

## Zalety i wady metody ozonowania w fazie gazowej\*

*Jerzy Waluś, Piotr Tatoj, Teresa Kaczyńska*  
*OBR "BAROWENT", Katowice*

*Michał Palica*  
*OBR "BAROWENT", Katowice*  
*Katedra Inżynierii Chemicznej*  
*i Procesowej Politechniki Śląskiej, Gliwice*

*Klaudia Chmiel*  
*Katedra Inżynierii Chemicznej*  
*i Procesowej Politechniki Śląskiej, Gliwice*

*Recenzent: Andrzej K. Biń*  
*Politechnika Warszawska*

### 1. Wstęp

Obecność odorantów w gazach odlotowych w szeregu technologii wiąże się z ich uciążliwością zapachową w otoczeniu. Dlatego podejmowane są badania różnych metod unieszkodliwiania zapachowego takich zanieczyszczeń. Na V Międzynarodowym Sympozjum „Zintegrowane systemy zapobiegania emisji zanieczyszczeń” (Międzyzdroje, kwiecień 1997) J. Kośmider przedstawiła koncepcję krajowej strategii ograniczenia odorowej uciążliwości powietrza oraz procedur licencyjnych i kontrolno – pomiarowych [1,2]. Jak dotąd w Polsce dopuszczalne stężenia większości odorantów nie zostały określone przepisami, choć lista związków emitowanych do powietrza atmosferycznego, a podlegających kontroli sukcesywnie się wydłuża. Wśród licznych metod oczyszczania gazów odlotowych zawierających tzw. odoranty, najbardziej w ostatnich latach rozwinęły się metody biologiczne, zwłaszcza biofiltracja, charakteryzująca się niskimi kosztami jednostkowymi [3,4], która jednak nie jest uniwersalna. Stosuje się ją wówczas, gdy gazy odlotowe zawierają określony związek, natomiast

---

\* *Fragment projektu badawczego KBN 6 PO4G 080 14*

w wypadku mieszanin różnych związków niekiedy zawodzi. Dlatego alternatywą do biofiltracji może być wówczas ozonowanie w fazie gazowej. I. Pollo [5] stwierdza m.in., że ozon daje początek rozpadowi związków makromolekularnych na monomolekularne, utlenia związki organiczne i nieorganiczne (w tym cyjanki, siarczki, azotyny) i ma działanie bakteriobójcze. Ze względu na bardzo dobre własności utleniające stosuje się go do redukcji trujących i trudno utleniających się związków, np. pestycydów, związków chloro- i fosforoorganicznych, fenoli, amin, pochodnych ropy naftowej, usuwania par rtęci z powietrza, czy też w procesach dezodoryzacji. Używając jednak ozonu w procesach dezodoryzacyjnych należy sobie zdawać sprawę, że jest on czynnikiem toksycznym już przy niewielkich wyczuwalnych stężeniach. Poza bezpośrednim oddziaływaniem na systemy redoksowe i utlenianiem aminokwasów ozon powoduje uwalnianie z tkanek adrenaliny i jej pochodnych, a także histaminy, a skutki działania ozonu na organizmy żywe są porównywalne do skutków działania jonizującego. Wg [5] próg wyczuwalności ozonu zawiera się w granicach  $4 \cdot 10^4 \pm 0,98$   $\text{mg/m}^3$ , przy czym już dla koncentracji  $0,4 \text{ mg/m}^3$  obserwuje się u ludzi trudności koncentracji i bezsenność. Stąd wynika zasadnicze ograniczenie ozonowania w fazie gazowej, związane z usunięciem nieprzereagowanego ozonu z gazów po ich oczyszczeniu.

## **2. Cel i zakres badań**

Celem badań było określenie skuteczności ozonowania w funkcji stężenia ozonu, stężenia wybranych odorantów i czasu kontaktu. Przy wyborze odorantów kierowano się następującymi przesłankami:

- w praktyce przemysłowej odoranty winny być spotykane przy stężeniach stanowiących o ich uciążliwości zapachowej
- winny reprezentować związki różnego rodzaju
- ich oznaczenie nie powinno nastęrczać trudności
- praca układu wytwarzającego i dozującego winna być stabilna, zaś ciśnienie cząstkowe par odorantów ma odpowiadać ciśnieniu wystarczającemu do użyskania założonego stężenia odorantu.

W pierwszym etapie badań dla każdego z wytypowanych odorantów prowadzono badania wstępne, których celem było znalezienie obszaru niepełnej skuteczności procesu – najbardziej interesującego pod względem poznawczym.

Po przeanalizowaniu licznych związków do badań właściwych wytypowano trzy olejki aromatyczne (lawendowy, różany, goździkowy), które przy wyższych stężeniach mogą być zapachowo uciążliwe, trietyloaminę, dwa alkohole (etylowy i izo-amyłowy), toluen i octan etylu. Ponadto przeprowadzono wryrywkowe testy ozonowania butanolu, styrenu i amoniaku. Zakres stężeń

odorantów określano dla każdego odorantu indywidualnie i wynosił on od kilku do kilkudziesięciu  $\text{mg/m}^3$ , czas kontaktu mieścił się w granicach od kilkunastu do kilkudziesięciu sekund.

Należy podkreślić, że badania miały na celu wyznaczenie skuteczności procesu ozonowania przy różnych parametrach eksploatacyjnych instalacji w skali laboratoryjnej, a nie wyjaśnić mechanizm czy opisać kinetykę procesu.

