



**Столяренко Геннадій Степанович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічних технологій та водоочищення Черкаського державного технологічного університету.

На сьогодні він є автором (співавтором) більше ніж 450 друкованих праць (монографії, підручники, посібники, наукові статті, методичні розробки та ін.), з них – 10 навчальні посібники, 9 авторських свідоцтв, 64 патентів и з них 13 міжнародних. У 1970 р. захистив кандидатську дисертацію на тему «Концентрація слабкої азотної кислоти з використанням солей, що утворюють кристалогідрати з великою кількістю молекул води».

У 2000 році захистив докторську дисертацію на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук за темою: «Теоретичні основи гетерофазних озонних процесів і технологія денітрифікації газових потоків».

Брав участь у відкритті в ЧДТУ нових технологічних спеціальностей: «Хімічна технологія неорганічних речовин», «Екологія» та «Технологія бродильних виробництв та виноробства».

Створив наукову школу «Нові озонні системи та природоохоронні комплекси», яка здійснює свою діяльність за напрямком впровадження: енерго- та ресурсозберігаючих технологій.

Під науковим керівництвом Г. С. Столяренка були виконані 4 господарсько-договірні та 13 держбюджетних тем.

З 2004 р. член редколегій Міжнародних науково-практичних конференцій за тематикою з технологій неорганічних речовин, водопідготовки, водоочищення, енергозбереження та промислової екології. Член авторського колективу першої в Україні 3-х томної «Екологічної енциклопедії» (2006-2008р.р.)

Переможець всеукраїнських конкурсів: «Винахід-2006» в номінації «Кращий винахід у Черкаській області»; «Винахід-2007» в номінації «Кращий винахід року»; «Винахід-2008» в номінації «Кращий винахід в Україні в галузі енергетики».

Брав участь в 6 міжнародних проєктах, в 3 з них: «Water Harmony», «Water Harmony Erasmus+», Water Harmony-II» був координатором.

ОЗОНО-РАДИКАЛЬНІ ПРОЦЕСИ В ТЕХНОЛОГІЇ  
ДЕНІТРИФІКАЦІЇ ГАЗОВИХ ПОТОКІВ

Г. С. СТОЛЯРЕНКО

Г. С. СТОЛЯРЕНКО

## ОЗОНО-РАДИКАЛЬНІ ПРОЦЕСИ В ТЕХНОЛОГІЇ ДЕНІТРИФІКАЦІЇ ГАЗОВИХ ПОТОКІВ



Г. С. СТОЛЯРЕНКО

# ОЗОНО-РАДИКАЛЬНІ ПРОЦЕСИ В ТЕХНОЛОГІЇ ДЕНІТРИФІКАЦІЇ ГАЗОВИХ ПОТОКІВ

Черкаси  
Вертикаль  
2021

УДК 66.074:546.214](02)

C81

*Рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського державного технологічного університету, протокол №12 від 17 травня 2021 року.*

**Рецензенти:**

**Знак З. О.**, д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри хімії і технології неорганічних речовин Інституту хімії та хімічних технологій Львівської політехніки;

**Півоваров О. А.**, д-р техн. наук, професор, професор кафедри технології зберігання і переробки сільськогосподарської продукції Дніпровського державного аграрно-економічного університету;

**Волюшин М. Д.**, д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету

**Столяренко Г. С.**

**C 81** Озоно-радикальні процеси в технології денітрифікації газових потоків / Г. С. Столяренко ; М-во освіти і науки України, Черкас. держ. технол. у-т. – Черкаси, Вертикаль, 2021. – 228 с., іл.  
**ISBN 978-617-7957-05-7**

У монографії розглянуто сучасні технології очищення газових потоків від оксидів азоту та інших токсичних сполук. Досліджено, розроблено та запропоновано озоно-радикальний метод денітрифікації газових потоків із застосуванням ефективного окиснювача – озону і синтезованих на його підґрунті кисневмісних радикалів, що дають можливість практично миттєво переробити оксиди азоту багатотоннажних газових потоків в азотну кислоту. Розглянуто методи насичення озоном рідких фаз, визначено умови досягнення максимально можливих концентрацій радикалів, досліджено технології гетерофазної хемосорбції оксидів азоту різної концентрації, запропоновано апарати для високошвидкісних процесів хемосорбції оксидів азоту з газових потоків. Встановлено, що гетерофазний озоно-радикальний метод очищення газів від оксидів азоту є технологічно доцільним та економічно вигідним порівняно з наявними промисловими методами денітрифікації газових потоків.

