

УДК:546.14

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПЕРЕНОСА ОЗОНА МЕЖДУ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАМИ В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ

© 2024 г. А. В. Леванов<sup>a, \*</sup>, А. В. Лапина<sup>b</sup>, О. Я. Исайкина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>b</sup>Филиал МГУ имени М. В. Ломоносова в Баку, Баку, Азербайджан

\*e-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 16.10.2023 г.

После доработки 16.10.2023 г.

Принята к публикации 17.11.2023 г.

Предложен метод определения коэффициента массопереноса озона между газовой фазой и водным раствором  $\text{HCl} + \text{NaCl}$ . Метод основан на минимизации функционала расхождения между зависимостями удельной скорости реакции  $\text{O}_3$  с  $\text{Cl}^-(\text{aq.})$  от концентрации ионов водорода, определенной из эксперимента, и полученной из справочных данных. Метод позволяет также оценить значение истинной константы Генри в кислых растворах хлоридов.

**Ключевые слова:** озон, барботажный реактор, коэффициент массопереноса, хлорид-ион, константа Генри

**DOI:** 10.31857/S0044453724080044, **EDN:** PKQLDY

Газожидкостные реакции с участием озона очень распространены и реализуются при использовании озона для обработки жидкостей в технологических процессах и лабораторных исследованиях [1, 2]. Наряду с константами скорости взаимодействия озона с компонентами растворов, важнейшей кинетической характеристикой газожидкостных реакций является коэффициент массопереноса газообразного реагента между газовой и жидкой фазами [3–6]. Теоретические методы оценки коэффициента массопереноса развиты недостаточно, и по сути сводятся к использованию соотношений, базирующихся на эксперименте, и имеющих ограниченную область применения. Поэтому при описании кинетики газожидкостных реакций озона необходимо располагать надежными экспериментальными процедурами определения этой величины.

В литературе описано довольно много экспериментальных методов оценки коэффициента массопереноса различных газов, см. напр. [6, 7]. Для озона наиболее распространены процедуры, основанные на анализе временной зависимости его концентрации в жидкой фазе (в реакторе периодического действия) [8], или зависимости скорости сорбции  $\text{O}_3$  от концентрации умеренно активного органического субстрата (в барботажном реакторе) [9–11]. Понятно, что эти процедуры имеют свою сферу действия, и в некоторых случаях их использование невозможно. Кроме того, необходимо

учитывать, что коэффициент массопереноса может зависеть от характеристик реактора и реакционного раствора. Поэтому данные, приведенные в литературе для конкретных экспериментальных условий, не всегда можно применять к исследованию реакций озона в иных реакторах с другими субстратами. В виду сказанного, возникает задача разработки новых методов определения коэффициента массопереноса озона, которые, в частности, хорошо работают в определенных типах реакционных растворов.

Целью настоящей работы является разработка нового метода оценки коэффициента массопереноса озона между газовой фазой и водными растворами электролита  $\text{HCl} + \text{NaCl}$  в барботажном реакторе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на установке, аналогичной описанной в работе [12]. Взаимодействие озона с водными растворами  $\text{NaCl} + \text{HCl}$  осуществлялось в барботажном реакторе, принципиальная схема которого показана на рис. 1. В экспериментах использовали три различных реактора (см. табл. 1). Их рабочие части представляли собой стеклянные цилиндры (внутренний диаметр 2.5–3 см) с впаянным в дно фильтром из пористого стекла, через который поступал озонированный кислород. Объем реакционного раствора  $V_L$  составлял от 50

до 250 мл. При прохождении газовой смеси, высота столба жидкости в реакторе увеличивалась за счет пузырьков на 5–8% по сравнению со случаем, когда поток газа отсутствовал.

Для приготовления растворов использовали однократно дистиллированную воду, хлорид натрия «х. ч.», концентрированную хлористоводородную кислоту «х. ч.». Во всех экспериментах сумма концентраций NaCl и HCl составляла 1 М.