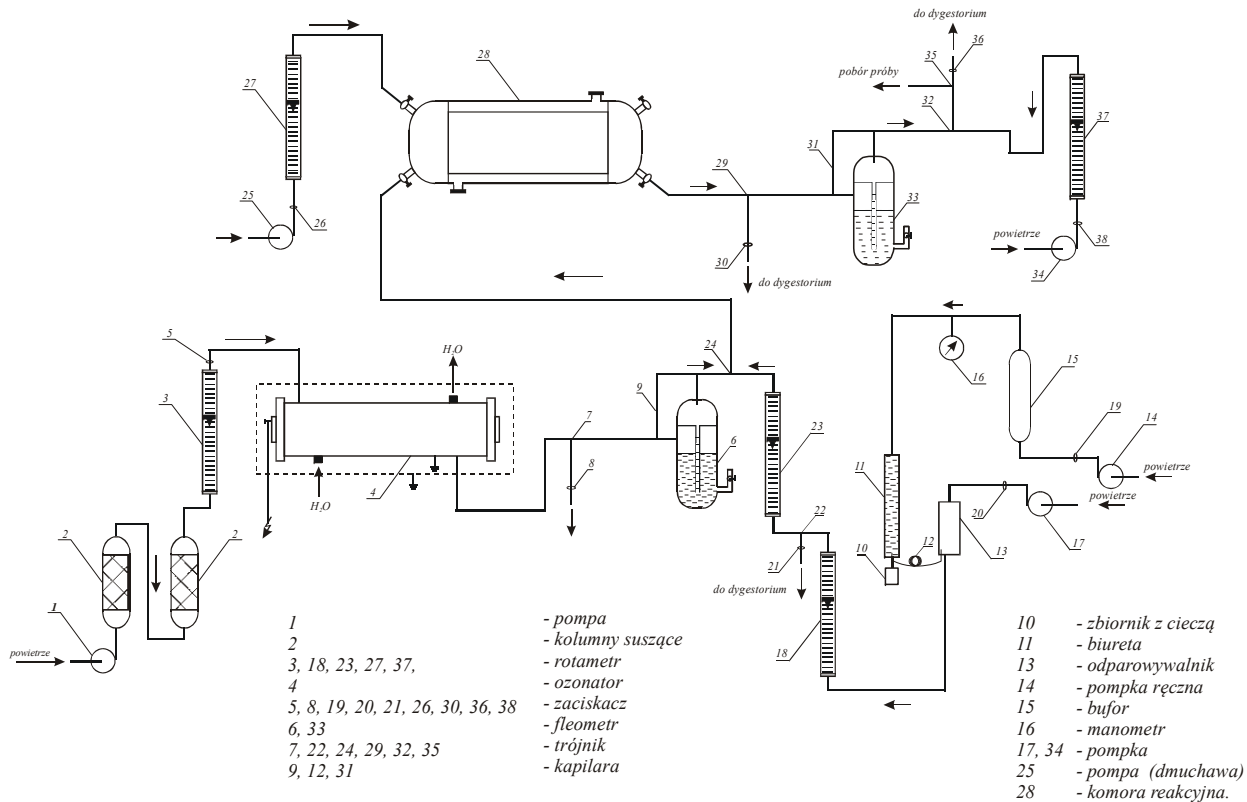
Jest to istotne uproszczenie tego złożonego chemicznie problemu. Szybkość reakcji pośrednich z ozonem z udziałem mechanizmów wolnorodnikowych jest znacznie większa niż dla reakcji bezpośrednich. Doniesienia publikacyjne dotyczące ozonowania w fazie gazowej są nieliczne i fragmentaryczne. Jednym z nich jest praca Kuo i wsp. [6], wyjaśniająca mechanizm ozonowania benzenu w warunkach otoczenia. Reakcji bezpośredniej ozonu z benzenem towarzyszy samorozpad ozonu, około 10-krotnie wolniejszy od reakcji bezpośredniej. Ponadto całkowite jego utlenienie do substancji prostych ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) wymaga odpowiedniego nadmiaru ozonu w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego. Kuo i wsp. [6] podali na bazie swoich doświadczeń warunki zapewniające prawie pełne przereagowanie benzenu w reaktorze przepływowym. Dla stężenia benzenu 100 ppm, stężenia ozonu  $33,16 \text{ g/m}^3$ , strumienia gazów  $11,82 \text{ m}^3/\text{h}$  i średnicy wewnętrznej reaktora  $0,101 \text{ m}$  długość reaktora powinna wynosić około 5 m. Odpowiada to czasowi przebywania około 12 s. Dla innych odorantów, mniej podatnych na ozonowanie można oczekiwać znacząco większych długości takiego reaktora (większych czasów kontaktu). Na podstawie powyższych danych można wyrobić sobie pogląd, jakie powinny być gabaryty reaktora przepływowego do dezodoryzacji ozonem gazów odlotowych z instalacji przemysłowych. Dlatego proces ozonowania odorantów prowadzi się zwykle w fazie ciekłej, kiedy efektywność procesu jest większa.

### **3. Instalacja doświadczalna i metodyka badań**

Doświadczenia ozonowania odorantów prowadzono na dwu odrębnych instalacjach i przy użyciu dwu odrębnych metod.

Schemat pierwszej instalacji laboratoryjnej do ozonowania olejków aromatycznych przedstawiono na rys. 1.

W trakcie badań prowadzonych na tej instalacji oznaczeń olejków dokonywano metodą olfaktometryczną. Instalacja składa się z bloku ozonatora, układu dozowania par olejków, reaktora i układu poboru prób po ozonowaniu. W bloku ozonatora, który składa się z pompki powietrza 1, kolumn osuszających 2, rotametri 3 i właściwego ozonatora 4, wytwarzano ozon, którego odpowiednią ilość, mierzoną w fleometrze 6, kierowano do reaktora 28. Nadmiar strumienia powietrza z ozonem, poprzez zaciskacz 8 kierowano do układu jego destrukcji.



**Rys. 1.** Schemat instalacji doświadczalnej, w której do oznaczeń odorantów wykorzystano metodę olfaktometryczną  
**Fig. 1.** Diagram of experimental installation, where olfactometric method was used for odorants determination

Strumień powietrza o żądanej koncentracji par olejku był wytworzony w układzie dozowania par olejku. Ciekły olejek ze zbiornika 10 był wprowadzany do mikrobiurety 11, skąd poprzez kapilarę 12 był wprowadzany do odparownika 13. Odparownik był wyposażony w układ regulacji temperatury. Ilość dozowanego ciekłego olejku do odparownika była zmieniana poprzez zmianę ciśnienia powietrza oddziaływującego na słup cieczy olejku w mikrobiurecie 11. Zmian tych dokonywano poprzez zmianę ciśnienia w zbiorniku powietrza 15, przy pomocy ręcznej pompki powietrza 14.

Do odparownika 13 kierowany był również strumień powietrza za pomocą pompki 17. Wielkość strumienia po wymieszaniu z parami olejku była mierzona w rotametrze 18. Żądaną wielkość strumienia powietrza z parami olejku i kierowaną do reaktora 28, mierzono rotametrem 23. Nadmiarowy strumień był kierowany do dygestorium. Strumienie powietrza z ozonem i parami olejku były mieszane w trójniku 24 usytuowanym przed reaktorem 28. Do reaktora 28, przy pomocy pompki 25, poprzez rotametr 27 był wprowadzany główny strumień powietrza, który mieszał się ze strumieniami powietrza zawierającym ozon i pary olejku. Zmianami wielkości głównego strumienia powietrza oraz zmianami wielkości strumieni powietrza zawierającym ozon i pary olejku regulowano zmiany koncentracji olejku i ozonu w reaktorze 28 oraz czasy kontaktu.

Po przejściu mieszaniny reakcyjnej przez reaktor 28 część strumienia gazów, której wielkość była mierzona fleometrem 33, kierowano do układu poboru prób po ozonowaniu.

Nadmiarowy strumień mieszaniny poreakcyjnej podawano do dygestorium.

Strumień mieszaniny poreakcyjnej kierowany do układu poboru prób, był rozcieńczony strumieniem powietrza z pompki 34 i mierzonym rotametrem 37. Układ ten pozwalał poprzez regulację wielkości strumieni gazów poreakcyjnych i czystego powietrza na uzyskanie próbki do pomiarów olfaktometrycznych o ściśle określonej krotności rozcieńczeń gazów poreakcyjnych.