Теоретичний, практичний і довідниковий матеріал, поданий у монографії, стане в нагоді здобувачам вищої освіти (для самостійної роботи), а також працівникам підприємств, що займаються очищенням газових потоків у різних галузях промисловості.

УДК 66.074:546.214](02)

ISBN 978-617-7957-05-7

**H. S. STOLYARENKO**

# **OZONE-RADICAL PROCESSES IN GAS FLOW DENITRIFICATION TECHNOLOGY**

**Reviewers:**

**Znak Z. O.**, Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances of the Institute of Chemistry and Chemical Technologies of Lviv Polytechnic;

**Pivovarov O. A.**, Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Professor of the Department of Technology of Storage and Processing of Agricultural Products of the Dnipro State Agrarian and Economic University;

**Voloshin M. D.**, Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Inorganic Substances of the Dnipro State Technical University

**Stolyarenko H. S.**

**C 81** Ozone-radical processes in the technology of denitrification of gas flows / H. S. Stolyarenko; Ministry of Education and Science of Ukraine, Cherkasy State Technologist University. – Cherkasy, Vertical, 2021. – 228 p., ill. ISBN 978-617-7957-05-7

The monograph considers modern technologies for purification of gas streams from nitrogen oxides and other toxic compounds. The ozone-radical method of denitrification of gas streams with the use of an effective oxidant – ozone and oxygen-containing radicals synthesized on its basis, which allow almost instantaneous processing of nitrogen oxides of multi-tonnage gas streams into nitrogen, has been studied, developed and proposed. Methods of ozone saturation of liquid phases are considered, conditions of achievement of the maximum possible concentrations of radicals are determined, technologies of heterophase chemisorption of nitrogen oxides of various concentration are investigated, devices for high-speed processes of chemisorption of nitrogen oxides from gas streams are offered.

Heterophase ozone-radical method of purification of gases from nitrogen oxides is technologically feasible and cost-effective compared to existing industrial methods of denitrification of gas streams.

The monograph contains theoretical, practical and reference material necessary for independent training of students of higher educational institutions, employees of enterprises engaged in the purification of gas flows in various industries.

**UDC 66.074:546.214](02**

## ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ПО ТЕКСТУ .....	7
ВСТУП .....	8
<b>РОЗДІЛ 1</b>	
<b>СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ЗНИЖЕННЯ</b>	
<b>ВМІСТУ ОКСИДІВ АЗОТУ У ГАЗОВИХ ПОТОКАХ .....</b>	<b>12</b>
1.1 Сучасний стан проблеми захисту атмосферного	
повітря в промислових регіонах .....	12
1.2 Класифікація типових промислових методів	
знешкодження відхідних газів .....	15
<b>РОЗДІЛ 2</b>	
<b>ХІМІЗМ І МЕХАНІЗМИ ОЗОНО-РАДИКАЛЬНИХ</b>	
<b>РЕАКЦІЙ У ТЕХНОЛОГІЯХ ВИДАЛЕННЯ NO<sub>x</sub></b>	
<b>З ГАЗОВИХ ПОТОКІВ .....</b>	<b>29</b>
2.1 Озон як реагент інтенсифікації процесу денітрифікації .....	29
2.2 Озоно-радикальні гетерофазні процеси окиснення.....	34
<b>РОЗДІЛ 3</b>	
<b>ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ</b>	
<b>ГЕТЕРОФАЗНИХ ОЗОННИХ СИСТЕМ .....</b>	<b>49</b>
3.1 Результати дослідження розчинності озону	
у воді і водних розчинах.....	49
3.2 Динаміка насичення озоном різних розчинів .....	61
3.3 Спонтанний та ініційований розпад озону в рідкій фазі .....	67
3.4 Механізм хемодеструкції озону у водних розчинах .....	76
3.5 Дифузійні явища в озонованих розчинах.....	77
3.6 Інтенсифікація процесів розчинення і розкладання озону	
в рідкій фазі .....	80

