

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА

стенки реактора НА КИНЕТИКУ РАСПАДА ОЗОНА В ВОДЕ

Исследовано и зафиксировано влияние материала стенки реактора на кинетику распада озона в воде. Подобраны реакторы из разных материалов, проведено их испытание и исследована кинетика распада озона на стенках этих реакторов при наличии и отсутствии перемешивания. Кинетика распада озона на стенках реакторов обычно подчиняется кинетическому закону первого порядка по озону; определены константы скорости суммарного гомогенного и гетерогенного процессов распада озона.

Установлено, что процесс распада озона на стенке реактора в основном протекает в диффузионном режиме, однако в случае нержавеющей стали 1X18H9T распад озона происходит в переходной области. Найден способ определения вкладов гомогенной и гетерогенной стадий разложения озона. Показано, что практически во всех случаях гетерогенная реакция играет решающую роль, причем эта роль все время увеличивается при возрастании частоты вращения мешалки реактора.

Введение

В любом генераторе озона протекают два процесса – рождение молекул озона и их гибель. Если первый процесс в основном определяется принятым методом генерации озона и электрическими характеристиками разряда, то процесс гибели родившихся молекул озона во многом определяется каталитическими свойствами материала стенок генератора и твердых частиц, взвешенных в водной фазе. Несмотря на всю очевидность таких рассуждений, испытывается явный недостаток такого рода исследований.

Вместе с тем, гетерогенные каталитические технологии активно используются в процессах водоподготовки и водоочистки, причем, без всякого придания им “научного вида”. Известно, что эффективное применение озонирования и каталитической очистки воды

В.В. Тарасов*,
доктор химических наук, профессор, академик общественной Российской экологической академии, кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Вьонг Тхи Лан Ань,
инженер-эколог, кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

на гранулированном или порошкообразном активированных углях осуществлялось на Рублевской станции водоподготовки и Юго-Западной водопроводной станции г. Москва [1]. Общие вопросы озонирования воды освещены в [2], а техника озонирования в [3].

Скорость распада озона в воде существенно зависит от наличия в ней примесей [4]. Вопрос кинетики распада озона в воде имеет большое практическое значение и ему посвящены десятки работ. Смеси оксидов и различные виды порошкообразного и гранулированного активированного угля используются в качестве катализаторов распада озона в водной фазе [5-9]. Фундаментальная работа академика Я.М. Колотыркина [5] связывает каталитическую активность материала с его способностью пассивироваться.

Стабильность и эффективность гоегита (α -FeOOH) как катализатора в виде гранул успешно используется в процессах распада озона в воде в кислотной среде [6]. Разложение растворенного в воде озона в присутствии $Al(OH)_3$ было изучено. Предположили, что поверхность гидроксильных групп и кислотно-основные свойства гидроксида-оксида алюминия играет основную роль при катализе распада озона [7].

Гидроксид кобальта – стабильный и эффективный катализатор в лаборатории. Он может быть успешно использован для разложения следов озона и количественных проб р-хлоронитробензола в воде [8]. Новый, эффективный и стабильный зеленый катализатор был успешно использован как катализатор разложения в кислой среде [9]. Каталитический распад озона, промотируемый природным цеолитом и вулканическим песком, изучен в работе [10]. Здесь же преследовалась цель изучить каталитические свойства вулканического пепла, выбрасываемого в стратосферу.

* Адрес для корреспонденции: valeri_tarasov@mail.ru

Ссылка на работу [11] потребовалась, чтобы разъяснить диффузионно-химические особенности областей реагирования и величины параметрической чувствительности чисел Шервуда к изменению чисел Рейнольдса в этих областях (на примере систем жидкость-жидкость).

Разложение озона на поверхностях используемого технологического оборудования, а также устойчивость озона в водной среде при контакте с неподвижными твердыми поверхностями оказались ранее неизученными.

В данной работе проведено исследование кинетики распада растворенного в воде озона на стенках реакторов и неподвижных предметов из разных материалов при различных гидродинамических условиях.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили в специально подобранных для этой цели реакторах. Они представляли собой сосуды с крышками цилиндрической формы или формы усеченного конуса диаметром 5-6 см, высотой 7-9 см и объемом 120-200 мл. Их вид показан на *рис. 1*, а характеристики представлены в *табл. 1*.

В реакторы помещали насыщенную озонем воду и закрывали крышкой. Для перемешивания жидкой фазы использовали лопа-

стную мешалку, опущенную через отверстие на крышке реактора. Расстояние от дна реактора до нижнего края лопастей мешалки составляло 7-10 мм. Объем жидкой фазы (озонированной воды) равен 120-150 мл в каждом эксперименте. Диаметр круга, обметаемого лопастью мешалкой, равен 3,5 см. Три отражательные перегородки, предотвращающие образование центральной воронки, крепились клеем на крышке. На *рис. 2* показана установка в собранном виде.

Мешалка приводится во вращение двигателем, управляемым вращением электронной схемой, которая обеспечивает постоянство частоты вращения с относительной погрешностью 10%. Имелась возможность варьировать частоту в диапазоне 0 ... 2000 мин⁻¹, однако в опытах использовались частоты 0, 100, 200, 300 и 400 мин⁻¹. В *табл. 1* приведены параметры использованных реакторов.

