TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
Keemiatehnika instituut
Keemiatehnika õppetool

MASSIVAHETUSE JA REAKTSIOONIKINEETIKA MÕJU VEE OSOONIMISELE

Magistritöö

Helen Juhkama

Juhendaja: Inna Kamenev, Keemiatehnika õppetool, dotsent

Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia õppekava KAKM02/09

2016

Autorideklaratsioon

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.

.....

Helen Juhkama

Sisukord

Sisukord 3
Kasutatud tähised ja lühendid 5
Sissejuhatus 7
1. Vee osoonimise alused 8
1.1. Osooni omadused 8
1.1.1. Osooni füüsikalised ja termodünaamilised omadused 8
1.1.1.1. Osooni lahustuvus vedelikus 9
1.1.2. Osooni keemilised omadused 11
1.1.2.1. Kaudsed reaktsioonid 11
1.1.2.2. Otsesed reaktsioonid 12
1.2. Reaktsioonikineetika 14
1.3. Vee osoonimise rakendused 16
2. Massiläbikanne- ja reaktsioonikineetika osoonimisel 19
2.1. Füüsikaline massiülekanne ühes faasis 19
2.2. Füüsikaline massiläbikanne kahe faasi vahel 20
2.2.1. Mahulise massiläbikandeteguri määramine 24
2.2.1.1. Katseline määramine 24
2.2.1.2. Arvutuslik määramine 25
2.3. Absorptsioon koos samaaegse keemilise reaktsiooniga vees 27
2.3.1. Reaktsioonirežiimid 27
2.3.2. Massiläbikannet ning reaktsioonikineetikat mõjutavad tegurid 31
3. Viimaste aastate uuringud massivahetuse ja reaktsioonikineetika mõjust osoonimisele 34
3.1. Veefaasi ning gaasifaasi kontsentratsiooni ja voolamise kiiruse mõju massivahetusele, reaktsioonikineetikale ja osoonimise efektiivsusele 34
3.2. Kavitatsiooni kombineerimine osoonimisega 40
3.2.1. Kavitatsioon 40
3.2.2. Kavitatsiooni mõju osoonimisele ja massivahetusele 41
3.3. Faasidevahelise piirpinna suuruse mõju massivahetusele ja osoonimisele 42
3.4. pH mõju massivahetusele, reaktsioonikineetikale ja osoonimisele 43
3.5. Temperatuuri mõju massivahetusele, reaktsioonikineetikale ning osoonimise efektiivsusele 45

3.6. Reaktori ehituse (konfiguratsiooni) mõju massivahetusele, reaktsioonikineetikale ja osoonimise efektiivsusele 46
3.6.1. Ejektor-tüüpi reaktor 46
3.6.2. Täiustatud membraanreaktor 47
3.6.3. Vaheplaatidega ostsillatsioonikolonn 49
3.6.4. Rotatsioontäidiskolonn 51
3.7. Järeldused osoonimise massiläbikannet ja reaktsioonikineetikat mõjutavate faktorite toime kohta 53
Kokkuvõte 55
Summary 56
Kasutatud kirjandus 57

Kasutatud tähised ja lühendid

A – massiläbikandepind

C_i – molaarne kontsentratsioon

C_i^* - tasakaalukontsentratsioon

Da – Damköhleri arv

D_i – molekulaarse difusiooni koefitsient

E – kiirendustegur

G – masskulu

Gr – Grashofi arv

Ha – Hatta arv

He – Henry konstant

I – inaktiveerimise aste

K_G – gaasifaasi massiläbikandetegur

KHT – keemiline hapnikutarve

K_L – vedelfaasi massiläbikandetegur

K_La – massiläbikandetegur mahu kohta

M – mineraalained ja orgaanilised ühendid

N_i – aine i hulk, mis kandub ajaühikus läbi piirpinna

P – üldrõhk

Pe – Pécleti arv

Q – mahtkulu

R – mikroorganismid

Ra – Rayleighi arv

Re – Reynoldsi arv

S – lahusti

Sc – Schmidti arv

Sh – Sherwoodi arv

T – temperatuur

TOC – üldine orgaaniline süsinik

V_L – vedelfaasi maht

X_M – molekuli konversiooniaste

a – eripind

f_i – komponendi i fugitiivsus

k – massiülekandetegur, kineetikavõrrandites reaktsiooni kiiruskonstant

k_d – otsese reaktsiooni kiiruskonstant

k_G – gaasifaasi massiülekandetegur

k_{id} – kaudse reaktsiooni kiiruskonstant

k_L –vedelfaasi massiülekandetegur

k_La – massiülekandetegur mahu kohta

r – reaktsioonikiirus

x_i – komponendi i moolosa vedelfaasis

y_i – komponendi i moolosa gaasifaasis

γ_i – lahustunud aine aktiivsuskoefitsient

δ – kelme paksus

ε_G – dispergeeritud gaasi mahuosa

μ –vee dünaamiline viskoossus

ϕ_i – komponendi i fugitiivsuskoefitsient

Sissejuhatus

Üks tänapäeva ühiskonnas oluline küsimus on, kuidas tagada kõigile inimestele puhas vesi. Suurenenud veekasutus on viinud vajaduseni reovett võimalikult efektiivselt puhastada, et juba kasutatud vett oleks võimalik uuesti tarbida. Ühest küljest on tähtis vähendada saasteainete hulka vees ning teisest küljest teha seda energiasäästlikult. Osoonimine on tänapäeval laialdaselt levinud veepuhastusviis, seda tänu osooni tugevatele oksüdeerivatele ja desinfitseerivatele omadustele. Osooni kasutamisel reoveepuhastuses on mitmeid positiivseid efekte nagu näiteks desinfitseerimine, maitse ja lõhna parandamine, värvuse ja orgaanika eemaldamine.

Küll aga on osooni kasutamisel ka piiranguid. Lisaks kallitele seadmetele piirab osooni kasutamist asjaolu, et osooni genereerimine on energiamahukas ja kallis protseduur. Reovee osoonimisel viiakse osoon gaasifaasist vedelfaasi. Selleks, et kasutada genereeritud osooni maksimaalselt reovee puhastamiseks, on vaja saavutada efektiivne osooni massiläbikanne gaasifaasi ja vedelfaasi vahel ning tagada kiire reageerimine.

Magistritöö teema valiku põhjuseks on autori huvi veepuhastusprotsesside vastu ning osoonimise potsentsiaal reoveepuhastuses. Osoonimine on küll laialdaselt kasutatav, kuid massivahetuse ning seeläbi ka reaktsioonikineetika arvestamist osoonimise protsessis on vähe käsitletud.

Antud töö eesmärgiks on anda ülevaade osoonimisest kui kemosorptsiooniprotsessist ning välja selgitada, kuidas reaktsioonikineetikat ja massivahetuset osoonimise protsessi optimeerimisel arvesse võtta. Töös on esitatud kirjandusülevaade uuematest uurimustest ja arengutest osooni massivahetuse ja reaktsioonikineetika valdkonnas. On selgitatud erinevate protsessiparameetrite mõju massivahetusele ja reaktsioonikineetikale. Samuti on käsitletud massivahetuse ja reaktsioonikineetika omavahelist seotust ning mõju osoonimise efektiivsusele.

1. Vee osoonimise alused

Osoon on väga tugev oksüdant ja desinfitseerija. Osoonimise efektiivsus sõltub kahest tegurist:

- osooni lahustuvus vees (gaas-vedelik massiläbikanne),
- orgaanilise aine ja oksüdandi vastastikused keemilised mõjud.

Selleks, et viia osoon kontakti sihtainega vedelfaasis, tuleb esiteks osoon viia vedelfaasi. Edasi võivad osooni ja sihtaine vahel toimuda mitmed keemilised reaktsioonid samaaegselt. (Gottschalk jt, 2010)

Seetõttu tuleb osoonimise protsessi kirjeldamiseks ning rakendamiseks esimese sammuna lahti seletada osooni füüsikalised ja keemilised omadused, eelkõige lahustumise (absorptsiooni) põhimõtted ning reaktsioonimehhanismid.

1.1. Osooni omadused

1.1.1. Osooni füüsikalised ja termodünaamilised omadused

Osoon on hapniku allotroopne vorm keemilise valemiga O_3. Suure tihedusega osoon omab iseloomulikku sinist värvust. (Degremont, 2007)

Osoon on ebastabiilne gaas, mida tuleb toota kasutuskohas. Osooni genereeritakse tavaliselt elektriga kas õhus sisalduvast hapnikust või puhtast gaasilisest hapnikust, kui on vaja suuri osooni kontsentratsioone (Gottschalk jt, 2010).

Tabelis 1 on esitatud osooni füüsikalised ja termodünaamilised omadused normaaltingimustel.

Tabel 1. Osooni füüsikalised ja termodünaamilised omadused (Metcalf & Eddy jt, 2014; Beltrán, 2004; Degremont, 2007)

Omadus	**Väärtus**
Molekulmass	48g/mol
Keemispunkt atmosfäärirõhul	(-111,9 ± 0,3)°C
Külmumispunkt	(-192,5 ± 0,4)°C
Kriitiline temperatuur	(-12,1 ± 0,1)°C
Kriitiline rõhk	55,30 x 10^5 Pa
Osooni tekkeentalpia (25°C, 1,013 x 10^5 Pa)	(34220 ± 240) cal/mol
Suhteline tihedus kuiva õhu suhtes (0 °C, 1,013 x 10^5 Pa)	1,657
Absoluutne tihedus (0 °C, 1,013 x 10^5 Pa)	2,143 kg/m^3
Lahustuvus vees (20°C)	12,07 mg/L

1.1.1.1. Osooni lahustuvus vedelikus

Gaasi lahustuvuseks vedelikus nimetatakse vedelikus lahustunud gaasi kontsentratsiooni tasakaaluolekus normaaltingimustel (0°C ja 1 atm) (Masschelein, 2000). Kui gaasifaas ja vedelfaas on tasakaalus, on vastavalt termodünaamika printsiipidele kõikide komponentide fugitiivsused mõlemas faasis võrdsed:

$$f_i^L{}_{(T,P,x)} = f_i^G{}_{(T,P,y)} \qquad (1)$$

kus $f_i^L{}_{(T,P,x)}$ ja $f_i^G{}_{(T,P,y)}$ on vastavalt komponendi i fugitiivsused vedelfaasis ja gaasifaasis.

Komponendi fugitiivsust gaasifaasis väljendab järgnev võrrand:

$$f_i^G{}_{(T,P,y)} = y_i \cdot P \cdot \phi_i^G{}_{(T,P,y)} \qquad (2)$$

kus y_i on komponendi i moolosa gaasifaasis, P on üldrõhk ning $\phi_i^G{}_{(T,P,y)}$ on fugitiivsuskoefitsient, mis sõltub komponendist i, koostisest, temperatuurist ja rõhust.

Komponendi fugitiivsust gaasifaasis saab kirjeldada erinevatel viisidel sõltuvalt baasolekust. Gaaside jaoks, mis lahustuvad vedelikus, võetakse lahusti baasolekuks tavaliselt puhas ühend süsteemi temperatuuril ja rõhul ning lahustatud aine jaoks lõpmatu lahjendus.

Sellest tulenevalt on vajalik kirjeldada Henry konstanti $He_{i,S}$, mida defineeritakse kui $H_{i,S}$ = lim (f_i/x_i), kui $x_i \rightarrow 0$ ja $x_S \rightarrow 1$.

Lahustunud aine i fugitiivsus lahustis S väljendub järgnevalt:

$$f_i^L{}_{(T,P,x)} = \gamma_i \cdot x_i \cdot H_{i,S} \qquad (3)$$

kus γ_i on lahustunud aine aktiivsuskoefitsient ning x_i on komponendi i moolosa vedelfaasis.

Valem (4) kirjeldab tasakaalu gaasi- ja vedelfaasi vahel lahustunud aine i jaoks.

$$\gamma_i \cdot x_i \cdot H_{i,S} = y_i \cdot P \cdot \phi_i^G{}_{(T,P,y)} \qquad (4)$$

Kui osoon lahustub normaaltingimustel vees, loetakse gaasifaasi ideaalseks, seetõttu on fugitiivsuskoefitsient ϕ_{O3} = 1. Kui vedelfaas koosneb ainult puhtast veest, on osooni aktiivsuskoefitsient γ_{O3} samuti 1. Aktiivsuskoefitsienti väärtus sõltub lahustunud soolade ja mitte-ioonsete ühendite olemasolust lahuses.

Võttes eelnevat arvesse saadakse võrrand:

$$\gamma_{O3} \cdot x_{O3} \cdot H_{O3,L} = y_{O3} \cdot P \qquad (5)$$

kus $\gamma_{O3} \cdot H_{O3,L}$ nimetatakse näivaks Henry konstandiks. (Foussard ja Debellefontaine, 2000)

Lahustuvuse määramine

Osooni lahustuvus on oluline tegur osoonimise kontaktseadmete projekteerimisel. Osooni lahustuvus vees sõltub mitmetest asjaoludest - temperatuur, pH, vee ioontugevus, orgaaniliste ja muude ainete esinemine vees.

Osooni lahustuvust määratakse tavaliselt juhtides osooni sisaldavat gaasi konstantse voona ning praktiliselt konstantse osooni sisenemiskontsentratsiooniga läbi poorse plaadi seisvasse vette poolperioodses kolonnis konstantse temperatuuri ja pH juures.

Lahustuvuse määramine on aga keeruline protsess osooni kõrge reaktiivsuse ning termilise ja katalüütilise lagunemise tõttu. (Munter jt, 2000)

Lagunemist kiirendavad põhiliselt kaks faktorit:

- temperatuuri kasv;
- pH kasv hüdroksüüliioonide esinemise tõttu (Degremont, 2007).

Munter, Kamenev ja Siirde (2000) on oma töös välja toonud, et osooni tasakaalukontsentratsiooni vees, mille pH > 8, saab saavutada suurendades märkimisväärselt osooni massiläbikannet, viies massiläbikande ning osooni lagunemise tasakaalu, sest kõrge

pH juures suureneb osooni lagunemine. Küll aga näitasid nende katsed, et lahustunud osooni tasakaalukontsentratsiooni saavutamine on võimalik ainult lõpmatult väikse osooni lagunemise korral pH<3 juures.

Sellest tulenevalt, et saada korrektsed osooni lahustuvuse väärtused kõrge pH (pH>8) juures, on vajalik kiirendada osooni massiläbikannet vastavalt selle lagunemise kiirusele. (Munter jt, 2000)

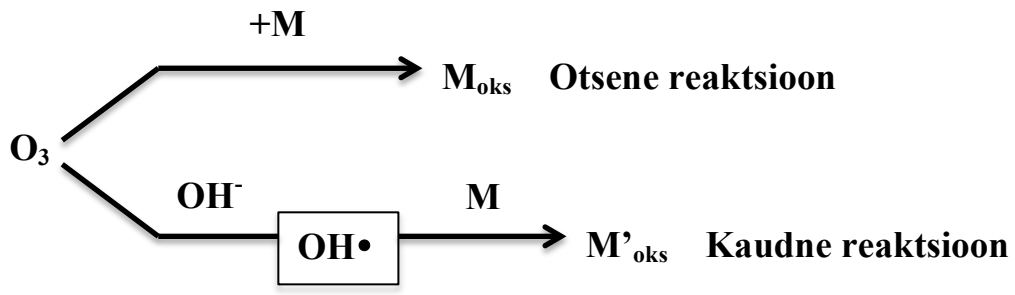
1.1.2. Osooni keemilised omadused

Vesilahustes läbib osoon väga keerulised oksüdatsioonireaktsioonid ja toimub ka osooni iselagunemine.

Nagu on kujutatud ka Joonisel 1, võib osoon saasteainega reageerida kahel erineval viisil:

- otsene reaktsioon lahustunud molekulaarse osooni ja saasteaine vahel,
- kaudne reaktsioon osooni lagunemisel vees tekkivate radikaalsete osakeste (OH•, HO_2•) ja lahustunud saasteainete vahel. (Gunten ja Laplanche, 2000)

Need kaks reaktsioonirada viivad erinevate oksüdatsiooniproduktideni ning nende reaktsioonide kineetika on erinev. (Gottschalk jt, 2010)



Joonis 1. Vee osoonimise mehhanism (modifitseeritud Langlais jt, 1991)

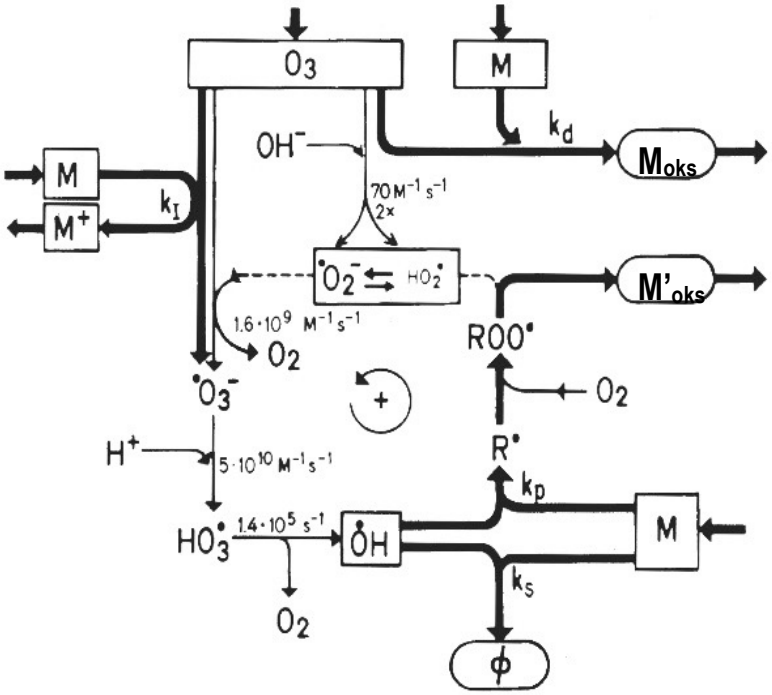
1.1.2.1. Kaudsed reaktsioonid

Kuna osoon on vees ebastabiilne, laguneb ta sekundaarseteks oksüdantideks, põhiliselt OH-radikaalideks. Kaudsetes reaktsioonides toimub radikaalide teke ning edasised reaktsioonid on radikaalide ning teiste ühendite vahelised. Radikaalid on molekulid, millel on paardumata elektron. Enamik radikaale reageerivad koheselt teise molekuliga. (Gottschalk jt, 2010)

Alljärgneval skeemil (Joonis 2) on kujutatud osooni lagunemise kineetika vees. Osooni lagunemine vees on radikaalne ahelprotsess. Joonisel on esitatud ka radikaalset

ahelreaktsiooni mõjutavad lahustunud ained M. Lahustunud ained kas initsieerivad, soodustavad või inhibeerivad radikaalseid reaktsioone.

