

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Milica R. Đeković Šević

**APSORPCIJA OZONA U VODI I
VODENIM RASTVORIMA U
BARBOTAŽNOJ KOLONI SA
DVOFLUIDNOM MLAZNICOM**

doktorska disertacija

Beograd, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Milica R. Đeković Šević

**OZONE ABSORPTION IN WATER AND
AQUEOUS SOLUTIONS IN BUBBLE
COLUMN WITH TWO-FLUID NOZZLE
GAS DISTRIBUTOR**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Mentor:

dr Nevenka Bošković-Vragolović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

dr Rada Pjanović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Radmila Garić-Grulović, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Datum odbrane:

Sa velikim zadovoljstvom izražavam zahvalnost donedavnom mentoru profesoru dr Srđanu Pejanoviću na predloženoj temi disertacije, na nesebično prenetom znanju i dragocenim savetima u toku izrade ovog rada, obavljanju svih eksperimentalnih istraživanja kao i na podršci tokom doktorskih studija.

Posebnu zahvalnost dugujem i sadašnjem mentoru profesoru dr Nevenki Bošković – Vragolović na mnogim dragocenim informacijama, obavljanju dela eksperimentalnih istraživanja i na unapređenju i poboljšanju kvaliteta doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem i naučnom savetniku Radmili Garić – Grulović sa Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo u Beogradu na mnogim korisnim sugestijama i pomoći oko tehničke obrade eksperimentalnih rezultata

Ovu disertaciju posvećujem svojim roditeljima Mariji i Radomiru, supruhu Milanu i deci Mihailu i Mili

APSORPCIJA OZONA U VODI I VODENIM RASTVORIMA U BARBOTAŽNOJ KOLONI SA DVOFLUIDNOM MLAZNICOM

SAŽETAK

Apsorpcija ozona u vodi i vodenim rastvorima pod različitim operativnim uslovima ispitivana je u dva tipa reaktora za izvođenje procesa gas-tečnost: barbotажnoj koloni sa dvofluidnom mlaznicom i barbotажnoj koloni sa fritom.

U mirnoj zoni barbotажne kolone sa dvofluidnom mlaznicom određeni su parametri: Sauterov srednji prečnik mehura, specifična međufazna površina kontakta, zapreminski koeficijent prenosa mase, koeficijent prenosa mase. Sve ove veličine su određivane pri promenljivim operativnim parametrima, na osnovu čega su određeni optimalni uslovi rada barbotажne kolone.

Ispitivan je uticaj protoka faza (gasne i tečne) na zapreminski koeficijent prenosa mase ozona u vodi, k_{La} , u mirnoj zoni barbotажne kolone sa dvofluidnom mlaznicom. Rezultati su pokazali da se pri kritičnom protoku tečnosti (L_{C2}) dobija maksimalna vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona u vodi, pri kojem sadržaj gasa u disperziji dostiže svoju maksimalnu vrednost. Pokazalo se da je promena zapreminskog koeficijenta prenosa mase prvenstveno posledica promene specifične međufazne površine.

Dobijene vrednosti k_{La} u mirnoj zoni barbotажne kolone sa dvofluidnom mlaznicom, pri protocima tečnosti oko L_{C2} , se neznatno razlikuju od vrednosti k_{La} u klasičnoj barbotажnoj koloni sa fritom, što znači da se dvofluidna mlaznica može koristiti kao raspodeljivač gasa umesto frite.

Apsorpcija ozona u rastvoru kalijumindigotrisulfonata je ispitivana u barbotажnoj koloni sa fritom. Faktor uvećanja za apsorpciju praćenu trenutnom hemijskom reakcijom u tečnoj fazi je eksperimentalno definisana kao odnos zapreminskog koeficijenta prenosa mase za apsorpciju praćenu trenutnom hemijskom reakcijom i istog za čistu fizičku apsorpciju. Apsorpcija praćena trenutnom hemijskom reakcijom je difuziono kontrolisan proces, čija brzina zavisi od koeficijenta difuzije apsorbovanog gasa i rastvorka u tečnoj fazi. Promena intenziteta boje, koja odgovara

promeni koncentracije kalijum indigitrisulfonata u rastvoru, je uspešno simulirana pomoću kompjuterskog programa "Sigma Scan Pro 5".

Ključne reči: ozon, apsorpcija, zapreminski koeficijent prenosa mase, barbotážna kolona sa dvofluidnom mlaznicom, barbotážna kolona sa fritom, faktor uvećanja, trenutna hemijska reakcija.

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

OZONE ABSORPTION IN WATER AND AQUEOUS SOLUTIONS IN A BUBBLE COLUMN WITH TWO-FLUID NOZZLE GAS DISTRIBUTOR

ABSTRACT

Ozone absorption in water and aqueous solutions, under different operating conditions, have been examined in two types of gas-liquid reactors: bubble column with two-fluid nozzle gas distributor and bubble column with the frit.

The following parameters: Sauter mean bubble diameter, specific interfacial area, volumetric mass transfer coefficient and mass transfer coefficient were determined in the calm uniform section of the bubble column with two-fluid nozzle gas distributor. All these parameters were determined under different operating conditions. This enabled the choice of the optimal operating conditions in the column.

The influence of the phase flow rates (gas and liquid) on the volumetric mass transfer coefficient in water, $k_L a$, in calm uniform section of the bubble column with two-fluid nozzle gas distributor was experimentally investigated. It was shown that the maximum value of the ozone volumetric mass transfer coefficient is obtained just when liquid flow rate is at its critical value (L_{C2}), when gas hold up reaches its maximum value. The change of the volumetric mass transfer coefficient is primarily affected by the change in the specific interfacial area.

Obtained values of these coefficients $k_L a$ in calm uniform section of the bubble column with two-fluid nozzle gas distributor, when liquid flow rates are around L_{C2} , are slightly different from the values $k_L a$ in bubble column with the frit, which means that the two-fluid nozzle can be used as the gas distributor instead of the frit.

Ozone absorption in potassium indigotrisulfonate solution was investigated in the bubble column with the frit. Enhancement factor for absorption accompanied by instantaneous chemical reaction in the liquid phase was experimentally determined as the ratio of the volumetric mass transfer coefficient for the absorption accompanied by reaction to that for pure physical absorption. The absorption accompanied by instantaneous chemical reaction is a diffusion controlled process, whose rate depends

upon the diffusivities of the absorbing gas and the solute in the liquid phase. Change of the color intensity, which corresponds to a change of the concentration of potassium indigotrisulfonate in solution, has successfully simulated by the computer program "Sigma Scan Pro 5".

Key words: ozone, absorption, volumetric mass transfer coefficient, bubble column with two-fluid nozzle gas distributor, bubble column with the frit, enhancement factor, instantaneous chemical reaction.

Scientific area: Chemistry and chemical technology

Special topics: Chemical engineering

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	8
2.1. Karakteristike ozona	8
2.1.1. Fizičke osobine ozona	9
2.1.2. Hemijske osobine ozona.....	11
2.1.3. Germicidna svojstva ozona	14
2.1.4. Biološki uticaj ozona.....	15
2.2. Dobijanje ozona	17
2.3. Reakcije ozona u vodi.....	21
2.3.1. Indirektne reakcije.....	24
2.3.2. Direktne reakcije	28
2.3.3. Analitičke metode određivanja koncentracije ozona u tečnoj fazi.....	31
2.4. Primena ozona.....	33
2.4.1. Ozonizacija pri tretmanu voda	33
2.5. Prenos mase	39
2.5.1. Opšta diferencijalna jednačina za prenos mase.....	39
2.5.2. Prenos mase kroz jednu fazu	40
2.5.3. Prenos mase između dve faze.....	42
2.5.4. Zapreminski koeficijent prenosa mase	48
2.5.5. Prenos mase prećen hemijskom reakcijom	58
3. EKSPERIMENTALNI DEO	68
3.1. Eksperimentalni sistemi	68
3.1.1. Barbotažna kolona sa dvofluidnom mlaznicom.....	68
3.1.2. Barbotažna kolona sa fritom	74
3.2. Merna tehnika i eksperimentalne metode	76
3.2.1. Merenje protoka fluida	76

3.2.2. Merenje pritiska gasa	76
3.2.3. Metoda određivanja Sauterovog srednjeg prečnika mehura	76
3.2.4. Metoda određivanja ozona u tečnoj fazi koncentracije	78
3.2.5. Metoda određivanja specifične međufazne površine kontakta	79
3.2.6. Merenje koncentracije kalijum indigotrisulfonata u tečnoj fazi.....	80
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	82
4.1. Apsorpcija ozona u barbotажnoj koloni sa dvofluidnom mlaznicom	82
4.1.1. Zapreminski koeficijent prenosa mase u mirnoj zoni BKDM	82
4.1.2. Diskusija rezultata i uporedna analiza karakteristika prenosa mase u mirnoj zoni BKDM i barbotажnoj koloni sa fritom (BK) iz literature	91
4.1.2.1. Sauterov srednji prečnik mehura i sadržaj gasa u disperziji.....	95
4.1.2.2. Specifična međufazna površina kontakta	105
4.1.2.3. Koeficijent prenosa mase za fizičku apsorpciju ozona u vodi u mirnoj zoni BKDM	110
4.1.3. Sveobuhvatni pregled i zaključci uporedne analize	113
4.2. Apsorpcija ozona praćena trenutnom hemijskom reakcijom u barbotажnoj koloni sa fritom	115
4.2.1. Zapreminski koeficijent prenosa mase ozona za čistu fizičku apsorpciju ..	115
4.2.2. Sauterov srednji prečnik mehura.....	118
4.2.3. Faktor uvećanja	119
4.2.3.1. Provera pouzdanosti dobijenih vrednosti faktora uvećanja.....	122
4.2.3.2. Uticaj koncentracije ozona u gasnoj fazi na faktor uvećanja	125
5. ZAKLJUČAK.....	127
6. SPISAK UPOTREBLJENIH SIMBOLA.....	130
7. LITERATURA	134
8. PRILOZI	148
9. BIOGRAFIJA O AUTORU.....	153

Изјава о ауторству	154
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада	155
Изјава о коришћењу	156

SPISAK SLIKA:

Slika 2.1. Molekul ozona (Manley i Niegowski, 1967)

Slika 2.2. Rezonantna struktura molekula ozona (Bin i Roustan, 2005)

Slika 2.3. Zavisnost Henry-eve konstante od temperature (Bin i Roustan, 2005)

Slika 2.4. Kako ozon napada čoveka

(<http://www.atmosedu.com/Geol390/StratosphericOzone/Ozone/OzoneAndHealth.htm>)

Slika 2.5. Dobar i loš ozon

(http://www.odec.ca/projects/2005/chia5a0/public_html/ozoneintheearthresearch.htm)

Slika 2.6. Šematski prikaz geometrije ozonizatora na principu korona pražnjenja (Gottschalk i sar., 2000)

Slika 2.7. Model dekompozicije ozona:

a) Uticaj inicijatora, promotera i inhibitora (Hoigne i Bader, 1976);

b) Ciklus raspadanja ozona – putevi reakcija u čistoj vodi (Hoigne i Bader, 1976)

Slika 2.8. Mehanizam indirektna i direktna ozonizacije (M - mikropolutant, R - proizvod reakcije, S - inhibitor) (Gottschalk i sar., 2000)

Slika 2.9. Criegee mehanizam (Gottschalk, 2000)

Slika 2.10. Mehanizam raspada ozonida u vodi (Gottschalk, 2000)

Slika 2.11. Primer elektrofilne reakcije (u ovom slučaju ozona i fenola) (Gottschalk, 2000)

Slika 2.12. Element kontrolisane zapremine (Duduković, 2008)

Slika 2.13. Profil koncentracije komponente A po modelu filma (Duduković, 2008)

Slika 2.14. Prenos mase iz gasovite u tečnu fazu – teorija dva filma (Duduković, 2008)

Slika 2.15. Koncentracione pogonske sile po konceptu dva otpora (Duduković, 2008)

Slika 2.16. Slučajevi u kojima je jedan od otpora zanemarljiv (Duduković, 2008)

Slika 2.17. Šematski prikaz promene sadržaja gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone sa dvofluidnom mlaznicom u funkciji protoka tečne faze (Pejanovic, 1992)

Slika 2.18. Brzina dizanja mehurova (Pejanović, 2009)

Slika 2.19. Eksperimentalni podaci zavisnosti $k_L a$ od U_G u barbotажnim kolonama (Bin i Roustan, 2005)

Slika 2.20. Dijagram zavisnosti E_i-1 od $(c_B^o / (z c_A^*)) (\sqrt{D_B / D_A})$ – Brian-ov dijagram (Danckwerts, 1970)

Slika 2.21. Spora reakcija koja se u potpunosti odigrava u masi tečnosti (Vulović, 2006)

Slika 2.22. Reakcija se odvija u filmu tečnosti i masi tečnosti (Vulović, 2006)

Slika 2.23. Trenutna reakcija (odigrava se u reakcionoj ravni u filmu tečnosti) (Vulović, 2006)

Slika 2.24. Dijagram zavisnosti E od H_a (Danckwerts, 1970)

Slika 3.1. Eksperimentalni sistem sa barbotажnom kolonom sa dvofluidnom mlaznicom

(1 – boca sa kiseonikom, 2 – rotametar, 3 – generator ozona, 4 – barbotажna kolona sa dvofluidnom mlaznicom)

Slika 3.2. Barbotажna kolona sa dvofluidnom mlaznicom

Slika 3.3. Izgled ozonizatora OzoneLab100/DS sa prednje (a) i zadnje (b) strane

Slika 3.4. Izgled kolorimetar Pocket ColorimeterTM II

Slika 3.5. Eksperimentalni sistem sa barbotажnom kolonom sa fritom

(1-boca sa kiseonikom, 2-ozonizator, 3-rotametar, 4-rastvor kalijum indigotrisulfonata bez ozona, 5-glavna barbotажna kolona, 6-raspodeljivač gasa, 7-trokraki ventil, 8-referentna barbotажna kolona)

Slika 3.6. Korišćena kalibracija pri određivanju Sauterovog srednjeg prečnika mehura u programu "Sigma Scan Pro 5"

Slika 3.7. Korišćena kalibracija za intenzitet obojenja u programu "Sigma Scan Pro 5"

Slika 4.1. Koncentracija rastvorenog ozona u vodi, po visini kolone i pri različitim protocima gasa i tečnosti

Slika 4.2. Zavisnost aktuelne i ravnotežne koncentracije ozona u vodi od položaja u koloni pri $G=60\text{ l/h}$, $L=360\text{ l/h}$, $R=0$, i $L=8$

Slika 4.3. Zavisnost zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona u mirnoj zoni BKDM od prividne brzine gasa i protoka tečnosti

Slika 4.4. Poređenje eksperimentalnih i literaturnih podataka zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona u BK i BKDM

Slika 4.5. Zavisnost Sauterovog srednjeg prečnika mehura u funkciji protoka tečnosti, pri protoku gasa od 120 l/h

Slika 4.6. Uporedna analiza eksperimentalnih vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura u ovom radu i radu Pejanovića (1992) u funkciji protoka tečnosti i pri protoku gasa od 120 l/h ($u_G=0,0066\text{ m/s}$)

Slika 4.7. Fotografije sistema kiseonik – voda u BKDM pri sledećim operativnim uslovima: a) $L=180\text{ l/h}$, $G=50\text{ l/h}$; b) $L=300\text{ l/h}$, $G=50\text{ l/h}$; c) $L=180\text{ l/h}$, $G=100\text{ l/h}$; d) $L=300\text{ l/h}$, $G=100\text{ l/h}$

Slika 4.8. Sadržaj gasa u disperziji u funkciji protoka tečnosti, pri protoku gasa od 120 l/h

Slika 4.9. Sadržaja gasa u disperziji u funkciji protoka tečnosti i pri prividnoj brzini gasa od $u_G = 0,0066\text{ m/s}$ (Pejanović, 1992; Ogawa i sar., 1983)

Slika 4.10. Uporedna analiza izračunatih vrednosti specifične međufazne površine kontakta u ovom radu i radu Stankovića (1983) u funkciji prividne brzine gasa

Slika 4.11. Dijagram $\ln(c_A^*/(c_A^* - c_A))$ od τ

Slika 4.12. Fotografija disperzije gas-tečnost pri prividnoj brzini gasa od $u_G=0,0066\text{ m/s}$

Slika 4.13. Obradena fotografija disperzije gas-tečnost pri prividnoj brzini gasa od $u_G=0,0066\text{ m/s}$ korišćenjem programskog paketa "Sigma Scan Pro 5"

Slika 4.14. Promena boje rastvora tokom apsorpcije ozona

Slika 4.15. Primer promene intenziteta boje rastvora u funkciji od vremena ($c_B^0 \cong 0.75$ mgO₃/l, R=0, L=8)

Slika 4.16. Eksperimentalne vrednosti koncentracije komponente B u funkciji od vremena (R=0, L=4)

Slika 4.17. Eksperimentalne vrednosti koncentracije komponente B u funkciji od vremena ($c_B^0 \cong 0.75$ mgO₃/l)

SPISAK TABELA:

Tabela 2.1. Fizičke osobine ozona (Bin i Roustan, 2005)

Tabela 2.2. Oksidacioni potencijal najčešće korišćenih oksidacionih sredstava (Manley i Niegowski, 1967)

Tabela 2.3. Prikaz zavisnosti koeficijenta rastvorljivosti ozona u vodi od temperature na osnovu različitih literaturnih izvora (Takić, 2008)

Tabela 2.4. Vrednosti specifičnih koeficijenata letalnosti (λ) na 5°C (l min/mg) (Morris, 1975)

Tabela 2.5. Tipični inicijatori, promoteri i inhibitori reakcije dekompozicije ozona u vodi (Staehelin i Hoigne, 1983; Xiong i Graham, 1992).

Tabela 2.6. Primena ozona za prečišćavanje voda

Tabela 2.7. Oksidaciono dejstvo ozona u poređenju sa oksidacionim dejstvom hlora

Tabela 2.8. Ključni otpori u prenosu mase za nekoliko operacija u sistemu gas-tečno (Duduković, 1998)

Tabela 2.9. Pregled relacija zavisnosti k_{LA} od u_G za sistem ozon-voda (Dalmacija i sar., 2005)

Tabela 2.10. Tip kontaktora prema vrednostima H_a (Bin, 2005)

Tabela 3.1. Operativne i geometrijske karakteristike BKDM

Tabela 3.2. Karakteristike kolorimetra Pocket Colorimeter™II

Tabela 3.3. Operativne i geometrijske karakteristike kolone sa poroznom pločom kao raspodeljivačem gasa

Tabela 4.1. Koncentracije rastvorenog ozona po visini BKDM, u mg/l

Tabela 4.2. Vrednosti parametara u položajima 1, 2, 3, 4

Tabela 4.3. Zapreminski koeficijent prenosa mase u mirnoj zoni BKDM

Tabela 4.4. Uporedna analiza eksperimentalnih vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM (iz ovog rada, Stanković (1983)) i izračunate vrednosti (Ogawa i sar. (1983))

Tabela 4.5. Sauterov srednji prečnik mehura u funkciji protoka tečnosti, pri protoku gasa od 120 l/h

Tabela 4.6. Uporedna analiza eksperimentalnih vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura (iz ovog rada, Stanković (1983)) i izračunate vrednosti (Ogawa i sar. (1983))

Tabela 4.7. Sadržaj gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone, u funkciji protoka tečnosti i pri protoku gasa od 120 l/h, pri geometrijskim parametrima sistema navedenim u tabeli 3.1.

Tabela 4.8. Sadržaja gasa u disperziji u funkciji protoka tečnosti i pri prividnoj brzini gasa od $u_G = 0,0066$ m/s (Pejanović, 1992; Ogawa i sar., 1983)

Tabela 4.9. Specifična površina kontakta u funkciji protoka tečnosti, pri protoku gasa od 120 l/h

Tabela 4.10. Specifična međufazna površina kontakta u mirnoj zoni kolone, pri protocima tečnosti iznad L_{C2} i pri protoku gasa od 120 l/h

Tabela 4.11. Specifična međufazna površina kontakta u mirnoj zoni kolone, pri protoku tečnosti od 360 l/h

Tabela 4.12. Uporedna analiza izračunatih vrednosti specifične međufazne površine kontakta (iz ovog rada, Stanković (1983), Ogawa i sar. (1983))

Tabela 4.13. Koeficijent prenosa mase u mirnoj zoni BKDM, pri protoku gasa od 120 l/h

Tabela 4.14. *Koeficijent prenosa mase u mirnoj zoni BKDM, pri protoku tečnosti od 360 l/h*

Tabela 4.15. *Uporedna analiza izračunatih vrednosti koeficijenata prenosa mase pri istoj prividnoj brzini gasa (0,0066 m/s) i istom Frudovom broju (50,45)*

Tabela 4.16. *Uporedna analiza hidrodinamičkih karakteristika i karakteristika prenosa mase sa karakteristikama iz literature*

Tabela 4.17. *Eksperimentalne i izračunate vrednosti faktora uvećanja*

Tabela 4.18. *Eksperimentalne i izračunate vrednosti faktora uvećanja u funkciji ravnotežne koncentracije ozona u tečnoj fazi.*

1. UVOD

Prenos mase jedne ili više komponenti iz jedne u drugu fazu, pri kontaktu gasa i tečnosti, je veoma važna operacija u hemijskom inženjerstvu. Sistem u kome se ostvaruje kontakt gas-tečnost tako da je jedna faza dispergovana u drugoj kontinualnoj fazi naziva se disperzni sistem. Prenos mase je često praćen i hemijskom reakcijom koja se odigrava između komponente koja se prenosi i komponente koja postoji u fazi u kojoj se prenos mase odvija.

Barbotažni sistemi su specijalan slučaj disperznih sistema. Da bi se intenzivirao prenos mase kod njih je gas, u obliku mehurova, dispergovan i protiče kroz kontinualnu tečnu fazu, koja ili miruje ili suprotnostrujno ili istostrujno protiče sa gasom. Dispergovanjem gasovite faze povećava se međufazna površina kontakta i ostvaruje relativno kretanje između faza. Gradijent brzina, koji potiče od ovog relativnog kretanja, uglavnom se ostvaruje u kontinualnoj tečnoj fazi, te se za kontinualnu fazu obično bira ona u kojoj je veći otpor prenosu mase. Razlog ovakvom pristupu leži u činjenici da se intenziviranjem vrtloženja odnosno turbulencije u kontinualnoj fazi, može intenzivirati prenos mase odnosno smanjiti otpor prelaza mase sa strane tečnosti, koji je posebno značajan kod apsorpcije slabo rastvornih gasova u tečnosti. S druge strane, izborom protoka kontinualne faze može se uticati na njeno zadržavanje u uređaju. Očigledno je da faza, u kojoj je glavni otpor prenosu mase, treba da boravi u uređaju duže vreme kako bi se u njoj ostvario veći prenos mase. Mogućnosti u pogledu produženja vremena boravka dispergovane faze u uređaju su ograničene i svode se samo na smanjenje veličine dispergovanih mehurova.

Zbog relativno visokih vrednosti koeficijenata prenosa mase i međufazne površine kontakta, a i zbog svoje jednostavnosti, barbotažni kontaktori se često koriste u industrijskoj praksi.

Dva su osnovna tipa barbotažnih kontaktora dosad najčešće korišćena. To su barbotažna kolona sa poroznom ili perforiranom pločom kao raspodeljivačem gasa, tj. fritom i kontaktori sa mehaničkim mešanjem. Može se reći da ova dva tipa uređaja predstavljaju krajnosti u lepezi mogućih hidrodinamičkih režima koji se mogu ostvariti pri kontaktu gasa i tečnosti. Dok su kod kontaktora sa idealnim mešanjem, već pri relativno malom broju obrtaja mešalice, gasovita i tečna faza praktično potpuno

izmešane, odnosno mešanje je idealno, barbotажna kolona predstavlja sistem u kome se ostvaruje približno klipno strujanje sa neznatnim stepenom povratnog mešanja u tečnoj fazi. Mehanizam formiranja disperzije mehurova gasa u tečnosti je potpuno različit. Naime, kod barbotажnih kolona praktično sva turbulencija potiče jedino od kretanja mehurova gasa. S druge strane, kod kontaktora sa mehaničkim mešanjem, kod kojih se gas najčešće uvodi u tečnost kroz jedan jedini otvor, broj i veličina mehurova u sudu, prevashodno zavise od broja obrtaja mešalice, odnosno intenziteta turbulencije u tečnosti, izazvanog obrtanjem mešalice.

U pogledu intenziteta prenosa mase kontaktor sa mehaničkim mešanjem je pogodniji uređaj od barbotажnih kolona, nezamenljiv uređaj kada se radi o jako viskozim tečnostima i malim protocima gasa. Međutim, kontaktori sa mehaničkim mešanjem nisu dovoljno efikasni pri većim protocima gasa. Nedostatak ovih uređaja je i prisustvo obrtnih delova i dosta veliki eksploatacioni troškovi, s obzirom na relativno visoke vrednosti specifične snage mešanja odnosno, utrošak energije za obavljanje procesa. Međutim, njihov principijalni nedostatak je što su obe faze praktično potpuno povratno izmešane.

S druge strane, klasične barbotажne kolone su jednostavne konstrukcije, sa vrlo malom potrošnjom energije, te su stoga i niska investiciona ulaganja, a i eksploatacioni troškovi. Karakterišu ih i relativno visoke vrednosti brzina prenosa toplote i mase, ali zato je mešanje nedovoljno intenzivno. U slučaju izvođenja heterogenih reakcija, kod kojih kontinualnu fazu predstavlja tečnost sa suspendovanim čvrstim česticama, koje su ili inertne, ili imaju ulogu katalizatora čime direktno učestvuju u procesu, posebnu teškoću predstavlja mogućnost smanjenja preseka za prolaz gasa, čime se povećava pad pritiska u sistemu, te i ukupan utrošak energije potreban za obavljanje procesa (Pejanovic, 1992).

U barbotажnim kontaktorima izvode se apsorpcioni procesi za potrebe sinteze raznih jedinjenja, organskih i neorganskih, pri kojima neki reaktant iz gasne faze, pošto se prethodno apsorbuje u tečnosti, hemijski reaguje sa nekim reaktantom iz tečne faze. Ovi sistemi se koriste u mnogim procesima od kojih su najpoznatiji procesi: oksidacija, hidrogenovanje, halogenovanje, hidrohalogenovanje i alkilovanje organskih jedinjenja, proizvodnja sumporne i azotne kiseline, dobijanje karbonata kalcijuma, magnezijuma i barijuma i drugi. Sem za potrebe sinteze raznih jedinjenja, barbotажni kontaktori koriste

se i pri prečišćavanju gasova u cilju zaštite vazduha od zagađenja ili kada je to zahtev konkretnog industrijskog postupka. Najpotpuniji pregled industrijski korišćenih procesa, kod kojih je apsorpcija gasa u tečnosti praćena hemijskom reakcijom u tečnoj fazi, dao je Dancwerts 1970.godine. U novijoj literaturi pominju se i: apsorpcija SO_2 u rastvoru NH_4HCO_3 (Li i sar., 2013), apsorpcija CO_2 u TEA vodenim rastvorima (La Rubia i sar., 2010), apsorpcija kiselih i neutralnih jedinjenja u vodi (Biard i Couvert, 2013), apsorpcija ozona u aromatičnim organskim rastvorima (Yunzheng i sar., 2005), ozonizacija penatahlorfenola (Ren i sar., 2012), apsorpcija CO_2 u vodenom rastvoru metildietanolamina – MDEA (Hamborg i Versteeg, 2012), ozonizacija Reactive Orange 16 boje u vodenim rastvorima (Tizaoui i Grima, 2011), apsorpcija CO_2 u vodenom rastvoru glukozamina (Garcia-Abuin i sar., 2010), apsorpcija CO_2 u vodenim suspenzijama koje sadrže suspendovane čestice kalcijum hidroksida (Jana i Bhaskarwar, 2011), karbonacija hidratisanog krečnog mulja pomoću CO_2 (Jana i Bhaskarwar, 2010), apsorpcija H_2S u rastvoru CuSO_4 (Maati sar., 2007), hemisorpcija CO_2 u rastvoru NaOH (Darmana i sar., 2005), apsorpcija CO_2 u vodenom rastvoru monoetanolamina (Uchiyama i sar., 2003), apsorpcija i desorpcija CO_2 –MEA– H_2O (Gaspar i Loldrup Fosbøl, 2015).

Dezinfekcija vode za piće ozonom je takođe proces koji se uglavnom izvodi u barbotажnim kontaktorima. Gasoviti ozon je efikasno dezinfekcino sredstvo u širokom opsegu pH i temperature, kao i veoma moćno oksidaciono sredstvo, brzo reaguje sa većinom neorganskih i organskih jedinjenja, mikroorganizmima i virusima prisutnim u vodenoj sredini, pri čemu vodi ne daje nikakav miris ili ukus. Efekti ozona kao jakog oksidacionog i dezinfekcionog sredstva zavise od mesta ozonizacije, vremena kontakta, konstrukcije kontaktnih uređaja i primenjenih doza (Eagleton, 1999; Langlais, 1991). Tradicionalnom postupku dobijanja vode za piće dodati su stepeni predozonizacije (uklanjanje mirisa i ukusa, razaranje metal-organskih kompleksa, destabilizacija koloidnih i obojenih materija, inaktivacija algi i delimična dezinfekcija) i glavne ozonizacije (hemijska oksidacija i potpuna dezinfekcija), čime se višestruko poboljšava njen kvalitet (Degremont, 1991).

Apsorpcija ozona praćena hemijskom reakcijom u tečnoj fazi je široko proučavana i u publikovanim radovima gde su proučavane reakcije ozona sa sledećim jedinjenjima: aromatičnim organskim jedinjenjima (Yunzheng i sar., 2005),

penatahlorfenolom (Ren i sar., 2012), Reactive Orange 16 bojom (Tizaoui i Grima, 2011), Reactive Black 5 i Reactive Orange 96 (Choi i Wiesmann, 2004), Acid Red 27, Acid Orange 7 i Acid Blue 129 (Ferre-Aracil i sar, 2013), acid yellow 17 bojom (Lackey i sar., 2006), azo bojom (López i sar., 2004, López-López i sar.,2007; Wu i Wang, 2001), Reactive Black 5 i indigo (Rapp i Wiesmann, 2007), azo bojom Orange II (Tokumura i sar., 2009), fenolnom kiselinom (Beltran-Heredia i sar., 2001), dietilentriaminpentaacetatom – DTPA (Stemmler i sar., 2001), fenolom (Singer i Gurol, 1983), o-krezolom (Beltran i sar., 1990), piridinom (Andreozzi i sar., 1991), haloalkanima, estrima, aromatima i pesticidima (Yao i Haag, 1991), p-nitrofenolom (Beltran i sar., 1992), nejonizujućim rastvorenim supstancama– alifatični alkoholi, olefini, hlorosupstituisani etileni, supstituisani benzeni i ugljenihidrati (Hoigne i Bader, 1983), kiselim i baznim organskim hemikalijama rastvornim u vodi – amini, amino kiseline, karboksilne kiseline, fenoli (Hoigne i Bader, 1983), neorganskim supstancama u vodi – sumpor, hlor, brom, azot, kiseonik (Hoigne i Bader, 1985), naftalenom (Legube i sar., 1986), azotnim jedinjenjima (Lin i Wu, 1996), jonima broma (Legube i sar., 2004), policikličnim aromatičnim ugljovodonicima (Kornmuller i Wiesmann, 2003), tiokarbamatima, triazinima, uree herbicidima, RDX i benzenom (Chen i sar, 2008), hlorfenvinfosom (Acero i sar., 2008), farmaceutskim jedinjenjima nitroimidazolom (Sanchez-Polo i sar., 2008), lekovima endokrinih poremećaja i pesticidima (Broseusi sar., 2009), krezolom (Valsania i sar., 2012), diazinonom (Ku i sar., 1998), glicerinom (Berger i sar., 1999).

Iako su do sada publikovana brojna istraživanja apsorpcije ozona u vodi, najveći broj rezultata se odnosi na ispitivanja u dva osnovna-klasična tipa barbotажnih kontaktora, barbotажnoj koloni i reaktoru sa mehaničkim mešanjem. Bin (2004) je autor prestižnog rada o fundamentalnim hemijsko-inženjerskim aspektima primene ozona u kontaktorima gas-tečnost. Pored dva osnovna tipa barbotажnih kontaktora Bin i Roustan (2005) navode i sledeće glavne tipove ozon kontaktora: konvencionalni kontaktori sa raspršivanjem ozoniranog gasa difuzerima (Langlais i sar., 1991; Crittenden, i sar., 2005), turbinski ozon kontaktor Frings tipa (Langlais i sar., 1991), statički mikser (Tizaoui i Zhang, 2010; Ghanemi sar., 2014; Al Taweeli sar., 2013; Craik i sar., 2003; Thakur i sar., 2003), duboke cev u tipa (Langlais i sar., 1991), uređaj za ozonizaciju – flotaciju (Langlais i sar., 1991), "impinging" zonski kontaktor (Barratt i sar., 1997),

više-komorni ozon kontaktor snadbeven bočnom vertikalnom unutrašnjom cevi za tok naniže (Schulz i sar., 1991), "plunging" mlazni reaktor (Bin i Smith, 1982; Evans i sar., 1996; Evans i sar., 2001; Jakubowski i sar., 2003; Atkinson i sar., 2003), J-cevi sa injektorima (Rakness, 2005), J-cevi sa difuzerima.

U poslednje vreme izuzetno veliki broj autora je radio, s jedne strane, na usavršavanju i preciznijem i detaljnijem definisanju klasično korišćenih barbotажnih uređaja, a sa druge strane, na istraživanju i razvoju novih tipova ozon reaktora, i to "impinging" mlazna barbotажna kolona (Baawain i sar., 2010; Liu i sar., 2009), barbotажna kolona sa podovima, sa istostrujnim tokom naniže, sa sitastim podovima relativno velike slobodne površine (Munter i sar., 2004), membranski kontaktori opremljeni ravnolisnom membranom napravljenom od PVDF (Phattanarawik i sar., 2005), rotirajuće upakovan kontaktor (Chen i sar., 2004, 2005; Chang, 2009; Chiu, 2007; Ku i sar., 2008; Lin i sar., 2003, 2010; Shang i sar., 2006, Farines i sar., 2003), gasno-tečni Karman kontaktor – tip statičkog miksera (Gao i sar., 2004), mikroporni difuzer reaktorni sistem opremljen tubularnim difuzerom od nerđajućeg čelika (Mitani, 2005).

Veliki broj autora radio je na istraživanju i razvoju novih tipova kontaktora gas-tečnost, a sve sa ciljem da se za dispergovanje gasnih mehurova ne koriste frite, ni mehaničko mešanje, već da se intenzitet mešanja i brzina prenosa mase unapredi u odnosu na klasične barbotажne kolone.

Zlokarnik je 1979. godine ukazao na mogućnost korišćenja različitih tipova dvofluidnih mlaznica (ejektori, injektor, Venturi mlaznice, mlazni aeratori) pri kontaktu gasa i tečnosti. Upotrebom ovih mlaznica intezivira se mešanje i prenos mase i to bez mehaničkog mešanja, i upotrebe frite, jer se gas uvodi kroz jedan otvor. Zajedničko za sve pomenute mlaznice je da se za dispergovanje gasa koristi kinetička energija tečnosti ili energija gasno-tečnog mlaza. S druge strane, korišćenjem dvofluidne mlaznice se izbegava mogućnost začepljenja pora suspendovanim česticama, kakvo se može desiti pri korišćenju frite, a smanjuju se i padovi pritiska, jer se gas uvodi kroz samo jedan, relativno širok otvor.

Analizom fenomena potopljenog mlaza došlo se na ideju da se ovakvi tipovi uređaja razvijaju i kod nas. Naime, još 1970. godine konstatovano je da u blizini

mlaznice za tečnost, dolazi do intenzivne turbulencije i mešanja tečnosti, koje je posledica razlike u aksijalnim brzinama tečnosti po radijalnom pravcu. Sa povećanjem rastojanja od grla mlaznice ova razlika se ublažava, da bi na određenom rastojanju strujanje preraslo u uniformni tok. Ideja da se ovo intenzivno mešanje, odnosno kinetička energija tečnog mlaza iskoristi za dispergovanje gasnih mehurova, sazrela je nekoliko godina kasnije, a prvi rezultati saopšteni su 1981. godine (Pejanović i sar., 1981). Iste godine tehničko rešenje barbotazne kolone sa dvofluidnom mlaznicom je prijavljeno kao patent (Vuković i sar., 1981).

Istraživanja obavljena u barbotaznoj koloni sa dvofluidnom mlaznicom specijalne konstrukcije (Vuković i sar., 1981), pokazala su da pri određenim operativnim uslovima u koloni (dovoljno velikom protoku tečnosti iznad neke kritične vrednosti, za definisan protok gasa) obrazuju dve različite zone (Pejanović i Vuković, 1993). Donja, turbulentna zona formira se u blizini dvofluidne mlaznice i okarakterisana je intenzivnim mešanjem i prekidanjem gasnih mehurova, dok se iznad nje pa do vrha kolone nalazi mirna zona. U mirnoj zoni prisutni su sitni mehurovi gasa u disperziji, koji su približno uniformne veličine i vizuelna slika toka u njoj podseća na strujnu sliku u klasičnim barbotaznim kolonama sa poroznom pločom kao raspodeljivačem gasa. Konstatovano je da se mirna zona barbotazne kolone sa dvofluidnom mlaznicom u svemu ponaša slično istostrujnoj barbotaznoj koloni sa poroznom pločom kao raspodeljivačem gasa. Nasuprot tome, hidrodinamičko ponašanje turbulentne zone barbotazne kolone sa dvofluidnom mlaznicom slično je ponašanju u aeratoru sa mehničkim mešanjem (Pejanovic i sar., 1981).

Za sistem ozon-voda u barbotaznoj koloni nedvosmisleno je pokazano da zapreminski koeficijent prenosa mase ozona u vodi raste sa porastom prividne brzine gasa na eksponent čija se vrednost kreće od 0,54 do 1,02 (Bin i Roustan, 2000). Različite korelacije posledica su preciznosti odabrane metode i tačnosti korišćenih vrednosti procesnih parametara na određenim temperaturama. Vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona u otpadnoj vodi je, zbog prisustva zagađivača, znatno veća od vrednosti u destilovanoj vodi (Beltran, 1997). U literaturi ne postoje generalno primenljivi rezultati, zbog čega je potrebno za realne uslove rada, uzimajući u obzir sve relevantne parametre procesa ozonizacije, eksperimentalno odrediti vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona.

U okviru ove doktorske disertacije ispitivana je brzina apsorpcije ozona, tj. zapreminski koeficijent prenosa mase ozona iz smeše sa kiseonikom u pijaćoj vodi (iz sistema javnog snabdevanja Beograda) i vodenom rastvoru kalijum indigotrisulfonata u barbotажnim reaktorima, i to u: mirnoj zoni barbotажne kolone sa dvofluidnom mlaznicom (BKDM) i barbotажnoj koloni sa fritom (BK). Turbulentna zona barbotажne kolone sa dvofluidnom mlaznicom je posmatrana samo kao distributor gasa, tj. kao mesto gde se formiraju mehurovi koji prelaze u mirnu zonu.

Ciljevi doktorske disertacije bili su:

- Određivanje veličine mehura gasa u mirnoj zoni BKDM;
- Određivanje specifične međufazne površine kontakta u mirnoj zoni BKDM;
- Određivanje zapreminskog koeficijent prenosa mase za fizičku apsorpciju ozona u vodi u mirnoj zoni BKDM;
- Određivanje koeficijenta prenosa mase za fizičku apsorpciju ozona u vodi u mirnoj zoni BKDM;
- Izvrši uporedna analiza dobijenih rezultata sa rezultatima preuzetih od drugih autora;
- Utvrđivanje mogućnosti primene BKDM za izvođenje procesa gas-tečnost, umesto klasično korišćenih uređaja za ovu svrhu, ukoliko se pokaže da se u njoj mogu ostvariti slične ili veće vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase;
- Određivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase za čistu fizičku apsorpciju ozona u vodi u barbotажnoj koloni sa fritom;
- Određivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase za apsorpciju praćenu trenutnom hemijskom reakcijom ozona u rastvoru kalijum indigotrisulfonata u barbotажnoj koloni sa fritom;
- Određivanje faktora uvećanja E_i za apsorpciju praćenu trenutnom hemijskom reakcijom u tečnoj fazi u barbotажnoj koloni sa fritom;
- Ispitivanje uticaja koeficijenata difuzije apsorbovanog gasa i rastvorka iz tečne faze na faktor uvećanja;
- Ispitivanje uticaja početne koncentracije reaktanta na faktor uvećanja;
- Ispitivanje uticaja koncentracije ozona u gasnoj fazi na faktor uvećanja.

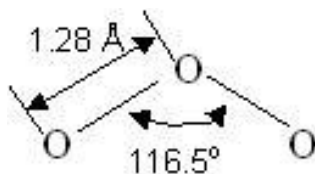
2. TEORIJSKI DEO

2.1. Karakteristike ozona

Ozon je otkriven 1840. godine u laboratoriji istraživača Schonbeiena, čiji naziv potiče od grčke reči *ozein*, što znači mirisati.

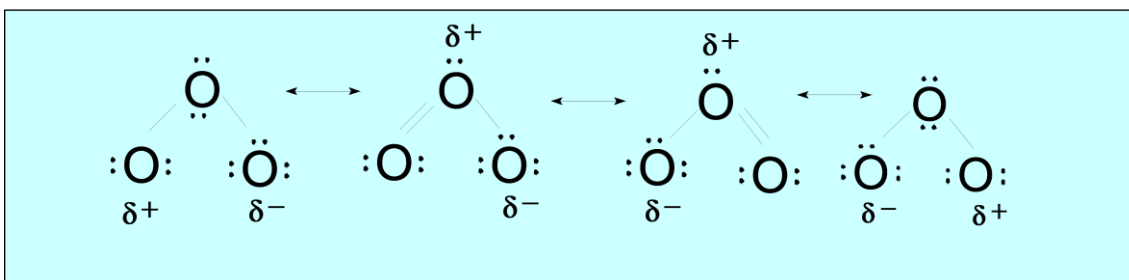
Ovakav naziv ozon je dobio zbog karakterističnog mirisa koji se javlja kada je koncentracija ozona viša od 0,01 ppm. To je onaj osvežavajući miris koji se javlja neposredno posle oluja prećenih munjama ili u blizini aparata kod kojih dolazi do visoko-naponskog pražnjenja. Ozon je moguće osetiti i pored laserskih štampača jer se oslobađa u toku njihovog rada. Neprijatan miris se javlja pri koncentracijama od 0,02-0,05 ppm, dok u koncentrovanom stanju (preko 240 ppm) ozon je vrlo eksplozivan.

Ozon (O_3) ili trikiseonik, predstavlja troatomsku alotropsku modifikaciju kiseonika. Molekul ozona izgleda kao jednakokraki trougao sa međuatomskom vezom dužine $0,1278 \pm 0,0003 \text{ nm}$ i jednakim uglovima od $116^\circ 45' 64''$, prikazan na slici 2.1. (Manley i Niegowski, 1967). Dva atoma kiseonika međusobno su povezana dvostrukom kovalentnom vezom, dok treći atom kiseonika, vezan koordinativnom vezom, ozonu daje jako oksidaciono svojstvo. Ozon možemo zamisliti kao običan molekul kiseonika sa jednim vrlo aktivnim, reaktivnim, pobuđujućim i energičnim atomom kiseonika kao bočnim priveskom. Ova struktura ozon karakteriše kao 1,3-dipolaran, odnosno vrlo uspešan elektrofilni i nukleofilni reagens (Bailey, 1978).



Slika 2.1. Molekul ozona (Manley i Niegowski, 1967)

Pretpostavlja se da se izgled molekula ozona može prikazati rezonantnom strukturom prikazanom na slici 2.2.:



Slika 2.2. Rezonantna struktura molekula ozona (Bin i Roustan, 2005)

2.1.1. Fizičke osobine ozona

Na normalnoj temperaturi i pritisku ozon je nestabilan, plavičasto obojeni gas (bezbojan pri koncentracijama nižim od 5 ppm), karakterističnog mirisa. Na temperaturi od $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$ kondenzuje se u indigo plavu tečnost, a pri temperaturi od $-192,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolazi do mržnjenja ozona i on postaje plavo-ljubičast (Degremont, 1991). Ima karakterističan oštar miris koji ljudsko čulo mirisa može detektovati i pri koncentracijama od 0,01-0,05 ppm u vazduhu, a niže koncentracije se mogu otkriti primenom nekih analitičkih instrumenata (Pryor i Rice, 2000). Pregled nekih fizičkih osobina ozona dat je u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Fizičke osobine ozona (Bin i Roustan, 2005)

Molarna masa	48 g/mol
Normalna temperatura ključanja	$-111,9^{\circ}\text{C}$ (161.3K)
Tačka topljenja	$-192,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (80.5 K)
Kritična temperatura	$-12,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (261 K)
Kritični pritisak	5,46 MPa
Kritična gustina	$0,436\text{ kg dm}^{-3}$
Difuzivnost u vodi ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$1,7 \cdot 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}$
Henrijeva konstanta (voda, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$); bezdimenzionalna	4,16
Oksidacioni potencijal	2,07 V
Dipolni momenat	0,58 D
Gustina gasovitog ozona (0°C , 1 atm)	$2,1415\text{ kgm}^{-3}$

Gustina tečnog ozona (112°C)	1354 kgm ⁻³
Gustina čvrstog ozona (-195,8°C)	1728 kgm ⁻³
Magnetne osobine	Diamagnetičan (gasovit)
	Paramagnetičan (tečan)
	Paramagnetičan (čvrst)

Ozon je jedan od najjačih oksidacionih sredstava. Posle fluora on je jedinjenje sa najvećim oksidacionim potencijalom. Oksidacioni potencijal ozona potiče od slabih međumolekulskih veza koje ga čine izuzetno reaktivnim, naročito u vodenoj sredini. Njegov oksidacioni potencijal iznosi 2,07 volta u baznoj sredini. Stoga je u mogućnosti da oksiduje mnoga organska i neorganska jedinjenja. Oksidacioni potencijal najčešće korišćenih oksidacionih sredstava je dat u tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Oksidacioni potencijal najčešće korišćenih osidacionih sredstava (Manley i Niegowski, 1967)

Jedinjenje	Oksidacioni Potencijal [V]	Potencijal u odnosu na hlor
Fluor	3,06	2,25
OH° radikal	2,80	2,05
Atomski kiseonik	2,42	1,78
Ozon	2,07	1,52
Permanganat	1,67	1,23
Hlordioksid	1,50	1,10
Hipohlorna kiselina	1,49	1,10
Hlor	1,36	1,00
Brom	1,09	0,80
Jod	0,54	0,40
Kiseonik	0,40	0,29

Ozon gradi eksplozivnu smešu sa kiseonikom ako se nalazi u postotku od 48% (Thorp, 1955; Warakomski,1994). Međutim ovako visoka koncentracija ozona se ne

proizvodi u današnjim komercijalnim generatorima ozona, pa stoga nema razloga za strah od upotrebe ozona.

2.1.2. Hemijske osobine ozona

Ozon je samo delimično rastvorljiv u vodi, ali se lakše rastvara od kiseonika (Graham, 1977). Rastvorljivost ozona u vodi se menja po Henrijevom zakonu, raste sa porastom parcijalnog pritiska ozona u struji gasa i opada sa porastom temperature.

Koeficijent rastvorljivosti ozona u vodi predstavlja recipročnu vrednost bezdimenzione Henry-eve konstante, i izračunava se prema izrazu:

$$S = \frac{1}{H_A} = \frac{c_L^*}{c_G} \quad (2.1)$$

Rastvorljivost ozona u vodi, zavisi od temperature, pH, stepena dekompozicije i jonske jačine ozona. Sa povećanjem pH vrednosti vode, rastvorljivost ozona se smanjuje. Dekompozicija ozona (reakcija samorazlaganja ozona u vodi), koja se odigrava u većoj meri pri većim vrednostima pH, utiče na smanjenje rastvorljivosti. Reakcija dekompozicije se ubrzava sa porastom temperature, što vodi smanjenoj rastvorljivosti i kraćem vremenu poluživota ozona u vodi.

Precizno izračunavanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona u vodi zahteva poznavanje tačne vrednosti rastvorljivosti ozona u vodi. Primarni problem predstavlja izbor vrednosti rastvorljivosti ozona u vodi, koja će se koristiti u proračunima. Postoje veoma različite vrednosti rastvorljivosti ozona u vodi određene pri različitim eksperimentalnim uslovima. Tabela 2.3. daje prikaz zavisnosti rastvorljivosti ili koeficijenta rastvorljivosti ozona od temperature iz različitih izvora literature (Takić, 2008).