<b>РОЗДІЛ 4</b>	
<b>ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЯ</b>	
<b>ГЕТЕРОФАЗНОГО ОЗОННОГО МЕТОДУ</b>	
<b>ОЧИЩЕННЯ КОКСОВОГО ГАЗУ ВІД NO .....</b>	<b>88</b>
4.1 Озонний метод очищення коксового газу	
від оксиду азоту (II) .....	89
4.2 Вплив сірководню і етиленових вуглеводнів на	
процес вилучення NO з коксового газу.....	101
4.3 Вплив чинника рециркуляції і відпрацьованої води .....	106
4.4 Обговорення результатів експериментів	
по вилученню оксиду азоту (II) в АРТ .....	111
<b>РОЗДІЛ 5</b>	
<b>ДЕНІТРИФІКАЦІЯ ВІДХІДНИХ ДИМОВИХ</b>	
<b>ГАЗІВ КОТЛОАГРЕГАТИВ .....</b>	<b>114</b>
5.1 Теоретичні основи та результати експериментів	
з гетерофазного озонного методу очищення газів .....	114
5.2 Очищення димових газів від оксидів азоту і сірки	
на дослідно-промисловій установці Молдавської ГРЕС .....	128
5.3 Технологія зниження вмісту токсичних домішок	
у ваграночних газах .....	135
<b>РОЗДІЛ 6</b>	
<b>ДЕНІТРИФІКАЦІЯ «ХВОСТОВИХ» НІТРОЗНИХ</b>	
<b>ГАЗІВ ВИРОБНИЦТВА АЗОТНОЇ КІСЛОТИ .....</b>	<b>141</b>
6.1 Проведення експериментів на лабораторній	
та стендовій установках .....	142
6.2 Технологічні характеристики процесу хемосорбції.....	145
<b>РОЗДІЛ 7</b>	
<b>ГЕТЕРОФАЗНИЙ ОЗОННИЙ МЕТОД ПРИ</b>	
<b>ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ.....</b>	<b>147</b>
7.1 Вивчення впливу озоно-радикального дуття	
на процеси горіння газоподібного палива .....	147
7.2 Оптимізація системи зниження токсичності	
димових газів вагранки.....	152
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>155</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>159</b>
<b>ДОДАТКИ .....</b>	<b>186</b>

## СКОРОЧЕННЯ ПО ТЕКСТУ

ГОМ – гетерофазний озонний метод.  
ОПС – озono-повітряна суміш.  
ОПСВ – озono-повітряна суміш-вода.  
ОКСВ – озono-киснева суміш-вода.  
АРТ – апарат розпилювального типу.  
ТВ – труба Вентурі.  
ПФЕ – повний факторний експеримент.  
ДПУ – дослідно-промислова установка.  
ОРПП – озono-радикальний пароповітряний потік.  
СГСТВ – струминний газопромивник, суміщений з трубою Вентурі.  
ОРКП – озono-радикальн крапельно-повітряна суміш.  
КВР – кисневмісні радикали.

## ВСТУП

Сучасний науково-технічний прогрес став причиною низки екологічних проблем, однією з яких є зростання антропогенного забруднення атмосфери. Масова й інтенсивна переробка різноманітних копалин, малоефективна технологія очищення відпрацьованих та відхідних газів, велики обсяги спалювання палива призвели до інтенсивного забруднення повітряного басейну. Проблема захисту атмосфери від токсичних викидів техногенного характеру залишається найважливішою глобальною проблемою сучасності.

Серед найбільш поширених токсичних сполук, джерелами яких є технологічні процеси хімічної, коксохімічної, металургійної галузей промисловості, а також спалювання палива в енергетиці та на автотранспорті, основними є оксиди азоту, сірки, вуглецю.

Оксиди азоту є вельми токсичними домішками: навіть при мінімальних дозах у повітрі вони подразливо впливають на органи дихання, підкислюють атмосферні опади, руйнують обладнання та матеріали, сприяють утворенню смогів і погіршенню видимості (фотохімічні забруднення атмосфери), виснажують озонний шар.

Основна проблема полягає в тому, що великотоннажні джерела викидів  $\text{NO}_x$  містять в основному оксиди азоту в його індиферентній формі – оксид азоту (II), який, потрапляючи в атмосферу, поступово перетворюється на оксид азоту (IV), високотоксичну та реакційно-здатну сполуку.

Сучасні методи очищення відхідних газів, особливо потужних газових потоків, що містять оксид азоту (II), не приводять до утворення цільових продуктів (нітратної кислоти, нітратів тощо). Вони базуються на процесах перетворення NO на  $\text{NO}_2$  із подальшим відновленням оксидів до елементарного азоту. Таким чином, у процесах очищення безповоротно втрачаються: зв'язаний азот, що міститься у відхідних газах; окисник, необхідний для перетворення NO на  $\text{NO}_2$ ; відновники, що використовуються для денітрифікації газових потоків. Подібні недоліки властиві всім каталітичним методам відновної деструкції оксидів азоту, а також газозфазним озонним методам очищення.

