
6. Osoonimisseadmete tootjad.....	51
Kokkuvõte.....	52
Summary.....	54
Kasutatud allikad ja kirjandus.....	55

Sissejuhatus

Tänapäeval on oluline puhta joogivee saamine ning reovee puhastamine tööstuslikul teel. Selle tarvis on kasutusele võetud mitmesuguseid puhastusseadmeid ning puhastusmeetodeid. Tänapäeval üks enam kasutust leidnud puhastusviis on osoonimine.

Veepuhastussüsteemides vajamineva osooni saamiseks on välja töötatud erinevaid osoonigeneraatoreid, millega on võimalik toota osooni kohapeal just vajalikes kogustes. Osoonigeneraatorid on aga osutunud liigselt energiakulukaks. Protsessi käigus muutub suurem osa tarbitavast energiast soojuseks, mis omakorda nõuab veel lisa jahutusseadmeid. Enamjaolt on vajalik ka õhupuhastusseadmete olemasolu, et vältida tolmu ja vee sattumist generaatorisse. Samuti on kaasaegses veepuhastusjaamas vaja vett puhastada kiiresti ja suurel hulgal. Seetõttu on vajalik eriotstarbeliste reaktorite olemasolu, et tagada efektiivne saasteainete oksüdatsioon osooniga. Reaktorite juurde kuulub enamjaolt ka jääkosooni lagundamise seade, et vältida osooni sattumist keskkonda.

Käesoleva magistritöö eesmärgiks on koostada kirjandusülevaade vee osoonimisel kasutatavatest osoonigeneraatoritest ja –reaktoritest ja nende juurde kuuluvatest lisaseadmetest ning analüüsida nende tööpõhimõtet ja esitada seadmete valiku põhimõtted.

1. Osoon ja osooni kasutamine

1.1. Osoonimise ajalugu

Osooni mainiti esmakordselt 1785. aastal, kui Hollandi keemik ja eksperimenteerija Martinus Van Marumi tundis oma uusima seadme käivitamisel veidrat lõhna. Sama lõhna on kirjeldanud ka vee elektrolüüsi läbi viinud keemikud 1801. aastal. Aastal 1840 sai aine Saksa päritolu rootsi keemikult Christian Friedrich Schönbeinilt endale nime *osoon*. Sellest ajast alates tekkis inimestel huvi, mis seda lõhna siis täpselt tekitab ja kuidas vabanenud ainet saaks kasutada. Ning 1857. a konstrueeris Werner von Siemens esimese osoonigeneraatori. Juba 1865. aastal tegi Jacques-Louis Soret kindlaks osooni keemilise valemiga ning esmakordselt leidis osooni kasutust meditsiinis 1870. aastal Saksamaal. 11 aastat hiljem kasutati osooni juba difteeriapisikutega saastunud ruumide desinfitseerimiseks. (Ozofresh, 2016)

Aastaks 1886 olid teadlased jõudnud oma uuringutes ühte siiani kõige olulisemasse punkti. Se Meritens avastas, et osooni on võimalik kasutada ka saastunud vee puhastamiseks. Seitsme aasta pärast käivitati esimene veepuhastusjaam, mis puhastas vett osooniga. 1903. aastal alustas USA-s tööd juba täiemahuline samalaadne veepuhastusjaam. Seesuguse veepuhastusviisiga alustati 1906.-l aastal ka Prantsusmaal. Siit algaski osooni kasutuse pidev suurenemine, kuni 1916. aastal oli töösse rakendatud juba 49 osoonimisjaama üle kogu Euroopa. (Ozofresh, 2016)

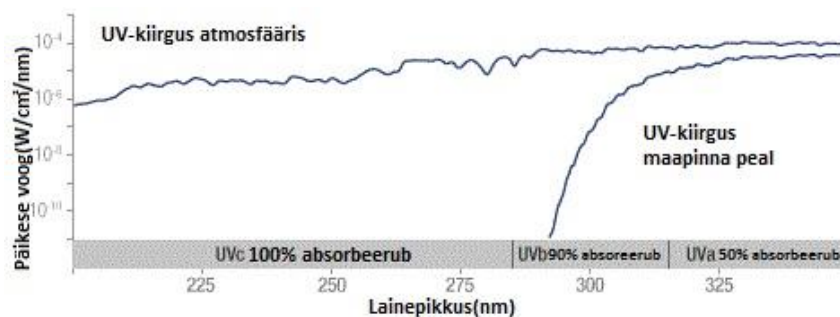
Sõjast tulenevalt suurenesid aga toksiliste gaaside uuringud ja leiti, et kloori on oluliselt lihtsam kasutada vee puhastamiseks kui osooni. Kloori kasutuselevõtt pidurdas aga osooni kasutuse levikut. 1940. aastaks oli osoonimisseadmete hulk Euroopas suurenenud ainult 119- ni. Areng aga ei pidurdunud kauaks ja 1977 oli kasutusele võetud 1043 seadet, millest üle poolte olid kasutusel Prantsusmaal. 1985. aastaks oli ületatud 2000 piir.

Kuigi kloor on siiani osoonile veepuhastuses tugev konkurent, siis trihalometaani (THM) avastamine ja viimase aja uuringud mikrosaasteainete oksüdeerimise ja bakterite hävitamise osas, on näidanud osoonimise puhul paremaid tulemusi kui kloorimisel. Sellest tulenevalt on osooni kasutamine tänapäeval veelgi suurenenud. Kuna osoonimisseadmed on tänapäeval laialdaselt kättesaadavad, siis ei ole kasutusel olevate veepuhastusseadmete täpne arv teada. (Lenntech, 2016)

1.2. Osooni leidumine ja toime

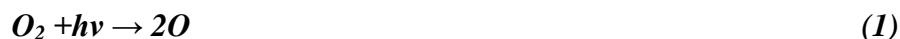
Osoon on anorgaaniline molekul, mis koosneb kolmest hapniku aatomist. Iseenesest on osoon sinakas kirbe lõhnaga gaas, mille tihedus on 2,144 g/l. Osoon on väga hästi lahustuv väävelhappes ja CCl₄-s ning 0°C juures on tema lahustuvus vees 1,05 g/l. (Newman, 2015):

Looduslikult leidub osooni stratosfääris ning osoon kaitseb kogu elu Maal Päikeselt tuleva ultraviolettkiirguse eest. Osoon neelab kogu UV-c kiirguse ning suure osa UV-b kiirgusest. UV-a kiirgusest neelab osoon ainult poole (Joonis 1). Allesjäänud UV-b ja UV-a kiirgusest tekivadki kiirgusega liigsel kokkupuutel päikesepõletusele omased sümptomid. Inimeste toodetud klorofluorosüsinikud on stratosfääris paikneva osooni kontsentratsiooni oluliselt vähendanud, seetõttu pääseb õhnenud osoonikihist läbi suuremal hulgal UV-b ja UV-a kiirgust, mis omakorda ohustab kogu elusloodust. Ilma osoonikihita muudaks liigne Maale sattuv UV-kiirgus meie planeedi pinna steriilseks.

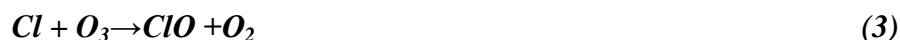


Joonis 1. UV-kiirguse jaotumine (Newman, 2015)

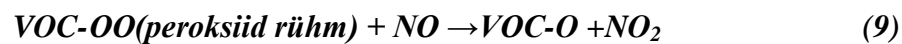
Stratosfääris olev osoon on tekkinud tänu päikesevalgusele, mis lõhub hapniku molekule aatomiteks. Üsikumid aatomid võivad moodustada uuesti hapniku molekuli, aga samas võib tekkida ka osooni molekul.



Nii toimubki stratosfääris pidev osooni tekkimine päikesekiirguse mõjul ja ka pidev lagunemine nt broomi ja kloori sisaldavate ühendite mõjul. Näiteks toimuvad järgmised reaktsioonid (Newman, 2015):



Osooni võib leida ka troposfääris maapinna lähedal, kus see tekib reaktsioonil erinevate saasteainete vahel. Osooni tekkeks maapinnal on vaja põhiliselt kolme komponenti : NO, NO₂ ja lenduvaid orgaanilisi ühendeid (ingl k *volatile organic carbon, VOC*). Esimest kahte eraldavad sisepõlemismootoritega masinad ning VOC-ühendid on pärit tööstusest. Nende kolme segunemisel ja päikesekiirguse ning soojuse kaastoimel tekibki maapinnal osoon. Järgnevalt toimuvate reaktsioonide võrrandid: (Heartland, 2016)



Kuigi siiani näib, et osoon on väga vajalik elus püsimiseks, siis maapinnal olev osoon on kõigele elusale eriti ohtlik. Osooni toime võib olla kahjulik nii inimestele ja loomadele kui ka taimestikule.

Osooni toime inimesele. Kontsentratsioonidel 0,116 kuni 0,404 ppm võib see inimestel põhjustada tugevat hingamiseldundite ärritust ning raskendatud hingamist. Lisaks võib tekkida tugev rögaeritus ja köha. Eriti mõjutab osoon just astmahaigeid. Kontsentratsioonidel 0,096 kuni 0,115 ppm on täheldatud suurenenud haiglakülastuste arvu just laste ja vanurite seas, kes kurdavad hingamis- probleeme ja köha. 0,076 kuni 0,095 ppm on ohtlik tundlikele inimestele ja lastele. Võib esile kutsuda hingamishäireid. 0,060 kuni 0,075ppm ei ole enam väga ohtlik hulk, aga ka selline hulk osooni võib esile kutsuda astmahooge tundlikel inimestel. 0 kuni 0,059 ppm loetakse ohutuks kontsentratsiooniks õhus. (Fierro jt, 2015)

Osooni toime taimestikule. Lisaks inimestel ja loomadel kahjustab osoon ka taimi. Rohke osoonisisaldus ümbritsevas keskkonnas tekitab taime lehtedele pruunikad laigud või muutub terve leht pruuniks. Kuna taimed absorbeerivad osooni, siis aitavad nad suuresti kaasa osooni hulga vähenemisele maapinnal. Kuumade ilmadega aga absorbeerimine väheneb ja osooni kontsentratsioon õhus suureneb. (Fierro jt, 2015)

Mõningate arvamuste kohaselt kaotas Inglismaal 2006. a kuumalaine ajal seoses osoonihulga suurenemisega elu 460 inimest. Osoon ei kahjusta ainult elusloodust, vaid ka meie toodetud polümeerimaterjale nagu näiteks kummi. Osooni toimel katkevad kummis paiknevad kaksiksidemed ja see põhjustab kummi mõranemise. (Fierro jt, 2015)

1.3. Osooni kasutamine

Osooni on rakendust leidnud väga laialdaselt ja suurtes kogustes. Ta on kasutusel näiteks ravimitööstuses ja sünteetiliste määrdeainete tootmisel. Osooni kasutatakse orgaaniliste ühendite tootmisel, kus on vaja lõhkuda süsiniksüsiniksidemeid. Suurt kasutust on osoon leidnud ka kui valgendaja ja desinfitseeriv aine.

Üldiselt põhineb osooni kasutus just tema eriti tugevatele oksüdeerimisomadustel ja võimel tekitada omakorda väga reaktsioonivõimelisi radikaale. On kindlaks tehtud, et osoon on 3,125 korda tõhusam aine bakterite hävitamisel kui kloor. (Ozone Applications, 2015). Seetõttu on osoon leidnud laialdast kasutust veepuhastussüsteemides. Kuna osoonimisel ei tule täiendavalt lisada erinevaid kemikaale, välja arvatud pH tasakaalustamiseks, siis sobib see veelgi paremini vee puhastamiseks. Osooniga töötlusel hävitatakse vees leiduvaid mikroorganisme ja lagundatakse orgaanilisi ühendeid, seega väheneb nii vee keemiline hapnikutarve (KHT) kui ka biokeemiline hapnikutarve (BHT). Kui osooniga ei saavutata koheselt soovitud tulemusi, siis on seda võimalik kasutada eeltötlusena, et suurendada vee biolagundatavust bioreaktorites. Enamjaolt vähendab osooniga oksüdatsioon ka oluliselt vee värvust.

Kuigi osoon on väga tugev oksüdant ja elusloodusele ohtlik, on ta siiski kõige ohutum tugev oksüdant, mis tekitab suhteliselt vähe ohtlikke kõrvalühendeid. Seega on võimalik osooni kasutada pinnase puhastamiseks *in situ*. Protsess on sarnane vee puhastamisele, kuid osooni sisaldav vesi pumbatakse pinnasesse. (Lenntech, 2015)

Tugevatest desinfitseerivatest omadustest tulenevalt on võimalik kasutada osooni ka ujumisbasseinides kloori asemel. Osooni kasutamisel basseinivee puhastajana vähenevad ka vee küttekulud, kuna vahetatava vee kogus võrreldes kogusega klooriga puhastamisel on oluliselt väiksem. Basseinides vee temperatuuriga ~28°C kasutatakse puhastamiseks osooni kontsentratsiooniga 0,8-1,2g/m³. (Lenntech, 2015) Osooni kasutamine basseinides välistaks ka klooriga seoses tekkivaid nahaprobleeme ning silmade ärritust. Kokku oleks võimalik hoida ka ventilatsioonikulutuste pealt. Osooni sellist kasutust on suuresti aga pärssinud seadused, mis nõuavad ühiskasutatavates basseinides siiani kloori olemasolu.

Osooni desinfitseerivad omadused leiavad kasutust ka toidutööstuses. Enne laos säilitamist töödeldakse toiduaineid osooniga, et hävitada kõik võimalikud bakterid. Seetõttu säilib toit

oluliselt kauem. Nii on võimalik töödelda ka vilja, et hävitada erinevaid baktereid ja hallitusseeni. (Ozone Applications, 2015)

Üks osooni kasutusvõimalusi on ka heitgaaside puhastamine. Näiteks ebameeldivate lõhnade eemaldamiseks saab tööstusest eralduvad heitgaasid juhtida läbi osooni sisaldava vee. Ebameeldivaid lõhnu on võimalik eraldada ka mööblist. Tulekahjus kannatanud mööbli ja vaipade häirivat suitsuhaisu on võimalik osooniga töötlemisel täielikult eemaldada. Sarnaselt kasutatakse osooni hotellides voodipesu valgendamiseks ja lõhnade eemaldamiseks. Osooniga on võimalik sealäga hoidlates tekkivat väävelvesinikku oksüdeerida ja seeläbi ümbruskonda lekkivat ja elanikke häirivat ebameeldivat haisu vähendada. Nagu näha, on osooni kasutusvõimalused peaaegu lõputud ja kindlasti on veel palju kasutusvaldkondi, mida pole veel avastatud. (Ozone Applications, 2015)

1.4. Osooni füüsikalised omadused

Teadaolevalt on osoon puhtal kujul sinine gaas, millel on tugev äratuntav kirbe lõhn. Osoon gaasina on ligikaudu poolteist korda raskem kui õhk, seetõttu tekib autoheitgaasidest liiklustrasside äärde suurenenud osooni kontsentratsiooniga alasid. Osooni molaarmass on 47,998 g/mol. Tahkel kujul on osoon lillakasmust kristalliline aine, mis sulab $-192,7^{\circ}\text{C}$ juures. Sulamisprotsessi käigus muutub osoon tugevalt siniseks vedelikuks, mis gaasistub $-111,9^{\circ}\text{C}$ juures. Gaasilises olekus on osoon sinakas gaas, mille tihedus 0°C ja 1 atm juures on tihedus 2,14 g/l. Vedelfaasis on osooni tiheduseks $-111,9^{\circ}\text{C}$ juures 1349,08 g/l. Kriitiliseks temperatuuriks, rõhuks ja tiheduseks on osoonil vastavalt $-12,15^{\circ}\text{C}$, 55,7 bar ja 539,31 g/l. Kolmikpunkt tekib -193°C ja $7,346 \cdot 10^{-6}$ bari juures.