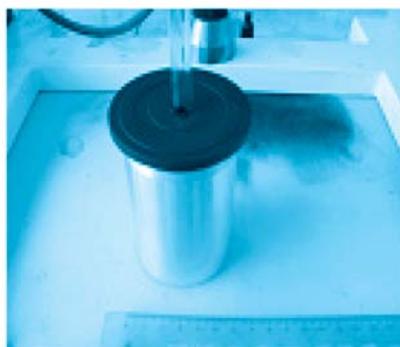
Начало отчета кинетических кривых устанавливали одновременно с включением мешалки реактора. Пробы отбирали из реактора через каждые 5 мин от начала отчета с помощью шприца через маленькое отверстие в крышке реактора, куда была вставлена гиб-

↓ *Рис. 1.* Реакторы для изучения влияния поверхности стенки на кинетические характеристики процесса распада озона. Масштаб 1:5.

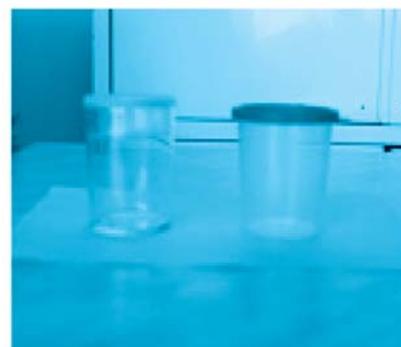
(а) – стальной (1Х18Н9Т), (б) – алюминиевый, (в) – пластиковый, (г) – медный, (д) – оцинкованный, (е) – посеребренный.



(а)



(б)



(в)



(г)



(д)



(е)

Таблица 1

Параметры использованных реакторов

Материал реактора	Размеры реактора	S, см ²	V, см ³	a = S/V, см ⁻¹
Стеклянная колба	D _н = 6 см D _в = 3,2 см H _в = 7 см	101	120	0,843
Пластмассовая колба	D _н = 6 см D _в = 5 см H _в = 6,3 см	109	150	0,726
Стальной стакан	D = 6,4 см H = 7 см H _в = 4,8 см	95	150	0,635
Алюминиевый стакан	D = 5,6 см H = 9 см H _в = 6,3 см	109	150	0,726
Медный стакан	D = 5,8 см H = 7 см H _в = 5,7 см	104	150	0,690
Оцинкованный стакан	D _н = 5 см D _в = 5,5 см H _в = 4,5 см	106	150	0,712
Посеребренный стеклянный стакан	D = 6 см H = 8 см H _в = 6 см	113	150	0,754

Здесь D_н – диаметр нижний, D_в – диаметр верхний, D – диаметр цилиндра, H – высота сосуда, H_в – высота слоя воды, S – омываемая поверхность, см², V – объем заполнения, см³, a – удельная поверхность, см⁻¹.

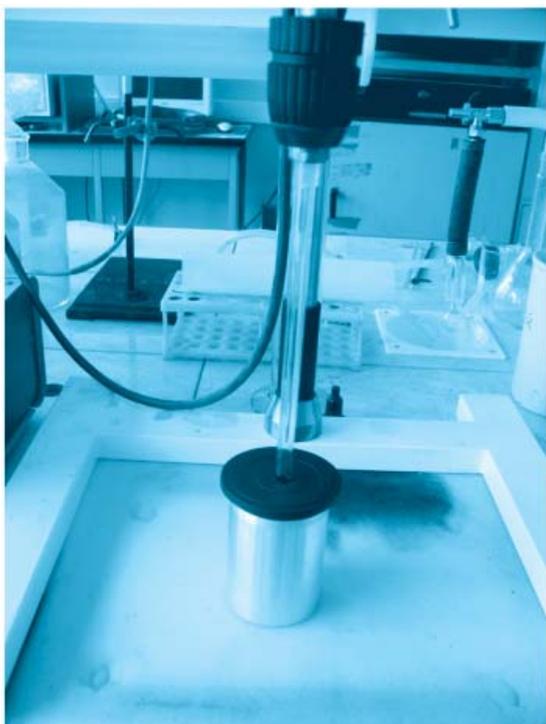


Рис. 2. Общий вид алюминиевого реактора, снабженного мешалкой, которая присоединена к кантовому патрону регулируемого электродвигателя.

кая трубка, соединенная со шприцом, что позволяло быстро отбирать пробы и немедленно измерять абсорбцию света на спектрофотометре. Время распада озона в водной фазе в кварцевой кювете в каждом эксперименте составляло 30-40 мин. Значения pH измеряли до и после каждого опыта.