Znając wielkości strumieni powietrza z ozonem i parami olejku oraz wielkość głównego strumienia powietrza kierowanego do reaktora 28, można było jednoznacznie określić wielkość strumienia powietrza wpływającego do reaktora 28 oraz koncentrację reagentów przed reakcją. Dysponując ponadto rozcieńczeniami olejków po reakcji do progu wyczuwalności można określić skuteczność ozonowania danego olejku dla zadanych parametrów procesu. Jak wspomniano, w wypadku olejków aromatycznych (lawendowego, różanego i goździkowego) oznaczeń po ozonowaniu dokonywano metodą olfaktometryczną [7÷9]. W tym celu określano krotność rozcieńczeń strumienia zawierającego dany odorant w zakresie stężeń stosowanych w badaniach do momentu, gdy na pytanie „CZY CZUJESZ ZAPACH?” uzyskano negatywną odpowiedź 5 uczestników doświadczenia, stanowiących minimalną wg [10] grupę zapewniającą obiektywną ocenę wrażenia zapachowego. Dla określonego czasu kontaktu oraz koncentracji olejku i ozonu pobierano próbki gazu różniące się rozcieńczeniem, aż do uzyskania zaniku zapachu, a następnie powtarzano procedurę dla

kolejnego czasu kontaktu. Przyjęto, aby jeden punkt pomiarowy składał się z co najmniej 4 oznaczeń. Ponadto w odrębnych badaniach prowadzonych tylko dla powietrza zmieszanego z olejkim wyznaczano próg wyczuwalności i zaniku zapachu.

Skuteczność procesu  $\eta$  wyznaczano jako [11]:

$$\eta = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \quad (1)$$

gdzie

$R_1$  – krotność rozcieńczenia próbki przed reaktorem do zaniku zapachu

$R_2$  – krotność rozcieńczenia próbki za reaktorem do zaniku zapachu

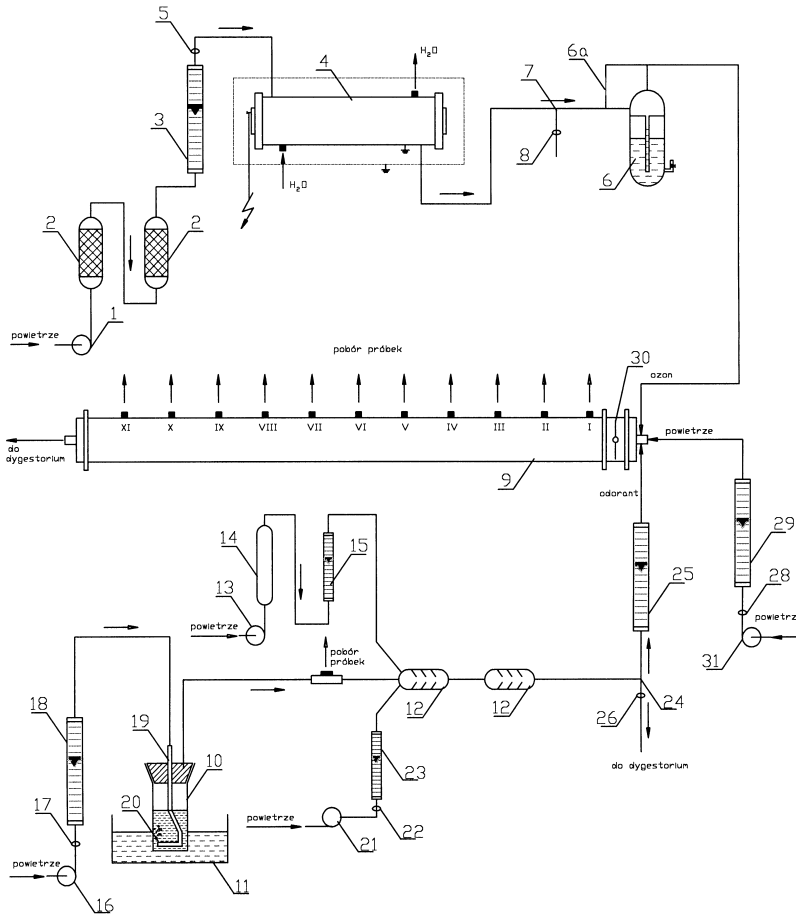
Przez rozcieńczenie należy rozumieć stosunek strumienia powietrza zawierającego ozon i olejek do strumienia powietrza rozcieńczającego, kiedy uczestnicy doświadczenia nie stwierdzali zapachu olejku. W niektórych przypadkach uzyskano tzw. efekt maskujący. Uczestnicy pomiarów nie mogli jednoznacznie określić, czy czują zapach olejku, czy ozonu. Dlatego zdecydowano się zastąpić subiektywną metodę organoleptyczną (olfaktometrię) metodą ilościową – chromatografią gazową. Zestawiono w tym celu inną instalację.

Schemat instalacji doświadczalnej do dezodoryzacji zanieczyszczeń ozonem, w której wykorzystano reaktor rurowy z możliwością poboru próbek w różnych jego miejscach przedstawiono na rys. 2.

Instalacja składa się z bloku ozonatora, układu dozowania par odorantów i reaktora. Próbki do oznaczeń chromatograficznych pobierane są bezpośrednio z króćców zabudowanych na poboczniczy reaktora.

Blok ozonatora był identyczny jak w instalacji przedstawionej na rys. 1. Strumień powietrza o określonej wielkości i koncentracji ozonu był kierowany bezpośrednio na wlot do mieszalnika 30 i reaktora 9.

Działanie układu dozowania par odorantu oparte było na kolejnych rozcieńczeniach pary nasyconej strumieniami czystego powietrza aż do uzyskania żądanej koncentracji. Parę nasyconą odorantu w powietrzu otrzymywano podając przy pomocy pompki 16 poprzez rotametr 18 określoną ilość powietrza do płuczki 10 wyposażonej w barbotkę 19 zakończoną spiekim szklanym 20. Powietrze barbotowało przez warstwę ciekłego odorantu i nasycone parami kierowane było do mieszalników 12. Płuczka z ciekłym odorantem zanurzona była w łaźni wodnej w celu utrzymywania stałej temperatury w układzie barbotażowym. Do mieszalników 12 w miarę potrzeby doprowadzone były, poprzez pompki 13 i 21 oraz rotametry 15 i 23, strumienie czystego powietrza. Po zmieszaniu strumieni, określoną wielkość strumienia powietrza zanieczyszczonego odorantem (poprzez rotametr 25) kierowano na wlot do mieszalnika 30 reaktora 9. Nadmiarowy strumień powietrza z odorem poprzez zaworek 26 kierowano do dygestorium.



1,13,16,21- pompy powietrzne

2- kolumny osuszające

3,15,18,23,25,29- rotametry

4- ozonator

5,8,17,22,26,28- zaworki regulacyjne

6- fleometr

6a- kapilara

7,24- trójnik

9- reaktor przepływowy

10- płuczka

11- łaźnia wodna

12- mieszalniki

14- zbiornik buforowy

19- barbotka

20- spiek szklany

30- mieszalnik

31- dmuchawa

**Rys. 2.** Schemat instalacji doświadczalnej, w której do oznaczeń odorantów wykorzystano metodę chromatograficzną

**Fig 2.** Diagram of experimental installation where chromatographic method was used for odorants determination

Główny strumień powietrza wprowadzony był do mieszalnika 30 reaktora 9 poprzez dmuchawę 31 i rotametr 29. Po wymieszaniu w mieszalniku 30 głównego strumienia powietrza ze strumieniami powietrza z ozonem i odorem, mieszanina reakcyjna przepływała przez reaktor 9 i następnie kierowana była do dygestorium.