Озон получали при пропускании особо чистого кислорода через барьерный разряд в озонаторе. Концентрация озона в озono-кислородной смеси контролировалась на входе в реактор с помощью фотометрических озонметров «Медозон 254/5», и составляла от 8.5 до 110 г/м<sup>3</sup> в различных опытах. Скорость потока кислорода во всех экспериментах  $v = 21 \text{ л/ч} = 5.83 \times 10^{-3} \text{ л/с}$  (ст. у.).

Концентрацию молекулярного хлора,  $C(\text{Cl}_2)$ , моль/л, в выходящих из реактора газах определяли после термического разложения остаточного озона, методами либо фотометрической иодометрии [13, 14], либо прямой спектрофотометрии  $\text{Cl}_2$  [15]. Из этих данных рассчитывали значения скорости выделения хлора, отнесенной к объему реакционного раствора ( $r_{\text{Cl}_2}$ , моль л<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>), в стационарном режиме функционирования реактора:

$$r_{\text{Cl}_2} = \frac{v}{V_L} C(\text{Cl}_2).$$

### МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПЕРЕНОСА ОЗОНА В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ

Объемный коэффициент массопереноса  $k_L a$  (*volumetric mass transfer coefficient*) применяется для выражения скорости растворения (абсорбции) озона на основе феноменологического закона, утверждающего, что эта скорость пропорциональна разности между максимально возможной концентрацией растворенного озона,  $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ , и его реальной концентрацией в растворе,  $[\text{O}_3]$  [3–6]:

$$r_{\text{abc}} = k_L a ([\text{O}_3]_{\text{max}} - [\text{O}_3]). \quad (1)$$

В настоящей работе, все концентрации выражены в моль/л, скорости растворения и химических реакций – в моль л<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>; единица измерения  $k_L a$  равна с<sup>-1</sup>. Выражение (1) корректно, когда химические реакции озона в растворе не очень быстрые, и мы рассматриваем именно такой случай.

Максимально возможная концентрация озона в растворе представляется законом Генри,

$$[\text{O}_3]_{\text{max}} = H_{\text{O}_3} C(\text{O}_3),$$

где  $H_{\text{O}_3}$  – безразмерная константа Генри, равная отношению молярных объемных концентраций  $\text{O}_3$

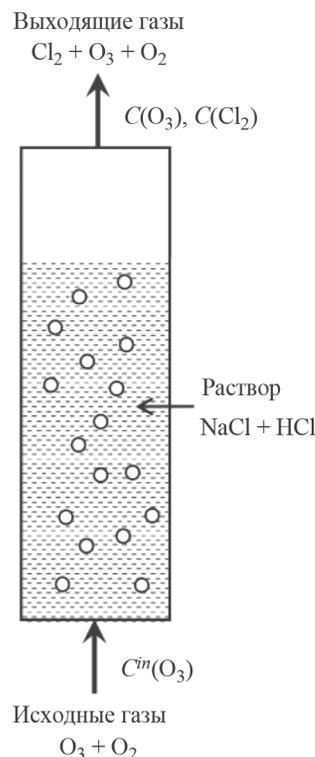


Рис. 1. Принципиальная схема барботажного реактора в экспериментах настоящей работы.

в жидкости и газовой фазе в условиях равновесия, выраженных в одних и тех же единицах,  $C(\text{O}_3)$  – концентрация озона в газовой фазе, контактирующей с жидкостью. Поэтому выражение (1) скорости растворения можно записать в виде

$$r_{\text{abc}} = k_L a (H_{\text{O}_3} C(\text{O}_3) - [\text{O}_3]). \quad (2)$$

Следует отметить, что коэффициент  $k_L a$  равен произведению коэффициента массопереноса в жидкой фазе,  $k_L$  (*liquid phase mass transfer coefficient*) и удельной поверхности раздела фаз  $a = A/V_L$ ,

$$k_L a = k_L A / V_L,$$

где  $A$  – общая площадь поверхности контакта газ–жидкость,  $V_L$  – объем жидкой фазы в реакторе. Величина  $k_L$  преимущественно определяется физико-химическими и гидродинамическими параметрами реакционного раствора, в то время как значение  $a$  зависит от размера и количества пузырьков и продолжительности межфазного контакта [5]. Подразумевается, что сопротивление массопереносу локализуется в основном со стороны жидкофазной области межфазной границы, что справедливо для малорастворимых газов [16], в число которых входит озон. Коэффициент  $k_L$