Предварительное озонирование деионизированной воды проводили по методике и на установке, описанной ранее в [3]. Основное оборудование установки насыщения водной фазы озоном состояло из:

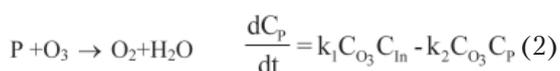
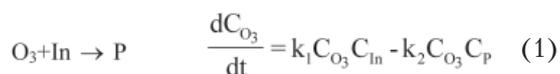
- 1) реактора для приготовления кислорода типа NewLife, работа которого основана на адсорбционном разделении кислорода и азота воздуха на цеолитах;
- 2) генератора озона из осушенного кислорода, который имеет марку ОБ-30 и производит озон концентрацией 1–100 г/м³;
- 3) озонометра, который позволяет измерять озон в газовом потоке в пределах 1–600 г/м³. Рабочая концентрация озона в газовой фазе составляла 50–60 г/м³.

Процесс насыщения водной фазы озоном и процесс спонтанного разложения озона изучался с использованием спектрофотометра СФ-46. Основная измеряемая величина – поглощение света (абсорбция – A) жидкостью в кварцевой кювете в УФ-области на длине волны 260 нм (предварительно доказывается соблюдение закона Ламберта-Бееера). Поглощение света может быть начальным по времени – A₀ и текущим – A. Насыщенная озоном водная фаза, заполняла кварцевую кювету так, что не оставалось свободного пространства под крышкой, изготовленной также из кварца.

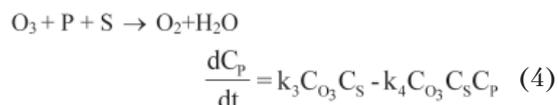
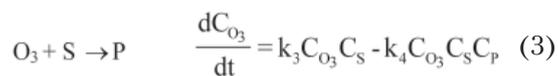
Температура насыщения растворов озонкислородной смесью 21±1 °С. Константы скорости деструкции озона находили по наклону прямых линий – ln (A/A₀)=f(t). Измерение поглощения УФ-света производилось через небольшие интервалы времени, равные 3-5 мин. Измерение уменьшения поглощения УФ-света производили в течение 30-40 мин.

Можно представить следующую схему процесса разложения молекул озона. Реакции на стенке реактора происходят в несколько стадий: 1) адсорбция растворенного озона на поверхности, 2) поверхностная реакция распада озона и 3) диффузия продуктов распада в объёме жидкостном [10]. Возможны следующие реакции:

Гомогенные реакции:



Гетерогенные реакции:



где значком In обозначены инициаторы, P – ускорители распада озона, S – поверхностно-активные группы.

Скорость гомогенной реакции:

$$-r_{\text{ГОМ.}} = - \left[\frac{dC_{O_3}}{dt} \right]_{\text{ГОМ.}} = k_1 C_{O_3} C_{\text{In}} + k_2 C_{O_3} C_P = k_{\text{ГОМ.}} \cdot C_{O_3} \quad (5),$$

определена через гомогенную константу скорости распада озона, которая выражается: $k_{\text{ГОМ.}} = k_1 C_{\text{In}} + k_2 C_P$.

Скорость гетерогенной реакции:

$$-r_{\text{ГЕТ.}} = - \left[\frac{dC_{O_3}}{dt} \right]_{\text{ГЕТ.}} = k_3 C_{O_3} C_S + k_4 C_{O_3} C_S C_P = k_{\text{ГЕТ.}} \cdot C_{O_3} \quad (6),$$

определена через гетерогенную константу скорости распада озона, которая выражается: $k_{\text{ГЕТ.}} = (k_3 + k_4 C_P) \cdot C_S$

Скорость распада озона будет суммой скоростей гомогенной и гетерогенной реакций.

Для оценки влияния гетерогенных процессов на распад озона мы выражаем $k_{\text{ГЕТ.}}$ через величину a – удельную поверхность, см^{-1} и β – коэффициент массоотдачи, $\text{см}/\text{мин}$. Роль диффузионно-химических стадий выражается безразмерным комплексом $k_X / (k_X + \beta)$, где k_X – константа скорости гетерогенной химической реакции, β – коэффициент массоотдачи продукта распада.

Выражение величины $k_{\text{ГЕТ.}}$ можно представить в виде псевдогомогенной $k_{\text{ГОМ.}}^*$ константы и, применяя правило аддитивности фазового и химического сопротивлений, получим:

$$k_{\text{ГЕТ.}} = \left(\frac{k_X}{k_X + \beta} \right) a \beta = k_{\text{ГОМ.}}^* \quad (7)$$

Наконец, получаем:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = (k_{\text{ГОМ.}} + k_{\text{ГОМ.}}^*) \cdot C_{O_3} \quad (8)$$

Простое интегрирование возможно, если a и β являются постоянными. Интегрирование (8) приводит к следующему уравнению:

$$\ln \frac{C_{O_3}}{C_{O_3_0}} = - (k_{\text{ГОМ.}} + k_{\text{ГОМ.}}^*) \cdot t = - K_{\Sigma, \text{п}} \cdot t, \quad (9)$$

где $K_{\Sigma, \text{п}} = k_{\text{ГОМ.}} + k_{\text{ГОМ.}}^* = k_{\text{ГОМ.}} + \frac{k_X}{k_X + \beta} \cdot a \beta \quad (10)$

C_{O_3} и $C_{O_3_0}$ – концентрации растворенного озона в растворе в момент t и при $t=0$, соответственно.

