

Andrzej BIŃ, Piotr MACHNIEWSKI

e-mail: a.bin@ichip.pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Modelowanie procesu ozonowania zanieczyszczeń organicznych

Wstęp

Metody zaawansowanego utleniania (AOP), w których wykorzystuje się ozon w obecności nadtlenu wodoru, promieniowania UV i katalizatorów, mogą być skutecznie zastosowane do unieszkodliwiania (utlenienia) większości substancji organicznych powodujących zanieczyszczenie wody oraz powietrza. Lotne związki organiczne (LZO) stanowią zagrożenie dla zdrowia i mogą przedostawać się do organizmu poprzez układ oddechowy.

Do efektywnych metod eliminacji zanieczyszczeń organicznych należy proces ich utlenienia przy użyciu ozonu prowadzony w absorberze, w którym zanieczyszczony strumień gazu jest kontaktowany z fazą ciekłą, gdzie generowane są bardzo reaktywne rodniki wodorotlenowe towarzyszące rozpadowi ozonu.

Model matematyczny procesu

Model procesu oparty na podejściu mechanistycznym, w którym rozróżniane są reakcje degradowanych związków organicznych bezpośrednio ozonem oraz reakcje z wolnymi rodnikami (przede wszystkim z rodnikiem $\cdot\text{OH}$) cechuje większy stopień ogólności niż model oparty na pozornych stałych szybkości reakcji.

W niniejszej pracy takie podejście zastosowano do procesu utleniania benzaldehydu za pomocą ozonu w układzie dwufazowym (gaz-ciecz) w absorberze ze zwilżaną ścianką. Benzaldehyd jest głównym produktem powstającym podczas ozonowania styrenu w roztworze wodnym. Wartości pozornej stałej szybkości reakcji benzaldehydu z ozonem uzyskane w poprzednich pracach na podstawie wyników pomiarów prowadzonych w reaktorze zbiornikowym (reakcja homogeniczna w fazie ciekłej) [Biń i in., 2006] oraz w absorberze ze zwilżaną ścianką [Machniewski i in., 2010] były dość zbliżone. Niemniej jednak, ich silna zależność od pH (zmienność w zakresie $300\text{--}14000 \text{ dm}^3/(\text{mol s})$ przy pH $2,3\text{--}6,5$) wskazywała na bardziej złożoną kinetykę i duży udział reakcji towarzyszących rozpadowi ozonu w roztworze wodnym pozwalając na wyznaczenie wartości stałych kinetycznych o większym stopniu ogólności niż wartości pozorne, wyznaczone jak dla reakcji drugiego rzędu (względem ozonu i benzaldehydu).

Mechanizm rozkładu ozonu w środowisku wodnym

Model kinetyczny użyty w niniejszej pracy oparty został na zmodyfikowanym modelu rozpadu ozonu [Stahelina i in., 1982; 1985], w którym produkty reakcji ozonu z jonami OH^- (inicjacja rozpadu, reakcja 1 w tab. 1) oraz produkty reakcji ozonu z rodnikami $\cdot\text{OH}$ (reakcja 5, tab. 1) przyjęto na podstawie prac Tomiyasu i in. [1985], zaś wartości stałych szybkości tych reakcji zamieszczone w tej tabeli, wzięto z pracy Bezbaruy i Reckowa [2004].

Zestaw reakcji towarzyszących rozpadowi ozonu w środowisku wodnym (reakcje 1÷9 w tab. 1) uzupełniono o najbardziej istotne reakcje rodników $\cdot\text{OH}$ z jonami węglanowymi, które zwykle są obecne w roztworze (np. skutek absorpcji atmosferycznego CO_2) oraz jonami fosforanowymi obecnymi w roztworach buforowanych. Uwzględniono także reakcje dysocjacji kwasu węglowego, fosforowego oraz wody. W tab. 1 zamieszczone ponadto reakcje utleniania benzaldehydu (reakcje 14÷17). Bezpośrednia reakcja benzaldehydu z ozonem (15) jest dość wolna i ma znaczenie głównie przy niskim pH . Według Hoigné i Badera [1983a,b] stała szybkości tej reakcji wynosi $2,5\pm 0,5 \text{ dm}^3/(\text{mol s})$. W jej wyniku mogą powstać pochodne fenolu jak również związki (P) powstałe w wyniku rozpadu pierścienia aromatycznego (glioksal, kwas glioksalowy, kwas oksomalony, kwas szczawiowy), które dość wolno reagują z ozonem. Efektem reakcji towarzyszących rozpadowi pier-

ścienia jest także tworzenie się nadtlenu wodoru. Równolegle zachodzi także reakcja benzaldehydu z rodnikami $\cdot\text{OH}$ (reakcja 15), w wyniku której powstają w obecności tlenu pochodne fenolu (ARox), które mogą łatwo reagować z ozonem (reakcja 16). Wartość stałej szybkości reakcji (reakcja 15) przyjęto jak dla reakcji toluenu z rodnikami $\cdot\text{OH}$, zaś w przypadku reakcji (reakcja 17) – jak dla reakcji fenolu z ozonem [Hoigné i Bader, 1975; Machniewski i Biń, 2012].