Tuleohutuse seisukohalt ei moodusta osoon õhuga plahvatusohtlikku segu ega ei sütti ka iseeneslikult. Osoon ei ole iseenesest põlev aine, aga soodustab oluliselt teiste põlevate ühendite süttimist, põlemist ja plahvatamist. (Gas Encyclopedia, 2016)

Osoon on oluliselt rohkem vees lahustuv kui hapnik. Võrdluseks võib tuua osooni ja hapniku lahustuvuse 100 ml vees 0°C juures. Antud tingimustel lahustuks 49 ml osooni ja 4,89 ml hapnikku. Siinkohal järeldub, et osoon lahustub ligikaudu kümme korda paremini kui hapnik. Tingituna osooni väga heast lahustuvusest vees ongi võimalik reovee puhastamine

osoonimisega. Lisaks veele lahustub osoon väga hästi tärpentinis ja äädikhappes. (Gas Encyclopedia, 2016)

Gaas-vedelik tasakaalule osoonimisel (lahustumisele) avaldab suurt mõju temperatuur. Madalatel kontsentratsioonide juures toimival absorptsioonil on võimalik tasakaalu kirjeldada Henry seadusega. Järgnevalt on esitatud võrrand, kus p_A on aine A partsiaalrõhk gaasifaasis, x_A on aine A kontsentratsioon moolosades vedelfaasis ja H on Henry konstant, atm/moolosa: (Langlais jt., 1991)

$$p_A = Hx_A, \quad (10)$$

Et antud olukorras tasakaalu kuidagi väljendada, on kasutusele võetud "näiv" Henry konstant ja selle arvutamiseks on järgmine võrrand: (Langlais jt, 1991)

$$\ln H_e = 22,3 - 4030/T, \quad (11)$$

kus H_e on näiv Henry konstant (atm/O₃) ja T on temperatuur kelvinites antud segule. Ülalolevast võrrandist on näha, et suurem osooni lahustuvus vees leiab aset madalamatel temperatuuridel.

Samuti on väga oluliseks parameetrik pH tase konkreetsetes segus, aga siinkohal on osooniga seotud uuringute tulemused vägagi erinevad. Roth ja Sullivan (1981) on väitnud oma uurimustele tuginedes, et osooni lahustuvus väheneb pH suurenedes ja on välja pakkunud näiva Henry konstandi arvutamiseks järgneva võrrandi:

$$H_e = 3,89 \cdot 10^{12} [\text{OH}]^{0,035} \exp(-2428/T), \quad (12)$$

Kus [OH] on hüdroksüülionide kontsentratsioon.

Lisaks on teadlased Augugliaro ja Rizutti (1978) teinud kindlaks, et osooni lahustuvus α (osooni kontsentratsioon vedelfaasis jagatud osooni kontsentratsiooniga gaasifaasis) on konstantselt 0,45 pH vahemikus 1,75 kuni 12. Munter (2000) on aga kindlaks teinud, et $\alpha=0,32$ kuni pH väärtuseni 8. Kõrgemate pH väärtuste juures hakkas α oluliselt vähenema.

Erinevate määramismeetodite ja autorite tõttu on osooni lahustuvust iseloomustav Henry konstant väga erinev. Munter (2000) on pH=7 ja 20°C juures saanud antud konstandi väärtuseks $6,8 \cdot 10^6$ kuni $11,8 \cdot 10^6$ (Pa*m³/kmol).

1.5. Osooni keemilised omadused

Osooni moodustumise tekkeentalpia on ligikaudu 34500 kalorit molekuli kohta. Näiteks reaktsioonile $3O_2 = 2O_3$ kulub 69000 kalorit soojust.

Nagu on teada, on osoon väga ebastabiilne ühend ja laguneb juba toatemperatuuril. Temperatuuridel 300°C ja kõrgematel toimub aine lagunemine peaaegu silmapilkselt. Lisaks soojusele mõjutab osooni lagunemist ka igasugune valgus, eriti UV-valgus nagu eespool oli ka vaadeldud. On täheldatud, et süsihappegaasi, lämmastiku ja hapniku olemasolu segus ei mõjuta eriti lagunemiskiirust, kuid veeauru, kloori ja NO_2 olemasolu segus kiirendab oluliselt lagunemist. Lagunemine kiireneb veelgi, kui segus leidub erinevaid katalüsaatoreid (platinamust, vaskoksiid ja plii ja mangaani dioksiidid). Järgnevalt vaatleme mõningaid reaktsioone osooniga. (Atomistry, 2016)

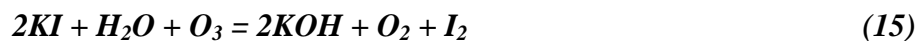
40°C juures on võimalik vääveldioksiidi osooni abil edasi oksüdeerida



25°C juures toimub reaktsioon



Ajaloos on osooni kasutatud ka järgnevalt:



Atmosfääris oleva osooni määramiseks on kasutusel reaktsioon:



Analoogseid reaktsioone osooniga leidub väga palju ja iga aastaga avastatakse uusi reaktsioone. Mitmed reaktsioonid on kasutusel tööstuses, aga paljud neist valmistavad meile probleeme nii osoonikihi lagunemisel kui ka maapinnapeal, näiteks autorehvides oleva kummi lagundamisel. (Ozonesolutions, 2016)

Kaks kõige tugevamat oksüdeerijat on osoon ja hüdroksüülradikaal. Nende oksüdatsioonipotentsiaalid on vastavalt 2,07 ja 2,80 V. (Langlais jt, 1991)

Sõltuvalt keskkonnast võib osoon reaktsioonides esineda O_3 kujul või tekitada hüdroksüülradikaale. Selle põhjal liigitatakse osooni reaktsioonid kaheks

- otsesed reaktsioonid, mis toimuvad osoonimolekuli enda osalusel (toimuvad happelises keskkonnas),

- kaudsed reaktsioonid, kus osoon moodustab esmalt radikaalse ühendi ($\text{OH}\cdot$ ja $\text{HO}_2\cdot$), mis viib läbi lõpliku ahelreaktsiooni (toimuvad aluselises keskkonnas). Et antud radikaale saada, on vajalik initsiaatori olemasolu. Selleks võib olla näiteks OH^- ; H_2O_2 või UV-kiirgus. Tekkinud hüdroksüülradikaalid on väga reaktsioonivõimelised ja reageerivad peaaegu kõigi orgaaniliste ühenditega. Sellised ahelreaktsioonid on tavaliselt väga kiired ja seega on nad leidnud suurt kasutust reovees leiduvate saasteainete lagundamisel. (von Gunten ja Laplanche, 2000).

Otsesed reaktsioonid osooniga on väga aeglased ja enamjaolt kasutusel desinfitseerimisel. Nimetatud reaktsioonid saavad toimuda osooni struktuurilise eripära toimele. Tänu oma struktuurile saab osoon käituda dipoolina, see tähendab, et sel on nii elektrofiilseid kui nukleofiilseid omadusi. Sellisel moel võtabki osoon osa nii elektrofiilsetest kui ka nukleofiilsetest reaktsioonidest. (von Gunten ja Laplanche, 2000). Nende kahe reaktsioonitüübi võrdluseks võib tuua reaktsiooni kiiruskonstandi fenooli lagunemisel, mis on radikaalreaktsiooni korral $6,6 \cdot 10^9 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ja otsese reaktsiooni korral ainult $1,3 \cdot 10^3 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$. (Hoigne ja Buxton, 1983)

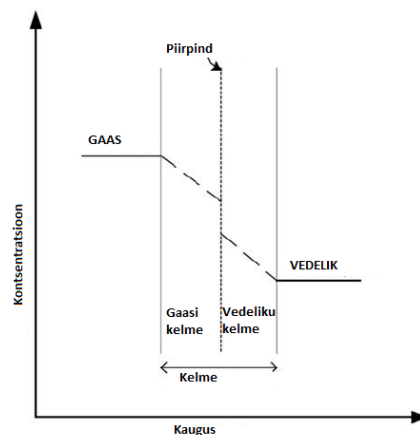
1.6. Osoonimine kui kemisorptsioon

Põhimõtteliselt on osoonimine kemisorptsiooniprotsess. Kemisorptsiooni käigus toimub lisaks osooni absorptsioonile vette samaaegselt ka keemiline reaktsioon vees.

Kemisorptsiooni käigus laguneb gaas, antud juhul on selleks osoon, aatomiteks, radikaalideks või ionideks ning kõik need osakesed on väga reageerimisvõimelised. Absorbendis toimuvad kemisorptsiooni käigus keemilised reaktsioonid, mille tulemusena tekivad uued keemilised sidemed. Sellest tulenevalt ei ole antud protsess kahesuunaline või on väga raske saavutada desorptsiooni. Kui füüsikalise absorptsiooni kiirus väheneb oluliselt temperatuuri tõusuga, siis kemisorptsioonile mõjub temperatuuri tõus kiirendavalt. Osoonimisel ei saa aga temperatuuri tõstmist ära kasutada, kuna temperatuuri tõusuga väheneb oluliselt osooni lahustuvus vees. Näiteks temperatuuri mõju kohta võib tuua lämmastiku adsorptsiooni rauda. $\sim 77 \text{ K}$ juures toimub lämmastiku füüsikaline adsorptsioon rauda, aga temperatuuril $\sim 800 \text{ K}$ toimub ainult lämmastiku keemiline adsorptsioon rauda. (Micromeritics, 2016)

Massiläbikanne osoonimisel

Et kemisorptsioon saaks üldse toimuda, peab esmalt toimuma massiläbikanne. Osoonimise korral seega massiläbikanne gaasifaasist ja vedelfaasi. Massiläbikande kirjeldamiseks võttis Nernst (1904) kasutusele mõiste liikumatu kelme (ingl k *stagnant film*). Antud mõiste oli oluline, kuna ei teata täpselt, mis toimub faaside piirpinnal ja vaja oli kasutusele võtta lihtsustusi. Antud kelmes toimub läbikanne enamjaolt molekulaarse difusiooniga ja läbikannet läbi kelme kirjeldab Fick'i seadus. Massiläbikande kirjeldamiseks on Lewis ja Whitman (1924) hiljem välja pakkunud kahekelme-teooria:



Joonis 2. Aine kontsentratsiooni profiil vastavalt kahekelme-teooriale

Jooniselt 2 on näha, selles teoorias kasutusele võetud kaks Nernsti poolt välja pakutud kelmet, seda nii vedelfaasi poolel kui ka gaasifaasi poolel. Antud teooria järgi koosneb massiläbikande üldine takistus R kolmest osast: takistus vedelfaasi kelmes R_L , takistus gaasifaasi kelmes R_G ja takistus piirpinnal. Kuna piirpinnal eeldatakse tasakaalu, siis võib lugeda selle takistuse tühiseks. Massiläbikande üldise takistuse võrrand on järgmine

$$R = R_L + R_G = 1/K_L a = 1/k_L a + 1/H^* k_{GA}, \quad (17)$$

Kui eelnevast võrrandist välja tuua kogu massiläbikande tegur $K_L a$, saame:

$$K_L a = k_L a / (1 + k_L a / (H^* k_{GA})) = k_L a (R_L / R), \quad (18)$$

kus $k_L a$ - vedelfaasi massiülekangetegur, k_{GA} - gaasifaasi massiläbikande tegur, H - Henry konstant.

Juhul kui suurem osa takistust leiab aset vedelfaasis, siis $(R_L/R) \sim 1$ ja üldine massiläbikandetegur on võrdne vedelfaasi massiülekangeteguriga. Selline situatsioon leiab

aset just osoonimisel. Enamjaolt on takistus just vedelfaasis, välja arvatud juhtudel, kui vedelfaasis toimuv reaktsioon on väga kiire või hetkeline. (Gottschalk jt, 2000)

Massiläbikandevoo võrrand avaldub järgmiselt:

$$N_A = K_L a (C_L^* - C_L) V, \quad (19)$$

kus $K_L a$ - massiläbikandetegur mahu kohta, V - vedelfaasi maht, a - eripind, C_L^* - osooni tasakaaluline kontsentratsioon vedelfaasis, C_L - osooni kontsentratsioon vedelfaasis.

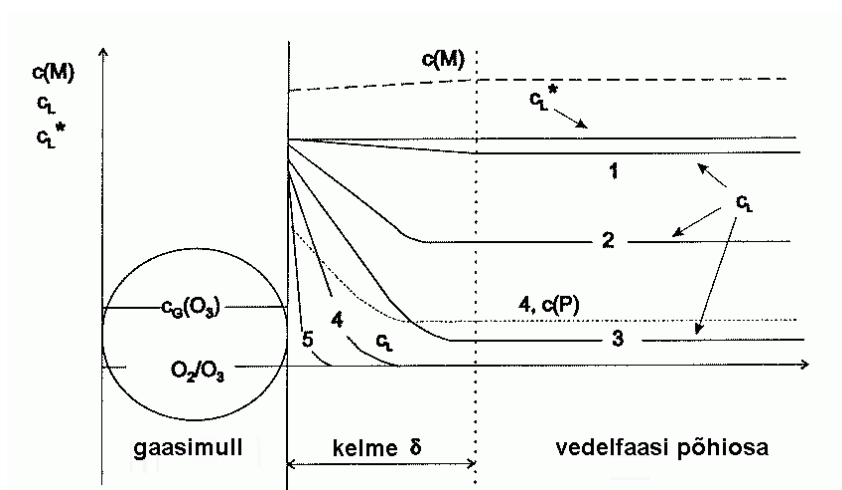
Reaktsiooni kiiruse mõju massiläbikandele

Järgnevalt vaatlemegi reaktsiooni kiiruse mõju massiläbikandele. Väga kiirete reaktsioonide korral on massiläbikande suurenemise kirjeldamiseks kasutusele võetud kiirendustegur E , mida defineeritakse järgnevalt

$E = (\text{massiläbikande kiirus kemisorptsioonil}) / (\text{massiläbikandekiirus füüsikalisel absorptsioonil ilma reaktsioonita})$

$$E = K_L a^* / K_L a, \quad (20)$$

Joonisel 3 on kujutatud erineva kiirusega reaktsioonide mõju osooni kontsentratsioonile kelmel ja vedelfaasis.



C_L^* - osooni küllastunud (tasakaaluline) kontsentratsioon, C_L - osooni kontsentratsioon, $c(M)$ - saasteaine kontsentratsioon

Joonis 3. Reaktsiooni kiiruse mõju osooni kontsentratsioonile vedelfaasis

(Gottschalk jt, 2000)

Olukorras, kus massiläbikanne on väga kiire või absorbeerunud gaas reageerib väga aeglaselt vedelfaasis leiduvate ühenditega, on osooni kontsentratsiooni profiil kujutatud joonega 1. Analoozne olukord leiab aset osoonimisel, kui suhteliselt väike saasteaine kogus reageerib väga aeglaselt osooniga. Aeglastest reaktsioonidest tulenevalt tekib antud juhul kõrge pH-ga vees osooni lagunemine (Metha jt, 1989). Massiläbikanne ei sõltu keemilisest reaktsioonist.

Jooned 2 ja 3 iseloomustavad juba kiiremaid reaktsioone, mis toimuvad nii kelmes kui ka vedelfaasi põhiosas. Analoozne olukord võib tekkida ka aeglase massiläbikande korral. Kelmes toimuv reaktsioon tarvitab ära antud juhul vähem osooni, kui juurde tuleb. Kiirendustegur E on antud juhul ligikaudu 1.

Joon 4 kujutab juba väga kiiret reaktsiooni ja kogu osoon tarvitatakse ära kelmes. Sellest tulenevalt ei jõua vedeliku põhiosasse osooni. E on antud juhul 1 ja 3 vahel.

5. joonel on kujutatud hetkelist reaktsiooni osooniga. Selline olukord võib juhtuda ka väga aeglase massiläbikande korral. Kuna reaktsioon toimub juba piirpinnal, ei sõltu antud süsteem enam massiläbikandest vedelikus. $E \gg 3$ (Gottschalk jt, 2000)

Vaadeldavate reaktsioonikiiruste kohta on võimalik teha eeldusi Hatta arvu abil. Hatta arv on dimensioonitu parameeter, mis sõltub reaktsiooni kiirusest vedelfaasi kelmes ja difusiooni kiirusest läbi kelme.

Vaatleme teist järku pöördumatu reaktsiooni:



Reaktsioon on esimest järku osooni suhtes ning osooni tarbimise kiirus on $r_{O_3} = k_2[O_3][B]$, samuti on reaktsioon esimest järku reagenti B suhtes $r_b = m \cdot k_2[O_3][B]$,

kus m - stöhhiomeetriakonstant, $[O_3]$ - osooni kontsentratsioon, $[B]$ - saasteaine kontsentratsioon vedelfaasis.