Если химическая реакция протекает быстрее, чем растворенный озон успевает подойти к поверхности стенки, то его концентрация в этом месте стремится к нулю, а наблюдаемая скорость реакции определяется не ее механизмом, а скоростью диффузии реагентов к месту реакции. Это так называемый диффузионный режим, который реализуется при $k_X \gg \beta$, когда соотношение $k_X / (k_X + \beta) \rightarrow 1$.

Если растворенный озон подходит к стенке быстрее, чем происходит химическая реакция, то лимитирующей стадией становится химическая реакция, и наблюдается кинетический режим, при котором $k_X \gg \beta$, а соотношение безразмерный комплекс $k_X / (k_X + \beta) \rightarrow k_X / \beta$. Учитывая уравнение (10) замечаем, что величина β совсем сокращается, и получается выражение, содержащее только химическую константу k_X .

Размерность $k_{\text{ГОМ.}}^* - [\text{мин}^{-1}]$, эта величина называется псевдогомогенной константой скорости, поскольку зависит от частоты вращения мешалки. Величины $k_{\text{ГОМ.}}$ – гомогенная константа скорости распада озона, $[\text{мин}^{-1}]$, C_S – псевдоконцентрация активных групп на поверхности стенки реактора, участвующих в реакции распада озона.

Результаты и их обсуждение

Действие поверхности неравномерно, поскольку активными оказываются лишь некоторые участки. Однако это действие очень быстро приходит к постоянству. Активными участками могут быть различного рода выступы, дислокации и прочие неоднородности, где атомы материала поверхности отличаются наименьшей степенью насыщенности и образованием свободных валентностей, а потому легче всего взаимодействуют с атомами озона.

Механизм влияния адсорбции озона на катализ и переход атомов поверхности металла в раствор представляют собой следствие физико-химического взаимодействия адсорбированных атомов озона с атомами решетки металла. Известно, что в одних случаях это взаимодействие ускоряет, а в других тормозит реакцию. Такое различие адсорбционного взаимодействия обусловлено неодинаковой прочностью связи адсорбированных компонентов с атомами поверхности. При адсорбции из очень разбавленных растворов ионов хватает только на блокировку наиболее активных участков

поверхности, в результате чего реакция тормозится по-разному. В более концентрированных растворах основная часть активных участков (их относительно немного) заполняется уже в самый первый момент, после чего (а частично и параллельно), заполняются места средней активности, где прочность адсорбционной связи ниже и где адсорбция меньше стимулирует химические процессы. В этом случае первоначальный эффект ускорения процесса во времени уменьшается. Это объясняется упрочнением связей в результате перераспределения электронной плотности адсорбированных атомов или молекул. В результате диссоциативной адсорбции кислород воды настолько прочно связывается с атомом поверхности, что теряется связь с водородом. Это, по-видимому, и есть пассивация. Она начинается с наиболее активных участков поверхности [5].

Озон является сильным окислителем, что обуславливает его роль как эффективного пассиватора и вода с растворенным озоном является сильноагрессивной средой.

Результаты экспериментов показывали, что процесс пассивации происходил во всех изучаемых реакторах, на стенках внутренней поверхности которых при пассивации блокируются катализирующие распад озона группы: металла, его оксидов и гидроксидов. Однако при пассивации нержавеющей стали происходит очень незначительное уменьшение константы скорости распада озона от $0,0123 \text{ мин}^{-1}$ до $0,0102 \text{ мин}^{-1}$.

В других случаях пассивация металла стенок реактора заключается в более существенном уменьшении во времени наклона полулогарифмических зависимостей (например, алюминия) при последовательных контактах стенки реактора с новыми порциями озонированной воды.

По-видимому, озон адсорбируется в межкристаллитных местах нержавеющей стали и других металлов или сплавов. Поверхность алюминия покрыта весьма прочной пленкой Al_2O_3 и только выступы, шероховатости и дислокации способны служить адсорбирующими озон центрами. Именно поэтому нержавеющая сталь 1Х18Н9Т пассивируется при последовательных контактах, а алюминий – нет. В полулогарифмических координатах в случае алюминия получены почти совпадающие прямые линии распада озона при исследовании пассивации, а в случае нержавеющей стали картина иная (рис. 3).

Влияние материала поверхности реактора на распад озона можно видеть на примере уменьшения «констант» скорости распада озона при $n=0$ (табл. 2). Наибольшее значе-

Ключевые слова:

озон, кинетика разложения озона, микропримеси, полулогарифмические кривые, катализ, ингибирование, вклады гетерогенной и гомогенной стадий

ние $K_{э,п}$ при $n=0$ получено для стенки посеребренного реактора ($0,0229 \text{ мин}^{-1}$), что говорит о ее высокой каталитической способности. Второе место занимает стенка из оцинкованной жести, что объяснялось существованием большого количества образовавшихся активных центров за счет неоднородности структуры поверхности.