Zmieniając odpowiednio wielkości strumieni powietrza: głównego oraz zawierających ozon i odor, można było uzyskać na wlocie do reaktora żadaną koncentrację ozonu i odoru, jak również zmieniać czas kontaktu w reaktorze. Na podstawie zmierzonych natężeń przepływu zmieszanych strumieni z węzła ozonowania, dozowania odorantu i głównego strumienia powietrza oraz wymiarów reaktora do danego króćca pomiarowego (z którego są pobierane próbki gazów preakcyjnych do oznaczeń chromatograficznych) ustala się czas kontaktu  $\tau$  jako:

$$\tau_i = \frac{V_i}{\dot{V}} \quad (2)$$

gdzie

$V_i$  – objętość reaktora do króćca „i”

$\dot{V}$  – sumaryczne objętościowe natężenie przepływu gazów przez reaktor.

Zaletą takiego rozwiązania jest możliwość zmiany  $\tau$  dla ustalonego  $\dot{V}$  poprzez pobór próbki z jednego z 11 króćców (I ÷ XI).

Dla określonego stężenia odorantu prowadzono badania przy zwiększających się nadmiarach ozonu dla różnych czasów kontaktu (króćców reaktora). Na podstawie oznaczeń stężeń odorantów przed reaktorem i w odpowiednim króćcu reaktora obliczano skuteczność procesu  $\eta$  jako:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \quad (3)$$

gdzie:

$C_1$  – koncentracja wlotowa

$C_2$  – koncentracja wylotowa

## 4. Omówienie wyników badań

### Olejek lawendowy

Otrzymuje się go przez destylację z parą wodną kwiatów lawendy prawdziwej, zwanej także lawendą lekarską, rosnącej w basenie Morza Śródziemnego i wielu krajach Europy. Jest to żółtawa lub zielonożółtawa ciecz o przyjemnym zapachu i gorzkawym smaku o gęstości  $\rho = 0,880 \div 0,904 \text{ g/cm}^3$ . Olejek lawendowy jest rozpuszczalny w alkoholu. Składa się głównie z linalilu



(30 ÷ 60 %) oraz linaloolu, alkoholu amylowego, borneolu i geraniolu.

Rezultaty badań ozonowania olejku lawendowego znajdują się w [12] i [13]. Badania prowadzono w zakresie  $C_{law} = 10 \div 42 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{O_3} = 8 \div 16 \text{ mg/m}^3$ ,  $\tau = 12 \div 87 \text{ s}$ . W pierwszym etapie wyznaczono próg wyczuwalności i próg zaniku zapachowego olejku. Na podstawie 5 niezależnych oznaczeń w zakresie stężeń olejku lawendowego w powietrzu  $C_{law} = 76,66 \div 304,7 \text{ mg/m}^3$  uzyskano 5 wartości stężeń progu wyczuwalności (3.79, 4.09, 3.44, 3.94, 4.29  $\text{mg/m}^3$ ), dla których wartość średnia wynosi  $(C_{law})_{5/2} = 3,91 \text{ mg/m}^3$  oraz 5 wartości stężeń zaniku zapachu (3.46, 3.83, 3.32, 3.39, 4.00  $\text{mg/m}^3$ ) o wartości średniej  $(C_{law})_{5/0} = 3,60 \text{ mg/m}^3$ . Z danych tych wynika, że progi wyczuwalności i zaniku zapachowego są zbliżone. Pomiary te prowadzono poprzez rozcieńczanie próbek o określonym stężeniu olejku do zaniku wrażenia zapachowego dla większości zespołu (3 osoby) i dla całego zespołu (5 osób).

Analiza danych doświadczalnych po procesie ozonowania olejku pozwala stwierdzić, że wzrost skuteczności ozonowania wiąże się z wyższym czasem kontaktu i stężeniem ozonu, natomiast przy założonym stężeniu ozonu i czasie kontaktu przy większej koncentracji olejku można spodziewać się nieco niższej skuteczności procesu. Stwierdzono, że zależnie od parametrów procesu skuteczność ozonowania zmienia się w granicach 20 ÷ 100 %, przy czym wysokich skuteczności można oczekiwać tylko dla długich czasów kontaktu. Dla zbyt dużych nadmiarów ozonu zaobserwowano tzw. efekt maskujący, tzn. uczestnicy doświadczenia nie potrafili określić, czy po ozonowaniu wyczuwają zapach olejku, czy ozonu. W [12] podano empiryczną korelację:

$$\eta = f(C_{law}, C_{O_3}, \tau) \quad (4)$$

obowiązującą w przebadanym zakresie  $\tau$ ,  $C_{O_3}$ ,  $C_{law}$ . Choć nie ma ona sensu fizykalnego i charakteryzuje się dość dużym błędem, może stanowić użyteczne narzędzie do przybliżonej oceny skuteczności ozonowania dla założonych parametrów procesowych. Należy tu wyraźnie podkreślić, że pełna skuteczność ozonowania nie oznacza, iż w gazach poreakcyjnych nie ma olejku. Jednak jego ilość może być mniejsza od progu stężenia zaniku zapachu.

## Olejek goździkowy

Olejek goździkowy otrzymuje się przez destylację z parą wodną pąków (zawierających 16 ÷ 19 % olejku) lub łodyg i szypulek (zawierających 5 ÷ 6 % olejku) drzewa goździkowego *Eugenia Caryophyllata* Thumb występującego w Azji Południowej i na Madagaskarze.

Olejek goździkowy jest cieczą bezbarwną lub żółtawą, o silnym korzennym zapachu i palącym smaku. Gęstość olejku wynosi  $\rho = 1,043 \div 1,068 \text{ g/cm}^3$ . Głównym składnikiem jest eugenol stanowiący  $78 \div 99 \%$  olejku.

Eugenol – jest związkami aromatycznym o charakterze fenolu. Eugenol to bezbarwny olej o temperaturze topnienia -  $9,1 \text{ }^\circ\text{C}$  i temperaturze wrzenia  $253,5^\circ\text{C}$ , trudno rozpuszczalny w wodzie, zaś łatwo rozpuszczalny w alkoholu i eterze.

Dane dotyczące progu wyczuwalności i zaniku zapachu olejku goździkowego znajdują się w [14] i [15]. Uzyskano zbliżone rezultaty stężeń progowych oznaczeń dla 5 stężeń początkowych olejku w zakresie  $49,87 \div 207,32 \text{ mg/m}^3$ . Wartości te wynoszą ( $C_{goz}/_{5/2} = 1,68 \text{ mg/m}^3$ , ( $C_{goz}/_{5/0} = 1,50 \text{ mg/m}^3$ , a więc są zbliżone do odpowiednich progów dla olejku lawendowego. Materiał doświadczalny, służący do wyznaczenia skuteczności ozonowania był ze względów pomiarowych ograniczony i nie pozwolił sporządzić zależności zamieszczonych w [12]. Zakres zmienności stężeń olejku wynosił  $C_{goz} \approx 10 \div 20 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{O_3} = 3 \div 12 \text{ mg/m}^3$ ,  $\tau = 15 \div 50 \text{ s}$ . Zakres ten wynikał z kilku przesłanek. Otóż użycie większego nadmiaru ozonu prowadziłoby do stałego wyczuwania  $O_3$  przez uczestników doświadczeń, użycie mniejszych stężeń  $O_3$  – do minimalnego przereagowania olejku z ozonem. Z kolei niższe od przebadanych  $C_{goz}$  wiążą się z przyjemnymi wrażeniami zapachowymi, kiedy to nie można olejku traktować jako odorantu, a wyższych nie należy oczekiwać w gazach. Czasy kontaktu związane są z możliwościami oznaczeń (od momentu zakończenia reakcji w reaktorze do rozcieńczenia i odbioru wrażeń zapachowych przez panelistów). Analiza danych [14] wskazuje, że dla niewielkich stężeń ozonu cała jego ilość reaguje z olejkami. Jeśli wystąpi znaczący nadmiar ozonu w stosunku do olejku, to skuteczność ozonowania wynosi 100%, ale nadmiar ozonu w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego musi być neutralizowany w odrębnym węźle instalacji. Dla niedomiaru ozonu skuteczność staje się bardzo niska. Jedynie w pewnym obszarze pośrednich stężeń  $O_3$  pomiędzy niedomiarem a nadmiarem ozonu można obserwować wpływ czasu kontaktu na  $\eta$ . Podobnie jak dla olejku lawendowego po reakcji mogą się pojawić nowe związki, których natury nie badano ze względu na charakter oznaczeń (wrażenie zapachowe).