Antud reaktsioonile leitakse Hatta arv järgmiselt:

$$Ha = \frac{D_{O_3} \cdot k_2 \cdot [B]}{k_l}, \quad (22)$$

D_{O_3} - difusioonikoefitsient, m^2/s , k_2 - kiiruskonstant, $1/(mol \cdot s)$, $[B]$ - saasteaine kontsentratsioon, mol/l , k_l - kelme massiülekangetegur).

Näitena võib tuua järgmise võrdluse. Kui aeglase reaktsiooni $E=1$, siis Ha on 0,02 kuni 0,3.

Väga kiirete reaktsioonide korral $Ha = E$. (Roustan, 2000)

Eelnevast võib järeldada järgmist:

- Osoonimisel massiläbikanne ja keemiline reaktsioon vees mõjutavad üksteist vastastikuselt.
- Kaudsete s.o radikaalsete reaktsioonide kiirus on väga kõrge ning osooni tarbimine reaktsioonis suur, mille tõttu osooni kontsentratsioon vees on madal ning võib limiteerida kogu osoonimise protsessi.
- Ehkki sellisel juhul on massiläbikande liikumapanev jõud ($c_L^* - c_L$) suurem kui füüsikalisel absorptsioonil, tuleb reaktsiooni efektiivseks läbiviimiseks massiläbikandekiirust siiski suurendada.
- Massiläbikandekiirust on võimalik tõsta suurendades massiläbikandepinda (s.t eripinda a) või suurendades massiläbikandetegurit (tõstes gaasi kiirust). Seda saab teha kasutades sobivaid osoonimisreaktoreid.

2. Osoonigeneraatorid

Kuna osoon on väga ebastabiilne ja laguneb kiiresti tagasi hapnikuks, siis tuleb seda toota kohapeal. Umbes poole tunniga laguneb ära pool toodetud osooni kogusest, mis muudab osooni transportimise peaaegu võimatuks.

Kuigi esimese generaatori valmistas 1857. aastal Werner von Siemens, ei leidnud osoon kuni 1893. aastani erilist kasutust väljaspool laboreid, mil sai teoks esimene veepuhastamise seade Oudshoornis Hollandis ja 1906. aastal alustas tegevust juba pidevalt töötav osoonimisseade Prantsusmaal. Tänapäeval on väga palju osooni kasutusvõimalusi ja pakutakse väga palju erinevaid seadmeid osooni tootmiseks ning kasutamiseks kõikvõimalikes tingimustes ja erinevates mastaapides. (Lenntech, 2016)

Osoonigeneraatori valikul tuleb veel arvestada vajalike kontsentratsioonidega. Näiteks kasutatakse veepuhastamiseks vajamineva osooni tootmiseks õhuhapnikku (õhus on 21% O₂). Kui aga on vaja meditsiiniliseks otstarbeks toota steriilset vett, siis tuleks osooni tootmisel kasutada puhast hapnikku. Arvestades koguseid, temperatuuri, niiskust ja kontsentratsioone tehaksegi valik kõige sobilikuma generaatori kasuks. Kõige levinumateks meetoditeks on osooni tootmine kõrgepinge abil ja elektrolüüsiga. (Gottschalk jt, 2000)

Tabelis 1 on esitatud põhiliste osoonigeneraatorite tüübid tööpõhimõtte järgi.

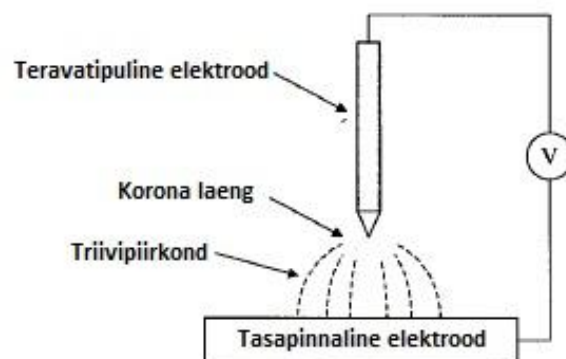
Tabel 1. Osooni genereerimine (Gottschalk jt, 2000)

Osooni genereerimise meetod	Tööpõhimõte	Osooni allikas	Kasutusvaldkond
Elektriline	Elektrilaeng	Õhk või hapnik	Laborid ja tööstus
Elektrokeemiline	Elektrolüüs	Ülipuhas vesi	Laborid ja väiketööstus
Fotokeemiline	UV- kiirgus	Õhk või vesi	Laborid
Radiokeemiline	Gammakiirgus	Ülipuhas vesi	Eksperimentaalne
Termiline	Kaarleek	Vesi	Eksperimentaalne

2.1. Kõrgepinge-oonigeneraatorid

Kõrgepinge oooni generaatorid on ühed kõige levinumad ja efektiivsemad vahendid oooni saamiseks. Tootmisel kasutatakse juba looduses välgu kaasabil toimuvat oooni tekkeprotsessi. Sellist generaatorit tuntakse koroona-lahendusega ooonigeneraatorina. Välgule sarnast efekti on kõrgepingega suhteliselt lihtne luua ja seda kasutatakse näiteks keevitamisel ja lampides. Antud juhul on kasutusel niinimetatud kaarleek. Kaarleeki, mis kestab ainult mikrosekundites, tuntakse sädemena. Kuid on võimalik tekitada veel lühema kestvusega laenguid, mis eksisteerivad ainult nanosekundites. Taolisi laenguid nimetatakse kaduvateks laenguteks ja nad peatuvad enne kaarleegi moodustumist.

Selliste laengute loomiseks on kaks võimalust. Esimesel variandil kasutatakse dielektriku kihti ühel või mõlemal elektroodil. Dielektriku abil pidurdub tekkinud laeng. Kirjeldatud meetodit kutsutakse dielektrilise barjääri meetodiks. Teine meetod on kasutusel antud generaatorites ja seda nimetatakse koroona-lahenduseks. Protsessis kasutatakse kahte erineva kujuga elektroodi. Laeng tekib teravatipulise elektroodi otsas ja hargneb laiali katoodi poole. Et vältida kaarleegi moodustumist, mis jõuaks katoodini, kasutatakse kahte erinevat meetodit. Esmalt tarvitatakse piisavalt väikest pinget, et laeng ei jõuaks katoodini või vähendatakse järsult pinget hetkel, kui hakkab tekkima kaarleek. Teine variant on omane koroona-lahendusele, kuid sellise seadme ehitamisel on vaja keerukat energiaallikat, mis suudaks muuta oma pinget vastaval hetkel. Olenevalt elektroodi ühendamisest energiaallikaga eksisteerib negatiivne ja positiivne koroona. Peale pinge vähendamist ja laengu peatumist tõuseb uuesti pinge ja jätkub sama protsess, seda kutsutakse ise-korduvaks koroonaks ja see toimub nii negatiivse kui positiivse koroona puhul. (Rutgers jt, 2016)

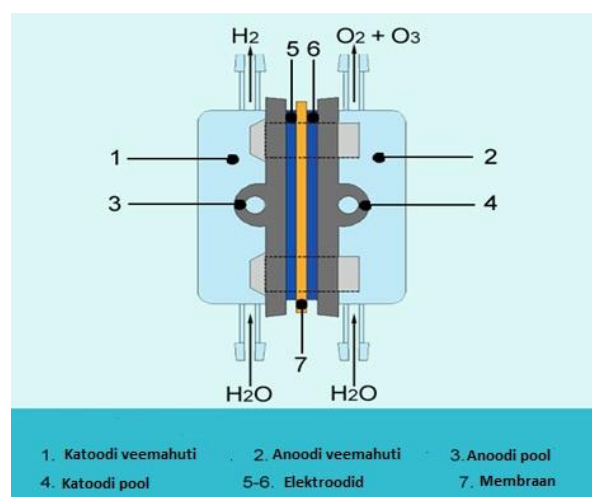


Joonis 4. Koroona-lahendusega generaatori põhimõtteline skeem (Corona 2016)

Antud generaatoris (Joonis 4) läbib taoline laeng õhu või puhta hapnikuga täidetud ruumi. Toimub molekulaarse hapniku ionisatsioon. Tekkinud ioonid liituvad lagunemata hapnikuga moodustades osooni. Õhu kasutamisel tekivad lisaks osoonile ka lämmastikoksiidid. Antud seade suudab kasutada ainult 4-12% energiast osooni tootmiseks, ülejäänud muutub soojuseks. Sellel generaatoril on vaja jahutust, et vältida osooni lagunemist ja ülekuumenemist. Lisaks aitab jahutus vähendada elektrodidele kuluvat energiakulu. Kõige otstarbekam on kasutada sellises seadmes 200 kuni 650 Hz ja 8500 - 10000V vahelduvvoolu. Ühes generaatoris on tavaliselt mitmeid elektroode, mis on omavahel eraldatud klaasiga ja selline generaator suudab toota kuni 100 kg/h osooni. Laboriseadmetes ei ole efektiivsus nii oluline ja kasutatakse tunduvalt väiksemaid pingeid ja sagedusi. Lisaks koosnevad need seadmed ainult ühest või kahest elektrodide komplektist. (Gottschalk jt, 2000)

2.2. Elektrolüütilised osoonigeneraatorid

Elektrolüütilistes osoonigeneraatorites kasutatakse toorainena ülipuhast vett. Ülipuhta vee kasutusvajadus tuleneb paarsetest elektrodidest, mis vastasel juhul ummistuksid. Elektrokeemiline rakk e elektrolüüsirakk (Joonis 5) ise tuleb valmistada väga stabiilsetest materjalidest, nagu seda on puhtad metallid ja metallioksiidid nende maksimaalsel oksüdatsiooni astmel.

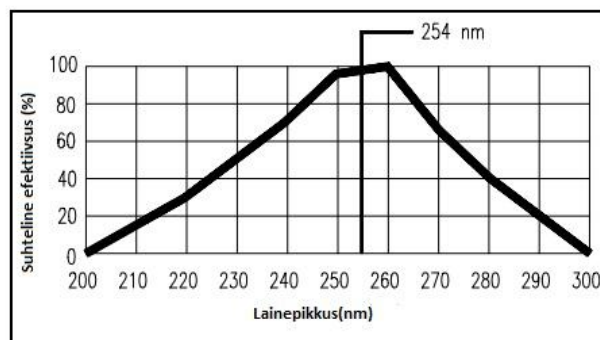


Joonis 5. Elektrolüüsirakk (O3-Technologies, 2016)

Elektrolüütilises rakus laguneb vesi osooniks, vesinikuks ning hapnikuks. Vesinik eraldub katoodilt ning hapnik ja osoon anoodilt. Tavaliselt eraldatakse vesinik süsteemist, et alles jääks ainult hapnik ja osoon. Rakus kasutatakse anoodi ja katoodi eraldamiseks elektrolüütmembraani ning anood valmistatakse poorsest elektrit juhtivast materjalist, mis kaetakse aktiivse kihiga. Kuna tavaliselt elektrolüüsil ei teki osooni, siis on antud kiht väga oluline. Katalüütiliseks kihiks võib olla näiteks pliidioksiid. Osooni genereerimiseks kasutatakse pinget 3-6 V ja voolutugevust kuni 50 A. Sarnaselt koroona-lahendusele muutub ka siin enamus tarbitavast elektrist soojuseks. Sellisel juhul on võimalik kasutada jahutust või piisavalt suuri vee voolukiirusi, et ei toimuks ülekuumenemist. Üks selline rakk on võimeline tootma 1-4 g/h osooni. Sellist generaatorit kasutatakse ainult juhul, kui on vaja saavutada suuri osooni kontsentratsioone või rikastada ülipuhast vett osooniga. Mujal ei ole antud süsteemi kasutamine otstarbekas, sest nii ehitus- kui opereerimiskulutused on koroona-lahendusega generaatori omast oluliselt kallimad. (Gottschalk jt, 2000)

2.3. UV-osoonigeneraatorid

UV-osoonigeneraatorid kasutavad erineva lainepikkusega valguskiirgust, et lõhkuda hapniku molekuli. Edasine toimub juba sarnaselt koroona-lahendusele, kus hapniku aatom liitub hapniku molekuliga moodustades osooni.



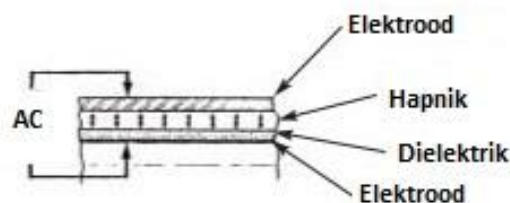
Joonis 6. Osooni lagunemine (Watertecengineering, 2016)

Joonisel 6 on esitatud osooni lagunemise efektiivsuse sõltuvus valguse lainepikkusest. Efektiivsemateks lainepikkusteks on osutunud lühema kui 200 nm lainepikkusega valgus. Suurematel lainepikkustel hakkab osoon uuesti lagunema ja kõige suurem lagunemine toimub lainepikkusel 254 nm. See lainepikkus sobib desinfitseerimiseks, kui ei soodusta osooni teket. Kõrgeim osooni kontsentratsioon, mida antud meetodiga on võimalik toota, saavutatakse 185

nm juures ja see on ligikaudu 0,2 massi%. See on ainult 10% kogusest, mida on võimalik saavutada keskmiselt koroonalahendusega. Ühe lambi kohta saab maksimaalselt toota 2 g/h osooni. Kuna lampe tuleb regulaarselt vahetada ja elektrikulud antud süsteemile on kõrgemad kui koroonalahenduse korral, siis ei ole suuremates puhastusjaamades antud süsteemi otstarbekas kasutada. UV-osoonigeneraatorid on sobilikud laboritesse või väiksemas koguses osooni vajavatele lahendustele. (Ozone Applications, 2016)

2.4. Külma plasma osoonigeneraatorid

Koroonalahenduse juures (patükk 2.1.) sai pisut räägitud ka dielektrilisest barjäärist. Just sellist lahendust kasutab ära külma plasma abil osooni tootev generaator, mis on üsna sarnane koroonalahendusel töötavale generaatorile. Sarnaselt koroonalahendusele kasutatakse osooni tootmisel kõrgepinget ja välditakse kaarleegi teket elektroodi vahel. Erinevalt koroonalahendusest kasutatakse siinkohal elektroodide vahel dielektrilist barjääri, mis ei lase kahe elektroodi vahelisel kaarleegil tekkida (Joonis 7). Mõnel juhul võivad tekkida seda tüüpi generaatoris ka lühiajaliselt O_4 , O_5 , O_6 ja edasisedki allotroobid, mis on veel reaktiivsemad kui osoon. On võimalik saavutada osooni kontsentratsioone kuni 20%. Sellest tulenevalt kasutab antud süsteem oluliselt vähem hapnikku ja seega on palju energiasäästlikum. Kuna aga selliste kontsentratsioonide saavutamine antud süsteemiga on üsna uudne ja toormaterjalina on vaja puhast hapnikku, siis on selle maksumus liialt suur ja tavalistes veepuhastusjaamades eelistatakse kasutada koroonalahendusega generaatoreid. (Azocleantech, 2016)



Joonis 7. Dielektriline barjäär (Reiff, 2016)

2.5. Radiokeemilised generaatorid

Radiokeemilised generaatorid on väga uudsed, kuid seoses radioaktiivsete jääkide tekkega ei ole need kasutust leidnud veepuhastusjaamades. Antud süsteem on pisut sarnane UV-generaatoritele, aga UV-kiirguse asemel on kasutusel radioaktiivsed isotoobid ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr . Nende abil toimub õhus leiduva hapniku ergastumine ja osooni moodustumine. Generaatorit jahutatakse, et ära viia üleliigne soojus. Süsteem on eelnevate generaatoritega võrreldes väga efektiivne, kuna 35% energiast läheb hapniku lõhustamisele. Suure elektronegatiivsusega gaasi (Nt: SF_6) lisamisel on võimalik osooni saagist veelgi suurendada. Kuigi süsteem on väga efektiivne, siis on tänapäeval veel suuri raskusi radioaktiivsete jääkide kõrvaldamisega, mis muudab antud generaatori laiatarbelise kasutuse võimatuks. (Heim ja Glas, 2016)

2.6. Osoonigeneraatorite võrdlus

Järgnev tabel võtab lühidalt kokku eelpool kirjeldatud osoonigeneraatorite parameetrid ning tööks vajalikud nõuded. Lisaks on võrreldud tabelis vaadeldud osoonigeneraatoreid.