On eeldatud, et radikaalsetes reaktsioonides koosneb reaktsiooni tee initsieerimisreaktsioonidest, järgnevatest reaktsioonidest ning lõpetamisreaktsioonidest. (Staehelin ja Holgné, 1985)



Joonis 2. Lahustunud osooni reaktsioonid (modifitseeritud Staehelin ja Holgné, 1985)

Mehhanismi esimeses astmes toimub osooni lagunemine, mida kiirendavad initsiaatorid, näiteks OH^-, ja mille käigus moodustuvad sekundaarsed oksüdandid nagu hüdroksüülradikaalid (OH•). Radikaalid reageerivad mitteselektiivselt ja koheselt ($k=10^8$-10^{10} 1/(M·s)) sihtmolekulidega. Näiteks hüdroksüülradikaal saab oma puuduva elektroni tagasi eemaldades sihtmolekuli vesinikult elektroni ning moodustab vee molekuli. Sihtmolekul, kaotades elektroni, muutub ise radikaaliks, mis reageerib edasi, jätkates ahelreaktsiooni. Kui radikaal aga reageerib teise radikaaliga, nii et tekivad elektronide paarid, on ahelreaktsioon lõpetatud. (Gottschalk jt, 2010)

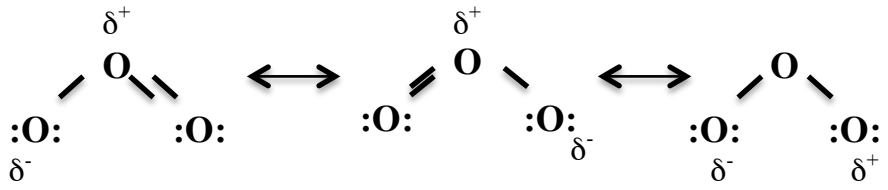
1.1.2.2. Otsesed reaktsioonid

Otsesed reaktsioonid on olulised, kui radikaalsed reaktsioonid on inhibeeritud. Selline olukord võib esineda, kui vesi ei sisalda ahelreaktsioone initsieerivaid ühendeid või sisaldab liiga palju radikaalipüüdureid, mis lõpetavad ahelreaktsioonid kiiresti. Tavaliselt happelistes

tingimustes (pH<4) esinevad põhiliselt otsesed reaktsioonid, üle pH=10 domineerivad kaudsed reaktsioonid. (Gottschalk jt, 2010)

Orgaaniliste ühendite otsene oksüdatsioon osooniga on aeglane selektiivne reaktsioon madala reaktsiooni kiiruskonstandiga (k=1,0-10^6 1/(M·s)) (Gottschalk jt, 2010).

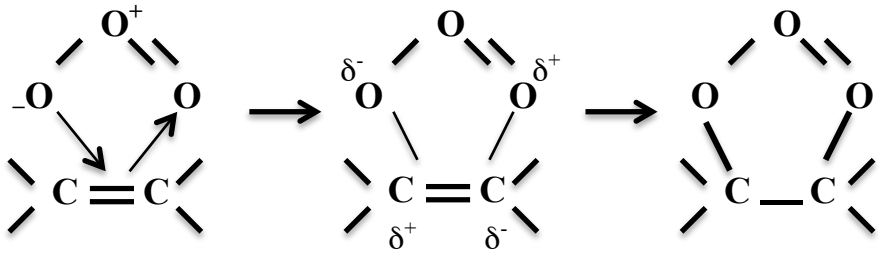
Osooni otsesed reaktsioonid on seotud osooni füüsikalis-keemiliste omadustega (oksüdatsioonipotentsiaal on 2,07 V) ning osooni resonantsstruktuuriga, mis on esitatud Joonisel 3 (Gunten ja Laplanche, 2000).



Joonis 3. Osooni molekuli resonantsstruktuuri vormid (Gunten ja Laplanche, 2000)

Tsükloliitumisreaktsioonid (Criegee mehhanism)

Osooni molekul saab oma dipolaarse struktuuri tõttu reageerida küllastumata sidemega, mille tulemusel side katkeb. Reaktsiooni esimeseks sammuks on esmase osoniidi teke (Joonis 4). Polaarses lahustis nagu vesi kulgeb reaktsioon edasi niinimetatud Criegee mehhanismi kohaselt. Selle mehhanismi järgi toimub esmase osoniidi lagunemisreaktsioon, mille lõpptulemusena tekivad karbonüülühend ja vesinikperoksiid või karboksüülühend. (Gunten ja Laplanche, 2000)



Joonis 4. Esmase osoniidi teke osooni dipolaarsel tsükloliitumisel polariseeritud δ^+-δ^- kaksiksidemele (Gunten ja Laplanche, 2000)

Elektrofiilsed reaktsioonid

Elektrofiilseid reaktsioone kirjeldatakse kui polariseeritud hapniku aatomi elektrofiilset rünnakut molekuli suure elektrontihedusega osadele. Põhilisteks reaktiivseteks ühenditeks on aromaatsed ühendid, mille funktsionaalsed rühmad on elektronide doonoriks (OH-, NH_2- või

teised sarnased funktsionaalsed rühmad). Sellistel aromaatsetel ühenditel on tugev elektrontihedus *orto*- ja *para*-asendites ning reageerivad nendes asendites seetõttu aktiivselt osooniga. Algne osooni reageerimine selliste ühenditega viib *orto*- ja *para*-hüdroksüleeritud kõrvalsaaduste tekkeni. Need ühendid on väga tundlikud edasisele osoonimisele. (Gunten ja Laplanche, 2000; Langlais jt, 1991)

Redoksreaktsioon

Otsene reaktsioon osooni ja orgaanilise ühendi vahel elektronide ülekandumisega on väga haruldane. Üks teadaolev reaktsioon on vesinikperoksiidi aniooni oksüdeerimine (Gunten ja Laplanche, 2000):

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_3^- + HO_2^0 \qquad (6)$$

Hapniku aatomi ülekande reaktsioonid

Reaktsioonid, mille käigus hapniku aatom kandub üle, toimuvad anorgaaniliste ühenditega. Lisatakse hapniku aatom ning vabaneb hapniku molekul (Gunten ja Laplanche, 2000):

$$O_3 + OH^- \rightarrow O_2 + HO_2^- \qquad (7)$$

$$O_3 + NO_2^- \rightarrow O_2 + NO_3^- \qquad (8)$$

$$O_3 + Br^- \rightarrow O_2 + BrO^- \qquad (9)$$

$$O_3 + I^- \rightarrow O_2 + IO^- \qquad (10)$$

$$O_3 + Fe^{2+} \rightarrow O_2 + FeO^{2+} \qquad (11)$$

Nukleofiilne reaktsioon

Nukleofiilne reaktsioon leiab aset lokaalselt molekuli nendes osades, millel on elektronide puudujääk ja sagedamini süsinikel, mis on seotud elektrofiilsete rühmadega. (Langlais jt, 1991).

1.2. Reaktsioonikineetika

Eelnevates peatükkides (peatükk 1.1.2.1 ja 1.1.2.2) kirjeldati osoonimise käigus toimuvate reaktsioonide mehhanisme. Osoonimise protsessis on oluliseks ka reaktsioonide kineetika ehk see, kui kiiresti need reaktsioonid toimuvad. Vaja on teada kineetilisi parameetreid nagu reaktsiooni järk n ning reaktsiooni kiiruskonstant k.

Saab eristada kahte tüüpi osoonimise sihtaineid (Gunten ja Laplanche, 2000):

- mineraalained ja orgaanilised ühendid M, mille puhul osoonimise efekti mõõdetakse molekuli konversiooniastmega X_M

$$X_M = (C_M^0 - C_M)/C_M^0 \quad (12)$$

- mikroorganismid R, mille puhul osoonimise efekti mõõdetakse mikroobide inaktiveerimise astmega I

$$I = \log R_0/R \quad (13)$$

Lahustunud aine M võib vees reageerida erinevate oksüdantidega. Järgnevalt on tehtud eeldus, et oksüdantideks on ainult osoon ja hüdroksüülradikaalid.

Reaktsioon on üldiselt teist järku ning esimest järku sihtaine ning oksüdantide suhtes.

Arvestades, et ühendi M osoonimine hõlmab nii otsest (reaktsiooni kiiruskonstandiga k_d) kui kaudset (reaktsiooni kiiruskonstandiga k_{id}) reaktsiooni, avaldub kineetiline võrrand järgmisel kujul (Gunten ja Laplanche, 2000):

$$r_M = -(k_d C_{O3,L} C_{M,L} + k_{id} C_{OH^\circ,L} C_{M,L}) \quad (14)$$

Ideaaljuhul saab O_3 ja OH kontsentratsioonid vees lugeda ajas konstantseteks. Ainult ühendi M kontsentratsioon muutub ning võrrandit saab lihtsustada, saades pseudo-esimest järku reaktsiooni (Gottschalk, Libra ja Saupe, 2010):

$$r_M = -k' C_{M,L} \quad (15)$$

kus k' on pseudo-esimest järku reaktsiooni kiiruskonstant, mis sõltub otsese ja kaudse oksüdatsiooni kiiruskonstantidest ning osooni ja OH-radikaalide kontsentratsioonist:

$$k' = k_d C_{O3,L} + k_{id} C_{OH^\circ,L} \quad (16)$$

Korrektse kiirusevõrrandi leidmiseks tuleb reaktsiooni järk igale reagendile määrata eksperimentaalselt. Osooni kontsentratsiooni on võimalik lihtsalt mõõta (UV- või kolorimeetrilise meetodiga), kuid OH• kontsentratsiooni määramine on komplitseeritud, sest radikaalid reageerivad kergesti vees sisalduvate lisanditega ning nende kontsentratsioon püsiolekus on väike (Gunten ja Laplanche, 2000).

1.3. Vee osoonimise rakendused

Tänu oma tugevatele oksüdeerivatele omadustele on osoon leidnud laialdaselt kasutust. Osooni rakendatakse näiteks toiduainetööstuses, vee desinfitseerimiseks, pakendite puhastamiseks ja seadmete steriliseerimiseks.

Rääkides veepuhastusest, oli osooni kasutamise esmaseks eesmärgiks desinfitseerimine. Peagi avastati, et osooni kasutamisel on ka teisi positiivseid efekte nagu maitse ja lõhna parandamine ning värvuse eemaldamine. (Gottschalk jt, 2010)

Seega, põhilised osooni kasutuseesmärgid veepuhastuses on järgmised:

- desinfitseerimine;
- viiruste inaktiveerimine;
- lahustunud raua ja/või mangaani oksüdatsioon;
- värvuse eemaldamine;
- maitse eemaldamine;
- lõhna eemaldamine;
- orgaanika (sealhulgas pestitsiidide, detergentide, ja fenoolide) lagundamine;
- tsüaniidide lagundamine;
- hõljuvaine eemaldamine;
- lahustunud orgaanika biolagundatavuse suurendamine (United States Environmental Protection Agency, 1980; Gottschalk jt, 2010; Degremont, 2007).

Osoon on veepuhastuses väga populaarne oksüdant ning osooniga vee puhastamisel on mitmeid eeliseid:

- osoon on efektiivne desinfitseerija;
- osoon on kloorist efektiivsem enamike viiruste, eoste, tsüstide ja ootsüstide deaktiveerimisel;
- osoonil on biotsidaalsed omadused, mida ei mõjuta pH;
- lühem kontaktaeg kui klooril;
- oksüdeerib sulfiide;
- lisab vette lahustunud hapnikku.

Osooni kasutamise üheks suureks eeliseks on see, et ta ei moodusta klooritud kõrvalprodukte. Küll aga moodustub osoonimise käigus muid kõrvalprodukte nagu aldehüüdid, erinevad happed, aldo- ja ketohapped. Seda tingimustel, et vesi ei sisalda bromiidi. Bromiidi esinemisel tekivad broomitud kõrvalproduktid nagu bromoform, broometaanhape, broompikriin,

broomitud atsetonitriilid, tsüanogeenbromiidühendid. Kõrvalproduktid, mis ei ole broomitud, on biolagundatavad ning neid saab lagundada järgneva bioloogilise puhastusega. Broomitud ühendite eemaldamine on keerulisem, seega tuleks bromiidi esinemisel vees eelistada mõnda teist desinfitseerimise viisi. (Metcalf & Eddy jt, 2014)

Osooni kasutamisel on lisaks broomitud kõrvalproduktide tekkele ka teisi puudusi. Osooniga desinfitseerimisel on üheks suureks miinuseks, et osoon on ebastabiilne ja osooniga puhastatud vesi ei oma seetõttu pikaajalist kaitset patogeenide eest nagu näiteks kloor omab (Liu, 2014).

Lisaks on vaja kontaktseadmest väljuvas gaasis sisalduv jääkosoon lagundada, kuna osoon on väga korrosiivne ja toksiline. Osooni kasutamine on kallis ja energiamahukas protsess. (Metcalf & Eddy jt, 2014)

Osooni kasutamist ongi aegade jooksul piiranud eelkõige liialt suur investeering seadmete ostmisel ja osoonigeneraatorite madal eluiga. Kui 1960. aastateks oli Prantsusmaal kasutusse võetud üle 200 osoonimist kasutava joogivee puhastusjaama, siis Ameerika Ühendriikides oli 1980. aastateks vaid 10 veepuhastusjaama, mis kasutasid osooni. (Gottschalk jt, 2010)

Osoonimise kasutamine on suurenenud nii tänu tehnoloogia arengule kui ka õigusaktidest tulenevate nõuete karmistumisega. Kuna halogeenitud kõrvalproduktide lubatud sisaldus vees on piiratud, siis on võetud kasutusele alternatiivseid desinfitseerimise meetodeid. (Gottschalk jt, 2010)

Hinnanguliselt oli 2014. aastal ainuüksi Ameerika Ühendriikides rohkem kui 280 suurt veepuhastusjaama, mis kasutasid osoonimist (Veeb 1).

Osoonimise kasutamine kombineeritult teiste meetoditega

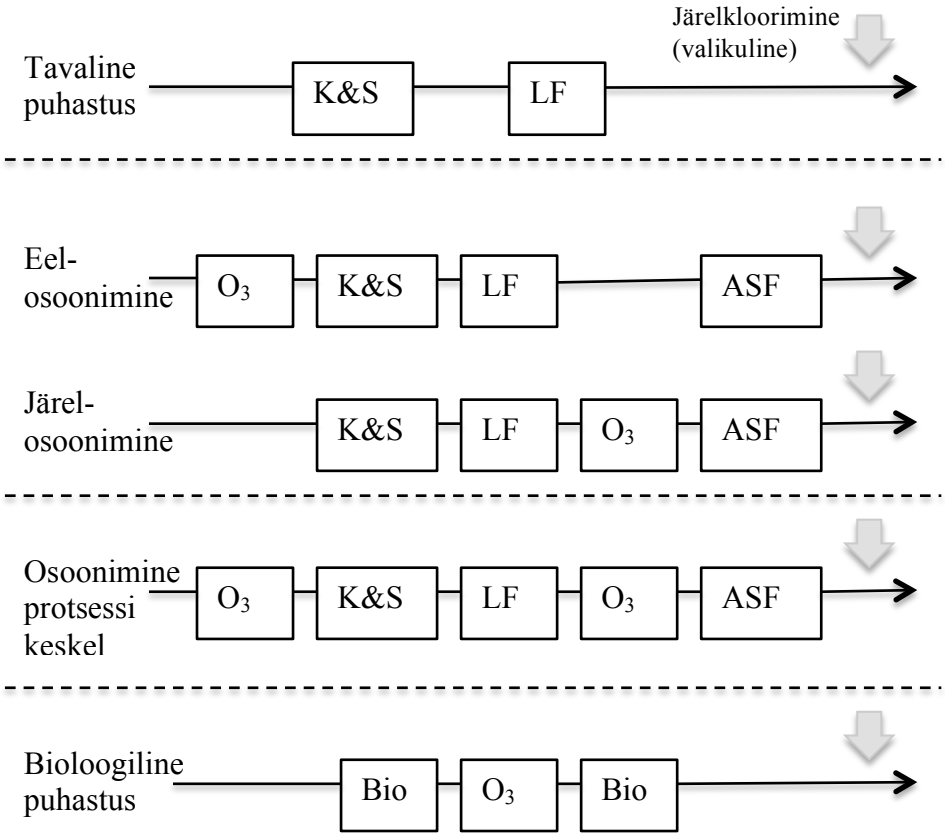
Osoonimist on võimalik kasutada veepuhastuse eri etappides. Suurendamaks osoonimise efektiivsust, tuleb osoonimise protsess tervesse puhastusskeemi võimalikult optimaalselt paigutada (Joonis 5).

Osooni võib kasutada puhastusprotsessi esimestes etappides, nii-öelda eelpuhastusena (eel-osoonimine). Eelpuhastusprotsessis kasutatakse osooni koaguleerivat mõju ning osooni võimet oksüdeerida mangaani ja rauda ning mikrosaasteaineid. Osooni kasutamisega puhastusprotsessi alguses paraneb vee puhastusefekt järgmistes etappides.

Osoonimist saab kasutada ka peamise desinfitseerimise etapina; sel juhul osoonimine paigutatakse puhastusskeemis protsessi keskele või lõpu lähedale. (Gottschalk jt, 2010)

Osoonimist kasutatakse ka pärast füüsikalis-keemilist või bioloogilist puhastust, et eemaldada detergendid, värvus, vähendada puhastatava vee keemilist hapnikutarvet (KHT-d), desinfitseerida, ohjata mikroorganismide levikut ning vähendada jääkmuda teket biopuhastuses.

Lisaks on osooni võimalik kasutada aktiivmuda töötlemisel mudast vee eemaldamise ja muda tihendamise parandamiseks ning lõhna eemaldamiseks. (Marce jt, 2016)



Joonis 5. Võimalikke osoonimise paigutamise viise veepuhastusprotsessi. O_3 – osoonimine, K&S – koagulatsioon ja settimine, LF – liivfiltratsioon, ASF – aktiivsüsifiltratsioon, Bio – biopuhastus (modifitseeritud Gottschalk jt, 2010)

2. Massiläbikanne- ja reaktsioonikineetika osoonimisel

On teada, et osoon on keskkonna temperatuuril ning atmosfäärirõhul gaas. Osoonimine toimub aga vedelfaasis. Sellest tulenevalt on vaja gaasiline osoon viia kontakti veega ning peab toimuma osooni massiläbikanne gaasifaasist vedelfaasi. Tegemist on kemosorptsiooniprotsessiga, kus toimuvad samaaegselt massiläbikanne ja keemilised reaktsioonid vedelfaasis. Efektiivse ja kiire osoonimise eelduseks on seega kiire massivahetus. Järgnevalt on antud ülevaade osooni massivahetusest gaasifaasi ja vee vahel ning analüüsitud massiläbikande ja vedelfaasis toimuvate reaktsioonide vastastikust toimet.

2.1. Füüsikaline massiülekanne ühes faasis

Massiläbikandemudelites (mida käsitletakse täpsemalt peatükis 2.2) eeldatakse tavaliselt, et faasidevahelise piirpinna vahetus läheduses on mõlemas faasis (nii gaasi- kui ka vedelfaasis) laminaarne viskoosne piirkiht (nn fluidumi kelme ehk piirkelme) ning massilevi toimub selles kelmes molekulaarse difusiooni teel. Faasi tuumas toimub massilevi konvektsiooni teel. Selle tõttu eeldatakse ka, et põhiline massiülekandetakistus on fluidumi kelmes (edaspidi kelmes) ning fluidumi tuumas on takistus tühine. (Geankoplis, 2003)

Fick'i difusiooni esimene seadus on aluseks teooriatele, mis kirjeldavad massiülekannet faasidevaheliselt piirpinnalt läbi kelmekihi faasi tuuma (Gottschalk jt, 2010):

$$N = -D_{O3}\frac{dC_{O3}}{dx} \qquad (17)$$

kus D_{O3} – molekulaarse difusiooni koefitsient,

C_{O3} – osooni molaarne kontsentratsioon,

x – asukoht piirpinna suhtes.