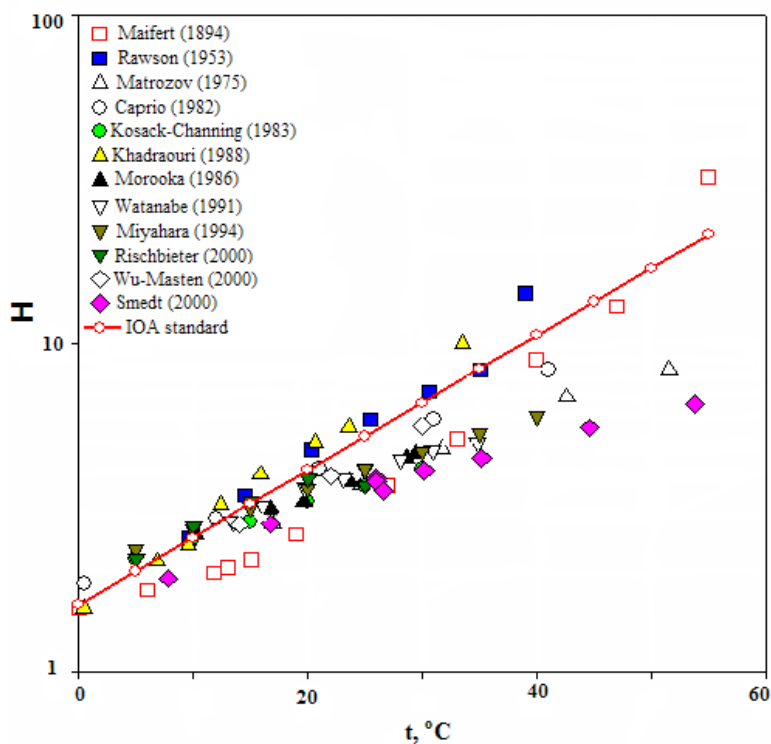
Jedna grupa istraživača predlaže vrednosti koeficijenta rastvorljivosti oko 0,2 (Jakubowski i sar., 2003; Langlais i Brink, 1991; Ouederni i sar., 1987; Roth i Sullivan, 1981 i mnogi drugi), dok je druga grupa istraživača koristila u svojim proračunima vrednost koeficijenta rastvorljivosti ozona u vodi oko 0,3 (Benbelkacem i sar., 2003; Kuosa i sar., 2004; Morris, 1998; Perry, 1984; Rischbieter i sar., 2000).

Tabela 2.3. Prikaz zavisnosti koeficijenta rastvorljivosti ozona u vodi od temperature na osnovu različitih literaturnih izvora (Takić, 2008)

t, °C	Caprio (1982)	Perry (1984)	Khadraoui (1988)	Rawson (1953)	Matrozov (1975)	Langlais (1991)	Langlais i sar. (1991)	Ulman (1991)
0		0,641				0,64	0,638	1,09
0,5	0,54							
5		0,571				0,50	0,514	
5,6			0,39		0,41			
6,9			0,46					
9,6			0,41	0,39				
10		0,502				0,39	0,415	0,78
12	0,34							
12,4			0,31					
14,5				0,29				
14,7			0,26		0,28			
15		0,432				0,31	0,335	
15,9			0,25					
20		0,331				0,24	0,269	0,57
20,3				0,21				
21	0,24							
20,7			0,20					
23,6			0,18					
25		0,272				0,19	0,218	
25,5			0,14	0,17	0,16			
30		0,208				0,15	0,176	0,40
30,5				0,14				
31	0,17				0,14			

33,5			0,10					
35		0,152		0,12		0,12	0,142	
39				0,07				0,26
41	0,12					0,17		
4								

Na konferenciji IOA (International Ozone Association) u Strazburu, 2005. godine usvojena je zavisnost bezdimenzionalne Henry-eve konstante od temperature, koji su predložili Bin i Roustan (2005), (slika 2.3.). Tada je zaključeno da vrednost koeficijenta rastvorljivosti ozona u vodi, na određenoj temperaturi, koja će se koristiti u proračunima, bude vrednost koeficijenta izračunata na način koji je usvojen na konferenciji IOA. Empirijski, ova vrednost koeficijenta rastvorljivosti ozona u vodi na određenoj temperaturi predstavlja srednju vrednost koeficijenta rastvorljivosti objavljenih u literaturi.



Slika 2.3. Zavisnost Henry-eve konstante od temperature (Bin i Roustan, 2005)

Ozon je relativno nestabilan u vodenim rastvorima, prema nekim ranijim istraživanjima vreme njegovog poluraspada u destilovanoj vodi pri temperaturi od 20°C je 20-30 minuta pre nego što se raspadne na molekularni kiseonik (O₂), i upravo ta njegova osobina ga čini izuzetnim sredstvom za čišćenje vode.

U čistoj vodi ozon se zavisno od temperature i pH, raspada na seriju slobodnih radikala koji kao prelazni oblik daju hidrosil slobodne radikale. Na pH vrednostima ispod 6,5 i na nižim temperaturama raspadanje ozona je veoma spor i molekularni ozon O₃ je dominantna vrsta u vodenom rastvoru. Međutim, ako pH raste iznad 8 ili kada temperatura vode raste ubrzava se i raspadanje ozona. Iznad pH vrednosti 10 (na bilo kojoj temperature na kojoj je voda još uvijek u tečnom stanju), na primer, raspad ozona je gotovo trenutno. Raspad ozona se može isto tako ubrzati prisustvom vodonikperoksida ili UV zračenjem. Hidrosil slobodni radikali su mnogo jače oksidaciono sredstvo od ozona, njihov oksidacioni potencijal iznosi 2,83V. Ova činjenica objašnjava mogućnost oksidacije organskih materija, koje molekularni ozon oksidira ali veoma sporo. S druge strane slobodni hidrosil radikali su samo prolazna jedinjenja u prirodi, vreme njihovog poluraspada je merljivo samo u mikrosekundama. Zbog izuzetno malog vremena poluraspada koncentracija slobodnih hidrosil radikala ne može biti visoka i reda je oko 10⁻¹² mola (Glaze i Kang, 1989).

Reaktivnost se najčešće ističe kao nepovoljan faktor kod izbora ozona kao oksidacionog sredstva. Veoma je teško predvideti kako će ozon reagovati u prisustvu organske materije. On može oksidovati ili jonizovati sastojak, ili se spontano razgraditi na kiseonik i slobodne radikale (Appendini i Hotchkiss, 2002). Mehanizmi ove razgradnje su kompleksni procesi koji zavise od više različitih faktora. Vrsta radikala koji će nastati u rastvoru zavisi od vrste organskih supstanci koje se mogu naći u rastvoru a mogu inicirati, inhibirati ili menjati tok nastajanja slobodnih radikala.

2.1.3. Germicidna svojstva ozona

Potencijalna germicidna svojstva ozona protiv širokog opsega patogenih organizama, uključujući bakterije, protozoe i viruse, posledica su njegovog visokog oksidacionog potencijala. Tako je na primer inaktivacija bakterije *Escherichie coli*

ozonom 600 - 3000 puta brža nego primenom hlora kao dezinfekcionog sredstva (Meunpola i sar., 2003). Rezultati istraživanja ukazuju da je dezinfekcija ozonom posledica direktne dezintegracije ćelijskog zida bakterija, odn. njihove lizije. Za inaktivaciju virusa, bakterija i spora dovoljne su male koncentracije ozona (0,1 mg/l). Bakterije su najosetljivije u pogledu dejstva ozona, dok su virusi i spore nešto otporniji.

Uticaj temperature na efikasnost dejstva ozona u pogledu uklanjanja virusa, bakterija i spora je veoma značajan. Sa povećanjem temperature, smanjuje se efikasnost dejstva. Zbog toga je na višim temperaturama potrebna veća doza ozona za postizanje odgovarajućeg reziduala. Uticaj pH na efikasnost uklanjanja virusa, bakterija i spora nije značajan u opsegu 6 - 8. Pri većim pH povećava se rastvorljivost ozona i destrukcija reziduala slobodnog ozona (Stanković, 1983).

Vrednosti predstavljene u tabeli 2.4., jasno ukazuju na ozon kao najjače germicidno sredstvo za sve predstavljene klase organizama (*Enteric bacteria, Amoebic cysts, viruses, spores*).

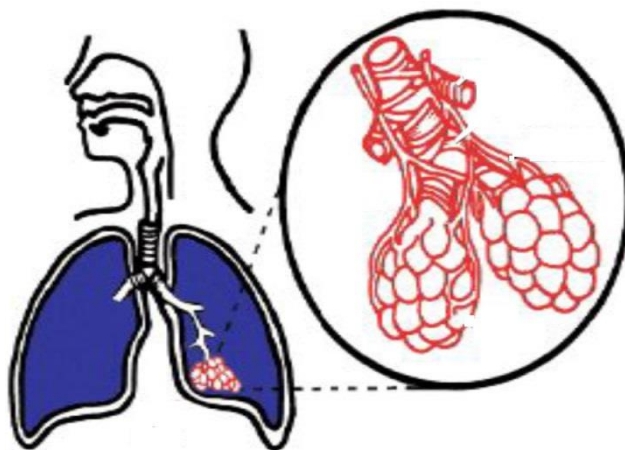
Tabela 2.4. Vrednosti specifičnih koeficijenata letalnosti (λ) na 5°C (l min/mg)
(Morris, 1975)

Sredstvo	<i>Enteric bacteria</i>	<i>Amoebic cysts</i>	<i>Viruses</i>	<i>Spores</i>
O ₃	500	0,5	<5	2
HOCl kao Cl ₂	20	0,05	>1	0,005
OCl ⁻ kao Cl ₂	0,2	0,0005	<0,02	<0,0005
NH ₂ Cl kao Cl ₂	0,1	0,02	0,005	0,001

2.1.4. Biološki uticaj ozona

U malim koncentracijama ozon nije ekstremno otrovan gas, ali pri određenim koncentracijama i vremenu izlaganja on može biti fatalan po čoveka. Njegov prijatan miris, na koncentraciji od oko 0,01 ppm, se gubi pri višim koncentracijama. Već na koncentracijama od 0,02 ppm miris postaje neprijatan, a sa povećanjem koncentracije i iritirajući. Pri koncentracijama od nekoliko ppm (1 ppm = 2 mg/m³, 20°C, 101,3 kPa) dolazi do glavobolja, iritacija nozdrva, očiju i suvoće grla. Izlaganje većim

koncentracijama može izazvati edem pluća (slika 2.4.). Kod ozbiljnih trovanja mogu se pojaviti gušenje, nedostatak daha, osećaj davljenja, mučnina, povraćanje, tahikardija, sniženje krvnog pritiska, bol ili napetost u grudima i bol u celom telu. Smatra se da je koncentracija od 50 ppm u trajanju od trideset minuta smrtonosna.



Slika 2.4. Kako ozon napada čoveka

(<http://www.atmosedu.com/Geol390/StratosphericOzone/Ozone/OzoneAndHealth.htm>)

Scott i Leshner (1963) su objavili da i tako mala koncentracija kao što je 0,02 do 0,04 mg/l može biti detektovana kod čoveka te da produženo izlaganje udisanju ozona pri koncentraciji od 1 mg/l ili većoj koncentraciji može prouzrokovati smrt. Nakon 1-2 sata izlaganja koncentraciji ozona od 0,6 ppm psi pokazuju ubrzano disanje dok dugotrajno (4-6 nedjelja) izlaganja ozonu koncentracije 0,2 ppm pokazuje oštećenja pluća kod mladih pacova (Barron, 1954). Thorp (1955) je objavio limitirajuće vrednosti koncentracija koje mogu izazvati oštećenja ili smrt kod čoveka. Autor navodi da koncentracije od 2, 4, 15, i 95 ppm mogu izazvati neželjene posledice po čoveka u zavisnosti koliko je bio izložen dejstvu ozona. Toksični efekti ozona nakon inhalacije se manifestuju u plućima. Različite vrste oštećenja pluća mogu biti trajna pod dejstvom ozona ili proizvoda njegove razgradnje. Davis (1959) je dokazao da ozon može izazvati i neke mutagene promene kod *E. coli*. Autor navodi da su neki mutageni efekti UV zračenja prouzrokovani delovanjem ozona koji je proizveden od svetlosti kratkih talasa.

Razumovskii i Zaikov (1984) ističu da je maksimum dozvoljene koncentracije u zgradama 0,1 mg/m³ (0,047 ppm). U Sjedinjenim Američkim Državama, ozon je

limitiran na maksimalno 0,1 ppm (vol/vol) na 8 sati/danu, odnosno na 40 sati rada po radnoj sedmici (Vučić, 2005).

Kod hroničnih izloženosti ispoljavaju se isti simptomi kao kod akutne. Uočeno je da hronična izloženost visokim koncentracijama može delovati kancerogeno kao i da izaziva direktne i indirektne promene na genima. Zbog svega toga, pri koncentracijama od 0,20 ppm ne preporučuje se izlaganje duže od dva sata, dok su granične vrenosti za normalnu dužinu rada (ACGIH, 1999): 0,05 ppm za težak rad; 0,08 ppm za operativni rad; 0,10 ppm za lakši rad.

Biološki efekat ozona pripisuje se reakciji ozonolize. Reakcija ozonizacije, koja se dešava u vodenoj sredini, naziva se ozonoliza i kao krajnje produkte daje aldehide i ketone. Pri ozonolizi složenih organskih molekula, koji grade ćelijske strukture, vrši se direktno razaranje ćelija i dolazi do poremećaja metabolizma. Sekundarno dejstvo ozonolize se sastoji u toksičnosti nastalih aldehida i ketona, koji su najčešće u obliku slobodnih radikala i dalje utiču na metabolizam ćelije izazivajući poremećaje, mutagenezu i na kraju smrt ćelije. Takođe, prisutan je i štetan uticaj radikala, koji nastaju dekompozicijom ozona u vodenoj sredini ćelije, jer kao jaka neselektivna oksidaciona sredstva razaraju ćelijski material (Vulović, 2006).

Detektori ozona, sistemi za desktrukciju i respiratori moraju da obezbede sigurnost po radnike. Dobra proizvođačka praksa i HACCP su takođe potrebni za uspešnu kontrolu i sprečavanje rizika od upotrebe ozona.

U praksi se ne primenjuje čist ozon, već smeša sa kiseonikom koja sadrži do 20 % ozona, tako da ravnotežna koncentracija u vodi najčešće ne prelazi vrednost od 108 mg/dm³ (Gottschalk i sar., 2000).

2.2. Dobijanje ozona

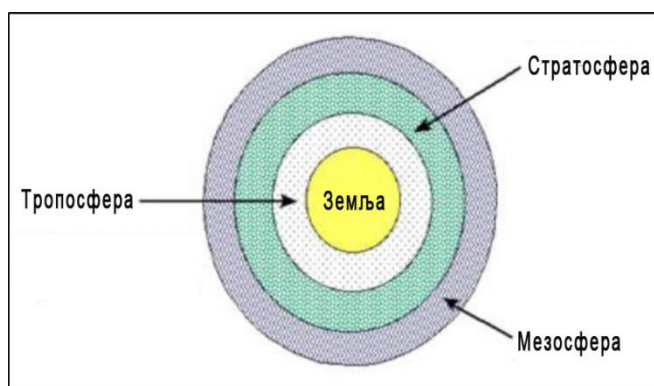
Skoro svaki izvor visoke energije u prisustvu kiseonika može da proizvede ozon. U prirodi najčešće stvaranje ozona je za vreme grmljavine usled pražnjenja munje i UV zračenjem. Svež miris posle pljuskovima i oluje sa munjama potiče od ozona. Sunce stalno proizvodi ozon koji služi kao automatski odbrambeni mehanizam Zemlje od nastalog čovekovog atmosferskog zagađenja. Energija vodopada ili velikih morskih

talasa stvara ozon u tragovima. Proces fotosinteze u lišću, mada u malim koncentracijama, stvara ozon i prijatan osvežavajući vazduh u šumi. Čist miris oko laserskog štampača u kancelariji je ozon (Eagleton, 1999).

Prisustvo ozona veoma je malo u prirodi, ali i pored toga veoma značajno.

Ozon u prirodi nastaje u stratosferi (11-48 km iznad površine Zemlje) pod dejstvom UV zračenja. Ovaj ozon se naziva “dobri ozon” jer ima zaštitna svojstva u odnosu na život na Zemlji (slika 2.5.).

Ozon može nastati i u troposferi (0-20 km iznad površine Zemlje) takođe pod dejstvom UV zračenja, a pošto je toksičan za žive organizme ovaj ozon se naziva “loš ozon” (slika 2.5.).



Slika 2.5. Dobar i loš ozon

(http://www.odec.ca/projects/2005/chia5a0/public_html/ozoneintheearthresearch.htm)

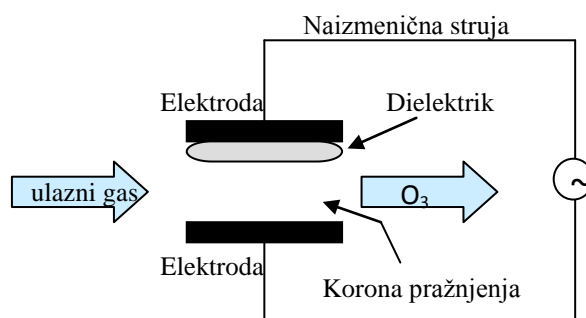
U prirodi ozon je prisutan u malim koncentracijama u čitavoj atmosferi. U stratosferi, igra ulogu zaštitnog filtra upijajući ultra-ljubičaste zrake dužine između 200 i 300 nm, sa maksimumom apsorpcije 254 nm. Ozon apsorbuje celokupno UV-C zračenje, dobar deo UV-B zračenja i neznatan deo UV-A zračenja. Intenzitet UV zračenja koje dospeva do površine Zemlje varira u funkciji od doba dana, doba godine, geografske širine, vremenskih uslova i debljine ozonskog omotača. Iako je samo mali deo sunčevog zračenja predstavljen UV zračenjem ono je opasno jer poseduje visoku energiju. Otkriće nestajanja ozonskog sloja zabrinulo je sve poznavaoce ove oblasti i podstaklo razvoj studijskih izučavanja hemije ozona.

Da bi ga veštački proizveli najčešće se koristi električna energija da se prekine jaka dvostruka veza kiseonika pri čemu i uz stvaranje monoatomskog kiseonika nastaje

ozon. Ozon se generiše propuštanjem struje kiseonika ili suvog vazduha kroz električno polje velike energije, gde se deo kiseonika pretvara u ozon.

Generisanje ozona moguće je vršiti na različite načine (fotokatalitičkim, elektrolitičkim, radiohemijskim i drugim metodama), ali se najčešće primenjuje metod sa koronarnim pražnjenjem.

Ozonizator na principu tihog (korona) električnog pražnjenja, najčešće se koristi, kako u laboratorijama tako i u industrijskim postrojenjima, jer može proizvesti visoke koncentracije ozona (slika 2.6.) (Gottschalk i sar., 2000).



Slika 2.6. Šematski prikaz geometrije ozonizatora na principu korona pražnjenja (Gottschalk i sar., 2000)

Pri visokom naponu se stvara električno polje koje povećava kinetičku energiju slobodnih elektrona i uzrokuje njihove uzastopne sudare sa molekulima kiseonika. Kad dovoljno elektrona velike energije bombarduje molekule gasa tako da ih jonizuje, nastaje gasna plazma (materija u jonizovanom stanju) koja emituje svetlost (korona). Dolazi do raskidanja veza u molekulu kiseonika i nastanka atomskog kiseonika, koji je vrlo reaktivan, pa u sudaru sa molekulskim kiseonikom gradi ozon. Reakcija dobijanja ozona se može predstaviti sledećom jednačinom:



Napon potreban da se ozon generiše pomoću korona električnog pražnjenja je proporcionalan pritisku ulazne struje gasa u ozonizator i razdaljine između aktivne elektrode i dielektrične izolacije. Teorijski, najveći prinos (količina ozona generisana po jedinicu površine dielektrika) dobija se korišćenjem visokog napona, visoke frekvencije, velike dielektrične konstante i tankog dielektrika. U praksi se koriste optimalne vrednosti ovih parametara, jer njihovo povećanje ima određena ograničenja. Sa

porastom napona, elektrode i dielektrični materijal su podložniji otkazivanju. Rad pri visokim frekvencijama utiče na proizvodnju većih koncentracija ozona, ali istovremeno i na oslobađanje većih količina toplote, čime se potreba za hlađenjem povećava. Dobijanje ozona tihim električnim pražnjenjem je egzotermna hemijska reakcija. Samo oko 15 % električne energije koja se unosi u generator se koristi za formiranje ozona, dok se najveći deo električne energije (oko 85 %) gubi u vidu toplote. Od velikog značaja je efikasno odvođenje ove toplote, jer se na visokim temperaturama ozon brzo samorazgrađuje (kritična vrednost temperature je oko 50 °C) (Gottschalk i sar., 2000). Sistem za hlađenje uglavnom je zasnovan na primeni vode, ali postoje i oni na bazi vazduha ili nekih drugih medija, kao što su ulje i freon (Langlais i sar., 1991).

Da bi se kontrolisalo električno pražnjenje i da bi se održalo tiho pražnjenje, dobijanje ozona se vrši u prostoru konstruisanom od dielektričnog materijala, kao što su keramika i staklo. Najčešće se koristi dielektrik cilindričnog oblika, jer je prostorno efikasniji i ekonomičniji od ostalih. Uzemljena elektroda koja se pravi od nerđajućeg čelika, rezistentnog na ozon, predstavlja granicu dielektričnog prostora u kome se pražnjenje odvija.

U tretmanu vode za piće trenutno se primenjuju tri osnovna tipa generatora ozona: nisko-frekventni (50 ili 60 Hz) sa promenljivom voltažom od 10 kV do 20 kV, srednje-frekventni (60 – 1000 Hz) sa konstantnom ili promenljivom voltažom (8 – 14 kV) ili pak kontrolom frekvencije, i visoko frekventni (1000 – 2000 Hz) generatori (White, 1999; Kawamura, 2000). U praksi se najčešće primenjuju nisko i srednje frekventni generatori ozona, pre svega zbog dugogodišnjeg operativnog iskustva, pouzdanosti i velikog izbora u pogledu snabdevača. Prilikom izbora između nisko i srednje frekventnog generatora ozona, potrebno je razmotriti: a) pouzdanost i održavanje jedinice, b) utrošak energije, c) radni režim, d) temperaturu vode za hlađenje, e) prednosti primene napojnog gasa obogaćenog kiseonikom i ostale specifičnosti generatora.

Obim pripreme ulazne struje gasa pre uvođenja u ozonizator zavisi od toga da li se u tu svrhu koristi vazduh ili čist kiseonik. Vazduh sadrži oko 21% kiseonika na standardnim uslovima i kao takav predstavlja pogodan izvor kiseonika za dobijanje ozona. Nedostatak korišćenja vazduha kao napojnog gasa pri generisanju ozona je to što je potrebno niz predpriprema vazduha (kompresija, hlađenje, filtracija, sušenje).

Iz ulazne struje gasa se, pre uvođenja u generator ozona, moraju ukloniti eventualno prisutna vlaga, prašina, sagorljive aerosoli (npr. kapljice ulja) i do određene mere azot. Prisustvo čestica prašine, kao i ulja, u napojnom gasu ozonizatora može rezultovati njihovim taloženjem na površini dielektrika, smanjenjem efikasnosti ozonizatora, povećanjem stresa dielektrika i njegovim oštećenjem. Čestice materije (neorganskog ili organskog porekla), mogu biti prisutne u ambijentalnom vazduhu, ili pak generisane od strane ozonizacionog sistema. Od čestica neorganskog porekla u gasu najčešće se javljaju pesak, prašina, krečna i ugljena prašina, konstrukcioni delovi sistema (opiljci), a od organskih: polen, sitna semena i sl. U prisustvu azota, izlazna koncentracija ozona može biti značajno umanjena zbog stvaranja oksida azota. Sadržaj vlage u gasu obično je definisan njegovom tačkom rose, odnosno temperaturom na koji je gas potrebno ohladiti da bi se postigla 100% saturacija. Što je niža tačka rose ispitivanog gasa, to je niži i sadržaj vlage u njemu. Tačka rose vazduha mora biti niža od $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, jer se nastali oksidi azota mogu rastvoriti u vlazi, gradeći vrlo korozivnu azotnu kiselinu. Pri korišćenju kiseonika kao napojne struje, gas treba da se osuši do tačke rose od -40°C što značajno smanjuje potrošnju energije.

Ukoliko se kao ulazni gas koristi vazduh, generisana struja gasa sadrži oko 0,5 do 3 % ozona, dok se korišćenjem čistog kiseonika dobijaju 2-4 puta veće količine. Laboratorijski ozonizatori koji koriste ulaznu struju kiseonika mogu proizvesti i do 20 mas% ozona.

Pošto je ozon vrlo reaktivan i ima kratak period poluživota, njegovo skladištenje i transportovanje je veoma teško izvodljivo. Zbog toga se on uvek generiše na samom mestu primene (Eagleton, 1999).

2.3. Reakcije ozona u vodi

Ozon može da deluje kao klasičan oksidant, pri čemu se razlaže na molekul i atom kiseonika. Oksidacija se brzo odvija i postiže se bez viška ozona i sa kratkim vremenom kontakta. Ova vrsta reakcije nije specifična za ozon, već karakteriše niz oksidanata. Ozon može da deluje i kao katalizator, na taj način da potpomaže oksidaciono dejstvo kiseonika, pošto izaziva povećanje broja molekula kiseonika koji učestvuju u oksidacionom procesu.

Reakcije ozona sa rastvorenim organskim i neorganskim jedinjenjima odvijaju na dva načina, direktno ili indirektno, tj. po mehanizmu direktne oksidacije molekulskim ozonom ili radikalskim putem, pomoću slobodnih radikala koji nastaju u procesu dekompozicije ozona.

Već posle nekoliko sekundi nakon dodavanja ozona u tretiranu vodu, deo ozona trenutno reaguje sa rastvorenim materijama selektivnim direktnim reakcijama, a deo se razlaže na radikale koji dalje reaguju neselektivnim indirektnim mehanizmom (Hoigne i Bader, 1983a,b).

Koja će od reakcije, direktne ili indirektno, imati dominantan uticaj zavisi od nivoa dekompozicije ozona.

Brzina dekompozicije ozona u najvećoj meri zavisi od temperature, pH i koncentracije inhibitora (karbonata, bikarbonata, alkil grupe, PO_3^{4-} jon...), koncentracije inicijatora (OH , H_2O_2 , Fe^{2+} ...), i koncentracije promotera reakcije (huminska kiselina...).

Uticaj temperature je takav da sa njenim povećanjem raste konstanta reakcije dekompozicije, a samim tim udeo indirektnih reakcija raste. Sa povećanjem pH vrednosti povećava se koncentracija OH jona koji, kao inicijatori reakcije dekompozicije, uslovljavaju povećanje uticaja indirektnih reakcija. Smatra se da na pH <4 ne dolazi do dekompozicije i da se dešavaju samo direktne reakcije. Na vrednostima pH >10 odigravaju se, gotovo u potpunosti, indirektno reakcije.

Ako je u vodi koncentracija prisutnih inicijatora reakcije dekompozicije niska ili je koncentracija inhibitora visoka glavnu ulogu u oksidaciji imaće direktne reakcije. Ukoliko su u vodi prisutni inicijatori i promotori reakcije dekompozicije preovlađaće indirektno reakcije.

Neorganski ugljenik može uticati na ukupnu brzinu reakcije na taj način što inhibira hidrosilne radikale, dok sam ozon ne reaguje ni sa karbonatima, ni sa bikarbonatima. Karbonati imaju mnogo jače dejstvo od bikarbonata, što znači da od pH vrednosti vode, koja utiče na stvaranje i koncentraciju prisutnog neorganskog ugljenika, zavisi kakav će njegov uticaj biti na brzinu reakcije. Zbog toga pozitivni efekat porasta koncentracije OH jona, usled povećanja pH vrednosti, može biti poništen jakim inhibicionim dejstvom karbonata kada je pH > 8.

U površinskim i podzemnim vodama, koje se prečišćavaju radi dobijanja vode za piće, pH je oko 7, pa su oba mehanizma od značaja (Staehelin i Hoigne, 1984). U otpadnim vodama, i pored jako niske pH vrednosti, indirektno reakcije mogu biti od značaja zbog prisustva određenih zagađivača (Beltran i sar, 1992).

Podaci o brzinama reakcije mnogih jedinjenja sa ozonom i hidroksilnim radikalom može se naći u mnogobrojnoj literaturi (Glaze, 1989; Yao i Haag, 1991; Hoigne Bader, 1983; Hoigne i Bader, 1985).

Prema nekim autorima (Staehelin i Hoigne, 1982; Parthasarathy i Peterson, 1990; Peleg, 1976) brzina reakcije dekompozicije ozona može se prikazati sledećom jednačinom:

$$-\frac{dc_L}{d\tau} = k \cdot c_L^a \cdot c_{OH^-}^b \quad (2.3)$$

gde je: $dc_L/d\tau$ - brzina dekompozicije ozona ($mol/(dm^3s)$); k - konstanta brzine reakcije ($k = 70dm^3/(mols)$); a - red reakcije u odnosu na ozon ($1 < a < 2$); b - red reakcije u odnosu na hidroksilne jone ($0,36 < b < 1$, $b \rightarrow 1$ sa smanjenjem pH).

Sotelo i sar. (1987) su, na osnovu pretpostavljenog mehanizma reakcije, razvili sledeću jednačinu za brzinu reakcije dekompozicije ozona:

$$-\frac{dc_L}{d\tau} = k_A \cdot c_L + k_B \cdot c_{OH^-}^{0,5} \cdot c_L^{1,5} \quad (2.4)$$

gde je: k_A - konstanta brzine reakcije dekompozicije u odnosu na koncentraciju ozona; k_B - konstanta brzine reakcije u odnosu na koncentraciju OH^- jona.

Pored ovih, postoje mnoge jednačine koje opisuju brzinu dekompozicije i sve one zavise od mehanizma reakcije koji usvojimo.

Međutim, ukoliko se mehanizam dekompozicije ne uzme u razmatranje, diferencijalna jednačina kojom se može predstaviti zavisnost brzine reakcije dekompozicije od koncentracije ozona je:

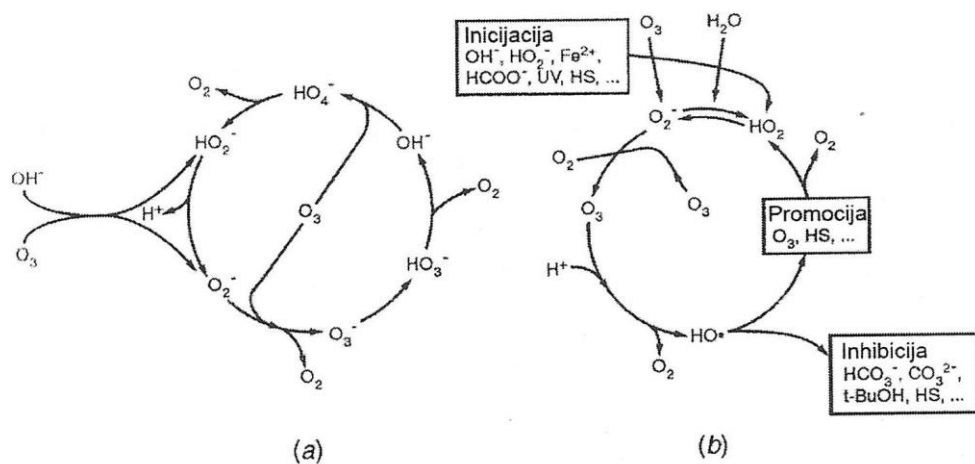
$$-\frac{dc_L}{d\tau} = k_A \cdot c_L^a \quad (2.5)$$

gde je: c_L - aktuelna koncentracija ozona $[mol/dm^3]$; k_A - prividna konstanta brzine reakcije $[(mol/dm^3)^{1-n}/s]$; a - red reakcije dekompozicije u odnosu na ozon.

2.3.1. Indirektne reakcije

Usled dekompozicije, oksidaciona moć ozona raste, jer se njegovim raspadom dobijaju slobodni radikali, svi sa višim oksidacionim potencijalom od ozona. Indirektne reakcije su one u kojima reaguju slobodni radikali (OH^\bullet , $O_2^{\bullet-}$, HO_3^\bullet , HO_4^\bullet , $O_3^{\bullet-}$) nastali dekompozicijom ozona. Slobodni radikali reaguju neselektivno i trenutno (Hoigne i Bader, 1983a,b).

Reakcija dekompozicije ozona veoma je složena i predloženi su mnogi modeli. Osnovni model kojim se opisuje kompleksan proces dekompozicije ozona u čistoj vodi i u prirodnim vodama koji su predložili Starhelin and Hoigne (1985), predstavljen je na slici 2.7.

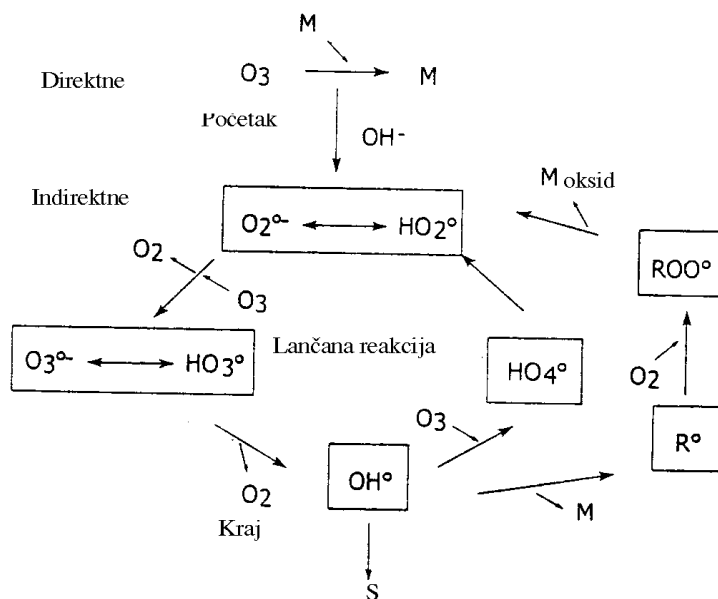


Slika 2.7. Model dekompozicije ozona:

a) Uticaj inicijatora, promotera i inhibitora (Hoigne i Bader, 1976);

b) Ciklus raspadanja ozona – putevi reakcija u čistoj vodi (Hoigne i Bader, 1976)

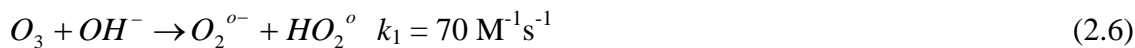
Na bazi dva najprihvaćenija modela (HSB i TGF) (Staelin and Hoigne, 1983; Tomiyasu i sar., 1985), Gottschalk i sar. (2000) su objasnili mehanizam indirektnih reakcija, podeljen u tri različita koraka (slika 2.8.).



Slika 2.8. Mehanizam indirektna i direktna ozonizacije

(*M* - mikropolutant, *R* - proizvod reakcije, *S* - inhibitor) (Gottschalk i sar., 2000)

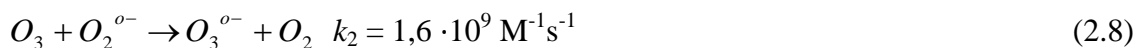
Prvi korak ovog modela je inicijacijski korak. Reakcija između hidroksilnih jona i ozona dovodi do formiranja jednog anjonskog radikala, superoksida $O_2^{\bullet-}$ i jednog hidroperoksil radikala HO_2^{\bullet} :



Hidroperoksil radikal je u kiselo-baznoj ravnoteži:



Drugi korak predstavlja lančanu reakciju radikala. Ozonidni anjon radikal $O_3^{\bullet-}$ koji se formira reakcijom između ozona i anjonskog radikala superoksida $O_2^{\bullet-}$, odmah se razgrađuje u OH- radikal:





Ovaj OH[°] može reagovati sa ozonom na sledeći način (Hoigne, 1982):

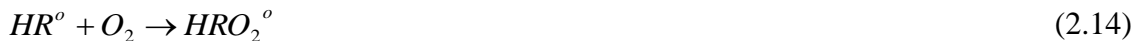


Razgradnjom HO₄[°] na kiseonik i hidroperoksid radikal može ponovo početi lančana reakcija. Supstance koje pretvaraju OH[°] u superoksid radikale O₂[°]/HO₂[°] podstiču lančanu reakciju. Oni deluju kao nosioci lanca, tzv. promoteri.

Organski molekuli mogu, takođe, delovati kao promoteri. Neki od njih sadrže funkcionalne grupe koje reaguju sa OH[°] i formiraju organske radikale R[°]:



Ako je prisutan kiseonik, mogu nastati organski peroksi radikali ROO[°], koji dalje mogu reagovati eliminišući O₂[°]/HO₂[°] i tako ponovo ući u ciklus lančanih reakcija:



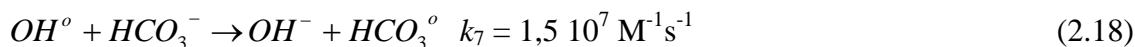
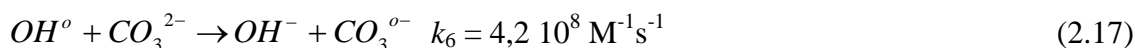
Eksperimentalni dokaz postojanja HO₄[°] potreban za verifikaciju ovog načina reagovanja ne postoji. Međutim, iako se ovi radikali ne nalaze u lančanom ciklusu, rezultati i jednog i drugog modela mehanizma reakcija su isti (Tomiyasu, 1985).

Razgradnja ozona, inicirana prisustvom hidroksid jona, vodi do lančane reakcije i stvara neselektivne OH-radikale koji veoma brzo reaguju. To znači takođe, da OH[°] radikali imaju vrlo kratko vreme poluraspada, npr. manje od 10 sekundi pri početnoj koncentraciji od 10⁻⁴ M.

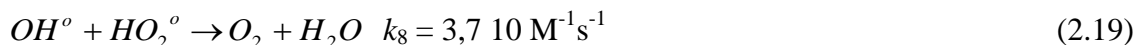
Zahvaljujući svojim elektrofilnim svojstvima, OH[°] reaguje na mestu najveće gustine elektrona ciljnog molekula. Detaljna informacija može se naći u radu Sonntag-a (1996), koji daje pregled mehanizama raspadanja aromatičnih jedinjenja u vodi dejstvom OH[°] radikala.

Treći korak čini završni korak. U završnom koraku dolazi do prekida lančane reakcije a samim tim i dekompozicije. Naime, neke organske i neorganske supstance reaguju sa OH[°] i formiraju sekundarne radikale koji ne daju O₂[°]/HO₂[°]. Ova jedinjenja se ponašaju kao inhibitori ili "hvatači" reakcije dekompozicije, završavaju lančanu

reakciju i zaustavljaju razgradnju ozona. Najčešći primer su jedinjenja koja sadrže karbonatni ili bikarbonatni jon:



Druga mogućnost za kraj lančane reakcije je reakcija dva radikala:



Kombinacija reakcija (2.1) i (2.7) pokazuje da tri molekula O_3 proizvode dva OH -radikala:



Postoje mnoge supstance koje iniciraju, pospešuju ili završavaju lančanu reakciju. Uopšteno, inicijatorom se smatra svaka supstanca koja reagujući sa ozonom daje $O_2^{\circ-}$ radikal, promoterom koja obnavlja $O_2^{\circ-}$ radikal reagujući sa OH° radikalom, dok su inhibitori sve supstance koje reagujući sa OH° radikalom, i trošeći ga, prekidaju lančanu reakciju. U tabeli 2.5. dati su tipični inicijatori, promoteri i inhibitori - „hvatači” reakcije dekompozicije ozona u vodi (Gottschalk i sar., 2000).

Tabela 2.5. Tipični inicijatori, promoteri i inhibitori reakcije dekompozicije ozona u vodi (Staehelin i Hoigne, 1983; Xiong i Graham, 1992).

Inicijator	Promoter	Inhibitori - „hvatači”
OH^-	Huminska kiselina	HCO_3^-/CO_3^{2-}
H_2O_2/HO_2^-	Aril-R	PO_3^{4-}
Fe^{2+}	Primarni i sekundarni alkohol	Huminska kiselina
		Alkil-R
		Terc-butil-alkohol

Staehelin i Hoigne (1985) su otkrili da fosfat, kada se koristi u koncentracijama koje se obično nalaze u puferskim rastvorima (50 mM), može da deluje kao efikasan inhibitor reakcije. Karakteristično je dejstvo huminske kiseline. Ona može da deluje i

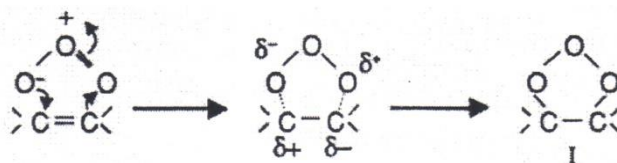
kao inhibitor i kao promoter u zavisnosti od svoje koncentracije (Xiong i Graham, 1992). Klasični OH° „hvatač“, terc-butil-alkohol često se koristi za usporavanje lančanih reakcija. Čak i u prisustvu mravlje kiseline, kao promotera reakcije, smanjuje brzinu raspadanja ozona za faktor sedam (Staehelin i Hoigne, 1985).

Bikarbonat i karbonat igraju važnu ulogu kao „hvatači“ OH° radikala kod ozonizacije vode iz prirodnih izvora. Konstante brzina reakcije su relativno male ali raspon koncentracija u prirodnim sistemima je srazmerno visok, tako da se ova reakcija ne može zanemariti. Poređenje konstante brzine reakcije za CO_3^{2-} ($k_6 = 4,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) i HCO_3^- ($k_7 = 1,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) pokazuje da je karbonat jači „hvatač“ od bikarbonata. Polazna pretpostavka analize je da proizvodi reakcija iz jona bikarbonata i karbonata ne reaguju dalje sa ozonom u vodi. To znači da je brzina reakcije sa 100 % sadržajem ukupnog neorganskog ugljenika u obliku bikarbonata ekvivalentna 3,6 % sadržaju karbonata. Dodavanje karbonata vodi koja se ozonizuje može produžiti polu-život ozona, odnosno znatno smanjiti raspadanje prisutnog ozona (Hoigne i Bader, 1976). Povećavanje koncentracije bikarbonata ili karbonata do karakteristične koncentracije od 1,5 mM u vodenom rastvoru, dovodi do granične stabilnosti ozona (Forni i sar., 1982).

2.3.2. Direktne reakcije

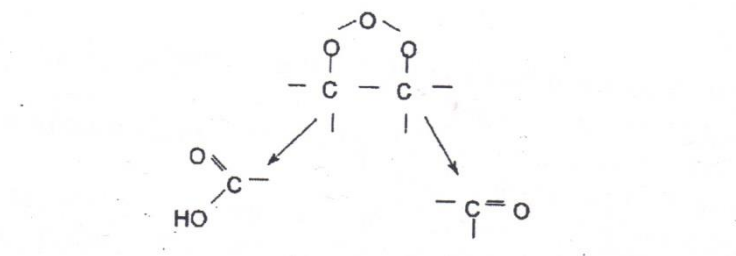
Direktne reakcije su reakcije oksidacije kod kojih molekul ozona reaguje sa nekim jedinjenjem. Na osnovu strukture molekula ozona vidi se da se on ponaša kao 1,3 dipol, kao elektrofilni i kao nukleofilni agens.

Na osnovu svoje strukture dipola ozon reaguje sa nezasićenim organskim jedinjenjima koja sadrže dvostruku/trostruku vezu. Mehanizam uključuje vezivanje ozona u celini za organske molekule na mestu dvostruke ili trostruke veze, pri čemu se formiraju ozonidi koji su uglavnom nestabilni. Reakcije ovog tipa odigravaju se po Criegee mehanizmu (slika 2.9.)



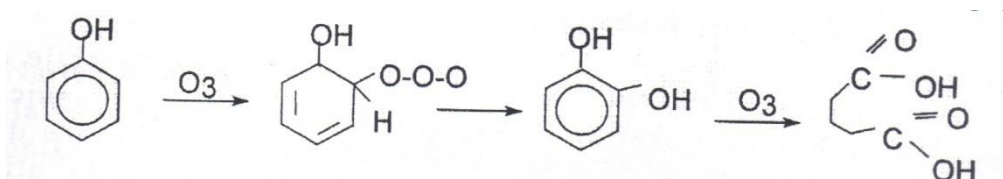
Slika 2.9. Criegee mehanizam (Gottschalk, 2000)

Stabilnost ozonida je najslabija u jonizovanim rastvaračima, kojima pripada i voda. Održavanje viška ozona i dovoljno vreme kontakta povlače sa sobom raspadanje i najstabilnijih ozonida. U vodenoj sredini ozonidi se raspadaju na aldehide i ketone po mehanizmu prikazanom na slici 2.10. Ovaj proces se zove ozonoliza.



Slika 2.10. Mehanizam raspada ozonida u vodi (Gottschalk, 2000)

Ozon reaguje kao elektrofilni agens u slučajevima kada napada molekule sa velikom elektronskom gustinom. Aromatična jedinjenja sa elektron-donorskom grupom (npr. $-\text{OH}$ ili $-\text{NH}_2$) imaju veliku elektronsku gustinu u orto- i para- pozicijama i pokazuju izuzetnu reaktivnost u odnosu na ozon. Nastala jedinjenja, takođe, lako reaguju sa ozonom i u drugom stupnju reakcije dolazi do kidanja aromatične strukture. Primer mehanizma ovog tipa prikazan je na slici 2.11.



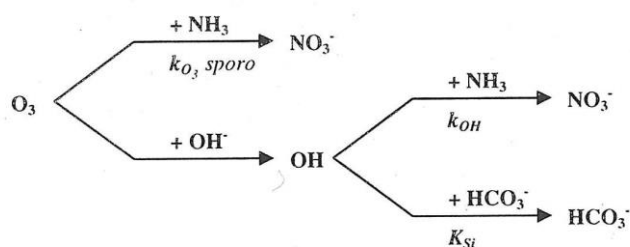
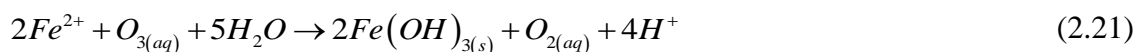
Slika 2.11. Primer elektrofilne reakcije (u ovom slučaju ozona i fenola)

(Gottschalk, 2000)

U reakcijama nukleofilnog tipa ozon napada aromatična jedinjenja sa elektron-akceptorskim grupama (npr. $-\text{COOH}$ ili $-\text{NO}_2$). Reakcije ovog tipa sporije su od gore navedenih.

U direktne reakcije spadaju i oksidacija neorganskih jedinjenja. Ozon oksiduje metale gvožđa (2.21) i mangana, a takođe i nemetalna jedinjenja kao što su amonijak

(2.22) i (2.23), nitriti (2.24), halogeni oblici i neorganski sumpor (2.25). Uopšte, ozon oksiduje sva neorganska jedinjenja od kojih ima viši oksidacioni potencijal.



(2.23)



Ozon reaguje i sa drugim oksidantima, sa različitim oblicima hlora. Reakcije ozona sa drugim oksidacionim sredstvima od izuzetnog su značaja za proces dezinfekcije, obzirom da se ozon usled nedostatka rezidualnog delovanja najčešće primenjuje u kombinaciji sa još nekim dezinfekcionim sredstvom, kao što je na primer hlor, kombinovani hlor ili hlor-dioksid (Dalmacija i sar., 2005).

Reakcije direktne oksidacije molekulom ozona pokazuje selektivnost prema organskim jedinjenjima (regujući najviše sa aromatičnim i nezasićenim jedinjenjima), dok u pogledu reakcija sa neorganskim jedinjenjima ozon deluje veoma brzo i gotovo sa svim neorganskim jedinjenjima.

Direktna oksidacija se može predstaviti reakcijom drugog reda, odnosno prvog stepena u odnosu na ozon i organsko jedinjenje. Povećanje koncentracije ozona u tečnoj fazi uglavnom dovodi do povećanja brzine oksidacije (Staehelin i Hoigne 1982).

Reakcije direktne ozonizacije su značajne ukoliko su radikalske reakcije inhibirane, odnosno u slučajevima kada voda ili ne sadrži jedinjenja koja iniciraju dekompoziciju ozona ili sadrži supstance koje brzo završavaju lančanu reakciju samorazgradnje u vodi.