Tabel 2. Osoonigeneraatorite võrdlus

	Energiakulu	Tootlikkus	Lähteaine	Kontsentratsioon	Erinõuded
Kõrgepinge- osoonigeneraatorid	Kõrge/4-12% energiast läheb hapniku lõhustamisele	Kõrge (Kuni 100kg/h)	Õhu hapnik/puhas hapnik	Kõrge	Keerukas energiaallikas
Elektrolüütilised osoonigeneraatorid	Kõrge/ Sarnane kõrgepinge- osoonigeneraatoritele	Väga kõrge(1-4g/h raku kohta)	Ülipuhas vesi	Väga kõrge	Ei saa kasutada reoveega otsesel kokkupuutel
UV- osoonigeneraatorid	Väga kõrge/Kõrgem kui kõrgepinge- osoonigeneraatoritel ja elektrolüütilistel osoonigeneraatoritel	Väike/Sobilik laboritesse	Õhu hapnik/puhas hapnik/vesi	Väike/10% korona- lahendusega võrreldes	Pidev lampide hooldus
Külma plasma osoonigeneraatorid	Uutematel madal/Vanematel sarnane kõrgepinge-osoonigeneraatoritele	Kõrge	Puhas hapnik	Kõrge/Võimalik saavutada kõrgemaid kontsentratsioone kui kõrgepinge- osoonigeneraatoritega	Vajalik dielektriline barjäär
Radiokeemilised osoonigeneraatorid	Madal/Vähemalt 35% energiast läheb hapniku lõhustamisele	Kõrge/on võimalik suurendada suure elektronegatiivsusega gaasi lisamisel	Ülipuhas vesi	Väga kõrge/ Sarnane elektrolüütilistele osoonigeneraatoritele	Radioaktiivsete jääkide eraldus

2.7. Toitegaasi eeltöötlus osooni genereerimisel

Eelnevates peatükkides käsitleti erinevaid osoonigeneraatoreid. Osooni tootmiseks on kasutatud nii õhuhapnikku, puhast hapnikku kui ka vett ja ülipuhast vett. Kuigi vesi ja ülipuhast vesi ei vaja enamjaolt eeltöötlust ning ka puhta hapniku korral ei ole see vajalik, siis õhuhapniku kasutamise korral võib esineda mitmesuguseid probleeme. Õhus leiduv tolm võib näiteks põhjustada koroonalahendusega osoonigeneraatoris kaarleegi teket ja seeläbi suurendada oluliselt energiakulu osooni tootmisele ning vähendada nimetamisväärselt osooni saagist. Koroonalahendusega generaatorile sarnase toimega on ka veeaur. Veeaur põhjustab lisaks probleeme ka lämmastikoksiidi tekke soodustamisega. Järgnevalt käsitletakse erinevaid võimalusi, kuidas vältida nimetatud probleemide teket. (Degrémont, 2007)

Veeaurust vabanemiseks on mitmeid võimalusi. Õhku võib töödelda seda kokku pressides. 8 kuni 9 baarise surve abil kutsutakse esile veeauru kondensatsioon. Kokkupressimisele võib vajadusel lisada ka soojendi. Üheastmelisse kuivatisse siseneb juba eelnevalt jahutatud ja surve all olev õhk. Kuivatis puutub õhk edasi kokku adsorbendiga, milleks on näiteks alumiiniumoksiid. Kuivati on iseenesest kahekambriline, kusjuures esimeses osas toimub adsorptsioon ja teises adsorbendi regenererimine. Kuna adsorptsioon on antud juhul eksotermiline, siis on võimalik regeneratsiooni läbi viia kasutades tekkinud soojust ja 20-25% kuivatatud õhust. Kui ei soovita kuivatatud õhu kadu, on võimalik adsorbendile lisada soojenduselemente. Seeläbi ei kulu õhku regeneratsioonile, ent suurenevad elektrikulud. Et vähendada koormust adsorbendile, lisatakse suuremates puhastusjaamades antud süsteemile madalal rõhul (2 kuni 2,2 bar) töötav kuivati, mis vähendab oluliselt õhuniiskust. (Degrémont, 2007)

Tolmu ja vee eemaldamisel lisandunud alumiiniumoksiidi osakeste kõrvaldamiseks kasutatakse 0,5 µm ava suurusega filtreid. Edasiseks on juba töödeldud gaas ohutu osoonigeneraatoritesse suunamiseks. (Degrémont, 2007)

3. Osoonimisreaktorid

Erinevate keemiliste reaktsioonide läbiviimiseks on vajalikud väga erinevad tingimused. Sellest tulenevalt on aastate jooksul teadlased töötanud välja suurel hulgal meetodeid ja vahendeid ning süsteeme, et luua soovitud reaktsioonide läbiviimiseks sobilikke tingimusi.

Laboratooriumides on võimalik mitmesuguseid reaktsioone läbi viia katseklaasides ja miniatuursetes reaktorites, aga suuremahulistes ettevõtetes on vaja kasutada midagi palju efektiivsemat. Selleks, et viia läbi reaktsioone soovitud tingimustes ja suuremahuliselt, on vaja erinevat tüüpi reaktoreid. Põhilisteks reaktoritüüpideks, mis on laialdasemat kasutust leidnud on barbotaažreaktorid, segureaktorid ja torureaktorid. Lisaks on kasutusel veel kombineeritud reaktoreid, mis võivad sisaldada eelpool mainitud reaktorite elemente.

Reaktorid iseenesest võivad olla väga erineva suuruse ja kujuga. Kuna ettevõtetel on oluliseks just protsessi kulgemise efektiivsus, siis tuleb tootmise jaoks väga hoolikalt reaktoreid valida. Reaktorit valides on vaja kõigepealt selgust saada selles, millistes kogustes soovitakse produkti toota ja kas reaktorit on vaja soojendada või jahutada. Olulisteks teguriteks on ka produktide ja reagentide olekud.

Vedelfaasiliste reaktsioonide teostamiseks ei pea reaktor olema enamjaolt õhutihedalt suletud. Gaasifaasiliste ainete lisamisel või tekkimisel on selle tingimuse täitmine aga omakorda väga oluline. Sel juhul on sobilikuks kasutusvariandiks just torureaktor, mis välistab gaasi sattumise süsteemist väljapoole. Kuigi torureaktor sobib väga hästi gaas-vedelik reaktsioonide toimumiseks, ei ole seda otstarbekas kasutada väga viskoosete ainete korral, kuna võimalike tekkivate ummistuste likvideerimine võib osutuda väga kulukaks. Lisaks on torureaktoris pidevast voolust tulenevalt üsna tülikas reguleerida temperatuuri.

Järgnevates alapeatükkides tulevad vaatluse alla erinevad reaktortüübid ning nende lisaseadmeid just vee osoonimise seisukohast lähtuvalt. Uurimustöös käsitletakse ja võrreldakse ka erinevate reaktorite positiivseid ja negatiivseid omadusi.

3.1 Barbotaažreaktorid

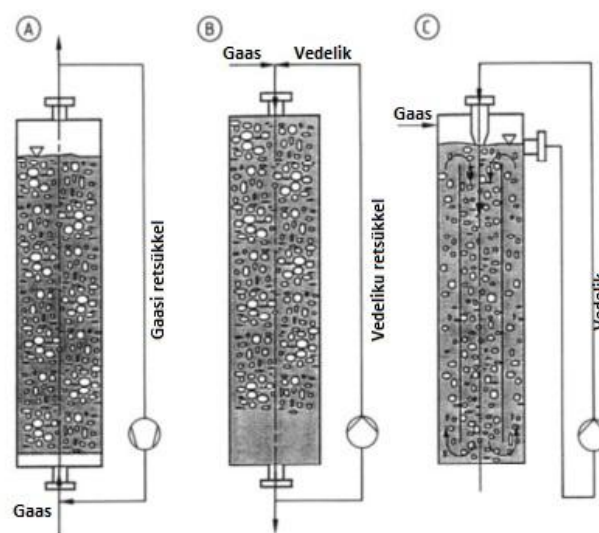
Barbotaažreaktorites (ingl k *bubble column reactors*), nagu nimestki võib eeldada, toimub gaasilise aine pihustamine vedelfaasi. Pihustamine võib toimuda ka vedel-tahkesse suspensiooni. Disainilt on sellised reaktorid üsna lihtsad ja kergesti kasutatavad. Sellest tulenevalt on antud reaktori tüüp üheks kõige levinumaks tüübiks ja nende kasutamist võib leida kõikjalt, kus on tegemist oksüdeerimise, kloorimise, polümeriseerimise või alküülimisega. Lisaks on eespool kirjeldatud reaktorid kasutusel ka meditsiinitööstuses ensüümide, proteiinide ja antibiootikumide tootmisel. (Soccol jt, 2016)

Esmakordselt ajaloos võttis kasutusele barbotaažreaktori 20. sajandil Saksa insener ja leiutaja Helmut Gerstenberg. Tema välja töötatud reaktorisse sisenes gaas kolonni alt ja vedelfaas võis siseneda reaktorisse nii koos gaasiga kui ka kolonni pealt. Vastavalt protsessi kulgemisele, siis kas pärivoolu või vastuvoolu. Klassikalise barbotaažkolonni skeem on esitatud Joonisel 9A. (Soccol jt, 2016)

3.1.1. Barbotaažreaktorite tüübid

Lisaks voolu suuna valikule on ka antud tüüpi reaktorile mitmeid erinevaid pihustite ja kolonnide konstruktsioone.

Vaatleme esmalt reaktoreid voolu suuna ja tüübi järgi. Joonisel 8 on esitatud klassikalise barbotaažkolonni kolm võimalikku konfiguratsiooni.



Joonis 8. Barbotaažkolonni konfiguratsioonid (Nascimbeni, 2016)

Voolu suuna ja tüübi järgi võib reaktoreid jagada järgmiselt:

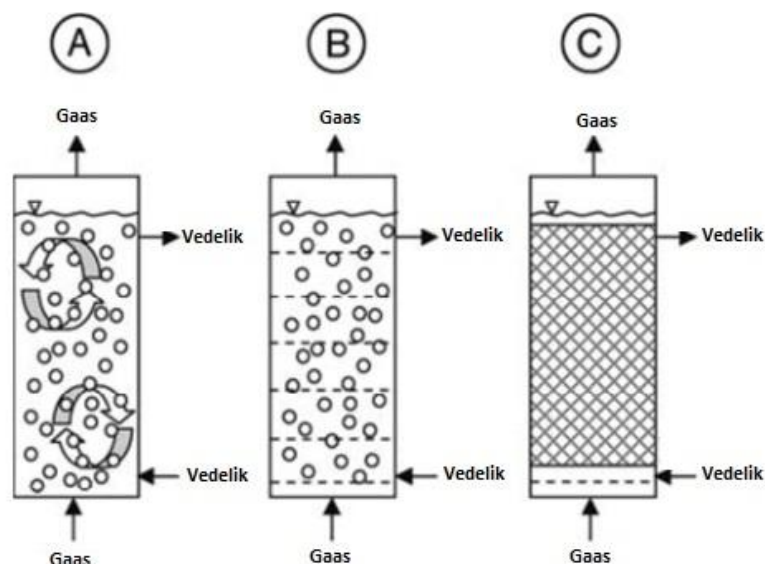
- Päri- ja vastuvooluga
- Vastuvooluga
- Päri- või vastuvoolu ja retsirkulatsiooniga

Joonisel 8 kujutatud kolonni A pumbatakse gaasi sisse kolonni põhjast. Vedeliku osa on statsionaarse ehk teisisõnu toimuva protsessi vältel vedeliku osa ei lisata juurde ega ka vähendada (s.t tegemist on poolperioodilise kolonniga). Kolonni juba läbinud gaasi on võimalik uuesti retsirkuleerida või kokku koguda ja süsteemist eraldada. Viibeag antud kolonnis on lühike ja ilma gaasi retsirkuleerimata ei pruugi soovitud tulemust saavutada.

Joonisel 8 kujutatud reaktorisse B lisatakse gaasi süsteemi tipust. Tavapäraselt on gaasi kiirus rohkem kui 0,2 m/s. Seda tüüpi reaktorit on võimalik hoida ka surve all, kuni kogu sisenenud gaasis olev osoon on ära reageerinud. Kirjeldatud kolonni kasutamine on otstarbekas sel juhul, kui on vaja töödelda suuri vedelikukoguseid. Kuna vajalik viibeag saavutatakse protsessis enamasti juba esimese läbimiskorraga, siis on just selline kolonn leidnud rakendust näiteks veepuhastusjaamades osoonimise kontaktseadmena. Enamjaolt väljub gaas kolonnist koos vedelikuga s.o vedeliku ja gaasi seguna ning hiljem eraldatakse vajadusel sellest segust liigne gaas. Vajadusel on võimalik ka vedelikku retsirkuleerida.

Joonisel 8 esitatud reaktoris C luuakse pidevalt toimuv retsirkulatsioon. Toimuva protsessi käigus pihustatakse töösüsteemis ringlevat vedelikku reaktori kambrisse, kus toimub selle segunemine siseneva gaasiga.

Joonisel 9 kujutatud reaktorites on kasutatud lisaelemente, mida on võimalik reaktorile lisada vastavalt vajaduspõhisusele. Järgnevalt selgitatakse reaktorite lisaelementide kasutusvõimalusi:

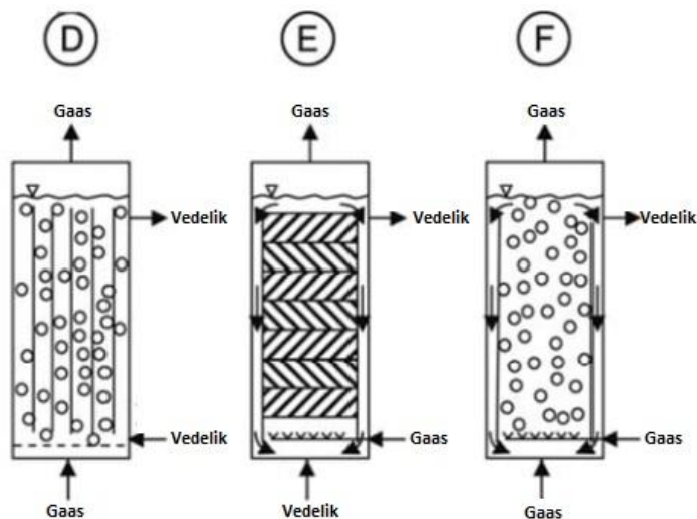


Joonis 9. Erinevate lisaseadmetega barbotaažkolonni tüübid (Emilio Nascimbeni, 2016)

Joonisel 9 kujutatud kolonnis A ei ole kasutusel ühtegi lisaseadet. Gaas siseneb kolonni põhjast ja satub seal kontakti vedelikuga, mis võib süsteemi siseneda nii pärivoolu kui ka vastuvoolu. Segamisele ei kulutata lisaenergiat, kuna segunemine toimub ainult mullide abil. Taolise kolonni puuduseks on see, et sellises kolonnis toimub suurel määral tagasisegunemine ja ka vedelikku pihustatud mullid ei jaotu ühtlaselt. Neid kahte probleemi on võimalik vähendada lisades kolonni sõelasid, ribisid või täita terve kolonn vastava täidisega. (Nascimbeni, 2016)

Joonisel 9 kujutatud kolonni B on paigaldatud sõelpõhitaldrikud. Kõik taldrikud asetsevad üksteisest samal kaugusel ja nende vaheline ala on vähemalt kolm korda nii pikk kui on kolonni diameeter. Lisaks peavad olema kõik taldrikud identselt augustatud. Sel kombel välditakse tagasisegunemist ning viibeaeg reaktoris sõltub gaasi ja vedeliku voolukiirusest. Seesugune meetod sobib suurepäraselt kasutamiseks näiteks pidevates seadmetes gaas-vedelik reaktsioonides. Siinkohal saavutatakse viibeaeg, mis on üsna lähedane ideaalse vooluga segureaktorile. (Cornelius jt, 2016)

Joonisel 9 kujutatud kolonnis C kasutatakse erinevaid täidiseid. Selle tööpõhimõtte tulemusena aeglustub kolonni töö ja väheneb oluliselt tagasisegunemine, kui kasutatakse samasuunalisi gaasi ja vedeliku voolusid nagu võib näha ka jooniselt.



Joonis 10. Erinevate täidistega barbotaažkolonni tüübid (Nascimbeni, 2016)

Joonisel 10 esitatud D tüüpi kolonnis on töö hõlbustamiseks kasutusel ribad, mis aitavad reaktoris suunata mullide voogu ja vähendavad tagasisegunemisprotsessi.