On eeldatud, et massiülekanne piirkelmes on statsionaarne, see tähendab, et piirkelmes ei esine massiakumulatsiooni. Samuti eeldatakse, et vedelfaas on suletud süsteem.

Fick'i võrrandi (17) integreerimisel on tavaliselt üheks eelduseks, et massiülekandetegur k kelmes on proportsionaalne molekulaarse difusiooni koefitsiendiga astmes n D^n ning n varieerub 0,5-1 (Gottschalk jt, 2010):

$$k \propto \frac{D^n}{\delta} \qquad (18)$$

kus k – kelme massiülekandetegur,

D – molekulaarse difusiooni koefitsient,

n = 0,5-1,0 sõltuvalt süsteemi turbulentsist,

δ - kelme paksus.

Osooni difusioonikoefitsient puhtas vees temperatuuril 20°C on tavaliselt $D_{O3} = 1{,}74 \cdot 10^{-9}$ m^2/s ning Stokes-Einsteini seadus (19) loetakse kehtivaks temperatuurivahemikes, mida kasutatakse veevarustuse ja keskkonna rakendusalades (Masschelein, 2000).

$$\frac{D_{O3}\mu}{T} = const \qquad (19)$$

kus μ - vee dünaamiline viskoossus,

T – temperatuur, K.

Difusioonikoefitsiendi määramine on oluline, sest kahekelmeteooria kohaselt on osooni massiläbikandetakistus määratud gaasi difusiooniga vedelfaasis. (Masschelein, 2000)

2.2. Füüsikaline massiläbikanne kahe faasi vahel

Osoonimise eelduseks on osooni kandumine gaasifaasist vedelfaasi läbi gaas-vedelik piirpinna (Degremont, 2007). Faasidevahelise massiläbikande kirjeldamiseks kasutatakse mitmeid teoreetilisi mudeleid nagu kahekelmemudel, penetratsioonimudel, kombineeritud mudelid, keerise-elemendi ehk -raku (*eddy cell*) mudelid, turbulentse ehk keeriselise (*eddy*) difusiooni mudelid (Roustan ja Bin, 2000). Tabelis 2 on esitatud mõningad olulisemad massiläbikandemudelid ning avaldised, mida nendes kasutatakse vedelfaasi massiülekandeteguri k_L arvutamiseks.

Tabel 2. Massiläbikandemudelid (Roustan ja Bin, 2000)

Massiläbikande-mudel	**k_L**	**Märkused**
Kahekelme-mudel	$k_L = \frac{D_L}{\delta_L}$	D_L – vedeliku molekulaarne difusioonikoefitsient δ_L – vedelikukelme paksus
Penetratsiooni-mudelid	$\overline{k_L} = 2\sqrt{\frac{D_L}{\pi\theta}}$ (Higbie, 1935)	θ – pinnaelemendi eksponeerimise aeg
	$\overline{k_L} = \sqrt{D_L s}$ (Danckwerts, 1951)	s – pinna uuenemise määr
Kombineeritud mudelid	$\overline{k_L} = \sqrt{D_L s}\coth\sqrt{\frac{s\delta_L}{D_L}}$ (Dobbins, 1964)	
	$\overline{k_L} = \frac{D_L}{\delta_L}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}\left(1 + n^2\pi^2 D_L/(s\delta_L)\right)^{-1}\right]$ (Toor ja Marchello, 1958)	
Keerise elemendi e raku (*eddy cell*) mudelid	$\overline{k_L} = 1{,}46\left(\frac{D_L V}{L}\right)^{\frac{1}{2}}$ (Fortescue ja Pearson, 1964)	$V = \sqrt{u'^2}$ – keskmine kiirus L – keerise pikkus
	$\overline{k_L} = 0{,}4(\varepsilon\nu_L)^{1/4}Sc^{-1/2}$ (Lamont ja Scott, 1970)	ε – energia dissipatsiooni kiirus (J/ kg) ν_L – vedeliku kinemaatiline viskoossus
	$\overline{k_L} = C_1 D_L^{1/2}\left(\frac{\varepsilon}{\nu_L}\right)^{1/4}$, $Re_t \gg 1$ $\overline{k_L} = C_2 F(\alpha)\left(\frac{D_L V}{L}\right)^{\frac{1}{2}}$, Re_t, $mis\ ei\ ole \gg 1$ (Brumfield ja Theofanous, 1976)	$Re_t = \frac{VL}{\nu_L}$ V ja L – turbulentse keerise kiirus ja teekonna pikkus $\alpha = \frac{\sqrt{2}\theta_{expos}V}{L}$ F(α) – graafiliselt esitatav funktsioon
Turbulentse e keeriselise (*eddy*) difusiooni mudelid	$k_L = \frac{n}{\pi}\sin\left(\frac{\pi}{n}\right)a^{\frac{1}{n}}D_L^{1-\frac{1}{n}}$, $n = 2 \Rightarrow k_L = \frac{2}{\pi}a^{1/2}D_L^{1/2}$ (King, 1966)	Pika kontaktajaga asümptoot $D_t = ay^n$ a – tegur, mis arvestab hüdro-dünaamilisi tingimusi
	$k_L = 0{,}32 D_L^{1/2}\rho_L^{1/2}\upsilon_0^{3/2}\sigma_r^{-1/2}$ (Davies, 1972)	$D_t = \upsilon_0 y^2/\lambda$ (Levich, 1962) υ_0 –turbulentsi kiirus λ - piirkihi üleminekutsooni paksus, kus sumbuvad kiiruse ja kontsentratsiooni turbulentsed kõikumised

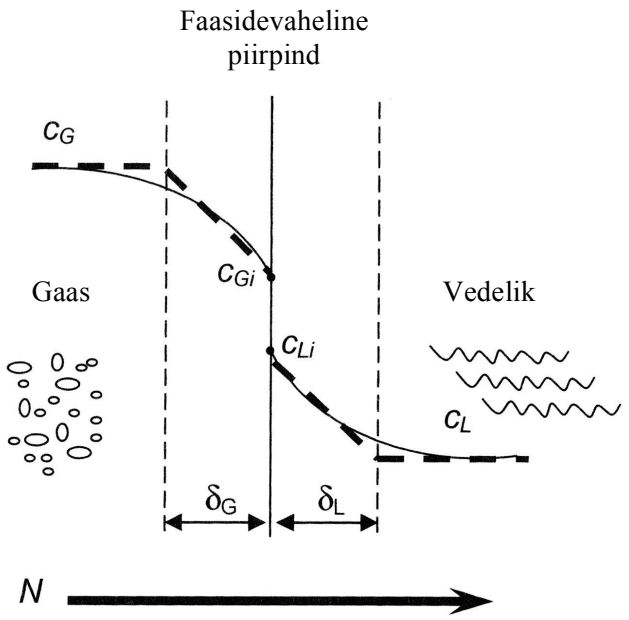
Osooni massiläbikanne gaasifaasist vedelfaasi

Osooni läbikannet gaasifaasist vedelfaasi kirjeldab kõige paremini kahekelmeteooria, millele vastav kontsentratsioonide profiil on esitatud Joonisel 6.

Kahekelmeteooria puhul eeldatakse kahe hüpoteetilise laminaarse kelme eksisteerimist faasidevahelise piirpinna vahetus läheduses. Esiteks peab aine difundeeruma läbi vedeliku pinna, seejärel vedelikus lahustuma ning difundeeruma vedeliku sees.

Läbikande kiirus gaasi ja vedeliku vahel sõltub järgnevast:

- gaasi- ja vedelfaasi füüsikalistest omadustest,
- kontsentratsiooni erinevustest piirkihi eri punktides,
- turbulentsi astmest. (Degremont, 2007)



Joonis 6. Massiläbikanne gaas-vedelik süsteemis kahekelmemudeli järgi (modifitseeritud Gottschalk jt, 2010)

Osooni hulk, mis kandub ajaühikus läbi piirpinna (N_{O3}) statsionaarse ekvimolaarse vastasdifusiooni protsessi käigus, leitakse järgnevate võrranditega:

$$N_{O_3} = k_G A\left(C_{O3,G} - C_{O3,GI}\right) = k_L A\left(C_{O3,LI} - C_{O3,L}\right) \quad (20)$$

$$N_{O_3} = K_G A\left(C_{O3,G} - C^*_{O3,G}\right) = K_L A\left(C^*_{O3,L} - C_{O3,L}\right) \quad (21)$$

kus k_G ja k_L on vastavalt gaasi- ja vedelfaasi massiülekandetegurid, K_G ja K_L on massiläbikandetegurid, A on massiläbikandepind, $C_{O3,G}$ ja $C_{O3,L}$ on osooni kontsentratsioonid vastavalt gaasi- ja vedelfaasis, $C_{O3,GI}$ ja $C_{O3,LI}$ on osooni kontsentratsioonid gaasi- ja

vedelfaasis piirpinnal, $C_{O3,G}^*$ ja $C_{O3,L}^*$ on osooni tasakaalukontsentratsioonid vastavalt gaasi- ja vedelfaasis. (Roustan ja Bin, 2000)

Massiülekandetegurid k_G, k_L ning massiläbikandetegurid K_G, K_L on vastavalt massiülekandetakistuse või -läbikandetakistuse pöördväärtused.

Eeldatakse, et piirpinnal on faasid tasakaalus ja faasidevahelist tasakaalu kirjeldatakse järgneva võrrandiga:

$$C_{O3,GI} = HeC_{O3,LI} \tag{22}$$

kus He on Henry konstant.

Kelmekihi massiülekandetegur ning massiläbikandetegur on omavahel seotud järgmiselt:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{Hek_L} \tag{23}$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{He}{k_G} \tag{24}$$

Osoon on vees vähelahustuv, osooni difusiooni gaasikelmes peetakse tavaliselt palju kiiremaks kui vedelikukelmes. Seetõttu on massiülekanne vedelfaasis limiteerivaks astmeks ning osoon-vesi süsteemis võib teha järgmised lähendused:

$$K_L \cong k_L \tag{25}$$

$$C_{O3,GI} \cong C_{O3,G} \tag{26}$$

$$C_{O3,LI} \cong \frac{C_{O3,G}^*}{He} \tag{27}$$

Võrrandid (23) ja (24) kehtivad, kui läbikandekiirus on lineaarselt seotud liikumapaneva jõuga ning tasakaalusõltuvus on lineaarne. Sellest tulenevalt on mainitud võrrandid sobilikud kahekelmemudeli jaoks ning igal ajahetkel penetratsiooni ja kelme-penetratsiooni mudelite jaoks. Aegkeskmistatud tegurite jaoks, mis saadakse penetratsiooni ja kelme-penetratsiooni mudelitest, ei ole need võrrandid sobilikud, sest tingimused piirpinnal sõltuvad ajast, välja arvatud juhul, kui kogu massiläbikandetakistus on kas vedelfaasis või gaasifaasis. (Roustan ja Bin, 2000)

Valemid (20) ja (21) sisaldavad massiläbikandepinda, mis ei ole tavaliselt teada. Seetõttu on sobilikum kasutada vedelfaasi mahtu V_L ja massiläbikandetegurit mahu kohta K_La, kusjuures a on eripind.

Kasutades massiläbikandetegurit mahu kohta K_La (ehk mahulist massiläbikandetegurit), saab osooni massiläbikandevõrrandi kirjutada järgmisel kujul:

$$N_{O3} = (K_L a)(C^*_{O3,L} - C_{O3,L})V_L \qquad (28)$$

kus V_L on vedelfaasi maht ning a on eripind. (Roustan ja Bin, 2000)

Massiläbikannet kahe faasi vahel mõjutavad mitmed parameetrid, mille saab üldiselt jagada kaheks:

- parameetrid, mis mõjutavad massiläbikande liikumapanevat jõudu;
- parameetrid, mis mõjutavad massiläbikandetegurit.

See aga ei tähenda, et üks parameeter ei või mõlemat faktorit mõjutada. Liikumapanevat jõudu mõjutavateks parameetriteks on näiteks temperatuur ja ioontugevus. Massiläbikannet mõjutavateks parameetriteks on protsessi parameetrid nagu võimsus, reaktori mõõtmed, fiktiivne kiirus, gravitatsioonikonstant ja voolukiirus ning füüsikalised parameetrid nagu kinemaatiline viskoossus, tihedus, pindpinevus, difusioonikoefitsient ja Henry konstant. (Gottschalk jt, 2010) Lisaks eelnevalt mainitule mõjutavad massiläbikannet ka füüsikalise absorptsiooniga samaaegselt toimuvad keemilised reaktsioonid, millest antakse ülevaade peatükis 2.3.

2.2.1. Mahulise massiläbikandeteguri määramine

2.2.1.1. Katseline määramine

Mahulist massiläbikandetegurit K_La määratakse eksperimentaalselt kõige sagedamini poolperioodilises protsessis. Katsed teostatakse tavaliselt kas segajaga reaktoris või barbotaažkolonnis, kus pidev gaasilise osooni voog juhitakse vette ning osooni kontsentratsiooni mõõdetakse pidevalt nii gaasi- kui vedelfaasis. Kogutud katseandmete töötlemisel eeldatakse, et mõlemas faasis toimub täielik segunemine. (Roustan ja Bin, 2000)

Võimalikke mudeleid on mitmeid. Roustan ja Bin (2000) on oma töös välja toonud mudelid, mida kasutatakse absorptsiooni eksperimentaalsete andmete töötlemisel. Mudelid on esitatud alljärgnevas tabelis (Tabel 3).

Tabel 3. Massiläbikandeteguri eksperimentaalsel määramisel kasutatavad mudelid (Roustan ja Bin, 2000)

Mudel	**Märkused**
Konstantse gaasi koostise mudel	$C_{O3,G} = C_{O3,G,sisse}$, vedelfaas hästi segunenud
Ideaalse segunemise mudel	Gaasifaas hästi segunenud, gaasi koostis muutuv
Läbivoolumudel	Väljatõrjerežiim gaasifaasis
Mitmeetapilise segunemise mudel	Gaasi liikumist käsitletakse kui liikumist läbi järjestikuste segunemisrakkude
Aksiaalse dispersiooni mudel	Valdavalt väljatõrjerežiim gaasi- ja/või vedelfaasis mõningase aksiaalse dispersiooniga
Tagasivooluga mitmeetapilise segunemise mudel	Eeldatakse, et gaasifaas koosneb mitmest järjestikusest ideaalse segunemise rakust ning rakkude vahel on vastuvool
Nn kahe mulli mudel (*Two-bubble-class model*)	Võetakse arvesse mullide erinevat suurust heterogeenses režiimis (eeldades kahte mulli suuruse gruppi)

Ei saa üheselt väita, milline mudel kõige paremini massiläbikannet kirjeldab, sest ei olda kindlad difusioonikoefitsiendi väärtuste täpsuses.

K_La väärtust saab määrata ka pideva absorptsiooniprotsessiga, mille käigus määratakse osooni kontsentratsiooni profiilid reaktoris. Saadavate andmete matemaatilisel töötlemisel eeldatakse, et mõlemat faasi saab kirjeldada dispersioonimudeliga (väljatõrjerežiim mõlemas faasis mõningase aksiaalse dispersiooniga). (Roustan ja Bin, 2000)

2.2.1.2. Arvutuslik määramine

K_La väärtust on võimalik ka arvutada. Arvutused saab teostada vedelfaasi massiülekandeteguri k_L ja eripinna a hinnanguliste arvutuste kaudu. Tavaliselt kasutatakse vedelfaasi massiülekandeteguri k_L määramiseks üksikute mullide jaoks leitud korrelatsioone ning eripinna a hindamiseks on vajalik informatsioon mulli Sauteri keskmise läbimõõdu ning dispergeeritud gaasi mahuosa ε_G kohta. (Roustan ja Bin, 2000)

Roustan ja Bin (2000) on oma töös koondanud erinevate autorite poolt välja pakutud korrelatsioonid, mis on esitatud Tabelis 4.

Tabel 4. Massiülekandeteguri k_L korrelatsioonid üksikule mullile (Roustan ja Bin, 2000)

Autorid	**Korrelatsioon**	**Märkused**	**Tähistused**
Boussinesq, 1905	$Sh = 1{,}128\, Re^{1/2} Sc^{1/2}$	$d_b > 2{,}5$ mm	$Sh = k_L d_b / D_L$ $Re_b = d_b u_b \rho_L / \mu_L^2$ $Sc = \nu_L / D_L$ d_b – mulli diameeter u_b – mulli tõusmise kiirus
Frössling, 1938	$Sh = 0{,}6\, Re^{1/2} Sc^{1/3}$		
Calderbank ja Moo-Young, 1961	$Sh = 0{,}42\, Sc^{2/3} Gr^{1/3}$	$d_b < 2{,}5$ mm	$Gr = d_b^3 \rho_L \Delta\rho g / \mu_L^2$
	$Sh = 0{,}31\, Ra^{1/3}$	$d_b > 2{,}5$ mm	$Ra = d_b^3 \Delta\rho g / (\mu_L D_L)$
Calderbank ja Lochiel, 1964	$Sh = 1{,}13 \left(1 - \frac{2{,}90}{Re^{1/2}}\right)^{0{,}072} Pe^{1/2}$	$100 < Re < 400$	$Pe = Re_b Sc$
Hughmark, 1967	$Sh = 2 + 0{,}061 \left[Sc^{0{,}339} Re^{0{,}484} \left(\frac{d_b g^{1/3}}{D_L^{2/3}} \right)^{0{,}072} \right]^{1{,}61}$		g – raskuskiirendus D_L – difusioon vedelfaasis
Levins ja Glastonbury, 1972	$Sh = 2 + 0{,}47 \left(\frac{d_b^{4/3} \varepsilon_{diss}^{1/3}}{\nu_L} \right)^{0{,}072} Sc^{0{,}36}$		ε_{diss} – energia dissipatsioon mahuühiku kohta [W/m^3]
Akita ja Yoshida, 1974	$Sh = 0{,}5\, Sc^{1/3} \left(\frac{g\, d_b^3}{\nu_L^2} \right)^{1/4} \left(\frac{g\, d_b^2 \varrho_L}{\sigma} \right)^{3/8}$	Barbotaažkolonni jaoks	ν_L – vedeliku kinemaatiline viskoossus σ - pindpinevus
Cockx jt, 1995	$k_L = (0{,}1 \pm 0{,}02) U_i^* Sc^{-0{,}5}$	Dispersioonisüsteemi jaoks	U_i^* - impulsi ülekandekiirus
Wesselingh ja Bollen, 1999	$k^{\%} = 4{,}8 \cdot 10^{-3} d_{\%}^{-0{,}132}$ @ $D_{\%} = 0{,}001$	"must" süsteem	$k^{\%}$, $d_{\%}$, $D_{\%}$ - dimensioonita parameetrid
	$k^{\%} = 4{,}0 \cdot 10^{-2} d_{\%}^{-0{,}245}$ @ $D_{\%} = 0{,}001$	"puhas" süsteem	
	$k^{\%} \approx 0{,}4 D_{\%}^{1/2}$	Jäiga kera lähendus	

2.3. Absorptsioon koos samaaegse keemilise reaktsiooniga vees

Samaaegselt füüsikalise absorptsiooniga reageerib osoon mitmete vees olevate orgaaniliste ainetega (orgaanilised ühendid, viirused, bakterid jne) ning on kasulik teada, kas ja kuidas need reaktsioonid suurendavad osooni läbikannet vedelfaasi.