Вирішенню глобальних проблем, пов'язаних з денітрифікацією газових потоків, було приділено серйозну увагу в минулому столітті багатьма провідними вченими. У неповному переліку видатних імен – В. І. Атрощенко, В. М. Олевський, І. Я. Сігал, А. І. Сігал, М. Харакава, М. Е. Кузнецов, А. К. Чернишов, Н. В. Кельце, А. І. Родіонов, Н. З. Торочешніков, Е. В. Перов, Е. Н. Піцхелаурі, Н. М. Кобозев, Акіра Воно, С. Н. Ганз, С. Д. Розумовський, Г. В. Заїка, Д. С. Гор-

бенко-Германов, Е. Н. Єршомін, Ю. М. Емельянов, І. М. Астрелін – велику увагу приділено вченим-озонувальникам як засновникам базисної теорії і технології синтезу окиснювача нітрозних газів.

Метою роботи є виявлення теоретичних закономірностей гетерофазного озono-радикального методу й обґрунтування можливості його використання в процесах абсорбційного очищення газів від оксидів азоту; розробка та створення технологічних процесів очищення газових потоків від оксидів азоту з побіжною фіксацією його у вигляді нітрат-іона.

Монографія складається із семи розділів, в яких послідовно подано теоретичні відомості концепції розкладання озону у конденсованих фазах; аналіз вибору розчинника з точки зору технологічності й ефективності методу гетерофазного озонування; виявлено теоретичні закономірності та розроблено фізико-хімічну концепцію гетерофазного озono-радикального методу хемосорбції оксиду азоту, а також пригнічення утворення цієї токсичної домішки при горінні; обґрунтовано технологічні моделі процесів гетерофазної окиснювальної абсорбції оксидів азоту стосовно різноманітних газових потоків (коксний газ; димові гази котельної; відхідні гази вагранки та інших виробництв).

У першому розділі коротко розглянуто наявні методи очищення газів від оксиду азоту (II), наведено класифікацію методів, їх переваги та недоліки. Технологічні проблеми зниження вмісту токсичних домішок у газах багатотоннажних виробництв є загальновідомими: великі обсяги газових потоків; низькі концентрації і ступінь окиснення NO; невисока реакційна здатність оксиду азоту (II); наявність пилу й інших токсичних домішок, що виключає застосування активних каталізаторів. Традиційні методи абсорбційного очищення з використанням як окиснювача NO кисню повітря призводять до великих реакційних об'ємів. Методи окиснювальної абсорбції (з використанням розчинів  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $ClO_2$ ), в яких процеси окиснення і поглинання прискорюються, є технологічно складними й дорогими, особливо на стадіях отримання вихідних розчинів та їх регенерації. З пропонувананих окиснювачів найбільш ефективним є озон.

Як об'єкти дослідження для реалізації окиснювального процесу абсорбції обрано такі промислові гази:

- відхідний потік газу виробництва органічних сполук;
- потік коксового газу, що містить  $0,9-20 \text{ см}^3/\text{м}^3$  оксиду азоту (II);
- відхідні гази вагранки ( $20-40 \text{ см}^3 \text{ NO}/\text{м}^3$ );
- відхідні димові гази котлоагрегатів ( $250-500 \text{ см}^3 \text{ NO}/\text{м}^3$ );
- нітрозні гази виробництва неконцентрованої азотної кислоти.

У другому розділі та в Додатках наведено описи лабораторних, пілотних і напівпромислових технологічних схем, що були використані в експериментах. Наведено описи конструкцій і роботи апаратів. Подано методики проведення експериментів, а також розроблено вимоги й обґрунтовано науковий підхід до вибору розчинника для гетерофазного озонного методу очищення. На основі даних про властивості окиснювача й одержуваних продуктів, а також вимог, що висуваються до властивостей розчинників, зроблено вибір рідких фаз для здійснення гетерофазних абсорбційних окиснювальних процесів.

Як розчинники були обрані: вода, водні розчини мінеральних солей і кислот, азотнокислі розчини, азотнокислі водні розчини органічних хлорзаміщених органічних вуглеводнів, зокрема тетра-хлорметану. Він, а також водні й азотнокислі розчини  $CCl_4$  мають високі коефіцієнти розподілу по озону ( $Rt = 2,5$ ) і можуть бути використані для акумулювання окиснювача.