E tüüpi kolonni on lisatud segisti, et tagada võimalikult homogeenne mullide jaotuvus kogu kolonni ulatuses. Segamissüsteemi lisamisega reaktoris suurendatakse tööprotsessis tagasisegunemist eksponentsiaalselt.

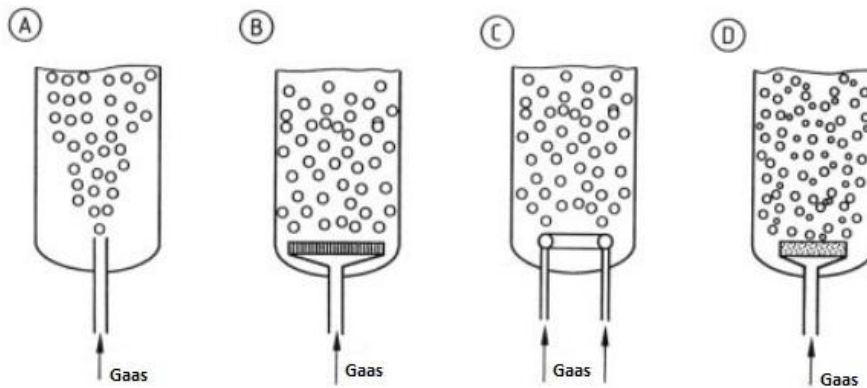
Joonisel 10 on viimasena esitatud F tüüpi reaktor. Kolonnis toimub tööprotsess sarnaselt E tüüpi reaktorile. Erinevus seisneb siinkohal selles, et segunemise tekitamiseks kasutatakse ära juba niigi olemasolevat gravitatsioonijõudu, et suunata mulle retsirkuleerima. (Emilio Nascimbeni, 2016)

3.1.2. Barbotaažreaktorite pihustid

Barbotaažreaktorite töösüsteemi väga tahtsaks osaks on gaaside lisamine süsteemi. Tööprotsessi efektiivsuse seisukohalt on seejuures ülimalt oluline, kuidas ja mille abil seda tehakse. Pihustid on olulised võimalikult väikeste gaasimullide tekitamiseks, et suurendada massiläbikannet.

Järgnevalt vaadeldaksegi, millist tüüpi pihusteid on reaktorites võimalik gaasi jaotamiseks kasutada.

Joonisel 11 on esitatud staatiliste pihustite skeemid. Need on kõige tavalisemad pihustid. Selliste pihustite jaoks ei ole vaja kasutada lisaenergiat.



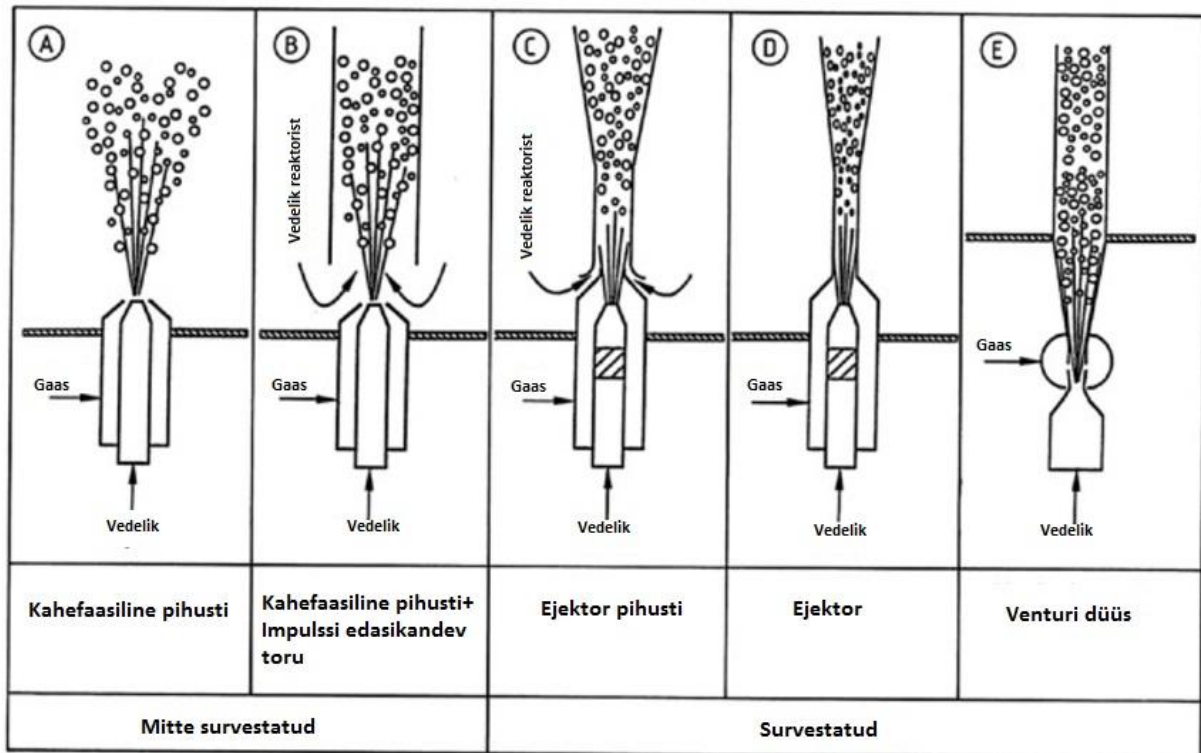
Joonis 11. Staatilised pihustid (Nascimbeni, 2016)

Jooniselt 11 esitatud pihusti A on lihtsa ehitusega, mille puuduseks peetakse asjaolu, et süsteemi mõlemale küljele jäävad surnud tsoonid ja mullide ühtlane jaotus kolonni läbilõikes toimub alles hiljem. Taolist probleemi on võimalik vältida sõelataolise pihusti lisamisega nagu pihustil B ja ka rõngakujulise pihustiga (C). Kui võrrelda pihustite B ja C tööd, siis on näha, et tõhusam mullide jaotuvus saavutatakse pihustiga B.

Joonisel 11 pihustis D juhitakse gaasi läbi poorse materjali. Sellise võttega on võimalik genereerida eriti peeni mulle. Kuna taoline poorne materjal ummistub väga kergelt, siis on oluline, et vesi/vedelik oleks juba eelnevalt piisavalt puhas. Kuna selline süsteem vajab lisakulusi, on see väljaspool laboreid kasutust leidnud harva.

Eespool kirjeldatud pihustite tööpõhimõtte seisukohalt on oluline rõhutada, et kolonni suunatava gaasi rõhk oleks küllaldane selleks, et vältida vedeliku sattumist pihusti avadesse.

Teise pihustite tüübina on laialdaselt kasutuses dünaamilised pihustid. Joonisel 12 on kujutatud dünaamilisi gaasipihusteid, millel kasutatakse parema efekti saavutamiseks tugevat vedeliku voolu.



Joonis 12. Dünaamilised pihustid (Emilio Nascimbeni, 2016)

Joonisel 12 pihustis A pumbatakse nii gaas kui ka vedelik pihustisse. Pihustis B toimuv protsess on samasugune, kuid pihustile on lisatud spetsiaalne toru, et soodustada gaasi ja vedeliku segunemisprotsessi reaktoris veelgi. Esimesel kahel juhul ei toimu gaasi sisse imemist ja välja pihustamist iseeneslikult, vaid pumba abil. Kolmel viimasel juhul aga imeb vedeliku voog gaasi ise kaasa.

Eespool olid vaatluse all barbotaažreaktori erinevad osad ja nende tööpõhimõtted. Millised pihustid ja lisasüsteemid osutuvad vajalikuks, selle tingib läbiviidava protsessi spetsiifika. Näiteks, kui valikuks on osutunud barbotaažreaktor, siis reaktori töö optimeerimisel tuleks silmas pidada järgmisi faktoreid:

- mulli suurus ja selle liikumiskiirus läbi kolonni. Mulli suurust on võimalik iseloomustada ligikaudselt Sauteri valemiga. Lisaks on oluline veel dispersioon nii vedel- kui ka gaasifaasis.
- Üheks olulisemaks teguriks on gaasi ja vedeliku kokkupuutepind, mis määrab ära soovitud aparatuuri suuruse valiku.
- Väga oluliseks teguriks on ka massiläbikanne, mis mõjutab oluliselt protsessi kiirust.

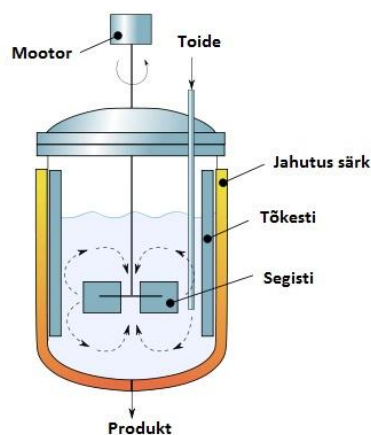
- Tegur, mida kutsutakse gaasi viivituseks (ingl k *gas holdup*), mõjutab nii gaasi viibeaega süsteemis kui ka massiläbikandetegurit. Antud tegur on gaasi faasi ja kogu segu (vedelfaasi ja gaasi faasi) jagatis (Nascimbeni, 2016):

$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_G + V_L} \quad (23)$$

Tänapäeval on loodud nende tegurite koostoimel ja lisaelementide toime - näiteks mullide purunemine - arvesse võtmisel arvutiprogramme, mis on võimelised simuleerima erinevaid olukordi ja aitavad seeläbi disainida soovitud reaktorit. (Ansys, 2016)

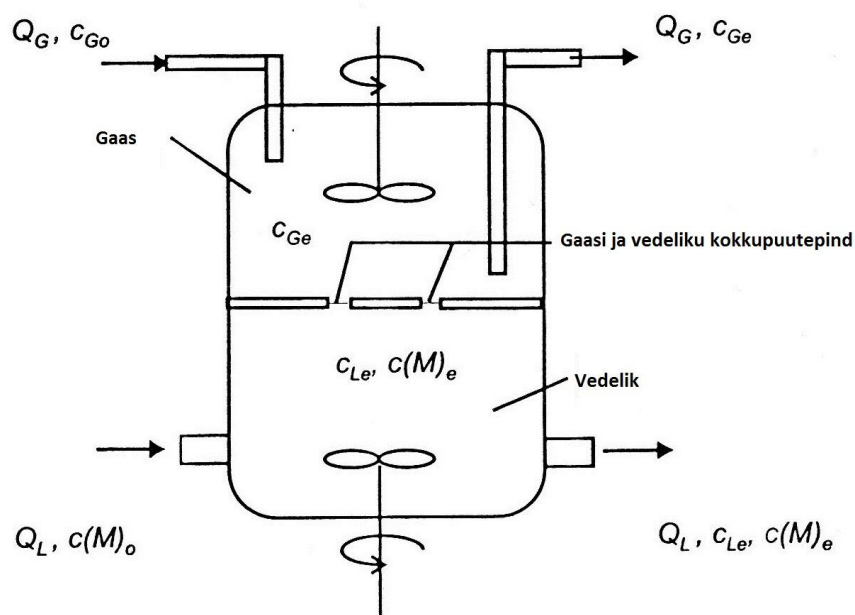
3.2. Segureaktorid

Segureaktor (ingl k *stirred tank reactor*) või siis pidev segureaktor on üks kõige lihtsamini modelleeritavaid ja kasutatavaid reaktoreid. Lihtsustatult on see ainult suur anum, millele on lisatud segisti parema segunemise tagamiseks. Antud reaktorile on võimalik väga kergesti lisada jahutus- või soojendussärk, mille abil on segu temperatuuri suhteliselt lihtne reguleerida. Tavaliselt on vaja taolisse reaktorisse lisada ka vastavaid tõkesteid, et ära hoida segu ringlemist ja suurendada turbulentset segunemist. Segunemise parandamiseks on võimalik muuta ka segisti otsikuid ja töökiirust. Tänu eelnevatele võimalustele segunemise ja temperatuuri reguleerimise osas, on antud reaktor eriti sobilik labori katsete sooritamiseks. (Gottschalk jt, 2000)



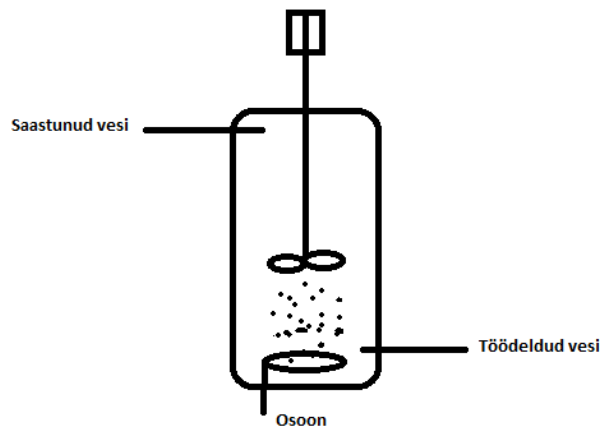
Joonis 13. Pideva segureaktori skeem (Wikipedia, 2016)

Joonisel 13 on esitatud ühte võimalikku pideva segureaktori konfiguratsiooni, millele on lisatud nii jahutussärk kui ka tõkestid parema segunemise tagamiseks. Osoonimisel pideva segunemise reaktoris on kaks põhilist võimalust. Esmalt on võimalik osoon juhtida pihustitega kolonni põhja sarnaselt mulle pihustavale reaktorile. Enamjaolt on kasutusel rõngasse keeratud toru kujuline pihusti nagu oli näha peatükis 3.1.2 Jooniselt 11 (pihusti C). Teiseks on võimalik kasutada niinimetatud mitte otsest osoonimist. Sel juhul on reaktorile lisatud veel üks segisti gaasifaasi jaoks ja toimub osooni absorptsioon ainult kahe faasi piirpinnal. Absorptsiooni soodustamiseks lisatakse faaside piirpinnale poorseid plaate. Suureks eeliseks barbotaažreaktori ees on oluliselt parem massiläbikanne, mis saavutatakse tänu intensiivsele segamisele.



Joonis 14. Kahe segistiga segureaktor (Gottschalk jt, 2010)

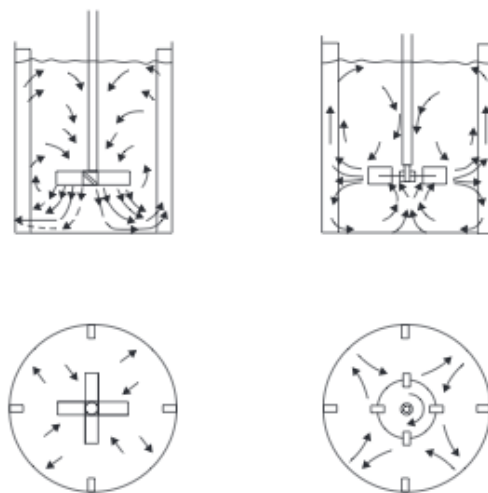
Jooniselt 14 on võimalik jälgida nn mitte otsest osoonimist. Vedeliku osa siseneb kolonni alumisest osast ja väljub samuti alt. Osoon siseneb kolonni ülevalt ja väljub ka ülevalt. Nii vedelfaasil kui ka gaasifaasil on oma segisti, et hoida mõlema faasi kontsentratsioonid ühtlasena. Osooni absorptsioon toimub ainult gaasi ja vedelikku kokkupuute pinnal. Kokkupuute pinna suurust on võimalik muuta poorsete plaatidega. Antud tüüpi seadistusega reaktor on väga suureks abiks reaktsiooni kiiruste määramiseks. Tänu sellele määrataksegi erinevate värvide ja fenoolide reaktsiooni kiirusi osooniga just sellises reaktoris. Suure eelise annab ka eelpool mainitud temperatuuri ja segistite kiiruse ja kuju reguleerimise võimalus.



Joonis 15. Pihustiga segureaktor

Nagu eelnevalt oli nimetatud, on segureaktorile võimalik lisada ka pihusti, mille tulemusena saavutatakse barbotaažreaktoriga sarnane konfiguratsioon (Joonis 15). Erinevuseks seisneb lisatud segistis ja suure tõenäosusega ka tõkestites, mida kasutatakse segunemise parandamiseks. Tänu segunemise paranemisele suureneb oluliselt massiläbikanne. Suurenenud massiläbikanne aga suurendab ka osooni kulu ning vähendab ka vajaminevat viibeaega. Sellest lähtuvalt on vajalik suurem osooni kontsentratsioon gaasifaasis kui barbotaažreaktoril. Vastasel juhul kuluks kõik osoon gaasifaasist ära ja ei saavutataks soovitud puhastustulemust.