Таблица 2

Эффективные константы распада $K_{э,0}$ озона в реакторах из разных материалов в условии без перемешивания ($n=0 \text{ об/мин}$)

Реактор	$K_{э,0}, \text{ мин}^{-1}$	R^2
Стекланный	0,0105	0,9991
Нержавстальной	0,0113	0,9891
Алюминиевый	0,0113	0,9831
Пластмассовый	0,0154	0,9699
Медный	0,0155	0,9935
Оцинкованный	0,0207	0,9924
Посеребренный	0,0229	0,9804

Нас интересует, прежде всего, каталитическая активность стенок реакторов, обуславливающая процесс распада озона. Таковыми являются величины коэффициентов скорости распада озона $K_{э,п}, \text{ мин}^{-1}$ и чувствительность p числа Рейнольдса (Re^p), определяющая режим реагирования. Обычно считают

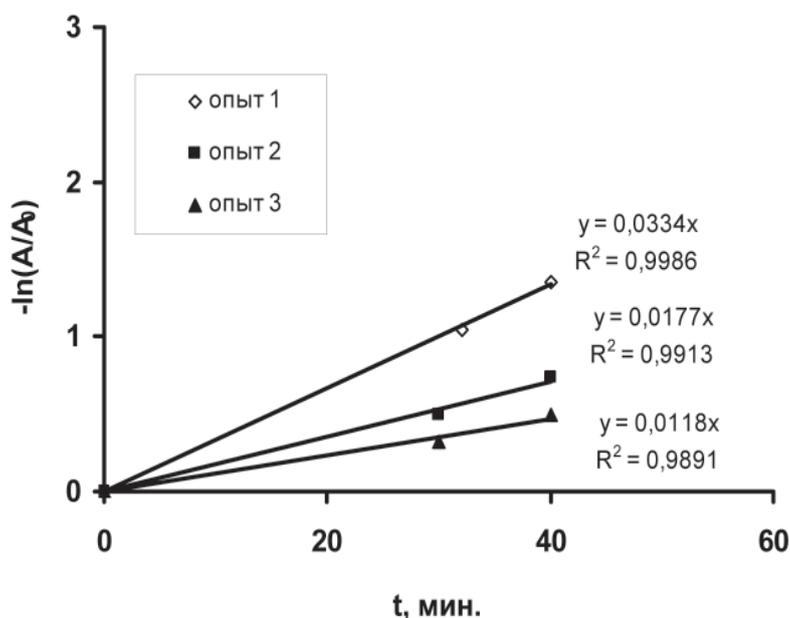


Рис. 3. Демонстрация процесса пассивации поверхности стенки реактора из нержавеющей стали (в условии без перемешивания) при последовательных контактах с новыми порциями озонированной воды (последовательное уменьшение угла наклона – сверху вниз).

[11], что реакция протекает в диффузионном режиме, если параметрическая чувствительность, т.е. степень p (см. уравнение 11) лежит в пределах 0,6–0,8. Если степень p близка к 0 – реализуется кинетический режим, в промежуточном случае реакция протекает в переходном режиме. Изучение скорости и механизма реакции возможно только в кинетическом и переходном режимах. В диффузионном режиме возможно определение лишь стехиометрических коэффициентов реакции, но нет возможности изучать механизм реакции. Критерий Шмидта – Sc влияет на положение области реагирования только через физические свойства жидкости – кинематическую вязкость ν и коэффициент диффузии D .

$$Sh = aRe^pSc^q, \quad (11)$$

где a – эмпирический числовой коэффициент; p, q – степенные коэффициенты; $Sh = \beta d/D$ или $Sh = k_x d/D$; $Re = ud/\nu$; $Sc = \nu/D$. Здесь: β – экспериментальный коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, см/с или k_x – коэффициент скорости гетерогенной химической реакции, см/с; d – диаметр реактора, см; D – коэффициент диффузии газа в жидкости, см²/с; u – скорость движения жидкости, см/с; ν – кинематический коэффициент вязкости жидкости, см²/с. Из уравнения (11) вытекает следующее выражение пропорциональности:

$$\beta \sim u^{p1} \text{ или } \ln(K_{Э, n}) \sim p1 \ln(u) \sim p \ln(n) \quad (12)$$

На *рис. 4* продемонстрированы полулогарифмические прямые, наклон которых существенно зависит от частоты вращения лопастной мешалки. Для оцинкованной стенки величина степени над числом n достигает почти первой степени ($n^{0,95}$), что указывает на заметное влияние увеличения поверхности контакта фаз (твердое/жидкость) в процессе перемешивания. Это увеличение связано с коррозией цинкового покрытия. Интересно, что даже при $n=0$ наблюдается прямая линия с наклоном 0,02 мин⁻¹, который соответствует величине суммы гомогенной и квазигомогенной константы скорости распада озона. Таким образом, гомогенная константа равна половине полученной величины, т.е. 0,01 мин⁻¹ (ср. с данными *табл. 2*).

Из уравнений (10 и 12) следует, что экспериментальная константа скорости распада озона прямо пропорционально зависит от величины β или от интенсивности вращения мешалки n . Полулогарифмические кривые ($-\ln(A/A_0) = k_{Э, n} t$) являются прямыми (*рис. 4*).