Selleks on vajalik välja selgitada, kui palju osooni kandub vette keemilise reaktsiooni mõjul ning kui palju füüsikalise absorptsiooniga. (Degremont, 2007)

Tegurit, mis näitab, mitu korda massiläbikandetegur kemosorptsioonil on suurem massiläbikandetegurist füüsikalisel absorptsioonil, nimetatakse kiirendusteguriks E. Seega kiirendustegur näitab, kuidas keemiline reaktsioon mõjutab massiläbikandeteguri väärtust. Kiirendusstegur sõltub reaktsioonirežiimist ning sellistest protsessi parameetritest nagu kelme massiülekandetegur, reaktsiooni kiiruskonstandid, difusioonikoefitsient, osooni lahustuvus vedelfaasis (Roustan ja Bin, 2000).

Võttes arvesse kiirendustegurit, muutub osooni massiläbikandevõrrand järgnevaks:

$$N_{O3} = E(K_L a)(C^*_{\mathrm{O3},L} - C_{\mathrm{O3},L})V_L \qquad (29)$$

2.3.1. Reaktsioonirežiimid

Osooni reaktsiooni lahustunud ainega B võib formuleerida kui bimolekulaarset reaktsiooni, kus m on stöhhiomeetriline suhe. Reaktsioon on esimest järku nii osooni kui aine B suhtes.

Sellest tulenevalt avaldub reaktsioon järgnevalt (Roustan ja Bin, 2000):

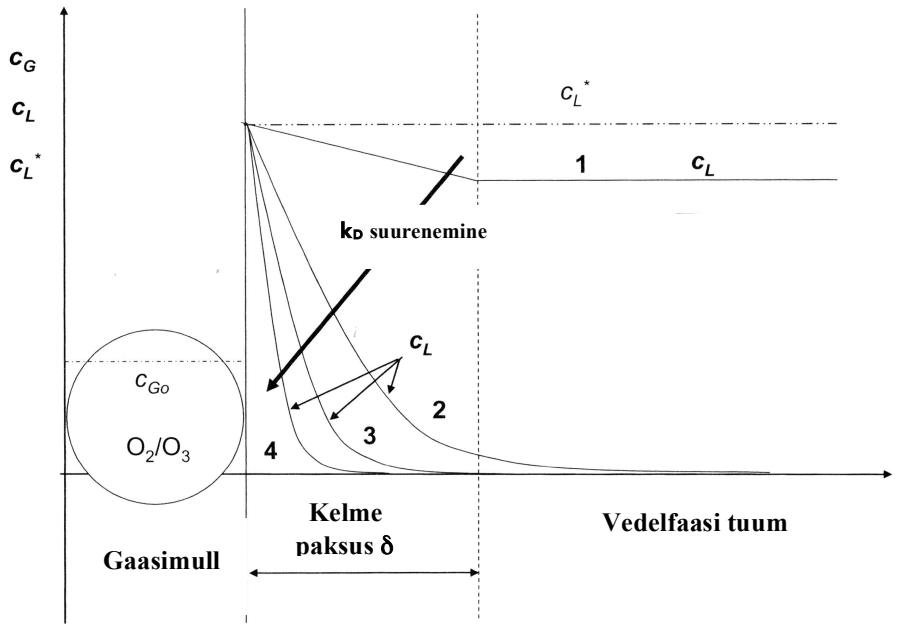
$$O_3 + mB \rightarrow produktid$$

Reaktsiooni kiirusevõrrandid on järgmised:

$$r_{O3} = k_2 C_{\mathrm{O3},L} C_{B,L}$$

$$r_B = mk_2 C_{\mathrm{O3,L}} C_{B,L}$$

Keemiline reaktsioon võib muuta osooni kontsentratsioonigradienti kelmekihis. Muutuse suurus aga sõltub reaktsioonirežiimist. Reaktsioone saab liigitada vastavalt kiirusele väga aeglasteks, aeglasteks/keskmise kiirusega ning kiireteks reaktsioonideks (Joonis 7). (Degremont, 2007)



Joonis 7. Osooni kontsentratsiooniprofiilid kemosorptsiooni erinevates kineetilistes režiimides (modifitseeritud Gottschalk jt, 2010)

Väga aeglased reaktsioonid

Reaktsioonis tarbitakse väga vähe osooni ja vedelik jääb praktiliselt reageerimata osooniga küllastatuks. Reaktsiooni kiirus vedelikus ei sõltu vedelikku ülekantud osooni hulgast. Kelmes ei toimu keemilist reaktsiooni. Vastav osooni kontsentratsiooniprofiil on esitatud joonisel 7 kõveraga 1.

Aeglased/keskmise kiirusega reaktsioonid

Gaasifaasist kantakse vedelfaasi väike kogus osooni. Läbikannet limiteerib vedelfaasis toimuva reaktsiooni kiirus. (Degremont, 2007) Reaktsioon toimub nii kelmes kui vedelfaasi tuumas (Roustan ja Bin, 2000). Jooniselt 7 on näha, et reaktsioonirežiimi muutumisel väga aeglasest kiiremaks (kõver 2), liigub keemilise reaktsiooni tsoon ka kelmekihti ning kontsentratsioonigradient kelmes (C_L) muutub järsemaks.

Kiired/hetkelised reaktsioonid

Kiirete ja ülikiirete ehk hetkeliste reaktsioonide korral on kontsentratsioonigradient veelgi järsem (kõverad 3 ja 4). Kogu osoon reageerib vedelikukelmes ning osooni kontsentratsioon vedelfaasis on tühine. Keemiline reaktsioon kontrollib massivahetust. Selline reaktsioon toimub näiteks, kui vesi sisaldab mangaani- ja rauasoolasid. (Degremont, 2007)

Sõltuvalt orgaanilise aine kontsentratsioonist vees võib üldistusena välja tuua, et pinnavee osoonimisel toimuvad reaktsioonid eelkõige vedelfaasi tuumas, mitte piirpinnal. Põhjavees,

kus reaktsioonidesse on kaasatud mangaani- ja rauasoolad, toimuvad reaktsioonid sageli piirpinnal. Reovee osoonimisel võib esineda mõlemat tüüpi reaktsioone. (Degremont, 2007)

Kineetilise režiimi määramiseks kasutatakse mitmeid dimensioonita arve.

Nendeks on näiteks Damköhleri arv Da

$$Da = k_L a \cdot \tau \qquad (30)$$

ja hetkeline kiirendustegur E_i

$$E_i = 1 + Z \qquad (31)$$

$$Z = \frac{D_B C_{B,L}}{m D_{O3} C^*_{O3,L}} \qquad (32)$$

kus τ – vedeliku hüdrauliline viibeaeg kontaktseadmes,

$C^*_{O3,L}$ – osooni kontsentratsioon vees gaas-vedelik piirpinnal,

$C_{B,L}$ – komponendi B kontsentratsioon, mol/L,

D_{O3} – O_3 difusioonikoefitsient m^2/s,

D_B – komponendi B difusioonikoefitsient m^2/s. (Roustan ja Bin, 2000)

Kõige enam kasutatakse Hatta arvu, mida defineeritakse pöördumatu reaktsiooni korral järgmiselt (Roustan ja Bin, 2000):

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{O3} \cdot k_2 \cdot C_{B,L}}}{k_L} \qquad (33)$$

kus k_2 – kiiruskonstant, L/(mol·s),

k_L – massiülekandetegur vedelikukelmes, m/s.

Tuginedes Hatta arvule, saab reaktsioonirežiimi kohta teha järgnevaid järeldusi (Roustan ja Bin, 2000):

Ha < 0,02

Vedeliku piirkelmes reaktsioone ei toimu, reaktsioonid on väga aeglased ning toimuvad vedelfaasi tuumas. Kiirendustegur on 1. Osooni kontsentratsioon $C_{O3,L}$ avaldub järgmiselt:

$$C_{O3,L} = \frac{C^*_{O3,L}}{(1 + R + 1/Da)} \qquad (34)$$

$$R = \frac{k_2 C_{B,L}}{k_L a} \qquad (35)$$

Vedeliku piirkelme ei avalda takistust ning gaasi absorptsioon määratakse täielikult keemilise kineetika kaudu.

0,02 < Ha < 0,3

Reaktsioon toimub vedeliku põhiosas. Reaktsioon on liiga aeglane, et kiirendada absorptsiooni, seega E=1.

0,3 < Ha < 3

Reaktsioonid toimuvad nii vedeliku tuumas kui vedeliku piirkelmes, E >1.

Ha > 3

Reaktsioonikiirus on väga suur ning reaktsioon toimub täielikult vedeliku piirkelmes. Lahustunud osooni vedelfaasi tuuma ei jõua. Vedelfaasis on osooni kontsentratsioon null, E > 1. Gaasi absorptsiooni väljendab järgmine võrrand:

$$N_{O3} = Ek_L a C^*_{O3,L} V_L \qquad (36)$$

Ha > 3 ja E_i > 2Ha

Teist järku reaktsiooni võib käsitleda kui pseudo-esimest järku reaktsiooni, ühendi B kontsentratsiooni võib lugeda konstantseks, E=Ha. Osooni absorptsiooni väljendab võrrand**:**

$$N_{O3} = Ek_L a C^*_{O3,L} V_L = Ha\, k_L a C^*_{O3,L} V_L = \sqrt{D_{O3} k_2 [B]}\, a C^*_{O3,L} V_L \qquad (37)$$

Antud võrrandis ei ole kelme massiülekandetegurit, kuna massiülekanne kelmes ei oma mõju absorbeerunud osooni hulgale.

Ha > 3 ja Ha > 10E_i

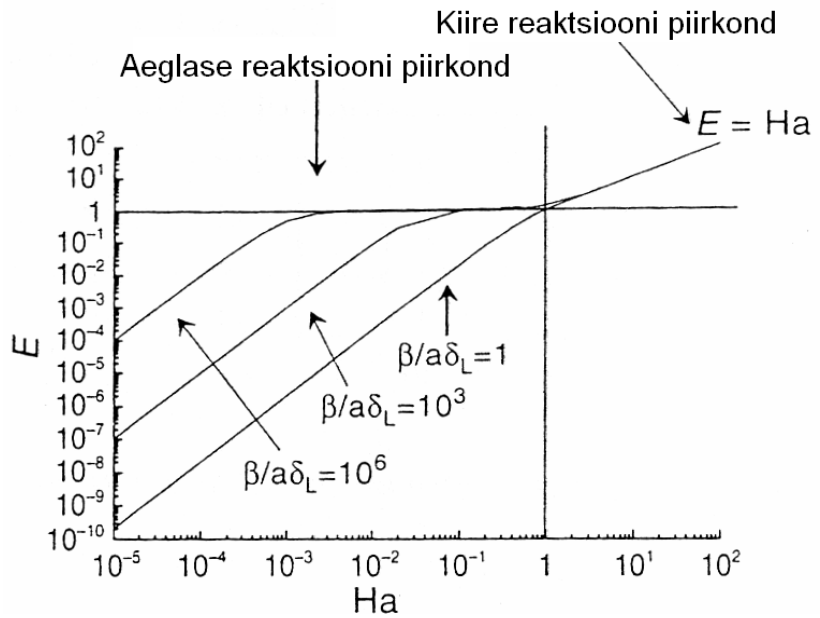
Reaktsiooni võib lugeda hetkeliseks ning E = E_i. Osoon reageerib koheselt ühendiga B ning osooni ja ühendi B kontsentratsioonid on võrdsed nulliga. Protsessi kontrollib täielikult massivahetus. Nendel tingimustel E = E_i = 1 + Z

Ha > 3 (väga suured väärtused)

Reaktsioonitsoon liigub piirpinnale ning jääb sinna, gaasifaasi takistus kontrollib absorptsiooni.

Hatta arvu järgi klassifitseeritud reaktsioonirežiimid on seotud kiirendusteguriga. Teadaolevalt näitab kiirendustegur, kuidas keemiline reaktsioon mõjutab massiläbikandeteguri väärtust. Joonisel 8 on esitatud kiirendusteguri E sõltuvus Hatta arvust erinevates kineetilistes režiimides. Nagu eelnevalt kirjeldatud, on ka jooniselt näha, et kiires reaktsioonipiirkonnas on absorptsioon seotud keemilise reaktsiooniga, kiirendustegur E > 1 ning Hatta arvu kasvades kasvab vastavalt ka kiirendustegur. Aeglases reaktsioonipiirkonnas ei kiirene absorptsioon tänu keemilisele reaktsioonile. Kiirendusteguri väärtus on 1 või alla selle. Aeglases režiimis mõjutab absorptsiooni aga suhe $\beta/a\delta_L$, mis näitab vedeliku kogumahu

(vedeliku põhiosa ja vedelikukelme mahu summa) suhet vedelikukelme mahuga. Jooniselt on näha, et gaasi absorptsiooni kiirus suureneb selle suhte suurenedes, mis tähendab, et vedelikukelme paksuse vähenedes paraneb absorptsioon.



Joonis 8. Kiirendusteguri E sõltuvus Hatta numbrist pöördumatu esimest või pseudo-esimest järku reaktsiooni jaoks (modifitseeritud Beltrán, 2004)

Oluline on välja tuua, et Hatta arv sõltub komponendi B kontsentratsioonist. Perioodilises reaktoris sõltub komponendi B kontsentratsioon ajast. Sellest tulenevalt võivad perioodilises reaktoris läbi viidud katsetes esineda erinevad reaktsioonirežiimid. (Roustan ja Bin, 2000; Munter jt, 2000)

2.3.2. Massiläbikannet ning reaktsioonikineetikat mõjutavad tegurid

Kuna osoonimisel on tegemist kemosorptsiooniprotsessiga, kus toimuvad samaaegselt massivahetus ja keemilised reaktsioonid, siis sellest tulenevalt on efektiivseks osoonimiseks tarvis leida parameetrite optimaalsed väärtused, mis tagaksid nii kiire massivahetuse kui ka reaktsioonikiiruse.

Massiläbikannet on võimalik kiirendada kahel viisil - mõjutades liikumapanevat jõudu või osooni tasakaalukontsentratsiooni. Massivahetus ning reaktsioonikiirus on omavahel aga seotud. Alljärgnevas tabelis (Tabel 5) on esitatud põhilised massivahetust mõjutavad tegurid ja nende otsene mõju ning liikudes tabelis vasakult paremale ka kaudsed mõjud.

Tabel 5. Erinevate tegurite mõju osoonimisprotsessile

Tegur	Otsene mõju	Kaudsed mõjud		
Gaasi kulu	Massivahetus	Reaktsiooni-kiirus		
Vedeliku kulu	Massivahetus	Reaktsiooni-kiirus		
Osooni kontsentratsioon gaasis	Tasakaal ($C^*_{O3,L}$)	Liikumapanev jõud	Massivahetus	Reaktsiooni-kiirus
Osooni kontsentratsioon vedelikus	Reaktsiooni-kiirus	Liikumapanev jõud	Massivahetus	
	Liikumapanev jõud	Massivahetus		
Saasteaine kontsentratsioon	Reaktsiooni-kiirus	Liikumapanev jõud	Massivahetus	
pH	Reaktsiooni-kiirus	Liikumapanev jõud	Massivahetus	
Temperatuur	Tasakaal ($C^*_{O3,L}$)	Liikumapanev jõud	Massivahetus	
	Reaktsiooni-kiirus	Liikumapanev jõud	Massivahetus	

Nii gaasi kui vedeliku kulu mõjutavad otseselt massivahetust. Kui gaasi või vedeliku kiirus suureneb, siis väheneb laminaarse kelme paksus, mille tulemusel suureneb piirkelme massiülekandetegur. Kiirem massivahetus avaldab aga positiivset efekti reaktsioonikiirusele. Tekib olukord, kus vedelfaasis on piisavas koguses osooni, tänu millele saavad ka reaktsioonid kiiremini toimuda.

Ka osooni kontsentratsioon on massivahetuse kiirendamise seisukohast olulise tähtsuega. Osooni kontsentratsioon gaasifaasis mõjutab otseselt osooni tasakaalulist kontsentratsiooni vedelikus $C^*_{O3,L}$. Tulenevalt massiläbikandevõrrandist (21) sõltub tasakaalukontsentratsioonist liikumapanev jõud ja seeläbi ka massiläbikandekiirus. Massiläbikanne omakorda mõjutab reaktsioonikiirust.

Sarnaselt on ka osooni kontsentratsioonil vedelikus mõju liikumapanevale jõule ning seeläbi massiläbikandele. Küll aga mõjutab osooni kontsentratsioon vedelikus otseselt ka

reaktsioonikiirust (seda käsitletakse põhjalikumalt peatükis 1.2). Kiired reaktsioonid omakorda suurendavad liikumapanevat jõudu ja seeläbi paraneb ka massivahetus.

Osoonimise seisukohast on oluline, et osooni kontsentratsioon vedelfaasis ei limiteeriks oksüdatsiooniprotsessi. Asjaolu, et osoonimisel võivad toimuda nii kiired kui aeglased reaktsioonid, muudab osooni massiläbikande optimeerimise väga oluliseks.

Tabelist 5 on näha, et pH mõjutab otseselt reaktsioonikiirust. Kõrgete pH väärtuste (pH>9) juures toimuvad põhiliselt kiired radikaalilised reaktsioonid. Kiire reaktsiooni toimumise eelduseks on aga, et ei tekiks osooni defitsiiti vedelfaasis, mistõttu on vajalik tagada kiire massivahetus. Teisest küljest kui vee pH väärtus on madal (pH<4), toimuvad eelkõige aeglased otsesed reaktsioonid, mistõttu ei oma kiire massivahetus enam nii suurt tähtsust, sest osooni kogus vees on ka aeglasema massivahetuse korral piisav.

Sarnast olukorda võib kohata ka saasteainete kontsentratsiooni osas. Protsessi alguses on saasteainete kontsentratsioon vees kõrge, sellest tulenevalt toimuvad reaktsioonid kiiresti ning vajalik on kõrge osooni kontsentratsioon vedelikus. Seega on vaja tagada kiire massivahetus. Protsessi lõppfaasis on aga saasteainete kontsentratsioon väike, reaktsiooni kontrollib saasteainete kontsentratsioon ning osooni kiire massiläbikanne ei ole enam osoonimise efektiivsemaks muutmiseks oluline.

Keerulisemaks teguriks on temperatuur, millel on otsene mõju gaas-vedelik tasakaalule. Teadaolevalt vähendab temperatuuri tõus osooni lahustuvust vees. See tähendab, et temperatuuri muutus mõjutab esiteks osooni tasakaalulist kontsentratsiooni vees (lahustuvus väheneb), mille kaudu ka liikumapanevat jõudu ja massiläbikannet. Selle põhjal võib öelda, et temperatuuri tõstmine justkui vähendab massiläbikandekiirust. Teistest küljest mõjutab temperatuur ka reaktsioonikineetikat. Temperatuuri tõstmine kiirendab reaktsiooni. Kiire reaktsiooni toimumine aga mõjutab omakorda liikumapanevat jõudu ja seeläbi massivahetust. See viitab jällegi sellele, et temperatuuri tõstmine suurendab massiläbikandekiirust. Summaarne mõju sõltub konkreetsest juhtumist.

Osoonimise protsessi optimeerimisel tuleb seetõttu leida optimaalsed parameetrite väärtused, et tagada kiirete reaktsioonide korral hea lahustuvus ja sobiv massiläbikandekiirus.