Joonisel 16 on esitatud segistite tüübid ja nende vooluskeemid segureaktoris:



Joonis 16. Segisti tekitatud voolud (Cabaniss jt, 2016)

Joonisel 16 on näha kahte võimalikku segistit ja tõkesteid segureaktoris. Antud konfiguratsioonid on kõige enam kasutatavad variandid. Joonisel on näha, et ei teki vee ühtlast pöörlemist ümber segisti. Tõkestid on tavaliselt 1/10 pikkused võrreldes kolonni diameetriga ja asetsevad 1/20 kolonni diameetrist kolonni seinast eemal ning tänu neile tekib ühtlane segunemine läbi reaktori. Lisaks võib näha, et seoses tõkestitega tekib reaktori läbilõikes neli segunemistsooni, kus toimub segu ringlus. (Cabaniss jt, 2016)



Joonis 17. Segisti variandid (Encyclopedia, 2016)

Joonisel 17 on välja toodud kõige tavalisemaid segisti tüüpe. Kui kasutatav segu on piisavalt madala viskoossusega, siis on otstarbekas tarvitada esimest seitselt pildil olevat segistit. Painutatud teradega segistid vähendavad turbulentsset segunemist. Kui soovitakse aga suuremat turbulentsset segunemist, on otstarbekas kasutada sirgete labadega tera, nagu seda on esitatud joonisel neljas, viies ja kuues illustratsioon. Joonisel olevad segistid 8 ja 9 on mõeldud viskoossete vedelike segamiseks. Sobiva segisti välja valimiseks sooritatakse tavaliselt mitme erineva segistiga katseid ja kasutatakse parimat tulemust andnud segistit. (Encyclopedia, 2016)

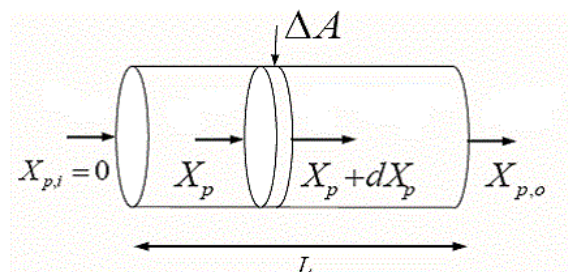
Sarnaselt segistile on soovitatav ka tõkestite paigutus ja suurus katseliselt määrata. Näiteks on sooritatud katse vedelfaasis toimuva naatriumhüdrosiidil hüdrolüüsil etüülatsetaadiga. Kontsentratsioonid olid nii naatriumhüdrosiidil kui ka etüülatsetaadil samad (1M) ja katse toimus rõhul 1 atm. Tõkestitega saadi konversiooniks 48,6% ja ilma tõkestiteta 48,2%. Tööstuslikult suuremahulisel tootmisel annab see väike vahe märgatavaid tulemusi. Tähtsaks, et reaktori mahu suurenedes vähenes tõkestite efektiivsus ja saavutati konversioonid 51,8% tõkestitega ja 53% ilma tõkestiteta. Sellest võib järeldada, et nii

tõkestite kui ka segisti valik on väga oluline ja tuleb eelnevalt katseliselt kindlaks teha, milline variant on antud süsteemile parim. (Mohammed ja Almesfer, 2016)

Segureaktorite suureks eeliseks on nende suhteliselt lihtne töörežiimi ja temperatuuri kontroll. Lisaks on ta kergesti kasutatav kahefaasiliste segude jaoks nagu näiteks osoon ja vesi. Seoses oma lihtsa disainiga on teda kerge valmistada ja ka puhastada. Negatiivseks küljeks selle mudeli puhul on elektrikulu segistile ja võimalik nn surnud tsoonide olemasolu, kus ei toimu reaktsiooni/absorptsiooni. Osoonimisel on antud reaktor vähem kasutusel kui barbotaažreaktor, sest ta töötab aeglasemalt ja nõuab kõrgemaid osooni kontsentratsioone. Lisaks nõuab seesugune reaktor veel täiendavat materjali kulu segistile ja tõkestitele, mis peavad olema osoonikindlad. Kuigi antud tüüpi reaktor pole kasutusel suurtes veepuhastusjaamades, siiski on see aga suureks abiks laborites erinevate kineetiliste parameetrite määramisel.

3.3. Torureaktorid

Torureaktoreid (ingl k *plug-flow reactor PFR*) võib olla väga erinevaid. Torureaktor, nagu nimigi ütleb, võib olla pikk toru, milles toimub antud juhul osoneerimine, aga torureaktoriks võib lugeda ka kandilise kujuga reaktori. Selle reaktori mudelites eeldatakse, et ristlõikes toimub ideaalne segunemine ning kontsentratsioon on konstantne ja liikudes mööda reaktorit edasi, toimub kontsentratsiooni muutus. Seda võib ette kujutada värvi liikumisena läbi reaktori. Sel juhul liiguks värvi kiht ilma laiali valgumata läbi reaktori. (Chapra, 1997) on öelnud, et sisestatud ühendid väljuvad reaktorist samas järjekorras, millega neid sisestati.



Joonis 18. Torureaktor (Mazumder jt, 2016)

Joonisel 18 ongi näha, kuidas ideaalolukorras liigub reaktorisse sisenenud aine ühtlase kihina edasi. Antud reaktor osutub väga kasulikuks kõrge viskoossusega vedelike korral või siis reovee korral, mis barbotaažreaktorites hakkaks osooni läbijuhtimisel vahutama. Viskoosete

mikroskoopilised mullid läbimõõduga 30 kuni 50 μm . Edasi suunatakse tekkinud osooni ja vee segu kokku reoveega. Sellises süsteemis küll ei teki osooni puudujääki, aga vajalikud on jällegi lisakulutused antud absorbeerimisseadmele ja demineraliseeritud veele. (Gottschalk jt, 2010)

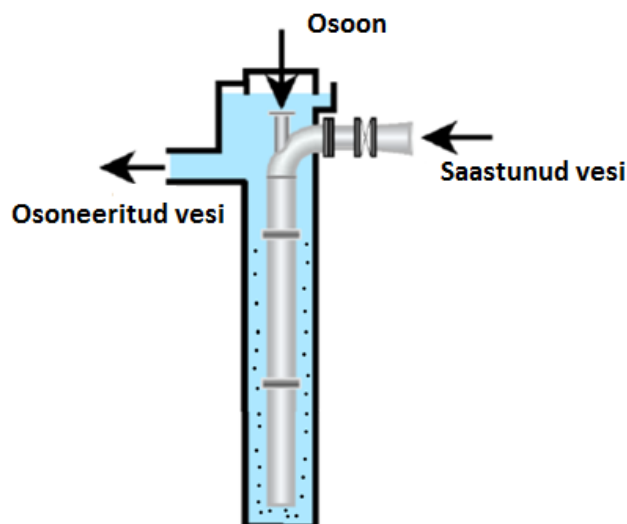


Joonis 19. Absorber (Aquatools, 2016)

Joonisel 19 on näha eelpool kirjeldatud seade gaaside vedelikku absorbeerimise parandamiseks. Antud pildil suunatakse gaas vedelikku keskel asetseva silindri põhjast. Sellise meetodiga on võimalik saavutada peaaegu küllastatud kontsentratsioone.

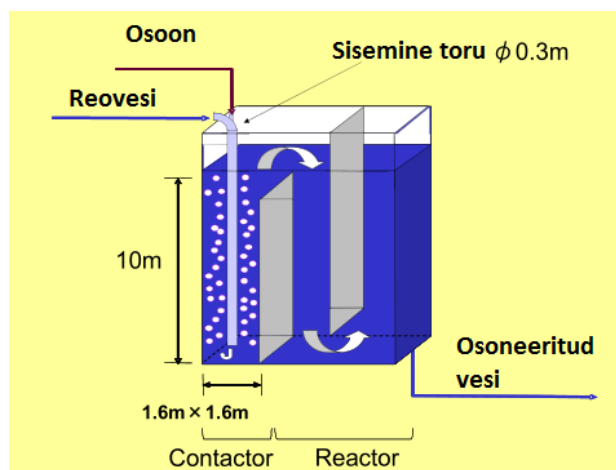
3.4. U-toru reaktor

Tavaliselt on veepuhastusjaamades toimuvad tööprotsessid väga energiakulukad, seoses sellega püütakse leida uusi võimalusi, et vähendada energia tarbimist ja suurendada osooni massiläbikannet. Üheks uuemaks reaktoriks on U-toru reaktor (ingl k *Deep U-tube reactor*), mille saab liigitada ka torureaktorite alla (Joonis 20). Taoline reaktor töötab rõhu all, mistõttu suurenevad küllastuskontsentratsioonid (tasakaalukontsentratsioonid) ja tekib turbulentne segunemine. Turbulentse segunemise kaasabil lagunevad osooni mullikesed veel väiksemateks mullideks ja seeläbi suureneb ka kontaktpindala.



Joonis 20. U-toru reaktor (Bin ja Roustan, 2016)

Joonisel 21 kujutatud U-toru reaktor koosneb kahest torust. Sisemisse torusse juhitakse nii reovesi kui ka osoon. Sisemise toru eesmärgiks on lahustada piisaval hulgal osooni saastunud vette. Välimine suur toru on mõeldud reaktsiooni kambriks, kus toimub suurem osa saasteainete lagunemisest. U-toru reaktorit võib ka kirjeldada barbotaažreaktorina, mille sees on torureaktor. Suureks miinuseks selle reaktoritüübi puhul loetakse suurust, mis võib olla 20 kuni 30 m pikk. Seega suurenevad antud reaktori ehituskulud oluliselt võrreldes eelnevate reaktoritega. Tokyo Waterworks Bureau (Waterprofessionals, 2016) on püüdnud leida sellele probleemile lahendust. Nende katseseadmes oli U-toru reaktor 10 m pikkune, millele oli lisatud veel üks osoonireaktor, et vältida probleeme viibeajaga. Joonisel 21 ongi kirjeldatud katseseade.



Joonis 21. Katseseade (Waterprofessionals, 2016)

Teostatud uuringutes kasutati võrdluseadmena barbotaažkolonni ja uuriti nendes orgaaniliste ainete (UV260 ja THMFP) vähendamise võimalust. Katse viidi läbi kahe aasta jooksul ja tulemustes selgus, et mõlemat tüüpi reaktorid suudavad eraldada 40-60% UV260 ja 20-40% THMFP-d. Erinevus oli viibeajas, mis täiustatud U-toru reaktoril oli ligikaudu 5 minutit ja barbotaažreaktoril 12 minutit. Lisaks tähendati, et 2-metüülisoborneool (2-MIB) lagunes barbotaažreaktoris väga aeglaselt ning täiustatud U-toru reaktoris väga kiiresti. Uuriti ka osooni massiläbikannet erinevate voolukiiruste ja gaas/vedelik vahekordadega. Tähendati, et osooni massiläbikande efektiivsus on igal juhul vähemalt 85%. Taolise meetodiga on võimalik vähendada oluliselt seda tüüpi reaktori pikkust, aga seeläbi suureneb reaktori laius. Bureau of Waterworks (Waterprofessionals, 2016) jõudis järeldusele, et antud meetodit kasutades on võimalik vähendada ehitus- ja ruumikulusid ning viibeaega. Saasteaine lagundamise kohalt on aga nende kahe reaktori efektiivsus peaaegu võrdne.

Kuna U-toru reaktor koosneb põhimõtteliselt kahest erinevast reaktorist, siis on antud reaktori modelleerimine üsna keeruline ja tülikas. 2005. aastal viisid Jaapani teadlased Katsuhiko Muroyama koos oma töörühmaga (Muroyama jt, 2016) läbi uuringu katseseadme modelleerimisvõimaluste kohta. Nad eeldasid, et sisemine toru on ideaalse väljatõrjega torureaktor ja välimist toru kujutasid nad kui järjestikku asetsevaid segureaktoreid. Katsete käigus leiti, et osooni absorptsiooni on võimalik kirjeldada ühe funktsioonina gaas/vedelik suhtest ja saasteainete eraldust on võimalik kirjeldada funktsioonina osooni kontsentratsioonist. Täpsemaid vastuseid U-toru reaktori modelleerimise kohta leiab Katsuhiko Muroyama jt tööst. (Muroyama jt 2016)

3.5. Reaktorite võrdlus

Järgnev Tabel 3 võtab võrdlevalt kokku erinevate reaktorite positiivsed ja negatiivsed küljed.

Tabel 3. Reaktorite võrdlus

	Barbotaažreaktor	Segureaktor	Torureaktor
Positiivsed küljed	<ul style="list-style-type: none"> • Suhteliselt väike vajalik osooni kontsentratsioon • Süsteemi puhastamine on küllaltki lihtne • Kergesti automatiseeritav • Suur tootlikkus • Kerge reguleerida temperatuuri 	<ul style="list-style-type: none"> • Kerge reguleerida temperatuuri • Lihtne puhastada • Süsteemi seiskamine on lihtne • Ühtlane osooni kontsentratsioon läbi reaktori - kontsentratsiooni säilitamine on suhteliselt lihtne • Lihtne kasutada laborites 	<ul style="list-style-type: none"> • Suur reaktsioonikiirus • Väga kõrge konversioon • Kergesti automatiseeritav • Sobib nii heterogeensete kui homogeensete reaktsioonide jaoks • Väga suur tootlikkus
Negatiivsed küljed	<ul style="list-style-type: none"> • Pihustid võivad ummistuda • Pihustite jaoks on vaja kalleid osooni kindlaid materjale • Aeglane massiläbikanne • Vajalikud võred ja täidised mullide ühtlase jaotumise tagamiseks • Väga peente mullide vajalikkus piisava massiläbikande tagamiseks 	<ul style="list-style-type: none"> • Madal reaktsioonikiirus • Madal konversioon • Madal tootlikkus • Lisa energiakulu segistile ning vajalikud lisaseadmed • Vajalik kõrge osoonikontsentratsioon 	<ul style="list-style-type: none"> • Tänu suurtele voolukiirustele on temperatuuri reguleerimine komplitseeritud • Keeruline puhastada • Süsteemi seiskamine võib osutada kulukaks • Probleemid osooni kontsentratsiooni säilitamisega • Reaktor võib olla väga pikk

3.6. Osoonimisreaktorite valik

Reaktori valikul tuleb eelkõige lähtuda osooni absorptsiooni kiirusest ja vedeliku voolu kiirusest reaktoris. Kiire voolu korral võib viibeaeg jääda liialt lühikeseks ja ei saavutata nõuetekohast puhastusastet. Sarnane probleem tekib aeglase absorptsiooni korral, kus süsteemi läbiv vedelik ei absorbeeri piisavas koguses osooni ja seeläbi ei saavutata soovitud puhastusastet. Samas võib esineda ka vastupidine probleem, mil vedelik läbib reaktorit liialt aeglaselt ja kulutatakse tarbetult osooni.

Järgnevalt vaatleme süsteemi, mille käigus toimub aeglane reaktsioon ja massivahetus ei pea seetõttu olema kiire. Antud juhul oleks sobivaks variandiks torureaktor. Kuna torureaktoris on raske säilitada piisavaid osooni kontsentratsioone kogu reaktori ulatuses, siis on antud reaktor just sobilik aeglasemate reaktsioonide jaoks.

Kiirete reaktsioonide tarvis on esmalt vajalik piisav massiläbikanne, et tagada oksüdatsiooni toimumist. Kuna torureaktori kasutamine on siinkohal liialt kulukas, siis olenevalt süsteemi suurusest on odavam kasutada, kas segureaktorit või barbotaažreaktorit. Väiksemate mahtude juures on sobilik segureaktor ning suuremate mahtude juures barbotaažreaktor.

Juhul kui reaktsioon on kiire, aga massiläbikanne on aeglane, on sobilik kasutada segureaktorit. Seeläbi on võimalik viibeaega pikendada ja saavutada soovitud puhastusaste. Samuti saab kasutada barbotaažreaktorit valides sobilikke voolukiiruseid. Võimalik oleks kasutada ka torureaktorit, aga suurtest voolukiirustest tulenevalt on täieliku saasteainete oksüdatsiooni läbiviimine keeruline.