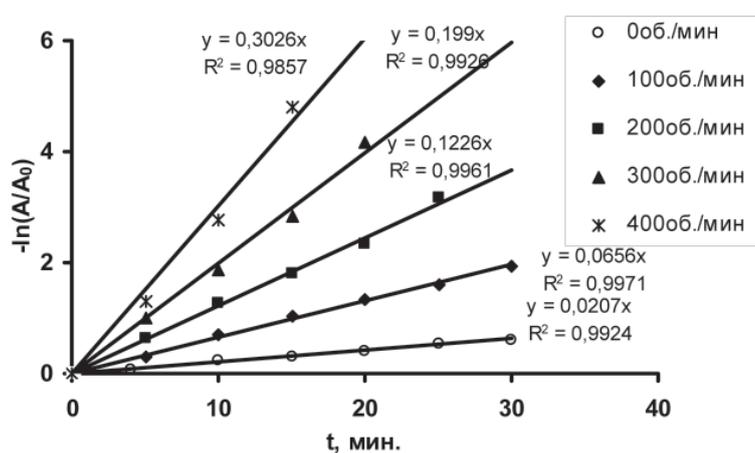


Рис. 4. Полулогарифмические кривые распада озона в оцинкованном реакторе при разных частотах вращения мешалки. Отсутствие отражательных перегородок делает линии вогнутыми.

Яркими и однозначными свидетельствами поверхностных реакций разложения озона являются следующие факты:

резкое уменьшение скорости разложения озона при неизменной интенсивности перемешивания, если смазать вазелином поверхность реактора (искусственная пассивация); пассивация озона поверхности металла, при которой константа скорости распада озона резко уменьшается;

зависимость кинетики разложения озона от интенсивности перемешивания водной фазы, насыщенной озонем, в реакторах из различных металлов.

Мы учитываем, что металлы всегда покрыты пленками собственных оксидов. Это, несомненно, должно обуславливать их каталитическую активность.

В случае медного и посеребренного реакторов процесс пассивации поверхности происходил почти мгновенно, поэтому не было возможности фиксировать динамику этого процесса. Полулогарифмические линии распада озона в медном реакторе – уже в первых опытах – показывают, что константа скорости равняется 0,011–0,015 мин⁻¹ (т.е. очень близка к константе гомогенного процесса).

Не следовало ожидать проявления пассивации поверхности в реакторах, стенки которых неактивны к адсорбции и распаду озона, например в реакторах из пластмассы, в реакторах, покрытых парафином или вазелином, а также стеклянных реакторах. Опыты с такими реакторами также были проведены и результаты подтверждали наши предположения. Все поверхностные активные центры были заблокированы, так что константы скорости распада озона оставались на уровне среднего значения константы скорости гомо-

генного распада $k_{\text{ГОМ}}$ для деионизированной воды, составляя $0,0103 \text{ мин}^{-1}$. Наклон прямых линий полулогарифмического графика распада озона в нержавеющей реакторе, покрытом вазелином, равняется $0,0123 \text{ мин}^{-1}$ при $R^2 = 0,9714$, в стеклянном реакторе – $0,0114 \text{ мин}^{-1}$ при $R^2 = 0,9933$.

Наиболее очевидным свидетельством поверхностных реакций являются зависимости $K_{Э,п} = f(\text{Re или } n)$. Эти зависимости отсекают на оси ординат отрезок, зависящий от удвоенной константы скорости гомогенной – $k_{\text{ГОМ}}$ реакции или, точнее, суммы констант скорости гомогенной – $k_{\text{ГОМ}}$ и псевдогомогенной константы скорости распада озона $k_{\text{ГОМ}}^*$.

На рис. 5 представлены зависимости экспериментальных коэффициентов скорости $K_{Э,п}$ от частоты вращения мешалки. В указанном диапазоне полученные линии $K_{Э,п} = f(n)$ представляют прямые, отсекающие небольшие отрезки на оси ординат, что позволяет найти гомогенную константу скорости. В случае оцинкованного реактора не получается прямой линии, поскольку поверхность его быстро корродирует и увеличивает площадь реагирования. Самая пологая линия отражает кинетику распада озона на поверхности нержавеющей стали 1Х18Н9Т, а самая крутая – распад на поверхности меди. На поверхности оцинкованной жести касательная к функции $k_{\text{СП}} = f(n)$ не имеет постоянного наклона, а непрерывно увеличивается, что указывает на развитие поверхности контакта твердой и жидкой фаз. Это указывает на разрушение оцинкованной поверхности.