Tab. 1. Mechanizm oraz kinetyka reakcji zachodzących w czasie rozpadu ozonu w obecności węglanów, fosforanów oraz benzaldehydu w roztworach wodnych o $\text{pH} < 8$

Nr	Reakcja	Stała szybkości $\text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ lub s^{-1}
1	$\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$k_1 = 180$
2	$\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \cdot\text{O}_3^- + \cdot\text{HO}_2$	$k_2 = 2,8 \cdot 10^6$
3	$\cdot\text{HO}_3 + \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2$	$k_3 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
4	$\text{O}_3 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \cdot\text{O}_3^-$	$k_4 = 1,6 \cdot 10^9$
5	$\text{O}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{O}_2$	$k_5 = 2,0 \cdot 10^8$
6	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_6 = 2,7 \cdot 10^7$
7	$\cdot\text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \cdot\text{O}_2^- \quad K = 1,6 \cdot 10^5$	$k_{7f} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}; k_{7b} = 1,0 \cdot 10^{10}$
8	$\cdot\text{HO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \cdot\text{O}_3^- \quad K = 6,6 \cdot 10^{-9}$	$k_{8f} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}; k_{8b} = 5,2 \cdot 10^{10}$
9	$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{HO}_2^- \quad K = 2,25 \cdot 10^{-12}$	$k_{9f} = 4,5 \cdot 10^{-2}; k_{9b} = 2,0 \cdot 10^{10}$
10	$\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \cdot\text{HCO}_3$	$k_{10} = 1,5 \cdot 10^7$
11	$\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \cdot\text{CO}_3^-$	$k_{11} = 3,5 \cdot 10^8$
12	$\cdot\text{OH} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \cdot\text{HPO}_4^-$	$k_{12} = 1,5 \cdot 10^5$
13	$\cdot\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{3-} + \cdot\text{HO}_3$	$k_{13f} = 9,1 \cdot 10^7$ $k_{13b} = 9,1 \cdot 10^6$
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 3\text{O}_3 \rightarrow \text{P} + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{D1} = 2,5$
15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \cdot\text{HO} \xrightarrow{\text{O}_2} \cdot\text{HO}_2 + \text{ARox}$	$k_{R1} = 6,8 \cdot 10^9$
16	$\text{ARox} + 3\text{O}_3 \rightarrow \text{P} + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{D2} = 2,0 \cdot 10^3$
17	$\text{ARox} + \cdot\text{HO} \rightarrow \text{produkty}$	$k_{R2} = 1,0 \cdot 10^8$

Model absorbera ze zwilżaną ścianką

Do weryfikacji przyjętego modelu kinetycznego wykorzystano wyniki własnych pomiarów prowadzonych w układzie heterogenicznym, w absorberze ze zwilżaną ścianką oraz model matematyczny tego procesu oparty na założeniu stanu ustalonego i warunków izotermicznych, laminarnej warstewce cieczy o stałej grubości (znacznie mniejszej od promienia rury absorbera), o rozwiniętym profilu prędkości, przy współprądowym przepływie tłokowym i przy braku reakcji w fazie gazowej. To założenie zweryfikowano pozytywnie niezależnymi pomiarami prowadzonymi bez udziału fazy ciekłej.

Przyjmując, iż transport konwekcyjny w kierunku osiowym jest dominujący, bilans składników w fazie ciekłej stanowi równanie

$$u_L \frac{\partial c_j}{\partial x} = D_{Lj} \frac{\partial^2 c_j}{\partial y^2} + r_j \quad (1)$$

Bilans składników (ozonu i benzaldehydu) w fazie gazowej stanowi jednowymiarowe równanie

$$u_{G0} \frac{dc_{Gj}}{dx} = k_{Gj} a (c_{Gj}^i - c_{Gj}) \quad (2)$$

uwzględniające wyłącznie transport konwekcyjny oraz wymianę masy w fazie ciekłej.