Dla olejku goździkowego pełna degradacja zapachowa odpowiadała następującym para-metrom:  $C_{goz} = 20 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{O_3} = 8 \text{ mg/m}^3$ ;  $C_{goz} = 15 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{O_3} = 6 \text{ mg/m}^3$ ;  $C_{goz} = 10 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{O_3} = 3 \text{ mg/m}^3$  przy  $\tau = 15 \div 50 \text{ s}$ , a więc przy  $C_{O_3} / C_{goz} \approx 0,3 \div 0,4$ .

## Olejek różany

Olejek różany jest olejkami eterycznymi otrzymanymi z kwiatu róży w procesie destylacji z parą wodną, z wodą lub przez ekstrakcję eterami naftowymi bądź poprzez macerację.

W zależności od pochodzenia i metody otrzymywania olejki różane różnią się właściwościami i składem. Olejek różany jest gęstą, żółtą lub zielonkawą cieczą o temperaturze krzepnięcia 18 - 23°C, silnym zapachem i ostrym smakiem. Gęstość olejku wynosi  $\rho = 0,856 \div 0,870 \text{ g/cm}^3$ .

Głównymi składnikami olejku różanego są: geraniol - alkohol alifatyczny należący do grupy związków terpenowych, cytronelal - alkohol terpenowy, linalool, nerol należący do terpenów, fernesol - alifatyczny alkohol terpenowy, alkohol fenyletylowy, stearepteny - mieszanina węglowodorów alifatycznych.

Olejek różany jest lekko uspakajający, przeciwbólowy, a także posiada działanie bakteriobójcze.

Również dla olejku różanego wyznaczono progi wyczuwalności i zaniku zapachowego na podstawie danych zamieszczonych w [14] i [16]. Wynoszą one  $(C_{\text{róż}})_{5/2} = 1,82 \text{ mg/m}^3$ ,  $(C_{\text{róż}})_{5/0} = 1,63 \text{ mg/m}^3$  przy bardzo zbliżonych wartościach w 5 seriach badań.

Zakres zmienności parametrów procesowych wynosił  $C_{\text{róż}} \approx 20 \div 30 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{\text{O}_3} = 4 \div 16 \text{ mg/m}^3$ ,  $\tau = 15 \div 50 \text{ s}$  i został określony w badaniach wstępnych. Wynikał on z podobnych przesłanek jak dla olejku goździkowego.

Analiza danych (tabelarycznych i graficznych) pracy [14] pozwala stwierdzić, że zbyt mała ilość ozonu wiąże się ze stałą (niepełną) skutecznością procesu, co prowadzi do konkluzji, że prawdopodobnie wówczas cały ozon reaguje z olejkami. Wystarczający nadmiar ozonu pozwala uzyskać pełną skuteczność procesu. Dla określonych stężeń olejku różanego i ozonu występuje obszar, w którym skuteczność procesu w niewielkim stopniu zależy od czasu kontaktu. Na podstawie danych tabeli 5 pracy [14] można przyjąć, że pełną skuteczność procesu uzyskuje się dla  $C_{\text{O}_3} / C_{\text{róż}} \approx 0,33 \div 0,5$ . Podobnie, jak dla olejku goździkowego, w niektórych przypadkach stwierdzono efekt maskowania zapachu olejku różanego ozonem. Całkowity zanik zapachu zaobserwowano przy  $C_{\text{róż}} = 25 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{\text{O}_3} = 12 \text{ mg/m}^3$  oraz przy  $C_{\text{róż}} = 20 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{\text{O}_3} = 6 \text{ mg/m}^3$ .

## Trietyloamina ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>N

Trietyloamina ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>N jest palną, bezbarwną cieczą o ostrym, amoniowym zapachu. Jej temperatura topnienia wynosi -114,7°C, zaś temperatura

wrzenia 89,6°C. Trietyloamina jest słabo rozpuszczalna w wodzie:, dobrze rozpuszcza się natomiast w alkoholu etylowym, eterze etylowym, acetonie i octanie etylu. Jest stosowana w syntezie chemicznej. Trietyloamina przenika do organizmu przez drogi oddechowe, przewód pokarmowy i skórę. Substancja ta działa drażniąco na drogi oddechowe, oczy i skórę.

Dla tego związku badania prowadzono w odrębnej instalacji doświadczalnej przy użyciu metody chromatograficznej. W związku z tym nie określano progu wyczuwalności i zaniku zapachowego trietyloaminy. Rezultaty badań znajdują się w [17], a opracowano je na bazie danych prac [18] i [19].

Badaniami objęto 4 grupy stężeń aminy: ok. 5, 10, 20 i 40 mg/m<sup>3</sup>, stosując różne nadmiary ozonu. Najobszerniejszą grupą badań, obejmującą 6 nadmiarów ozonu, było stężenie 5 mg/m<sup>3</sup>, dla  $C_{am} = 10$  mg/m<sup>3</sup> przeprowadzono oznaczenia dla 5 nadmiarów ozonu. Stężenia ok. 20 i 40 mg/m<sup>3</sup> neutralizowano dwoma nadmiarami ozonu. Dla zadanego  $C_{am}$  określano stężenie odorantu po ozonowaniu dla 5 czasów kontaktu. Zestawienie wyników znajduje się w Tabl. 1 pracy [17]. Stwierdzono, że skuteczność procesu rośnie (nieliniowo) z czasem kontaktu i nadmiarem ozonu (zmienianym w badaniach w zakresie  $C_{O_3} / C_{am} \approx 1,96 \div 11,7$ ). W wyniku szczegółowej analizy danych doświadczalnych zaproponowano, by obliczać  $\eta$  zależnością trójparametrową:

$$\eta = f\left(\frac{C_{O_3}}{C_{am}}, \tau\right) \quad (5)$$

obowiązującą w przebadanym zakresie zmienności parametrów procesowych. Choć podana w [17] funkcja (5) nie ma uzasadnienia teoretycznego, obowiązuje dla  $C_{am} = 5$  mg/m<sup>3</sup> i  $C_{am} = 10$  mg/m<sup>3</sup> z dobrą dokładnością. Zakres  $\eta_{zm}$  uzyskany w badaniach właściwych mieścił się w granicach 5,9 ÷ 100%. Z danych [17] wynika też ciekawe spostrzeżenie, że przy tych samych nadmiarach ozonu i czasach kontaktu uzyskuje się lepszą skuteczność przy wyższych  $C_{am}$ , co ma miejsce także dla  $C_{am} = 20$  i 40 mg/m<sup>3</sup>, czego niestety nie dało się ująć w postaci funkcyjnej ze względu na niewystarczający materiał doświadczalny. Należy tu podkreślić, że celem ozonowania trietyloaminy nie było zbadanie chemizmu reakcji ani składu reagentów po ozonowaniu, a jedynie określenie skuteczności usuwania aminy. Znalezienie parametrów, przy których skuteczność procesu jest dostatecznie wysoka, pozwala stwierdzić, że metoda ozonowania może być użyta w specyficznych warunkach do usuwania aminy z powietrza. Przykładowo, dla  $C_{am} \approx 5$  mg/m<sup>3</sup> i  $C_{O_3} \approx 59$  mg/m<sup>3</sup> i zakresie  $\tau = 18 \div 38$  s skuteczność procesu przekracza 95%, podobnie jak dla  $C_{am} \approx 10$  mg/m<sup>3</sup> i  $C_{O_3} \approx 50$  mg/m<sup>3</sup>, czy

$C_{am} \approx 40 \text{ mg/m}^3$  i  $C_{O_3} \approx 74 \text{ mg/m}^3$ . Można więc sądzić, że dla  $\tau$  rzędu kilkudziesięciu sekund i  $C_{O_3} / C_{am} > 2$  skuteczność ozonowania jest stosunkowo duża, natomiast duże nadmiary ozonu powodują pojawienie się problemu usuwania ozonu resztkowego.

## Alkohol etylowy

Etanol, alkohol alifatyczny, bezbarwna ciecz o temp. topnienia - 117,3 °C, temp. wrzenia 78 °C, rozpuszczalny w wodzie i w eterze. Posiada charakterystyczny zapach i smak, próg wyczuwalności 18,81 mg/m<sup>3</sup>.

Alkohol etylowy stosuje się jako rozpuszczalnik w przemyśle chemicznym, do produkcji wielu preparatów farmaceutycznych i chemicznych, np. eteru, w mieszaninie z benzyną jako paliwo do silników oraz w przemyśle spożywczym.

Rezultaty badań zamieszczonych w [20] oparto o materiał źródłowy [21]. Dotyczą one 3 grup stężeń etanolu (~ 6, 9 i 13 mg/m<sup>3</sup>) i stężeń  $C_{O_3}$  w zakresie 32,5 ÷ 196 mg/m<sup>3</sup>, co odpowiada nadmiarom ozonu ~ 5 ÷ 30. Dla zadanych  $C_{et}$  i  $C_{O_3}$  określano  $\eta$  dla 5 czasów kontaktu. Skuteczności ozonowania etanolu mieściły się w granicach 7,6 ÷ 67,7%, przy czym zdecydowana większość wartości  $\eta$  była niższa od 50%. Zaobserwowano, że skuteczność ozonowania rośnie liniowo z czasem kontaktu i nieliniowo z nadmiarem ozonu, przy czym wpływ  $C_{O_3}$  na  $\eta$  był mniejszy, niż wpływ  $\tau$ . Bardzo duże nadmiary  $O_3$  w stosunku do alkoholu i relatywnie niskie  $\eta$  skłaniają do stwierdzenia, że usuwanie etanolu z gazów przy użyciu ozonu jest niewskazane, tym bardziej, że na chromatogramach obserwowano niewielkie piki nowych związków, których nie zidentyfikowano.

## Alkohol izoamyłowy

I - rzędowy alkohol amyłowy, 2 - metylobutanol - 4, ciecz, temp. wrzenia 130°C. Stosowany jest do wyrobu estrów o zapachach owoców, w medycynie wykorzystywany w leczeniu astmy. Próg wyczuwalności 0,1 mg/m<sup>3</sup>.

Dane z badań dla ozonowania alkoholu izoamyłowego również znajdują się w [20], a opracowano je w oparciu o [21]. Badania prowadzono dla  $C_{iz} \approx 2, 5$  i 10 mg/m<sup>3</sup> przy  $C_{O_3} \approx 23,5$  ÷ 150,6 mg/m<sup>3</sup> i  $\tau = 22$  ÷ 42 s. Zakres zmienności  $C_{O_3} / C_{iz} \approx 5$  ÷ 90, a uzyskanych skuteczności  $\eta \approx 5,7$  ÷ 61,6%. Obserwacje

związane ze stosowanymi nadmiarami ozonu i kierunkiem wpływu  $\tau$  i  $C_{O_3}/C_{iz}$  na  $\eta$  są takie same, jak dla alkoholu etylowego. Zasadniczym problemem użycia metody jest nieprzereagowany ozon. Ponadto obserwowano powstawanie nowych, niezidentyfikowanych związków, które, choć występują w niewielkich ilościach, mogą mieć działanie toksyczne.

## Octan etylu

Ester etylowy kwasu octowego, ciecz, temp. topnienia  $-83,6^{\circ}\text{C}$ , temp. wrzenia  $77^{\circ}\text{C}$ , nierozpuszczalny w wodzie, nieograniczenie rozpuszczalny w alkoholu i w eterze. Otrzymywany przez estryfikację alkoholu etylowego kwasem octowym.

Związek posiada charakterystyczny zapach owoców, próg wyczuwalności  $0,6 \text{ mg/m}^3$ . Stosowany jest jako rozpuszczalnik oraz jako półprodukt do syntezy wielu związków organicznych.

Zakres zmienności  $C_{oct}$  wyniósł w badaniach  $C_{oct} \approx 3 \div 10 \text{ mg/m}^3$ , ozonu  $C_{O_3} \approx 31,4 \div 150,6 \text{ mg/m}^3$  przy  $\tau = 22 \div 42 \text{ s}$  [20,22]. Przy najniższych nadmiarach ozonu użytych w badaniach reakcja rozkładu octanu etylu zachodziła w minimalnym stopniu: np. dla  $C_{oct} = 4,7 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{O_3} = 31,4 \text{ mg/m}^3$  i  $\tau = 22 \text{ s}$   $\eta = 0,10$ . Dla tych samych  $C_{oct}$  i  $C_{O_3}$ , ale dla najwyższego  $\tau = 42 \text{ s}$   $\eta = 14,5\%$ . Najwyższą wartość  $\eta = 40,0\%$  uzyskano przy  $C_{oct} = 5 \text{ mg/m}^3$ ,  $C_{O_3} = 123 \text{ mg/m}^3$  i  $\tau = 42 \text{ s}$ . Oznacza to, że ozon nie nadaje się do neutralizacji octanu etylu.

## Toluen

Metylobenzen, najprostszy homolog benzenu, jest to bezbarwna ciecz o temperaturze topnienia  $-95^{\circ}\text{C}$  i temperaturze wrzenia  $111^{\circ}\text{C}$ . Toluen jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w alkoholu, benzenie i eterze, palny.

Otrzymywany jest przez katalityczny reforming ropy naftowej lub frakcyjną destylację smoły pogazowej. Stosowany jest jako surowiec i rozpuszczalnik w wielu dziedzinach przemysłu organicznego, barwników, farmaceutycznego, do produkcji tworzyw sztucznych, materiałów wybuchowych, detergentów, substancji zapachowych, jako składnik wysoko-oktanowych paliw lotniczych.