Aeglase reaktsiooni ja kiire absorptsiooni korral oleks samuti sobilikuks variandiks barbotaažreaktor ja segureaktor just tänu kergele viibeaja pikendamise võimalusele. Antud juhul võivad aga vajalikuks osutada erimeetmed osooni kontsentratsiooni suurendamiseks - näiteks elektrolüütilise osoonigeneraatori kasutamine.

3.7. Jääkosooni lagundamine

Eelpool oli kirjeldatud osooni kahjulikke mõjusid nii inimestele kui ka taimedele. Kuna reaktorid ei kasuta kunagi ideaalselt ära kogu süsteemi lisatud osooni, siis tuleb leida võimalus reaktoritest välja jõudnud üleliigse osooni kõrvaldamiseks, et vältida ohtu loodusele. Mingil määral on võimalik osooni retsirkuleerida, aga see nõuab omakorda väga palju energiat ja ei välista täielikult liigse osooni sattumist keskkonda.

Laboritingimustes ja väikestes kogustes on võimalik osooni lagundada keemiliselt. Paraku aga reagentide kõrge hind välistab antud meetodi kasutamise tööstuslikul skaalal. Katsetatud on ka katalüütilisi meetodeid, kuid tänu katalüsaatorite lühikesele elueale ja tundlikkusele lämmastikoksiidi, kloriidide ja sulfiidide suhtes, on osutunud ka katalüütiline meetod liiga kalliks kasutamaks tööstuslikes süsteemides.

Tänapäevastes süsteemides on osutunud ainukeseks soodsaks variandiks osooni termiline lagundamine. Süsteemides, mis toodavad kuni 200 Nm³/h puhastust vajavat õhku, ei kasutata enamjaolt soojust tagastavaid elemente ja osoon lõhustatakse gaasi kuumutamisel 320°C-ni suurte metallplaatide vahel. Ulatuslikemas süsteemides oleks aga energiakulu sel juhul liiga suur ja kasutatakse soojusvahetit, mille abil on võimalik kokku hoida kuni 80 % soojendamisele kuluvast energiast. Soojusvahetis on võimalik osooni sisaldavat gaasi eelsoojendada puhastatud gaasi abil kuni 260°C-ni. Protsessi käigus jahtub puhastatud gaasi kuni 70°C-ni. Peale nimetatud protsessi on gaas piisavalt puhas, et see võiks sattuda loodusesse. (Degrémont, 2007)

3.8. Vahu tekkimine osoonimisel

Kuna osoonimine on kasutusel enamjaolt just reovee töötlemisel, võib esineda sellega seoses mõningaid probleeme vahu tekkimisega. Linnadest tulev reovesi sisaldab suure tõenäosusega erinevaid pindaktiivseid aineid: seepe ja detergente, mis põhjustavad reaktorites suuri probleeme vahutamiseiga. Antud juhul on barbotaažreaktori kasutamine ilma lisaseadmeteta väga tülikas tekkiva vahu tõttu. Vaht võib sattuda seeläbi kõikjale süsteemi ja kahjustada näiteks üleliigse osooni lagundamiseks vajalikke süsteeme. Vahu vähendamiseks lisatakse tavaliselt kolonni tippu pihusti, mis lõhub pidevalt tekkivat vahtu ja väldib seeläbi vahu sattumist süsteemidesse, mis kahjustaksid vahuga kokkupuutel. Antud meetod on osutunud

enamjaolt väga efektiivseks vahu tõrjumisvahendiks. (Ozonation of Municipal Wastewater, 2016).

Vahu vältimiseks oleks võimalik ka kasutada eespool vaadeldud segureaktorit, kus osooni ei suunatud läbi vedeliku. Antud variant on aga väga aeglane. Lisaks oleks võimalik kasutada elektrolüütilisi osooni generaatoreid ja vältida seeläbi gaasi pihustamist pindaktiivseid aineid sisaldavasse vette. Enamjaolt aga ei saa taolist reovett suunata seda tüüpi osoonigeneraatorisse ja sellest tulenevalt tekivad lisakulutused demineraliseeritud veele. Üheks võimaluseks oleks ka kasutada torureaktorit, mis vähendab oluliselt vahu teket.

Kuna osoonimine lõhustab pindaktiivseid aineid, siis väheneb ka segu vahutamine ja suureneb pindaktiivsete ainete lahustuvus vees. Kui vahtu ei ole suudetud eelnevate meetoditega piisavalt kõrvaldada, siis oleks üheks võimaluseks kasutada osoonimist tsüklitena (st osoonitakse vedelikku ja oodatakse vahu taandumist ohutu piirini vaheldumisi) kuni saadakse vahu teke kontrolli alla.

Kuigi osoonimine lagundab pindaktiivseid aineid ja vähendab vahutamist on siiski tähendatud, et tekkinud uued ühendid on tihti isegi ohtlikumad ja toksilisemad kui pindaktiivsed ained ise. (Arteaga jt 2016)

4. Osoonikindlad materjalid

Nagu esimestes peatükkides oli kirjutatud, on osoon väga tugev oksüdant ja reageerib seetõttu peaaegu kõigi tavapäraste ehitusmaterjalidega. Sellest tulenevalt vaatleme, milliseid materjale oleks võimalik kasutada reaktorite, tihendite ja difuursorite valmistamiseks. Kuna reaktorid peavad tihtipeale survet taluma, siis on üheks võimaluseks kasutada roostevaba terast. Kuna aga osoon võib reageerib roostevaba terase sulamitega, siis tuleb valikut tehes olla ettevaatlik. Üheks variandiks on kasutada roostevabaterast-304(17,5–20% Cr; 8–11% Ni ning kuni 0,08% C; 2% Mn; 1% Si; 0,045% P ja 0,03% S). See on küll kõige levinum roostevaba teras, aga ei ole täielikult osooni kindel.

Oluliselt parem variant on kasutada roostevabaterast-316 (16–18% Cr; 10–14% Ni; 0,08% C; 2% Mn; 0,75% Si; 0,045% P; 0,03% S; 0,10% N; 2,0–3,0% Mo) mis on täielikult osoonikindel ka pikaajaliselt. (Makeitfrom 2016)

Väikeste rõhkude ja reaktori mahu juures on võimalik kasutada ka kvartsklaasi. Klaas on küll täielikult osooni kindel, kuid enamjaolt liiga habras, et leida kasutust suuremahulises seadmes. Vähem eelistatud variantideks on ka PVC, pleksiklaas ja mingil määral ka betoon. Antud variandid ei ole aga väga püsivad ja ei sobi pikaajaliseks kasutamiseks.

Roostevabast terasest reaktorites olevad pihustid peavad olema enamjaolt veel vastupidavamast materjalist, kuna nad puutuvad püsivalt kokku otseselt osooni sisaldava gaasiga. Selleks otstarbeks on kasutusel erinevad keraamilised pihustid, mis on väga vastupidavad, või siis polütetrafluoroetüleen ehk Teflon®, mis on peaaegu täielikult inertne aine. Kuigi eelpool mainitud variandid on osoonimisseadmetes väga stabiilsed, on nende puuduseks väga kõrge hind.

Torustike ja ventiilide jaoks on võimalik sarnaselt reaktorile kasutada roostevaba terast, kuid olulisemate lõikude juures on võimalik ka kasutada kalleid ja väga stabiilseid polümeere. Nendeks võib olla eelnevalt mainitud Teflon® või siis PFA ja Kalrez®. Odavamate variantidena on võimalik kasutada PVC, PVDF või PVA. Antud polümeerid ei ole nii stabiilsed ja sobivad seeläbi ainult lühiajaliseks kasutamiseks.

Tihendites kasutatakse igal pool enamjaolt kummi. Osooniga kokkupuutel, aga ei ole kummi kasutamine võimalik ja tuleb leida muid variante. Kuna metallist neid valmistada võimalik ei

ole, siis on vaja kasutada jällegi Teflon® või siis PFA ja Kalrez® kui soovitakse pikaajalist oksüdeerumiskindlust. (Gottschalk jt, 2000)

Kõigile eelnevatele materjalidele lisaks on võimalik valida tänapäeval veel mitmete plastide seast kõige sobivam just soovitud süsteemile. Üheks väga stabiilseks ja ka kuumakindlaks (kuni ~240°C, Teflonist vähem kuuma taluv) materjaliks on PEEK. Seoses oma väga kõrge hinnaga, sarnaselt Teflonile, on see kasutust leidnud just kohtades, kus on vaja kuumakindlust. Kui süsteemis on vaja kasutada torustikus läbipaistvat osa, siis on üheks võimaluseks kasutada polükarbonaati, mis on samuti väga osoonikindel. Kui eelpool mainitud PVC ei olnud väga hea variant osoonimisseadmetes, siis klooritud PVC ehk CPVC sobib juba difuusorite valmistamiseks tänu oma vastupidavusele ja vett tõrjuvatele omadustele. (Gerard, 2016)

Tabelis 4 on esitatud osoonimisseadmetes kasutatavate materjalide võrdlus.

Tabel 4. Materjalide võrdlus tabel (Ozone Applications, 2016)

Materjal	Hinnang (Allikas: Cole Parmer)	Material	Hinnang (Allikas: Cole Parmer)
	[Osoonikontsentratsioon ei ole täpsustatud]		[Osoonikontsentratsioon ei ole täpsustatud]
ABS plastik	B - Hea	Magneesium	D - Halb
Acetal (Delrin®)	C - Rahuldav	Monel	C - Rahuldav
Alumiinium	B - Hea	Looduslik kumm	D - Väga halb
Messing	B - Hea	Neoprene	C - Rahuldav
Pronks	B - Hea	NORYL®	N/A
Buna-N (Nitrile)	D - Väga halb	Nailon	D - Väga halb
Butyl	A - Suurepärane	PEEK	A - Suurepärane
Raud	C - Rahuldav	Polüakrülaat	B - Hea
Chemraz	A - Suurepärane	Polüamiid (PA)	C-D (Ei ole soovitatav)
Vask	B - Hea	Poukarbonaat	A - Suurepärane
CPVC	A - Suurepärane	Polüetüleen	Vees (B-Hea), Ohus (C-Rahuldav)
Durachlor-51	A - Suurepärane	Polüpropüleen	C - Rahuldav
Durlon 9000	A - Suurepärane	Polüsulfid	B - Hea
EPDM	A - Suurepärane kuni 100-deg F	Polüretaan	A - Suurepärane
EPR	A - Suurepärane	PTFE (Teflon®)	A - Suurepärane
Etüleen-Propüleen	A - Suurepärane	PVC	B - Hea
Flexelene	A-Suurepärane	PVDF (Kynar®)	A - Suurepärane
Fluorosilikon	A - Suurepärane	Santoprene	A - Suurepärane
Galvaniseeritud teras	Vees (C - Rahuldav), Ohus (A - Suurepärane)	Silicone	A - Suurepärane
Klaas	A - Suurepärane	Roostevaba teras - 304	B - Hea/Suurepärane
Hastelloy-C®	A - Suurepärane	Roostevaba teras- 316	A - Suurepärane
HDPE	A - Suurepärane	Teras	D - Halb
Hypalon®	C - Rahuldav	Teflon	A - Suurepärane
Hytrel®	C - Rahuldav	Titaan	A - Suurepärane
Inconel	A - Suurepärane	Tygon®	B - Hea
Kalrez	A - Suurepärane kuni 100-deg F	Vamac	A - Suurepärane
Kel-F® (PCTFE)	A - Suurepärane	Viton®	A - Suurepärane
LDPE	B - Hea	Tsink	D - Halb

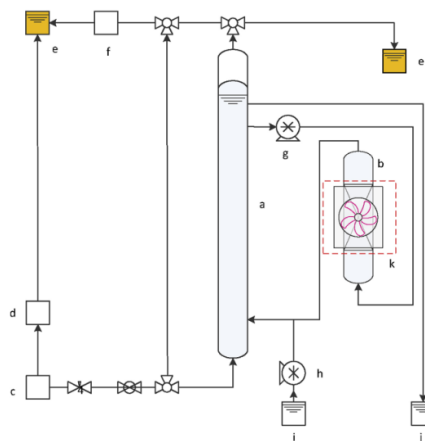
A - Suurepärane - Ei oksüdeeru; **B - Hea** -oksüdeerub vähesel määral; **C - Rahuldav** - Oksüdeerub ning ei ole soovitatav pikaajaliseks kasutamiseks; **D - Väga halb/Halb**- Ei ole sobilik osooniga kokkupuutes olevates seadmetes kasutamiseks.

5. Osoonimise võimalikud rakendused

Käesolevas peatükis on käsitletakse ja analüüsitakse näitena paari kaasaegset osoonimistehnoloogiat.

5.1. Pinnavee ja linna reovee fotokatalüütiline osoneerimine

Reovee puhastamise efektiivsuse tõstmiseks kombineeritakse osoonimist sageli teiste protsessidega. Moreira ja ta kolleegid (Moreira jt , 2016) uurisid põhjalikult, kuidas viia läbi fotokatalüütilist osoneerimist TiO_2 juuresolekul ja milline on selle protsessi efektiivsus. Oma katsetes uurisid nad, kuidas lagundada erinevaid esilekerkivaid mikrosasteaineid (ingl *contaminants of emerging concern, CEC*) ning ka vabaneda inimtekkelistest antibiootikumidele resistentsetest bakterites ja nende geenidest. Katsete käigus selgus, et UV-kiirguse kasutamine antud tingimustes suurendab oluliselt protsessi efektiivsust võrreldes tavalise osoneerimisega või siis katalüütilise osoneerimisega. Katsekäigus vähenesid saastevees olevad mikrosasteained peaaegu alla detekteerimispiiri (0,01 kuni 0,2 ng/l). Tähtendati sedagi, et bakterite kontsentratsioon püsis allpool ohtlikkuse piiri ka kolm päeva hiljem, kui töödeldud vett oli hoiustatud toatemperatuuril mahutis.



Joonis 22. Katseseade (Moreira jt , 2016)

Nende katsetes kasutatud seade (Joonis 22) koosnes kahest kolonnist. Kolonn (a), kuhu pihustati osooni, generaatorist (c) ning TiO_2 kaetud Raschigi rõngastega täidetud kolonnist (b). Antud kolonn oli ka varustatud kahe 10W LED UV-lambiga, mis kiirgasid valgust lainepikkusel 382 nm. Joonisel olevad ülejäänud seadmed on : (e) osooni lõhustaja ; (g ja h) pumbad ning (d ja f) vastavalt voolu kontrollid ja gaasi kontrollseade; (i) saastunud vesi ;(j) töödeldud vesi. (Moreira jt , 2016)

5.2. Ultraheli ja osooni abil jääkmuda töötlemine

Xinba Tian ja kolleegid (Xinba Tian jt, 2016) uurisid reoveetöötusjaamadest tekkiva aktiivmuda jääkide töötlemisvõimalusi. Muda lagundamiseks kasutatav anaeroobne protsess on väga aeglane, seega on püütud pidevalt seda protsessi kiirendada. Protsessi kiirendamiseks on kasutatud näiteks kõrgema temperatuuriga töötlemist või siis alustega töötlemist. Antud süsteemid on olnud aga juba väga pikalt kasutusel ja on hakatud otsima uusi ja efektiivsemaid lahendusi. Xinba ja kolleegid uurisidki, kuidas oleks võimalik antud protsessis ära kasutada ultraheli ja osooni, et muuta mudas leiduvad orgaanilised ained rohkem lahustuvaks ja seeläbi kättesaadavamaks mikroobidele anaeroobses reaktoris. Katses töödeldi madala energiaga ultraheliga (<12 kJ/g TS) vett, millele järgnes osoonimine. Protsessi käigus jälgiti VSS (ingl *k volatile suspended solids*) lahustuvust erinevatel juhtudel. Kui ainult osoonimisega saavutati lahustuvus kuni 21,1%, siis kombineeritud protsessiga oli lahustuvus 41,3%. Antud meetodil eeltöödeldud vee suunamisel anaeroobsesse lagundajasse suurenes anaeroobne lagundamine 34,7% ning metaani tootlikkus suurenes 3,53 kuni 4,54 ml CH₄/ööpäev. Lisaks tähendati, et ainult osooni kasutades tekkisid suure molekulmassiga ühendid (M>500kDa) ning kombineeritud protsessis väikese molekulmassiga ühendid (M<27kDa). Katsete käigus avastati, et ultraheli aitab lõhkuda bioloogilisi flokke ja seeläbi suurendas reaktsiooni osooni ja orgaaniliste jääkide vahel. Tekkinud ühendid olid juba oluliselt paremini lahustuvad, mis omakorda täiustas/kiirendas anaeroobset lagundamist ning suurendas seeläbi metaani tootlikkust. (Xinba Tian jt, 2016)

Võrdluseks võib siinkohal tuua Mischopoulou ja ta kolleegide (Mischopoulou jt, 2016) eksperimenti suurendada metaani tootlikkust ja vähendada KHT-d sarnase katse abil. Siinkohal oli töödeldavaks veeks pagaritöökojast tulev suure suhkrukontsentratsiooniga vesi. Tähendati, et KHT-d on võimalik osoonimise abil vähendada kuni 38% ,kuid vee värvus muutus oluliselt. Kombineeritud tulemus ei olnud rahuldav ja ei suurendanud soovitud metaani tootlikkust. Edasistes katsetes tehti kindlaks, et ilma osoonimiseta on võimalik ultrahelitöötusele järgnevas anaeroobses reaktoris suurendada metaani tootlikkust oluliselt. Kuigi osoonimise abil eraldi saavutati märgatav KHT langus, siis selgus, et ultraheli ja anaeroobse lagundaja koostoimel suudeti kõrvaldada 70% KHT-st ja lisaks suurendada metaani tootlikkust. (Mischopoulou jt, 2016). Esitatud näidetest on näha, kui erinevalt võivad käituda eri tüüpi reoveed ja et tuleb viia läbi põhjalikke katsetusi enne täies mahus olevate seadmete soetamist.