2.3.3. Analitičke metode određivanja koncentracije ozona u tečnoj fazi

Analitičke metode za određivanje ozona kako u tečnoj, tako i gasnoj fazi su brojne: kolorimetrijski indigo metod (Eaton i sar., 1998), jodometrijski metod (Grumwell i sar., 1983; Gordon i sar., 1989), amperometrijski, oksido-redukcioni metod (Green, 1995), titrimetrijski metod sa arsenom (Gordon i sar., 1988), DPD kolorimetrijski metod (Eaton i sar., 1998; Buchan i sar., 2005), merenje UV apsorbanacije (White, 1999). Međutim, prilikom određivanja rezidualne koncentracije ozona u vodi treba imati u vidu da tokom procesa ozonizacije ne nastaje samo rezidualni ozon, već i drugi oksidanti, kao što su ozonidi i vodonik-peroksid, koji nisu germicidni i stoga se mogu smatrati interferirajućim komponentama pri kvantitativnom određivanju reziduala ozona. Pojedine metode analize nisu specifične za ozon i njihov rezultat uključuje i ove druge oksidante. Većina metoda za određivanje rezidualne koncentracije ozona predstavljaju modifikovane metode za određivanje sadržaja hlora, koje su neselektivne i kojima se određuje ukupan sadržaj oksidanata u vodi.

Kolorimetrija (lat. color- boja; grč. metron- mera) spada u područje kvantitativne analitičke hemije. Mnoge organske i neorganske materije grade obojene rastvore ili se ova jedinjenja mogu lako prevesti u intenzivno obojena jedinjenja. Ako ne dođe do sporedne reakcije ili drugih smetnji, boja određenog rastvora je utoliko intenzivnija ukoliko je veći procenat bojene materije u rastvoru. Ova pojava se može iskoristiti za određivanje koncentracije nekog rastvora sa većom ili manjom tačnošću. Kolorimetrijskim metodama određuju se koncentracije obojenih rastvora koji apsorbuju u vidljivom ili bliskom UV delu spektra.

Indigo kolorimetrijski metod zasniva se na spektrofotometrijskom određivanju intenziteta obojenosti probe na talasnoj dužini od 600 ± 5 nm. Ozon obezbojava rastvor indiga, tako da sa porastom koncentracije ozona linearno opada apsorbanacija. Indigo kolorimetrijski metod je standardni metod za određivanje koncentracije ozona u vodenom rastvoru, propisan Standardnim metodama za analizu voda i otpadnih voda (Eaton i sar., 1998). Metod je kvantitativan, selektivan i jednostavan. Primenljiv je za ispitivanje jezerske i rečne vode, podzemne vode sa visokim sadržajem mangana, ekstremno teških podzemnih voda, čak i bioloških prečišćenih otpadnih voda. Metod omogućava određivanje niskih koncentracija rezidualnog ozona u vodi. Smetnje pri

određivanju mogu biti vodonik-peroksid i organski peroksidi, koji takođe obezbojavaju rastvor indiga, ali je reakcija spora (potrebno je više od 6h). Mn(II) ako se oksiduje sa ozonom gradi interferirajuće komponente. Korekcija se može izvršiti relativnim merenjem, u odnosu na slepu probu u kojoj je ozon selektivno uklonjen. Bez korekcionog koraka 0.1 mg/l ozoniranog mangana daje odziv kao 0.08 mg O₃/l (Eaton i sar., 1998). Yates i Stenstromm (2000) predlažu modifikaciju ove metode u smislu gravimetrijskog određivanja zapremine uzorka.

Da bi se supstanca mogla odrediti kolorimetrijski mora ispunjavati sledeće uslove:

- intenzitet boje mora biti stabilan u dužem vremenskom intervalu,
- boja mora biti intenzivna,
- apsorpcija zračenja mora da se pokorava Lambert-Beerovom zakonu,
- male promene temperature, pH i drugih faktora ne smeju bitno da utiču na intenzitet boje.

Ukoliko je intenzitet neke boje nedovoljan onda se dodatkom pogodnog reagensa može prevesti u intenzivnije obojeno jedinjenje. Boja koju ima rastvor neke supstance komplementarna je boji koju ta supstanca apsorbuje (na primer: bakar(II)-jon je blede plave boje, što znači da apsorbuje u žutom delu spektra).

Reagens u kolorimetriji mora da poseduje sledeće osobine:

- reagens treba da reaguje stehiometrijski sa ispitivanom supstancom i uvek treba dodati dovoljnu i istu količinu reagensa u ispitivane rastvore i standarde,
- reagens ne sme da apsorbuje u vidljivom delu spektra,
- reagens mora biti selektivan u odnosu na ispitivanu supstancu,
- boja nastalog proizvoda mora se brzo razvijati,
- reagens ili ispitivana supstanca ne smeju da stupaju u reakcije sa drugim sastojcima u rastvoru koji ih mogu prevesti u neaktivne oblike ili kompleksno jedinjenje zbog čega bi izostalo razvijanje boje.

U kolorimetriji se obično intenzitet boje nepoznatog rastvora upoređuje sa jednim ili višestandardnih rastvora poznate koncentracije.

Indigo (čivit, indigotin), C₆H₁₀O₂N₂ je dugo poznata i korišćena plava supstanca (najstarija plava boja). Do kraja prošlog veka dobijala se isključivo iz nekih biljaka (sač, isatis tinctoria i alizarin), dok se danas dobija isključivo veštački, sintetički – veštački

indigo (najpre dobijen u Nemačkoj i Švajcarskoj). Indigo je u obliku tamnoplavog kristalnog praha, sublimiše na 300°C (pri tom dolazi do raspadanja), molekulske mase 262,26 kg/kmol, specifične mase 1,35kg/m³; rastvara se u anilinu, nitrobenzolu, hloroformu, glacijalnoj sirćetnoj kiselini i koncentrovanoj sirćetnoj kiselini, ne rastvara se u vodi, etanolu, etru. Veštački indigo se može dobiti na više načina. Polazna supstanca za dobijanje indiga je naftalin odn. anilin. Osim kao boja, koristi se kao reagens u analitičkoj hemiji i u organskoj sintezi.

2.4. Primena ozona

Ozon ima široku primenu, jer je veoma jako oksidaciono i dezinfekciono sredstvo. Najčešće oblasti primene ozona su:

- prečišćavanje vode za piće
- tretman otpadnih, procesnih voda;
- prečišćavanje i osvežavanje vazduha u zatvorenim prostorijama;
- uklanjanje neprijatnih mirisa i otpadnih štetnih gasova;
- oksidacija H₂S, SO₂ i CN u otpadnim vodama hemijske industrije;
- izbeljivanje (dekolorizacija) voskova, ulja;
- dekolorizacija efluenta (tekstilna industrija);
- izbeljivanje pulpe (u industriji papira);
- flaširanje napitaka;
- dezinfekcija bakterija i patogenih klica; inaktivacija virusa (otpadne vode farmaceutske industrija);
- prečišćavanje vode u bazenima za plivanje.

Otkrivanje novih mikroorganizama i identifikacija sve većeg broja hemijskih zagađivača u vodi, kao i sve strožiji zahtevi kako za kvalitetom vode za piće tako i otpadnih voda, usloveli su sve češće korišćenje ozona.

2.4.1. Ozonizacija pri tretmanu voda

Od 1886. godine, kada je de Maritens otkrio da ozon poseduje dezinfekcione sposobnosti, pažnja koju je privukao ozon se ne smanjuje. Već 1891. godine u Nemačkoj je napravljeno prvo pilot postrojenje, firme Siemens i Halske, koje je

pokazalo da je ozon efikasan protiv bakterija. A posle prvog postrojenja za preradu vode za piće (u Holandiji 1893. godine) koje je koristilo ozon, izgradnja novih postrojenja i istraživanja u ovoj oblasti ne prestaje. Prvo pravo postrojenje bilo je delo renomiranog inovatora *Marius PaulOtto-a*. On je 1906. godine konstruisao generator ozona i primenio ga za dezinfekciju vode Vesubie reke na postrojenju Bon Vozage u Francuskoj (Dyachov, 1976). Danas se ozon kao dezinfekciono sredstvo primenjuje širom sveta na više od 1100 postrojenja, uključujući i male instalacije. Većina ovih postrojenja nalazi se u zapadnoj Evropi, pre svega u Francuskoj i Švajcarskoj, ali njihov broj stalno raste i u drugim zemljama. Najveća ozonizaciona instalacija nalazi se u Parizu, gde se na tri posebna postrojenja obrađuje voda iz reka Oise, Marne i Sene, a produkcija ozona iznosi oko 5 t/dan (Kawamura, 2000; White, 1999). U Švajcarskoj se ozon u dezinfekcione svrhe u tretmanu vode za piće primenjuje već nekoliko decenija, a po kapacitetu su najveća postrojenja na jezeru Lengg u Cirihi (798 kg/dan) i St.Gall u Ženevi (296 kg/dan) (Schalekamp, 1977). Početkom 2000. godine preko 3000 sistema za snabdevanje pitkom vodom je prečišćavalo vodu upotrebom ozona. U SAD se nalazi preko 300 fabrika vode koje koriste ozon za prečišćavanje vode (Rice i sar., 2000).

Početkom 70-tih godina se pojavila potreba da se upotreba hlora zameni ili upotpuni drugim vidovima prečišćavanja, da bi se odgovorilo na nove zahteve za što manjim nivoom neželjenih produkata dezinfekcije kao što su trihalometani (THM), koji su kancerogeni. "THM regulativom" iz 1979. godine utvrđen je maksimalni nivo zagađenja za četiri THM jedinjenja (bromdihlormetan, dibromhlormetan, hloroform, bromoform) od 0,1 mg/l, koji moraju ispoštovati sva veća postrojenja za prečišćavanje koja snabdevaju preko 10000 potrošača. Do tada ozon je uglavnom korišćen u Francuskoj, dok su ostale zemlje pri preradi voda koristile hlor.

Ozon nalazi široku primenu kod prečišćavanja površinskih i podzemnih voda do kvaliteta vode za piće. Radi što boljeg dejstva ozon se primenjuje na više mesta u procesu, a najčešće za predozonizaciju sirove vode, glavnu ozonizaciju posle faza koagulacije, flokulacije i taloženja, glavnu ozonizaciju ispred filtera sa granulisanim aktivnim ugljem, kao i za dezinfekciju prečišćene vode.

U tabeli 2.6. dat je uporedni prikaz primene ozona za prečišćavanje vode.

Tabela 2.6. Primena ozona za prečišćavanje voda

Pijaća voda	<ul style="list-style-type: none"> -poboljšane organoleptičkih osobina (boja, ukus, miris) -uklanjanje bakterija i virusa -oksidacija organskih materija -oksidacija mikrozađivača -oksidacija gvođđa i mangana -poboljšanje biorazgradivosti zbog tretmana na GAC filterima
Voda za kupanje	<ul style="list-style-type: none"> -poboljšanje vizuelnog kvaliteta -uklanjanje virusa -razgradnja nekih azotnih jedinjenja
Industrijska otpadna voda	<ul style="list-style-type: none"> -svi tipovi oksidacije -detoksikacija -deodorizacija -moguće poboljšanje zbog biološkog tretmana
Otpadna voda iz gradske kanalizacije	<ul style="list-style-type: none"> -dezinfekcija otpada, kombinovana sa tretmanom mulja sa čistim kiseonikom -deodorizacija, posebno kod tretmana mulja

Ozon je veoma jako oksidaciono sredstvo koje brzo reaguje sa većinom neorganskih i organskih jedinjenja, mikroorganizama i virusa prisutnih u vodi, i pri tome vodi ne daje nikakvu boju, miris ili ukus. Deluje znatno brže od hlora, pa se efekti dejstva ostvaruju posle kratkog vremena kontakta. Sa organskim jedinjenjima prisutnim u vodi reaguje znatno brže nego druga oksidaciona jedinjenja (tabela 2.7). Ozon vrlo efikasno uklanja iz vode gvođđe, mangan, sulfide, nitrite, cijanide, jodide, bromide, hloride, deterđente, pesticide, fenole, ugljovodonike, boju, ukus, miris itd. Ozon je veoma efikasano dezinfekciono sredstvo u širokom opsegu pH i temperature. Dejstvo ozona na viruse, bakterije i spore mnogo je brže od dejstva hlora. S obzirom na mogućnost stvaranja štetnih nus proizvoda usled reakcije slobodnog hlora sa prirodnim i sintetičkim organskim jedinjenjima, primena ozona dobija sve veći značaj.

Tabela 2.7. Oksidaciono dejstvo ozona u poređenju sa oksidacionim dejstvom hlora

Oksidaciono sredstvo	Hlor	Ozon
Acetofenon	26 dana	25 min
Benzaldehid	> 3,2 dana	28 min
Kamfor	> 3 dana	12 min
p-nitrofenol	2,1 čas	2 min

Organska jedinjenja koja nastaju kao neželjeni produkti ozonizacije (aldehidi, ketoni, aldehidne i keto kiseline, karboksilne kiseline) su biorazgradljiva. Naime, ove biorazgradljive materije se nalaze u rastvorenom, neseparabilnom i netaložnom obliku. Ukoliko posle ozonizacije sledi postupak filtracije na granulisanom aktivnom uglju, tokom biološke obrade se stvaraju optimalni uslovi za razvoj mikroorganizama koji koriste rastvorenu biorazgradljivu materiju kao hranu i konvertuju je u novu biomasu, separativni, taložni oblik.

Jedina prepreka još bržem prihvatanju primene ozona pri tretmanu vode za piće je formiranje bromatnog jona BrO_3^- , neželjenog produkta ozonizacije vode koja sadrži bromidni jon. Za bromidni jon se pretpostavlja da je kancerogen za ljude na osnovu ispitivanja na životinjama, tako da je US EPA 1998. godine propisala njegovu maksimalnu dozvoljenu koncentraciju u vodi koja iznosi 0,01 mg/l. Takođe se preporučuje i izbegavanje postupka ozonizacije pri preradi voda koje sadrže bromidni jon.

Otpadna voda je voda onečišćena na bilo koji način tokom upotrebe. U opštem slučaju, otpadna voda sadrži rastvorene i nerastvorne organske i neorganske materije i mikroorganizme. Poreklo otpadnih voda može biti: industrija (emituje najveće ukupno zagađenje vode), naselja, poljoprivreda, saobraćaj, padavine i atmosferske vode.

Kod prečišćavanje otpadnih voda ozon se često primenjuje kao oksidans za tretman industrijskih otpadnih voda (hemijska industrija, farmaceutska industrija, metaloprerađivačka industrija, prehrambena industrija, papirna industrija...). Ozon se koristi i za dezinfekciju gradskih otpadnih voda u slučajevima kada postoje posebni zahtevi u kvalitetu efluenta.

Kvalitet otpadne vode koja se može ispustiti u recipijent reguliše svaka zajednica odgovarajućim standardima. Standardi se formulišu na osnovu čitavog niza parametara, kao što su boja, mutnoća, pena, ulja i masti, BPK₅, HPK, pH, suva materija, suspendovane čestice, teški metali, nutrijenti (azot, fosfor), toksične supstance (npr. cijanidi) itd.

Zagađujuće supstance u otpadnim vodama mogu biti: suspendovane čestice (ispuštanjem u recipijent, može doći do naslaga mulja u kojima nastaju anaerobni uslovi), biorazgradive organske materije (biološka razgradnja organskih materija mikroflorom vode dovodi do smanjenja koncentracije rastvorenog kiseonika u vodi recipijenta i do nastajanja anaerobnih uslova), patogeni organizmi (u otpadnoj vodi mogu prenositi zarazne bolesti), nutrijenti (unošenjem nutrijenata (azot i fosfor) u vodu recipijenta, može doći do nepoželjnog porasta algi i drugog vodenog bilja; ukoliko nutrijenti u povećanim količinama dospevaju na zemljište, mogu zagađiti podzemne vode), bionerazgradljive organske materije (deterdženti, fenoli, pesticidi – ostaju nerazgrađeni nakon obrade otpadne vode konvencionalnim postupcima i zagađuju recipijent), teški metali (Cu,Se,Cd,Pb – najčešće se nalaze u industrijskim otpadnim i deponijskim procesnim vodama, i treba ih uklanjati primenom adekvatnih metoda), rastvorene neorganske materije (neorganske materije kao što su kalcijum, natrijum i silfati, najčešće se nalaze u industrijskim otpadnim vodama i treba ih uklanjati primenom adekvatnih metoda).

Visoka hemijska potrošnja kiseonika otpadnih voda se jedino uspešno može redukovati ozonom. Tako tretirana voda je spremna za dalje biološko prečišćavanje. Kapacitet prečišćavanja se podiže sa 45% na preko 80%.

Najčešće se kod prečišćavanja voda sreću sledeći primeri oksidacionog dejstva ozona:

- Ozon oksidiše gvožđe i mangan do nerastvornog oblika koji se izdvaja na filtru. Ukoliko nije prisutan višak ozona, mangan se oksidiše do MnO_2 . U prisustvu viška ozona formiraju se permanganati, koji su rastvorljivi u vodi i daju roze obojenje;
- Ozon oksidiše sulfide i sulfite do sulfata, nitrite do nitrata, jodide do elementarnog joda, bromide do broma, hloride do hlora;
- Ozon razlaže veliki deo nebiorazgradljivih anjonskih deterdženata. Doza ozona zavisi od vrste deterdženata i prisustva drugih jedinjenja;
- Ozon razara organohlorne pesticide, kao što je aldrin, doza $1-3 \text{ g/m}^3$, a nešto malo utiče na ostale pesticide, kao što su dieldrin i heptahlorheksan. Ozon reaguje sa pesticidima paration i malation dajući fosfornu kiselinu. Odgovarajuće doze ozona u kombinaciji sa UV zracima mogu redukovati melation do CO_2 i vode, posle formiranja nekoliko intermedijarnih jedinjenja, kao što su alkoholi, aldehidi o oksalna kiselina;
- Ozon uništava fenole i fenolna jedinjenja u zavisnosti od doze, pH vode i prirode jedinjenja. Uticaj pH je značajan. Pri normalnom pH u pitkoj vodi potrebna je maksimalna količina ozona. Doza ozona zavisi od toga da li voda sadrži čist fenol ili difenole, trifenole, krezole ili naftole, a takođe i da li postoje i druga jedinjenja koja se oksidišu ozonom, kao što su tiocijanati, sulfidi itd. Da bi se eliminisali fenoli nije potrebno produženo vreme kontakta;
- Ozona razara sve policiklične ugljovodonike, kao što je 3-4 benzopiren;
- Ukus i miris mogu biti različitog porekla: mineralnog porekla (mangan, sumpor vodonik, razne mineralne materije), prirodnog organskog porekla (huminske kiseline, tanini, alge, planktonska masa i razne organske materije), gradskog porekla (proizvodi raspadanja organskih materija iz grdaskih otpadaka), industrijskog porekla (razni hemijski otpaci, deterdženti), poljoprivrednog porekla (pesticidi, herbicidi, mineralna đubriva) i usled promene hlora u procesu prečišćavanja;
- Huminska kiselina je često uzrok braon-zelenog obojenja prirodne vode. Ozon efikasno oksidiše huminsku kiselinu. Pošto huminska kiselina predstavlja dobru podlogu za stvaranje trihalometana, jasna je prednost predozonizacije u sistemima u kojima se kombinovano primenjuje ozon i hlor. Ostali razlozi obojenja mogu biti

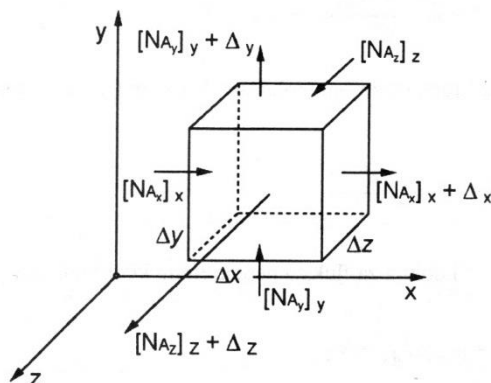
materije biljnog porekla u raspadanju, mikroskopske alge i materije koje potiču od industrijskih otpadaka. Prisustvo gvožđa i mangana takođe utiče na boju (Stanković, 1983).

2.5. Prenos mase

2.5.1. Opšta diferencijalna jednačina za prenos mase

Termin "prenos mase", koji je odomaćen u našem jeziku, potiče od engleskog "mass transfer", mada ni jedan ni drugi nisu najsrećnije izabrani. Radi se ustvari o prenosu određene supstance, a ne mase. Pošto je termin prihvaćen u većem delu sveta, u radu će se takođe koristiti termin prenos mase.

Da bi se rešili problemi prenosa mase, potrebno je istaći i jednačinu koncentracionog polja koja opisuje raspored koncentracija u prostoru i vremenu. U tom cilju polazi se od zakona održanja materije primenjenog na homogen izotropan fluid čiji element kontrolisane zapremine ima dimenzije Δx , Δy , Δz , sa konstantnim fizičkim parametrima (slika 2.12.)



Slika 2.12. Element kontrolisane zapremine (Duduković, 2008)

Bilans mase za diferencijalni element zapremine je:

(Neto brzina izlaza – ulaza supstance A iz elementa zapremine) + (Brzina akumulacije A u elementu zapremine) – (Brzina nastajanja A u hemijskoj reakciji u elementu zapremine) = 0

Generalna diferencijalna jednačina za prenos mase je:

$$\frac{\partial N_{A_x}}{\partial x} + \frac{\partial N_{A_y}}{\partial y} + \frac{\partial N_{A_z}}{\partial z} + \frac{\partial C_A}{\partial \tau} - r_A = 0 \quad (2.26)$$

ili:

$$\nabla N_A + \frac{\partial C_A}{\partial \tau} - r_A = 0 \quad (2.27)$$

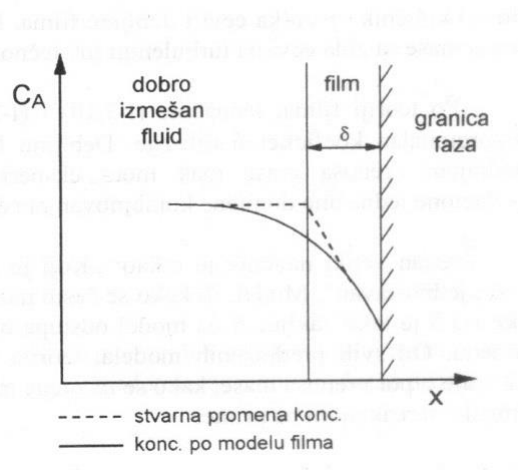
Ona se može uprostiti za neke specifične slučajeve (Duduković, 2008).

2.5.2. Prenos mase kroz jednu fazu

U literaturi postoje brojni pokušaji da se opišu uslovi koji reprezentuju kinetiku međufaznog prenosa mase, što se prikazuje fizičkim modelima za prenos mase (Lewis, 1953).

Prenosu mase kroz jednu fazu suprotstavljaju se otpori koji se javljaju unutar te faze. Kao posledica otpora, između mase u fazi i granice faza stvara se gradijent koncentracije komponente koja se prenosi (u daljem tekstu komponenta A). Profil koncentracije komponente A, koji se tom prilikom javlja šematski je prikazan punom linijom na slici 2.13. Otpore koji se javljaju mogu se podeliti u dve grupe: na otpor u masi fluida, gde se prenos vrši konvekcijom i otpor uz granicu faza, gde se prenos mase odvija procesom molekulske difuzije. Postoji više modela koji opisuju prenos mase između granice faza i mase fluida, ali u svima se pretpostavlja da su otpori prenosu mase u masi fluida zanemarljivi i da je čitav otpor koncentrisan uz granicu faza.

Najjednostavniji model za prenos mase je model filma (Nernst, 1904). Po ovom modelu uz granicu faza postoji linearni film fluida u kome je koncentrisan sav otpor prenosu mase, dok je masa fluida idealno izmešana (nema gradijenta koncentracije). Prenos mase unutar filma vrši se isključivo molekulskom difuzijom, a profil koncentracije, u stacionarnom stanju, je linearan. Profil koncentracije po modelu filma prikazan je isprekidanom linijom na slici 2.13.



Slika 2.13. Profil koncentracije komponente A po modelu filma (Duduković, 2008)

Drugi model je model penetracije (Higbie, 1935). Teoriju penetracije je razvio Higbi 1934. godine, kao rezultat ispitivanja opravdanosti pretpostavke o postojanju otpora prenosu mase na granici faza u slučaju apsorpcije čistog gasa u tečnosti. Ova teorija polazi od toga da se masa prenosi posredstvom vrtloga koji iz mase fluida dospevaju na granicu faza i tu, uz isto vreme zadržavanja svih vrtloga, dolazi do prenosa mase molekulskom difuzijom. Po ovom modelu elementi fluida borave na granici faza (međufaznoj površini dva fluida između kojih dolazi do prenosa mase) izvesno vreme, tokom koga se vrši prenos mase, a zatim se vraćaju u masu fluida.

Model obnavljanja površine (Danckwerts, 1950) predstavlja nadogradnju odnosno značajno proširenje modela penetracije uvođenjem efekta obnavljanja kontaktne površine faza. Razlika je u tome što po modelu obnavljanja površine svaki element fluida ima jednaku šansu da dospe do međufazne površine kao i da bude zamenjen i vraćen u masu fluida. Na taj način vreme boravka elemenata fluida na međufaznoj površini nije jednako, kao kod modela penetracije, već se može predstaviti funkcijom raspodele vremena zadržavanja.

Model slobodne razvijene površine (Kafarova, 1948) je pošao od pretpostavke da se prenos mase zasniva na slobodnom rasprostiranju turbulentnosti u celoj masi fluida, sve do same površine kontakta faza. Sama površina kontakta faza tj. slobodna površina sposobna je da prima, preda i stvori vrtlog, tj. na njoj dolazi do spontane međufazne turbulencije. Kao rezultat kontakta vrtloga i slobodne površine dolazi do emulgovanja, što znači da dolazi do međusobnog kontakta faza. Da bi se stvorili i

održali ovi vrtlozi, odnosno da bi se stvorila međufazna turbulencija, neophodno je u sistem spolja dovoditi energiju.

Kod svih ovih modela koeficijent prenosa mase (k) proporcionalan je koeficijentu difuzije (D), samo na različit stepen. Po modelu filma $k \propto D$, po modelu penetracije i obnavljanja površine $k \propto D^{0.5}$, dok je po modelu slobodne razvijene površine za laminarni i turbulentni reži $k \propto D^{2/3}$, a za režim razvijene turbulencije $k \propto D_{AB}^0$. Kombinovani model (Dobbins, 1964) pretpostavlja zavisnost $k \propto D^n$, gde n zavisi od režima strujanja. Pri razvijenim turbulentnim uslovima n se približava vrednostima od 0,5, dok kod laminarnog strujanja n je blizu vrednosti 1.

Bez obzira koji se model koristi, fluks komponente A ($N_A \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]$) koji se javlja između mase fluida i granice faza jednak je proizvodu koeficijenta prenosa mase i pogonske sile koja u ovom slučaju predstavlja razliku koncentracija u masi fluida i na granici faza.

2.5.3. Prenos mase između dve faze

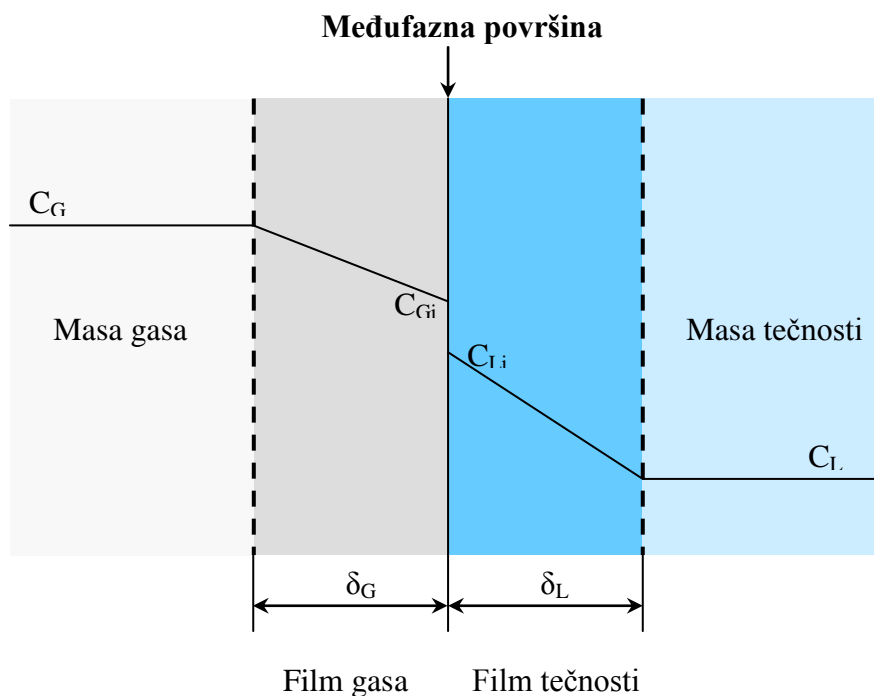
Modeli koji pokazuju prenos mase između granice faza i mase fluida ne objašnjavaju šta se događa kada se komponenta prenosi iz jedne faze do granice faza, prelazi u drugu fazu i potom se prenosi u drugu fazu. Rešenje su, objavljivanjem teorije dva filma (otpora), predložili Lewis i Whitman (1924). Oni su prenos mase između dve faze prikazali kao dva redno vezana otpora. Po analogiji sa redno vezanim otporima u električnom kolu, ukupni otpor prenosu mase koji se javlja je jednak sumi otpora pojedinih faza. Pri tom, pretpostavlja se da granica faza ne predstavlja nikakav otpor i da se prilikom kontakta dve faze momentalno uspostavlja termodinamička ravnoteža između koncentracija na međufaznoj površini, sa obe strane granice faza.

Teorija dva filma Luisa i Vitmana je bila prvi ozbiljni pokušaj razmatranja pojava vezanih za prenos mase iz jedne u drugu fazu. Mada ova teorija ne reprodukuje uslove prenosa mase u većini praktičnih uređaja, ona daje izraze koji se mogu primeniti na eksperimentalne podatke koji su generalno na raspolaganju, te se iz ovih razloga još uvek uspešno koristi (Lewis i Whitman, 1924).

Da bi se izvršio tretman površinskih ili podzemnih voda radi dobijanja vode za piće postupkom ozonizacije, potrebno je struju gasa, koja sadrži ozon, dovesti u kontakt sa vodom i ostvariti efikasan prenos mase ozona iz gasovite u tečnu fazu. Prenos mase

ozona iz gasovite u tečnu fazu se može najjednostavnije predstaviti teorijom dva filma (slika 2.14.). Prema ovoj teoriji, ukupan otpor prenosu mase jednak je zbiru otpora u tečnoj i gasnoj fazi, koji se mogu aproksimirati otporima u difuzionim slojevima sa obe strane međufazne površine. Međufazna površina za prenos mase ozona je ukupna površina mehura, koja se jako teško meri. Koncentracije ozona na međufaznoj površini sa strane gasa (c_{Gi}) i strane tečnosti (c_{Li}) nalaze se u ravnoteži (Gottschalk i sar., 2000).

Ova teorija ne zavisi od toga koji se model za prenos mase kroz pojedine faze koristi, ali zbog jednostavnosti i slikovitosti, šematski prikaz teorije dva otpora, kao i dalja objašnjenja, oslanjanju se na model filma. Takođe, kao dve faze koje su u kontaktu uzeti su gas i tečnost, a prenos mase se vrši iz gasovite u tečnu fazu.



Slika 2.14. Prenos mase iz gasovite u tečnu fazu – teorija dva filma (Duduković, 2008)

Kao što se vidi na slici 2.14., sa svake strane granice faza sav otpor je koncentrisan u filmu fluida a profil koncentracije u oba filma je pravolinijski.

U stacionarnim uslovima prenosa mase, fluks mase komponente A u gasovitom filmu mora biti jednak fluksu mase komponente A u tečnom filmu. U protivnom došlo bi do akumulacije, a to bi značilo da sistem nije stacionaran. Prema tome:

$$N_A = k_G(c_G - c_{Gi}) = k_L(c_{Li} - c_L) \quad (2.28)$$

gde je c_L koncentracija komponente A u masi tečnosti, c_G koncentracija komponente A u masi gasa, c_{Li} koncentracija komponente A na granici faza sa strane tečnosti, c_{Gi} koncentracija komponente A na granici faza sa strane gasa, k_G koeficijent prenosa mase u filmu gasa i k_L koeficijent prenosa mase u filmu tečnosti.

Potrebno je uočiti da koncentracioni skok na međufaznoj površini ne predstavlja barijeru prenosu komponente iz gasne u tečnu fazu. Ove koncentracije i odgovaraju jednakosti hemijskih potencijala komponente u obe faze na graničnoj površini (Stanković, 1996). Koncentracije na granici faza c_{Li} i c_{Gi} su u termodinamičkoj ravnoteži, pa za njih važi da je:

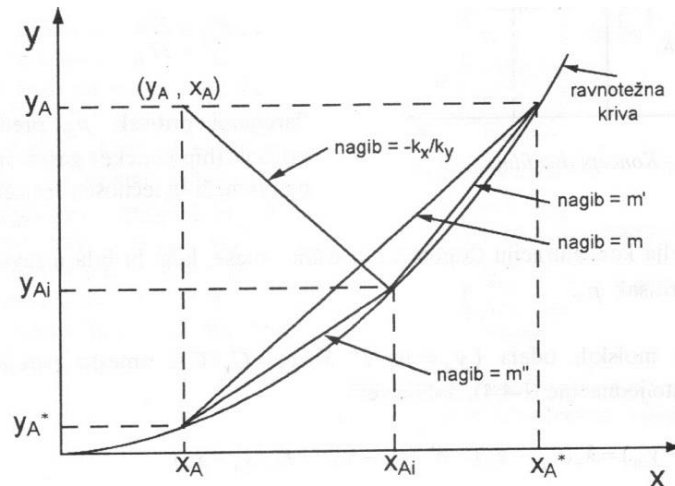
$$c_{Gi} = f(c_{Li}) \quad (2.29)$$

Funkcija $c_{Gi}=f(c_{Li})$ koja predstavlja ravnotežnu raspodelu komponente A između faza (takozvana ravnotežna linija), strogo uzevši nije linearna. Na slici 2.15. je prikazana ravnotežna linija koja povezuje ravnotežne udele u obe faze. Takođe je prikazana tačka (y_A, x_A) koja opisuje (preko molskih udela) situaciju sa slike 2.14. i pošto se nalazi iznad ravnotežne linije imamo prenos iz gasne u tečnu fazu. Međutim, u razblaženim sistemima, kao i aproksimacijom ravnotežne linije u malom segmentu koncentracije od interesa, može se uzeti da je ravnotežna raspodela komponente A između faza linearna. U takvom slučaju sistem se pokorava Henrijevom (Henry) zakonu.

Henrijev zakon možemo prikazati kao:

$$H_A = \frac{c_G - c_{Gi}}{c_L^* - c_{Li}} = \frac{c_{Gi} - c_G}{c_{Li} - c_L} \quad \text{ili} \quad (2.30)$$

$$H_A = \frac{c_{Gi}}{c_{Li}} = \frac{c_G^*}{c_L} = \frac{c_G}{c_L^*} \quad (2.31)$$



Slika 2.15. Koncentracione pogonske sile po konceptu dva otpora (Duduković, 2008)

Imajući sve ovo u vidu, fluks je moguće izraziti kao:

$$N_A = k_G (c_G - c_{Gi}) = k_L (c_{Li} - c_L) = K_G (c_G - c_G^*) = K_L (c_L^* - c_L) \quad (2.32)$$

gde je K_L ukupni koeficijent prenosa mase (naziva se i koeficijentom prolaza) u jedinicama tečne faze, K_G ukupni koeficijent prenosa mase u jedinicama gasne faze, c_G^* ravnotežna koncentracija koja odgovara koncentraciji u tečnosti c_L , c_L^* ravnotežna koncentracija koja odgovara koncentraciji u gasu c_G .

U mnogim uređajima u kojima dolazi do međufaznog prenosa mase (i ne samo u uređajima) međufazna površina je nepoznata veličina. Zbog toga se uvode zapreminski koeficijenti prenosa mase (k_{Ga} , k_{La} , K_{Ga} , K_{La}) i jednačina (2.32) se množenjem sa a dobija oblik:

$$N_A a = k_G a (c_G - c_{Gi}) = k_L a (c_{Li} - c_L) = K_G a (c_G - c_G^*) = K_L a (c_L^* - c_L) \quad (2.33)$$

gde je a specifična površina i predstavlja odnos međufazne površine (A) i zapremine uređaja (V):

$$a = \frac{A}{V} \quad (2.34)$$

Iz jednačine (2.32) nije teško dobiti izraze za ukupne koeficijente prenosa mase kao:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H_A k_G} \quad (2.35)$$

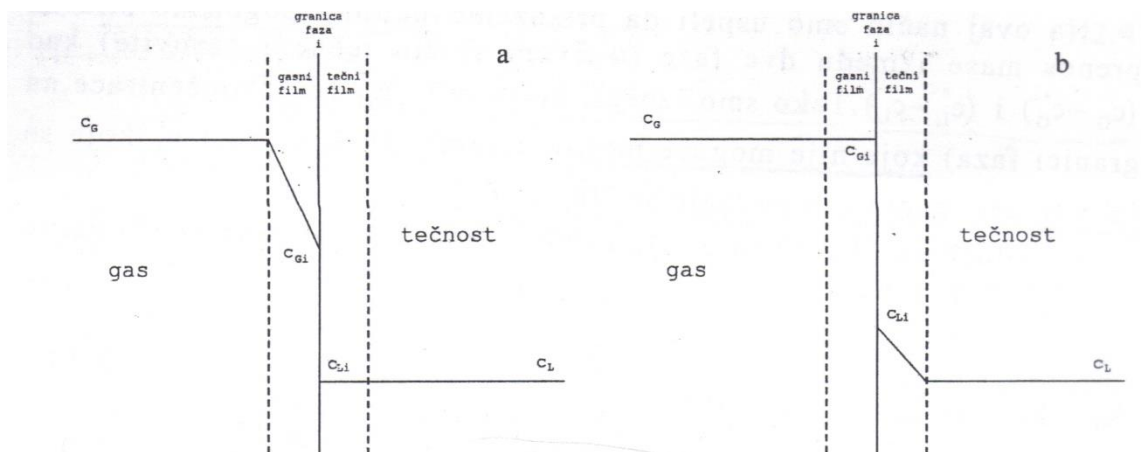
$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_A}{k_L} \quad (2.36)$$

Ne treba gubiti iz vida da recipročne vrednosti koeficijenta prenosa mase predstavljaju otpore prenosu mase. Ako je R_T ukupni otpor, R_L otpor u tečnoj fazi, a R_G otpor u gasovitoj fazi, sledi da je $R_T = R_G + R_L$, što zapravo predstavlja matematički izraz teorije dva filma.

Pored sistema u kojima je ravnotežna linija prava ili se može njom aproksimirati, Henrijev zakon se može koristiti i u specijalnim graničnim slučajevima. To su slučajevi u kojima jedan od otpora, u gasnom ili tečnom filmu, upravlja procesom prenosa mase.

Kada je $1/k_G \gg H_A/k_L$ otpor u gasnoj fazi upravlja procesom, a otpor u tečnoj fazi je zanemarljiv i možemo uzeti da je $K_G \cong k_G$, $c_L \cong c_{Li}$ i $c_G^* \cong c_{Gi}$ (slika 2.16a).

U drugom slučaju imamo da je $1/k_L \gg 1/H_A k_G$. Tada otpor u tečnoj fazi upravlja procesom, a otpor u gasnoj fazi je zanemarljiv i možemo uzeti da je $K_L \cong k_L$, $c_G \cong c_{Gi}$ i $c_L^* \cong c_{Li}$ (slika 2.16b).



Slika 2.16. Slučajevi u kojima je jedan od otpora zanemarljiv (Duduković, 2008)

Zavisno od toga kakav je uticaj rastvorljivosti gasa na oblik ravnotežne linije, a samim tim i na vrednost pojedinačnih i ukupnih koeficijenata prenosa mase, gasovi se mogu podeliti na vrlo rastvorljive, vrlo nerastvorljive i umereno rastvorljive.

- a) Vrlo rastvorljivi gasovi – k_G je približno jednako K_G . To znači da apsorpcijom gasa u tečnosti upravlja otpor u gasnoj fazi.
- b) Vrlo nerastvorljivi gasovi - k_L je približno jednako K_L . To znači da apsorpcijom gasa u tečnosti upravlja otpor u tečnoj fazi.
- c) Umereno rastvorljivi gasovi – u slučaju ovih gasova, oba filma pružaju znatan otpor (Sovilj, 2004.)

U tabeli 2.8. prikazani su neki primeri apsorpcije gasova koji ilustruju slučajeve kod kojih jedan od otpora, ili oba otpora upravljaju procesom (Duduković, 1998).

Tabela 2.8. Ključni otpori u prenosu mase za nekoliko operacija u sistemu gas-tečno (Duduković, 1998)

Otpor u gasnoj fazi upravlja apsorpcijom	Otpor u obe faze upravlja apsorpcijom	Otpor u tečnoj fazi upravlja apsorpcijom
Apsorpcija NH ₃ u vodi	Apsorpcija SO ₂ u vodi	Apsorpcija CO ₂ u vodi
Apsorpcija NH ₃ u vodenom rastvoru amonijaka	Apsorpcija acetona u vodi	Apsorpcija O ₂ u vodi
Apsorpcija vodene pare u jakim kiselinama	Apsorpcija azot-oksida u H ₂ SO ₄	Apsorpcija O₃ u vodi
Apsorpcija SO ₂ u jakoj H ₂ SO ₄	-	Apsorpcija H ₂ u vodi
Apsorpcija HCl u vodi	-	Apsorpcija CO ₂ u razblaženim alkalnim rastvorima
Apsorpcija HCl u razblaženim vodenim rastvorima HCl	-	Apsorpcij Cl ₂ u vodi
Apsorpcija NH ₃ u	-	-

kiselinama		
Apsorpcija SO ₂ u alkalnim rastvorima	-	-
Apsorpcija SO ₂ u rastvoru amonijaka	-	-
Apsorpcija H ₂ S u razblaženim rastvorima NaOH	-	-

Pošto je ozon slabo rastvoran u vodi, vrednost Henry-eve konstante je velika, pa se u većini slučajeva može smatrati da se glavni otpor prenosu mase nalazi u tečnoj fazi:

$$1/k_L \gg 1/(H_A k_G) \quad (2.37)$$

Odakle sledi:

$$K_L \cong k_L \quad (2.38)$$

Otpor prenosu mase u gasovitoj fazi mora se uzeti u obzir ukoliko dolazi do značajnog ubrzanja prenosa usled trenutnih reakcija ozona sa rastvorenim jedinjenjima u filmu ili na međufaznoj površini.

2.5.4. Zapreminski koeficijent prenosa mase

Za projektovanje reaktora za sisteme gas-tečnost je veoma značajno poznavanje hidrodinamičkih karakteristika. Režim strujanja, raspodela veličine mehura gasa, sadržaj gasa i snaga mešanja su njihovi značajni hidrodinamički parametri. Režim strujanja jako utiče na sve hidrodinamičke i maseno-prenosne karakteristike.

Najvažnija karakteristika reaktora za sisteme gas-tečnost sa aspetka prenosa mase je ukupni zapreminski koeficijent prenosa mase, $K_L a$. Gradijent koncentracije između faza predstavlja pogonsku silu za razmenu mase i zajedno sa ukupnim koeficijentom prenosa mase određuje brzinu prenosa. Na zapreminski koeficijent prenosa mase utiču procesni faktori (snaga mešanja, zapremina tečnosti u reaktoru, prividna brzina gasa i prividna brzina tečnosti), kao i fizičke osobine parametara (gravitaciona konstanta, kinematska viskoznost, gustina, površinski napon, koeficijent

difuzije, koalescentno ponašanje mehurova, bezdimenziona Henry-eva konstanta), odnosno:

$$K_L a = f\left(\frac{P}{V}, u_G, u_L, g, v_L, \rho_L, v_G, \rho_G, D_A, \sigma_L, Si, H_A, \text{geometrija reaktora}\right) \quad (2.39)$$

Na brzinu prenosa mase, pored fizičkih osobina, može uticati i odigravanje hemijske reakcije. Zavisno od vrednosti brzine reakcije i brzine prenosa mase, hemijska reakcija može promeniti koncentracioni gradijent i obično povećati vrednost koeficijenta prenosa mase, što rezultira u povećanju ukupne brzine prenosa mase (Gottschalk, 2000).

Do povećanja koeficijenta prenosa mase dolazi povećanjem brzine kretanja faza kroz uređaj, povećanjem relativne brzine kretanja faza, jedne u odnosu na drugu i intenziviranjem mešanja. Tada se mehanizam prenosa mase menja iz molekulskog u vrtložni, a koeficijenti vrtložne difuzivnosti su za nekoliko redova veličine veći od koeficijenta molekulske difuzivnosti (Pejanovic, 2009).

Barbotážna kolona je najčešće korišćena u postupcima ozonizacije vode. Barbotážna kolona predstavlja vrstu disperznih sistema u kojima je gasovita faza dispergovana u obliku mehurova u kontinualnoj tečnoj fazi, koja ili miruje ili suprotnostrujno ili istostrujno protiče sa gasom. Da bi se ostvario što bolji prenos mase, potrebno je povećati površinu kontakta gas-tečnost. Efikasan način kojim se postiže zadovoljavajuća površina kontakta je raspodela gasne faze preko poroznih distributora. Gasna faza koja sadrži definisanu koncentraciju ozona uvodi se na dnu kolone kroz poroznu keramičku pločicu-distributor i disperguje u vidu mehurova. Nakon napuštanja zone u kojoj se nalazi raspodeljivač gasa, praktično sva turbulencija potiče jedino od kretanja mehurova gasa. Mehurovi gasa, čija frekvencija nastajanja i veličina, zavise od broja i prečnika otvora na raspodeljivaču gasa i protoka gasa, nakon napuštanja raspodeljivača, praktično nisu izloženi nikakvim silama ili deformacijama koje bi mogle izazvati njihovo sitnjenje (Pejanović, 1992).

Da bi se odredila brzina apsorpcije gasa, potrebno je poznavati vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase, $K_L a$, ili odvojeno koeficijent prenosa mase i specifičnu površinu kontakta faza. Ovaj metod je usvojen u nekim procedurama, na

primer kod Rakness i sar. (1988, 1996). S obzirom na strujne uslove u koloni na koeficijent prenosa mase se ne može bitno uticati, tako da je veličina koja dominantno određuje brzinu prenosa mase upravo specifična međufazna površina.

Specifična međufazna površina kontakta predstavlja ukupnu površinu svih prisutnih mehurova u disperziji (kroz koju se obavlja prenos mase), po jedinici zapremine disperzije i funkcija je sadržaja gasa u disperziji ε_G i srednjeg prečnika mehura d_{BS} :

$$a = \frac{6\varepsilon_G}{d_{BS}} \quad (2.40)$$

prema kojem je jasno zbog čega je potrebno ostvariti formiranje sitnijih mehurova i većeg sadržaja gasa u disperziji. Sitniji mehurovi imaju manju brzinu dizanja, što dovodi do povećanja sadržaja gasa u disperziji prema izrazu (Hughmark, 1967):

$$\varepsilon_G = \frac{u_G}{W_D} = \frac{u_G}{W_D^0 + \frac{u_L}{1 - \varepsilon_G}} \quad (2.41)$$

pri čemu je brzina dizanja mehurova jednaka zbiru brzine dizanja mehurova kroz tečnost koja miruje i istostrujne brzine tečnosti. Očigledno je da se veća vrednost sadržaja gasa u disperziji ostvaruje kod protivstrujnih nego kod istostrujnih kolona, jer tada brzina tečnosti u izrazu za ε_G ima negativan predznak.

U literaturi je konstatovana zavisnost sadržaja gasa u disperziji od protoka tečne faze u mirnoj zoni BKDM, pri apsorpciji kiseonika iz vazduha u vodi (Pejanović i Vuković, 1993).