Rezultaty ozonowania toluenu, zamieszczone w [20] zaczerpnięto z [22]. Zakres  $C_{tol} \approx 1,6 \div 5,1 \text{ mg/m}^3$ , ozonu  $C_{O_3} \approx 35,3 \div 222,7 \text{ mg/m}^3$  i  $\tau = 22 \div 42 \text{ s}$ . Stosowane w badaniach ozonowania toluenu nadmiary ozonu wynosiły  $C_{O_3}/C_{tol} = 10 \div 151$ , a uzyskane skuteczności procesu  $\eta = 7,1 \div 72,1\%$ , przy czym

większość wyznaczonych  $\eta$  była niższa od 50 %. Najwyższa wartość  $\eta$  (ok. 72 %) wymagała bardzo dużego nadmiaru ozonu ( $C_{O_3} / C_{tol} = 151,2$ ), co wiąże się z problemem usuwania resztkowego ozonu z gazów poreakcyjnych.

## Styren

Rezultaty badań wstępnych ozonowania styrenu przedstawiono w poniższej tabeli, którą zaczerpnięto z [11]

Stężenie styrenu, [mg/m <sup>3</sup> ]	$C_{O_3} / C_{styr}$	Skuteczność ozonowania $\eta$ dla różnych $\tau$ , [%]				
		22	27	32	37	42
8,6	1,18	20,75	33,54	-	-	41,01
7,5	5,84	25,39	41,53	44,77	45,05	93,84
5,13	16,72	54,77	71,98	78,57	90,32	93,36

W trakcie badań stwierdzono, że w wyniku reakcji styrenu z ozonem pojawiają się nowe związki, których ilość zwiększa się w miarę wzrostu czasu reakcji. Ponieważ związków tych nie zidentyfikowano, dalsze badania uznano za niecelowe.

## Butanol

Próba dezodoryzacji butanolu ozonem przeprowadzona przy użyciu metody olfaktometrycznej zakończyła się niepowodzeniem [11]. Już przy stężeniu 4 mg/m<sup>3</sup> ozonu i kilku- ÷ kilkunastu mg/m<sup>3</sup> butanolu stwierdzono efekt maskowania zapachu butanolu przez ozon. W związku z tym stwierdzono, że badania ozonowania butanolu są bezcelowe, tym bardziej, że uzyskano znaczące różnice wartości stężenia progu zapachowego ( $C_{S/2} = 0,46$  ppm, czyli 1,42 mg/m<sup>3</sup>) w stosunku do danych literaturowych ( $C_{S/2} = 7,87$  ppm).

## Amoniak

Przeprowadzono wrywkowe badania ozonowania amoniaku [11]. Skuteczności procesu były tak niskie, że badań nie kontynuowano (w tym przypadku zastosowano metodę chromatograficzną) tym bardziej, że zależnie od para-

metrów procesu uzyskano różne kierunki wpływu stężenia ozonu, amoniaku i czasu kontaktu na skuteczność procesu.

## 5. Zalety i wady metody ozonowania w fazie gazowej

Przeprowadzone badania ozonowania dotyczyły szeregu związków organicznych i nie-organicznych, w tym 3 olejków aromatycznych, aminy, 2 alkoholi, estru i węglowodoru. Ponadto przeprowadzono testy ozonowania styrenu, butanolu i amoniaku, w których wykazano, że taka metoda unieszkodliwiania zapachowego nie jest właściwa.

Główną zaletą metody ozonowania w fazie gazowej jest możliwość jej zastosowania dla mieszaniny różnych związków złowonnych, w różnym stopniu podatnych na ozonowanie. Użycie metody biofiltracyjnej jest wówczas ograniczone, jako że biofiltrację stosuje się na ogół wówczas, gdy gazy odlotowe zawierają określony związek.

Ozonowanie zanieczyszczeń w fazie gazowej wiąże się jednak z pojawieniem szeregu problemów technicznych. Uzyskanie założonej skuteczności procesu dla określonego stężenia odorantu wymaga wystarczającego nadmiaru ozonu i odpowiedniego czasu kontaktu. Wzrost stosunku  $C_{O_3} / C_{od}$  prowadzi do zwiększenia  $\eta$ , ale w gazach poreakcyjnych pozostaje nieprzereagowany ozon, który trzeba neutralizować w dodatkowym węźle instalacji po reaktorze. Powoduje to zwiększenie kosztów całej instalacji dezodoryzującej. Zbyt mała ilość ozonu wiąże się z kolei z niską skutecznością procesu. Jak stwierdzono w badaniach, wzrostowi skuteczności sprzyja zwiększenie czasu kontaktu. Ponieważ stosowane czasy wynosiły kilkanaście ÷ kilkadziesiąt sekund, uzyskanie takich czasów wymagałoby bardzo małych prędkości gazów w przewodach odlotowych, czyli dużych przekrojów kanałów w instalacjach przemysłowych. Jest to niewątpliwie poważny mankament metody ozonowania. Istotny też jest problem pojawienia się po reakcji nowych związków wymagających identyfikacji. Związki takie, choć występujące w znacząco mniejszych ilościach, niż usuwany odorant, mogą być bardziej toksyczne, niż odoranty poddane ozonowaniu. Dlatego użycie metody ozonowania dla określonej mieszaniny gazów musiałyby być poprzedzone szczegółowymi badaniami dotyczącymi zarówno uzyskiwanych skuteczności, jak i charakteru powstających zanieczyszczeń wtórnych.

Jednym ze sposobów uniknięcia zasygnalizowanych trudności jest znacznie bardziej efektywne ozonowanie w fazie ciekłej, co jednak wiąże się ze wzrostem ogólnych kosztów procesu oczyszczania gazów z odorantów, zwłaszcza że występująca ich uciążliwość zapachowa pojawia się już przy niskich stężeniach. Należy wreszcie zaznaczyć, że węzeł destrukcji ozonu resztkowego bazujący na rozkładzie termicznym może decydować o ekonomice całej instalacji.



Dlatego ogólna konkluzja z przeprowadzonych badań sprowadza się do stwierdzenia, że choć ozonowanie w fazie gazowej prowadzi do znaczącej redukcji zanieczyszczeń, to nadaje się do aplikacji tylko w specyficznych warunkach i należy je stosować bardzo rozważnie.