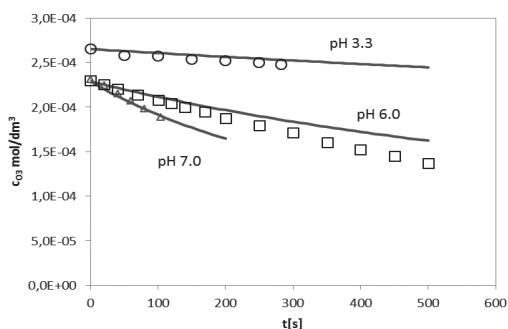
Układ równań (1) i (2) z warunkami brzegowymi typowymi dla tego przypadku rozwiązano numerycznie metodą różnic skończonych [Machniewski i in., 2010; 2012]. Człony źródłowe występujące w równ. (1), odpowiadające szybkości reakcji, obliczono dla bilansowanych składników według następujących zależności:

$$\begin{aligned} r_{O_3} &= -k_1 c_{OH} c_{O_3} - k_2 c_{HO_2} c_{O_3} - k_4 c_{O_2} c_{O_3} - k_5 c_{OH} c_{O_3} + \\ &\quad - k_{D_1} c_B c_{O_3} - 3k_{D_2} c_{ARox} c_{O_3} \\ r_{OH} &= k_3 c_{HO_2} - k_6 c_{H_2O_2} c_{OH} - k_{10} c_{CO_3^{2-}} c_{OH} - k_{11} c_{HCO_3} c_{OH} + \\ &\quad - k_5 c_{OH} c_{O_3} - k_{R_1} c_B c_{OH} - k_{R_2} c_{ARox} c_{OH} \\ r_B &= -k_{R_1} c_B c_{OH} - k_{D_1} c_B c_{O_3} \\ r_{ARox} &= k_{R_1} c_B c_{OH} - k_{D_2} c_{ARox} c_{O_3} - k_{R_2} c_{ARox} c_{OH} \end{aligned} \quad (3)$$

Stężenia pozostałych jonów i rodników ($\bullet HO_2$, $\bullet HO_3$, $\bullet O_2$, $\bullet O_3$, HO_2 i OH) obliczono jako równowagowe przy założeniu stanu pseudoustalonego.

Wyniki symulacji i ich ocena

W wyniku symulacji opartej na upraszczającym założeniu o stanie pseudoustalonym dla większości rodników i jonów, zmniejszono wartość stałej k_5 do $0,8 \cdot 10^8 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$, co pozwoliło uzyskać dobrą zgodność obliczonych wartości stężenia ozonu z wartościami zmierzonymi w czasie rozkładu w reaktorze zbiornikowym (Rys. 1).

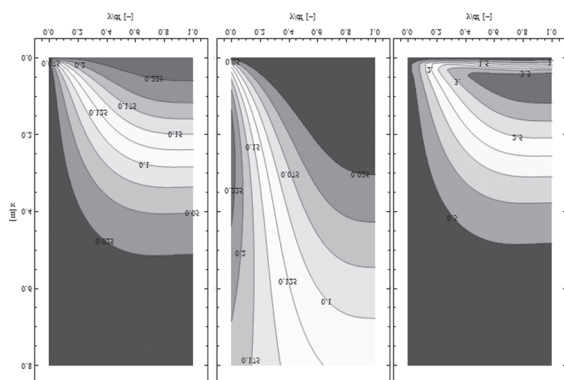


Rys. 1. Porównanie obliczonego (linie) oraz zmierzonego (punkty) stężenia ozonu podczas rozkładu w reaktorze zbiornikowym (bufor fosforanowy 9 mM) [Biń i in., 2006]

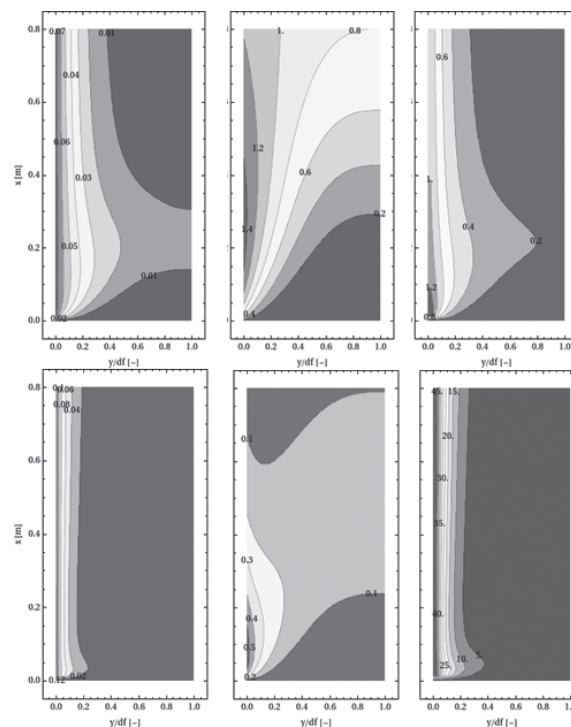
Uzyskano także dość dobrą zgodność wyników obliczeń średniego stężenia wylotowego ozonu i benzaldehydu w fazie ciekłej z wartościami zmierzonymi w absorberze ze zwilżaną ścianą, w badanym zakresie pH 3÷6 [Machniewski i Biń. 2012].