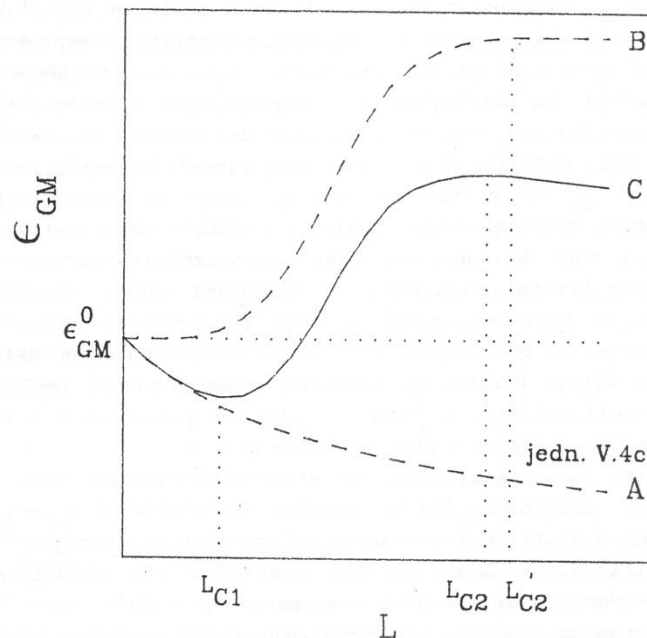
Povećanje istostrujnog toka tečnosti, u barbotажnoj koloni izaziva smanjenje sadržaja gasa u disperziji, zbog porasta brzine kojom mehurovi napuštaju kolonu. Taj efekat je bez sumnje prisutan i u mirnoj zoni kolone sa dvofluidnom mlaznicom. S druge strane, povećanje protoka tečnosti izaziva intenzivnu turbulenciju u turbulentnoj zoni kolone, koja utiče na prekidanje mehurova, smanjenje njihovog ekvivalentnog prečnika, smanjenje njihove brzine dizanja, što povećava sadržaj gasa u disperziji. Promena sadržaja gasa u disperziji u mirnoj zoni kolone je zbirni efekat ova dva pojednačna efekta.

Na slici 2.17. krive označene slovima A, B, C imaju sledeća značenja:

kriva A - Smanjenje sadržaja gasa u disperziji zbog porasta brzine kojom mehurovi napuštaju kolonu;

kriva B - Porast sadržaja gasa u disperziji zbog smanjenja brzine dizanja mehurova, usled smanjenja njihovog ekvivalentnog prečnika zbog intenziviranja turbulencije u turbulentnoj zoni BKDM;

kriva C - Stvarna promena sadržaja gasa u disperziji, kao zbirni fenomen dva pojedinačna efekta, $C=A+B$.



Slika 2.17. Šematski prikaz promene sadržaja gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone sa dvofluidnom mlaznicom u funkciji protoka tečne faze (Pejanovic, 1992)

Na slici 2.17., L_{C1} odgovara trenutku kad porast sadržaja gasa, zbog smanjenja prečnika mehurova, postaje značajniji od njegovog smanjenja usled povećanja istostrujne brzine tečnosti.

L_{C2} odgovara trenutku kada su u turbulentnoj zoni kolone, prekinuti svi mehurovi ekvivalentnog prečnika većeg od 5 mm, pa dalje povećanje protoka tečnosti, iako se sitnjenje mehurova nastavlja, ne izaziva promenu sadržaja gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone, jer se ne menja brzina dizanja mehurova. L_{C2} označava trenutak kada smanjenje sadržaja gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone, kao posledica povećanja brzine tečnosti, odnosno brzine kojom mehurovi napuštaju kolonu, postaju

značajnije od povećanja sadržaja gasa u disperziji usled sitnjenja mehurova. U tom smislu L_{C2} odgovara maksimumu na krivoj C i predstavlja maksimalnu vrednost sadržaja gasa u disperziji. Porast protoka tečnosti iznad L_{C2} nije svrsishodan jer, iako se prekidanje mehurova nastavlja, ne dolazi do smanjenja brzine dizanja, W_D^0 , a raste brzina tečnosti, što dovodi do smanjenja sadržaja gasa u disperziji. Specifična površina kontakta se praktično ne menja, a značajno raste pad pritiska na mlaznici, pa i potrebna snaga za obavljanje procesa. Ovaj režim Nishikawa (1976) je nazvao režim fontanovanja, a Ogawa i saradnici (1982) režim mlaznog ejektora.

Da bi se odredila specifična međufazna površina potrebno je znati i oblik i veličinu mehurova u disperziji gas-tečnost, kao i njihov broj.

U zavisnosti od protoka gasa kroz otvor prečnika d_o , mogu se ostvariti različite vrednosti Rejnoldsovog broja, Re_o , koji zavisi od brzine gasa u otvoru (w_o), prečnika otvora (d_o), gustine gasa (ρ_G) i viskoziteta gasa (μ_G) i određuje tri moguća režima:

- laminarni režim za $Re_o < 200$

U ovom režimu srednji prečnik mehurova ne zavisi od protoka gasa, već samo od veličine otvora. S druge strane frekvencija otkidanja mehura sa otvora je direktno proporcionalna protoku gasa. Zbog toga se ovaj režim naziva režimom pojedinačnih mehurova ili oblast konstantne zapremine mehurova.

- prelazni režim za $200 < Re_o < 2100$

Ovaj režim lanaca mehurova ili prelazna oblast je podeljen na dva podrežima:

a) oblast blagog povećanja zapremine mehurova, $200 < Re_o < 1000$. O ovoj oblasti veličina mehura raste i sa povećanjem prečnika otvora i sa porastom protoka gasa.

b) oblast konstantne frekvencije mehurova, $1000 < Re_o < 2100$. U ovoj oblasti je konstatovano da je za prečnike otvora od 1,6 mm do 6,4 mm, frekvencija otkidanja mehurova konstantna i iznosi oko 20 mehurova u sekundi (20 Hz). S obzirom na ovu činjenicu očigledno je da je u ovoj oblasti zapremina formiranih mehurova direktno proporcionalna protoku gasa, a da prečnik mehura više ne zavisi od prečnika otvora.

- turbulentni režim za $Re_o > 2100$

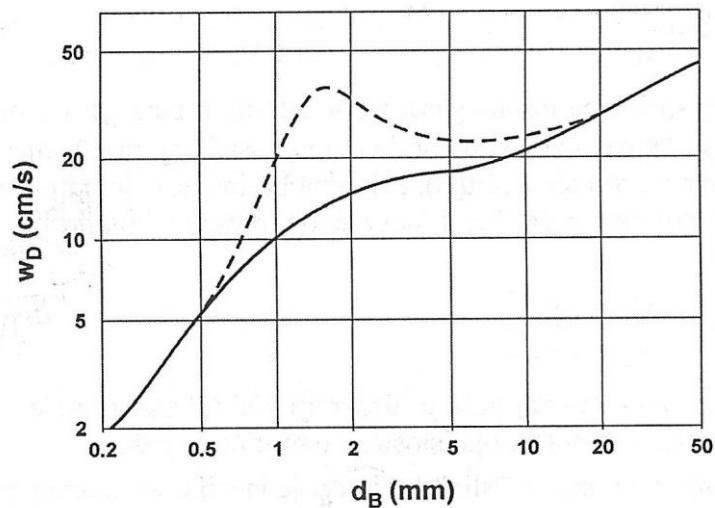
U ovom režimu gasnog mlaza ili turbulentnoj oblasti gas kao kontinualna faza u obliku mlaza, penetrira u okolnu tečnost. Kad mlaz, usled trenja, izgubi svoju energiju rasprskava se u krupne mehurove oblika pećurke (koji su stabilniji) ili toroidnog oblika (koji su manje stabilni). Udeo ovih drugih raste sa protokom gasa.

Granični prečnik do koga mogu narasti mehurovi naziva se maksimalni stabilni prečnik (d_{Bmax}) zavisi od gustine tečnosti (ρ_L), površinskog napona tečnosti (σ_L) i izračunava se na sledeći način:

$$d_{Bmax} = 3 \cdot \sqrt{\frac{\sigma_L}{g \cdot (\rho_L - \rho_G)}} \quad (2.42)$$

Oblik mehura, oblik putanje i brzina kretanja mehurova zavise od njihove veličine. Mehurovi prečnika manjeg od oko 2 mm sferičnog su oblika i pravolinijski se uzdižu ka vrhu kolone. Sa porastom prečnika mehurovi postaju sve više spljošteni, tako da mehurovi ekvivalentnog prečnika oko 5 mm su oblika spljoštene sfere, do oko 10 mm su oblika polulopte, a iznad 10 mm su oblika pećurke ili toroidnog oblika i kreću se po pravim linijam. Karakteristično je da stvarna brzina dizanja mehurova prečnika od 2-5 mm praktično konstantna i iznosi oko 26 cm/s, što je prikazano na slici 2.18. Verovatan razlog ovakvog ponašanja je činjenica da mehurovi kroz tečnost ne prolaze pravolinijski naviše, već cik-cak putanjom (Dankwerts, 1970).

Sa stanovišta prenosa mase mehurovi prečnika ispod 1mm nisu interesantni jer se često apsorpcija završi a da se ne iskoristi celokupna zapremina uređaja. Najzanimljiviji su mehurovi prečnika od oko 2-5 mm jer su dovoljno veliki da obezbede apsorpciju po celoj zapremini uređaja i imaju manju brzinu i veće vreme zadržavanja od većih mehurova.



Slika 2.18. Brzina dizanja mehurova (Pejanović, 2009)

Ukoliko je u disperziji prisutan veliki broj gasnih mehurova i pogotovo ako su neuniformne veličine, onda na kretanje mehurova utiče i prisustvo okolnih mehurova, pa se u tom smislu menja i brzina dizanja mehura. Taj negativni efekat koji može da se javi prilikom kretanja mehurova je koalescencija. To je složena pojava da se dva ili više mehurova spoje u jedan. Na taj način smanjuje se broj mehurova i međufazna površina za prenos mase. Tako nastali veliki mehurovi mogu usloviti klipno proticanje gasa kroz tečnost, što negativno utiče na prenos mase. Presudan uticaj na pojavu koalescencije imaju fizičke osobine tečnosti. Postoje one koje pospešuju i one koje sprečavaju koalescenciju. Voda spada u grupu tečnosti koje pospešuju koalescenciju. Do koalescencije može doći i zbog različite brzine kretanja mehurova. Naime, brži mehurovi sustižu sporije i sjedinjavaju se sa njima. Zbog toga je dobro da prečnik mehurova bude unutar vrednosti koja obezbeđuje približno konstantnu brzinu uzdizanja mehurova jer se na taj način onemogućava da se mehurovi međusobno sustižu i zbog toga sjedinjuju. Kod uskih kolona do koalescencije dolazi lakše nego kod širokih. Kod uže kolone mehurovi su međusobno bliži i lakše dolazi do njihovog kontakta i spajanja.

Uzevši sve navedeno u obzir, protok gasa treba podesiti tako da se nalazi u režimu konstantne zapremine mehura. Na taj način veličina mehurova bila bi konstantna i zavisila bi samo od veličine otvora distributora gasa. Otvori porozne ili perforirane

ploče treba da obezbeđuju veličinu mehurova od 2-5 mm, kako bi brzina uzdizanja bila približno konstantna i da bi se smanjila mogućnost koalescencije.

Prilikom uzdizanja mehura, od dna ka vrhu kolone, dolaze do izražaja dva efekta. Prvi je smanjenje zapremine (samim tim i površine) mehurova zbog apsorpcije komponente koja se prenosi iz gasovite u tečnu fazu. Kako se mehur kreće ka vrhu kolone, usled ovog efekta, on je sve manji. Drugi efekat koji se javlja je povećanje zapremine mehura, od dna ka vrhu, usled njegove dekompresije. Pritisak u mehuru jednak je pritisku okolne tečnosti. Na dnu kolone taj pritisak jednak je sumi atmosferskog pritiska i pritiska stuba tečnosti. Uzima se u obzir stub tečnosti a ne stub celokupne disperzije pošto je uticaj stuba gasa, koji se nalazi u disperziji, zanemarljiv u poređenju sa stubom tečnosti. Prilikom kretanja mehura ka vrhu udeo pritiska stuba tečnosti u celokupnom pritisku se smanjuje, da bi na vrhu kolone ukupan pritisak bio jednak atmosferskom pritisku. Kako se smanjuje pritisak u mehuru njegova zapremina raste, kao i površina, tako da je usled ovog efekta mehur najveći na vrhu. Koji od ova dva efekta će imati presudan uticaj zavisi od visine kolone i obima i brzine apsorpcije. Kod visokih kolona uticaj smanjenja zapremine usled apsorpcije može se zanemariti u odnosu na ekspanziju mehura usled dekompresije. U tom slučaju površina mehura raste prema vrhu kolone, a samim tim raste ukupna međufazna površina kontakta i sa njom zapreminski koeficijent prenosa mase. U potvrdu ovome idu brojna istraživanja, koja su do sada izvršena. Različiti istraživači dobili su različite rezultate zavisnosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase od brzine gasa, u barbotажnim kolonama, ali svuda je nedvosmisleno potvrđeno da koeficijent prenosa mase raste sa porastom prividne brzine gasa (Takić, 2008).

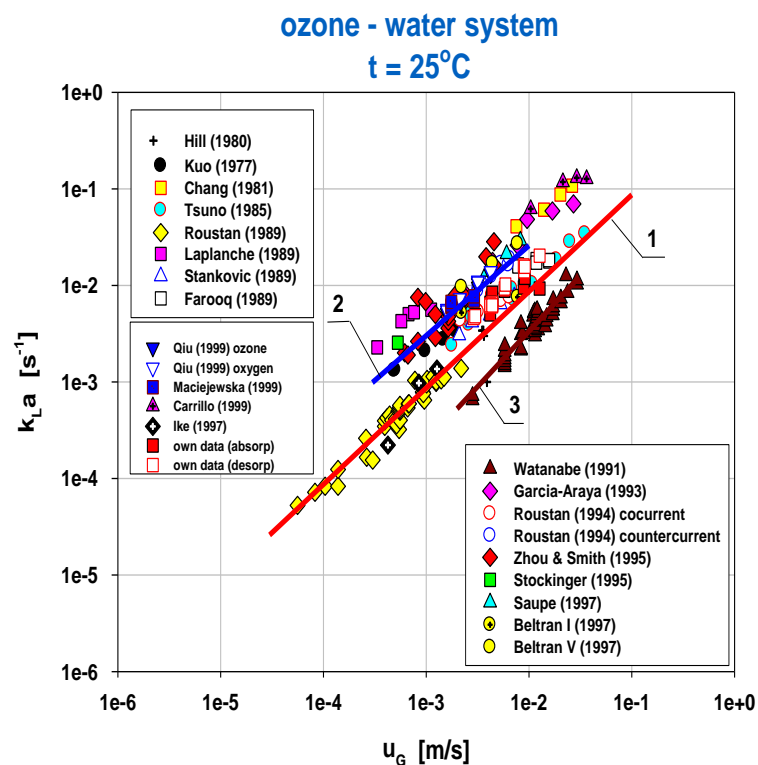
Prenos mase iz gasne u tečnu fazu određen je vrednošću zapreminskog koeficijenta prenosa mase, $k_L a$, što znači da je sem specifične međufazne površine kontakta bitna i vrednost koeficijenta prenosa mase k_L . Predložena su dva izraza za određivanje k_L (Calderbank i Moo-Young, 1961):

$$k_L = 0,31(g \cdot v_L)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{D_A}{v_L} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.43)$$

$$k_L = 0,42(g \cdot \nu_L)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{D_A}{\nu_L} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.44)$$

Jednačina (2.43) se odnosi na jako sitne mehurove koji se hidrodinamički ponašaju kao krute sfere, a jednačina (2.44) na veće mehurove sa pokretnim površinama.

Na slici 2.19. prikazane su eksperimentalne vrednosti $k_L a$ u funkciji od u_G u barbotажnim kolonama za sistem ozon-voda na temperaturi od 25°C. Zapreminski koeficijent prenosa mase je direktno proporcionalan prividnoj brzini gasa, što je opšta, zajednička katarakteristika za sve barbotажne kolone sistema ozon-voda.



Slika 2.19. Eksperimentalne vrednosti $k_L a$ u funkciji od U_G u barbotажnim kolonama za sistem ozon-voda (Bin i Roustan, 2005)

Linija 1- $k_L a = 0,867 u_G$, (2.45)

Linija 2 - $k_L a = 1,89 u_G^{0,932}$ (Biń i Roustan, 2000) (2.46)

Linija 3 - $k_L a = 0,67 u_G^{1,15}$ (Watanabe i sar., 1991) (2.47)

Za kontaktore u obliku kolona u kojima se raspršuju mehuri ozona važi jednačina:

$$k_L a (s^{-1}) = \alpha \cdot u_G^\gamma \quad (2.48)$$

gde su α i γ konstante koje prema različitim autorima imaju različite vrednosti, a neke od njih su date u tabeli 2.9.

Tabela 2.9. Pregled relacija zavisnosti $k_L a$ od u_G za sistem ozon-voda (Dalmacija i sar., 2005)

α	γ	Referenca
$2,32 \cdot 10^{-4}$	0,82	Roustan i sar., 1987
$3,26 \cdot 10^{-4}$	0,95	Roustan i sar., 1989
$7,91 \cdot 10^{-4}$	0,54	Laplanche i sar., 1989

Razlike u dobijenim rezultatima potiču od preciznosti odabrane metode dobijanja eksperimentalnih podataka, načina njihovog prezentovanja i tačnosti korišćenih procesnih parametara.

Zbog čestog upoređivanja zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona i zapreminskog koeficijenta prenosa mase kiseonika u vodenim rastvorima, potrebno je istaći sledeći odnos:

$$\frac{(k_L a)_{ozon}}{(k_L a)_{kiseonik}} = \left(\frac{D_{L,ozon}}{D_{L,kiseonik}} \right)^n \quad (2.49)$$

Za teoriju filma $n=1$, za model penetracije $n=0,5$, dok je zajednička vrednost $n=2/3$ pretpostavljena za „krute” mehurove.

Na 25°C koristeći $D_{L,O_3}=1,89 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ i $D_{L,O_2}=2,44 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ mogu se dobiti sledeće vrednosti odnosa zapreminskih koeficijenata prenosa mase:

$n=1$, odnos=0,776; $n=0,5$, odnos=0,881; $n=0,667$, odnos=0,845.

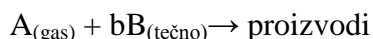
Eksperimentalno određene vrednosti ovog odnosa dosta bliže jedinici označavaju da je teško odabrati odgovarajući model prenosa mase ozona ili kiseonika u gasno-tečnim kontaktorima (barbotazne kolone i reaktori sa mešanjem) zbog netačnosti vrednosti molekulske difuzivnosti.

Takođe, s obzirom na ograničenu tačnost eksperimentalno određenih vrednosti zapreminskih koeficijenata prenosa mase za oba sistema (ozon-voda i kiseonik-voda), može se zaključiti da praktično nema razlike između njih u smislu ovog kinetičkog parametra (Bin i Roustan, 2005).

2.5.5. Prenos mase prećen hemijskom reakcijom

Mnogi industrijski apsorpcioni procesi izvode se uz istovremeno odvijanje hemijske reakcije. Čest je slučaj da apsorbovana komponenta iz gasne smeše reaguje sa tečnošću u kojoj se rastvara, pa se takva operacija naziva hemisorpcija.

Apsorpcija sa hemijskom reakcijom se sreće u dva slučaja: (1) ako se željeni proizvod dobija reakcijom u tečnoj fazi između gasnog i tečnog reaktanta i (2) ako se reaktant dodaje rastvaraču u cilju veće efikasnosti procesa. U oba slučaja imamo reakciju:



pri čemu proizvodi mogu biti tečni, gasoviti ili čvrsti. Ukoliko se radi o slučaju dva, tada se reaktant B tako bira da reakcija bude što brža. Reaktant B ima smisla dodavati samo ako je pri čistoj apsorpciji otpor koncentrisan u tečnoj fazi, ili bar u obe faze. Ako je reakcija izuzetno brza tada se reakcija odvija u reakcionoj ravni u filmu tečnosti, pa čak i na samoj granici faza.

Brzina fizičke apsorpcije gasova u vodi je funkcija gradijenta koncentracije (parcijalnog pritiska apsorbujućeg gasa u gasnoj fazi, njegove rastvorljivosti u vodi), koeficijenta prenosa mase i specifične međufazne površine. Uticaj procesnih parametara (protoci faza, utrošak energije), fizičkih karakteristika fluida (gustina, viskoznost, površinski napon), kao i geometrije kontaktnog reaktora, uključen je u ukupni koeficijent prenosa mase.

Međutim, ako apsorbovani gas reaguje sa supstancom rastvorenom u vodi, brzina apsorpcije može biti značajno uvećana u odnosu na brzinu čiste fizičke

apsorpcije. Razlog za to je dvojak: a) hemijska reakcija izaziva smanjenje aktuelne koncentracije rastvorenog gasa u tečnosti, povećavajući pogonsku silu za apsorpciju i b) hemijska reakcija izaziva povećanje vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u odnosu na vrednost za čistu fizičku apsorpciju.

Brzina prenosa mase za fizičku apsorpciju može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$(N_A a)_F = K_L a \cdot (c_L^* - c_L) \quad (2.50)$$

Tokom hemisorpcije koncentracija komponente A (gasa) se stalno menja: dolazi do porasta koncentracije usled apsorpcije i do smanjenja koncentracije usled hemijske reakcije. Radi jednostavnijeg određivanja promene koeficijenta prenosa mase, smanjuje se broj promenljivih uvođenjem bezdimenzionih kriterijuma: faktora uvećanja (E), faktora uvećanja usled trenutne reakcije (E_i) i Hatta broja (H_a).

Brzina prenosa mase za apsorpciju praćenu hemijskom reakcijom može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$(N_A a)_H = E \cdot K_L a \cdot (c_L^* - c_L)_H \quad (2.51)$$

Da bi se objasnio kvantitativni efekat (uticaj) hemijske reakcije, između komponente A i odgovarajuće komponente B u tečnoj fazi, na prenos mase uveden je faktor uvećanja E . Faktor uvećanja E predstavlja odnos količina apsorbovanog gasa u tečnosti u kojoj on hemijski reaguje sa nekom supstancom i tečnosti u kojoj nema hemijske reakcije, tj. pokazuje koliko je puta apsorpcija praćena hemijskom reakcijom brža od čiste apsorpcije:

$$E = \left[\frac{\text{brzina prenosa mase sa hemijskom reakcijom}}{\text{brzina prenosa mase}} \right] \quad (2.52)$$

Faktor uvećanja može imati vrednosti u intervalu $1 \leq E \leq E_i$, s tim što E ima vrednost 1 ukoliko hemijska reakcija nema uticaja na brzinu apsorpcije, dok pri trenutnim reakcijama E ima graničnu vrednost E_i (faktor uvećanja za trenutnu hemijsku reakciju). Naime, što je hemijska reakcija brža više se troši komponente A, a samim tim

je njena koncentracija u tečnosti manja i pogonska sila za prenos mase veća (u odnosu na proces u kome se odigrava prenos mase bez hemijske reakcije).

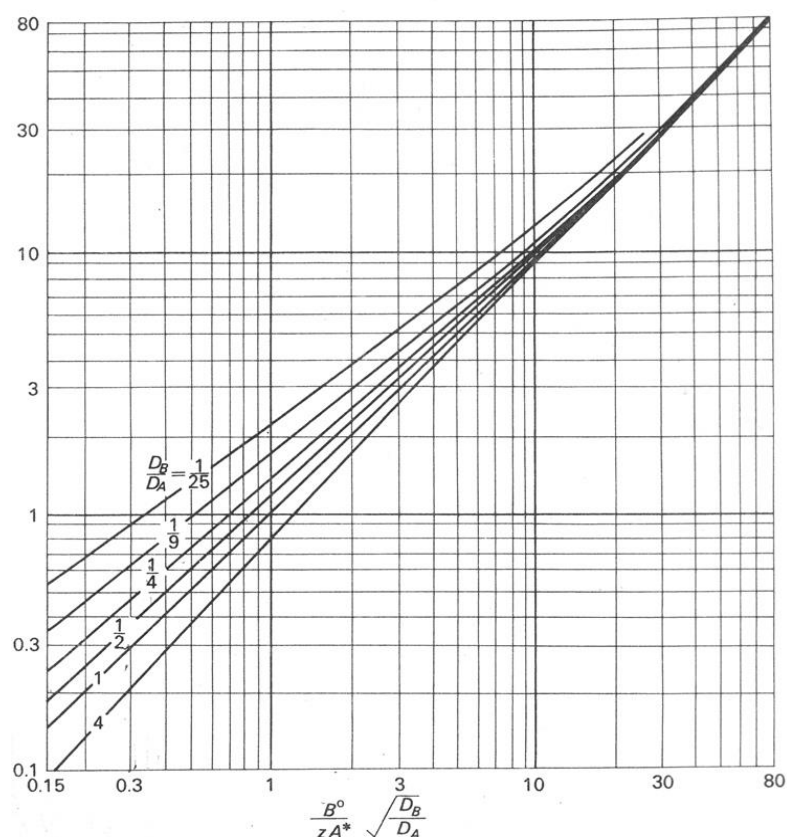
Faktor uvećanja proučavali su mnogi autori (Gottschalk i sar., 2000; Cheng i sar., 2003; Beltran, 2004; Pi i sar., 2005; Tizaoui i Grima, 2011).

Od brzine hemijske reakcije zavisi kolika će biti koncentracija komponente A u tečnosti. Ako je reakcija veoma spora odigravaće se samo u masi tečnosti, a profil koncentracije komponente A u filmu tečnosti ostaće nepromenjen. Kada se odigrava trenutna reakcija do nje dolazi u filmu tečnosti, dok u masi tečnosti nema komponente A. Cela količina komponente A koja se prenosi do tečnosti momentalno stupa u reakciju sa komponentom (rastvorak) B još u filmu tečnosti. U graničnom slučaju reakcija je toliko brza da se odigrava na samoj međufaznoj površini i uopšte ne dolazi do prenosa mase komponente A u tečnost, kao što je prikazano na slici 2.20.

Vrednost faktor uvećanja usled trenutne hemijske reakcije, E_i , je funkcija početne koncentracije komponente B u tečnoj fazi, c_B^0 , broja molova komponente B koja reaguje sa jednim molom A komponente, z , ravnotežne koncentracije komponente A u tečnoj fazi, c_L^* (koja zavisi od rastvorljivosti komponente A jer je $c_L^* = c_G / s$) i difuzivnosti komponente A, D_A i komponente B, D_B :

$$E_i = 1 + \frac{D_B c_B^0}{z D_A c_L^*}, \text{ za } E_i \gg 1 \quad (2.53)$$

Vrlo mali broj radova u literature odnosi se na faktor uvećanja pri trenutnoj hemijskoj reakciji. Jedan od najboljih pristupa saopštili su Brian i sar. (1961) koji su koristili Danckwerts-ovu teoriju prenosa mase (Danckwerts, 1970). Oni su predstavili dijagram zavisnosti $E_i - 1$ od $\left(\frac{c_B^0}{z c_A^*} \right) \left(\sqrt{D_B / D_A} \right)$, sa odnosom D_B i D_A kao parametrom, u širokom osegu faktora uvećanja, koji je prikazan na slici 2.20.



Slika 2.20. Dijagram zavisnosti $E_i - 1$ od $\left(\frac{c_B^0}{z c_A^*}\right) \left(\sqrt{D_B / D_A}\right)$ – Brian-ov dijagram (Danckwerts, 1970)

Ako su vrednosti E_i značajno veće od 1, tada se E_i može lako odrediti (Danckwerts, 1970). Međutim, Brianova zavisnost daje mogućnost određivanja E_i čak i kad je njegova vrednost vrlo malo veća od 1 ($E_i > 1,1$) i to u širokom opsegu odnosa D_A i D_B . Da bi se E_i odredilo iz dijagrama neophodno je poznavati difuzivnosti A i B.

Eksperimentalno određene vrednosti koeficijenta difuzije za neke supstance u binarnim tečnim rastvorima kreću se u opsegu od $(0,769 - 4,8) \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Geankoplis, 1993 i Treybal, 1981).

Određivanje koeficijenta difuzije u tečnostima u odsustvu eksperimentalnih podataka nije moguće s takvom tačnošću kao u slučaju gasova, zbog odsustva potpune teorije o strukturi tečnosti. Wilke i Chang (1955) su modifikovali Štoks-Ajnštajnovu (Stokes, Einstein) jednačinu, razvijenu uz pretpostavku da vrlo veliki molekuli komponente A sfernog oblika difunduju u komponentu B, čiji su molekuli vrlo mali.

Faktor uvećanja usled trenutne hemijske reakcije, E_i , se za slučaj da su difuzivnosti ozona i reaktanata B u tečnoj fazi približno jednake ($D_A=D_B$), može se definisati sledećom jednačinom:

$$E_i = 1 + \frac{c_B^0}{z \cdot c_L^*} \text{ za } E_i \gg 1 \quad (2.54)$$

i brzina apsorpcije je jednaka brzini fizičke apsorpcije fiktivnog gasa čija je rastvorljivost $c_L^* + c_B^0/z$.

Difuzivnost ozona u vodi je objavio Bin (2004), dok je difuzivnost kalijum indigotrisulfonata procenjena korišćenjem Wilke-Chang-ove formule (Danckwerts, 1970) po izrazu :

$$D_B = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T \cdot (x \cdot M_B)^{1/2}}{\mu \cdot V_B^{0,6}} \quad (2.55)$$

gde su: M_B – molekulska težina rastvarača B (g/mol); T – apsolutna temperatura (K); μ – viskoznost rastvarača, Pas; V_B – molekulska zapremina rastvorka na temperature ključanja na normalnim uslovima (m^3/kmol), a x je asocijacioni faktor rastvarača, uveden da bi se definisao uticaj molekulske težine rastvarača na proces difuzije (vrednost za vodu je 2,6). Molekulska zapremina kompleksnih supstanci može se proceniti sabiranjem doprinosa atoma u molekulu rastvorka i zatim oduzimenjem udela koji se odnose na prisustvo prstenova u molekulu i to prema objavljenim tabelama 1-2 i 1-3 (Danckwerts, 1970). Prosečna greška pri primeni jednačine (2.55) je 10%.

Hatta broj predstavlja odnos maksimalne konverzije u filmu i brzine difuzije u filmu. Kolika će biti vrednost E , između 1 i E_i , zavisi od difuzivnosti komponente A, reda reakcije u odnosu na komponentu A (n) i u odnosu na komponentu B (m), ukupnog reda reakcije ($m+n$), konstante brzine reakcije (k_{m+n}), koncentracije komponente B (c_B), ravnotežne koncentracije c_L^* i koeficijenta prenosa mase komponente A u tečnosti (k_L). Svi ovi parametri okupljeni su u Hatta broju:

$$H_a = \frac{\sqrt{2/(m+1) \cdot D_A \cdot k_{m+n} \cdot c_B^m \cdot c_L^{*(n-1)}}}{k_L} \quad (2.56)$$

Ovaj bezdimenzioni kriterijum se za reakciju kalijumindigotrisulfonata i ozona, kao reakciju drugog reda ($n=m=1$), može definisati kao:

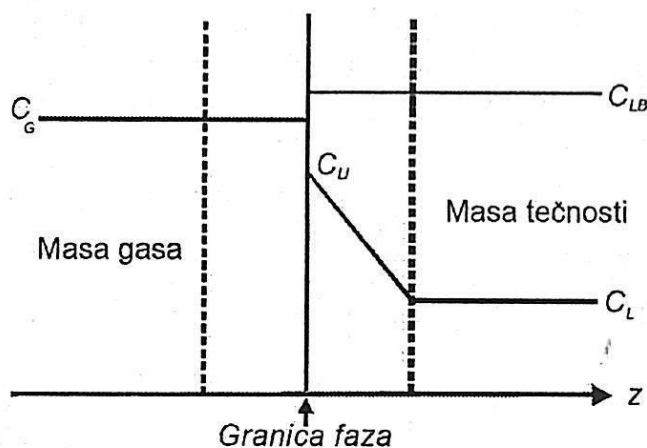
$$H_a = \frac{\sqrt{D_A \cdot k_2 \cdot c_B}}{k_L} \quad (2.57)$$

Zavisnost faktora uvećanja E od vrednosti Hatta broja za različite vrednosti E_i je data na Danckwerts-ovom dijagramu, koji služi za određivanje vrednosti k_L i k_{La} (Levenspiel, 1979).

Na ovom dijagramu uočene su sledeće oblasti vrednosti Hatta broja:

1. $H_a < 0,02$

Ovo je oblast jako sporih hemijskih reakcija. Vrednost faktora uvećanja je jednaka jedinici, bez obzira na vrednost E_i pošto hemijska reakcija nema nikakvog uticaja na brzinu prenosa. Brzina procesa je limitirana hemijskom reakcijom kao sporijim korakom. U ovoj oblasti vrednost koeficijenta prenosa mase pri hemisorpciji je jednaka vrednosti koeficijenta prenosa za fizičku apsorpciju. U ovoj oblasti ne dolazi do reakcije u filmu tečnosti, već se u potpunosti odigrava u masi tečnosti. Koncentracija komponente A u masi tečnosti malo je niža nego u slučaju kada reakcije uopšte nema. Ovaj slučaj je šematski prikazan na slici 2.21.



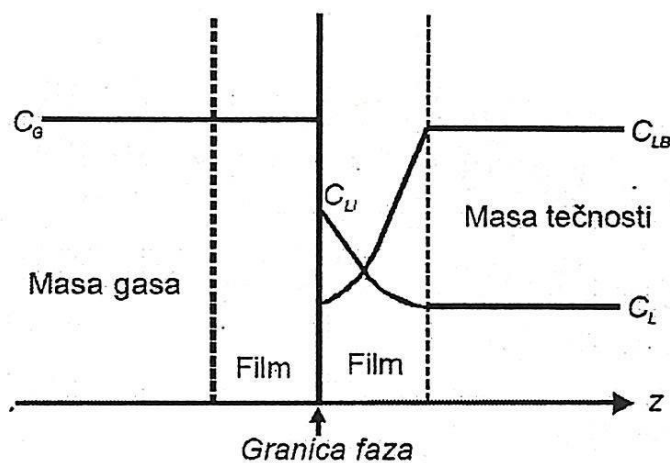
Slika 2.21. Spora reakcija koja se u potpunosti odigrava u masi tečnosti (Vulović, 2006)

1. $0,02 < H_a < 0,3$

U ovoj oblasti, reakcija se, takođe, odigrava u masi tečnosti. Koncentracija c_L je još niža nego u prethodnom slučaju, može pasti do vrednosti bliskih nuli, ali hemijska reakcija i dalje ne utiče na prenos mase, pa je $E=1$.

2. $0,3 < H_a < 3$

U ovoj oblasti, reakcija se odvija i u filmu tečnosti i u masi tečnosti. Koncentracija komponente A na nekoj udaljenosti od filma tečnosti postaje jednaka nuli, dok je u ostalom delu tečnosti uopšte nema. Faktor uvećanja u ovoj oblasti je veći od jedinice. Ovaj slučaj je šematski prikazan na slici 2.22.



Slika 2.22. Reakcija se odvija u filmu tečnosti i masi tečnosti (Vulović, 2006)

4. $H_a > 3$

U ovoj oblasti reakcija je veoma brza i u celosti se odvija u filmu tečnosti. Komponente A nema u masi tečnosti što znači da je c_L jednako nuli. Naravno, $E > 1$, a jednačina (2.51) postaje:

$$(N_A a)_H = E \cdot K_L a \cdot c_L^* \quad (2.58)$$

5. $H_a > 3$ i $E_i > 2 \cdot H_a$

U ovoj oblasti koncentracija c_B je visoka i može se uzeti da je svuda konstantna. Pod izvesnim okolnostima, koncentracija reaktanta B u blizini međufazne površine se vrlo malo razlikuje od koncentracije B u masi tečnosti. Ukoliko je reakcija dovoljno brza da koncentracija ozona u masi tečnosti bude jednaka nuli ($c_L = 0$) reakcija se

odigrava po mehanizmu pseudo prvog reda. Tada važi da je $E=H_a$, a specifična brzina prenosa mase ne zavisi od koeficijenta prenosa mase za fizičku apsorpciju, već:

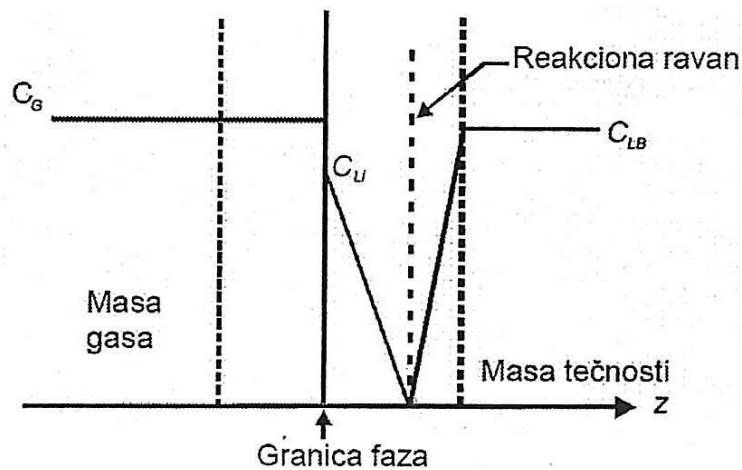
$$(N_A a)_H = E \cdot K_L a \cdot c_L^* = H_a \cdot K_L a \cdot c_L^* = a \cdot c_L^* \cdot \sqrt{D_A \cdot k_2 \cdot c_B} \quad (2.59)$$

$$6. H_a > 3 \text{ i } H_a > 10 \cdot E_i$$

U ovoj oblasti reakcija je trenutna i $E= E_i$. Komponente A i B reaguju trenutno u reakcionoj ravni koja se nalazi u filmu tečnosti i u kojoj su njihove koncentracije jednake nuli. Takav proces je kontrolisan difuzijom komponenti A i B u filmu tečnosti i konstanta reakcije ne ulazi u izraz za specifičnu brzinu prenosa mase:

$$(N_A \cdot a)_H = \left(1 + \frac{D_B \cdot c_B}{z \cdot D_A \cdot c_L^*} \right) \cdot K_L a \cdot c_L^* = K_L a \cdot \left(c_L^* + \frac{D_B \cdot c_B}{z \cdot D_A} \right) \quad (2.60)$$

Ovaj slučaj predstavljen je na slici 2.23.



Slika 2.23. Trenutna reakcija (odigrava se u reakcionoj ravni u filmu tečnosti)

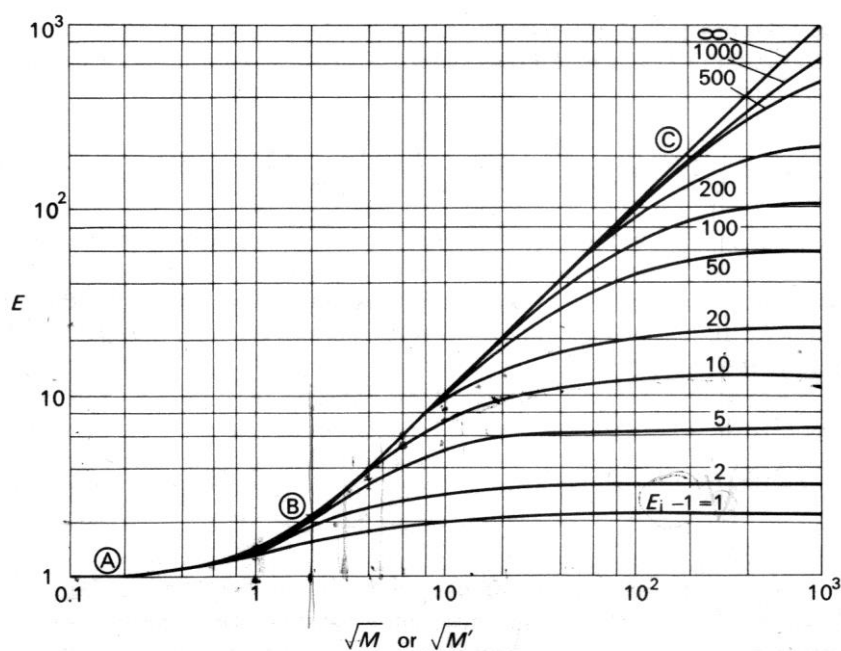
(Vulović, 2006)

Bin (2005) navodi izbor tipa kontaktora u kome se odvija kontakt gas – tečnost prema vrednostima H_a (tabela 2.10.).

Tabela 2.10. Tip kontaktora prema vrednostima H_a (Bin, 2005)

H_a	Reakciono mesto	Tip reaktora	Glavne karakteristike
$H_a < 0,02$	masa tečnosti	barbotажna kolona	masa tečnosti
$0,02 < H_a < 0,3$	masa tečnosti	barbotажna kolona	masa tečnosti
$0,3 < H_a < 3$	film i masa tečnosti	reaktor sa mešanjem	masa tečnosti + međufazna površina
$H_a > 3$	film tečnosti	punjene, mlaznice, injektori, statički mikseri	međufazna površina

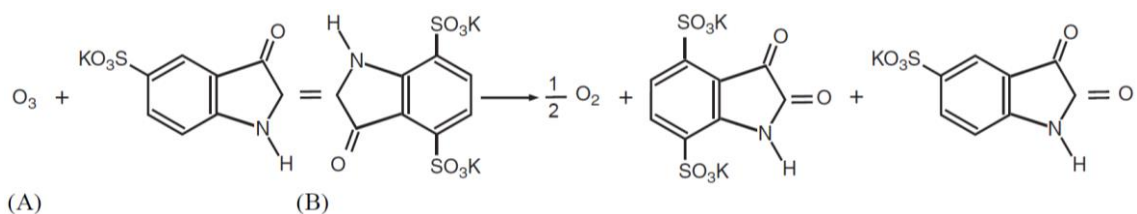
Za reakciju drugog reda van Krevelen i Hoftijzer (1954) su predstavili dijagram zavisnosti faktora uvećanja, E od Hatta broja, H_a , koji je prikazan na slici 2.24.



Slika 2.24. Dijagram zavisnosti E od H_a (Danckwerts, 1970)

Istraživanja uticaja hemijske reakcije na brzinu apsorpcije u ovom radu izvedena su praćenjem hemijske reakcije rastvorenog ozona sa kalijum indigotrisulfonatom rastvorenim u vodi. Ozon kao jako oksidaciono sredstvo, brzo reaguje sa velikim brojem jedinjenja i stoga se često koristi pri tretmanu otpadnih voda.

Hemijska reakcija rastvorenog ozona i kalijum indigotrisulfonata koristi se kao standardna metoda za određivanje koncentracije slobodnog ozona u vodi (Bader i Hoigne, 1981). Ima nekoliko radova u literaturi koji koriste ovu reakciju za određivanje faktora uvećanja za apsorpciju praćenu hemijskom reakcijom (Ridgway i sar., 1989; Rapp, 2006; Navarro-Laboulais i sar., 2006; Rapp i Wieamann, 2007). Benitez i sar. (1993) primenili su sličan koncept korišćen u ovom radu tako što su koristili reakciju ozona i metilenskog plavog za ispitivanje napredovanja apsorpcije pomoću promene boje rastvora. Ledakowicz i sar. (2001) su pratili ozonizaciju reaktivnog plavog u barbotажnoj koloni. Reakcija ozona i kalijum indigotrisulfonata može se predstaviti sledećom hemijskom jednačinom (Rice i sar. 1987):



Stehiometrijski jedan mol ozona (A) reaguje sa jednim molom kalijum indigotrisulfonata (B), da se dobije jedan mol kalijum satensulfonata, jedan mol satendisulfonata i jedna polovina mola kiseonika. Boja rastvora kalijum indigotrisulfonata je indigo plava i njen intenzitet zavisi od koncentracije. Mada egzaktna vrednost konstante brzine reakcije ozona i kalijum indigotrisulfonata nije poznata, u najvećem broju slučajeva reakcija je trenutna. Navarro-Laboulais i sar. (2006) su predložili da je vrednost ove konstante drugog reda, k_2 , $9,4 \cdot 10^7$ l/(mol s)

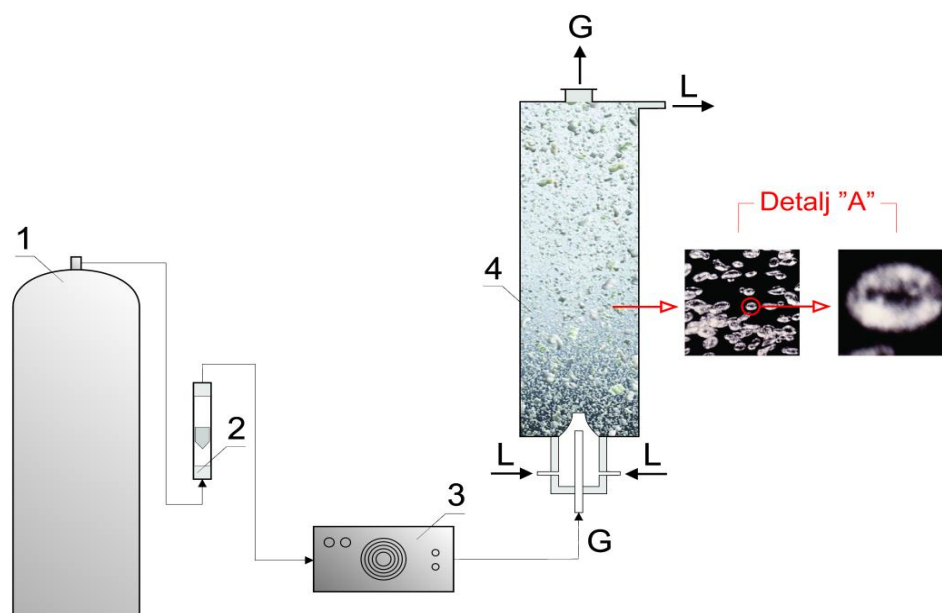
3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Eksperimentalni sistemi

Eksperimentalna istraživanja prenosa mase ozona sprovedena su u barbotажnoj koloni sa dvofluidnom mlaznicom (BKDM) i barbotажnoj koloni sa fritom (BK).

3.1.1. Barbotажna kolona sa dvofluidnom mlaznicom

Na slici 3.1. prikazan je eksperimentalni sistem sa barbotажnom kolonom sa dvofluidnom mlaznicom koji se sastoji od boce sa kiseonikom (1), rotametra za vazduh (2), opsega 100-800 l/h, kalibrisanog na 20°C i 760 Torr apsolutnog pritiska, ozonizatora *OzoneLab OL100/DS* (3), barbotажne kolone sa dvofluidnom mlaznicom (4).



Slika 3.1. Eksperimentalni sistem sa barbotажnom kolonom sa dvofluidnom mlaznicom (1 – boca sa kiseonikom, 2 – rotametar, 3 – generator ozona, 4 – barbotажna kolona sa dvofluidnom mlaznicom)

Eksperimenti su vršeni u BKDM u koju se uvode i gasna i tečna faza. Voda i ozon su uvođeni na dno kolone, pa se protok faza odvijao istostrujno naviše, dok je na

vrhu kolone bio postavljen preliv koji je obezbeđivao da kolona radi kao stacionarni protočni sistem.

Ono što je već samo po sebi jasno, a što je jedna od prednosti BKDM, je da u turbulentnoj zoni kolone, zbog prisustva mirne zone iznad nje, ne može doći do pojave vrtloga i mehaničkog usisavanja gasa, kao i da se odnos visina turbulentne i mirne zone kolone može menjati već samo promenom ukupne visine kolone. Mehaničko usisavanje gasa preko površine tečnosti je, naime, često neželjena pojava kod aeratora sa mehaničkim mešanjem, pri većem broju obrtaja mešalice. S druge strane smanjenjem ukupne visine kolone povećava se odnos visina turbulentne i mirne zone, odnosno udeo zapremine turbulentne zone u ukupnoj zapremini kolone, jer se smanjuje visina mirne zone, a visina turbulentne zone ostaje skoro ista.

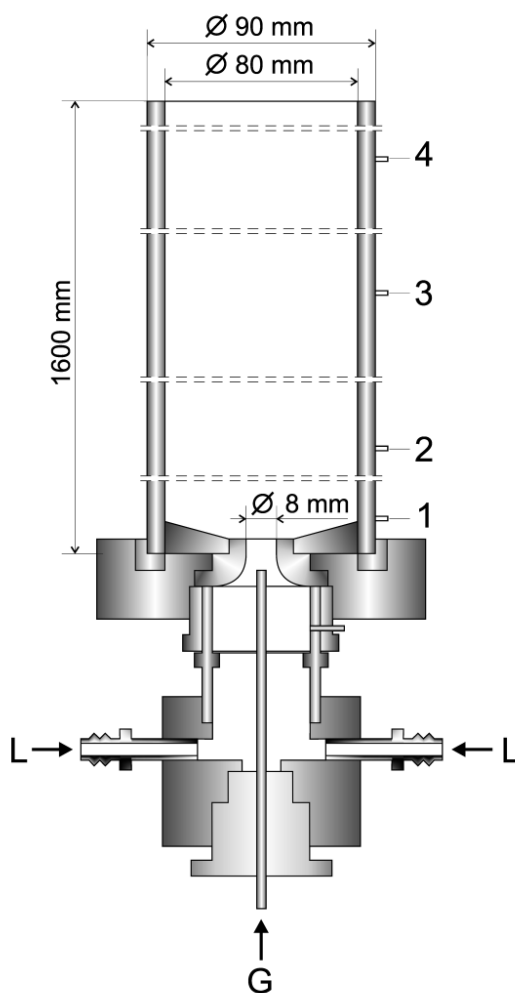
BKDM konstruisana je tako da obezbeđuje brzu i jednostavnu zamenu dvofluidne mlaznice, mogućnost promene prečnika i visine grla mlaznice, kao i zamenu i aksijalno pomeranje dovodne cevi za gas, čime se ostvaruje mogućnost promene prečnika dovodne cevi za gas i relativnog rastojanja izlaznog otvora cevi za dovod gasa i ulaza u dvofluidnu mlaznicu. Na taj način ostvarena je mogućnost uspostavljanja optimalne kombinacije geometrijskih parametara sistema, za dati prečnik kolone, koji je nepromenljiv. U eksperimentima je uspostavljena optimalna geometrija sistema, koja podrazumeva takvu kombinaciju parametara, koja za zadati protok gasa, obezbeđuje najveći prenos mase pri istoj uloženoj energiji u sistem. Na vrhu kolone postavljen je preliv koji obezbeđuje da kolona radi kao protočni sistem, u kojem se uspostavljaju stacionarni uslovi proticanja fluida (Pejanović, 1992).