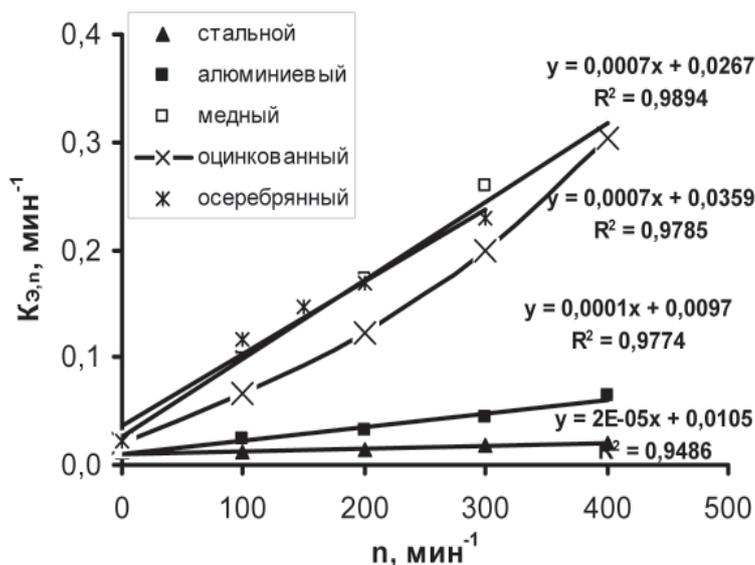


Рис. 5. Зависимости коэффициента скорости распада озона (под действием стенок реактора из различных металлов $K_{Э,п}$) от частоты вращения мешалки.

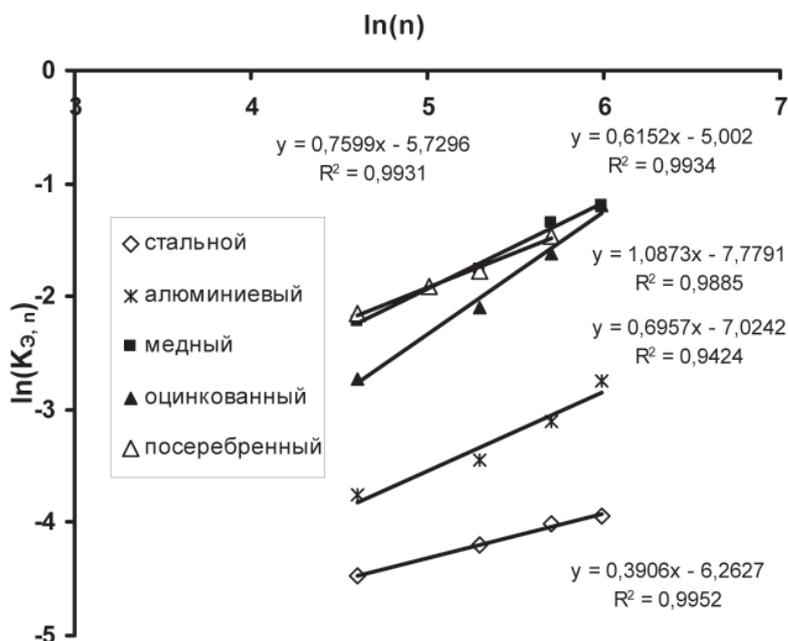


Рис. 6. Нахождение параметрической чувствительности p путем построения билогарифмических зависимостей $\ln K_{Э,п} = f(\ln n)$.

Эти же функции представлены в билогарифмических координатах (рис. 6), чтобы определить параметрическую чувствительность числа Re . Наклон прямых линий и есть величины параметрической чувствительности чисел Шервуда к изменению чисел Рейнольдса. Он указывает (на зависимости от абсолютных величин) на приближение к диффузионному или кинетическому режимам. Найденные значения параметрической чувствительности p составили величины от 0,62 до 0,76 для всех реакторов (кроме нержавеющей и оцинкованной), что указывает на осуществление процесса в диффузионном режиме.

В диффузионном режиме лимитирующей скоростью стадией является подвод реагирующих веществ к зоне реакции или отвод от нее продуктов реакции. Данные сведены в табл. 3.

Если рассматривать весь диапазон изменения величины n , медная стенка оказалась самой каталитически способной. Величина параметрической чувствительности (p) равна 0,76, а абсолютные значения величин $K_{Э,п}$ оказались наибольшими. Для реактора из нержавеющей стали величина p равна 0,39. В этом случае скорость процесса, наряду с диффузией, определяется адсорбционно-химическими стадиями. Минимальная величина константы скорости распада озона в реакторе из нержавеющей стали составляет всего $0,0005 \text{ мин}^{-1}$ и почти не зависит от скорости перемешивания.

Таблица 3

Зависимость экспериментальной константы скорости распада озона в зависимости от материала стенки реактора и частоты вращения мешалки

Реактор	$a=S/V$, см ⁻¹	n , мин ⁻¹	$K_{э, n}$, мин ⁻¹	p
Стеклоянная колба	0,843	0	0,0105*	–
Пластмассовая колба	0,726	0	0,0154*	–
Стальной стакан	0,635	0	0,0113	0,39 Переходный режим
		100	0,0115	
		200	0,0150	
		300	0,0181	
		400	0,0195	
Алюминиевый стакан	0,726	0	0,0113	0,70
		100	0,0235	
		200	0,0316	
		300	0,0445	
		400	0,0637	
Медный стакан	0,690	0	0,0155	0,76
		100	0,1091	
		200	0,1738	
		300	0,2587	
		400	0,3051	
Оцинкованный стакан	0,712	0	0,0207	1,09* Образование шероховатости поверхности
		100	0,0656	
		200	0,1226	
		300	0,1990	
		400	0,3026	
Посеребренный стеклянный стакан	0,754	0	0,0229	0,62
		100	0,1156	
		150	0,1469	
		200	0,1694	
		300	0,2293	

Заключение

Если преобладает диффузионный режим, то для увеличения скорости распада озона, помимо увеличения интенсивности перемешивания, следует увеличивать поверхность контакта жидкой и твердой фаз, например, путем увеличения пористости стенки реактора. Но наиболее очевидный путь интенсификации скорости процесса состоит в увеличении интенсивности вращения мешалки.