3. Viimaste aastate uuringud massivahetuse ja reaktsioonikineetika mõjust osoonimisele

Käesoleva peatüki eesmärk on anda ülevaade viimaste aastate uurimustest ning arengutest osoonimise valdkonnas, mis on seotud massivahetuse ja reaktsioonikineetikaga – massivahetuse ja reaktsioonikineetika mõjuga osoonimisele, sealhulgas ka massivahetust ja reaktsioonikineetikat mõjutavate teguritega.

Arvestades, et osooni loetakse vees halvasti lahustuvaks gaasiks, kuid osoonimise läbiviimiseks on vajalik gaasilise osooni viimine vedelfaasi, kus järgnevate otseste või kaudsete reaktsioonide käigus toimub saasteainete oksüdeerimine, võib öelda, et nii massiläbikandekiirus kui reaktsioonikiirus on osoonimise protsessis määrava tähtsusega.

Sellest tulenevalt on oluline välja selgitada, millised on olulised osoonimise parameetrid ja mis suunas need massivahetust ning reaktsioonikiirust mõjutavad.

3.1. Veefaasi ning gaasifaasi kontsentratsiooni ja voolamise kiiruse mõju massivahetusele, reaktsioonikineetikale ja osoonimise efektiivsusele

Zhao jt (2016) uurisid poolperioodilises reaktoris Thiamethoxami (THIA) osoonimist mõjutavaid faktoreid – THIA algkontsentratsiooni vees ning osooni kontsentratsiooni gaasis. Katse tulemuste analüüsil jõuti järeldusele, et suurendades THIA algkontsentratsiooni paranes massivahetuse kiirus. Kõrgema algkontsentratsiooni juures suureneb THIA ja osooni molaarsuhe, mille tõttu oksüdatsioonireaktsiooni kiirus kasvab. See omakorda vähendab osooni kontsentratsiooni vedeliku tuumas, suurendades sellega osooni massiläbikande liikumapanevat jõudu ning ka lagundatud saasteainete kogust. Siiski, ehkki üldine lagundatud saasteainete kogus kasvas, sest algkontsentratsioon kasvas, vähenes lagundatud saasteainete protsent. Uuriti ka gaasifaasis oleva osooni kontsentratsiooni mõju massiläbikandele ja osoonimisele. Leiti, et kõrgemate osooni kontsentratsioonide juures suureneb saasteainete osoonimise efektiivsus. Kui osooni kontsentratsiooni tõsteti 4,6 kuni 20,1 mg/L, kasvas osoonimise efektiivsus, mida hinnati antud töös UV_{251} absorptsiooni protsentuaalse vähenemise kaudu, 21,9%-lt kuni 64,1%-ni (osoonimise aeg 20 minutit, pH=9). Selgituseks toodi, et tõstes gaasifaasis osooni kontsentratsiooni, suureneb massiläbikande liikumapanev

jõud. Selle tulemusena suureneb osooni kontsentratsioon vedelfaasis, suureneb vabade radikaalide teke ning oksüdatsiooni kiirus. (Zhao jt, 2016)

Samas artiklis **(Zhao jt, 2016)** tõid autorid välja, et kõrged osooni kontsentratsioonid omavad osoonimisele positiivset mõju eelkõige protsessi algetapis, kus saasteaine kontsentratsioon on kõrge. Kui osooni kontsentratsioon vedelfaasis suureneb teatud väärtuseni, mis on ekvivalentne (stöhhiomeetriline) saasteaine kontsentratsiooniga, tekib saasteainete kontsentratsiooni edasisel vähenemisel osooni jääk ning reaktsiooni kiirust kontrollib saasteainete kontsentratsioon, mistõttu osooni kontsentratsiooni kasv omab väga väikest mõju lagundamisele.

Wu jt (2008) uurisid tekstiilivärvi *C.I. Reactive Blue 15* osoonimist eesmärgiga leida massiläbikande sõltuvus värvaine algkontsentratsioonist, kasutatavast osooni doosist (selles töös - osooni massiprotsent konstantses gaasivoos kindlal rõhul) ning temperatuurist. Katsete kestvus oli 30 minutit ning gaasivoog ja rõhk olid katsete käigus muutumatud, vastavalt 0,52 L/min ja 82,73 kPa.

Täheldati, et K_La kasvas lineaarselt nii värvaine kontsentratsiooni, osooni doosi kui temperatuuriga. Sellest lähtuvalt järeldati, et K_La on tugevas sõltuvuses kolmest parameetrist ning autorite poolt kasutatud reaktsioonitingimustel väljendab seda regressioonvõrrand:

$$K_La = -0{,}170 + 2{,}491 \cdot 10^{-2} C_{värv} + 5{,}310 \cdot 10^{-3} D_{O3} + 5{,}866 \cdot 10^{-3} T \qquad (38)$$

kus $C_{värv}$ – värvi algkontsentratsioon,

D_{O3} – osooni doos gaasifaasis,

T – temperatuur.

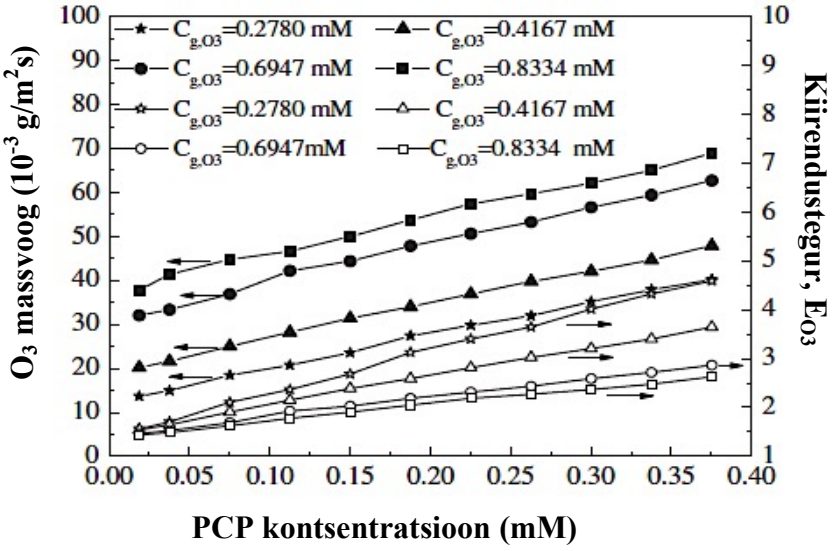
Sarnaselt **Zhao jt (2016)** tulemustele leidsid ka **Wu jt (2008)**, et K_La kasv värvi kontsentratsiooni tõustes oli põhjustud sellest, et reaktsioonis tarbiti rohkem lahustunud osooni ning osooni kontsentratsioon vees vähenes. Seetõttu massiläbikande liikumapanev jõud gaasifaasist vedelfaasi kasvas, tänu millele kasvas ka massiläbikande kiirus. Värvaine kontsentratsiooni tõstmisel aga alanes KHT vähem (osooni doosi 26,1 mg/(L·min) ja temperatuuri 20°C juures tõstes kontsentratsiooni 0,5g/L kuni 3,0 g/L, vähenes KHT vastavalt 81,9% ja 51,7%).

Ka nende katsetes suurendas osooni doosi tõstmine gaasifaasis massiläbikande kiirust. See massiläbikande suurenemine oli otseselt seotud kemosorptsiooniga – keemiline rektsioon kiirendas massiläbikannet. Massiläbikande ja keemilise reaktsiooni kiirenemist kinnitas ka asjaolu, et suurema osooni doosi juures vähenes KHT rohkem (tõstes värvi kontsentratsiooni

1,0 g/L ja T = 20°C juures osooni doosi 16,7 mg/(L·min) kuni 69,7 mg/(L·min), muutus KHT vähenemine 72,4%-lt 84,6%-ni).

Wu jt (2008) töös uuritud temperatuuri mõju massivahetusele käsitletakse edaspidi peatükis 3.5.

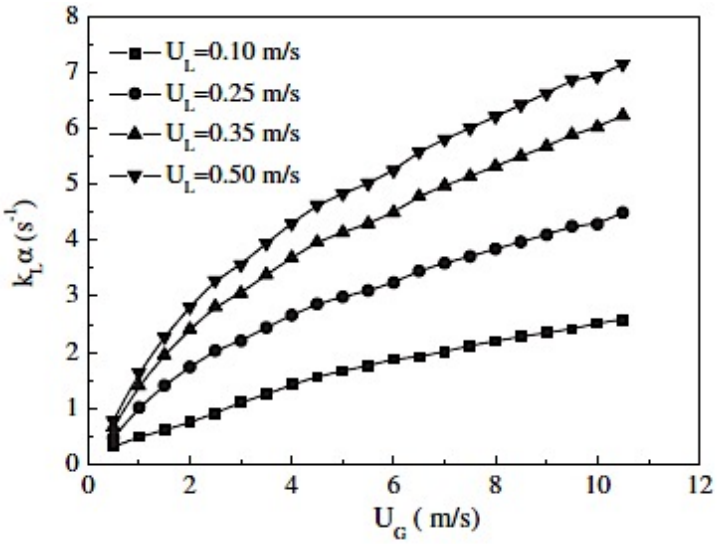
Veefaasi ja gaasifaasi kontsentratsioonide mõju massivahetusele uurisid ka **Ren jt (2012)**. Ka nemad jõudsid järeldusele, et massivahetus on tugevalt mõjutatud nii veefaasist kui gaasifaasist. **Ren jt (2000)** teostasid katsed erinevate pentaklorofenooli (PCP) ja osooni kontsentratsioonide korral mikrokanalreaktoris ning leidsid, et suurendades PCP kontsentratsiooni, suurenes osooni massiläbikandekiirus ning sama toimus ka gaasilise osooni kontsentratsiooni suurendamisel. Lisaks leiti massiläbikande kiirendusteguri muutus sõltuvalt PCP ja osooni kontsentratsioonidest. Kiirendustegur suurenes PCP kontsentratsiooni suurenedes, küll aga leiti nende katsetes, et gaasilise osooni kontsentratsiooni tõstmine vähendas massiläbikande kiirendustegurit (Joonis 9).



Joonis 9. PCP kontsentratsiooni mõju osooni massiläbikandekiirusele ja kiirendustegurile erinevate gaasilise osooni kontsentratsioonide juures tingimustel pH=7,0; gaasi voog = 0,5 m/s; vedeliku kiirus = 0,3 m/s; T=273K (modifitseeritud Ren jt, 2012)

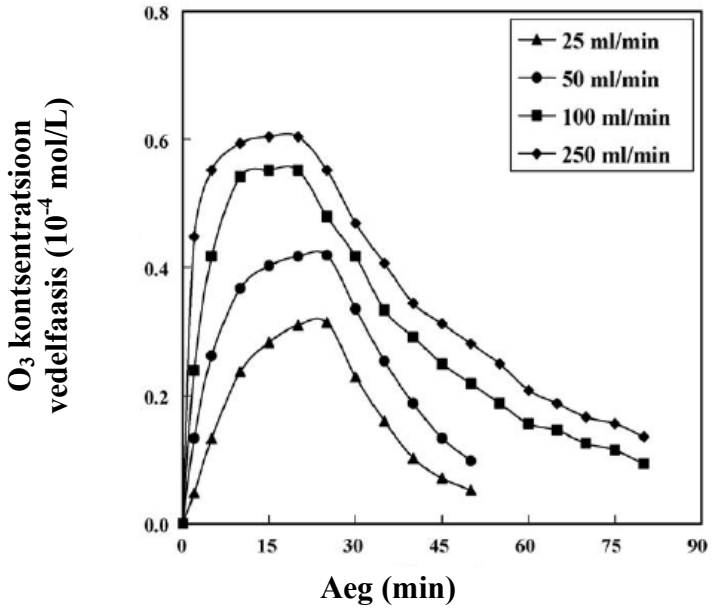
Ren jt (2000) teostasid katsed ka erinevate vedeliku ja gaasi kiiruste juures (vastavalt U_L ja U_G). Katsetulemused on esitatud Joonisel 10 ning katsetest järeldati, et hoides vedeliku kiirust konstantsena ning suurendades gaasi kiirust, suureneb mahuline massiülekandetegur k_La. Toodi välja, et k_La suurenemine on seotud faasidevahelise piirpinna suurenemisega. Suurendades gaasi kiirust 0,5 m/s – 2,5 m/s (vedeliku kiiruse 0,5 m/s juures), suurenes piirpind 82,33%. Katsed teostati ka vastupidiselt, st hoides gaasi kiirust konstantsena ning

suurendades vee kiirust. Ka nende katsete käigus suurenes k_La. Täheldati, et vee kiiruse suurendades on massiläbikandekiiruse suurenemine seotud vedelikupoolse massiülekandeteguri suurenemisega.

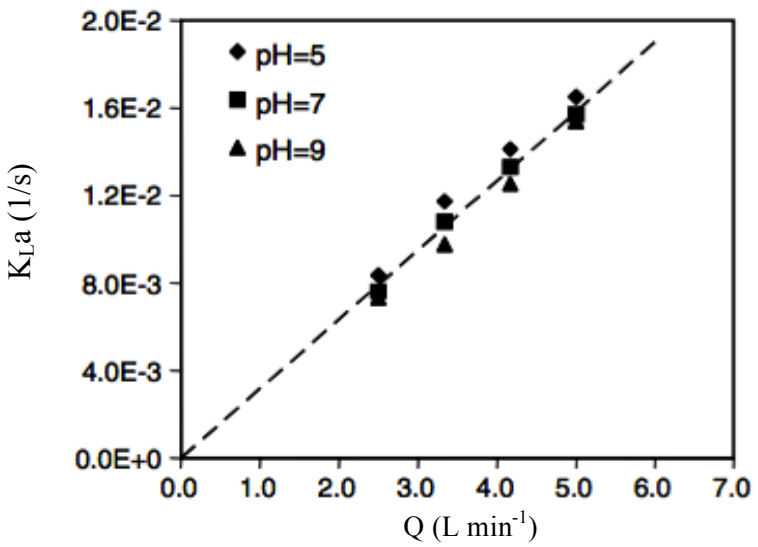


Joonis 10. k_La sõltuvus gaasi ja vedeliku kiirustest (osooni kontsentratsioon gaasifaasis 0,8334 mM; pH = 7,0; T=273K) (Ren jt, 2012)

Osooni mahtkulu suurenemisest tingitud osooni lahustuvuse suurenemist täheldasid **Matheswaran ja Moon (2009)**. Lahustunud osooni kontsentratsiooni muutumist ajas erinevate mahtkulude korral kujutab Joonis 11. Samuti leidsid **López-López jt (2007)**, kes uurisid asovärvaine osoonimist, et gaasi mahtkulu suurenedes suureneb K_La (Joonis 12).

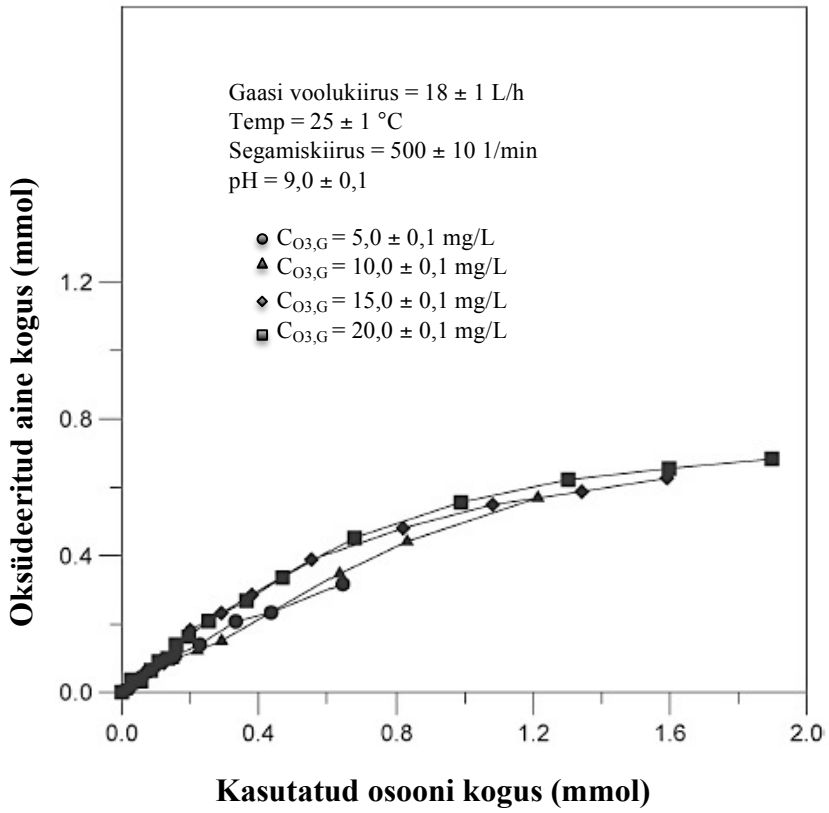


Joonis 11. Osooni mahtkulu mõju osooni lahustuvusele (modifitseeritud Matheswaran ja Moon, 2009)



Joonis 12. Gaasi mahtkulu ja pH mõju K_La väärtusele (modifitseeritud López-López jt, 2007)

Ku jt (2007) tõid samuti oma töös välja, et osooni kontsentratsiooni suurendamine gaasifaasis suurendab massiläbikannet vedelfaasi. Nad leidsid, et foraadi oksüdeerimist vees kontrollib (limiteerib) massivahetus, kuid huvitavaks asjaoluks oli, et oksüdeerimine on väga efektiivne vaid varajastes staadiumites ning efektiivsus väheneb reaktsiooni ajaga. Osoonimise hilistes staadiumites kasutati foraadi lagundamiseks vähem kui 50% lahustunud osoonist. Nagu on näha ka Joonisel 13, ei omanud sellest tulenevalt osooni kontsentratsiooni tõstmine gaasifaasis märkimisväärselt mõju osooni tarbimise suhtele (tarbitud osooni koguse ja oksüdeeritud aine molaarsuhe).



Joonis 13. Tarbitud osooni koguse ja oksüdeeritud aine suhe foraadi oksüdatsioonil erinevate osooni kontsentratsioonide juures (modifitseeritud Ku jt, 2007)

Bamperng jt (2010) katsed kinnitasid eelnevate autorite tulemusi, et vedeliku kiiruse suurendamine suurendab ka massivahetust. Antud töös uuriti värvilahuste (*Direct red 23, Acid blue 113 ja Reactive red 120*) osoonimise tööparameetrite mõju massivahetusele membraanreaktoris. Massivahetus paranes vedeliku kiiruse tõstmisel nii füüsikalisel (juhtides osooni vette) kui keemilisel absorptsioonil (osoonides värvilahust).

Vedelfaasi madal massiülekandetegur võrreldes membraani massiülekandeguritega näitas, et põhiline massiläbikandetakistus oli vedelfaasis. Leiti, et tänu massiläbikandekiiruse suurenemisele vedelfaasi kiiruse tõstmisel paranes ka värvi lagundamise efektiivsus. Nimelt suurenes efektiivsus 60 minutilise viibaja korral *Acid blue 113* osoonimisel 97%-lt kuni 99%-ni ja *Direct red 23* osoonimisel 73%-lt kuni 84%-ni, kui vedeliku kiirust suurendati 0,46 m/s kuni 0,89 m/s-ni. (Bamperng jt, 2010)

Selles töös leiti aga, et gaasi kiiruse suurendamine ei oma mõju massivahetusele. Nii puhta vee kui värvilahuse osoonimisel jäi osooni massiläbikandekiirus gaasi kiiruse suurenedes konstantseks. Selgituseks toodi, et massiläbikandetakistus oli põhiliselt vedelfaasis.