**Таблица 1.** Условия экспериментов в различных реакторах и оптимальные оценки параметров  $k_L a$  и  $H_{O_3}$  ( $d$  – диаметр реактора,  $h$  – высота столба жидкости при отсутствии потока газа)

Реактор	$d$ , см	$V_L$ , мл	$h$ , см	$T \pm 0.3$ , °C	$C^{\text{in}}(\text{O}_3)$ , г/м <sup>3</sup>	$H_{\text{O}_3}$	$k_L a$ , с <sup>-1</sup>
№ 1	~2.7	250	45	20	90–110	0.20	0.22
№ 2	~3	180	25	24	10.0	0.16	0.15
№ 3	~2.5	50	10	25	8.5–10.0	0.15	0.21

связан с коэффициентом диффузии озона в жидкости, однако формула этой связи зависит от принятой модели массопереноса в межфазной границе, подробнее см. [3, 4, 6]. Далее в настоящей работе рассматривается только коэффициент  $k_L a$ , для которого используется термин «коэффициент массопереноса».

Опишем кратко метод определения  $k_L a$ , основанный на измерении расхода озона в реакции с субстратом В в растворе, причем В обладает умеренной реакционной способностью по отношению к  $\text{O}_3$  [9–11]. Будем считать, что расходование озона происходит только за счет взаимодействия с В, скорость которого представляется выражением

$$r_{\text{хим}} = k_2[\text{O}_3][\text{В}], \quad (3)$$

где  $[\text{O}_3]$  и  $[\text{В}]$  – концентрации в реакционном растворе, моль/л,  $k_2$  – константа скорости химической реакции, л моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>. Скорость расходования озона,  $r_{\text{расх}}$ , моль л<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, можно найти по разности концентраций в газовом потоке на входе и выходе из реактора:

$$r_{\text{расх}} = \frac{\nu}{V_L}(C^{\text{in}}(\text{O}_3) - C(\text{O}_3)), \quad (4)$$

где  $\nu$  – объемная скорость потока озонированного кислорода, л/с,  $C^{\text{in}}(\text{O}_3)$  и  $C(\text{O}_3)$  – концентрации озона на соответственно на входе и выходе из реактора, моль/л. Удельный расход озона определим следующим образом:

$$R_{\text{O}_3} = \frac{r_{\text{расх}}}{C(\text{O}_3)} = \frac{\nu}{V_L} \frac{C^{\text{in}}(\text{O}_3) - C(\text{O}_3)}{C(\text{O}_3)}. \quad (5)$$

Барботажный реактор будем рассматривать как реактор идеального перемешивания с двумя фазами – жидкой и газовой. Тогда распределение концентраций озона внутри реактора является однородным: концентрация в растворе равна  $[\text{O}_3]$ , в газовых пузырьках и в газовой фазе сверху реактора –  $C(\text{O}_3)$ .

В стационарном режиме функционирования реактора, все три скорости (2–4) равны друг другу:

$$r_{\text{расх}} = r_{\text{абс}} = r_{\text{хим}}. \quad (6)$$

Решение системы алгебраических уравнений (6) позволяет получить выражение удельного расхода озона

$$R_{\text{O}_3} = \frac{k_L a \cdot H_{\text{O}_3} \cdot k_2 \cdot [\text{В}]}{k_L a + k_2 \cdot [\text{В}]}. \quad (7)$$

Можно заметить, что соотношение (7) определяет величину  $R_{\text{O}_3}$  как функцию концентрации В, причем ее числовые значения при различных величинах  $[\text{В}]$ ,  $R_{\text{O}_3, \text{эксп}}([\text{В}]_i)$ , измеряют в эксперименте с помощью формулы (5). Параметрами зависимости  $R_{\text{O}_3} = f([\text{В}])$  являются  $k_L a$ ,  $k_2$  и  $H_{\text{O}_3}$ . Как правило, значения константы Генри озона  $H_{\text{O}_3}$  известны из литературы. Тогда неизвестные параметры, коэффициент массопереноса  $k_L a$ , а также и константу скорости  $k_2$ , можно найти путем минимизации функционала расхождения

$$\Phi(k_L a, k_2) = \sum_i [R_{\text{O}_3, \text{эксп}}([\text{В}]_i) - R_{\text{O}_3}([\text{В}]_i; k_L a, k_2)]^2 \rightarrow \min,$$

причем в ходе минимизации значения  $R_{\text{O}_3}([\text{В}]_i; k_L a, k_2)$  вычисляются по формуле (7).