Если преобладает кинетический режим, то следует управлять скоростью, ориентируясь на главные факторы лимитирующей физико-химической стадии.

В переходном режиме следует использовать оба метода управления скоростью.

Найдено, что применение приема блокирования активных центров поверхности инертными веществами является перспективным путем снижения скорости распада озона на стенках.

Подобраны реакторы из разных материалов, проведено их испытание и исследована кинетика распада озона на стенках этих реакторов при наличии и отсутствии перемешивания.

Показано, что кинетика распада озона на стенках реакторов обычно подчиняется кинетическому закону первого порядка по озону, при этом можно определить константы скорости суммарного гомогенного и гетерогенного процессов распада озона.

Установлено, что процесс распада озона на стенке реактора, в основном, протекает в диффузионном режиме ($p=0,62-0,76$). Исключение составляет реактор из нержавеющей стали, распад озона на стенке которого осуществляется в переходном режиме по степенному закону Re^p ($p=0,39$).

Найден способ установления вкладов гомогенной и гетерогенной стадий разложения озона.



Литература

1. Орлов В.А. Озонирование воды. М. Стройиздат. 1984. 375 с.
2. Fernando J. Bertran. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Lewis Publishers. 2004. 351 p.
3. Родионов А.И. Технологические процессы экологической безопасности. / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, В.Г. Систер. Калуга: (изд-во?), 2000, 800 с.
4. Тарасов В.В. Влияние качества воды на процесс распада в ней озона / В.В. Тарасов, Ю.И. Попов, Вьонг Тхи. Л. Ань // Хим. технология. 2006. № 10. С. 44-47.
5. Колотыркин Я.М.. Современное состояние теории пассивности металлов. // На основных направлениях научных исследований, 1977. № 7. С. 73-80,.
6. Muruganandham M. Granular α -FeOOH – A stable and efficient catalyst for the decomposition of dissolved ozone in water. / M. Muruganandham, J.J. Wu // Catalysis Communications 2007. № 8. P. 668–672,.
7. Fei Qi.. Influence of surface texture and acid–base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides / Fei Qi, Zhonglin Chen, Bingbing Xu, Jimin Shen , Jun Maa, Cynthia Joll, Anna Heitz.// Applied Catalysis B: Environmental. 2008. № 84. P. 684–690,.
8. Rosal R. Enhancement of gas–liquid mass transfer during the unsteady-state catalytic decomposition of ozone in water/ R. Rosal, A. Rodri'guez, M. Zerhouni. // Applied Catalysis A: General 2006 V. 305. P. 169–175.
9. ZhenZhen Xu/ Catalytic efficiency and stability of cobalt hydroxide for decomposition of ozone and p-chloronitrobenzene in water / ZhenZhen Xu, ZhongLin Chen, Cynthia Joll, Yue Ben, JiMin Shen, Hui Tao // Catalysis Communications 2009. № 10. P. 1221–1225.
10. Hector Valdes.. Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand / Hector Valdes, Victor J. Farfan, Jorge A. Manoli, Claudia A. Zaror.. //Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 165.P. 915–922.
11. Тарасов В.В. Неорганическая химия. Итоги науки и техники. Кинетика экстракции неорганических веществ / В.В. Тарасов, Г.А. Ягодин, А.А. Пичугин. М.: ВИНТИ, 1984, Т. 11, 174 с.



V.V. Tarasov, Vyong Tkhy Lan An'

REACTOR INNER MATERIAL INFLUENCE ON OZONE DECOMPOSITION KINETICS

Reactors from different materials were used to study ozone decomposition kinetics in aqueous solution. The influence of the inner material of reactor on kinetics of ozone decomposition in water was established. Experiments at the presence and absence of stirring were carried out to obtain homogeneous rate constants and heterogeneous coefficients at different intensity of stirrer rotation. Decomposition kinetics

of ozone on reactor surface is the first order on ozone. Defined, that decomposition of ozone on reactor inner surface has been defined to proceed basically in diffusion regime. However in case of stainless steel 1X18H9T ozone decomposition occurs in transition regime. The method for establishing each of homogeneous and heterogeneous stages of ozone decomposition has been found. Practically in all cases heterogeneous

reaction plays a main role, and this role increases with increasing the rotation frequency of the reactor stirrer.

Key words: ozone, ozone decomposition kinetics, micro impurities, semilog curve, catalysis, inhibition, homogeneous and heterogeneous input