Järeldus

Eelpool kirjeldatud tööde põhjal saab teha järgmised järeldused:

1) **Kõrgemad osooni kontsentratsioonid gaasifaasis** parandavad nii massiläbikannet kui reaktsioonikiirust, seega suureneb ka saasteainete osoonimise efektiivsus. Arvestada tuleb aga asjaoluga, et madalate saasteaine kontsentratsioonide juures ei oma kõrged osooni kontsentratsioonid lagundamisele märkimisväärset efekti. Järelikult saab gaasifaasis oleva osooni kontsentratsiooni positiivsest mõjust rääkida eelkõige protsessi algetapis, kus saasteaine kontsentratsioon on kõrge.
2) **Saasteaine algkontsentratsiooni suurendamine** mõjutab positiivselt massiläbikannet (mida praktilistes lahendustes ei tehta). See on tingitud suurenenud reaktsioonikiirusest, mille tõttu väheneb lahustunud osooni kontsentratsioon ning seeläbi suureneb liikumapanev jõud gaasifaasist vedelfaasi. Kõrgema saasteaine algkontsentratsiooniga reovee korral peab aga arvestama, et teatud osoonimise kestvusel lagundatakse protsentuaalselt saasteaineid vähem, seega peaks osoonimise aeg olema pikem.
3) **Gaasi ja vedeliku voolamise kiirus** mõjutab massiläbikandekiirust. Gaasi kiiruse mõju osas jõuti vastandlikele arvamustele. Ühest küljest leiti, et gaasi kiiruse suurendamine parandab massivahetust. Põhjusena toodi välja, et massivahetuse paranemine gaasi voolamise kiiruse suurenedes võib olla tingitud piirpinna suurenemisest. Teisest küljest leidsid **Bamperng jt (2010)**, kes uurisid osoonimist membraanreaktoris, et gaasi kiirus ei mõjuta massiläbikannet, sest massiläbikandetakistus oli põhiliselt vedelfaasis.
4) Autorid olid ühel meelel, et **vedeliku kiiruse suurendamine** parandab massiläbikannet. See on tingitud vedelikupoolse massiülekandeteguri suurenemisest.

3.2. Kavitatsiooni kombineerimine osoonimisega

Üks protsess, mida rakendatakse veepuhastuses on kavitatsioon. On leitud, et kui rakendada vee osoonimisel samaaegselt ka kavitatsiooni, võib see avaldada mõju nii osooni massiläbikandekiirusele kui osoonimise efektiivsusele.

3.2.1. Kavitatsioon

Kavitatsiooni defineeritakse kui nähtust, mille käigus moodustuvad vees gaasimullid. See juhtub, kui vedelikus langeb lokaalne staatiline rõhk aurustumise kriitilisest punktist

madalamale. Seejärel gaasimullid kasvavad ning kui rõhk uuesti suureneb, siis mullid kollabeeruvad. Seda väga väikese aja jooksul, vabastades suure hulga energiat. Kavitatsioon toimub mitmetes kohtades samaaegselt, tõstes temperatuuri ja rõhku, tekitades niiöelda "kuumi kohti". Need kuumad kohad lõhuvad gaasi molekule, tekitades radikaale. Radikaalid kutsuvad esile mitmeid keemilisi reaktsioone. Radikaalide teket nimetatakse kavitatsiooni keemiliseks efektiks. Kavitatsioonil on ka mehhaaniline efekt, milleks on mikroskoopiline turbulents, mida tekitavad lööklained kavitatsioonimullide lõhkemisel. (Gogate ja Pandit, 2004; Karamah jt, 2013)

3.2.2. Kavitatsiooni mõju osoonimisele ja massivahetusele

Karamah jt (2013) uurisid osoonimisel toimuva massiläbikande parandamise võimalust kasutades selleks akustilist ja hüdrodünaamilist kavitatsiooni. Jõuti järeldusele, et hüdrodünaamiline ja akustiline kavitatsioon suurendavad osooni massiläbikannet lahusesse ning nendel on sünergiline mõju. Kavitatsiooni mõju hindamiseks võeti aluseks osooni massiläbikanne ilma kavitatsioonita (määratud K_La = 1,53 · 10^{-4} 1/s). Osoonimise kombineerimisel akustilise ja/või hüdrodünaamilise kavitatsiooniga leiti, et massiläbikandekiirus suureneb järgnevas järjekorras: osoonimise kombinatsioon hüdrodünaamilise kavitatsiooniga (K_La = 5,16 · 10^{-4} 1/s) < osoonimise kombinatsioon ultrahelikavitatsiooniga (K_La = 11,4 · 10^{-4} 1/s) < osoonimise, hüdrodünaamilise kavitatsiooni ja ultraheli kombinatsioon (K_La = 31,0 · 10^{-4} 1/s). Oluliseks tähelepanekuks on, et massiläbikannet suurendasid pigem kavitatsiooni keemilised efektid kui mehaanilised efektid, nimelt ligikaudu kaks korda rohkem.

Yargeau ja Danylo (2015) võrdlesid osoonimise ning osoonimise ja ultrahelikavitatsiooni kombinatsiooni efekti ibuprofeeni (IBP) eemaldamisel veest. Osoonimisel ja osoonimise-ultrahelitöötluse kombineerimisel olid sarnased KHT vähenemise näitajad, kuid osoonimise-ultrahelitöötluse kombinatsioon lagundas IBP-d efektiivsemalt. Reaktsioonitingimusteks oli neutraalne pH, 15°C ning 16 mgO_3/L ning katse viidi läbi 900mL poolperioodilises jahutussärgiga klaasreaktoris. Autorid leidsid, et IBP lagundamise efektiivsus kombineeritud protsessiga (66%) oli tunduvalt kõrgem kui see oleks olnud summaarselt osoonimise (41%) ja ultrahelitöötluse (10%) eraldi rakendamisel. See näitab kombineeritud protsessis kahe oksüdatsioonimeetodi sünergilist efekti. Ka selles töös leiti, et ultrahelitöötluse kombineerimine osoonimisega parandab massiläbikannet. Autorid selgitasid, et IBP

lagundamise kõrgem efektiivsus kombineeritud töötlemisel võib olla tingitud kõrgemast osooni difusioonikoefitsiendist gaasifaasis ja/või võimalikust vesinikperoksiidi tekkest.

Kavitatsiooni mõju osooni massivahetusele on uurinud ka teised autorid. **Lu jt (2015)** leidsid, et ultrahelikavitatsiooni ja osoonimise kombineerimine suurendab nii massiläbikannet kui ka osooni lagunemist ning ultraheli ja osooni kombineerimine tagas nende katsetes 60% efektiivsema oksüdatsiooni. **Wang jt (2015)** tõestasid samuti oma katsetega, et nende kahe protsessi - osoonimise ja ultrahelikavitatsiooni kombineerimine tõstab märkimisväärselt oksüdatsiooni efektiivsust.

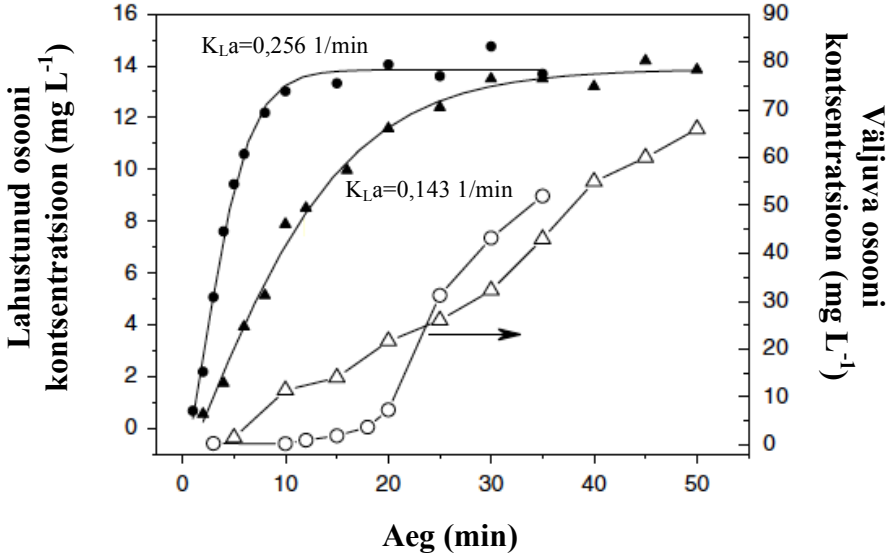
Järeldus

Kokkuvõtteks saab öelda järgnevat:

1) Kavitatsiooni ja osoonimise kombineerimine mõjutab positiivselt massiläbikannet ning sellest tulenevalt paraneb ka saasteainete oksüdeerimine. Seda on põhjendatud pigem kavitatsiooni keemilise efektiga – sekundaarsete oksüdantide tekkega – kui mehaanilise efektiga.
2) Osoonimise ja kavitatsiooni kombineerimine omab sünergilist efekti, mis tähendab, et nende samaaegne rakendamine on efektiivsem kui järjestikune kasutamine.

3.3. Faasidevahelise piirpinna suuruse mõju massivahetusele ja osoonimisele

Massivahetust mõjutab ühe faktorina massivahetuspinna suurus. Massivahetuspinda on võimalik suurendada muutes läbi puhastatava vee barboteeritavate gaasimullide suurust. **Chu jt (2007)** uurisid asovärvainet sisaldava sünteetilise reovee osoonimist kasutades mikromulle. Mikromullide keskmine läbimõõt oli väiksem kui 58 μm ning mullide tihedus suurem kui $2{,}9 \cdot 10^4$ (mulli/mL) gaasivoo <0,5 (L/min) juures. Autorid täheldasid, et mikromullidega süsteemis oli võrreldes tavaliste barboteeritud mullidega suurem faasidevahelise piirpinna ja vedeliku mahu suhe ning suurem mullide tihedus. Joonisel 14 on toodud lahustunud osooni ning väljuva osooni kontsentratsioonide muutus ajas mikromullidega ja tavaliste mullidega süsteemis. On näha, et mikromullidega süsteemis on massiläbikanne efektiivsem. Võrreldes tavaliste barboteeritud mullidega oli mikromullide kasutamisel massiläbikandetegur 1,8 korda suurem ning vastavalt oli ka orgaanilise süsiniku hulga muut ühe grammi tarbitud osooni kohta mikromullidega süsteemis 1,3 korda suurem kui barbotaažreaktoris.



Joonis 14. Lahustunud ja väljuva osooni kontsentratsiooni muutus ajas gaasivoo 0,5 L/min juures (○, ● – mikromullidega süsteem, ∆, ▲ – tavaliste mullidega süsteem) (modifitseeritud Chu jt, 2007).

Mitani jt (2005) uurisid osooni massivahetust mikropoorse difuuseriga reaktoris. Ka nemad tõid välja, et mullide suurus on massiläbikande parandamisel olulise tähtsusega. Taas kord leiti, et massivahetus suureneb vedeliku mahtkulu suurenemisega, kuid selles töös järeldati, et vedeliku mahtkulu suurendamine võib omada nii-öelda lõikavat efekti gaasimullidele, mida surutakse läbi difuuseri pooride. Mistõttu suurem vedeliku voolukiirus võib tekitada olukorra, kus tekib rohkem väga väikesi gaasimulle, tõstes sellega massivahetuspinna suurust.

Järeldus

Käesolevas peatükis analüüsitud tööd kinnitasid, et massivahetuspinna suurendamine on massiläbikande kiirendamise seisukohast oluline. Nendes uuringutes saavutati suurem massivahetuspind tänu väiksematele gaasimullidele ning sellest tulenevalt kiirenes omakorda massivahetus. Kiirem massivahetus aga võimaldab efektiivsemat saasteainete lagunemist.

3.4. pH mõju massivahetusele, reaktsioonikineetikale ja osoonimisele

On teada, et pH mõjutab osoonimise käigus toimuvaid reaktsioone. Happelistes tingimustes (pH<4) domineerivad otsesed reaktsioonid, kuid kui pH>10 toimuvad põhiliselt kaudsed radikaalilised reaktsioonid. Lisaks on teada, et kõrge pH juures suureneb osooni lagunemine. **López-López jt (2007)** käsitlesid oma töös põgusalt ka seda, kas ja kuidas võtta arvesse pH-d

osooni massivahetuse juures. Nimetatud töös uuriti asovärvaine osoonimist poolperioodilises reaktoris. Jõuti järeldusele, et pH ei mõjuta märkimisväärselt K_La väärust. Seda näitab ka Joonis 12, kus on esitatud K_La sõltuvus gaasivoost erinevate pH väärtuste juures. Joonisel on näidatud, et K_La väärtused on sõltuvuses gaasivoo mahtkulust ning pH ei mõjuta oluliselt seda sõltuvust.

Khuntia jt (2013) käsitlesid samuti pH mõju massivahetusele. Määrati K_La väärtused erinevate masskulude ning pH väärtuste juures (Tabel 6). Lisaks sellele, et K_La suurenes osooni masskulu suurenemisega, leiti aga, et massiläbikandetegur mahu kohta suureneb tõstes pH-d. See tuleneb osooni kiiremast iselagunemisest kõrge pH juures, mis kiirendab osooni massiläbikannet.

Tabel 6. Mahuliste massiläbikandetegurite väärtused erinevate pH väärtuste ja osooni masskulude juures (modifitseeritud Khuntia jt, 2013)

	Mahuline massiläbikandetegur, K_La x 10^3 (1/s)		
pH	$G_{O3}=5,6\cdot10^{-7}$ kg/s	$G_{O3}=1,1\cdot10^{-6}$ kg/s	$G_{O3}=1,7\cdot10^{-6}$ kg/s
6	1,7	1,9	2,4
7	1,9	2,2	2,8
8	2,1	3,2	3,6
9	2,6	3,7	4,0

pH mõju massivahetusele kinnitasid ka **Bamperng jt (2010)**. Nad leidsid samuti, et värvilahuse osoonimisel (täiendav info peatükis 3.1) kõrgema pH väärtuse juures on lahuses rohkem OH^- ioone, mis põhjustavad osooni lagunemist, tänu millele tekib suurem kontsentratsioonigradient gaasi- ja vedelfaasi vahel ning see omakorda soodustab massivahetust.

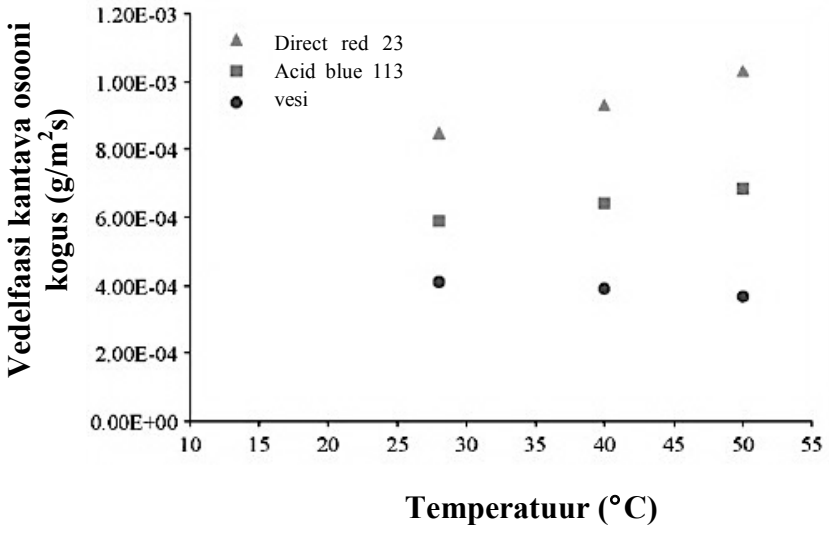
Järeldus

Eeltoodu põhjal võib öelda, et pH on osoonimise protsessis oluline tegur. Autorid jõudsid küll vastandlikele tulemustele. **López-López jt (2007)** leidsid, et pH ei mõjuta märkimisväärselt mahulist massiläbikandetegurit, kuid teised autorid jõudsid vastupidisele tulemusele – kõrgete pH väärtuste juures suureneb massiläbikanne. Põhjuseks on osooni lagunemine kõrgete pH väärtuste juures ning sellest tulenevalt toimub efektiivsem massivahetus.

3.5. Temperatuuri mõju massivahetusele, reaktsioonikineetikale ning osoonimise efektiivsusele

Wu jt (2008), kes uurisid tekstiilivärvi *C.I. Reactive Blue 15* osoonimist (täiendav info peatükis 3.1), jälgisid ka K_La muutumist temperatuuri muutmisel. Täheldati kahte efekti. Kui temperatuuri tõsteti, vähenes lahustunud osooni kontsentratsioon. Küll aga toimus reaktsioon kõrgematel temperatuuridel kiiremini. Sellest tulenevalt oli temperatuuri kasvu üldine efekt positiivne, tõusis värvi osoonimise kiirus, mis omakorda parandas massivahetust ning lahuse KHT vähenes rohkem (värvi kontsentratsiooni 1,0 g/L ja osooni doosi 26,1 mg/(L·min) juures muutes temperatuuri 10°C kuni 40°C vähenes KHT vastavalt 71,6% ja 78,1%).

Sarnaselt eelmistele autoritele, leidsid ka **Bamperng jt (2010)**, et värvilahuse (täiendav info peatükis 3.1) osoonimisel (temperatuurivahemikus 28°C kuni 50°C) oli massivahetuse suurenemine temperatuuri tõstmisel tingitud osooni ja värvaine vahelise keemilise reaktsiooni kiiruse tõusust. Nagu on näha ka Joonisel 15, siis puhta vee kasutamisel vedelfaasina vähenes osooni massiläbikandekiirus (s.o massiläbikandevoog) temperatuuri tõustes, sest vähenes gaasi lahustuvus vees.



Joonis 15. Vedelfaasi kantava osooni hulga (massiläbikandevoo) sõltuvus temperatuurist (modifitseeritud Bamperng jt, 2010)

Järeldus

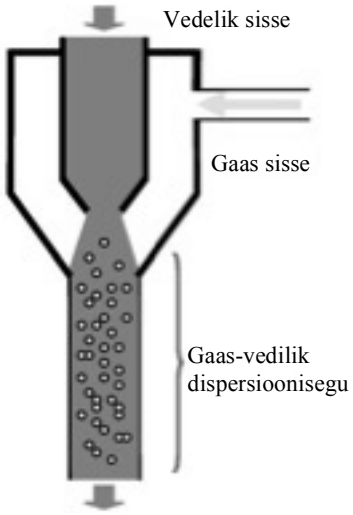
Temperatuuri mõju massivahetusele on vähe uuritud, kuid olemasolevate tööde põhjal saab järeldada, et temperatuuri reguleerimine on osoonimise seisukohast oluline. Teadaolevalt kõrgematel temperatuuridel osooni lahustuvus väheneb, kuid reaktsioonikiirus suureneb.

Eelpool kirjeldatud tööde põhjal võib järeldada, et temperatuuri tõstes on reaktsioonikiiruse suurenemise efekt võrreldes lahustuvuse vähenemisega määravama tähtsusega ning kiired reaktsioonid kõrgematel temperatuuridel kiirendavad ka massivahetust.