6. Osoonimisseadmete tootjad

Osoonimisseadmeid on müügis väga erinevaid, nii väiksemamahulisi kodukasutajale mõeldud seadmeid kui ka tööstuslikuks kasutuseks vajalikke süsteeme. Kui kodukasutajale vajalikus suuruses seadmeid on võimalik tellida populaarsematest internetipoodidest nagu ebay, Alibaba ja Amazon, siis suuremate seadmete müügiga antud poed aga ei tegele. Sellest tulenevalt uurisin võimalusi suuremahuliste seadmete soetamiseks.

Kuna osoonigeneraatoreid ja kontaktseadmeid ei toodeta ainult vee puhastamiseks, siis tuleb valikut tehes täpselt teada, mille jaoks antud seadet on vaja ja milliste parameetritega peaks soovitud seade olema. Järgnevalt vaatleme mõningaid võimalikke pakkujaid:

Ozone Solutions (<http://www.ozonesolutions.com/>)

Eeltoodud internetipoest on võimalik soetada nii uusi kui ka kasutatud osoneerimissüsteeme. Suuremalt jaolt koosnevad nende tooted juba kõigist vajalikest seadmetest ja on väga laia voluhulga (st tootlikkuse) valikuga. Lisaks tegelevad nad osoonigeneraatorite müügiga. Antud poest on võimalik leida ka väiksemamahulisi koduses majapidamises kasutatavaid seadmeid.

Absolute Ozone (<http://www.absoluteozone.com/>)

Absolute Ozone on keskendunud rohkem osoonigeneraatorite müügile. Valikus on nii kodukasutajale vajalikke seadmeid kui ka tööstuslikke seadmeid. Müügil on ka õhuhapniku puhastamiseks ja kontsentreerimiseks mõeldud seadmeid.

Primozone (<http://www.primozone.com/>)

Primozone valik on üsna sarnane Ozone Solutions valikule, aga lisaks valmissüsteemidele ja generaatoritele pakuvad nad ka lisaseadmeid nagu osooni lagundajad, jahutid, õhukuivatid ja tagasivoolu kaitsed.

Longevity (<http://www.ozonegenerator.com/>)

Nimetatud pakkuja tegeleb ainult osoonigeneraatorite ja õhu eelötlusseadmete müügiga. Valikus on väiksemamahulised seadmed kodukasutuseks, ettevõtetele ja laboritesse.

Kokkuvõte

Käesoleva magistritöö eesmärgiks on koostada kirjandusülevaade vee osoonimisel kasutatavatest osoonigeneraatoritest ja –reaktoritest ja nende juurde kuuluvatest lisaseadmetest ning analüüsida nende tööpõhimõtet ja esitada seadmete valiku põhimõtted.

Töö esimeses osas käsitleti osooni füüsikalisi ja keemilisi omadusi ning ka osooni erinevaid kasutusvaldkondi. Kirjandusest selgus, et osoon on kasutusel lisaks veetöötlusele väga laialdaselt.

Töö põhiosas keskendusin just erinevatele seadmetele, mida on vaja nii osoonimiseks, osooni tootmiseks kui ka jääkosooni lagundamiseks. Esmalt vaatlesin eri tüüpi generaatoreid, mida on võimalik osooni tootmiseks kasutada. Seejuures peatusin ka generaatoritesse siseneva toitegaasi eeltöötlusmeetoditel. Kuigi osooni genereerimiseks oli mitmeid võimalusi, siis kahjuks ei ole enamused kasutatavad suuremas plaanis tänu ebapiisavale efektiivsusele või liialt kõrgele hinnale. Käsitledes erinevaid allikaid jõudsin selgusele, et ainukeseks laialdasemat kasutust leidnud generaatoriks oli korona-lahendusega osoonigeneraator.

Töö põhiosa käsitleb just kontaktseadmeid. Vaatlesin kõiki põhilisi kasutusel olevaid reaktoreid ning nende elemente. Lisaks peatusin ka kombineeritud reaktoritel ning ka mõnel uuemat tüüpi seadmel. Uurimust läbi viies selgus, et reaktoritel on väga laialdaselt lisaelemente ning konfiguratsioone. Sellest tulenevalt tuleb reaktori valiku osas olla väga tähelepanelik. Olulisteks parameetriteks, mida tuleb reaktori valikul silmas pidada, on just oksüdatsioonireaktsiooni kineetika, vedeliku viskoossus, pH-tase, temperatuur ning vahtu tekitavate ainete olemasolu. Kuigi vaatluse all olid väga erinevad reaktorid, selgus võrdluse käigus, et barbotaažreaktor on osoonimisel tänapäeval oma hinna ja efektiivsuse suhtes kõige eelistatum variant. Ehkki vahutava vee osoonimisel kasutatakse enamasti torureaktorit, on siiski leitud lahendusi lisaseadmete näol ka barbotaažreaktorite kasutamiseks, kuna kontsentratsiooni hoidmisest tulenevatest probleemide tõttu on torureaktori kasutamine komplitseeritud.

Reaktorite osas vaatlesin ka jääkosoonist vabanemise võimalusi. Siinkohal võib jällegi mainida, et kuigi variante oli mitu, siis enim kasutust leidnud on jällegi ainult üks - terminine lagundamine.

Kuna osoonimine on väga efektiivne just tänu osooni tugevatele oksüdeerivatele omadustele, siis tekkis küsimus, et kuidas välditakse reaktorite ja kõige selle juurde kuuluva

oksüdeerumist. Sellest tulenevalt vaatlesin ka erinevaid materjale, mida oleks võimalik kasutada nii reaktorite, difuuserite kui ka segistite valmistamiseks.

Töös jõudsin järeldusele, et seadmete valik on väga lai nii generaatorite, reaktorite kui ka osoonilagundajate osas. Enamasti piirab nende kasutust vähene efektiivsus või liialt kõrge hind. Laialdast kasutus osoonimise valdkonnas on leidnud põhiliselt vaid barbotaažreaktor, mille jaoks vajalik osoon genereeritakse koroonalahenduse abil ning jääkosoon lõhustatakse termiliselt.

Ozonation equipment

Summary

Modern times researches have demonstrated that the water surrounding us can be contaminated by several different chemicals and bacteria. As the population is growing steadily it is more and more difficult to purify sufficient quantities of water for consumption. Scientists have developed several specific methods for water purification to overcome that problem and one of the most efficient ones is ozonation.

At first physical and chemical properties of ozone are observed and described in this work. There is also a brief overview of different possible uses for ozone. The main part of this work describes different types of ozone generators, reactors and equipment needed for leftover ozone destruction.

In ozone generation chapter it is explained how different ozone generators work and how efficient they are. It is briefly described how supply gas is pre-treated before entering the ozone generator. Although there is a wide variety of ozone generators, most of them are too ineffective or expensive. Gathering information from different sources I came to conclusion that only Corona discharge method is widely used in large scale water treatment plants.

Large part of my work observes, describes and compares different types of reactors used for ozonation. All main types of reactors and their additional elements are observed. Some combined reactors and newer equipment are also observed. Since there is a huge variety of special elements and configurations for different type reactors it is really hard to choose the best reactor for the job. Most important parameters that help with this decision are viscosity, pH, temperature and foaming properties. Although several reactor types were observed, again if we compare the price and efficiency only bubble column reactor is preferred for ozonation. Plug-flow reactor is mostly used for foaming waste water but since there is a problem with maintaining ozone concentrations through reactor, scientists have developed special diffusers and screens to reduce foaming in bubble column reactor. In this part of the study different types of devices used for leftover ozone destruction are also observed. There are also several ozone destructors but only thermal one is used because of cost and efficiency problems.

In the end I came to conclusion that although there are several different generators, reactors and destructors, only bubble column reactor equipped with Corone discharge ozone generator and thermal ozone destructor is used mainly in large scale water ozonation plants.

Kasutatud kirjandus

Ansys, Computational Fluid Dynamics Software, <http://www.ansys.com/Products/Fluids> (07.02.2016)

Atomistry. Chemical Properties of Ozone. - http://oxygen.atomistry.com/chemical_properties_of_ozone.html, (29.02.2016)

Arteaga jt https://www.researchgate.net/publication/257727468_Ozonation_of_Anionic_and_Non-ionic_Surfactants_in_Aqueous_Solutions_Impact_on_Aquatic_Toxicity (21.03.2016)

Aquatools. Absorber (AQUATECTOR® -Mikrofloat®, <http://www.aquatools.ro/produse/microflotation/aquatectorai-mikrofloatai/mId14/cId202/aId678>, (03.03.2016)

Azocleantech. Cold Plasma Ozone Generation Technology for High Ozone Concentration, <http://www.azocleantech.com/article.aspx?ArticleID=494> , (03.02.2016)

Bin ja Roustan ,https://www.researchgate.net/figure/259150625_fig4_Figure-7-Schematic-of-an-ozonation-flotation-unit2-after-Bourbigot-and-Faivre-1986, (04.03.2016)

Cabaniss jt, <https://processdesign.mccormick.northwestern.edu/index.php/Reactors>, (23.02.2016)

Cornelius jt, Bubble column-cascade reactor and method, <https://www.google.com/patents/US3853986>, (07.02.2016)

Encyclopedia. CSTR, <http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/Reactors/CSTR/CSTR.html> (23.02.2016)

Emilio Nascimbeni, <http://tesi.cab.unipd.it/44528/1/Nascimbeniemilio.pdf>, (07.02.2016)

Fierro jt, http://www.airinfonow.org/html/ed_ozone.html ,(29.09.2015)

Corona, <http://fab.cba.mit.edu/classes/961.04/projects/RegXuProj/MasProject.htm>, (03.02.2016)

Gas Encyclopedia, <http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=137> , (29.02.2016)

Gerard, <http://info.craftechind.com/blog/bid/306568/Top-8-Ozone-Safe-Plastics>, (08.03.2016)

Heim and Glas, https://secure.hanscarl.com/media/pdf/2011/02/BrewingScience_heim_0211.pdf , (03.02.2016)

Heartland. How Ozone Is Formed, <http://news.heartland.org/newspaper-article/2006/05/01/how-ozone-formed>, (31.03.2016)

Hatzikioseyan, Remoundaki, Tubular reactor. http://www.metal.ntua.gr/~pkousi/e-learning/bioreactors/page_07.htm, (03.03.2016)

Lenntech. Ozone Applications, <http://www.lenntech.com/systems/ozone/applications/ozone-applications.htm> , (29.09.2015)

Lenntech. History of ozone, <http://www.lenntech.com/library/ozone/history/ozone-history.htm> (03.02.2016)

Mazumder jt <https://cfpub.epa.gov/ncer/abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/6995/report/F>, (03.03.2016)

Makeitfrom. AISI 316. - <http://www.makeitfrom.com/material-properties/AISI-316-1.4401-1.4436-S31600-Stainless-Steel/> (08.03.2016)

Mohammed K. Al Almesfer. -<https://aiche.confex.com/aiche/2015/webprogram/Paper414618.html>, (23.02.2016)

Micromeritics. Chemisorption. - http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Chemisorption_Poster.pdf, (01.03.2016)

Newman, <http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/SH.html> ,(29.09.2015)

Ozone Applications, <http://www.ozoneapplications.com/applications.htm>, (29.09.2015)

Ozone Applications. Corona Discharge vs. UV Ozone, http://www.ozoneapplications.com/info/cd_vs_uv.htm, (03.02.2016)

Ozonesolutions. Ozone Compatible Materials, <http://www.ozonesolutions.com/info/ozone-compatible-materials>, (29.02.2016)

Ozofresh. The ozone timeline - the full history of ozone, <http://ozofresh.co.uk/the-ozone-timeline-the-full-history-of-ozone.html> (04.02.2016)

O3-Technologies. Polymer-Electrolyte-Membrane (PEM), <http://www.o3-technologies.com/pem.asp?sid=408> , (03.02.2016)

Ozonation of Municipal Wastewater, <http://www.watertecengineering.com/TZ000005%20Ozonation%20of%20Municipal%20Wastewater%20Rev%20Mar%2005.pdf>, (21.03.2016)

Rutgers jt. Corona discharge: fundamentals and diagnostics, <http://www.phys.tue.nl/FLTPD/invited/veldhuizen.pdf> , (03.02.2016)

Reiff, <http://wet-tech.com/tech.html> ,(03.02.2016)

Umich, Plug flow reactor, <http://www.umich.edu/~elements/5e/asyLearn/bits/pfrfinal/index.htm>, (03.03.2016)

Watertecengineering. Principles of Ozone Generation, <http://watertecengineering.com/TZ000002%20Principles%20of%20Ozone%20Generation.pdf>, (03.02.2016)

Wikipedia, Continuous stirred-tank reactor, https://en.wikipedia.org/wiki/Continuous_stirred-tank_reactor , (23.02.2016)

Waterprofessionals. Bureau of Waterworks, Tokyo Metropolitan Government contactor https://www.waterprofessionals.metro.tokyo.jp/pdf/hydraulic_character_and_treatment_performance_of_improved_u-tube_ozone_contactor.pdf, (04.03.2016)

Beltrán, F.J (2004) Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems; Boca Raton, London, New York, Washington D.C; Lewis Publishers.

Degrémont, O (2007); Water Treatment Handbook, Volume 2; France, Lavoisier

Gottschalk, C, Libra, A, Saupe, A (2000); Ozonation of Water and Waste Water, First Edition; Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH.

Gottschalk, C, Libra, A, Saupe, A(2010); Ozonation of Water and Waste Water, Second Edition; Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Hoigne, J, Bader, H (1983) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water: - Non-dissociating organic compounds, Water Research, 17, 172-183

Langlais, B, Reckhow, D.A, Brink, D.R (1991) Ozone in water Treatment, Lewis Publishers

Muroyama, K, Yamasaki, M, Shimizu, M ,(2005) Modeling and scale-up simulation of U-tube ozone oxidation reactor for treating drinking water- Chemical Engineering Science 60(22) 6360-6370

Mischopoulou, M ,Nadis, P, Kalamaras, S (2015) Effect of ultrasonic and ozonation pretreatment on methane production potential of raw molasses wastewater - Renewable Energy

Metha ,Y.M, George, C.E, Kuo, C.H (1989) Mass Transfer and Selectivity of Omnc Reactions, The Cana- dian Journal of Chemical Engineering 67: 118-126

Moreira, N, Sousa, J.M, Macedo, G (2016) Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO₂ with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity - Water Research 94, 10-22

Roustan, M , von Gutten, U, Laplanche, A (2000), Fundamental and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design, France Toulouse

Soccol, C.R, Pandey, A, Larroch, C (2013); Fermentation Processes Engineering in the Food Industry; Boca Raton, CRC Press.

Xinbo Tian , Chong Wang, Trzcinski, A.P (2015) Interpreting the synergistic effect in combined ultrasonication–ozonation sewage sludge pre-treatment - Chemosphere 140, 63-71