## Literatura

1. **Kośmider J.:** *Klasyfikacja źródeł uciążliwości zapachowej powietrza na podstawie skarg ludności*. Materiały V Międzynarodowego Sympozjum nt. „Zintegrowane systemy zapobiegania emisji zanieczyszczeń”, Międzyzdroje, 1997
2. **Kośmider J.:** *Strategia ograniczenia uciążliwości zapachowej (odorowej) powietrza w Polsce. Proponowane procedury licencyjne i kontrolno – pomiarowe*. Materiały V Międzynarodowego Sympozjum nt. „Zintegrowane systemy zapobiegania emisji zanieczyszczeń”, Międzyzdroje, 1997
3. **Kozłowska J.:** *Integrated Air Quality Control for Industrial and Commercial Sectors*, 5<sup>th</sup> International Symposium, Międzyzdroje, Materiały Sympozjum, 319, 1997
4. **Kawalec – Pietrenko B., Świsłowski M., Chachulski B.:** *Charakterystyka hydrodynamiczna biofiltru do oczyszczania powietrza z par substancji organicznych*, Inż. Ap. Chem., 6, 8 1998
5. **Pollo I.:** *Ozon. Własności, produkcja, zastosowanie*, Skrypt Uczelniany Politechniki Lubelskiej, Lublin 1983
6. **Kuo C.H, Zhong L, Wang J., Zappi M.E.:** *Vapor and liquid phase oxidation of benzene*, *Ozone Science & Engineering*, 19 (2), 109, 1997
7. **Kośmider J., Kicińska M.:** *Organoleptyczne metody oceny skuteczności dezodoryzacji gazów*, Cz. I: Metody pomiarów liczby jednostek odoru i jego intensywności, *Ochr. Pow.*, 5, 118, 1988
8. **Palica M., Szapert T., Tatoj P., Waluś J.:** *Olfaktometr uniwersalny OLF-2*, *Ochr. Pow. i Probl. Odp.*, 1, 17, 1997
9. **Palica M., Szapert T., Tatoj P., Waluś J., Falecki A.:** *Nowy olfaktometr uniwersalny produkcji krajowej*, *Chem. Inż. Ekol.*, 6, 829, 1996
10. **Geuke K. J.:** *Experiences with the Olfactometer MEO-5 Developed in the US for Controlling Odours Emission*, Materiały Seminarium „Odours Measurement Regulations”, Świnoujście, 1993
11. Sprawozdanie z Projektu Badawczego KBN Nr 6 PO4G 080 14, Katowice – Warszawa, 2001
12. **Palica M., Waluś J., Kaczyńska T., Tatoj P., Gerstner K.:** *Dezodoryzacja wybranego olejku zapachowego metodą ozonowania*, *Zesz. Nauk. Wydz. Bud. i Inż. Środ.*, Koszalin, 14, 57, 1998
13. **Gerstner K.:** *Wpływ czasu kontaktu na skuteczność dezodoryzacji zanieczyszczeń aromatycznych metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 1997 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
14. **Palica M., Chmiel K., Kaczyńska T., Tatoj P.:** *Degradacja zapachowa wybranych olejków aromatycznych metodą ozonowania*, *Chem. Inż. Ekol.*, T6, 4, 369, 1999

15. **Supernok K.:** *Unieszkodliwianie zapachowe olejku goździkowego metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 1998 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
16. **Sosin J.:** *Unieszkodliwianie zapachowe olejku różanego metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 1998 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
17. **Waluś J., Palica M., Kaczyńska T., Tatoj P., Chmiel K.:** *Ozonowanie trietyloaminy*, Ochr. Pow. i Probl. Odp., T34, 5, 194, 2000
18. **Rams J.:** *Wpływ czasu kontaktu na skuteczność dezodoryzacji trietyloaminy metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 1999 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
19. **Skotnicka A.:** *Wpływ stężenia wybranego odorantu na skuteczność ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 1999 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
20. **Waluś J., Tatoj P., Palica M., Kaczyńska T., Chmiel K.:** *Ozonowanie wybranych związków złownonych w fazie gazowej*, Zesz. Nauk. Wydz. Bud. i Inż. Środ., Pol. Koszalińska, przyjęto do druku, 2001
21. **Bartnicki T.:** *Dezodoryzacja alkoholu etylowego oraz alkoholu izoamylowego metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 2000 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)
22. **Wysota I.:** *Dezodoryzacja octanu etylu i toluenu metodą ozonowania*, Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy, Pol. Śl., Gliwice, 2000 (praca niepublikowana, do użytku wewnętrznego)

## Spis oznaczeń

$C$	- koncentracja masowa, $\text{mg}/\text{m}^3$
$C$	- mass concentration
$R$	- krotność rozcieńczenia
$R$	- dilution ratio
$V_i$	- objętość reaktora do i-tego króćca, $\text{m}^3$
$V_i$	- volume of the reactor up to the denoted as 'i' stub pipe
$\dot{V}$	- sumaryczne objętościowe natężenie przepływu gazów przez reaktor, $\text{m}^3/\text{s}$
$\dot{V}$	- total volumetric flow rate of gases flowing across the reactor
$\eta$	- skuteczność ozonowania
$\eta$	- ozonization efficiency
$\rho$	- gęstość odorantu w fazie ciekłej, $\text{kg}/\text{m}^3$
$\rho$	- density of odour-generating substance in the liquid phase
$\tau$	- czas kontaktu, s
$\tau$	- contact time

## **Spis indeksów**

- am - dotyczy trietyloaminy
- am - denotes triethylamine
- et - dotyczy alkoholu etylowego
- et - denotes ethanol
- goź - dotyczy olejku goździkowego
- goź - denotes clove oil
- iz - dotyczy alkoholu izoamyłowego
- iz - denotes isoamyl alcohol
- law - dotyczy olejku lawendowego
- law - denotes lavender oil
- od - dotyczy określonego odorantu
- od - denotes selected odour-generating substance
- oct - dotyczy octanu etylu
- oct - denotes ethyl acetate
- róż - dotyczy olejku różanego
- róż - denotes rose oil
- styr - dotyczy styrenu
- styr - denotes styrene
- tol - dotyczy toluenu
- tol - denotes toluene
- O<sub>3</sub> - dotyczy ozonu
- O<sub>3</sub> - denotes ozone
- 1 - oznacza wlot do reaktora
- 1 - denotes the reactor inlet
- 2 - oznacza wylot z reaktora
- 2 - denotes the reactor outlet
- 5/0 - oznacza zanik zapachu
- 5/0 - denotes decay of odour
- 5/2 - oznacza próg wyczuwalności
- 5/2 - denotes the odour sensing threshold

## **Advantages and Disadvantages of the Ozonization Method in Gaseous Phase**

### **Abstract**

The own ozonization method in gaseous phase for such substances as lavender, clove and rose oils, triethylamine, ethyl and isoamyl alcohols, ethyl acetate and toluene have been discussed. Mass concentrations of odour-generating agents and ozone, as well as the contact time in the flow reactor have been selected as independent variables. On the other hand, the process efficiency in the range where the ozonization is not fully effective has been taken as a dependent variable. The determination of oils has been carried out using the olfactometric method, whereas the rest of odour-generating agents – by the chromatographic one. It has been proved that the high process efficiency requires the high ozone overdose and the long contact time, what indicates that the ozonization method is recommended when other gas cleaning methods are not effective. The method described usually requires an additional process line for the neutralization of residual ozone. The data obtained enable one to predict ozonization conditions, the process efficiency for the odour-generating agents tested as well as to evaluate advantages and disadvantages of the method.

A main advantage of the ozonization in gaseous phase is possibility of its usage for various ill-odoriferous substances. However, such gas cleaning method manifests a number of disadvantages, e.g. the high ozone excess and long contact time necessary for obtaining the established efficiency. Typically, non-reacted ozone should be neutralized in the separate process line just after the reactor, thus increasing costs. A serious disadvantage of the method is the generation of new compounds, which require identification. Although appearing in significantly lower quantities than odour-generating substance, such compounds can be more toxic. Therefore, use of the ozonization method should be proceeded by detailed investigations dealing with both the process efficiency and the character of secondary contaminants. In summing up, one may conclude that the ozonization method in gaseous phase can be employed only in specific conditions.