В настоящей работе мы предлагаем новый метод определения коэффициента массопереноса озона, основанный на измерении скорости выделения из реактора газообразного продукта взаимодействия озона с компонентом реакционного раствора. Предпосылки и допущения этой процедуры аналогичны изложенным выше при описании метода по расходу озона. Весьма существенными в новом методе являются требования к реакции в растворе. Они следующие: реакция медленная; ее константа скорости определена с высокой точностью; в ходе реакции образуется газообразный продукт; концентрацию продукта в выходящем газовом потоке можно измерить с приемлемой точностью; из эксперимента можно надежно определить зависимость скорости реакции от концентрации какого-либо компонента раствора. Нам известна только одна реакция, которая подходит под упомянутые критерии – это реакция озона с хлорид-ионом в кислых водных растворах с образованием молекулярного хлора, выделяющегося в газовую фазу. Эта реакция

сложная, ее механизм и значения константы скорости представлены в наших предшествующих исследованиях [12, 15, 17]. Для водных растворов HCl + NaCl с ионной силой 1 М, которые использованы в настоящей работе, значения константы даются формулой

$$k_{O_3+Cl^-} (\text{л моль}^{-1}\text{с}^{-1}) = \frac{\left( 5.10 \times 10^{10} \exp(-9020/T) + 13.5 \exp \times \right.}{\left. \times (-1120/T) 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T) [H^+] \right)}{1 + 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T) [H^+] [Cl^-]} \quad (8)$$

Рассмотрим кинетические уравнения для стационарного режима барботажного реактора, в котором идет реакция O<sub>3</sub> с Cl<sup>-</sup>(aq). Будем считать, что расходование озона происходит только за счет этой реакции. Это справедливо, поскольку в кислых растворах скорость самопроизвольного разложения O<sub>3</sub> весьма мала. Скорость выделения хлора равна скорости реакции в растворе:

$$r_{Cl_2} = k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] [O_3]. \quad (9)$$

В стационарном режиме, скорости выделения хлора, расходования и растворения озона равны друг другу:

$$r_{\text{расх}} = r_{\text{абс}} = r_{Cl_2}. \quad (10)$$

С помощью системы уравнений (10), можно выразить скорость выделения хлора  $r_{Cl_2}$  через надежную измеряемую в таких экспериментах величину – концентрацию озона в газовом потоке на входе в реактор  $C^{\text{in}}(O_3)$ :

$$r_{Cl_2} = k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] [O_3] = \frac{k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] H_{O_3} C^{\text{in}}(O_3)}{1 + \frac{k_{O_3+Cl^-} [Cl^-]}{k_L a} + k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] \frac{V_L}{\nu} H_{O_3}}$$

Удельную скорость выделения хлора определим следующим образом:

$$R_{Cl_2} = \frac{r_{Cl_2}}{C^{\text{in}}(O_3)} = \frac{k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] H_{O_3}}{1 + \frac{k_{O_3+Cl^-} [Cl^-]}{k_L a} + k_{O_3+Cl^-} [Cl^-] \frac{V_L}{\nu} H_{O_3}} \quad (11)$$

В экспериментах настоящей работы концентрация хлорид-ионов поддерживалась постоянной,