3.6. Reaktori ehituse (konfiguratsiooni) mõju massivahetusele, reaktsioonikineetikale ja osoonimise efektiivsusele

3.6.1. Ejektor-tüüpi reaktor

Chedeville jt (2009) uurisid fenoolsete ühendite eemaldamist osoonimisega oliivitehase reoveest. Osoonimise gaas-vedelik-kontaktseadmeks (reaktoriks) valiti ejector-tüüpi reaktor.



Joonis 16. Ejektor (modifitseeritud Chedeville, Debacq ja Porte, 2009)

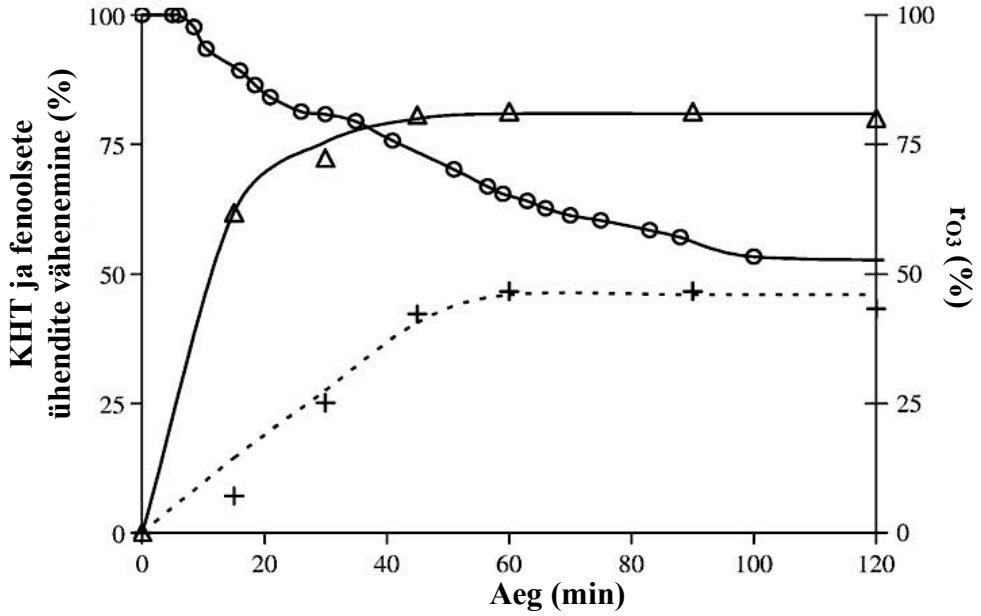
Reovee näitajad olid järgnevad: pH = 5; KHT = 6,4 g/L; lahustumatute osakeste kontsentratsioon 3 g/L. Katse viidi läbi temperatuuril 20°C vedeliku mahtkuluga 0,9 L/h ning gaasi mahtkuluga 0,3 Nm^3/h. Osooni kontsentratsioon sisenevas gaasis oli 23 g/Nm^3.

Katsetulemused on esitatud Joonisel 17, kus on näha, et fenoolsed ühendid oksüdeeriti juba protsessi alguses. Pärast 15 minutit oli rohkem kui 65% ning pärast 40 minutit oli ligikaudu 80% fenoolühenditest lagundatud. KHT vähenemine oli sarnane: esimese 40 minutiga vähenes KHT ligikaudu 48%. Pärast seda jäi KHT väärtus kontantseks. Ka massivahetuse efektiivsus oli protsessi alguses kõige efektiivsem. Massivahetuse efektiivsus on antud töös defineeritud kui $r_{O3} = \frac{(C_{O3,s} - C_{O3,v})}{C_{O3,v}} \cdot 100$, kus $C_{O3,s}$ on osooni kontsentratsioon sisenevas gaasis ning $C_{O3,v}$ on osooni kontsentratsioon väljuvas gaasis.

Esimese 10 minuti jooksul oli massivahetuse efektiivsus 100%, kogu osoon lahustus vedelikus ning see kasutati täielikult oksüdeerimiseks. Seejärel hakkas efektiivsus vähenema, olles pärast 40 minutit 50% ja 75% vahel ning pärast 90 minutit umbes 50%, näidates, et poolt kontaktorisse juhitud osoonist ei kasutatud oksüdeerimiseks.

Ejektori efektiivne massivahetus protessi alguses oli tingitud fenoolühendite esinemisest, mis reageerisid aktiivselt osooniga ning mille tõttu toimus protsess difusiooni poolt kontrollitud režiimis (Ha>3).

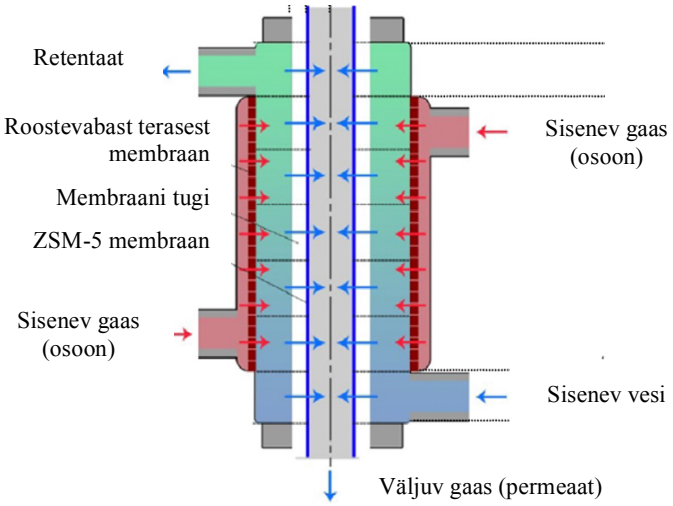
Leiti, et see protsess on väga efektiivne reovee eeltöötluseks, võimaldades eeltöödeldud reovett seejärel juhtida klassikalisesse reoveepuhastusjaama.



Joonis 17. KHT (+) ja fenoolsete ühendite (Δ) vähenemise (%) ning osooni massiläbikande efektiivsuse r_{O3} (O) sõltuvus ajast (modifitseeritud Chedeville jt, 2009)

3.6.2. Täiustatud membraanreaktor

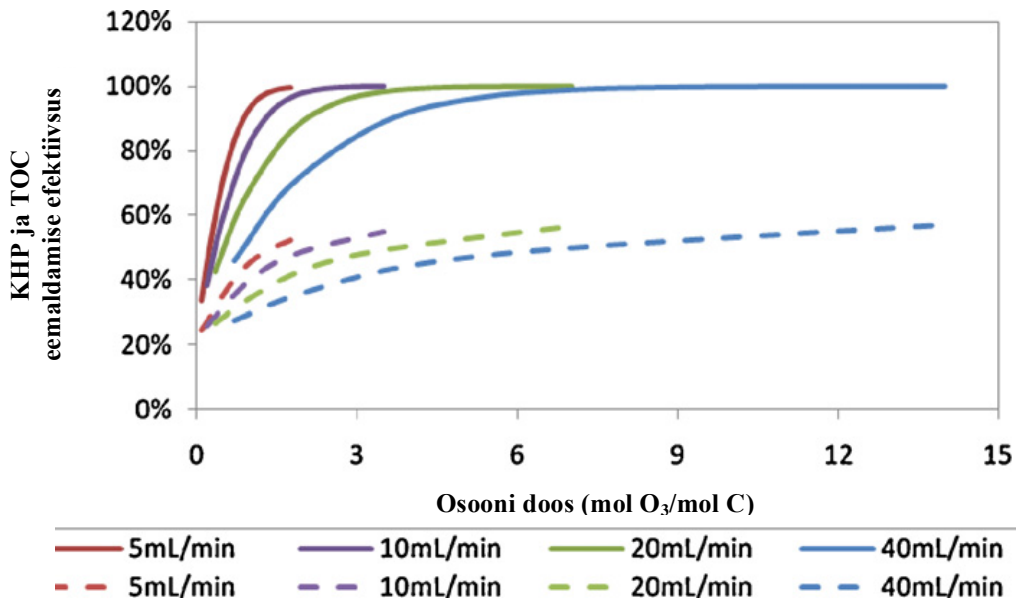
Ho jt (2012) viisid läbi kaaliumvesinikftalaadi (KHP) osoonimise täiustatud membraanreaktoris koos selektiivse vee-eemaldusega (Joonis 18) ning võrdluseks ka poolperioodilises reaktoris tavalise klaasist difuusoriga.



Joonis 18. Täiustatud membraanreaktor (modifitseeritud Ho jt, 2012)

Reaktor koosnes kahest membraanist. Osoon juhiti reaktorisse läbi välimise, roostevabast terasest poorse membraani. Sisemisele, alumiiniumoksiidi membraanile, mida kasutati membraankontaktorina, kasvatati õhuke tseoliidikiht vee eemaldamiseks. Vesi eemaldati reaktorist selektiivselt tseoliitmembraanilt aurustamise teel.

Membraaniga osoonimine andis kiirema KHP lagundamise ja parema TOC eemaldamise võrreldes poolperioodilise reaktoriga. Seda eelkõige parema osooni massivahetuse tõttu tänu poorses terasemembraanis toodetud väikestele mullidele. Selle membraani rõhulang piki membraani on väike ning väikeste mullide tootmine membraanreaktoris nõuab vähem energiat. Lisaks eemaldades selektiivselt membraanreaktorist vett, koondub orgaanika reaktsioonitsooni ning selle tulemusel tõuseb reaktsiooni kiirus. Leiti, et membraanreaktor tagab täieliku KHP konversiooni osooni doosi (siin: osooni moolide arv süsiniku mooli kohta) juures 2 (Joonis 19), kui osooni kontsentratsioon on kõrge ning voolukiirus väike, kuna kõrge osooni kontsentratsioon ning väikeste osooni mullide suur piirpind soodustavad kiiret osooni massiläbikannet ja reaktsiooni. Sama doosi juures saavutati ka hea TOC vähenemine. Täielik TOC eemaldamine on komplitseeritud, sest KHP osoonimisel tekivad karboksüülhapped, mis on osoonile vastupidavad, mistõttu oleks tarvis vett täiendavalt puhastada bioloogilise meetodiga. Võrdluseks, kui poolperioodilises reaktoris oli kogu KHP lagundatud 15 minutiga ning tekkisid vaheproduktid, mis reageerisid edasi, siis membraanreaktoris oli kogu KHP lagundatud 3 minutiga.

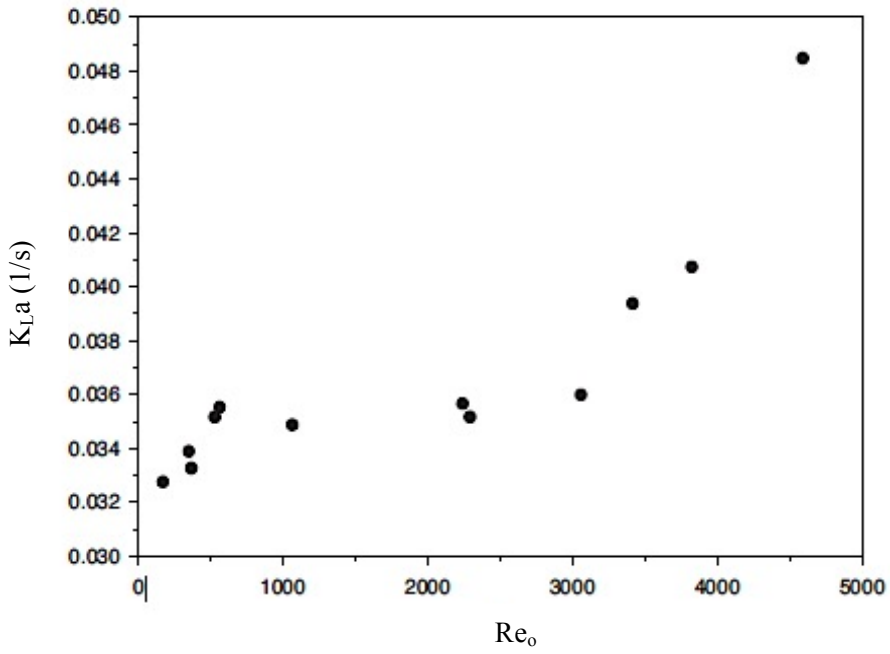


Joonis 19. KHP (pidevjoon) ja TOC (katkendjoon) eemaldamise efektiivsuse sõltuvus osooni doosist (modifitseeritud Ho jt, 2012)

3.6.3. Vaheplaatidega ostsillatsioonikolonn

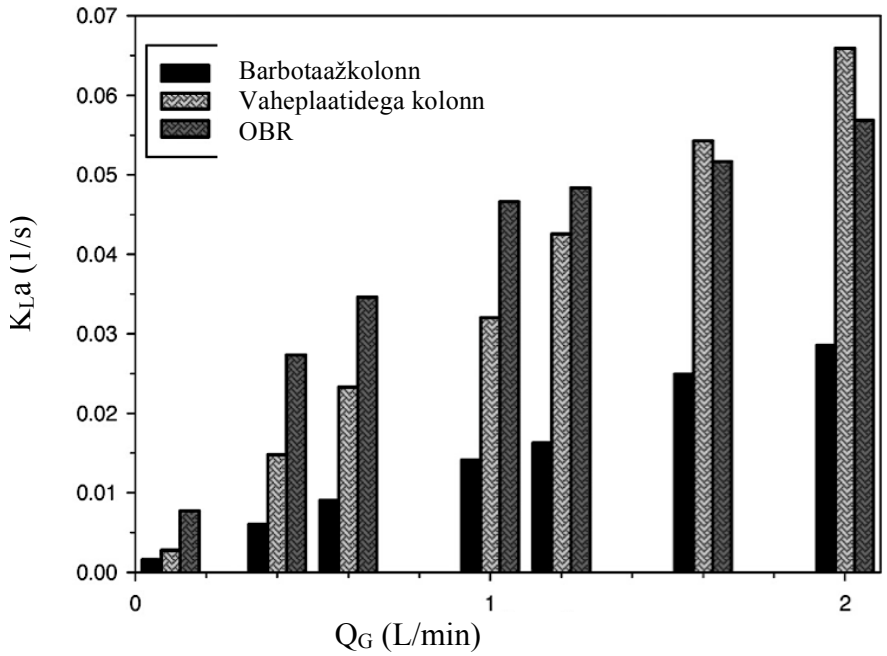
Al-Abduly jt (2014) uurisid osooni massiläbikannet vette tavalises barbotaažkolonnis, vaheplaatidega kolonnis ja vaheplaatidega ostsillatsioonikolonnis (inglise keeles OBR – *oscillatory baffled reactor*).

Katsed näitasid, et võnkeamplituudi ja -sageduse suurendamine suurendas ka massiläbikannet. Samuti leiti, et osooni lahustuvus suurenes vähesel määral Reynoldsi arvu suurenemisel 0 kuni 1000, kuid märkimisväärne massiläbikandeteguri kasv toimus vahemikus Re_o=3000-4600 (Joonis 20). Selle põhjuseks võis olla mullide lõhkemise kasv, mis oli tingitud võnkuva vedeliku ning vaheplaatide teravate äärte vaheliste kokkupuudete kiiruse ja tugevuse suurenemisest.



Joonis 20. K_La sõltuvus Re arvust ($C_{O3,G}$=62,0 mg/L ; Q_G=1,0 L/min) (modifitseeritud Al-Abduly jt, 2014)

Autorid kinnitasid, et gaasi kiiruse suurendamine suurendab ka massiläbikannet (Joonis 21) kõigi reaktoritüüpide korral. Küll aga kasvas massiläbikandekiirus gaasi kiiruse suurenedes vaheplaatidega reaktoris märkimisväärsemalt kui tavalises barbotaažkolonnis. See võis olla tingitud pidevatest mullide kokkupõrgetest tänu vaheplaatidele, mis vähendavad mullide tõusukiirust ning suurendavad nende lõhkemist. Samuti selgus antud töös, et OBR-i kõrgem efektiivsus võrreldes teiste reaktorite omaga tuli esile just madalate gaasi kiiruste korral.



Joonis 21. Osooni massiläbikandeteguri sõltuvus gaasi mahtkulust ja reaktori tüübist (modifitseeritud Al-Abduly jt, 2014)

Samuti leiti, et ka vedeliku kiirus suurendab massiläbikannet. Pidevas töörežiimis suurenes massiläbikanne võrreldes pool-perioodilise reaktoriga 2 korda. See oli tõenäoliselt tingitud vedeliku turbulentsi suurenemisest ning vedeliku piirkelme uuenemisest.

Kokkuvõttes leiti, et OBR-s oli vastavalt kuni 3 ja 5 korda efektiivsem massivahetus kui vastavalt barbotaaž- ja vaheseintega kolonnis.

Kasutades OBR-i atmosfäärirõhul ning madalal gaas/vedelik masskulusuhtel, on võimalik OBR-ga saavutada märkimisväärselt hea osooni massiläbikanne.

3.6.4. Rotatsioontäidiskolonn

Ku jt (2008) ning **Ko jt (2011)** uurisid osooni massiläbikannet vedelfaasi rotatsioontäidiskolonnis.

Ku jt (2008) uurisid o-kresooli osoonimist ning leidsid, et osooni massiläbikanne roteeruvas täidiskolonnis on märkimisväärselt parem, kui tavalises täidiskolonnis sarnastel töötingimustel. Autorid kasutasid oma katsetes roostevabast terasest kontaktseadet aksiaalkõrgusega 3,5 cm ning sisemise ja välimise raadiusega vastavalt 20,8 ning 31,8 cm. Täidiseks olid roostevabast terasest rõngad eripinnaga 774 m^2/m^3 ja poorsusega 0,69. Suurendades pöörlemiskiirust 600 1/min kuni 1800 1/min, suurenes K_La vastavalt 0,56 kuni 0,82 min^{-1}. Madalamatel kiirustel (300-600 1/min) püsis massiläbikandetegur praktiliselt

konstantsena. **Ku jt (2008)** tõid oma töös välja, et rotatsioontäidiskolonni tekitatud tsentrifugaaljõud võib vähendada vedelikkelme paksust ja vedeliku piiskade suurust ning seeläbi suurendada gaas-vedelik piirpinda ja vähendada osooni gaas-vedelik massiläbikandetakistust. Samuti leiti, et o-kresooli lagunemine suurenes pöörlemiskiiruse kasvades. Leiti, et o-kresooli osoonimist pöörlemiskiirustel alla 1200 1/min limiteeris massiläbikanne ning o-kresooli lagunemist kiirustel üle 1200 1/min limiteeris reaktsioon. Küll aga ei mõjutanud pöörlemiskiirus orgaaniliste vaheproduktide mineraliseerimiskiirust, näidates, et TOC mineraliseerimine oli põhiliselt reaktsioonide poolt kontrollitud.

Ko jt (2011) uurisid guaiakooli lahuse osoonimist pöörlevas täidiskolonnis, kus täidisena kasutati keraamilisi helmeid. Sarnaselt eelnevalt kirjeldatud tööle leidsid ka nemad, et pöörlemiskiiruse kasvamine suurendab massiläbikande kiirust. Lisaks tegid nad kindlaks, et pöörlemiskiirus mõjutab ka osooni küllastumiskontsentratsiooni (s.o tasakaalukontsentratsiooni) vees. Nimelt kiiruse suurenedes suureneb ka küllastumiskontsentratsioon. Katsed teostati guaiakooli kontsentratsiooni 0,5 mmol/L, osooni kulu 1 g/h ja lahuse pH=7 juures, muutes pöörlemiskiirust 1800 kuni 7200 1/min. Lisaks leidsid nad, et pöörlemiskiiruse suurendamine põhjustab nii guaiakooli, KHT kui ka TOC vähenemist vees.