Šematski prikaz kolone BKDM prikazan je na slici 3.2., a njene operativne i geometrijske karakteristike date su u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Operativne i geometrijske karakteristike BKDM

Proticanje faza	istostrujno nagore
Raspodeljivač gasa	dvofluidna mlaznica ejektorskog tipa
Unutrašnji prečnik kolone, mm	80
Visina kolone, m	1,6
Broj mesta za uzimanje uzoraka	4
Rastojanja mernih mesta od dna kolone, cm	30 ,50 ,90 ,139

Protok tečnosti, l/h	0 – 2500
Protok gasa, l/h	0 – 400
Prečnik grla dvofluidne mlaznice, mm	8
Visina grla dvofluidne mlaznice, mm	30
Prečnik cevi za dovod gasa, mm	4
Relativno rastojanje izlaznog otvora cevi za dovod gasa i ulaza u dvofluidnu mlaznicu, mm	0
Materijal kolone	staklo

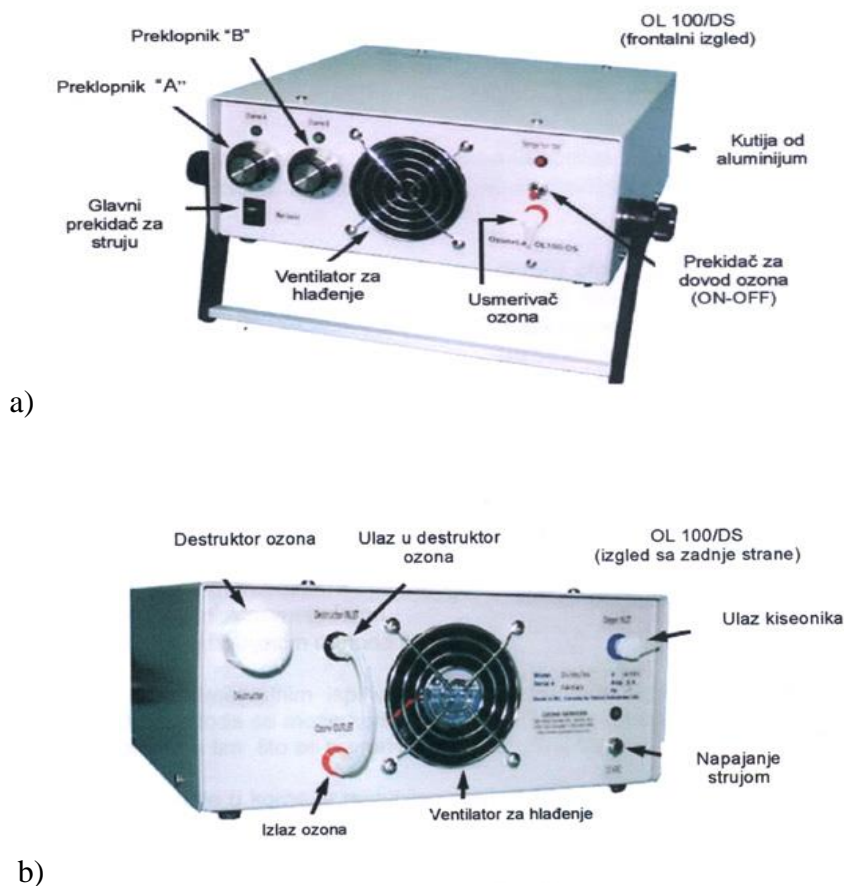


Slika 3.2. Barbotажna kolona sa dvofluidnom mlaznicom

U okviru ovog rada u BKDM urađeno je ukupno 16 eksperimenata, od čega: 6 za određivanje Sauterovog srednjeg prečnika mehura i 10 za određivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase.

Kao ulazni gas korišćen je čist kiseonik tako da dodatna priprema (kompresija, hlađenje, filtracija, sušenje gasa) nije bila neophodna. Za generisanje ozona korišćen je *OzoneLab OL100/DS* ozonizator (Ozone Services Adivision of Yanco Industries Ltd., Canada), koji radi na principu tihog (korona) električnog pražnjenja (slika 3.3). Zahvaljujući napretku u proizvodnji poluprovodnika, on ostvaruje korona pražnjenje visoke frekvencije, i pripada novoj generaciji ozonizatora namenjenih za korišćenje u laboratorijama i istraživačkim stanicama.

Ozon se stvara pomoću visoko-naponskog pražnjenja unutar kvarcne elektrode. Promenljiva frekvencija pražnjenja (0-10kHz) omogućava generisanje ozona u širokom opsegu koncentracija sa velikom preciznošću.



Slika 3.3. Izgled ozonizatora *OzoneLab100/DS* sa prednje (a) i zadnje (b) strane

Koncentracija nastalog ozona se nezavisno reguliše sa dva (*R* i *L*) desetopoložajna preklopnika, pomoću kojih se menja frekvencija pražnjenja. Ukoliko se gas propusti kroz električno pražnjenje niske frekvencije, dobijaju se niske koncentracije ozona, i to se dešava pri izboru nižih vrednosti na preklopticima (#0 - ozon se ne generiše, #1 - minimalna koncentracija ozona, #10- maksimalna koncentracija ozona). Izlazna koncentracija osim od frekvencije električnog pražnjenja, zavisi i od protoka struje kiseonika (opada sa porastom protoka). Nominalna vrednost proizvedene količine ozona je 100 µg pri protoku kiseonika od 1/8 dm³ min⁻¹, dok je maksimalna količina ozona koju je moguće generirati (položaj #10 preklopnika) 120 µg pri protoku kiseonika od 1/32 dm³ min⁻¹. U zavisnosti od toga da li je prekidač za usmeravanje ozona aktiviran ili ne, generisana struja ozona se oslobađa kroz izlaz za ozon ili usmerava na destruktor ozona.

U prilogu 1 ovog rada data je tabela sa vrednostima koncentracija ozona u izlaznoj struji kiseonika u zavisnosti od ulaznog protoka kiseonika i položaja preklopnika *R* i *L*.

Za merenje rastvorenog ozona u vodi korišćen je kolorimetar Pocket ColorimeterTMII, proizvodnje Hach (slici 3.4.), sa karakteristikama prikazanim u tabeli 3.2. Kolorimetrom su omogućena niskoopsežna (Low range - LR): 0,01 – 0,25 mg/l O₃ i srednjeopsežna (Mid- range - MR) merenja ozona: 0,01 – 0,75 mg/l O₃.



Slika 3.4. Izgled kolorimetar Pocket ColorimeterTMII

Tabela 3.2. Karakteristike kolorimetra Pocket Colorimeter™II

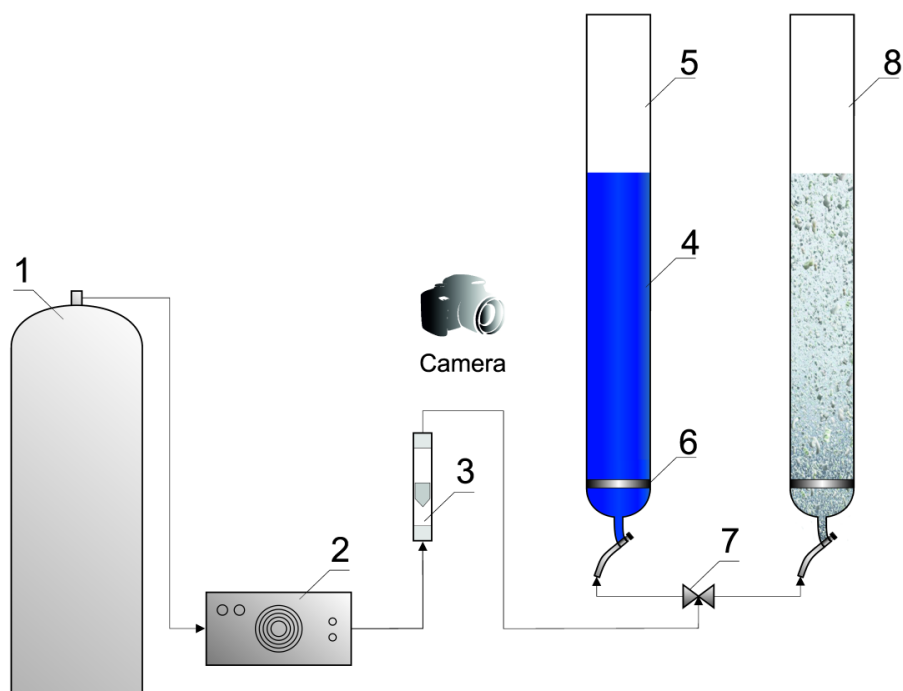
Karakteristike kolorimetra	Opis
Svetiljka	svetlosno emitujuća dioda (LED)
Detektor	silikonska fotodioda
Fotometrijska preciznost	± 0,0015 Abs
Debljina filtra	15 nm
Talasna dužina	600 nm
Apsorpcioni opseg	0 – 2.5 Abs
Dimenzije	3,2 × 6,1 × 15,2 cm (1,25 × 2,4 × 6 inches)
Težina	0,2 kg (0,43 lb)
Ampule	25mm (10 ml), AccuVac® Ampuls
Operativni uslovi	0 - 50 °C (32 - 122 °F); 0 – 90% relativne vlažnosti (nekondenzujuće)
Zadovoljavajuća snaga	4 AAA alkalne baterije; približan rok trajanja – 2000 testova

Boja predstavlja optičko svojstvo vode i posledica je apsorpcije i refleksije svetlosti određene talasne dužine, bez skretanja talasnih dužina. Mutnoća vode je takođe optičko svojstvo vode i posledica je prisustva nerastvornih materija zbog kojih dolazi do skretanja svetlosti. U praksi je teško povući granicu između boje i mutnoće vode. Boja vode potiče od materija različitog porekla. Primer: joni gvožđa u vodi imaju karakterističnu boju, a od prisustva kiseonika zavisi intenzitet boje (žuta ili crvena). Najčešće na boju vode utiče sadržaj organskih materija (žuta boja, boja „čaja”). Boja kao parametar ne spada u toksične parametre, ali se nalazi na EPA (*eng.* Environmental Protection Agency-Agencija za zaštitu životne sredine) listi sekundarnih (estetskih) parametara i utiče na izgled, a ponekad i na miris vode. Boja vode određuje se i meri kolorimetrijskim metodama i izražava brojem i treba je odrediti na licu mesta, nakon uzimanja uzorka, a jedinica boje bazirana je na platina-kobalt (Pt-Co) standardnom rastvoru koji formira žutu boju. Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Službeni list SRJ br.42/98) propisana je maksimalna dopuštena vrednost boje od 5

stepeni kobalt platinske skale. Boja vode se određuje poređenjem sa bojom standardnih rastvora pomoću kolorimetrijskog komparatora ili spektrofotometrijski.

3.1.2. Barbotažna kolona sa fritom

Na slici 3.5. prikazan je eksperimentalni sistem sa barbotažnom kolonom sa fritom koji se sastoji od boce sa kiseonikom (1), ozonizatora (2), rotametara (3), glavne barbotažne kolone (BK) (5), raspodeljivača gasa (6), trokrakog ventila (7), referentne barbotažne kolone (8). Operativne i geometrijske karakteristike kolone date su u tabeli 3.3.



Slika 3.5. Eksperimentalni sistem sa barbotažnom kolonom sa fritom

(1-boca sa kiseonikom, 2-ozonizator, 3-rotametar, 4-rastvor kalijum indigotrisulfonata bez ozona, 5-glavna barbotažna kolona, 6-raspodeljivač gasa, 7-trokraki ventil, 8-referentna barbotažna kolona)

Kao što je prikazano na slici 3.5., korišćene su dve identične kolone sa trokrakim ventilom, kako bi se izbegao poremećaj u protoku prilikom uvođenja gasa u kolonu ispunjenoj rastvorom kalijum indigotrisulfonata.

Tabela 3.3. Operativne i geometrijske karakteristike kolone sa fritom

Raspodeljivač gasa	keramička porozna ploča
Unutrašnji prečnik kolone, cm	4
Visina kolone, cm	80
Protok gasa, l/h	30
Prividna brzina gasa, cm/s	0,663
Materijal kolone	staklo

U okviru ovog rada u BK urađeno je ukupno 7 eksperimenata, od čega: 2 za određivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase za čistu fizičku apsorpciju i 5 za određivanje faktora uvećanja za apsorpciju praćenu trenutnom hemijskom reakcijom.

Čisti kiseonik sa protokom od 30 l/h (prividna brzina gasa 0,663 cm/s) je korišćen kao ulazni gas. Ovaj protok je izabran da bude uporediv sa prividnom brzinom gasa koji je korišćen u eksperimentima sprovedenim u BKDM. Četiri kombinacije položaja preklopnika su korišćene za proizvodnju četiri različite koncentracije ozona. Postavljanjem preklopnika R u položaj $R=0$, a preklopnika L u položaje $L=2$, $L=4$, $L=6$ i $L=8$, generisana je koncentracija ozona u ulaznom gasu c_{Gi} od 4, 8, 11 i 17 mgO₃/lO₂. Aktualna koncentracija ozona u gasnim mehurovima u gasno-tečnoj disperziji je nešto niža nego u ulaznom gasu, zbog apsorpcije ozona. Eksperiment je rađen na temperaturi vode od 19°C, pa je koeficijent rastvorljivosti ozona bio 0,25 (Bin, 2004), dajući ravnotežne koncentracije ozona u tečnoj fazi od 1, 2, 2,75 i 4,25 mgO₃/l. Treba napomenuti da su neki autori (Dang i sar., 2016) prijavili veće vrednosti koeficijenta rastvorljivosti ozona u vodi u poređenju sa onom koju je predložio Bin (Bin, 2004). Izmerena vrednost pH vode bila je 5,4.

Za određivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase za apsorpciju praćenu trenutnom hemijskom reakcijom, sproveden je sledeći postupak. Dvadeset ampula sa kalijum indigotrisulfonatom koje odgovaraju koncentraciji ozona od 0,25 mgO₃/l ili 0,75 mgO₃/l ili 1,5 mgO₃/l je rastvoreno u čistoj vodi bez ozona. Sadržaji svih ampula (0,26 l) su sakupljeni u čašu i prebačeni u kolonu (visina tečnosti – 0,207 m). Boja ovog rastvora je indigo plava i odgovara koncentraciji ozona od 0 mgO₃/l. Zatim je gas

uvođen kroz fritu na dno kolone. Boja rastvora menjala se postepeno. Izmereno je vreme neophodno za potpuno obezbojavanje rastvora. Tokom tog vremena ista koncentracija ozona od 0,25 mgO₃/l ili 0,75 mgO₃/l ili 1,5 mgO₃/l se apsorbirala u tečnu fazu. Promena intenziteta obojenja rastvora koja odgovara promeni koncentracije kalijum indigotrisulfonata u rastvoru, uspešno je simulirana pomoću kompjuterskog programa "Sigma Scan Pro 5".

3.2. Merna tehnika i eksperimentalne metode

3.2.1. Merenje protoka fluida

Protok tečne faze kod BKDM meren je rotametrom za vodu, opsega 1 - 8 l/min i 250 - 2500 l/h.

Protok gasne faze meren je rotametrom za vazduh, opsega 25 – 250 l/h, baždaren na 20°C i 760 Torr apsolutnog pritiska. Sve vrednosti izmerenih protoka vazduha preračunate su na normalne uslove pritiska i temperature (101,32 kPa, 0°C).

3.2.2. Merenje pritiska gasa

Pritisak gasa je meren manometrom (IHTM, Model Tpr-100.05, opsega 0-1bar).

3.2.3. Metoda određivanja Sauterovog srednjeg prečnika mehura

Sauterov srednji prečnik mehura određivan je u mirnoj zoni BKDM fotografskom metodom. Disperzija gas-tečnost fotografisana je kroz providne zidove kolone pri različitim operativnim uslovima. Konstatovano je da su mehurovi oblika spljoštene sfere, a da je projekcija na fotografijama oblika elipse (slika 3.1., detalj A). Dobijeni snimci analizirani su merenjem osa projekcije mehura sa fotografije, za najmanje 50 mehurova. Iz izmerenih vrednosti određene su stvarne dužine velike i male poluose elipse, a i b , deljenjem izmerenih vrednosti osa sa faktorom uveličanja fotografije i sa dva jer su u pitanju poluose. Sauterov srednji prečnik mehura određivan je zatim preko izraza:

$$d_{BS} = \frac{\sum_{i=1}^n d_{B3i}^3}{\sum_{i=1}^n d_{B2i}^2} \quad (3.1)$$

pri čemu su treći stepeni zapreminskog ekvivalentnog prečnika mehura d_{B3i}^3 i kvadrati površinskog ekvivalentnog prečnika mehura d_{B2i}^2 računati po izrazima:

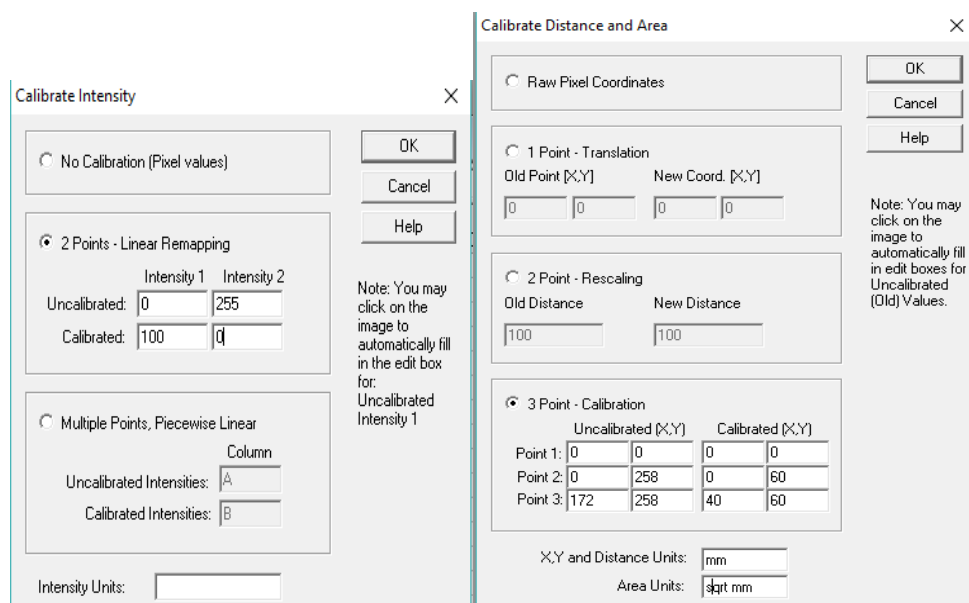
$$d_{B3i}^3 = 2 \cdot b_i (3a_i^2 + b_i^2) \quad (3.2)$$

$$d_{B2i}^2 = 2 \cdot (a_i^2 + b_i^2) \quad (3.3)$$

Sauterov srednji prečnik mehura određivan je u BK korišćenjem programskog paketa "Sigma Scan Pro 5" (Systat Software, Inc., San Jose, CA) (Fox i Ulrich, 1995).

Na odabranoj fotografiji disperzije gas-tečnost obrađeni su i analizirani mehurovi korišćenjem programskog paketa "Sigma Scan Pro 5". U "Sigma Scan Pro 5" slika je kalibrisana, odnosno određena je veličina površine mehurova koju treba analizirati, kao i "feret diameter" mehurova, odnosno srednji Sauterov prečnik mehura.

Korišćena kalibracija prikazana je na slici 3.6.



Slika 3.6. Korišćena kalibracija pri određivanju Sauterovog srednjeg prečnika mehura u programu "Sigma Scan Pro 5"

3.2.4. Metoda određivanja ozona u tečnoj fazi koncentracije

Aktuelna koncentracija ozona u vodi merena je pomoću kolorimetra (Pocket ColorimeterTM II, proizvodnje Hach) korišćenjem indigo metode (Bader i Hoigne, 1981; Eaton i sar., 1998), na mernim mestima po visini kolone. Fitovanjem dobijenih krivih polinomom drugog stepena, određeno je dc_1/dz u svakom od eksperimentalnih položaja u koloni.

Indigo je svetlosno-osetljiv. Zbog toga, ampule AccuVac[®] Ampuls koje se koriste za merenja, bi trebalo čuvati u mraku sve vreme. Međutim, rastvor indiga se polako raspada i u osvetljenoj sobi nakon punjenja ampule uzorkom. Ampule punjene čistom vodom mogu biti korišćene za višestruka merenja tokom istog dana.

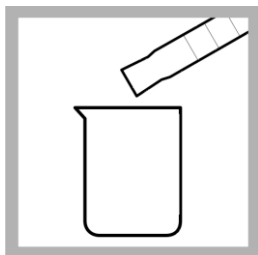
Najvažnija stvar pri sakupljanju uzorka je sprečiti gubitak ozona iz uzorka. Uzorak sa ozonom se mora sakupljati pažljivo i odmah analizirati da bi se izbegao gubitak ozona. Zagrevanje ili remećenje uzorka mešanjem ili mućkanjem rezultuje gubitak ozona. Takođe vrlo bitna stvar, nakon sakupljanja uzorka je da se ne presipa uzorak iz jedne u drugu posudu.

Ako koncentracija ozona nadvisi krajnju granicu testa, boja se neće razviti ispravno. Displej će pokazati “prekoračeni opseg” (blinkaće) kad se koncentracija prekorači.

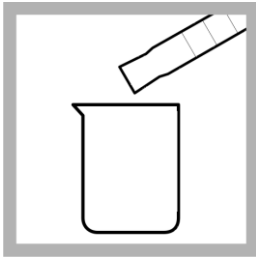
Ako se tokom niskoopsežnih merenja dobije koncentracija preko krajnje vrednosti 0,25 mg/l, potrebno je ponoviti test koristeći srednjeopsežne ampule i izabrati srednji opseg na instrumentu.

Ako je potrebno očitati koncentraciju preko krajnje vrednosti 0,75 mg/l, uzorak je moguće razblažiti sa visoko-kvalitetnom vodom bez ozona i ponoviti test. Dobijeni rezultat je potrebno pomnožiti sa odgovarajućim faktorom rastvorljivosti. Određen gubitak ozona se može očekivati tokom rastvaranja.

Procedura merenja:



Pažljivo sakupiti najmanje 40 ml uzorka u posudicu od 50 ml. Uzorci moraju biti analizirani odmah i ne ostavljati ih za kasnije analize.



Sakupiti najmanje 40 ml čiste vode bez ozona u drugu posudicu od 50 ml.



Spustiti jednu AccuVac[®] ampulu odgovarajućeg opsega u sakupljen uzorak, a drugu u čistu vodu bez ozona. Držati ampule uronjene sve dok se skroz ne napune.



Pažljivo ali brzo okretati ampule nekoliko puta radi mešanja. Ampule se ne smeju mućkati jer mućkanje rezultuje gubitak ozona.



Obrisati ampule od vode ili otisaka prstiju.

3.2.5. Metoda određivanja specifične međufazne površine kontakta

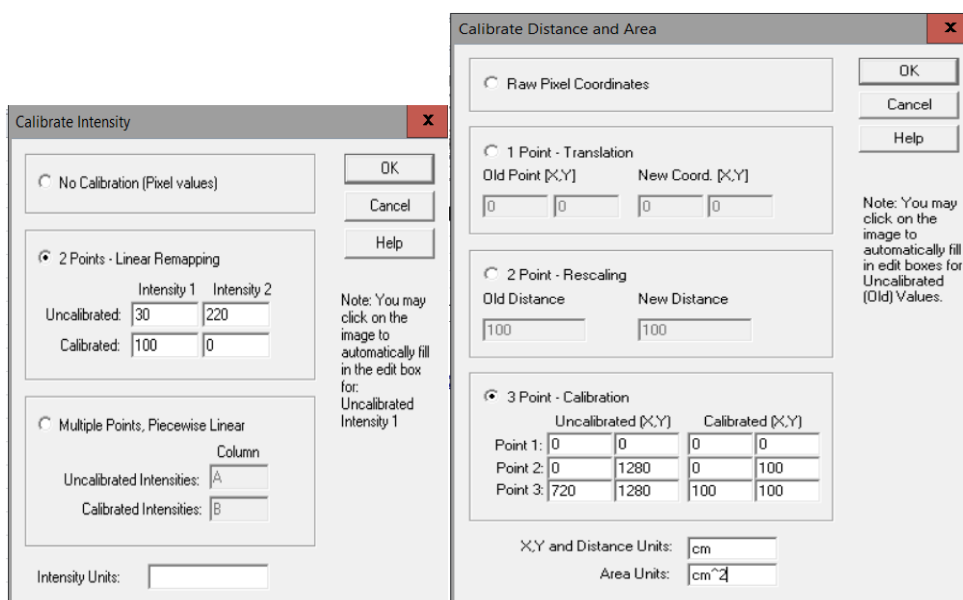
Specifična međufazna površina kontakta u mirnoj zoni BKDM i BK određivana je na osnovu korišćenih vrednosti sadržaja gasa u disperziji u ovom radu i Sauterovog srednjeg prečnika mehura, pri odgovarajućim operativnim uslovima, po izrazu (2.40).

3.2.6. Merenje koncentracije kalijum indigotrisulfonata u tečnoj fazi

Promena u intenzitetu boje rastvora, koja je proporcionalna promeni koncentracije kalijum indigotrisulfonata, je video zapisana tokom eksperimenta, a zatim simulirana i analizirana korišćenjem programskog paketa "Sigma Scan Pro 5" (Systat Software, Inc., San Jose, CA) (Fox i Ulrich, 1995). Ovaj programski paket već ima značajnu primenu u naučnim istraživanjima (Zheng i sar., 1994; Bloch i Behrman, 2001; O'Neal, 2002; Yin i Zhang, 2005; Alamilla-Beltran i sar., 2005; Matusiewicz i sar., 2007; Hietz, 2011; Bošković-Vragolović i sar., 2013; Patrignani i Ochsner, 2015), ali je u ovom radu prvi put korišćen u svrhu određivanja koncentracije apsorbirane i proreagovale supstance.

Video snimak (klip) eksperimenta je podeljen na frejmove, odnosno brojeve slika u sekundi video zapisa, pri čemu su odabrani samo frejmovi na pola sekunde i analizirani korišćenjem programskog paketa "Sigma Scan Pro 5". "Sigma Scan Pro 5" pruža kompletan paket analiza slika za proučavanje strukture i veličine vizuelnih informacija. U "Sigma Scan Pro 5" slika je kalibrisana, odnosno određena veličina površine koju treba analizirati, kao i intenzitet boje izmerene površine.

Korišćena kalibracija za intenzitet obojenja prikazana je na slici 3.7.



Slika 3.7. Korišćena kalibracija za intenzitet obojenja u programu "Sigma Scan Pro 5"

Intenzitet boje je u rasponu od bele do crne boje i definisana je numeričkim vrednostima od 0 do 255. Takođe, ove vrednosti mogu se izraziti i u procentima od 0 do 100%. Početna vrednost intenziteta boje definiše početnu koncentraciju rastvora kalijum indigotrisulfonata, a završna vrednost intenziteta boje koncentraciju destilovane vode bez prisustva kalijum indigotrisulfonata. Sve ostale vrednosti intenziteta boje tokom eksperimenta su između početnog i krajnjeg intenziteta boje.

"Sigma Scan Pro 5" takođe obrađuje i slike drugih procesa, kao što su pseudo-boje i binarni filtri. Osigurava doslednost analize, prostora i intenziteta prenosa podataka između slika. Ovaj programski paket je uspešno korišćen za vizuelizaciju slika strujanja pomoću adsorpcione metode (Bošković-Vragolović i sar., 2013). "Sigma Scan Pro 5" pretvara slike u pouzdane statističke podatke, razumljive grafikone i vredne naučne zaključke.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Apsorpcija ozona u barbotажnoj koloni sa dvofluidnom mlaznicom

Ispitivanja su vršena u eksperimentalnom sistemu sa barbotажnom kolonom prikazanom na slici 3.1.

4.1.1. Zapreminski koeficijent prenosa mase u mirnoj zoni BKDM

U zavisnosti od tipa kontaktora, koriste se različiti izrazi izvedeni iz opšte diferencijalne jednačine prenosa mase za određivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase za apsorpciju ozona u vodi, u zavisnosti od režima proticanja u kontaktoru.

Opšta diferencijalna jednačina prenosa mase koja opisuje moguće režime prenosa pri apsorpciji reaktanata iz gasne faze u tečnost, uzimajući u obzir samo prenos u aksijalnom pravcu (primenjena na jednodimenziono strujanje), je:

$$u_L \frac{\partial c_L}{\partial z} + \frac{\partial c_L}{\partial \tau} = D(1 - \varepsilon_G) \frac{\partial^2 c_L}{\partial z^2} + K_L a (c_L^* - c_L) \quad (4.1)$$

Prvi sabirak s leve strane jednačine (4.1) predstavlja prenetu masu konvekcijom (usled strujanja), a drugi sabirak akumulaciju. Prvi sabirak s desne strane izraza predstavlja prenetu masu usled povratnog mešanja (aksijalne disperzije), a drugi prenetu masu iz gasne faze. U gornjem izrazu u_L je stvarna srednja brzina tečnosti, z smer strujanja tečnosti, D koeficijent aksijalne disperzije ili povratnog mešanja, a τ vreme.

Povratno mešanje predstavlja proces u kome dolazi do prenosa mase rastvorenog gasa u tečnost duž uređaja. Zapravo, kao posledica razlike koncentracija rastvorenog gasa u tečnosti po visini kontaktora, dolazi do prenosa mase u smeru od viših ka nižim koncentracijama. Ovo je proces karakterističan za proticanje u barbotажnim kolonama gde postoji razlika koncentracija po visini kolone, dok se u sudovima sa idealnim mešanjem ovaj proces ne javlja jer je koncentracija rastvorenog gasa jednaka po celoj zapremini suda. Povratno mešanje se kod barbotажnih kolona, znači, uvek dešava u smeru obrnutom od smera proticanja tečnosti, u kome raste koncentracija rastvorenog gasa u tečnosti. Zbog toga i primena modela klipnog strujanja u barbotажnoj koloni,

koja ne vodi računa o povratnom mešanju, često rezultira dobijanjem manjih vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase od stvarnih.

Ukoliko je proticanje tečnosti laminarno, a proticanje gasnih mehurova ne utiče značajno na intenzitet mešanja u tečnoj fazi, povratno mešanje će se odvijati molekulskim mehanizmom prenosa. Ukoliko je, međutim, proticanje tečnosti turbulentno ili proticanje gasnim mehurova značajno povećava intenzitet mešanja u tečnoj fazi, povratno mešanje će se odvijati znatno brže i to vrtložnim mehanizmom prenosa. Pod određenim uslovima (uz intenzivno mehaničko mešanje) tečnost može biti čak potpuno povratno izmešana, što znači da u celoj zapremini kolone bude ista koncentracija rastvorenog gasa, jednaka izlaznoj koncentraciji. Takav slučaj se naziva idealno mešanje.

U zavisnosti od uslova proticanja faza i intenziteta mešanja u tečnoj fazi, ostvaruju se različiti režimi strujanja, pri čemu se opšta diferencijalna jednačina prenosa mase redukuje na posebne slučajeve.

Kod protočnog sistema bez recirkulacije tečnog toka klipno proticanje je stacionarno pa je $\partial c / \partial \tau = 0$. Ukoliko je proticanje tečnosti laminarno, a proticanje gasnih mehurova ne utiče značajno na intenzitet mešanja u tečnoj fazi, povratno mešanje će se odvijati molekulskim mehanizmom prenosa, pa koeficijent aksijalne disperzije u stvari predstavlja koeficijent molekulske difuzivnosti. Uz dodatni uslov $H_C > 4D_C$ (kod visokih barbotажnih kolona), može se smatrati da je udeo povratnog mešanja zanemarljivo mali i tada je:

$$D(1 - \varepsilon_G) \frac{d^2 c_L}{dz^2} \ll u_L \frac{dc_L}{dz} \quad (4.2)$$

Uz prethodni uslov i pri uslovu zanemarivog otpora prenosu mase u gasnoj fazi, jednačina (4.1) se svodi na oblik (4.3),:

$$u_L \frac{dc_L}{dz} = k_L a (c_L^* - c_L) \quad (4.3)$$

Ova jednačina odgovara mirnoj zoni barbotажne kolone sa dvofluidnom mlaznicom.

Apsorpcija ozona iz vazduha u vodu, u barotažnoj koloni sa dvofluidnom mlaznicom opisana je jednačinom (4.3). Ta jednačina definiše promenu koncentracije rastvorenog ozona u vodi po visini kolone, pri određenim operativnim uslovima (protoku gasa i tečnosti). Uzimajući u obzir sve moguće promene određenih veličina koje figurišu u jednačini sa visinom kolone, jednačinu nije moguće rešiti ni analitički ni numerički. Da bi se jednačina mogla rešiti moraju se u model uneti određene pretpostavke.

Imajući ovo u vidu, eksperimentalni podaci za koncentracije rastvorenog ozona u vodi, u zavisnosti od položaja u koloni aproksimirani su polinomom, za koji se jednostavno analitički određuju vrednosti prvog izvoda a zatim računaju diskretne vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase na različitim položajima u koloni po izrazu:

$$k_L a = \frac{u_L \frac{dc_L}{dz}}{(c_L^* - c_L)} \quad (4.4)$$

Merenjem aktuelne koncentracije ozona u vodi na nekoliko mernih mesta po visini kolone i fitovanjem dobijenih krivih polinomom drugog stepena, može se odrediti dc_L/dz u svakoj od eksperimentalnih položaja u koloni.

Rastvorljivost ozona u vodi je funkcija koncentracije ozona u gasnoj fazi po Henrijevom zakonu koja zavisi od poznatog protoka gasa i položaja preklopnika na generatoru ozona, kao i ukupnog pritiska na različitim položajima u koloni ($P = P_{ATM} + \rho_L g h (1 - \varepsilon_G)$), pri čemu je h rastojanje od vrha kolone gde tečnost napušta kolonu. Na taj način može se odrediti zapreminski koeficijent prenosa mase na svakom mernom mestu u koloni, kao i njegova zavisnost od protoka gasa i tečnosti.

Zapreminski koeficijent prenosa mase u mirnoj zoni BKDM određen je pri optimalnoj geometriji sistema, što daje mogućnost za određivanje koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni kolone, jer za datu mlaznicu postoje podaci za specifičnu površinu kontakta. Za određivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase korišćena su dva protoka tečne faze i to 180 l/h i 360 l/h. Prva vrednost je daleko ispod kritičnog protoka i pri njoj prekidanje i dispergovanje primarnih mehurova gasa tek počinje, a druga je nešto iznad kritičnog protoka tečnosti, čime se obezbeđuje da su svi mehurovi prečnika većeg od 5 mm sigurno prekinuti. Izabrani protoci gasne faze iznosili su 45, 60 i 120

l/h. Korišćenje većih protoka gasa nije bilo moguće zbog ograničenog opsega merenja instrumenta za merenje koncentracije rastvorenog ozona. Svaka od šest mogućih kombinacija protoka tečnosti i gasa urađena je pri dve vrednosti položaja preklopnika R i L na generatoru ozona, dakle pri dve različite vrednosti koncentracije ozona u ulaznom gasu.

Pri proračunu vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase prema izrazu (4.4), potrebno je poznavanje promene koncentracije rastvorenog ozona u vodi, c_L po visini kolone, što se određuje merenjem pomoću kolorimetra. Po visini kolone dolazi i do stalnog opadanja ravnotežne koncentracije ozona u vodi, idući u smeru od dna ka vrhu, što je posledica apsorpcije ozona i smanjenja koncentracije ozona u gasnim mehurovima, u istom smeru, kao i smanjenja pritiska u mehurovima.

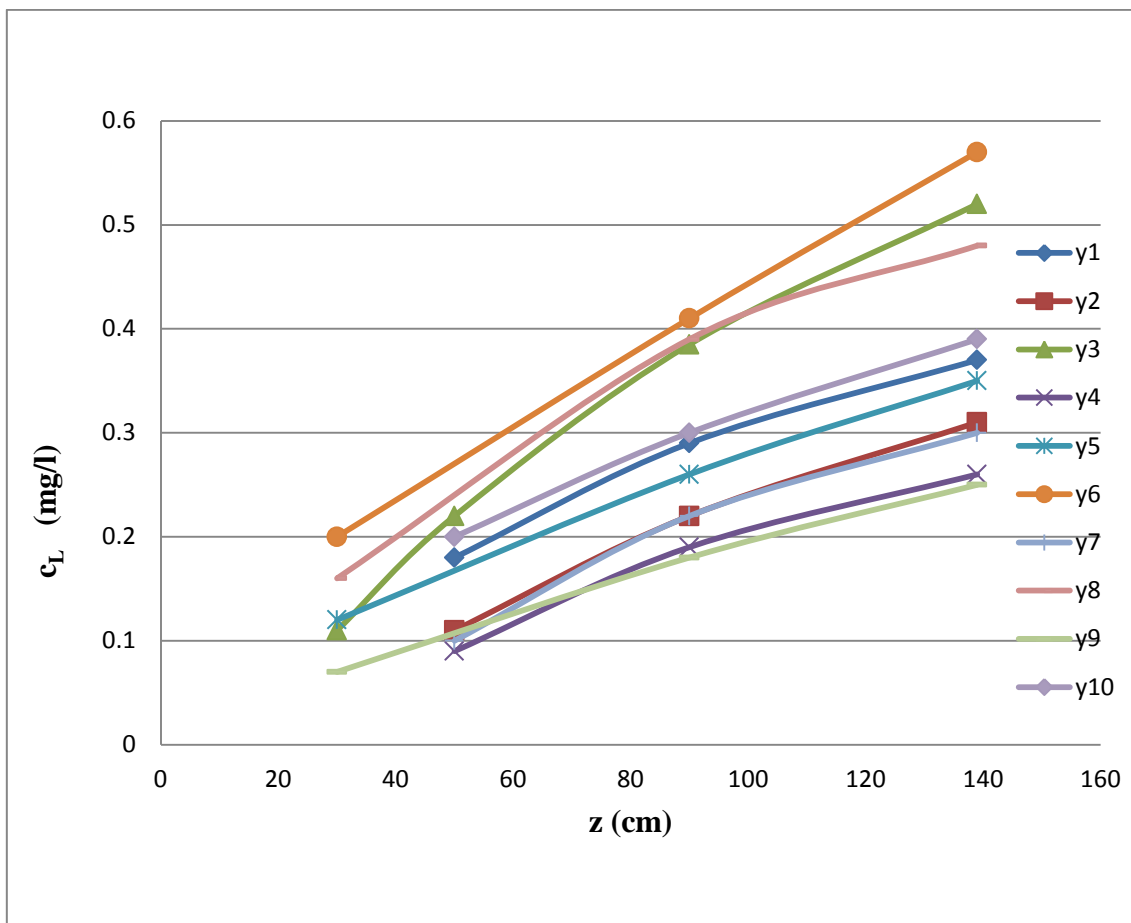
Pri različitim operativnim uslovima praćena je koncentracija rastvorenog ozona u vodi duž kolone, i to u četiri merne tačke, udaljene od izlaznog otvora iz dvofluidne mlaznice: 30; 50; 90 i 139 cm. Koncentracije rastvorenog ozona na ovim mernim mestima označe su kao c_{L1} , c_{L2} , c_{L3} i c_{L4} .

Eksperimentalno zabeležene vrednosti koncentracija rastvorenog ozona u vodi, po visini kolone prikazane su u tabeli 4.1. i grafički predstavljene na slici 4.1. Eksperimenti su obavljani na temperaturi vode u intervalu od 15,5 – 17,5°C, kojoj odgovaraju vrednosti koeficijenta rastvorljivosti ozona od 0,265 – 0,285 (Bin i Roustan, 2005).

Tabela 4.1. Koncentracije rastvorenog ozona po visini BKDM, u mg/l

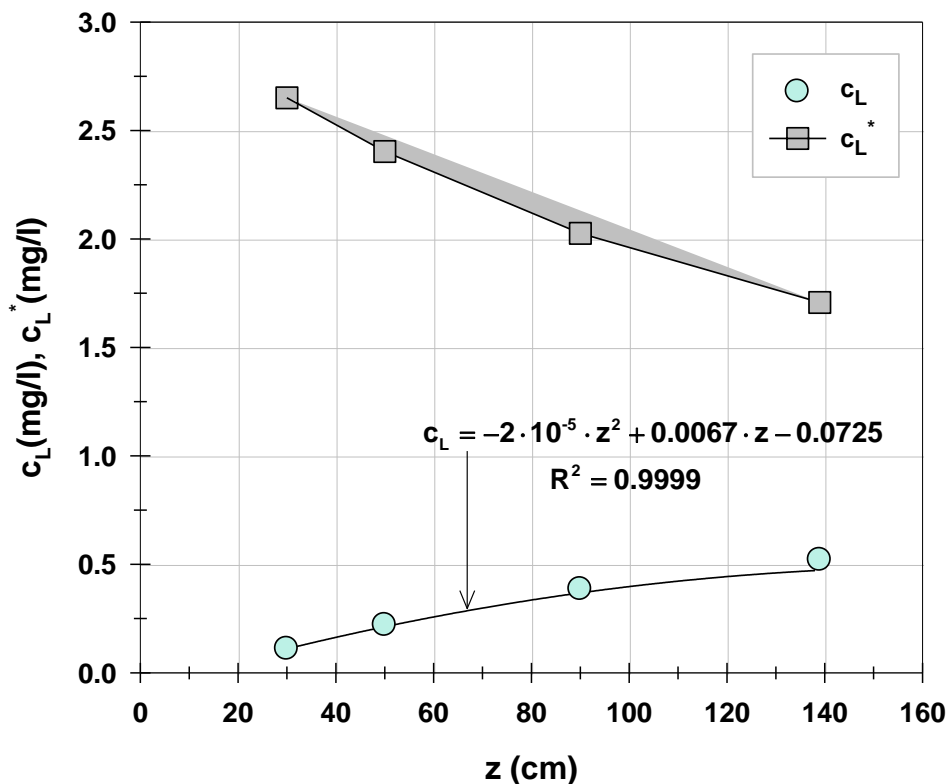
rastojanje od izlaznog otvora iz dvofluidne mlaznice z (cm)		30	50	90	139
c_L (mg/l)		c_{L1}	c_{L2}	c_{L3}	c_{L4}
$G=45$ l/h $L=360$ l/h	$R=0$ $L=6$ (y1)	-	0,18	0,29	0,37
$G=60$ l/h $L=360$ l/h	$R=0$ $L=6$	-	0,11	0,22	0,31

	(y2)				
	R=0 L=8 (y3)	0,11	0,22	0,385	0,52
G=120 l/h L=360 l/h	R=0 L=6 (y4)	-	0,09	0,19	0,26
G=45 l/h L=180 l/h	R=0 L=4 (y5)	0,12	-	0,26	0,35
	R=0 L=6 (y6)	0,20		0,41	0,57
G=60 l/h L=180 l/h	R=0 L=4 (y7)	-	0,1	0,22	0,30
	R=0 L=6 (y8)	0,16	-	0,39	0,48
G=120 l/h L=180 l/h	R=0 L=4 (y9)	0,07	-	0,18	0,25
	R=0 L=6 (y10)	-	0,20	0,30	0,39



Slika 4.1. Koncentracija rastvorenog ozona u vodi, po visini kolone i pri različitim protocima gasa i tečnosti

Promena izmerenih vrednosti koncentracija rastvorenog ozona i izračunatih vrednosti ravnotežnih koncentracija ozona, po visini kolone, za eksperiment pri protoku gasa od 60 l/h i tečnosti od 360 l/h i položaje preklopnika $R=0$ i $L=8$, prikazana je na slici 4.2.



Slika 4.2. Zavisnost aktuelne i ravnotežne koncentracije ozona u vodi od položaja u koloni pri $G=60\text{ l/h}$, $L=360\text{ l/h}$, $R=0$, i $L=8$

Zbog obimnosti proračuna za određivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona na različitim položajima po visini kolone, u prilogu 2 je prikazan samo primer proračuna za eksperiment pri protoku gasa od 60 l/h i tečnosti od 360 l/h i položaje preklopnika $R=0$ i $L=8$.

Analogno prethodnom slučaju određivanja zapreminskog koeficijenta prenosa mase u položaju 1, izračunate vrednosti parametara u položajima 2 i 3 predstavljene su u tabeli 4.2. zajedno sa vrednostima u položaju 1.

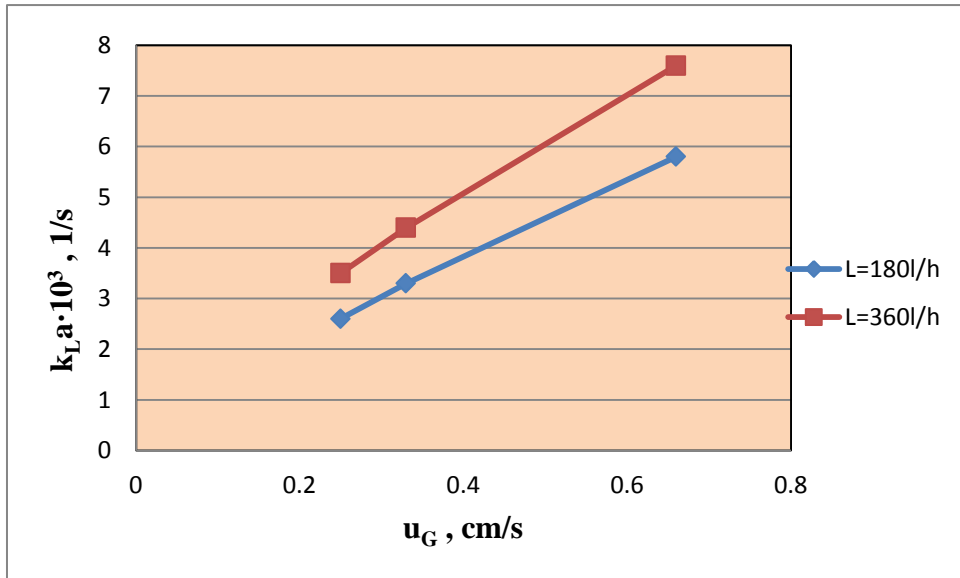
Tabela 4.2. Vrednosti parametara u položajima 1, 2, 3

Položaj	P , [kPa]	T , [K]	c_G , [mg/mol]	c_G , [mg/l]	c_L^* , [mg/l]	k_{La} , [1/s]
1	112,275	288,7	198,67	9,300	2,65080	0,0044
2	110,279	288,7	183,37	8,430	2,40255	0,0045
3	106,287	288,7	160,40	7,108	2,02578	0,0043

Rezultati su pokazali da se vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase ne menja sa položajem u koloni, kao ni pri promeni koncentracije ozona u ulaznom gasu.