а концентрация ионов водорода варьировалась. Константа скорости  $k_{O_3+Cl^-}$  зависит от концентрации H<sup>+</sup> согласно выражению (8). Таким образом, формула (11) определяет величину  $R_{Cl_2}$  как функцию концентрации H<sup>+</sup>, причем ее параметрами являются коэффициент массопереноса  $k_L a$ , а также константа Генри озона  $H_{O_3}$ :

$$R_{Cl_2} = f([H^+]; k_L a, H_{O_3}).$$

Числовые значения удельной скорости выделения хлора вычисляются на основе измеренных в эксперименте концентраций хлора на выходе из реактора и озона на входе в реактор по формуле

$$R_{Cl_2, \text{эксп}} = \frac{\nu C(Cl_2)}{V_L C^{\text{in}}(O_3)}. \quad (12)$$

Если мы располагаем истинными значениями параметров  $k_L a$  и  $H_{O_3}$ , то теоретическая зависимость  $R_{Cl_2} = f([H^+]; k_L a, H_{O_3})$  по формуле (11) должна совпадать с экспериментальными величинами (12) в пределах погрешности. Таким образом, оценки истинных значений  $k_L a$  и  $H_{O_3}$  можно найти путем минимизации функционала расхождения между теоретической и экспериментальной зависимостями  $R_{Cl_2}$  от [H<sup>+</sup>]:

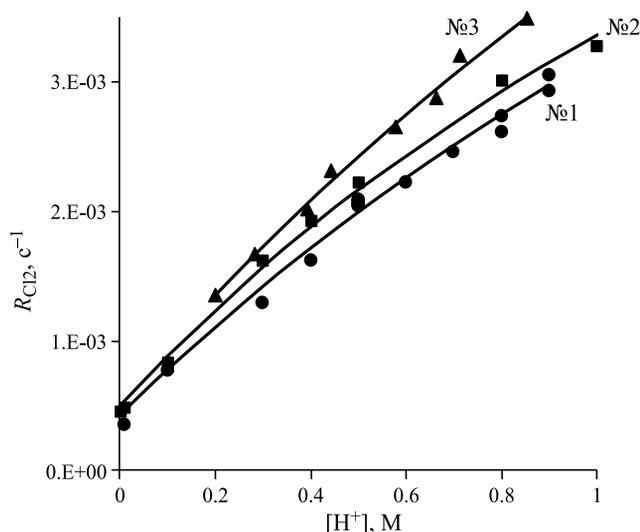
$$\Phi(k_L a, H_{O_3}) = \sum_i [R_{Cl_2, \text{эксп}}([H^+]_i) - R_{Cl_2}([H^+]_i; k_L a, H_{O_3})]^2 \rightarrow \min.$$

В данной работе оптимальные значения параметров  $k_L a$  и  $H_{O_3}$  находили с помощью процедуры *Fit* программы *Maple* [18]. Входными данными являлась таблица значений  $R_{Cl_2, \text{эксп}}$  при различных концентрациях [H<sup>+</sup>], теоретические значения  $R_{Cl_2} = f([H^+]; k_L a, H_{O_3})$  вычисляли по формулам (11) и (8).

Следует подчеркнуть, что данный метод оценки  $k_L a$  и  $H_{O_3}$  применим только для водных растворов NaCl + HCl и использует установленную в экспериментах закономерность, состоящую в том, что растворимость озона в растворах NaCl + HCl определяется общей концентрации электролитов и не зависит от соотношения NaCl: HCl. Для  $k_L a$  принимается аналогичное допущение.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найденные в настоящей работе оценки коэффициента массопереноса и константы Генри озона в различных реакторах приведены в табл. 1. На рис. 2 показаны экспериментальные значения  $R_{Cl_2, \text{эксп}}$ , использованные для вычислений, а также расчетные зависимости  $R_{Cl_2} = f([H^+])$  при оптимальных значениях параметров  $k_L a$  и  $H_{O_3}$ .



**Рис. 2.** Зависимости удельной скорости выделения хлора от концентрации ионов водорода в различных реакторах. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по формуле (11) при оптимальных значениях параметров, обозначения кривых см. табл. 1.

Относительная погрешность оценок  $k_L a$  и  $H_{O_3}$  составляет около 30%.

Полученные значения  $H_{O_3}$  очень хорошо согласуются с надежными литературными данными по коэффициенту растворимости озона в растворах хлоридов [12]; в частности, они демонстрируют убывающую температурную зависимость, характерную для озона.