Obliczony rozkład stężenia ozonu, benzaldehydu oraz rodników hydroksylowych w fazie ciekłej, dla przypadku absorpcji par benzaldehydu w roztworze wodnym nasyconym ozonem, przedstawiono na rys. 2. Widoczna jest znaczna niejednorodność stężenia i brak wykorzystania całej wysokości absorbera z powodu szybkiego wyczerpanie ozonu w fazie ciekłej.

Wyniki obliczeń dla przypadku jednoczesnej absorpcji ozonu i par benzaldehydu, dla wybranych wartości pH przedstawiono na rys. 3.



Rys. 2. Obliczone pole stężeń (od lewej): ozonu, benzaldehydu i rodników $\bullet OH$ w fazie ciekłej. Absorpcja par benzaldehydu w wodnym roztworze ozonu pH 3,6, $c_{OH} \cdot 10^8$ [mol/m³]



Rys. 3. Obliczone pole stężeń w fazie ciekłej podczas jednoczesnej absorpcji ozonu i par benzaldehydu w roztworze wodnym (górny: pH 3,3; dolny: pH 6,5); (kolejno od lewej) ozonu, benzaldehydu, rodników $\bullet OH$ ($c_{OH} \cdot 10^8$) [mol/m³]

W tym przypadku rozkład stężenia jest bardziej równomierny wzdłuż wysokości. Widoczny jest bardzo silny wpływ pH na głębokość penetracji ozonu i poziom stężenia rodników $\bullet OH$, które są głównym reagentem utleniającym nieszkodliwiane zanieczyszczenia. Należy zauważyć, że w przypadku pH 6,5 (Rys. 3, dolny) benzaldehyd jest w większości utleniony na dość krótkim odcinku od wlotu reaktora, a stężenie rodników $\bullet OH$ jest o dwa rzędy wielkości większe niż w przypadku pH 3,3 (Rys. 3, górny). Stosowanie w takim przypadku wyższego pH może powodować przyspieszony rozkład ozonu, co oznacza bezproduktywną jego stratę i pogorszenie wydajności procesu.

LITERATURA

- Bezbarua B.K., Reckhow D.A., 2004. Modification of the standard neutral ozone decomposition model. *Ozone: Sci. & Eng.*, **26**, 345–357. DOI: 10.1080/01919510490482179
- Biń A., Machniewski P., Szczepczyńska M., Wołyniec J., 2006. Utlenianie lotnych zanieczyszczeń organicznych przy pomocy ozonu. *Inż. Ap. Chem.*, **45**, nr 5, 19–20
- Hoigné J., Bader H., 1983a. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water- I; Non-dissociating organic compounds. *Water Res.*, **17**, 173–183. DOI: 10.1016/0043-1354(83)90098-2
- Hoigné J., Bader H., 1983b. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water- II: Dissociating organic compounds. *Water Res.*, **17**, 185–194. DOI: 10.1016/0043-1354(83)90099-4
- Hoigné J., Bader H., 1975. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Res.*, **10**, 377–386. DOI: 10.1016/0043-1354(83)90099-4
- Machniewski P., Biń A., Łachacz A., 2010. Kinetyka utleniania benzaldehydu przy pomocy ozonu. *Inż. Ap. Chem.*, **49**, nr 2, 75–76
- Machniewski P., Biń A., 2012. Kinetyka utleniania benzaldehydu przy pomocy ozonu w reaktorze dwufazowym gaz-ciecz. III Ogólnopolskie Symp. "Reaktory Wielofazowe i Wielofunkcyjne dla Procesów Chemicznych i Ochrony Środowiska" Warszawa-Serock, 10-12.10.2012
- Stahelin J., Hoigné J., 1982. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Tech.*, **16**, 676–687. DOI: 10.1021/es00104a009
- Stahelin J., Hoigné J., 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ. Sci. Tech.*, **19**, 1206–1213. DOI: 10.1021/es00142a012
- Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G., 1985. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorg. Chem.*, **24**, 2962–2966. DOI: 10.1021/ic00213a018