Tabela 4.3. Zapreminski koeficijent prenosa mase u mirnoj zoni BKDM

Protok tečne i gasne faze	Položaj preklopnika	k_{La} , 1/s
$G=45$ l/h $L=360$ l/h	$R=0$ $L=6$	0,0035
$G=60$ l/h $L=360$ l/h	$R=0$ $L=6$	0,0044
	$R=0$ $L=8$	0,0044
$G=120$ l/h $L=360$ l/h	$R=0$ $L=6$	0,0076
$G=45$ l/h $L=180$ l/h	$R=0$ $L=4$	0,00266
	$R=0$ $L=6$	0,00265
$G=60$ l/h $L=180$ l/h	$R=0$ $L=4$	0,00336
	$R=0$ $L=6$	0,00328
$G=120$ l/h $L=180$ l/h	$R=0$ $L=4$	0,0059
	$R=0$ $L=6$	0,00565



Slika 4.3. Zavisnost zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona u mirnoj zoni BKDM od prividne brzine gasa i protoka tečnosti

Na osnovu podataka i zavisnosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase od prividne brzine gasa sa slike 4.3. dobijene su korelacije:

$$1. \text{ za } L=180 \text{ l/h: } k_L a = 0,347 \cdot u_G^{0,81} \quad (4.5)$$

$$2. \text{ za } L=360 \text{ l/h: } k_L a = 0,4 \cdot u_G^{0,79} \quad (4.6)$$

4.1.2. Diskusija rezultata i uporedna analiza karakteristika prenosa mase u mirnoj zoni BKDM i barbotажnoj koloni sa fritom (BK) iz literature

Sličnost zbivanja u barbotажnoj koloni sa fritom i mirnoj zoni barbotажne kolone sa dvofluidnom mlaznicom, vizuelno je primećena, pa je na osnovu toga pretpostavljeno da im je slično i hidrodinamičko ponašanje i karakteristike prenosa mase. Uporedna analiza je izvršena između mirne zone BKDM korišćene u ovom radu i BKDM i BK iz literature (Stanković, 1983, 1988; Pejanović, 1992; Ogawa, 1983). Stanković (1983) je proučavao prenos mase i kiseonika i ozona u istostrujnoj BK, Pejanović (1992) prenos mase kiseonika iz vazduha u BK i BKDM, a Ogawa (1983) prenos mase kiseonika iz vazduha u vodeni rastvor natrijum sulfita.

Na osnovu eksperimentalnih podataka iz tabele 4.3., može se zaključiti da porast protoka tečnosti ispod kritičnog, pri istom protoku gasa, utiče na povećanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM, što se slaže sa zaključcima Pejanovića (1992). Međutim, Stanković (1983) je zaključio da se zapreminski koeficijent prenosa mase ozona u istostrujnoj barbotажnoj koloni ne menja značajno sa promenom protoka tečne faze, da je taj uticaj protoka tečne faze na zapreminski koeficijent prenosa mase kiseonika u istoj barbotажnoj koloni mali, pri čemu se ova zavisnost može korelisati pomoću formule $k_{La} \propto u_L^{0,2}$.

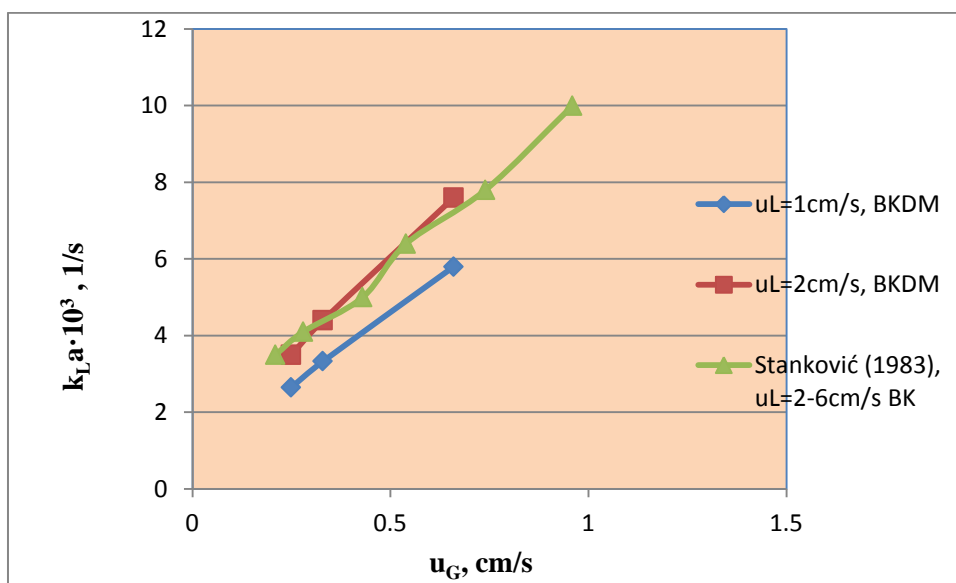
U skladu sa prethodnim razmatranjima, može se pretpostaviti da porast protoka tečnosti iznad kritičnog ne utiče na povećanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM. Naime, zbog povećanja tečnosti u koloni trebalo bi očekivati da dolazi do blagog opadanja sadržaja gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone, ali se ovo opadanje kompenzuje smanjenjem Sauterovog srednjeg prečnika mehura, te se vrednost specifične međufazne površine kontakta praktično ne menja. Takođe se ne menja značajno ni koeficijent prenosa mase u mirnoj zoni kolone.

Rezultati prikazani u tabeli 4.3. i na slici 4.3. pokazuju da povećanje prividne brzine gasa, utiče na povećanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM, i to za protok tečne faze $L=180$ l/h, $k_{La} \propto u_G^{0,81}$, a za protok tečne faze $L=360$ l/h, $k_{La} \propto u_G^{0,79}$. Za sistem ozon-voda u barbotажnoj koloni je pokazano da zapreminski koeficijent prenosa mase ozona u vodi raste sa porastom prividne brzine gasa na

eksponent čija se vrednost kreće od 0,54 do 1,02 (Bin i Roustan, 2000). Dobijeni eksponenti u ovom radu se nalaze u navedenom opsegu.

Stanković (1983) je takođe konstatovao na osnovu svojih eksperimentalnih vrednosti u barbotажnoj koloni da je zavisnost zapreminskog fizičkog koeficijenta prenosa mase ozona od prividne brzine gasne faze prava linija u log-log koordinatnom sistemu, i da se ova zavisnost može korelisati kao $k_L a \propto u_G^{0,72}$. Dobijena korelacija slaže se sa eksperimentalnim rezultatima Deckwer-a i sar. (1974).

Na slici 4.4. prikazane su, radi poređenja, eksperimentane vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona pri protocima tečnosti od 180l/h ($u_L=1$ cm/s) i 360 l/h ($u_L=2$ cm/s) i vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona ostvarene u suprotnostostrujnoj BK (Stanković, 1983).



Slika 4.4. Poređenje eksperimentalnih i literaturnih podataka zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona u BK i BKDM

Rezultati pokazuju da povećanje prividne brzine gasa, utiče na povećanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM, na sličan način kao i kod klasičnih barbotажnih kolona.

Dobijene vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa u mirnoj zoni BKDM, pri protocima tečnosti oko L_C se neznatno razlikuju od vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa u klasičnoj istostrujnoj barbotажnoj koloni sa fritom (Stanković, 1983), što

znači da se dvofluidna mlaznica može koristiti kao raspodeljivač gasa umesto frite. Ovo je posebno značajno kod tretmana otpadnih voda ozonom, jer je korišćenjem dvofluidne mlaznice isključena mogućnost začepljivanja suspendovanim česticama, što se može desiti korišćenjem frite.

Konstatovano je da je zapreminski koeficijent prenosa mase ozona u mirnoj zoni BKDM proporcionalan promeni prividne brzine gasa na eksponent 0,79 - 0,81. U radu Pejanovića (1992) taj eksponent je iznosio 0,7. Isti eksponent Pejanović je dobio i kod BK, do brzine gasa od oko 1 cm/s (pri $L=1000$ l/h), a da iznad ove brzine eksponent počinje da opada. Ovo se može pripisati smanjenju međufazne površine kontakta usled koalescencije mehurova pri većim protocima gasa. Deckwer i sar. (1974) su našli da se u BK, zapreminski koeficijent prenosa mase pri apsorpciji kiseonika iz vazduha u pijaćoj vodi, pri istostrujnom proticanju faza, menja proporcionalno promeni prividne brzine gasa na eksponent 0,8, do prividnih brzina gasa od 5 cm/s.

Ogawa i sar. (1983) su dali i izraz za određivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni u BKDM:

$$k_L \cdot a = 0,329 \cdot u_G^{0,75} \cdot Fr^{0,55} \quad (4.7)$$

U tabeli 4.4. date su vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM iz ovog rada, u BK Stankovića (1983) i u mirnoj zoni BKDM Ogawa i sar. (1983), pri istoj prividnoj brzini gasa i istom Frudovom broju.

Tabela 4.4. Uporedna analiza eksperimentalnih vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM (iz ovog rada, Stanković (1983)) i izračunate vrednosti (Ogawa i sar. (1983))

u_G , m/s	0,0066
Fr	50,45
k_{La} , 1/s	0,0076
k_{La} (Stanković, 1983), 1/s	0,0072
k_{La} (Ogawa i sar., 1983), 1/s	0,06604

Iz tabele 4.4. može se videti da su vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Ogawe i sar. (1983) oko osam puta veće od vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM u ovom radu i radu Stankovića (1983), pri istim operativnim uslovima.

Vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Pejanovića (1992) nisu navedene u tabeli 4.4. jer nisu eksperimentalno određene za vrednosti prividne brzine gasa i Frudovog broja koje su korišćene radi uporedne analize. Za prividnu brzinu gasa od $u_G=0,0120$ m/s i $Fr=62,23$, vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Pejanovića (1992) iznosi 0,0167 1/s. Na osnovu ove vrednosti može se pretpostaviti da će vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Pejanovića (1992), za sistem kiseonik-voda, biti oko dva puta veće od vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM iz ovog rada, za sistem ozon-voda, a četiri puta manje od vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Ogawe i sar. (1983), za sistem kiseonik iz vazduha-vodeni rastvor natrijum sulfita, pri istim operativnim uslovima.

Radi uporedne analize i objašnjenja zašto su dobijene manje vrednosti zapreminskih koeficijenata prenosa mase u mirnoj zoni i BKDM u ovom radu u odnosu na vrednosti zapreminskih koeficijenata prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Pejanovića (1992) i Ogawe i sar. (1983), preuzete su vrednosti sadržaja gasa u disperziji u mirnoj zoni BKDM Pejanovića (1992), a vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura dobijene su u preliminarnim eksperimentalnim ispitivanjima izvršenim u istoj koloni sa vazduhom kao nosećim gasom. Pejanović je vršio eksperimente u BKDM sa istim geometrijskim i operativnim karakteristikama. Pretpostavljeno je da vazduh i kiseonik imaju iste vrednosti sadržaja gasa u disperziji i vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura i da priroda gasa ne utiče na sadržaj gasa u disperziji i Sauterov srednji prečnik mehura, jer su u pitanju gasovi sličnih osobina.

Uticao je sadržaj gasa u disperziji, Sauterovog srednjeg prečnika mehura, specifične međufazne površine kontakta i koeficijenta prenosa mase na dobijene manje vrednosti zapreminskih koeficijenata prenosa mase u mirnoj zoni BKDM u ovom radu u

odnosu na vrednosti zapreminskih koeficijenata prenosa mase u mirnoj zoni BKDM iz literature biće prikazan u narednim poglavljima.

4.1.2.1. Sauterov srednji prečnik mehura i sadržaj gasa u disperziji

Vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura dobijene su u preliminarnim eksperimentalnim ispitivanjima izvršenim u istoj koloni sa vazduhom kao nosećim gasom, fotografisanjem disperzije gas-tečnost kroz providne zidove kolone, pri različitim hidrodinamičkim uslovima, što je objašnjeno u odeljku 3.2.4.

Sauterov srednji prečnik mehura određen je samo u mirnoj zoni BKDM, jer analiza fotografija disperzije u turbulentnoj zoni kolone nije moguća, zbog intenzivnog mešanja i cirkulacije tečnosti. Može se, međutim, pretpostaviti da se vrednost Sauterovog srednjeg prečnika mehura u turbulentnoj zoni kolone, ne razlikuje značajno od onih ostvarenih u mirnoj zoni, jer je upravo turbulentna zona mesto gde se formiraju mehurovi koji prelaze u mirnu zonu.

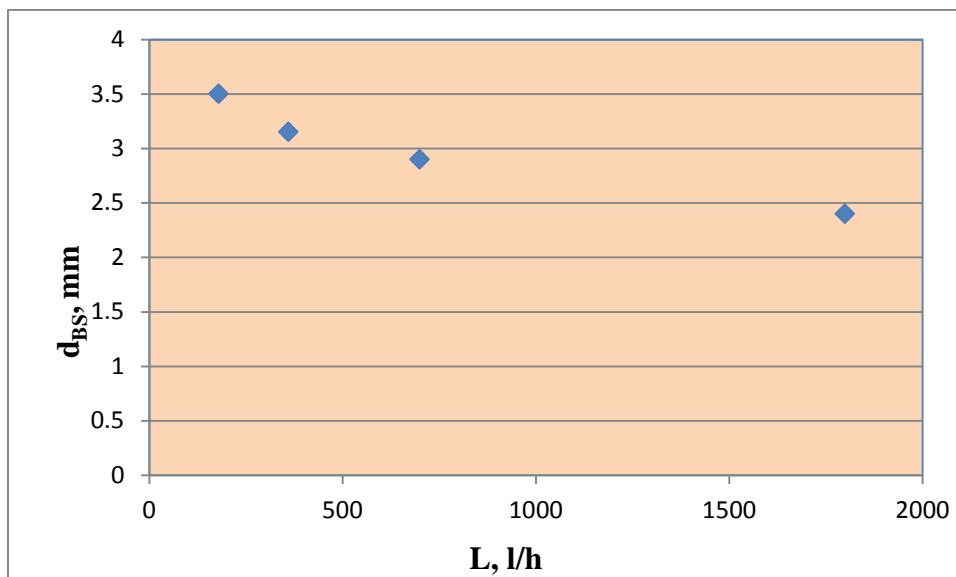
Pejanović (1992) je zaključio da Sauterov srednji prečnik mehura ne zavisi od prečnika otvora dovodne cevi za gas, u uslovima intezivne cirkulacije tečnosti u turbulentnoj zoni kolone ($L > L_{C2}$), i da je njegova promena u granicama eksperimentalne greške. Shodno ovom zaključku, eksperimentalne vrednosti su dobijene pri ispitivanju koja su obavljena samo sa dovodnom cevi za gas prečnika 4mm.

Sauterov srednji prečnik mehura u mirnoj zoni kolone opada kontinualno pri porastu protoka tečnosti što je pokazano u tabeli 4.5. i slici 4.5.

Tabela 4.5. Sauterov srednji prečnik mehura u funkciji protoka tečnosti,

pri protoku gasa od 120 l/h

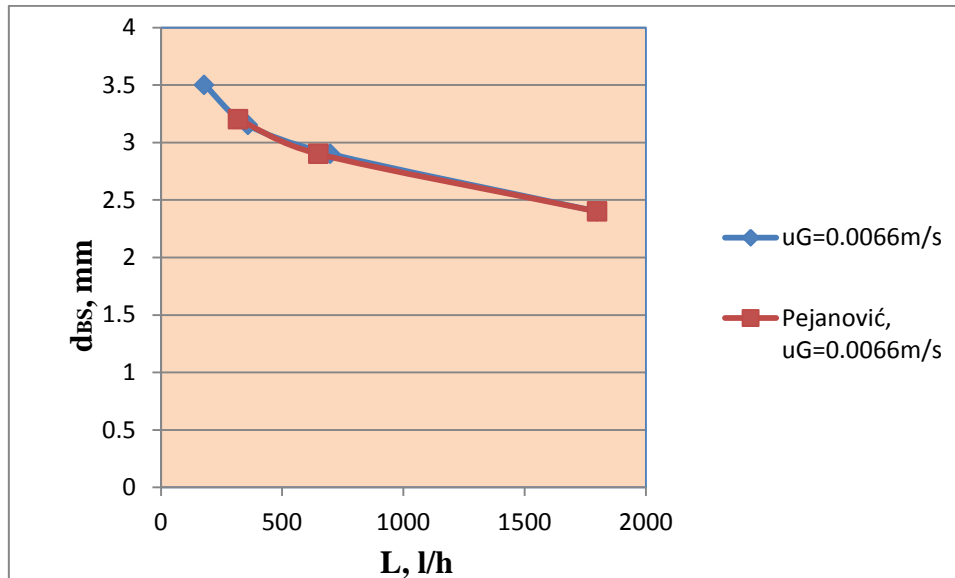
<i>L, l/h</i>	<i>d_{BS}, mm</i>
180	3,50
360	3,15
700	2,90
1800	2,40



Slika 4.5. Zavisnost Sauterovog srednjeg prečnika mehura u funkciji protoka tečnosti, pri protoku gasa od 120 l/h

Na osnovu tabele 4.5. i slike 4.5., može se zaključiti da porast protoka tečnosti izaziva povećanje brzine tečnosti u otvoru grla dvofluidne mlaznice, čime se intenzivira turbulencija i prekidanje mehurova gasa u turbulentnoj zoni kolone, pa je smanjenje Sauterovog prečnika mehura logično.

Na slici 4.6. prikazane su, pored eksperimentanih vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura i eksperimentalne vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura dobijene u mirnoj zoni BKDM Pejanovića (1992), u funkciji protoka tečnosti, pri protoku gasa od 120 l/h ($u_G=0,0066$ m/s).



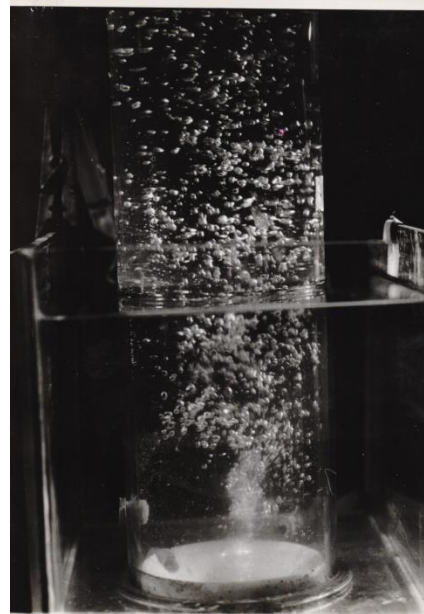
Slika 4.6. Uporedna analiza eksperimentalnih vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura u ovom radu i radu Pejanovića (1992) u funkciji protoka tečnosti i pri protoku gasa od 120 l/h ($u_G=0,0066$ m/s)

Može se zaključiti da se u mirnoj zoni BKDM ostvaruju približno iste vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehurova, kao u mirnoj zoni BKDM Pejanovića (1992) pri istoj brzini gasa. Stanković (1983) je međutim pokazao da Sauterov srednji prečnik mehurova u barbotажnoj koloni ne zavisi od protoka tečne faze.

Na slici 4.7. prikazane su fotografije barbotажne kolone napravljene u sistemu sa istom dvofluidnom mlaznicom korišćenom u ovom radu. Fotografije daju vizuelni prikazan promene u veličini i broju mehurova, sa promenom protoka tečne i gasne faze.



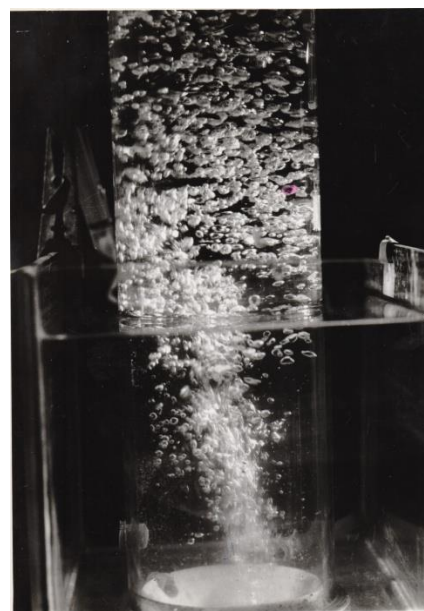
a)



b)



c)



d)

Slika 4.7. Fotografije sistema kiseonik – voda u BKDM pri sledećim operativnim uslovima: a) $L=180$ l/h, $G=50$ l/h; b) $L=300$ l/h, $G=50$ l/h; c) $L=180$ l/h, $G=100$ l/h; d) $L=300$ l/h, $G=100$ l/h.

Porast protoka tečnosti izaziva prekidanje mehurova pa je smanjenje Sauterovog srednjeg prečnika mehura logično. S druge strane, porast protoka gasa utiče na povećanje broja mehurova, ali i na povećanje Sauterovog srednjeg prečnika mehura.

Ogawa i sar. (1983) su dali izraz za određivanje Sauterovog srednjeg prečnika mehura u koloni sa dvofluidnom mlaznicom:

$$d_{BS} = 1,213 \cdot 10^{-2} \cdot u_G^{0,2} \cdot Fr^{-0,375} \quad (4.8)$$

koji važi za opseg prividnih brzina gasa od 0,47 do 5,66 cm/s i Frudovog broja iznad kritičnog, a ispod 413,56, i koji ukazuju na proporcionalnost $d_{BS} \propto u_G^{0,2}$, što se slaže sa zaključcima Stankovića (1983). Izraz (4.8) predviđa porast Sauterovog srednjeg prečnika mehura sa porastom protoka gasa i smanjenjem brzine tečnosti u otvoru grla dvofluidne mlaznice.

U tabeli 4.6. date su eksperimentalne vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura iz ovog rada, rada Stankovića (1983) i vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura dobijene iz izraza (4.8), pri istoj brzini gasa i istom Frudovom broju.

Tabela 4.6. Uporedna analiza eksperimentalnih vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura (iz ovog rada, Stanković (1983)) i izračunate vrednosti (Ogawa i sar. (1983))

u_G, m/s	0,0066
Fr	50,43
d_{BS}, mm	3,15
d_{BS} (Stanković, 1983), mm	3,00
d_{BS} (Ogawa, 1983), mm	1,02

Vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura dobijene iz izraza (4.8) su oko tri puta manje od vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura korišćenog u ovom radu i radu Stankovića (1983), što se može videti iz tabele 4.6. Ogawa i sar. (1983) su dobili niže vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura zbog efekta soli, jer su Ogawa i sar. (1983) ispitivali katalitičku oksidaciju vodenog rastvora natrijum sulfita.

Na osnovu ovog zaključka, može se konstatovati da veće vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura utiču na dobijene manje vrednosti zapreminskih koeficijenata prenosa mase u mirnoj zoni BKDM u ovom radu i radu Stankovića (1983) u odnosu na

vrednosti zapreminskih koeficijenata prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Ogawe i sar. (1983).

Vrednost Sauterovog srednjeg prečnika mehura od 3,15 mm se nalazi u opsegu prečnika mehura od 2-5 mm, koji imaju konstantnu brzinu dizanja mehurova od 26 cm/s (slika 2.18), dok se vrednost Sauterovog srednjeg prečnika mehura od 1,02 mm ne nalazi u okviru ovog opsega, što ima za posledicu postizanje nešto manjih brzina dizanja mehurova. To je najverovatnije razlog što su dobijene nešto manje vrednosti sadržaja gasa u disperziji kod Ogawe i sar. (1983) u odnosu na vrednosti sadržaja gasa u disperziji korišćene u ovom radu.

Radi dalje diskusije i analize, preuzeti su podaci sadržaja gasa u disperziji u mirnoj zoni kolone sa dvofluidnom mlaznicom iz doktorske disertacije Pejanovića (1992), pri protoku gasa od 120 l/h, različitim protocima tečnosti i pri nepromenjenim geometrijskim parametrima sistema, koji se poklapaju sa geometrijskim parametrima sistema u tabeli 3.1.

Sadržaj gasa u disperziji u turbulentnoj zoni kolone sa dvofluidnom mlaznicom nije analiziran iz razloga što je turbulentna zona posmatrana kao mesto gde se formiraju mehurovi koji prelaze u mirnu zonu. Nije teško zaključiti da sadržaj gasa u disperziji, u turbulentnoj zoni kolone raste sa porastom protoka tečnosti, što je posledica intenziviranja turbulencije i cirkulacije tečnosti, te stoga i povećanja vremena boravka mehurova gasa u ovoj zoni.

Pejanović (1992) je na osnovu svojih eksperimentalnih rezultata konstatovao je da oblik krivih zavisnosti, odnosno funkcionalno ponašanje sadržaja gasa u disperziji i u turbulentnoj i u mirnoj zoni kolone, pri promeni protoka tečnosti i protoka, odnosno prividne brzine gasa, isto, bez obzira na geometrijske parametre sistema. Zbog toga će u okviru ovog rada biti prikazani samo karakteristični eksperimentalni podaci pri nepromenjenim geometrijskim parametrima sistema.

Sadržaj gasa u disperziji u mirnoj zoni BKDM određen je manometarskom metodom, koja se zasniva na postavljanju piezometarskih cevi na mernim mestima BKDM, a sadržaj gasa u disperziji u pojedinim segmentima kolone između mernih

mesta određen je preko razlike visine nivoa disperzije u koloni i visine nivoa vode u piezometarskim cevima (H_G) i rastojanja između dva merna mesta (H_z):

$$\varepsilon_G = \frac{H_G}{H_z} \quad (4.9)$$

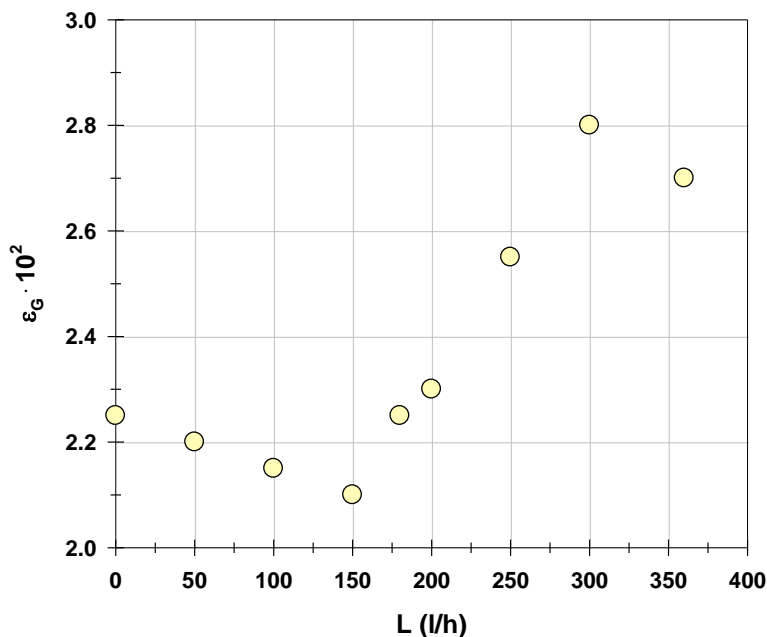
Sadržaj gasa u disperziji raste od dna do vrha kolone. S obzirom na to da je smanjenje mehurova u koloni usled apsorpcije ozona zanemarljivo malo, porast sadržaja gasa sa visinom kolone može se objasniti dekompresijom mehurova usled smanjenja pritiska tečnosti, idući od dna ka vrhu kolone. Međutim, u cilju praktičnih izračunavanja mogu se sa dovoljnom pouzdanošću koristiti srednje vrednosti sadržaja gasa u koloni pri određenim protocima gasne i tečne faze.

U tabeli 4.7. prikazane su, u procentima, korišćene vrednosti sadržaja gasa u mirnoj zoni kolone, u funkciji protoka tečnosti i pri protoku gasa od 120 l/h.

Tabela 4.7. Sadržaj gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone, u funkciji protoka tečnosti i pri protoku gasa od 120 l/h

<i>L, l/h</i>	<i>ε_G, %</i>
0	2,29
50	2,20
100	2,16
150	2,10
200	2,33
250	2,58
300	2,80
350	2,70
400	2,60

U mirnoj zoni BKDM sadržaj gasa u disperziji se menja sa promenom protoka tečne faze, kao što je pokazano na slici 4.8.



Slika 4.8. Sadržaj gasa u disperziji u funkciji protoka tečnosti, pri protoku gasa od 120 l/h

Sa slike 4.8. se može zaključiti da pri malim protocima tečnosti (<150 l/h) dolazi do smanjenja sadržaja gasa u disperziji, jer povećanje istostrujnog toka tečnosti u BKDM dovodi do porasta brzine kojom mehurovi napuštaju kolonu, a značajnijeg prekidanja gasnih mehurova još uvek nema. Dalje povećanje protoka tečnosti izaziva intenzivnu turbulenciju u turbulentnoj zoni kolone, koja utiče na prekidanje mehurova i smanjenje njihovog prečnika u mirnoj zoni kolone, smanjenje brzine dizanja mehurova, pa stoga i porast sadržaja gasa u disperziji. Po dostizanju kritičnog protoka tečnosti od 300 l/h ($u_L = 1,658$ cm/s) svi mehurovi prečnika većeg od 5 mm su prekinuti, ne menja im se više brzina dizanja, pa sadržaj gasa u disperziji počinje da opada sa porastom protoka tečnosti zbog porasta brzine tečnosti.

Oblik krive prikazan na slici 4.8. u potpunosti se poklapa sa krivom prikazanom na slici 2.18., a promena sadržaja gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone, sa promenom protoka tečnosti već je diskutovana u odeljku 2.6.2.

Otake i sar. (1982) i Ogawa i sar. (1983) su predložili i izraze za određivanje sadržaja gasa u disperziji, u mirnoj zoni BKDM.

Otake i sar. (1982) su svoje rezultate korelisali izrazom:

$$\frac{\varepsilon_{GM}}{\varepsilon_{GM}^o} = \begin{cases} 1, 0 \leq Fr \leq Fr_{C1} \\ 6,3 \cdot 10^{-2} \left(\frac{d_N}{d_L} \right)^{-0.5} \cdot w_e, Fr_{C1} \leq Fr \leq Fr_{C2} \\ 1,5, Fr_{C2} \leq Fr \leq 800 \end{cases} \quad (4.10)$$

$$\varepsilon_{GM}^o = 0,48 \cdot u_G^*, \text{ za } 1 < d_L < 2,8 \quad (4.11)$$

$$Fr = u_{LO}^2 / (g \cdot d_L) \quad (4.12)$$

$$u_G^* = \frac{u_G}{(\Delta\rho \cdot g \cdot \sigma_L / \rho_L^2)^2} \quad (4.13)$$

$$w_e = \Delta\rho \cdot u_{LO}^2 \cdot d_L / \sigma_L \quad (4.14)$$

pri čemu Fr_{C1} odgovara protoku L_{C1} , a Fr_{C2} protoku L_{C2} .

Ogawa i saradnici (1983) su predložili izraz za određivanje sadržaja gasa u disperziji u mirnoj zoni kolone BKDM pri katalitičkoj oksidaciji natrijum sulfitnog rastvora sa vazduhom:

$$\varepsilon_G = 0,543 \cdot u_G^{0,78} \cdot Fr^{0,3} \quad (4.15)$$

koji važi za opseg prividnih brzina gasa od 0,47 do 5,66 cm/s i Frudovog broja iznad kritičnog, a ispod 413,56. Na osnovu svojih eksperimentalnih rezultata Pejanović (1992) ukazuje na proporcionalnost $\varepsilon_G \propto u_G^{0,9}$. Izraz (4.10), naime predviđa direktnu proporcionalnost $\varepsilon_G \propto u_G$, dok izraz (4.15), ukazuje na proporcionalnost $\varepsilon_G \propto u_G^{0,78}$. Stanković (1983) je međutim zaključio da je ε_G direktno proporcionalan protoku gasne faze tj., u_G . Kakva će biti stvarna vrednost eksponenta uz u_G , prema prethodnom razmatranju, zavisi od režima proticanja gasa i prečnika dovodne cevi za gas. Pri protočnim uslovima, porast protoka gasa izaziva, ne samo porast prividne brzine gasa, već i porast brzine tečnosti u otvoru grla dvofluidne mlaznice, koja sa svoje strane, takođe izaziva porast sadržaja gasa u disperziji u mirnoj zoni kolone.

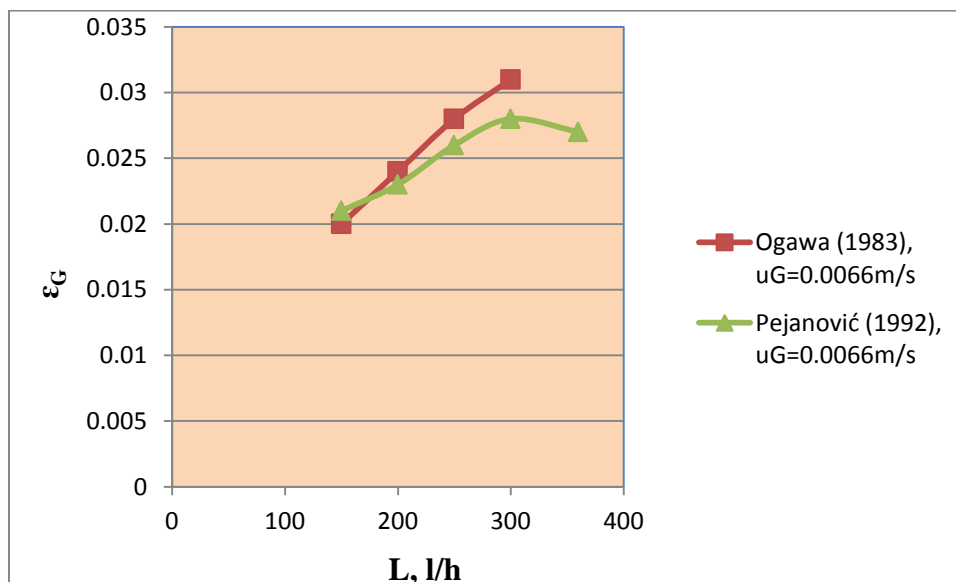
Radi uporedne analize eksperimentalnih vrednosti sadržaja gasa u disperziji korišćenih u ovom radu sa vrednostima Ogawa i sar. (1983) jednačina (4.15) je prevedena u oblik:

$$\varepsilon_G = 435,98 \cdot u_G^{0,78} \cdot L^{0,6} \quad (4.16)$$

Eksperimentalne vrednosti sadržaja gasa u disperziji korišćene u ovom radu u funkciji protoka tečnosti i pri prividnoj brzini gasa od $u_G = 0,0066$ m/s su prikazane u tabeli 4.8. i slici 4.9. zajedno sa izračunatim vrednostima sadržaja gasa u disperziji Ogawa i sar. (1983).

Tabela 4.8. Sadržaja gasa u disperziji u funkciji protoka tečnosti i pri prividnoj brzini gasa od $u_G = 0,0066$ m/s (Pejanović, 1992; Ogawa i sar., 1983)

L , l/h	$L \cdot 10^5$, m ³ /s	ε_G , Pejanović (1992)	ε_G , Ogawa i sar.(1983)
150	4,17	0,021	0,020
200	5,55	0,023	0,024
250	6,94	0,026	0,028
300	8,33	0,028	0,031
360	10,00	0,027	0,034



Slika 4.9. Sadržaja gasa u disperziji u funkciji protoka tečnosti i pri prividnoj brzini gasa od $u_G = 0,0066$ m/s (Pejanović, 1992; Ogawa i sar., 1983)

Može se zaključiti da se u mirnoj zoni BKDM ostvaruju nešto malo manje vrednosti sadržaja gasa u disperziji korišćene u ovom radu, nego u mirnoj zoni BKDM Ogawe i sar. (1983), pri istoj brzini gasa, iako su oni ispitivali apsorpciju kiseonika u vodenim rastvorima, iz razloga koji je objašnjen u prethodnom poglavlju a odnosi se na dobijenu nižu vrednost srednjeg Sauterovog prečnika mehura Ogawe i sar. (1983) od 1,02 mm, koji ima nešto manju brzinu dizanja mehura, pa samim tim i nešto veću vrednost sadržaja gasa u disperziji.

Na osnovu ovoga može se zaključiti da sadržaj gasa u disperziji ne utiče značajno na dobijene manje vrednosti zapreminskih koeficijenata prenosa mase u mirnoj zoni BKDM u ovom radu u odnosu na vrednosti zapreminskih koeficijenata prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Ogawe i sar. (1983).

Stanković (1983), koji je ispitivao ozonizaciju i aeraciju pri prečišćavanju voda, takođe je zaključio da sadržaj gasa u disperziji u protivstrujnoj barbotажnoj koloni raste sa povećanjem protoka tečnosti i da je zavisnost blago eksponencijalna.

4.1.2.2. Specifična međufazna površina kontakta

Specifična međufazna površina kontakta u mirnoj zoni kolone sa dvofluidnom mlaznicom, određena je po izrazu (2.40), na osnovu korišćenih vrednosti sadržaj gasa u disperziji u ovom radu, u mirnoj zoni BKDM i eksperimentalnih vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura, u mirnoj zoni BKDM, datih u odeljku 4.1.2.1.

Sve do dostizanja kritičnog protoka tečnosti u sistemu dolazi do vrlo značajnog povećanja specifične međufazne površine kontakta, kao posledice stalnog povećanja sadržaja gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone (tabela 4.7., slika 4.8.) i istovremeno stalnog smanjenja Sauterovog srednjeg prečnika mehura (tabela 4.5., slika 4.5.).

U tabeli 4.9. prikazane su izračunate vrednosti specifične međufazne površine kontakta u mirnoj zoni BKDM.

Tabela 4.9. Specifična površina kontakta u funkciji protoka tečnosti, pri protoku gasa od 120 l/h

L, l/h	a, 1/cm
180	0,386
360	0,514

Specifična međufazna površina kontakta u mirnoj zoni BKDM, pri porastu protoka tečnosti do L_{C1} , blago raste jer dolazi do malog smanjenja sadržaja gasa, a takođe i nešto bržeg smanjenja Sauterovog srednjeg prečnika mehura usled njihovog prekidanja i sitnjenja. Vrednosti protoka tečnosti L_{C1} i L_{C2} su navedene u poglavlju 2.5.4 U intervalu protoka tečnosti od L_{C1} do L_{C2} , specifična međufazna površina vrlo brzo raste sa povećanjem protoka tečnosti. Tada naime, istovremeno brzo raste sadržaj gasa u mirnoj zoni kolone i opada Sauterov srednji prečnik mehura, usled intenzivne turbulencije u turbulentnoj zoni kolone, koja izaziva prekidanje mehurova.

U tabeli 4.10. prikazane su izračunate vrednosti specifične međufazne površine kontakta u mirnoj zoni BKDM, određene po izrazu (2.40), pri protocima tečnosti iznad L_{C2} i pri protoku gasa od 120 l/h.

Tabela 4.10. Specifična međufazna površina kontakta u mirnoj zoni kolone, pri protocima tečnosti iznad L_{C2} i pri protoku gasa od 120 l/h

L, l/h	300	700	1800
u_L, cm/s	1,658	3,870	10
ε_G	0,0236	0,0220	0,0183
d_{BS}, mm	3,10	2,90	2,40
a, 1/cm	0,456	0,455	0,457

Iznad kritičnog protoka tečnosti L_{C2} , specifična međufazna površina kontakta u mirnoj zoni kolone ostaje približno konstantna pri povećanju protoka tečnosti jer je smanjenje sadržaja gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone, sa porastom protoka tečnosti iznad L_{C2} , u potpunosti kompenzovano smanjenjem Sauterovog srednjeg prečnika

mehura, što se može videti iz tabele 4.10. Porast protoka tečnosti iznad L_{C2} izaziva značajan pad pritiska na mlaznici, pa je i potrebna snaga za obnavljanje procesa.

Soufi (1982) je međutim, primetio u svom radu neznatan porast specifične površine kontakta sa povećanjem protoka tečnosti iznad L_{C2} .

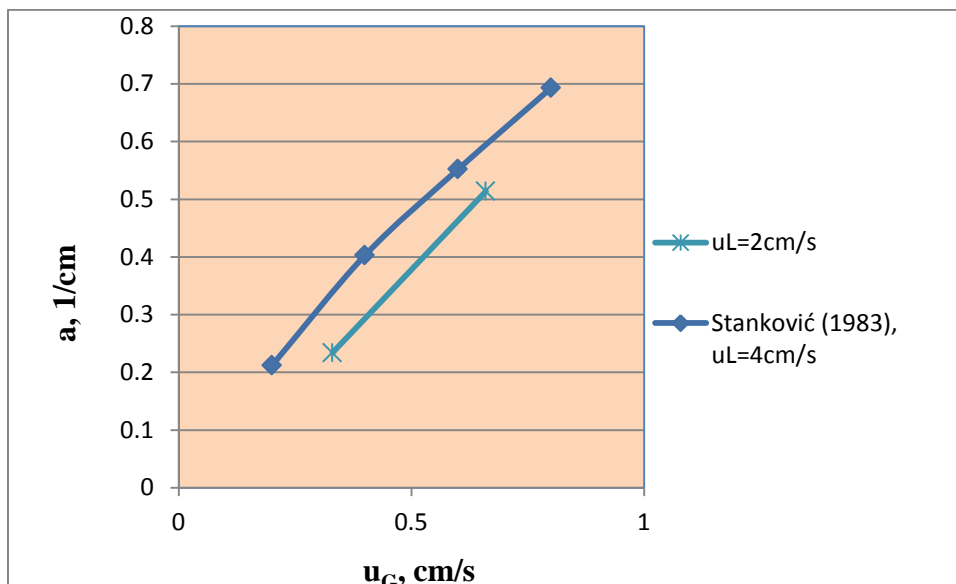
U svom radu Stanković (1983) je konstatovao da je promena specifične površine kontakta sa promenom protoka tečne faze posledica samo promene sadržaja gasa u disperziji.

Specifična međufazna površina kontakta u mirnoj zoni BKDM, određena je za dva protoka gasa, pri protoku tečnosti od 360 l/h. Podaci su dati u tabeli 4.11.

Tabela 4.11. Specifična međufazna površina kontakta u mirnoj zoni kolone, pri protoku tečnosti od 360 l/h

G, l/h	60	120
u_G, cm/s	0,33	0,66
d_{BS}, mm	3,00	3,15
ε_G	0,0117	0,0270
a, 1/cm	0,234	0,514

Na osnovu eksperimentalnih podataka datih u tabeli 4.11., može se uočiti da specifična međufazna površina kontakta raste sa porastom prividne brzine gasa i da je ta zavisnost predstavljena sledećom proporcionalnošću, $a \propto u_G^{0,9}$. Stanković (1983) je takođe zabeležio nešto nižu vrednost eksponenta, $a \propto u_G^{0,8}$, što se može videti na slici 4.10.



Slika 4.10. Uporedna analiza izračunatih vrednosti specifične međufazne površine kontakta u ovom radu i radu Stankovića (1983) u funkciji prividne brzine gasa

Ogawa i saradnici (1983) su dali i izraz za određivanje specifične međufazne površine kontakta u mirnoj zoni kolone sa dvofluidnom mlaznicom:

$$a = 0,249 \cdot u_G^{0,6} \cdot Fr^{0,65} \quad (4.17)$$

S obzirom da povećanje protoka gasa izaziva i povećanje brzine tečnosti u otvoru grla dvofluidne mlaznice, pa prema tome i vrednost Frudovog broja, stvarna promena specifične međufazne površine kontakta u mirnoj zoni kolone, sa porastom protoka gasa, odnosno u_G , je brža nego što eksplicitno kaže izraz (4.17).

Izraz (4.17) međutim predviđa i porast specifične površine kontakta sa porastom brzine tečnosti u otvoru grla dvofluidne mlaznice, koja može biti posledica samo povećanja protoka tečnosti. U tom smislu, shodno eksperimentalnim zapažanjima Pejanovića (1992), ovo ne može važiti za opseg protoka tečnosti iznad kritičnog L_{C2} .

U tabeli 4.12. date su izračunate vrednosti specifične međufazne površine kontakta iz ovog rada, rada Stankovića (1983) i dobijene iz izraza (4.17), pri istoj brzini gasa (0,0066 m/s) i istom Frudovom broju (50,43).

Tabela 4.12. Uporedna analiza izračunatih vrednosti specifične međufazne površine kontakta (iz ovog rada, Stanković (1983), Ogawa i sar. (1983))

u_G, m/s	0,0066
Fr	50,43
a, 1/cm	0,514
a (Stanković, 1983), 1/cm	0,490
a (Ogawa, 1983), 1/cm	2,031

Vrednosti specifične međufazne površine kontakta dobijene iz izraza (4.17) su oko četiri puta veće od vrednosti specifične površine kontakta korišćene u ovom radu i radu Stankovića (1983).

Četiri puta veće vrednosti specifične površine kontakta Ogawe i sar. (1983) su posledica dobijenih tri puta manjih vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura i malo viših vrednosti sadržaja gasa u disperziji u odnosu na iste veličine korišćene u ovom radu i radu Stankovića (1983). Može se zaključiti da promena specifične površine kontakta potiče samo od promene Sauterovog srednjeg prečnika mehura, jer je sadržaj gasa u disperziji praktično nepromenjen.

Vrednosti specifične međufazne površine kontakta u turbulentnoj zoni BKDM, nisu mogle biti određene, usled nedostatka podataka za Sauterov srednji prečnik mehura u ovoj zoni. Očigledno je, međutim, da ova površina stalno raste i sa povećanjem protoka tečnosti i sa povećanjem protoka gasa. Povećanje protoka tečnosti dovodi do stalnog povećanja sadržaja gasa u disperziji, u turbulentnoj zoni kolone, a takođe i do stalnog smanjenja Sauterovog srednjeg prečnika mehura, što za posledicu ima i stalni porast specifične međufazne površine kontakta u turbulentnoj zoni kolone, sa porastom protoka tečnosti.

4.1.2.3. Koeficijent prenosa mase za fizičku apsorpciju ozona u vodi u mirnoj zoni BKDM

Koeficijent prenosa mase u tečnoj fazi za fizičku apsorpciju ozona u vodi, određuje se iz izraza:

$$k_L = \frac{k_L a}{a} \quad (4.18)$$

Koeficijent prenosa mase za fizičku apsorpciju ozona u vodi u mirnoj zoni BKDM, određen je za dva protoka tečnosti, pri protoku gasa od 120 l/h. Podaci su dati u tabeli 4.13.

Tabela 4.13. Koeficijent prenosa mase u mirnoj zoni BKDM, pri protoku gasa od 120 l/h

L, l/h	180	360
a, 1/cm	0,386	0,514
$k_L a$, 1/s	0,00565	0,0076
k_L, cm/s	0,015	0,015

Pri promeni protoka tečnosti od 180 l/h do 360 l/h dolazi do značajnog porasta vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase, nezavisno od protoka gasa. Pri protoku gasa od 120 l/h, ovaj porast iznosi 1,35 puta. S druge strane, pri istoj promeni protoka tečnosti, prema podacima iz tabele 4.9, specifična međufazna površina poraste 1,33 puta, što znači da pri porastu protoka tečnosti promena $k_L a$ potiče samo od promene specifična međufazne površine, a da koeficijent prenosa mase ostaje praktično nepromenjen i iznosi $1,5 \cdot 10^{-2}$ cm/s.

Koeficijent prenosa mase za fizičku apsorpciju ozona u vodi u mirnoj zoni BKDM, određen je za dva protoka gasa, pri protoku tečnosti od 360 l/h koji je veći od kritičnog protoka L_{C2} . Podaci su dati u tabeli 4.14.

Tabela 4.14. Koeficijent prenosa mase u mirnoj zoni BKDM, pri protoku tečnosti od 360 l/h

G, l/h	60	120
u_G, cm/s	0,33	0,66
$k_L a$, 1/s	0,0044	0,0076
d_{BS}, mm	3,00	3,15
ε_G	0,0117	0,0270
a, 1/cm	0,234	0,514
k_L, cm/s	0,0188	0,0148

Na osnovu eksperimentalnih podataka datih u tabeli 4.14., može se uočiti da se specifična međufazna površina kontakta menja približno proporcionalno promeni prividne brzine gasa, zapreminski koeficijent prenosa mase proporcionalno promeni prividne brzine gasa na eksponent 0,7, odakle sledi da koeficijent prenosa mase opada sa porastom protoka gasa. Isto zapažanje Pejanović (1992), Stanković (1983) i Akita (1974) su zabeležili i kod barbotажne kolone sa fritom. Stanković (1983) je ovo zaključio i pri ozonizaciji i pri aeraciji voda. Prema Akiti (1974), koji je proučavao apsorpciju kiseonika u različitim tečnostima, koeficijent prenosa mase jako malo zavisi od sadržaja gasa u disperziji i u opsegu vrednosti sadržaja gasa u disperziji od 0,02 do 0,04 se kreće od 0,023 do 0,026 cm/s.

U literaturi su predložena dva izraza za određivanje koeficijenta prenosa mase k_L , po jednačinama (2.43) i (2.44) (Calderbank i Moo-Young, 1961). Za sistem ozonvoda ($D_A=1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) po jednačini (2.43) dobija se da je $k_L=0,00945 \text{ cm/s}$, a po jednačini (2.52), $k_L=0,037 \text{ cm/s}$. Mnogi autori su dobijali vrednosti k_L koje su između ove dve, kao i dobijene vrednosti u ovom radu. U svakom slučaju nije potrebno proizvoditi jako sitne mehurove jer to može uticati na smanjenje k_L .

Procenu vrednosti koeficijenta prenosa mase za ozon dali su Roustan i sar. (1996): za turbulentni režim k_L vrednosti se kreću u opsegu od $2,5 - 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$, dok su za laminarni režim vrednosti nešto niže i kreću se u opsegu od $1,9 - 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$.