Järeldus

Viimastel aastatel on uuritud mitmeid barbotaažkolonnile alternatiivseid kontaktseadmeid. Eelnevalt kirjeldatud tööde põhjal võib järeldada, et kontaktseadme valik on osoonimise ja massivahetuse ning ka reaktsioonikiiruse seisukohast oluline. Kõik kirjeldatud reaktorid tagasid väga hea massivahetuse. Täiustatud membraanreaktor suudab tagada efektiivse massivahetuse ja osoonimise tänu väikestele mullidele ning kiiretele reaktsioonidele. Vaheplaatidega ostsillatsioonikolonn tagab samuti hea massiläbikande, mis on tingitud mullide lõhkemisest tänu võnkuvale vedelikule ja vaheplaatide teravatele äärtele. Rotatsioontäidiskolonnis suurenes massiläbikanne pöörlemiskiiruse kasvamisel, mille põhjuseks tõid **Ku jt (2008)** vedelikkelme paksuse ja piiskade suuruse vähenemise, suurendades seeläbi gaas-vedelik piirpinda ja vähendades massiläbikande takistust vedelikku. **Ko jt (2011)** tõid välja ka, et pöörlemiskiiruse kasvades suureneb osooni küllastumiskontsentratsioon vees. Kindlasti on oluline reaktori valimisel silmas pidada ka, mis eesmärgil seda kasutatakse. Peatükis 3.6.1 kirjeldatud ejektor suudab tagada väga efektiivse massivahetuse protsessi alguses, mistõttu sobib ta eelkõige reovee eeltöötluseks.

3.7. Järeldused osoonimise massiläbikannet ja reaktsioonikineetikat mõjutavate faktorite toime kohta

Käesoleva magistritöö autori hinnangul viimaste aastate jooksul osoonimise, massivahetuse ja reaktsioonikineetika seoste uurimises väga tähelepanuväärseid edasiminekuid toimunud ei ole. Põhilised massivahetust ja reaktsioonikineetikat mõjutavad faktorid, mida on uuritud, on vedelfaasi ja gaasifaasi kontsentratsioonid ning kiirused. Põgusalt on käsitletud ka temperatuuri, pH ja faasidevahelise piirpinna mõju.

Analüüsitud töödest saab teha järgmised järeldused:

1) **Gaasi- ja vedelfaasi kiirused ning kontsentratsioonid** on ühed olulisemad parameetrid, mida massivahetuse ja reaktsioonikiiruse ning seeläbi osoonimise efektiivsemaks muutmiseks reguleerida. Ainuüksi faaside kiiruste ja kontsentratsioonide reguleerimisega on võimalik massivahetus muuta märkimisväärselt efektiivsemaks. Tähelepanuta ei saa aga jätta ka teisi parameetreid.
2) **Temperatuuri osalust massiläbikande parandamisel** on viimastel aastatel väga vähe uuritud. Puhtas vees küll temperatuuri tõustes osooni lahustuvus väheneb, kuid rääkides just reoveepuhastusest ei saa arvestamata jätta, et osoonimise protsess ei piirdu ainult füüsikalise absorptsiooniga. Osooni absorptsiooni mõjutab ka keemiline reaktsioon. Reaktsioonikiirus temperatuuri tõustes kasvab, mistõttu võib temperatuuri reguleerimine massivahetust positiivselt mõjutada. Seega tasub kindlasti massivahetusest ning osoonimise efektiivsusest rääkides välja tuua temperatuuri mõju.
3) Kuna osooni absorptsioon toimub läbi faasidevahelise piirpinna, on autori hinnangul just **faasidevahelise piirpinna mõju** osooni massivahetuse efektiivsemaks muutmisel üks olulisemaid faktoreid, mida jälgida. Seda tõestavad ka peatükis 3.3 kirjeldatud katsed, kus mõlema töö autorid jõudsid samale järeldusele: piirpinna suurenedes paraneb massivahetus.
4) Huvitavaks valdkonnaks on **kavitatsioon ning selle kombineerimine osoonimisega**. Peatükis 3.2 kirjeldatud katsed tõestasid, et kavitatsiooni ja osoonimise samaaegsel rakendamisel on osoonimisele positiivne mõju. Sellest tulenevalt on kavitatsiooni ja osoonimise kombineerimine perspektiivne protsess, mida tasuks edaspidi uurida.
5) Oluline on **sobiva reaktori valik**. Osoonimise protsessis on üheks levinumaks reaktoriks barbotaažkolonn. Viimastel aastatel teostatud uuringute ja katsete põhjal võib aga järeldada, et barbotaažkolonn ei ole alati parim valik. Arvestades, et massivahetuse ja reaktsioonikiiruse suurendamine parandab osoonimise

tulemuslikkust, võib eelpool analüüsitud tööde põhjal öelda, et nii ejektor, membraanreaktor, OBR kui rotatsioontäidiskolonn on osoonimise teostamiseks efektiivsemad valikud kui tavaline barbotaažkolonn.

6) Kindlasti peab arvestama, et analüüsitud töödes on **katsed teostatud laboritasandil, katseseadmetes** ning suhteliselt väikeste vedeliku ja gaasi voogude juures. Reaalses puhastusjaamas seavad siseneva reovee kulu ning omadused suured piirangud, mistõttu vedelfaasi kontsentratsiooni ja mahtkulu reguleerimine massivahetuse ja reaktsioonikiiruse parandamiseks on komplitseeritud.
7) Enamike autorite eesmärgiks oli küll reovee puhastamine, kuid tuleb arvestada, et **katsed teostati enamjaolt ühe aine lagundamiseks**, mida tuleb arvesse võtta, kui rakendatakse osoonimist reoveele, mis sisaldab erinevate omadustega aineid.
8) Katsetes jõuti üldiselt **sarnastele tulemustele** ja suuri vasturääkivusi erinevate autorite töödes ei olnud.

Autori hinnangul vajavad osoonimise, massivahetuse ja reaktsioonikineetika seosed veel täiendavat uurimist. Kindlasti tasuks teostada rohkem võrdlevaid uuringuid reaktorite ja massivahetuse seoste kohta ning uurida ja hinnata ka teiste parameetrite mõju massivahetusele ja reaktsioonikiirusele, et muuta protsessi võimalikult optimaalseks, efektiivseks ja odavaks.

Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös „Massivahetuse ja reaktsioonikineetika mõju vee osoonimisele" on käsitletud osoonimist kui kemosorptsiooniprotsessi. Vastavalt töö eesmärgile on kirjanduse põhjal antud ülevaade erinevate tegurite mõjust reaktsioonikineetikale ja massivahetusele ning selgitatud massivahetuse ja reaktsioonikineetika omavahelist seost ning mõju vee osoonimisele.

Käesoleva magistritöö põhiosa on jaotatud kolmeks. Töö esimeses osas on selgitatud osooni füüsikalisi, termodünaamilisi ja keemilisi omadusi, eelkõige lahustumise põhimõtteid ja reaktsioonimehhanisme. Lisaks on käsitletud reaktsioonikineetika teoreetilisi aluseid ning antud ülevaade vee osoonimise rakendustest.

Töö teine osa keskendub osoonimisele kui kemosorptsiooniprotsessile. Selgitatud on osooni gaas-vedelik massivahetust ning analüüsitud massiläbikande ja vedelfaasis toimuvate reaktsioonide vastastikust toimet.

Kolmas osa annab ülevaate viimaste aastate uurimistest ja edasiminekutest osoonimise valdkonnas, põhirõhuga massivahetuse ja reaktsioonikineetika osas – massivahetuse ja reaktsioonikineetika mõju osoonimisele, sealhulgas massivahetust ja reaktsioonikineetikat mõjutavad tegurid.

Magistritöös jõuti järeldusele, et massivahetuse ja reaktsioonikineetika arvestamine osoonimise protsessis on olulise tähtsusega. Magistritöö raames kogutud tööde tulemustest järeldus, et osoonimise protsessi efektiivsemaks muutmine oli seotud massivahetuse ja/või reaktsioonikineetikaga. Antud magistritöös teostatud analüüsi tulemusel võib anda hinnangu, et viimastel aastatel on massivahetuse ja osoonimise seost väga vähe uuritud ning piirdutud on küllaltki kitsa valikuga parameetritest, mis võivad massivahetust ja reaktsioonikineetikat mõjutada, mistõttu vajab antud valdkond autori hinnangul veel täiendavat uurimist.

Summary

The influence of mass transfer and reaction kinetics on water ozonation

In the present Master's thesis 'The influence of mass transfer and reaction kinetics on water ozonation' an overview of ozonation as a chemisorption process is given.

The aim of this thesis is to determine the relevance of taking mass transfer and reaction kinetics into account in ozonation process.

The current thesis comprises of three parts. In the first part physical, chemical and thermo-dynamical properties of ozone are described and a more complete overview of principles of ozone solubility, ozonation reaction kinetics and mechanisms is given. A brief overview of ozone applications is also provided.

The second part is focused on ozonation as a chemisorption process. Gas-liquid mass transfer is explained and the interaction between mass transfer and liquid phase reactions is analyzed.

In the third part a literary-based overview of recent years studies on ozonation is presented. An overview on the influences of different factors on reaction kinetics and mass transfer is given. It is described how reaction kinetics and mass transfer influence ozonation process and in addition interaction between mass transfer and reaction kinetics is explained.

In the course of the present research it became evident that ozonation efficiency is strongly influenced by mass transfer or reaction kinetics or both. According to the analysis performed it can be concluded that in the recent years the interaction between mass transfer, reaction kinetics and ozonation has been only briefly studied, therefore further studies should be carried out.

Kasutatud kirjandus

Akita, K., Yoshida, F. (1974). Bubble size, interfacial area, and liquid phase mass transfer coefficients in bubble columns. *–Ind. Engng. Chem. Process Des. Develop,* 13, 84-91.

Al-Abduly, A., Christensen, P., Harvey, A., Zahng, K.. (2014). Characterization and optimization of an oscillatory baffled reactor (OBR) for ozone-water mass transfer. *Chemical –Engineering and Processing,* 84, 82-29.

Bamperng, S., Suwannachart T., Atchariyawut, S., Jiraratananon, R. (2010). Ozonation of dye wastewater by membrane contactor using PVDF and PTFE membranes. *–Separation and Purification Technology,* 72, 186-193.

Beltrán, F. J. (2004). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems.* Lewis Publishers, 384

Boussinesq, J. (1905). Calcul du pouvoir... *–J. Math.Pur.Appl.Ser.* 6, 285-332. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

Brumfield, L.K., Theofanous, T.G. (1976). Turbulent mass transfer in jet flow and bubble flow: a reapraisal of Levich's theory. *–A.I.Ch.E. J.* 22, 607-610. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

Calderbank, P.H., Lochiel, A.C. (1964). Mass transfer coefficients, velocities and shapes of carbon dioxide bubbles in free rise through distilled water. *–Chem. Engng. Sci.* 19, 485-503.

Calderbank, P.H., Moo-Young, M.B. (1961). The continuous phase heat and mass transfer properties of dispersions. *–Chem. Engng. Sci.* 16, 39-54. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi

Chedeville, O., Debacq, M., Porte, C. (2009). Removal of phenolic compounds present in olive mill wastewaters by ozonation. *–Desalination,* 249 (2), 865-869.

Chu, L.B., Xing, X.H., Yu, A.F., Zhou, Y.N., Sun, X.L., Jurcik, B. (2007). Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles. *–Chemosphere,* 68 (10), 1854-1860.

Cockx, A., Roustan, M., Liné, A., Hebrard, G. (1995). Modelling of mass transfer coefficient KL in bubble columns. *–Trans IChemE,* 73, 627-631.

Danckwerts, P.V. (1951). Significance of liquid film coefficents in gas absorptsion. *–Ind. & Eng. Che.* 43, 1460-1467. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

Davies, J.T. (1972). *Turbulence Phenomena.* New York: Academic Press. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

Degremont. (2007). *Water Treatment Handbook.* Technique Et Documentation.

Dobbins, W.E. (1964). Mechanism of gas absorptsion by turbulent liquids. *–Proc. ASCE, San. Eng. Div.* 53, 53-62. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

Fortescue, G.E., Pearson, J.R.A. (1964). On gas absorptsion into a turbulent liquid. *–Chem. Engng. Sci.* 22, 1163-1176. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

Foussard, J.N., Debellefontaine, H. (2000). Thermodynamic Basis for The Solubility and Diffusivity of Ozone in Water. *Fundamental and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design.* Toulouse: International Specialised Symposium, 35-38.

Frössling, N. (1938). *Beitr. Geophysik,* 52, 170-216. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

Geankoplis, C. J. (2003). *Transport processes and separation process principles (includes unit operatsions).* 4th. Prentice Hall PTR, 1056.

Gogate, P.R., Pandit, A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *–Advances in Environmental Research,* 8, 501-551.

Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A. (2010). *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications.* 2nd. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 378.

Gunten, U., Laplanche, A. (2000). Oxidation and Disinfection with Ozone, an overview. *Fundamental and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design.* Toulouse: International Specialised Symposium, 39-73.

Higbie, R. (1935). The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *–A.I.Ch.E. J.* 31, 365-388. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

Ho, H.L., Chan, W.K., Blondy, A., Yeung, K.L., Schrotter, J.C. (2012). Experiment and modeling of advanced ozone membrane reactor for treatment of organic endocrine disrupting pollutants in water. *–Catalysis Today,* 193 (1), 120-127.

Hughmark, G.A. (1967). Holdup and mass transfer in bubble columns. *–Ind. & Chem. Eng. Proc. Des.& Dev.* 6, 218-220.

Karamah, E.F., Bismo, S., Purwanto, W.W. (2013). Significance of Acoustic and Hydrodynamic Cavitations in Enhancing Ozone Mass Transfer. *–Ozone: Science & Engineering,* 35 (6), 482-488.

Khuntia, S., Majumder, S.K., Ghosh, P. (2013). Removal of Ammonia from Water by Ozone Microbubbles. *–Industrial & Engineering Chemistry Research,* 52, 318-326.

King, C. (1966). Turbulent liquid phase mass transfer at a free gas-liquid interface. *–Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1), 1-8.

Ko, C., Guan, C., Lu, P., Chern, J. (2011). Ozonation of guaiacol solution in a rotating packed bed. *–Chemical Engineering Journal,* 171 (3), 1045-1052.

Ku, Y., Lin, H.S., Wang, W., Ma, C.M. (2007). Decomposition of phorate in aqueous solution by ozonation. *–Journal of Environmental Science and Health Part B,* 42, 143-149.

Ku, Y., Ji, Y., Chen, H. (2008). Ozonation of o-Cresol in Acueous Solutions Using a Rotating Packet-Bed Reactor. *–Water Environment Research,* 80 (1), 41-46.

Lamont, J.C., Scott, D.S. (1970). An eddy cell model of mass transfer into the surface of turbulent liquid. *–A.I.Ch.E J.* 16, 513-519. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

Langlais, B., Reckhow, D.A.,. Brink, D.R. (1991). *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering.* Lewis Publishers, 592.

Levich, V.G. (1962). *Physico-Chemical Hydrodynamics.* Prentice-Hall, 700. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

Levins, D.M., Glastonbury, J.R. (1972). Particle-liquid hydrodynamics and mass transfer in a stirred vessel. Part II - Mass transfer. –*Trans. Instn. Chem. Engrs.* 50, 132-146. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

Liu, S.X. (2014). *Food and Agricultural Wastewater Utilization and Treatment.* 2nd Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 260.

Lu, N., Wub, X.F., Zhou, J.Z., Huang, X., Ding, G.J. (2015). Bromate oxidized from bromide during sonolytic ozonation. –*Ultrasonics Sonochemistry,* 22, 139–143.

López-López, A., Pic, J.S., Debellefontaine, H. (2007). Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: A determination of the molecular and radical contributions. –*Chemosphere,* 66 (11), 2120-2126.

Marce, M., Domenjoud, B., Esplugas, S., Baig, S. (2016). Ozonation treatment of urban primary and biotreated wastewaters: Impacts and modeling. –*Chemical Engineering Journal* 283 (1), 768-777.

Masschelein, W.J. (2000). Fundamental Properties of Ozone in Relation to Water Sanitation and Environmental Applications. *Fundamental and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design.* Toulouse: International Specialised Symposium, 1-30.

Matheswaran, M., Moon, I.S. (2009). Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation. –*Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* 15 (3), 287-292.

Metcalf & Eddy, Tchobanoglous, G., Stensel, H.D., Tsuchihashi, R., Burton, F. (2014). *Wastewater Engineering. Treatment and Resource Recovery.* 5th. 2. Kd. New York: McGraw-Hill Education, 1856.

Mitani, M.M., Keller, A.A., Sandall, O.C., Rinker, R.G. (2005). Mass Transfer of Ozone Using a Microporous Diffuser Reactor System. –*Ozone: Science and Engineering,* 27, 45-51.

Munter, R., Kamenev, S., Siirde, E. (2000). Some Consideratsions and Comments on Ozone Solubility. *Fundamental and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design.* Toulouse: International Specialised Symposium, 31-34.

Ren, J., He, S., Ye, C., Chen, G., Sun, C. (2012). The ozone mass transfer characteristics and ozonation of pentachlorophenol in a novel microchannel reactor. –*Chemical Engineering Journal* 210, 374–384.

Roustan, M., Bin, A. (2000). Mass transfer in ozone reactors. *Fundamental and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design.* Toulouse: International Specialised Symposium, 99-131.

Staehelin, J., Holgné, J. (1985). Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. –*Environ. Sci. Technol.* 19, 1206–1213.

Toor, H.L., Marchello, H.M. (1958). Film-penetration model for mass and heat transfer. –*A.I. Che.E. J.* 4, 97-101. Viidatud Roustan ja Bin, 2000 järgi.

United States Environmental Protection Agency. (1980). Ozone for Industrial Water and Wastewater Treatment. A Literature Survey.

Veeb 1. Ozone use in drinking water. http://www.ozonesolutions.com/info/ozone-use-in-drinking-water (29. 03 2016).

Wang, B., Zhu, C., Gong, R., Zhu, J., Huang, B., Xu, F., Ren, Q., Han, Q., He, Z. (2015). Degradation of acephate using combined ultrasonic and ozonation method. –*Water Science and Engineering,* 8 (3), 233-238.

Wesselingh, J.A., Bollen, A.M. (1999). Single particles, bubbles and drops: Their velocities and mass transfer coefficients. –*Chemical Engineering Research and Design.* 77 (2), 89-96.

Wu, J., Doan, H., Upreti, S. (2008). Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. –*Chemical Engineering Journal,* 142 (2), 156-160.

Yargeau, V., Danylo, F. (2015). Removal and transformation products of ibuprofen obtained during ozone- and ultrasound-based oxidative treatment. –*Water Science & Technology,* 72 (3), 491-500.

Zhao, Q., Ge, Y., Zuo, P., Shi, D., Jia, S. (2016). Degradation of Thiamethoxam in aqueous solution by ozonation: Influencing factors, intermediates, degradation mechanism and toxicity assessment. –*Chemosphere,* 146, 105-112.