Разброс полученных значений  $k_L a$  достаточно велик. Важнейшая причина этого – вариации удельной поверхности межфазного контакта из-за изменения количества и диаметра пузырьков при переходе от одного реактора к другому [19, 20]. В наших предшествующих работах [10, 11], с помощью метода измерения расхода озона в реакции с муравьиной кислотой, в реакторе № 1 при  $V_L = 200$  мл определена величина  $k_L a = 0.10 \pm 0.04$ . Отличие от результата настоящей работы может быть обусловлено разницей состава реакционных растворов, которая приводит к изменению характеристикам пузырьков.

В целом можно заключить, что оценки коэффициента массопереноса  $k_L a$  в сходных по конструкции реакторах №№ 1–3 хорошо согласуются на полуколичественном уровне. Количественные различия при переходе от одного реактора к другому обусловлены изменением свойств пузырьков. Следует отметить, что теоретические методы расчета таких различий нам неизвестны, и значения  $k_L a$  приходится находить с помощью экспериментальных процедур.

В итоге, в настоящей работе предложен новый метод определения коэффициента массопереноса

$k_L a$  озона, основанный на использовании надежно установленной зависимости константы скорости реакции  $O_3$  с  $Cl^-(aq)$  от концентрации ионов водорода. Также метод позволяет оценить величину константы Генри озона в растворах  $NaCl + HCl$ . Входными экспериментальными данными метода является значения удельной скорости выделения хлора при озонировании растворов  $NaCl + HCl$  с различной концентрацией ионов водорода. Оценки истинных значений параметров  $k_L a$  и  $H_{O_3}$  находят путем минимизации функционала расхождения между расчетной и экспериментальной зависимостями удельной скорости выделения хлора от концентрации  $H^+$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
2. Beltran F.J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Boca Raton (Florida, USA): Lewis Publishers, CRC Press LLC, 2004.
3. Астарута Д. Массопередача с химической реакцией. М.: Химия, 1971.
4. Данквертс П.В. Газожидкостные реакции. М.: Химия, 1973.
5. Карелин Я.А., Жуков Д.Д., Журов В.Н., Пенин Б.Н. Очистка производственных сточных вод в аэротенках. М.: Стройиздат, 1973. С. 66.
6. Charpentier J.-C. Mass-Transfer Rates in Gas-Liquid Absorbers and Reactors. in Adv. Chem. Eng./T.V. Drew, et al., Editors. New York: Academic Press, 1981. 133 p.
7. Aroniada M., Maina S., Koutinas A., Kookos I.K. // Biochem. Eng. J. 2020. P.155: 107458. DOI: 10.1016/j.bej.2019.107458
8. Sotelo J.L., Beltrán F.J., Benítez F.J., Beltrán-Heredia J. //Water Res. 1989. V.23. № 10. P.1246. DOI: 10.1016/0043-1354(89)90186-3
9. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1641. DOI: 10.7868/S0044453717100259
10. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Гасанова Р.Б., Лунин В.В. // Там же. 2017. Т. 91. № 8. С. 1307. DOI: 10.7868/S0044453717080179
11. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Харланов А.Н. // Там же. 2020. Т. 94. № 11. С. 1616. DOI: 10.31857/S0044453720110217
12. Levantov A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B., Lunin V.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 43. P. 14355. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03371
13. Леванов А.В., Кусков И.В., Койайдарова К.Б., и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 147.
14. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., и др. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 496.

15. *Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 835.  
DOI: 10.1134/S0044453719060189
16. *Doran P.M.* Bioprocess Engineering Principles. London: Academic Press, 2013. P. 379.
17. *Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1328.  
DOI: 10.1134/S0044453719090115
18. Maple 2022 (computer program). Waterloo, Ontario: Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc., 2022.
19. *Fan L.-S., Matsuura A., Chern S.-H.* // AIChE J. 1985. V.31. № 11. P. 1801.  
DOI: 10.1002/aic.690311106
20. *Kantarci N., Borak F., Ulgen K.O.* // Process Biochemistry. 2005. V. 40. № 7. P. 2263.  
DOI: 10.1016/j.procbio.2004.10.004