Na osnovu izraza (4.7) i (4.17), koje su preporučili Ogawa i sar. (1983), sledi:

$$k_L \propto u_G^{0,15} \cdot Fr^{0,1} \propto u_G^{0,15} / u_{L0}^{0,2} \quad (4.19)$$

S obzirom da porast u_G izaziva i porast u_{L0} , na osnovu ovog izraza ne bi trebalo očekivati značajniju promenu koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni kolone, pri promeni protoka gasa.

U tabeli 4.15., radi uporedne analize, prikazane su izračunate vrednosti koeficijenata prenosa mase iz ovog rada, rada Ogawe i sar. (1983) i rada Pejanovića (1992).

Tabela 4.15. Uporedna analiza izračunatih vrednosti koeficijenata prenosa mase pri istoj prividnoj brzini gasa (0,0066 m/s) i istom Frudovom broju (50,45)

	Ovaj rad (O₃-voda)	Ogawa, 1983 (O₂-vodeni rastvor)	Stanković, 1983 (O₃-voda)
$k_L a$, 1/s	0,0076	0,06604	0,0072
a, 1/cm	0,514	2,031	0,490
k_L, cm/s	0,0148	0,0325	0,0147

Iz tabele 4.15. može se zaključiti da je koeficijent prenosa mase za ozon dva puta manji od koeficijenta prenosa mase za kiseonik.

Upoređenjem eksperimentalno određenih vrednosti fizičkog koeficijenta prenosa mase za kiseonik i ozon, Stanković (1983) je zaključio sledeću vezu:

$$k_L(O_2) / k_L(O_3) \approx 1,96 \quad (4.20)$$

koja se u potpunosti slaže sa prethodnim razmatranjima.

Za standardni opseg srednjeg prečnika mehura kiseonika od 1 do 8 mm, vrednosti koeficijenta prenosa mase su između $3 \cdot 10^{-4}$ i $4 \cdot 10^{-4}$ m/s (Heijnen and Van't Riet, 1984), što se poklapa sa vrednostima koeficijenta prenosa mase za kiseonik Ogawe i sar. (1983).

4.1.3. Sveobuhvatni pregled i zaključci uporedne analize

U tabeli 4.16., radi uporedne analize, prikazane su hidrodinamičke karakteristike (sadržaj gasa u disperziji, Sauterov srednji prečnik mehura, specifična međufazna površina kontakta) i karakteristike prenosa mase (zapreminski koeficijent prenosa mase i koeficijent prenosa mase) iz ovog rada, rada Ogawe i sar. (1983) i rada Stankovića (1983) pri istoj prividnoj brzini gasa ($u_G=0,66$ cm/s) i istom Frudovom broju ($Fr=50,43$), dok su hidrodinamičke karakteristike iz rada Pejanovića (1992) date za nešto nižu vrednost prividne brzine gasa ($u_G=0,552$ cm/s).

Tabela 4.16. Uporedna analiza hidrodinamičkih karakteristika i karakteristika prenosa mase sa karakteristikama iz literature

	Ovaj rad BKDM (O ₃ -voda) ($u_G=0,66$ cm/s, Fr=50,43) 15,5 - 17,5°C	Ogawa, 1983 BKDM (O ₂ - vodeni rastvor) ($u_G=0,66$ cm/s, Fr=50,43) 25°C	Stanković, 1983 BK (O ₃ -voda) ($u_G=0,66$ cm/s, Fr=50,43) 18°C	Pejanović, 1992 BKDM (O ₂ - voda) ($u_G=0,552$ cm/s, Fr=50,43)
$k_L a$, 1/s	0,0076	0,06604	0,0072	-
ε_G	0,0270	0,0346	0,0270	0,0230
d_{BS} , cm	0,315	0,102	0,330	0,300
a , 1/cm	0,514	2,031	0,490	0,461
k_L , cm/s	0,0148	0,0325	0,0147	-

Dobijene vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa u mirnoj zoni BKDM u ovom radu, za sistem ozon-voda, se neznatno razlikuju od vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa u klasičnoj istostrujnoj BK sa fritom Stankovića (1983), takođe za sistem ozon-voda.

Vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM u ovom radu, i radu Stankovića (1983), za sistem ozon-voda, su oko osam puta manje od

vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Ogawe i sar. (1983), za sistem kiseonik iz vazduha-vodeni rastvor natrijum sulfita, pri istim operativnim uslovima. Ova razlika, na osnovu prethodnih razmatranja, potiče od dobijenih četiri puta manjih vrednosti specifične međufazne površine kontakta i od dobijenih dva puta manjih vrednosti koeficijenta prenosa mase ozona u odnosu na koeficijent prenosa mase kiseonika.

Četiri puta veće vrednosti specifične površine kontakta Ogawe i sar. (1983) su posledica dobijenih tri puta manjih vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura i nešto viših vrednosti sadržaja gasa u disperziji u odnosu na iste veličine u ovom radu i radu Stankovića (1983). Može se zaključiti da promena specifične površine kontakta potiče samo od promene Sauterovog srednjeg prečnika mehura, jer je sadržaj gasa u disperziji praktično nepromenjen. Ogawa i sar. (1983) su dobili niže vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura u odnosu na vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura u ovom radu i radu Stankovića (1983), zbog efekta soli, jer su Ogawa i sar. (1983) ispitivali katalitičku oksidaciju vodenog rastvora natrijum sulfita.

Vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Pejanovića (1992) nisu navedene u tabeli 4.16. jer nisu eksperimentalno određene za vrednosti prividne brzine gasa i Frudovog broja koje su korišćene radi uporedne analize. U tabeli 4.16. su navedene samo hidrodinamičke karakteristike u radu Pejanovića (1992), koje se neznatno razlikuju od hidrodinamičkih karakteristika u ovom radu i radu Stankovića (1983), pa se može zaključiti da priroda gasa ne utiče na hidrodinamičke karakteristike, jer su u pitanju gasovi sličnih osobina. Na osnovu prethodne analize, može se pretpostaviti da će vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Pejanovića (1992), za sistem kiseonik-voda, biti oko dva puta veće od vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM iz ovog rada, za sistem ozon-voda, a četiri puta manje od vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM Ogawe i sar. (1983), za sistem kiseonik iz vazduha-vodeni rastvor natrijum sulfita. Na osnovu prethodnih razmatranja, dva puta veća vrednost poticala bi samo od dobijenih dva puta većih vrednosti koeficijent prenosa mase kiseonika u odnosu na vrednosti koeficijenta prenosa mase ozona, a četiri puta manja vrednost od dobijenih četiri puta većih vrednosti specifične međufazne površine kontakta Ogawe i sar. (1983).

4.2. Apsorpcija ozona praćena trenutnom hemijskom reakcijom u barbotажnoj koloni sa fritom

Ciljevi ovog dela rada su:

- a) da se odredi vrednost faktora uvećanja prenosa mase pri apsorpciji ozona u rastvor kalijum indigotrisulfonata,
- b) da se ispita uticaj difuzivnosti apsorbujućeg gasa i rastvorka iz tećne faze na faktor uvećanja,
- c) mogućnost primene kompjuterskog programa "Sigma Scan Pro 5" za praćenje odvijanja ove hemijske reakcije.

4.2.1. Zapreminski koeficijent prenosa mase ozona za ćistu fizićku apsorpciju

Zbog nestabilnosti ćvrstog sprašenog kalijum indigotrisulfonata pri izlaganju na vazduhu, eksperimenti su obavljени u šaržnoj barbotажnoj koloni sa rastvorenim kalijum indigotrisulfonatom iz vakumiranih ampula. U ovakvim kolonama obe faze su delimićno izmešane, ali se klipno protocanje u gasnoj fazi i idealno mešanje u tećnoj fazi moće prihvatiti kao razumna aproksimacija (Deckwer, 1992). Stoga je pretpostavljeno idealno mešanje u tećnosti. To je još potkrepljeno ćinjenicom da je zapremina tećnosti u koloni bila vrlo mala (0,26 l) i da nije primećeno razlićito obojenje duć visine tećnosti u koloni (20,7 cm), za vreme apsorpcije ozona u rastvoru kalijum indigotrisulfonata. Pri tim uslovima brzina apsorpcije ozona u ćistoj vodi opisana je izrazom (Bin, 2004):

$$\frac{dc_A}{d\tau} = k_L a (c_A^* - c_A) - k_d \cdot c_A^m \quad (4.21)$$

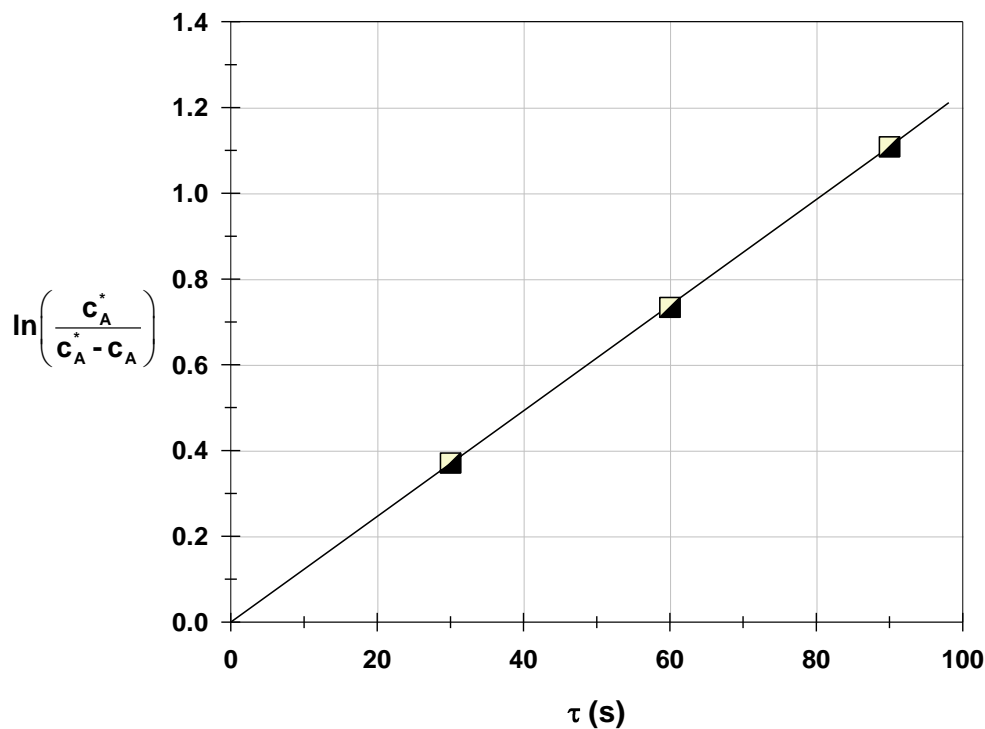
gde je c_A aktuelna koncentracija slobodnog ozona u vodi, $k_L a$ zapreminski koeficijent prenosa mase ozona, k_d konstanta brzine samorazgradnje ozona u vodi, m red reakcije samorazgradnje, a τ oznaćava vreme apsorpcije. Pod odrećenim uslovima datim u literaturi (Gottschalk i sar, 2000) brzina reakcije samorazgradnje ozona u vodi je zanemarljivo mala u porećenju sa brzinom apsorpcije i tada jednaćina (4.21) postaje:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = k_L a (c_A^* - c_A) \quad (4.22)$$

Zapreminski koeficijent prenosa mase za čistu fizičku apsorpciju, $k_L a$, se može dobiti iz jednačine (4.22), merenjem promene koncentracije ozona sa vremenom u čistoj vodi. Integracijom jednačine (4.22) dobija sledeći izraz:

$$\ln\left(\frac{c_A^*}{c_A^* - c_A}\right) = k_L a \cdot \tau \quad (4.23)$$

Ovaj oblik jednačine (4.23) je važeći samo ukoliko je c_A^* konstantno tokom eksperimenta. c_A^* dobijeno u eksperimentima se neznatno menja i sa vremenom i sa položajem u koloni, zbog promene koncentracije ozona u gasnim mehurovima, koja je posledica apsorpcije ozona. Dakle koncentracija ozona u izlaznom gasu je uvek manja od koncentracije u ulaznom gasu. Zbog toga je u obradi eksperimentalnih rezultata korišćena srednja vrednost koncentracije ozona u gasnim mehurovima prisutnim u disperziji, a ravnotežna koncentracija ozona u vodi je računata kao proizvod te srednje koncentracije ozona u gasnoj fazi i koeficijenta rastvorljivosti, s . Na taj način se $k_L a$ može dobiti kao nagib prave na dijagramu zavisnosti $\ln(c_A^*/(c_A^* - c_A))$ od τ . Ovaj dijagram je prikazan na slici 4.11., za slučaj kad su položaji preklopnika na generatoru ozona postavljeni na $R=0$ i $L=2$, koji obezbeđuju ravnotežnu koncentraciju ozona u tečnosti na ulazu kolonu c_{Ai}^* od 1 mgO₃/l. Sa slike 4.11. sledi da je $k_L a = 0,0128 \text{ s}^{-1}$.



Slika 4.11. Dijagram zavisnosti $\ln(c_A^*/(c_A^* - c_A))$ od τ

Zatim, k_{La} je određeno i pri položajima preklopnika $R=0$ i $L=4$, kada je $c_{Ai}=2$ mgO_3/l . Posle 30 s apsorpcije, koncentracija ozona u vodi je bila 0,62 mgO_3/l , što znači da je $k_{La}=0,0129$ s^{-1} . U ovom eksperimentu udeo brzine samorazgradnje ozona u jednačini (4.21) (koristeći $m=1$ i tipičnu vrednost k_d u destilovanoj vodi na 19°C (Bin, 2004)) u ukupnoj brzini apsorpcije ozona bio je manji od 3%, što potvrđuje pretpostavku da je brzina samorazgradnje ozona zanemarljivo mala u poređenju sa brzinom apsorpcije.

Vrednost $k_{La}=0,0128$ s^{-1} je korišćena za dalja izračunavanja faktora uvećanja. Ova vrednost se dobro slaže sa literaturnim podacima (Bin, 2004), mada su neki autori zabeležili nešto nižu vrednost (Stanković, 1988).

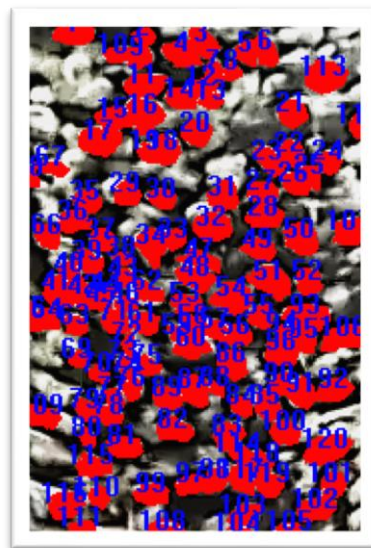
4.2.2. Sauterov srednji prečnik mehura

Sauterov srednji prečnik mehura određen je analizom fotografije (slika 4.12.) koja prikazuje sliku disperzije gas-tečnost, pri prividnoj brzini gasa od $u_G=0,0066$ m/s.



Slika 4.12. Fotografija disperzije gas-tečnost pri prividnoj brzini gasa od $u_G=0,0066$ m/s

Na odabranoj fotografiji disperzije gas-tečnost obrađeno je i analizirano 120 mehurova korišćenjem programskog paketa "Sigma Scan Pro 5", što je prikazano na slici 4.13.



Slika 4.13. Obrabljena fotografija disperzije gas-tečnost pri prividnoj brzini gasa od $u_G=0,0066$ m/s korišćenjem programskog paketa "Sigma Scan Pro 5"

U "Sigma Scan Pro 5" slika je kalibrisana, odnosno određena veličina površine mehurova, "feret diameter" mehurova, odnosno Sauterov srednji prečnik mehura. Dobijena je vrednost Sauterovog srednjeg prečnika mehura od 3,054 mm.

Ova vrednost Sauterovog srednjeg prečnika mehura od 3,054 mm u barbotажnoj koloni sa fritom, je nešto niža od vrednosti Sauterovog srednjeg prečnika mehura od 3,15 mm u barbotажnoj koloni sa dvofluidnom mlaznicom, pri istoj prividnoj brzini gasa od $u_G=0,0066$ m/s. To je jedan od razloga što su dobijene nešto više vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u barbotажnoj koloni sa fritom ($k_La=0,0128$ s⁻¹) u odnosu na dobijenu vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase u barbotажnoj koloni sa dvofluidnom mlaznicom ($k_La=0,0076$ s⁻¹). Ovoj razlici doprinele su i više vrednosti difuzivnosti ozona u vodi, jer je temperatura vode u barbotажnoj koloni sa fritom bila viša nego u barbotажnoj koloni sa dvofluidnom mlaznicom.

4.2.3. Faktor uvećanja

Brzina apsorpcije ozona praćene trenutnom hemijskom reakcijom sa kalijum indigotrisulfonatom može se opisati sledećim izrazom:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = E_i \cdot k_L a \cdot c_A^* \quad (4.24)$$

Merenjem promene koncentracije kalijum indigotrisulfonata sa vremenom, pod pretpostavkom da je brzina njegovog nestajanja jednaka brzini apsorpcije ozona, vrednost faktora uvećanja za trenutnu hemijsku reakciju može se odrediti iz jednačine (4.24).

Promena koncentracije komponente B sa vremenom može se aproksimirati pravim linijama (slike 4.16 i 4.17). Zapreminski koeficijent prenosa mase ozona u jednačini (4.24) ne zavisi od vremena. Ako se u ovoj jednačini koristi srednja vrednost ravnotežne koncentracije ozona u tečnosti (u ovom slučaju koncentracija ozona u gasnim mehurovima, pa i ravnotežna koncentracija ozona u tečnosti, zavisi samo od položaja u koloni, a ne i od vremena), tada i vrednost faktora uvećanja za apsorpciju

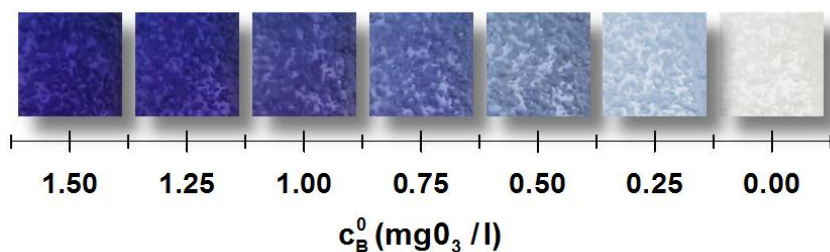
praćenu trenutnom hemijskom reakcijom mora biti konstantna i nezavisna od vremena. U tom slučaju se jednačina (4.24) može prevesti u oblik:

$$\frac{\Delta c_A}{\Delta \tau} = E_i \cdot k_L a \cdot c_A^* \quad (4.25)$$

Vrednosti faktora uvećanja za trenutnu hemijsku reakciju određuju se iz jednačine (4.25).

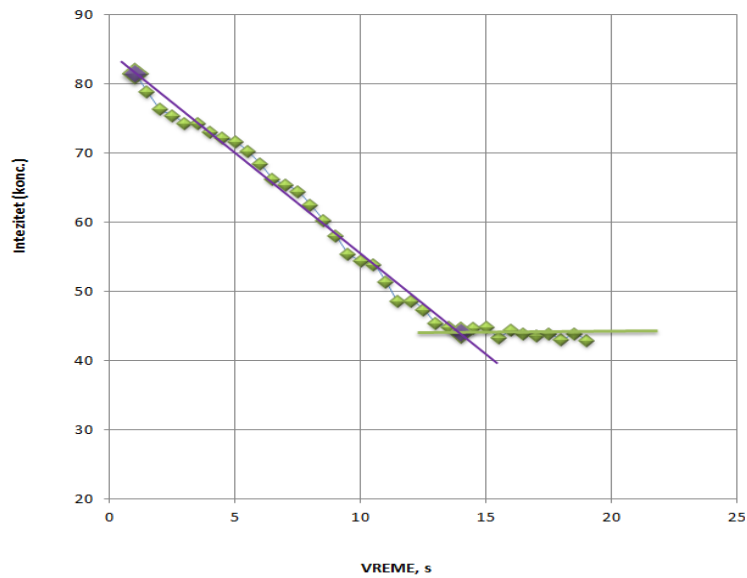
Da bi se ispitaio uticaj promene početne koncentracije rastvorka na faktor uvećanja, korišćene su tri različite vrednosti početne koncentracije kalijum indigotrisulfonata i to: 1,5 mgO₃/l, 0,75 mgO₃/l i 0,25 mgO₃/l.

Promena boje rastvora tokom apsorpcije ozona, koja je rezultat promene koncentracije kalijum indigotrisulfonata je prikazana na slici 4.14. Ova promena je snimana tokom eksperimenta, a zatim simulirana i analizirana korišćenjem programskog paketa "Sigma Scan Pro 5".



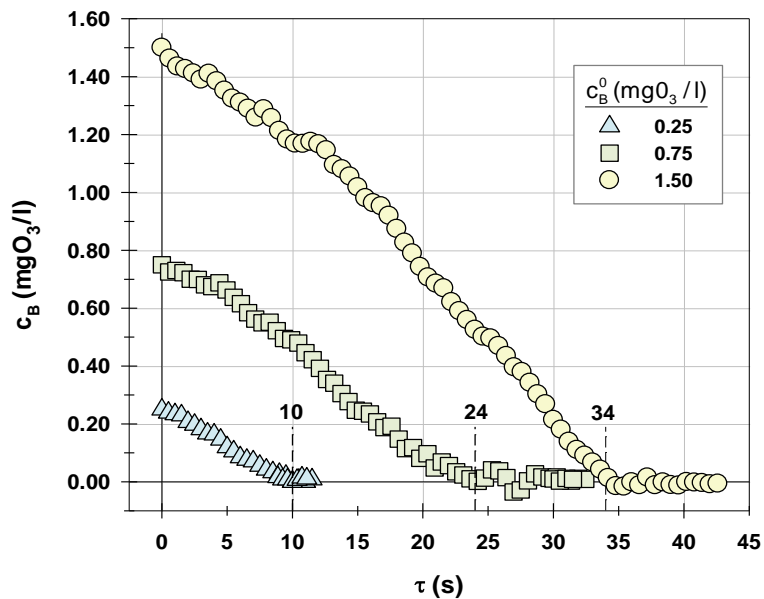
Slika 4.14. Promena boje rastvora tokom apsorpcije ozona

Na slici 4.15. prikazan je primer promene intenziteta boje rastvora u funkciji od vremena. Promena intenziteta obojenja rastvora korespondira promeni koncentracije kalijum indigotrisulfonata u rastvoru, koja je korišćena u daljim proračunima.



Slika 4.15. Primer promene intenziteta boje rastvora u funkciji od vremena ($c_B^0 \cong 0,75 \text{ mgO}_3/\text{l}$, $R=0$, $L=8$)

Ostali eksperimentalni uslovi su: $R=0$, $L=4$, $G=30 \text{ l/h}$ i $c_{Gi}=8 \text{ mgO}_3/\text{l}$, odnosno $c_{Ai}^*=2 \text{ mgO}_3/\text{l}$. Eksperimentalno određene promene koncentracije komponente B u funkciji od vremena su prikazane na slici 4.16.



Slika 4.16. Eksperimentalno određene promene koncentracije komponente B u funkciji od vremena ($R=0$, $L=4$)

Treba primetiti da je vrednost na ordinati dijagrama sa slike 4.16. (aktuelna koncentracija komponente B u rastvoru) data u jedinicama mgO_3/l i predstavlja preostalu koncentraciju B u rastvoru koja može reagovati sa ozonom koji treba tek da se apsorbuje u mgO_3/l . Razlog tome je jednostavnost u proračunima, s obzirom da je i koncentracija B u ampulama data u istim jedinicama. Umesto ovakvog pristupa koncentracije komponenti A i B mogu se dati i u mmol/l . Pošto stehiometrijski jedan mol kalijum indigotrisulfonata reaguje sa jednim molom ozona, količina proreagovalog kalijum indigotrisulfonata biće jednaka količini apsorbovanog ozona. Na taj način na početku eksperimenta za $\tau=0$, $c_B=c_B^0$, $\Delta\tau=0$ i $\Delta c_A=0$, a na kraju, nakon isteka vremena potrebnog za potpuno obezbojavanje rastvora, $\tau=\Delta\tau$, $c_B=0$, $\Delta\tau=\Delta\tau$ i $\Delta c_A=c_B^0$. Za tri različite vrednosti c_B^0 i to 1,5, 0,75 i 0,25 mgO_3/l izmereno je vreme do potpunog obezbojavanja rastvora i iznosilo je 34, 24 i 10 s, respektivno, te su iz jednačine (4.25) eksperimentalno određene vrednosti faktora uvećanja i to 1,88, 1,30 i 1,03, respektivno. Ove vrednosti prikazane su u tabeli 4.17.

Na osnovu dobijenih rezultata moguće je proceniti da li je hemijska reakcija ozona i kalijum indigotrisulfonata stvarno trenutna. Koristeći literaturne vrednosti konstante brzine hemijske reakcije ozona i kalijum indigotrisulfonata, koja je drugog reda, od $9,4 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Navarro-Laboulais i sar., 2006), i koeficijenta prenosa mase ozona od $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$ (tabela 4.14), dobija se da se Hatta broj, Ha , koji se menja od 6,1 za najnižu vrednost c_B^0 do 14,9 za najvišu vrednost. To znači da je Hatta broj mnogo veći od vrednosti faktora uvećanja ($Ha > 6E_i$), pa se reakcija može tretirati kao trenutna.

4.2.3.1. Provera pouzdanosti dobijenih vrednosti faktora uvećanja

Da bi se proverilo koliko su dobijene vrednosti faktora uvećanja stvarno realne, primenjeno je sledeće razmatranje. Kao prvo, određene su vrednosti faktora uvećanja za apsorpciju praćenu trenutnom hemijskom reakcijom iz ranije pomenute zavisnosti E_i-1

$$\text{od } \left(c_B^0 / (z c_A^*) \right) \left(\sqrt{D_B / D_A} \right)$$

Za izvedeni eksperiment $z=1$, $c_{Ai}^*=2 \text{ mgO}_3/\text{l}$ i $D_A=1,694 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Bin, 2004). Vrednost D_B određena je pomoću Wilke-Chang formule, po jednačini (2.55). Molekulska zapremina rastvorka B na temperaturi ključanja na normalnim uslovima izračunata je sabiranjem doprinosa atoma iz molekula B i zatim oduzimanjem od tog

zbira udela koji se odnose na prisustvo prstenova u molekulu i iznosi 482,4 cm³/mol. Doprinos atoma kalijuma koji nije poznat u literaturi, pretpostavljeno je da iznosi 25 cm³/mol na osnovu poznatih doprinosa sličnih atoma. Na taj način dobijena je vrednost difuzivnosti rastvorka B od 0,363 10⁻⁵ cm²/s. Navarro-Laboulais i sar. (2006) su objavili vrednost za 46% veću, ali to je verovatno zato što su pokušali da objasne zašto je proces apsorpcije ozona brži nego što predviđa njihov model. Verovatno su iz istog razloga Dang i sar. (2016) preporučili veću vrednost rastvorljivosti ozona u vodi nego što preporučuje IOA. Koristeći ovako izračunatu vrednost D_B određene su vrednosti E_i iz dijagrama (Brian i sar., 1961) i iznosile su 1,64, 1,31 i <1,1 za početne koncentracije B od 1,5, 0,75 i 0,25 mgO₃/l, respektivno. Ove vrednosti su takođe prikazane u tabeli 4.17, zajedno sa vrednostima E_i koje bi bile ostvarene u slučaju da su difuzivnosti A i B jednake.

Tabela 4.17. Eksperimentalne i izračunate vrednosti faktora uvećanja

c_B^0 [mgO ₃ /l]	τ [s]	exp.	$E_i=1+c_B^0/c_A^*$	Plot (Brian i sar., 1961)
1,50	34	1,88	1,82	1,64
0,75	24	1,30	1,40	1,31
0,25	10	1,03	1,13	<1,1

Iz tabele 4.17. može se videti da povećanje početne koncentracije rastvorka B izaziva značajan porast faktora uvećanja. Kao što je prikazano u tabeli 4.17., za dve niže vrednosti početne koncentracije, eksperimentalno određene vrednosti faktora uvećanja za apsorpciju praćenu trenutnom hemijskom reakcijom ozona i kalijum indigotrisulfonata su bliske vrednostima dobijenim na osnovu dijagrama iz literature (Brian i sar., 1961), a niže od vrednosti koja bi odgovarala da su difuzivnosti A i B jednake. Ovaj zaključak potvrđuje pretpostavku da faktor uvećanja opada ukoliko difuzivnost B opada i manji je od vrednosti koja odgovara jednakim difuzivnostima A i B. Važno je zapaziti da ovaj pad E_i izazvan smanjenjem difuzivnosti B nije značajan i iznosi manje od 10% čak i kad je difuzivnost B pet puta manja od difuzivnosti A, kao u ovom radu.

Međutim, za najveću korišćenu vrednost početne koncentracije B, situacija je drugačija. Eksperimentalno dobijena vrednost E_i bliža je teorijskoj koja bi se dobila u slučaju jednakih difuzivnosti A i B, a znatno veća od one koja se dobija iz literaturnog dijagrama (Brian i sar., 1961). Ovaj zaključak sugerira da uticaj difuzivnosti A i B na faktor uvećanja opada sa porastom početne koncentracije B. Štaviše, pošto je eksperimentalno dobijena vrednost E_i čak i veća od one koja se dobija u slučaju jednakih difuzivnosti A i B, moguće je čak i da, pri višim početnim koncentracijama B dolazi do povećanja $k_L a$, zbog efekta soli (elektrolita) na veličinu mehurova gasa.

Najveći broj radova u literaturi (Ridgway i sar., 1989; Lopez i sar., 2004; Lopez-Lopez i sar., 2007; Tokumura i sar., 2009) ukazuje na eksponencijalno smanjenje koncentracije B u rastvoru sa vremenom tokom apsorpcije ozona. Razlog tome je što su svi oni u izrazu za E_i koristili aktuelnu koncentraciju B u masi tečnosti, a ne početnu. Jednostavna analiza u najprostijem slučaju kad je $D_A = D_B$, pokazuje da ako je $E_i = 1 + c_B/c_A^*$ tada je:

$$c_B = (c_B^0 + c_A^*) \cdot \exp(-k_L a \cdot \tau) - c_A^* \quad (4.26)$$

Primenjujući ovu jednačinu na eksperiment pri sledećim uslovima: $c_{Ai}^* = 2$ mgO₃/l, $c_B^0 = 1,5$ mgO₃/l, vreme potrebno da vrednost c_B opadne do nule je 46,8 s. Pošto je u našem eksperimentu $D_B < D_A$ ovo vreme bi bilo čak i duže. Međutim eksperiment je pokazao da je vreme potrebno za potpuno obezbojavanje rastvora B, 34 s. To je bio razlog zašto je u izrazu za E_i korišćena početna umesto aktuelne koncentracije B. Na taj način obezbeđuje se pravolinijsko opadanje c_B sa vremenom, odnosno nezavisnost E_i od vremena, što su i pokazale eksperimentalno dobijene vrednosti c_B . Prema tome ako je $E_i = 1 + c_B^0/c_A^*$ dobija se:

$$c_B = c_B^0 - k_L a \cdot \tau (c_A^* + c_B^0) \quad (4.27)$$

Primenjujući ovaj izraz (4.27) na napred pomenuti eksperiment, vreme potrebno da c_B opadne na 0 i da se rastvor B potpuno obezboji je 35,2 s, što je jako blisko eksperimentalno dobijenoj vrednosti. Izgleda da apsorpcija praćena trenutnom hemijskom reakcijom pokazuje drugačije ponašanje kad su vrednosti faktora uvećanja

manje od 2, nego kada su značajno veće od 1. Rapp i Wiesman (2007) su takođe dobili vrednost E_i veće od 1, kad se vrednost c_B približava nuli.

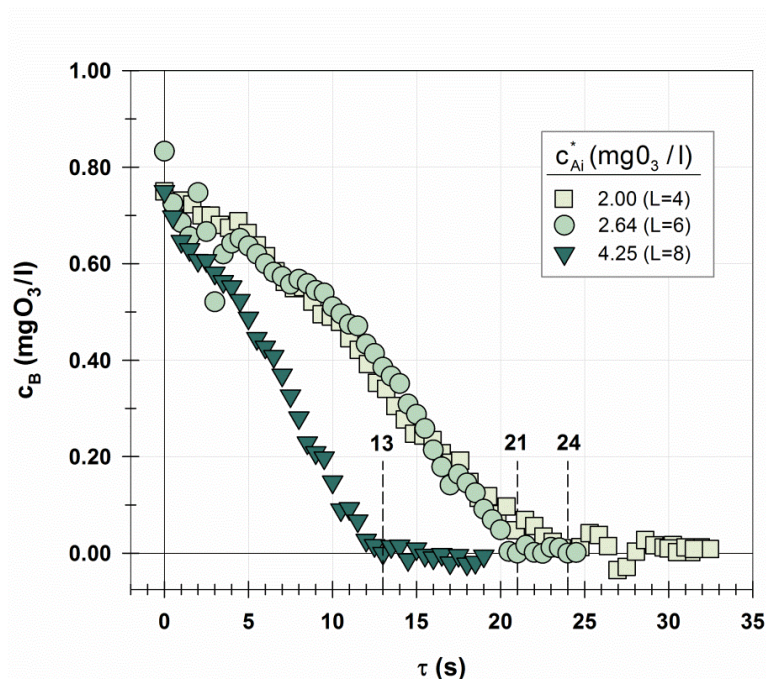
4.2.3.2. Uticaj koncentracije ozona u gasnoj fazi na faktor uvećanja

Urađena su još dva eksperimenta korišćenjem položaja preklopnika $R=0$, $L=6$, koji obezbeđuju $c_{Gi}=11$ mgO₃/l i $R=0$, $L=8$, koji daju $c_{Gi}=17$ mgO₃/l, da bi se ispitalo uticaj koncentracije ozona u gasnoj fazi na faktor uvećanja.

U prvom eksperimentu temperatura vode je bila 20,5°C, na kojoj je koeficijent rastvorljivosti 0,24, pa je ravnotežna koncentracija ozona u tečnosti na ulazu u kolonu bila 2,64 mgO₃/l. Rastvor kalijum indigotrisulfonata napravljen je korišćenjem ampula različitih početnih koncentracija, tako da je ukupna početna koncentracija B iznosila 0,833 mgO₃/l.

U drugom eksperimentu početna koncentracija B je bila 0,75 mgO₃/l, temperatura vode 19°C, pa je na taj način ravnotežna koncentracija ozona u tečnosti na ulazu u kolonu bila 4,25 mgO₃/l.

Rezultati ova dva eksperimenta prikazani su na slici 4.17., zajedno sa eksperimentom sa slike 4.16. za $c_B^0=0,75$ mgO₃/l i $c_{Ai}^*=2$ mgO₃/l.



Slika 4.17. Eksperimentalne vrednosti koncentracije komponente B u funkciji od vremena ($c_B^0 \cong 0.75$ mgO₃/l)

Kao što je prikazano na slici 4.17., povećanje ravnotežne koncentracije ozona, izazvano povećanjem koncentracije ozona u gasnoj fazi, dovodi do povećanja brzine apsorpcije ozona. Međutim ovo povećanje nije pravolinijsko kao što bi se dalo očekivati prema izrazu (4.25), jer povećanje ravnotežne koncentracije ozona istovremeno dovodi i do smanjenja faktora uvećanja. U eksperimentima prikazanim na slici 4.17., vremena potrebna za potpuno obezbojavanje rastvora su iznosila 24, 21 i 13 s, za ravnotežne koncentracije ozona na ulazu u kolonu od 2, 2,64 i 4,25 mgO₃/l, respektivno, dajući eksperimentalne vrednosti E_i od 1,30, 1,24 i 1,12, respektivno. Ove vrednosti, zajedno sa vrednostima dobijenim sa dijagrama iz literature (Brian i sar., 1961), kao i vrednostima E_i u slučaju jednakih difuzivnosti A i B, prikazane su u tabeli 4.18. Prilikom proračuna vrednosti E_i nije korišćena ravnotežna koncentracija ozona u tečnosti na ulazu u kolonu, već srednja ravnotežna vrednost koncentracija ozona u tečnosti, jer dolazi do promene koncentracije gasa na izlazu kolone zbog apsorpcije gasa.

Tabela 4.18. Eksperimentalne i izračunate vrednosti faktora uvećanja u funkciji ravnotežne koncentracije ozona u tečnoj fazi

c_{Ai}^* [mgO ₃ /l]	\bar{c}_A^* [mgO ₃ /l]	τ [s]	exp.	$E_i=1+c_B^0/c_A^*$	Plot (Brian i sar., 1961)
2,00	1,875	24	1,30	1,40	1,31
2,64	2,524	21	1,24	1,33	1,25
4,25	3,950	13	1,12	1,19	1,13

Iz tabele 4.18. se može zaključiti da su eksperimentalno određene vrednosti E_i mnogo bliže odgovarajućim vrednostima dobijenim sa dijagrama (Brian i sar., 1961), nego onima koje se dobijaju u slučaju jednakih difuzivnosti A i B. Ovim je potvrđen zaključak da, pri malim vrednostima faktora uvećanja za apsorpciju praćenu trenutnom hemijskom reakcijom, on zavisi od difuzivnosti rastvorka iz tečne faze. Izraz $E_i=1+c_B^0/c_A^*$ iz tabele 4.17. i 4.18. uključen je u tabele da bi se pokazalo koliko različite difuzivnosti A i B utiču na faktor uvećanja.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije ispitivani su hidrodinamičko ponašanje i karakteristike prenosa mase u dva eksperimentalna sistema za ozonizaciju vode: barbotажnoj koloni sa dvofluidnom mlaznicom i barbotажnoj koloni sa fritom kao raspodeljivačem gasne faze. U oba eksperimentalna sistema akcenat je stavljen na analizu dobijenog zapreminskog koeficijenta prenosa mase fizičke apsorpcije ozona u vodi u barbotажnoj koloni sa dvofluidnom mlaznicom i sa fritom, kao i zapreminskog koeficijenta prenosa mase sa brzom hemijskom reakcijom u koloni sa fritom.

Pri određenom protoku tečnosti za definisan protok gasa, u BKDM su obrazovane dve zone: turbulentna u blizini mlaznice i mirna iznad nje, sa potpuno različitim režimima strujanja, pri čemu je turbulentna zona posmatrana samo kao distributor gasa, tj. kao mesto gde se formiraju mehurovi koji prelaze u mirnu zonu. U mirnoj zoni BKDM određeni su relevantni parametri: Sauterov srednji prečnik mehura, specifična međufazna površina kontakta, zapreminski koeficijent prenosa mase, koeficijent prenosa mase. Sve ove veličine su varirane u funkciji operativnih parametara, na osnovu čega su određeni optimalni uslovi rada barbotажne kolone.

Eksperimentalno je određeno da Sauterov srednji prečnik mehura u mirnoj zoni kolone opada kontinualno pri porastu protoka tečnosti. Porast protoka tečnosti izaziva povećanje brzine tečnosti u otvoru grla dvofluidne mlaznice, čime se intenzivira turbulencija i prekidanje mehurova gasa u turbulentnoj zoni kolone, pa je smanjenje Sauterovog prečnika mehura osnovano.

Do dostizanja kritičnog protoka tečnosti u sistemu dolazi do značajnog povećanja specifične međufazne površine kontakta, kao posledice stalnog povećanja sadržaja gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone i istovremeno stalnog smanjenja Sauterovog srednjeg prečnika mehura. Iznad kritičnog protoka tečnosti, specifična međufazna površina kontakta u mirnoj zoni kolone ostaje približno konstantna pri povećanju protoka tečnosti jer je smanjenje sadržaja gasa u disperziji, u mirnoj zoni kolone, sa porastom protoka tečnosti iznad L_{C2} , u potpunosti kompenzovano smanjenjem Sauterovog srednjeg prečnika mehura.

Rezultati su pokazali da se pri kritičnom protoku tečnosti, L_{C2} , pri kojem sadržaj gasa u disperziji u mirnoj zoni kolone dostiže svoju maksimalnu vrednost, dobija maksimalna vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona u vodi.

Povećanje prividne brzine gasa, utiče na povećanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM, i to za protok tečne faze $L=180$ l/h, $k_L a \propto u_G^{0,81}$, a za protok tečne faze $L=360$ l/h, $k_L a \propto u_G^{0,79}$, što je u saglasnosti sa opsegom eksponenata u literaturi.

Pri porastu protoka tečnosti zaključeno je da promena zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM potiče samo od promene specifična međufazne površine, a da koeficijent prenosa mase ostaje praktično nepromenjen. Koeficijent prenosa mase opada sa porastom protoka gasa, iz razloga što se specifična međufazna površina kontakta menja približno proporcionalno promeni prividne brzine gasa, a zapreminski koeficijent prenosa mase proporcionalno promeni prividne brzine gasa na eksponent manji od jedinice.

Urađeno je i detaljno poređenje dobijenih rezultata sa literaturnim podacima. Uporedna analiza je izvršena između mirne zone BKDM korišćene u ovom radu i BKDM i BK iz literature. Dobijene vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa u mirnoj zoni BKDM u ovom radu, za sistem ozon-voda, se neznatno razlikuju od vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa u klasičnoj istostrujnoj BK sa fritom, takođe za sistem ozon-voda, dok su oko osam puta manje od vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u mirnoj zoni BKDM, za sistem kiseonik iz vazduha-vodeni rastvor natrijum sulfita.

Utvrđena je mogućnost primene barbotazne kolone sa dvofluidnom mlaznicom za izvođenje procesa gas-tečnost, umesto klasično korišćenih uređaja za ovu svrhu, barbotazne kolone sa fritom i aeratorom sa mehaničkim mešanjem. Dobijene vrednosti $k_L a$ u mirnoj zoni BKDM, pri protocima tečnosti oko L_{C2} , se neznatno razlikuju od vrednosti $k_L a$ u klasičnoj protivstrujnoj barbotaznoj koloni sa fritom, što znači da se dvofluidna mlaznica može koristiti kao raspodeljivač gasa umesto frite. Ovo je posebno značajno kod tretmana otpadnih voda ozonom, jer je korišćenjem dvofluidne mlaznice isključena mogućnost začepeljivanja suspendovanim česticama, što se može desiti korišćenjem frite.

Apsorpcija ozona u rastvoru kalijum indigotrisulfonata je ispitivana u barbotaznoj koloni sa fritom. Određena je vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona za čistu fizičku apsorpciju u vodi. Dobijena vrednost se dobro slaže sa objavljenim literaturnim podacima. Prikazana je nova metoda za određivanje Sauterovog srednjeg prečnika mehura primenom fotografske metode zajedno sa programskim paketom "Sigma Scan Pro 5".

Eksperimentalno je određena vrednost faktora uvećanja za apsorpciju ozona praćenu trenutnom hemijskom reakcijom ozona sa kalijum indigotrisulfonom i definišu uticaj difuzivnosti apsorbujućeg gasa i rastvorka iz tečne faze na apsorpcioni proces. Povećanje početne koncentracije rastvorka izaziva značajan porast faktora uvećanja.

Kad su vrednosti faktora uvećanja manje od 2, apsorpcija ozona praćena trenutnom hemijskom reakcijom sa kalijum indigotrisulfonom pokazuje drugačije ponašanje nego kad je vrednost faktora uvećanja značajno veća od 1. Promena intenziteta obojenja rastvora, koja korespondira promeni koncentracije kalijum indigotrisulfonata u rastvoru, uspešno je simulirana pomoću kompjuterskog programa "Sigma Scan Pro 5".

Obavljena istraživanja daju veliki doprinos pri određivanju potrebe za ozonom pri tretmanu otpadnih voda, nezavisno od tipa zagađivača. Potreban uslov primene postignutih rezultata je poznata koncentracija zagađivača i da je reakcija zagađivača sa ozonom trenutna, što najčešće i jeste slučaj.

6. SPISAK UPOTREBLJENIH SIMBOLA

a	specifična međufazna površina kontakta, cm^{-1}
a	red reakcije u odnosu na ozon
b	red reakcije u odnosu na OH^- jone
A	međufazna površina kroz koju se ostvaruje prenos mase, cm^2
a_i	velika poluosa elipse kao projekcija i-tog mehura, mm
b_i	mala poluosa elipse kao projekcija i-tog mehura, mm
c_A	koncentracija komponente A u tečnoj fazi, mg/l
c_{Ai}^*	ravnotežna koncentracija komponente A (ozona) na ulazu u kolonu, mgO_3/l
\bar{c}_A^*	srednja ravnotežna koncentracija komponente A u tečnoj fazi, mgO_3/l
c_B	koncentracija komponente B u tečnoj fazi, mg/l
c_B^0	početna koncentracija komponente B u tečnoj fazi, mg/l
c_G	koncentracija ozona u gasnoj fazi, mg/l
c_G^*	ravnotežna koncentracija u gasnoj fazi koja odgovara koncentraciji u tečnosti c_L , mg/l
c_{Gi}	koncentracija ozona na međufaznoj površini sa strane gasa, mg/l
c_{Gi}	koncentracija ozona u ulaznom gasu, mg/l
c_L	koncentracija ozona u tečnoj fazi, mg/l
c_L^*	ravnotežna koncentracija u tečnoj fazi koja odgovara koncentraciji u gasu c_G , mg/l
c_{Li}	koncentracija ozona na međufaznoj površini sa strane tečnosti, mg/l
D	koeficijent aksijalne disperzije ili povratnog mešanja, cm^2s^{-1}
D_A	koeficijent difuzije komponente A (ozona), cm^2s^{-1}
D_B	koeficijent difuzije rastvorka B (kalijum indigotrisulfonata), cm^2s^{-1}
d_{Bmax}	maksimalni stabilni prečnik mehura, mm
d_{BS}	Sauterov srednji prečnik mehura, mm
d_{B3i}	zapreminski ekvivalentni prečnik i-tog mehura, mm
d_{B2i}	površinski ekvivalentni prečnik i-tog mehura, mm
D_C	prečnik kolone, mm
d_L	prečnik otvora grla dvofluidne mlaznice, mm

d_N	prečnik mlaznice za dovod tečnosti, mm
d_o	prečnik otvora, mm
E	faktor uvećanja
E_i	faktor uvećanja za apsorpciju praćenu trenutnom hemijskom reakcijom
F_r	Frudov broj
g	gravitaciona konstanta, [9,81ms ⁻²]
G	protok gasne faze, l/h
G_i	G _{O2} preveden na baždarene uslove generatora ozona, l/h
G_N	normalizovan protok kiseonika, l/h
G'_N	normalizovan protok kiseonika, mol/h
G_O	protok G preveden na vrednost stvarnog protoka kiseonika kroz rotametar, l/h
h	rastojanje od vrha kolone, m
H_a	Hatt-in broj
H_A	bezdimezionna Henry-eva konstanta
H_C	visina kolone, m
H_G	razlika visine nivoa disperzije i visine nivoa vode u piezometarskoj cevi, m
H_z	rastojanje između dva merna mesta na koloni, m
k_2	konstanta brzine reakcije drugog reda, 1/mol·s
k_{m+n}	konstanta brzine reakcije (m+n)-tog reda
k_A	konstanta brzine reakcije dekompozicije u odnosu na koncentraciju ozona
k_B	konstanta brzine reakcije dekompozicije u odnosu na koncentraciju OH ⁻ jona
k_d	konstanta brzine samorazgradnje ozona u vodi, (mol/dm ³) ¹⁻ⁿ /s
k_G	koeficijent prenosa mase sa strane gasa, cms ⁻¹
K_G	ukupni koeficijent prenosa mase izražen preko gasne faze, cms ⁻¹
k_L	koeficijent prenosa mase sa strane tečnosti, cms ⁻¹
K_L	ukupni koeficijent prenosa mase izražen preko tečne faze, cms ⁻¹
k_{Ga}	zapreminski koeficijent prenosa mase sa strane gasne faze, s ⁻¹
k_{La}	zapreminski koeficijent prenosa mase sa strane tečne faze, s ⁻¹
K_{Ga}	ukupni zapreminski koeficijent prenosa mase izražen preko gasne faze, s ⁻¹
K_{La}	ukupni zapreminski koeficijent prenosa mase izražen preko tečne faze, s ⁻¹
L	protok tečne faze, l/h
L_C	kritični protok tečnosti, l/h

m	red reakcije u odnosu na komponentu B
M_B	molarna masa rastvarača B, g/mol
M_{O_2}	molarna masa kiseonika, g/mol
M_V	molarna masa vazduha, g/mol
n	red reakcije u odnosu na komponentu A
N_A	fluks mase komponente A, g/(m ² s)
(N_{Aa})	brzina prenosa mase za fizičku apsorpciju, g/(m ³ s)
$(N_{Aa})_H$	brzina hemisorpcije, g/(m ³ s)
P_{ATM}	atmosferski pritisak, Pa
P_B	pritisak na kome je baždaren rotametar, Pa
P_G	pritisak kiseonika, Pa
P_i	pritisak na kome je baždaren ozonizator, Pa
ΔP	nadpritisak, Pa
Reo	Rejnoldsov broj u otvoru
R_G	otpor u gasnoj fazi, s·cm ⁻¹
R_L	otpor u tečnoj fazi, s·cm ⁻¹
R_T	ukupan otpor prenosu mase, s·cm ⁻¹
s	koeficijent rastvorljivosti ozona u vodi
t	temperatura, °C
T	apsolutna temperatura, K
t_B	temperatura na kojoj je baždaren rotametar, °C
t_G	temperatura kiseonika, °C
t_i	temperatura na kojoj je baždaren ozonizator, °C
u_G	prividna brzina gasa, cms ⁻¹
u_G^*	bezdimeziona brzina gasa
u_L	prividna brzina tečnosti, cms ⁻¹
u_{L0}	brzina tečne faze u otvoru grla dvofluidne mlaznice, cms ⁻¹
V_L	zapremina tečnosti, m ³
V_B	molarna zapremina rastvorka na normalnoj temperaturi ključanja, cm ³ /mol
V	zapremina uređaja, m ³
W_e	Veberov kriterijum
W_D	brzina dizanja mehurova, cms ⁻¹

W_D^0	brzina dizanja mehurova kroz tečnost koja miruje, cm s^{-1}
W_o	brzina gasa u otvoru, cm s^{-1}
x	asocijacioni faktor rastvarača
x_A	molski udeo komponente A u tečnoj fazi
y_A	molski udeo komponente A u gasnoj fazi
z	rastojanje od ulaza u kolonu, cm
z	broj molova komponente A koja reguluje sa jednim molom komponente B

Grčki simboli

δ	debljina filma, m
δ_G	debljina filma gasa, m
δ_L	debljina filma tečnosti, m
ε_G	sadržaj gasa u disperziji
ε_{GM}	sadržaj gasa u disperziji u mirnoj zoni BKDM
ε_{GM}^0	sadržaj gasa u disperziji u mirnoj zoni BKDM kada tečna faza miruje
ν_L	kinematska viskoznost tečnosti, m^2s^{-1}
ν_G	kinematska viskoznost gasa, m^2s^{-1}
τ	vreme, s
ρ_G	gustina gasa, kg m^{-3}
ρ_L	gustina tečnosti, kg m^{-3}
μ	dinamička viskoznost rastvarača, Pa s
μ_G	dinamička viskoznost gasa, Pa s
σ_L	površinski napon, Nm^{-1}

7. LITERATURA

Acero, J. L., Real, F. J., Benitez, F. J., Gonzalez, A., Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes, *Water Research*, 42, 3198 – 3206, 2008.

Akita K., Yoshida F., Bubble Size , Interfacial Area, and Liquid-Phase Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns, *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. develop*, Vol 13, No 1, 84-90, 1974.

Alamilla-Beltran, L., Chanona-Perez, J. J., Jimenez-Aparicio, A. R., Gutierrez-Lopez, G. F., Description of morphological changes of particles along spray drying, *J. of Food Eng.*, 67 (1), 179-184, 2005.

Al Taweel A. M., Azizi, F., Sirijeerachai, G., Static mixers: Effective means for intensifying mass transfer limited reactions, *Chemical Engineering and Processing* 72, 51– 62, 2013.

Andreozzi, R., Insola, A., Carpio, V., Amore, M. G. D., Ozonation of pyridine in aqueous solution: mechanistic and kinetic aspects, *Water.Res.*, Vol.25, No.6, 655-659, 1991.

Appendini Paola, Hotchkiss J. H., Review of antimicrobial food packaging, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 3, 113-126, 2002.

Atkinson, B. W., Jameson, G. J., Nguyen, A. V., Evans, G. M. and Machniewski, P. M., Bubble Breakup and Coalescence in a Plunging Liquid Jet Bubble Column. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81, pp. 519-527, 2003.

Baawain, M. S., Gamal El-Din M., Smith, D. W., PIV/PLIF Study of Impinging Jet/Ozone Bubble Column with Mixing Nozzles, *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 32:2, 99-112, 2010.

Bader, H., Hoigne, J., Determination of ozone in water by the indigo method, *Water Research*, 15, 449-456, 1981.

Bailey, P. S., *Ozonation in Organic Chemistry*, Academic Press, Inc., New York, 1978.

Barratt, P. A., Baumgarl A., Hannay N., Vetter M., Xiong F., Advanced waste water treatment with the impinging zone reactor, *Water Science and Technology*, Volume 35, Issue 4, Pages 347–352, 1997.

Barron, E. S., The role of free radicals of oxygen in reactions produced by ionizing radiations, *Radiation Res.* 1:109-124, 1954.

Beltran, F. J., Encinar, J. M., Garcia-Araya, J. F., Ozonation of o-cresol in aqueous solutions, *Water.Res.*, Vol.24, No.11, 1309-1316, 1990.

Beltrán, F. J., Encinar, J. M., Garcia-Araya, J. F., Alonso, M. A., "Kinetic study of the ozonation of some industrial wastewater", *Ozone Sci. Eng.*, 14, 303-327, 1992.

Beltran, F. J., Gomez – Serrano, V., Duran, A., Degradation kinetics of p-nitrophenol ozonation in water, *Water.Res.*, Vol.26, No.1, 9-17, 1992.

Beltran, F. J., Garcia-Araya, J. F., Encinar, J. M., Henry and mass transfer coefficients in the ozonation of wastewater, *Ozone Sci. Eng.*, 19, 281-296, 1997.

Beltrán, F. J., *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. Lewis Publishers, CRC Press LLC, 2004.

Beltran-Heredia, J., Terregrosa, J., Dominguez, J. R., Peres, J.A., Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial, *Wat. Res.* Vol. 35, No. 4, pp. 1077-1085, 2001.

Benbelkacem, H., Cano, H., Mathe, S., Debelfontaine, H., Maleic Acid Ozonation: Reactor Modelling and Rate Constants Determination, *Ozone Sci Engng.*, 25, 13-24, 2003.

Benitez, F. J., Beltran-Heredia, J., Gonzalez, T., Pascual, A., Ozone treatment of methylene blue in aqueoussolutions. *Chem Eng Commun* 119 (1): 151-165, 1993.

Berger, P. N., Leitner, K.V., Dorea, M., Legube, B., Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycrine, *Wat. Res.* Vol. 33, No. 2, pp. 433±441, 1999.

Biard, P. F., Couvert, A., Overview of mass transfer enhancement factor determination for acidic and basiccompounds absorption in water. *Chem Eng J.* 222: 444-453, 2013.

Bin, A. K. and Smith, J. M., Mass Transfer in a Plunging Liquid Jet Absorber, *Chemical Engineering Communication*, 15, pp. 367-383, 1982.

Bin, A., Roustan, M., Mass transfer in ozone reactors, *International Specialized Symposium, IOA, Toulouse, France*, 99-131, 2000.

Bin, A., Ozone dissolution in aqueous systems treatment of the experimental data. *Experim Thermal Fluid Sci* 28 (5): 395-405, 2004.

Bin, A., Roustan, M., “Mass transfer in ozone reactors”, *Proceedings of the International Specialized Symposium IOA 2000, Fundamental and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design, Toulouse, France*,89-131, 2000.

Bin, A., Roustan, M., Basic chemical engineering concepts for the design of ozone gas-liquid reactors.*Conference: 17th World Congress & Exhibition: Ozone and Related Oxidants, Innovative & CurrentTechnologies, At Strasbourg (France), Conference paper: key note lecture*, 2005.

Bloch, I., Behrman, A., Quantitative analysis of videostroboscopic images in presbylarynges, *The Laryngoscope*, 111 (11), 2022-2027.

Bošković-Vragolović, N., Garić-Grulović, R., Pjanović, R., Grbavčić, Ž., Mass transfer and fluid flow visualization for single cylinder by the adsorption method. *Int J Heat Mass Tran* 59: 155-160, 2013.

Brian, P. L. T., J.F. Harley, E.H. Hasseltine, Penetration theory for gas absorption accompanied by a second order chemical reaction, *A.I.Ch.E.J.*, 7(2),226-231, 1961.

Broseus, R., Vincent S., Aboufadi, K., Daneshvar A., Sauve, S., Barbeau, B., Prevost, M., Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment, *Water Research* 43, 4707 – 4717, 2009.

Buchan, K. A. H., Martin-Robichaud, D.J., Benfey, T.J., Measurement of dissolved ozone in sea water: A comparison of methods, *Aquacultural Engineering*, In pres, 2005.

Calderbank, P. H., Moo-Young, M. B., The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions, *Chem. Eng. Sci.*, 16, 39, 1961.

Chang, C. C., Chiu, C. Y., Chang, C. Y., Chang, C. F., Chen, Y. H., Ji, D. R., Yu, Y. H., Chiang, P. C., Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed. *J. Hazard. Mater.*, 161:287, 2009.

Chen, Y. H., Chang, C. Y., Su, W. L., Chen, C. C., Chiu, C. Y., Yu, Y. H., Chiang, P. C., Chiang, S. I. M., Modeling ozone contacting process in a rotating packed bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*,43:228, 2004.

Chen, Y. H., Chang, C. Y., Su, W. L., Chen, C. C., Chiu, C. Y., Yu, Y. H., Chiang, P. C., Chang, C. F., Shie, J. L., Chiou, C. S., Chiang, S.I.M., Ozonation of CI Reactive Black 5 using rotating packed bed and stirred tank reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80:68, 2005.

Chen, W. R., Wu C., Elovitz M. S., Linden K. G., Suffet I. H., Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals, *Water Research* 42, 137 – 144, 2008.

Cheng, J, Yang, Z. R., Chen, H. Q., Kuo, C. H., Zappi, M. E., Simultaneous prediction of chemical mass transfer coefficients and rates for removal of organic pollutants in ozone absorption in an agitated semi-batch reactor. *Separation and Purification Technol* 31 (1): 97-104, 2003.

Chiu, C. Y., Chen, Y. H., Huang, Y. H., Removal of naphthalene in Brij 30-containing solution by ozonation using rotating packed bed. *J. Hazard. Mater.*, 147:732, 2007.

Choi, I. S., Wiesmann, U., Effect of chemical reaction and mass transfer on ozonation of the azo dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 96. *Ozone: Science & Engineering*, 26, 539-549, 2004.

- Craik, S. A., Smith, D. W., Chandrakanth, M., Belosevic, M., Effect of turbulent gas–liquid contact in a static mixer on *Cryptosporidium parvum* oocyst inactivation by ozone, *Water Research* 37, 3622–3631, 2003.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., Tchobanoglous G., *Water Treatment: Principles and Design*, 2nd ed., John Wiley i Sons, Hoboken, New Jersey, 2005.
- Dalmacija, B., Agbaba, J., Klašnja, M., *Dezinfekcija vode*, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2005.
- Danckwerts, P. V., *Trans. Faraday Soc.*, 46, 300, 701, 1950.
- Danckwerts, P. V., *Gas-Liquid Reactions*, McGraw – Hill Book Company, 1970.
- Dang, T. T., Biard, P. F., Couvert, A., Assessment of a Stirred-Cell Reactor operated semicontinuously for the kinetic study of fast direct ozonation reactions by reactive absorption, *Ind. Eng. Chem.Res.*, 55, 8058-8069, 2016.
- Darmana, D., Deen, N. G., Kuipers, J. A. M., Detailed modeling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble column using a discrete bubble model, *Chemical Engineering Science* 60, 3383 – 3404, 2005.
- Deckwer, W. D., Burckhart, R., Zoll, G., *Mixing and Mass Transfer in Tall Bubble Columns*, *Chem. Eng. Sci.*, 29, 2177-2188, 1974.
- Deckwer, W. D., *Bubble column reactors (Vol.200)*, R.W. Field (Ed.), New York: Wiley, 1992.
- Degremont, *Water treatment Handbook, Volume 2*, Lavoisier publishing, Sixt edition, 1991.
- Duduković, A., *Hemijska industrija*, 52, 165, 1998.
- Duduković, A., *Osnovi i operacije prenosa mase*, Akademska misao, Beograd, 2008.
- Dyachov, A. V., Recent advances in water disinfection, paper presented at Ann. Conf. of Int. Water Poll. Research, Amsterdam, Netherlands, 1976.
- Eagleton Jim, *Ozone in drinking water treatment, DRAFT-JGE*, 2, 1-29, 1999.
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E. (Eds.), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association-American Water Works Association-Water Pollution Control Federation, Washington, DC, 5-35, 1998.
- Evans, G. M., Bin, A. K., Machniewski, P. M., Performance of Confined Plunging Liquid Jet Bubble Column as a Gas-Liquid Reactor. *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 1151-1157, 2001.

Evans, G. M., Jameson, G. J., Rielly, C. D., Free Jet Expansion and Gas Entrainment Characteristics of Plunging Liquid Jet, *Experimental Thermal and Fluid Science*. 12, pp. 142-149, 1996.

Farines, V., Baig, J., Albet, J., Molinier, J., Legay, C., Ozone transfer from gas to water in a co/current upflow packed bed reactor containing silica gel, *Chemical Engineering Journal*, 91, 67-73, 2003.

Ferre-Aracil, J., Cardona, S. C., López, F., Abad, A., Navarro-Laboulais, J., Unstationary film model for the determination of absolute gas-liquid kinetic rate constants: Ozonation of Acid Red 27, Acid Orange 7, and Acid Blue 129. *Ozone: Science & Engineering*, 35, 423–437, 2013.

Forni, L, Bahnemann, D, Hart, E. J., Mechanism of the Hydroxide Ion Initiated Decomposition of Ozone in Aqueous Solution, *Journal of Physical Chemistry* 86: 255-259, 1982.

Gao, M-T., Hirata, M., Takanashi, H., Hano, T., Ozone mass transfer in a new gas-liquid contactor-Karman contactor, *Separation and Purification Technology* 42, 145–149, 2005.

Garcia-Abuin, A., Gomez-Diaz, D., Navaza, J. M., Vidal-Tato, I., CO₂ capture by aqueous solutions of glucosamine in a bubble column reactor, *Chemical Engineering Journal* 162, 37–42, 2010.

Gaspar, J., Loldrup Fosbøl P., A general enhancement factor model for absorption and desorption systems: A CO₂ capture case-study, *Chemical Engineering Science* 138, 203–215, 2015.

Geankoplis, C. J., *Transport Processes and Unit Operations*, Prentice Hall, Englewood, New Jersey, 1993.

Glaze, W. H., Kang, J.-W., “Advanced Oxidation Processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor”, *Indl. Engr. Chem. Research* 28:1573-1580, 1989.

Gordon, G., Cooper, W., Rice, R. G., Pacey, G. E., Methods of measuring disinfectant residuals, *J.AWWA*, 94, 1988.

Gordon, G., Rakness, K., Vornehm, D., Wood, D., Limitations of the iodometric determination of ozone, *J.AWWA*, 72, 1989.

Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A., *Ozonation of Water and Waste Water*, WILEY-VCH, Weinheim, 2000.

Graham, D. M., Use of ozone for food processing, *Food Technology*, 51(6):72-75, 1977.

Ghanem, A., Lemenand, T., Della Valle, D., Peerhossaini, H., Static mixers: Mechanisms, applications, and characterization methods – A review, *Chemical engineering research and design* 92, 205–228, 2014.

Green, D., Control and monitoring the ozone disinfection process by Stranco high resolution redox control system at Dusseldorf Germany, The Stranco Corp., Bradley IL, 1995.

Grumwell, J. et al., A detailed comparison of analytical methods for residual ozone measurements, *Ozone Sci.Eng.*, 5, 203, 1983.

Hamborg, E. S., Versteeg, G. F., Absorption and desorption mass transfer rates in chemically enhanced reactive systems. Part I: Chemical enhancement factors, *Chemical Engineering Journal* 198–199, 555–560, 2012.

Heijnen, J.J., Van't Riet, K., Mass transfer, mixing and heat transfer phenomena in low viscosity bubble column reactors, *Chem. Eng. J.* 28, B21, 1984.

Hietz, P., A simple program to measure and analyse tree rings using Excel, R and SigmaScan, *Dendrochronologia*, 29 (4), 245-250, 2011.

Higbie, R., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 31, 365, 1935.

Hikita, H., Asai, S., Tonigawa, K., Segawa, K., Gas holdups and volumetric liquid-phase mass transfer coefficients in bubble columns, 6th International CHISA' 78 Congress, Prague, Czechoslovakia, P.No.F.4.1., 1978.

Hoigne, J., Bader, H., Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions, *Wat. Res.*, 10, 377-386, 1976.

Hoigne, J., Bader, H., Rate Constants of Reaction of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water, Part I- Non-dissociating Organic compounds, Part II- Dissociating Organic Compounds, *Water Res. Vol 17*, 173-194, 1983.

Hoigne, J., Bader, H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I, *Water Res.*, Vol.17, 173-183, 1983a.

Hoigne, J., Bader, H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II, *Water Res.*, Vol.17, 185-194, 1983b.

Hoigne, J., Bader, H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III, *Water Res.*, Vol.19, 993-1004, 1985.

Hughmark, G. A., Holdup and Mass Transfer in Bubble Columns, *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*, 6 (2) 218, 1967.

Jakubowski, C. A., Atkinson, B. W., Dennis, P., Evans, G. M., Ozone mass transfer in a confined plunging liquid jet contactor. *Ozone Science and Engineering*. v.25, n. 1, p.1-12, february. 2003.

Jana, S. K., Bhaskarwar, A. N., Gas absorption accompanied by chemical reaction in a system of three-phase slurry-foam reactors in series, *chemical engineering research and design* 89, 793–810, 2011.

Jana, S. K., Bhaskarwar, A. N., Modeling gas absorption accompanied by chemical reaction in bubble column and foam-bed slurry reactors, *Chemical Engineering Science* 65, 3649–3659, 2010.

Кафатов, В. В., *ЖПХ*, 21, 5, 706, 1948.

Кафатов, В. В., *Химическая Промышленность*, 6, 174, 1948.

Kawamura, S., *Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, 2000.

Kornmuller, A., Wiesmann, U., Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions: mass transfer and reaction kinetics, *Water Research* 37, 1023–1032, 2003.

Ku, Y., Chang, J-L., Shen, Y-S., Lin, S-Y., Decomposition of diazinon in aqueous solution by ozonation, *Wat. Res.* Vol. 32, No. 6, pp. 1957–1963, 1998.

Ku, Y., Ji, Y. S., Chen, H. W., Ozonation of o-cresol in aqueous solutions using a rotating packed-bed reactor, *Water Environ. Res.*, 80:41, 2008.

Kuosa, M., Leari, A., Kallas, J., Determination of the Henry's Coefficient and Mass transfer for Ozone in a Bubble Column at Different pH Values of Water, *Ozone Sci. Engng*, 26, 277-286, 2004.

Lackey, L. W., Mines Jr., R. O., McCreanor Ph., T., Ozonation of acid yellow 17 dye in a semi-batch bubble column. *Journal of Hazardous Materials*, B138, 357-362, 2006.

Langlais, B., Reckhow, D. A., Brink, D. R., *Ozone in Water Treatment, Application and Engineering*, AWWA Research Foundation, Lewis Publishers, 1991.

Laplanche, A., Le Sauze, N., Langlais, B., Simultaneous Ozone Transfer in Water: comparison with a Pilot Plant, in *Proc. 9th Ozone World Congress*, New York, NY, Vol. 2, 513-531, 1989.

La Rubia, M. D., García-Abuín, A., Gómez-Díaz, D., Navaza, J. M., Interfacial area and mass transfer in carbon dioxide absorption in TEA aqueous solutions in a bubble column reactor. *Chem Eng Process* 49 (8): 852-858, 2010.

Ledakowicz, S., Maciejewska, R., Perkowski, I., Bin, A., Ozonation of Reactive Blue 81 in the bubble column. *Water Sci Technol* 44 (5): 47-52, 2001.

Legube, B., Sugimitsu, H., Guyon, S., Dore, M., Ozonation of naphthalene in aqueous solution – II, *Water. Res.*, Vol. 20, No. 2, 209-214, 1986.

Legube, B., Parinet, B., Gelinet, K., Berne, F., Croue, J.P., Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment, *Water Research* 38, 2185–2195, 2004.

Levenspiel, O., *Osnovi teorije i projektovanja hemijskih reaktora*, prevod na srpski jezik, TMF-ICS, Beograd, 1979.

Lewis, J. B., Whitman, W. G., *Ind. Eng. Chem.*, 16, 1215, 1924.

Lewis, J. B., Pratt, H. R. C., *Nature*, 171, 1155, 1953.

Li, X., Zhu, C., Lu, S., Ma, Y., Mass transfer of SO₂ absorption with an instantaneous chemical reaction in a bubble column. *Braz J Chem Eng* 30 (3): 551-562, 2013.

Lin, C. C., Liu, W. T., Ozone oxidation in a rotating packed bed, *J.Chem.Technol.Biotechnol.*, 78:138, 2003.

Liu, Y., Olsen, M. G., Fox, R. O., Turbulence in a microscale planar confined impinging-jets reactor, *The Royal Society of Chemistry, Lab Chip*, 9, 1110–1118, 2009.

López, A., Benbelkacem, H., Pic, J.-S., Debellefontaine, H., Oxidation pathways for ozonation of azo dyes in a semi-batch reactor: A kinetic parameters approach. *Environmental Technology*, 25, 311-321, 2004.

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

Maat, H., Al-Tarazi, M., Hogendoorn, J.A., Niederer, J.P.M., Versteeg, G.F., Theoretical and experimental study of the absorption rate of H₂S in CuSO₄ solutions, *Chemical Engineering Research and Design*, 85(A1): 100–108, 2007.

Manley, T. C., Niegowski, S. J., Ozone, pp 410-432 in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.14, 2nd ed. Interscience Publishers, New York, 1967.

Matusiewicz, P., Czarski, A., Adrian, H., Estimation of materials microstructure parameters using computer program SigmaScan Pro, *Metallurgy and foundry eng.*, 33 (1), 33, 2007.

Meunpola, O., Lopinyosirib, K., Menasvetac, P., The effects of ozone and probiotics on the survival of black tiger shrimp (*Penaeus monodon*), *Aquaculture*, 220, 437-448, 2003.

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

Morris, J. C., Aspects of Quantitative Assessment of Germicidal Efficiency: in J.D. Johnson (Ed), *Disinfection, Water and Wastewater*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, p.1, 1975.

- Morris, J. C., The Aqueous Solubility of Ozone – A Review, *Ozone News* 1, 14-16, 1998.
- Munter, ,*Ozone Sci. & Eng.*, 26, 227, 2004.
- Navarro-Laboulais, J., Capablanca, L., Abad, A., Cardona, S.C., López, F., Torregrosa, J.I., Mathematical model for monitoring gas-liquid reactors by means of continuous flow analysis. *Ozone Sci Eng* 28: 17-27, 2006.
- Nernst, W., Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. *Z. Phys. Chem.* 47, 52–55, 1904.
- Nishikawa, M., Yonezawa, Y., Kayama, T., Koyama, K., Nagata, S., *J. Chem. Eng. Japan*, 9, 214, 1976.
- Nishikawa, M., Kosaka, K., Hashimoto, K., Gas absorption in gas-liquid or solid-gas-liquid spouted vessel, 2nd Pacific Area Chem. Eng. Conference, PACHEC 77, Denver, Colorado, August 28-31, 1977.
- Ogawa, S., Kobayashi, M., Tone, S., Otake, T., *J. Chem. Eng. Japan*, 15 (6), 469, 1982.
- Ogawa, S., Yamaguchi, H., Tone, S., Otake, T., *J. Chem. Eng. Japan*, 16 (5), 419, 1983.
- O'Neal, M. E., Landis, D. A., Isaacs, R., An inexpensive, accurate method for measuring leaf area and defoliation through digital image analysis, *J. of Economic Entomology*, 95(6), 1190-1194, 2002.
- Otake, T., Tone, S., Kuboi, R., Takahashi, Y., Nakao, K., *Int.Chem.Eng.*, 21 (1), 72, 1981.
- Otake, T., Tone, S., Ogawa, S., *Kagaku Kogaku Rombunshu*, 8 (1), 65, 1982.
- Ouedreni, A., Mora, J.,C., Bes, R.,S., Ozone Absorption in Water: Mass, Transfer and Solubility, *Ozone Sci. Engng.* 9, 1-12, 1987.
- Parthasarathy, V. R., Peterson, R. C, Ozone Bleaching Part 1. The Decomposition of Ozone in Aqueous solution – The Influence of pH, Temperatures and Transitions Metals on the Rate of Kinetics of Ozone Decomposition. TAPPI Symposium Notes, Oxygen Delignification Symposium, Toronto, Ontario, p. 24, 1990.
- Patrignani, A., Ochsner, T. E., Canopeo: A powerful new tool for measuring fractional green canopy cover, *Agronomy J.*, 107 (6), 2312-2320, 2015.
- Pejanović, S., Vuković, D., Grbavčić, Ž, Soufi, A., Fluid mechanical behaviour in a cocurrent gas-liquid spouted bed reactor, 7th International CHISA'81 Congress, Prague, Czechoslovakia, P.No.J.3.29., 1981.
- Pejanović, S., Uperedna analiza hidrodinamičkog ponašanja i karakteristika prenosa mase barbotaznih sistema, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1992.

Pejanović, S., Stanković, I., Simonović, D., Prenos mase u protivstrujnim barbotажnim kolonama, Hem. ind. 46 (9-12),188-192, 1992.

Pejanović, S., Vuković, V., On the efficiency of an upflow bubble column with a two-fluid nozzle gas distributor, J. Serb. Chem. Soc. 58, 973-982, 1993.

Pejanović, S., Separacioni procesi, Akademska misao, Beograd, 2009.

Peleg, M., The chemistry of ozone in treatment of water, Water Research, 5, 361, 1976.

Perry, J. H., Chemical engineers handbook, Sixth Edition New York, p. 3-103, 1984.

Phattaranwik, J., Leikness, T., Pronk, W., Mass transfer studies in flat-sheet membrane contactor with ozonation, Journal of Membrane Science, v. 247, pp. 153-167, 2005.

Pi, Y., Schumacher, J., Jekel, M., Decomposition of aqueous ozone in the presence of aromatic organic solutes. Water Res 39: 83-88, 2005.

Pryor, Rice R.G., Ozone toxicology and guidelines for safe use in foodprocessing system, Ozone News 28(4), 2000.

Rakness, K. L., Renner, R. C., Hegg, B. A., Hill, A. G., Practical Design Model for Calculating Bubble Diffuser Contactor Ozone Transfer Efficiency, Ozone: Science & Engineering, Volume 10, Issue 2, 173-214, 1988.

Rakness, K., Gordon, G., Langlais, B., Masschelein, W., Matsumoto, N., Richard, Y., Robson, C.M., Somiya, I., Guideline for Measurement of Ozone Concentration in the Process Gas From an Ozone Generator, Ozone: Science & Engineering, Volume 18, Issue 3, 209-229, 1996.

Rakness, K. L., Ozone in Drinking Water Treatment, Process Design, Operation, and Optimization, American Water Works Association, First Edition, 2005.

Rapp, T., Untersuchungen zur biologischen Behandlung und Ozonisierung eines synthetischen Textilabwassers. (Düsseldorf, Germany: VDI Verlag – Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15 (254): 110–111 (in German), 2006.

Rapp, T., Wiesmann, U., Ozonation of C.I. Reactive Black 5 and indigo. Ozone: Science and Engineering, 29, 493-502, 2007.

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

Rice, R. G., Bollyky, L. J., Lacy, W. J., Analytical aspects of ozone treatment of water and wastewater-amonograph. Final report (No. PB-87-201372/XAB). International Ozone Association, Norwalk, CT (USA), 1987.

Rice, R. G., P. Overbeck, K.A. Larson, Costs of ozone in small drinking water systems, in Proc. Small Drinking Water and Wastewater Systems(Ann Arbor,MI: NSF International), 27-36, 2000.

Ridgway, D., Sharma, R. N., Hanley, T. R., Determination of mass transfer coefficients in agitated gas-liquid reactors by instantaneous reaction. Chem Eng Sci 44 (12): 2935-2942, 1989.

Rischbieter, E., Stein, H., Schumpe, A., Ozone Solubilities in Water and Aqueous Salt Solutions, J.Chem.Eng.Data, 45, 338-340, 2000.

Roth, J. A., D.E. Sullivan, Solubility of ozone in water, Ind.Eng.Chem. Fundam., 20, 137-140,1981.

Roustan, M., Duguet, J. P., Brette, B., Brodard, E., Mallevalle, J., Mass balance analysis of ozone in conventional bubble contactors, Ozone Sci. Eng. Vol. 9, 289-297, 1987.

Roustan et al., Proc. 9th Ozone World Congres, IOA, New York, 1989.

Roustan, M., Wang, R.Y., Wolbert, D., Modeling Hydrodynamics And Mass Transfer Parameters In A Continuous Ozone Bubble Column, Ozone: Science & Engineering, Volume 18, Issue 2, 99-115, 1996.

Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Ferro-Garcia M.A., Bautista-Toledo, I., Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system, Water Research 42, 4163–4171, 2008.

Schalekamp, M., Experience in Switzerland with ozone, particularly the neutralization of hygienically undesirable elements present in water, paper presented at the Ann. AWWA Conf. Anaheim, CA, 1977.

Schulz, D., Passeri, A., Schmidt, M., Lang, S., Wagner, F., Wray, V., Gunkel, W., Marine biosurfactans, I. Screening for biosurfactans among crude oil degrading marine microorganisms from the North Sea. Zeitschrift fuer Naturforschung C: Journal of Biosciences, 46: 197-203, 1991.

Scott, D. B. M; E. C. Leshner, Effect of ozone on survival and permeability of *Esherichia coli*, J. Bacteriol. 85:567-576. 374, 1963.

Shang, N. C., Chen, Y. H., Yang, Y. P., Chang, C. H., Yu, Y. H., Ozonation of dyes and textile wastewater in a rotating packed bed. J. Environ. Sci. Health Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., 41:2299, 2006.

Singer, P. C., Gurolm M. D., Dinamics of the ozonation of phenol, Water.Res., Vol.17, No.9, 1163-1171, 1983.

Sotelo, J. L., Beltran, F. J., Benitez, F. J., Beltran-Heredia, J., Ozone Decomposition in Water- Kinetic Study, *Industrial Engineering and Chemical Research* 26:39-43, 1987.

Sovilj, M., *Difuzione operacije*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2004.

Staehelin, J., E., Hoigne, J., Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide, *Environ Sci. Technol.*, Vol.16, 676- 682, 1982.

Staehelin, J., Hoigne, J., Mechanism and Kinetics of Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organics Solutes, *Vom Waser*, 61, 337, 1983.

Staehelin, J., Buhler, R., E., Hoigne, J., Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis. 2. OH and HO₄ as Chain Intermediates, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.88. No.24, 2560-2564, 1984.

Staehelin, J., Buhler, R., E., Hoigne, J., Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis. 1. HO₂/O₂ and HO₃/O₃ as Intermediates, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.88. No.24, 5999-6004, 1984.

Staehelin, J., Buhler, R., E., Hoigne, J., Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis. 2. OH and HO₄ as Chain Intermediates, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.88. No.24, 2560-2564, 1984.

Staehelin, J., Hoigne, J., Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organics Solutes Acting as promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, *Envir.Sci. Technol.*, 19: 120-126, 1985.

Stanković, I., *Analiza barbotaznih sistema za ozonizaciju i aeraciju priprečišćavanja voda*, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurškifakultet, Beograd, 1983.

Stanković, I., Comparison of ozone and oxygen mass transfer in a laboratory and pilot plant operation, *Ozone Sci.Eng.* 10, 321-338, 1988.

Stanković, V. D., *Fenomeni prenosa i operacije u metalurgiji-prenis toplote i mase*, Univeritet u Beogradu, Tehnički fakultet, Bor, 1996.

Stemmler, K., Glod, G., Gunten U.V., Oxidation of metal-diethylenetriamiepentacetate (DTPA) complexes during drinking water, *Wat. Res.* Vol. 35, No. 8, pp. 1877–1886, 2001.

Takić Lj., *Prenos mase i dekompozicija ozona pri ozonizaciji vode različitog kvaliteta u barbotaznim reaktorima*, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu, Leskovac, 2008.

Thakur R.K., VIAL C., Nigam K.D.P., Nauman E.B., Djelveh G., Static mixer in the process industriesda, *Institution of Chemical Engineers Trans IChemE*, Vol 81, Part A, August 2003.

Thorp, C.E., Decomposition and Explosion Limit in Bibliography of Ozone Technology, Armour Research Foundation Vol.2, Part 1, 1955.

Tizaoui, C., Zhang, Y., The modelling of ozone mass transfer in static mixers using Back Flow Cell Model, Chemical Engineering Journal, 162, 557–564, 2010.

Tizaoui, C., Grima, N., Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution, Chemical Engineering Journal 173, 463– 473, 2011.

Tokumura, M., Katoh, T., Ohata, H., Kawase, Y., Dynamic modeling and simulation of ozonation in a semibatch bubble column reactor: decolorization and mineralization of azo dye Orange II by ozone. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48 (17) 7965-7975, 2009.

Tomiyasu, H., Kinetics and Mechanisms of Ozone Decomposition in Basic aqueous Solution, Inorg. Chem., 24: 2962, 1985.

Treybal, R. E., Mass-Transfer Operations, 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, Auckland, 1981.

Uchiyama, K., Migita, H., Ohmura, R., Mori, Y. H., Gas absorption into “string-of-beads” liquid flow with chemical reaction: application to carbon dioxide separation, International Journal of Heat and Mass Transfer 46, 457–468, 2003.

Valsania, M. C., Fasano, F., Richardson, S. D., Vincenti, M., Investigation of the degradation of cresols in the treatments with ozone, Water Research 46, 2795 - 2804, 2012.

Vučić, G., Optimizacija uslova za primenu ozona u svrhu produženja održivosti makro konfekcioniranog mesa od goveda, Magistarski rad, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banja Luci, Banja Luka, 2005.

Vuković, D., Grbavčić, Ž., Pejanović, S., Barbotažna kolona sa dvofluidnom mlaznicom i istostrujnim kretanjem fluida ili istostrujnim trofaznim fontanskim slojem, za izvođenje kontakta gas–tečnost i/ili gas–tečnost–čvrste čestice, Jugoslovenska patentna prijava, P-3134/81, 1981.

Vulović, N., Analogija prenosa nase ozona u šaržnom kontaktoru sa mešanjem i protočnoj barbotažnoj koloni, Diplomski rad, Tehnološko-metalurškifakultet, Beograd, 2006.

Warakomski, J., Design and Specification Considerations for Oxygen Ozone System, AWWA Conference “Engineering Tomorrow’s Water Treatment Systems”, March 1994, Cincinnati, OH, USA, 1994.

Watanabe, T., M.J. Lee, J. Mzutani, T. Yamada, S. Satoh, T. Takeuchi, N. Yoshida, T. Kitada and T. Arakawa, Effective components in cuttlefish meal and raw krill for improvement of quality of reared sea bream *Pagrus major* eggs. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 57: 681-694, 1991.

White, C., *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, 4th Ed. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc, 1999.

Wilke, C.R., Chang, P., *AIChE J.*, 1, 264, 1955.

Wu, J., Wang, T., Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Research*, 35, (4), 1093-1099, 2001.

Xiong, F., Graham, N. J. D., Research Note: Removal of Atrazine through Ozonation in the Presence of Humic Substances, *Ozone Science & Engineering* 14:0283-301, 1992.

Yao, C. C. D., Haag, W. R., Rate Constants for Direct reactions of Ozone with several Drinking Water Contaminants, *Water Research*, 25, 761-773, 1991.

Yates, R. S., Stenstromm, M. K., Gravimetric sampling procedure for aqueous ozone concentrations, *Water Res.*, 34(4), 1413-1416, 2000.

Yin, D., Zhang, J.H., Delayed and multiple hyperbaric oxygen treatments expand therapeutic window in rat focal cerebral ischemic model, *Neurocritical care*, 2 (2), 206-211, 2005.

Yunzheng, P., Schumacher, J, Jekel, M., Decomposition of aqueous ozone in the presence of aromatic organic solutes. *Water Res* 39: 83-88, 2005.

Zheng, J., Buxbaum, R. E., Heidemann, S. R., Measurements of growth cone adhesion to culture surfaces by micromanipulation, *The J. of cell biology*, 127 (6), 2049-2060.

Zlokarnik, M., *Chem.Eng.Sci.*, 34 (10), 1265, 1979.

8. PRILOZI

Prilog1: Vrednosti koncentracija ozona u izlaznoj struji kiseonika u zavisnosti od ulaznog protoka kiseonika i položaja preklopnika *R* i *L*.

OZONE SERVICES
A DIVISION OF
YANCO INDUSTRIES LTD.

Ozone Output Test Report

Temperature: 21°C (+/- 1°C) Date: Nov 30th, 2001
 Feed Gas: Med. grade oxygen (99.9% +) Model: OL100H/DS
 Pressure: .97.1 kPa Serial #: 011134
 Humidity: 63% File: 011134OL.XLS
 L mode: YG/22.24/26.29/6/131K/11S/12VDC
 R mode: YG/22.24/25.27/6/130.0K/9S/12VDC

Ozone Concentration described in 1 µg/ml = 1mg/l = 1gr/m3

OXYGEN FLOW		MODULE "R" - SETTING # "0"										
[LPM]	[ml/min]	MODULE "L" - OZONE CONCENTRATION REGULATOR SETTING										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1/32	31	0	52	66	76	86	92	98	101	103	107	110
1/16	62	0	18	23	33	42	52	61	71	80	88	95
1/8	125	0	10	15	22	28	34	39	48	57	64	70
1/4	250	0	5	8	12	15	19	23	28	33	38	42
1/2	500	0	-3	4	6	8	10	11	14	17	20	22
3/4	750	0	2	3	4	5	7	8	10	12	14	15
1	1000	0	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
1 1/2	1500	0	1	1	2	2	3	4	5	6	7	7
2	2000	0	0	1	2	2	3	3	4	5	5	5
2 1/2	2500	0	0	1	1	1	2	2	3	4	4	4
3	3000	0	0	1	1	1	2	2	3	3	4	4
OXYGEN FLOW		MODULE "L" - SETTING # "0"										
[LPM]	[ml/min]	MODULE "R" - OZONE CONCENTRATION REGULATOR SETTING										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1/32	31	0	44	61	77	92	104	115	122	128	132	135
1/16	62	0	11	16	23	29	37	44	58	71	81	91
1/8	125	0	7	10	15	19	23	27	37	46	54	61
1/4	250	0	3	5	8	10	12	14	20	25	29	33
1/2	500	0	1	2	4	5	6	7	10	13	15	17
3/4	750	0	1	2	3	3	5	6	7	8	10	11
1	1000	0	1	1	2	3	4	5	6	6	8	9
1 1/2	1500	0	1	1	2	2	3	3	4	5	6	6
2	2000	0	1	1	1	1	2	3	4	4	5	5
2 1/2	2500	0	0	1	1	1	2	2	3	3	4	4
3	3000	0	0	0	1	1	2	2	3	3	3	3
OXYGEN FLOW		MODULE "R" - SETTING # "10"										
[LPM]	[ml/min]	MODULE "L" - OZONE CONCENTRATION REGULATOR SETTING										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1/32	31	0	136	137	138	139	140	141	142	142	144	145
1/16	62	0	92	93	97	101	104	106	109	111	122	132
1/8	125	0	67	69	73	76	81	85	91	97	103	108
1/4	250	0	38	39	42	45	48	51	55	59	63	67
1/2	500	0	19	20	22	24	26	27	30	32	34	36
3/4	750	0	13	14	15	16	18	19	21	22	23	24
1	1000	0	10	10	11	12	13	14	16	17	18	19
1 1/2	1500	0	6	7	8	8	9	9	10	11	12	12
2	2000	0	5	5	6	6	7	7	8	9	10	10
2 1/2	2500	0	4	5	5	5	6	6	7	7	8	8
3	3000	0	4	4	5	5	5	5	6	6	7	7

Test: Concentration regulator setting to #0, #1, #2, #4, #6, #8, #10 with flow from 1/32 to 3LPM
Estimate: Concentration regulator setting - #3, #5, #7 & #9

Ozone Services A Division of Yanco Industries Ltd., 390 Silver Queen Road, Burton, BC, V0G 1E0, Canada
 Telephone: 250-265-4461 * Fax: 250-265-4482 * <http://www.ozoneservices.com> * info@ozoneservices.com

Prilog 2: Primer proračuna za određivanje zapreminskog koeficijenta prenosa mase ozona u položaju 1, za eksperiment pri protoku gasa od 60 l/h i tečnosti od 360 l/h i položaju preklopnika $R=0$ i $L=8$.

Tečna faza: $L=360$ l/h, $t_{\text{vode}}=15,5$ °C, $s=0.285$

Gasna faza: $G=60$ l/h, $\Delta P=141$ mmHg= 18800 Pa

Baždarni podaci za rotametar: $t_B=20$ °C, $P_B=760$ Torr= 760 mmHg= 101333 Pa

Baždarni podaci za generator ozona: $t_i=21$ °C, $P_i=97,1$ kPa= 97100 Pa

Atmosferski pritisak: $P=998$ mbar= 99800 Pa

Fitovanjem krive sa slike 4.2 polinomom drugog stepena ($y = -1,72124 \cdot 10^5 x^2 + 0,00665 x - 0,07248$, odnosno $c_L = -1,72124 \cdot 10^5 z^2 + 0,00665 z - 0,07248$), određene su vrednosti dc/dz na svim visinama (z_1, z_2, z_3, z_4) gde je izvršeno merenje (tabela-prilog 2)

Tabela-prilog 2. Vrednosti dc/dz na visinama z_1, z_2, z_3, z_4

($G=60$ l/h, $L=360$ l/h, $R=0$, $i L=8$)

z , [cm]	30	50	90	139
c_L , [mg/l]	0,11	0,22	0,385	0,52
dc_L/dz	0,00562	0,00493	0,00355	0,00187

Vrednosti protoka gasa G merene su rotametrom baždarenim na vazduhu pri normalnom pritisku ($P_B=760$ Torr= 760 mmHg= 101333 Pa) i temperaturi $t_B=20$ °C. Gas meren rotametrom je kiseonik koji se nalazi na nad pritisku $\Delta P=141$ mmHg= 18800 Pa, odnosno pritisku:

$$P_G = P_{ATM} + \Delta P = 99800 P_a + 18800 P_a = 118600 P_a \quad (1)$$

Očitani protok G preveden na vrednost stvarnog protoka kiseonika kroz rotametar iznosi:

$$G_{O_2} = G \cdot \sqrt{\frac{M_V \cdot P_B}{M_{O_2} \cdot P_G}} = 60 \cdot \sqrt{\frac{29 \cdot 101333}{32 \cdot 118600}} = 52,8 \text{ l/h} \quad (2)$$

G_{O_2} preveden na baždarene uslove generatora ozona ($t_i=21^\circ\text{C}$, $P_i=97,1 \text{ kPa}=97100 \text{ Pa}$), koristeći temperaturu kiseonika $t_G=18^\circ\text{C}=291,2\text{K}$ i jednakost

$$\frac{P_1 \cdot G_i}{T_i} = \frac{P_G \cdot G_{O_2}}{T_G} \text{ iznosi:}$$

$$G_i = G_{O_2} \frac{P_G \cdot T_i}{P_1 \cdot T_G} = 52,8 \frac{118600 \cdot 294,2}{97100 \cdot 291,2} = 65,151/\text{h} = 1,0861/\text{min} \quad (3)$$

Poznavajući protok G_i i položaje preklopnika R i L i koristeći tabelu iz priloga, interpolacijom za G_i izračunava se koncentracija ozona u izlaznoj struji kiseonika iz ozonizatora (c_{G0} [mg/l]) na P_i i t_i :

za $G_i=11/\text{min}$ $c_{G0}=9 \text{ mg/l}$

za $G_i=1,086 \text{ l/min}$ $c_{G0}=8,5 \text{ mg/l}$

za $G_i=1,5 \text{ l/min}$ $c_{G0}=6 \text{ mg/l}$

Normalizovani protok kiseonika G_N je:

$$\frac{65,15 \cdot 97,1}{294,2} = \frac{G_N \cdot 101,33}{273,2} \Rightarrow G_N = 57,974 \text{ lN/h} \quad (4)$$

Prevođenje litara u molove:

1 mol $O_2=22,4 \text{ l}_N$

$$G_N = \frac{57,974}{22,4} \text{ mol/h} = 2,588 \text{ mol/h} \quad (5)$$

Na normalnim uslovima 1 mol $O_2=32\text{gr}=22,4 \text{ l}$, a na P_i i t_i 1 mol O_2 je:

$$\frac{22,4 \cdot 101,33}{273,2} = \frac{x \cdot 97,1}{294,2} \Rightarrow x = 25,173 \text{ l} = 32 \text{ gr} \quad (6)$$

$$c_{G0} = 8,5 \text{ mg/l} \cdot 25,173 \text{ l/mol} = 213,97 \text{ mg/mol} \quad (7)$$

◆ U položaju 1: $P=1,125 \cdot 99,8=112,275 \text{ kPa}$

$$T=288,7 \text{ K}$$

Ako se sve ovo ima u vidu bilans od ulaska do mernog mesta 1 je:

$$G_N'(c_{G0} - c_{G1}) = L(c_1 - c_0)$$

$$2.588(213.97 - c_{G1}) = 360(0.11 - 0) \Rightarrow c_{G1} = 198,67 \text{ mg/mol} \quad (8)$$

na tim uslovima 1 mol je:
$$\frac{22,4 \cdot 101,33}{273,2} = \frac{x \cdot 112,275}{288,7} \Rightarrow x = 21,36 \text{ l} \quad (9)$$

$$c_{G1} = 198,67 \text{ mg/mol} \cdot \text{mol}/21,36 \text{ l} = 9,3 \text{ mg/l} \quad (10)$$

Ravnotežna koncentracija ozona računa se iz izraza:

$$c_{L1}^* = s \cdot c_{G1} = 2,6508 \text{ mg/l} \quad (11)$$

Vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase u položaju 1 u koloni se izračunava po izrazu:

$$(k_L a)_1 = \frac{u_L \left(\frac{dc_L}{dz} \right)_1}{(c_{L1}^* - c_{L1})} = \frac{1,99 \text{ cm/s} \cdot 0,00562 \text{ mg}/(1 \cdot \text{cm})}{(2,6508 - 0,11) \text{ mg/l}} = 0,0044 \frac{1}{\text{s}} \quad (12)$$

9. BIOGRAFIJA O AUTORU

Milica Đeković Šević je rođena 1981. godine u Novoj Varoši. Osnovnu školu i gimnaziju prirodno-matematičkog smera je završila u Novoj Varoši sa prosečnom ocenom 5.00. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu je upisala 2000/01. školske godine, a diplomirala 2006. godine na katedri za Hemijsko inženjerstvo sa prosečnom ocenom 8.75 u toku studija i ocenom 10 na diplomskom radom. Na istom fakultetu 2006. godine je upisala doktorske studije na katedri za Hemijsko inženjerstvo.

Od 01.10.2007. godine, Milica Đeković Šević je zaposlena u Visokoj školi strukovnih studija Arandjelovac u Arandjelovcu, prvo u zvanju saradnika u nastavi a zatim u zvanju asistenta do današnjeg dana na predmetima: Difuzione operacije, Fizička hemija, Hemijska tehnologija, Hemijsko inženjerska termodinamika, Mehanika fluida, Hemija, Organska hemija, Analitička hemija, Organska hemija sa biohemijom, Tehnologija glazura, engoba i dekorisanja i Tehnologija restauracije kamena.

Deo rezultata istraživanja objavila je u časopisima međunarodnog značaja (jedan rad - M23 i jedan rad – M22) i vodećem časopisu nacionalnog značaja (jedan rad – M51). Saopštila na naučnim skupovima međunarodnog značaja (jedan rad štampan u izvodu i dva rada štampana u celini) i skupu nacionalnog značaja (tri rada štampana u celini). Učestvuje u realizaciji jednog projekta. Član je Srpsko hemijskog društva.

1. Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Милица Ђековић Шевић

Број индекса ДС-2/06

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Апсорпција озона у води и воденим растворима у барботажној колони са двофлуидном

млазницом

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

2. Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милица Ђековић Шевић

Број индекса ДС-2/06

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада Апсорпција озона у води и воденим растворима у барботажној колони са двофлуидном млазницом

Ментор Невенка Бошковић Враголовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

3. Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Апсорпција озона у води и воденим растворима у барботажној колони са

двофлуидном млазницом

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.