У третьому розділі наведено фізико-хімічні дослідження з рівноваги, а також кінетики розкладання озону в гетерофазних системах. Дані по цих системах було використано в розрахунках технологічних процесів як на стадії підготовки озонованих розчинів, так і на стадії регенерації відпрацьованих розчинів. При струменевій методиці підготовки озono-радикальних розчинів поглинання запропоновано чітку послідовність процесів: розчинення озону в воді; хімічна- та термодеструкція озону до радикалів; гасіння радикалів оксидом азоту або радикалом кисню.

Прийнявши таку концепцію, при якій синтез і гасіння радикалів здійснювалися у водних розчинах озону, в експериментальному плані було вирішено задачу вивчення можливості використання короткоживучих радикалів як у процесах хемосорбції, так і при пригніченні утворення NO в процесах горіння.

У четвертому розділі розглянуто теоретичні основи гетерофазного озонного методу зниження вмісту NO та інших токсичних домішок у газових потоках в абсорбційних процесах. Озонний метод очищення коксового газу проводився з використанням попередньо озонованої рідкої фази, яка готувалася барботажем методом. Проаналізовано тенденції впливу компонентів газового потоку на хімізм процесу, що проходить у зоні хемосорбції. Наприклад, для коксового газу визначено вплив інших (супровідних NO) токсичних сполук ( $SO_2$ , CO,  $H_2S$ ,  $C_nH_{2n}$  та ін.) на процес гетерофазної окиснювальної абсорбції з використанням озонованих водних розчинів.

У п'ятому розділі зниження вмісту  $NO_x$  у димових газах котлоагрегатів проводилося з використанням струменевого методу

підготовки озонованих розчинів і абсорбції в трубі Вентурі. Результати дослідження у вигляді вихідних даних для проектування лягли в основу роботи дослідно-промислової установки з очищення димових газів на Молдавській ГРЕС та стендової установки з очищення відхідних газів вагранки.

У шостому розділі при очищенні відхідних нітрозних газів виробництва неконцентрованої азотної кислоти з використанням попередньо озонованих азотнокислих розчинів запропоновано методику подолання дефіциту озону і радикалів у рідкій фазі. Для збільшення вмісту радикалів в озono-радикальному повітряно-крапельному потоці проводили корекцію тиску, рН, фотоініціювання окиснювальних процесів у газовій і рідких фазах при озонуванні, електрохімічну обробку струменя до і після інжектування. Отримані дані свідчать про те, що при мольному співвідношенні реагуючих компонентів  $O_3 : NO_x = 2 : 3$  спостерігається практично повне вилучення  $NO_x$  з газового потоку. Для мінімізації втрат і вторинного забруднення відхідних газів запропоновано охолодження озонованих розчинів.

У сьомому розділі розглянуто процеси використання озono-радикального повітряно-крапельного потоку при придушенні утворення токсичних сполук у процесах горіння газоподібного та твердого палива.

Представлена в Додатках інформація стосується аналітичного контролю досліджень, конструкційного і технологічного матеріалів, технологічних процесів і обладнання у вигляді таблиць, рисунків і схем. Це дає можливість студентам, професіоналам і науковцям наочно уявляти особливості виробів, етапів і процесів їх конструювання та виробництва, а також робить книгу довідником для широкого кола фахівців.

Розроблено та перевірено на промислових газах процес гетерофазної окиснювальної абсорбції оксидів азоту в апараті розпилювального типу (АРТ), в абсорбері – трубі Вентурі (ТВ), у струминному газопромивнику, суміщеному з трубою Вентурі (СГТВ); оцінено ефективність гетерофазного озонного методу щодо очищення димових газів електростанцій; вивчено умови інтенсифікації процесу гетерофазної абсорбції  $NO$  в озono-радикальному краплинно-повітряному потоці; визначено залежність ступеня очищення від рН середовища, тиску перед дроселюванням озонованих розчинів, фотої електроініціювання процесів синтезу радикалів.

Пропоноване видання є актуальним, містить теоретичний, практичний та довідковий матеріал, необхідний для самостійної підготовки студентів, написання дипломних робіт та їх захисту. Видання доповнює наявні підручники й навчальні посібники за рахунок сучасної інформації, що відповідає світовому рівню розвитку галузі.

## СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ЗНИЖЕННЯ ВМІСТУ ОКСИДІВ АЗОТУ У ГАЗОВИХ ПОТОКАХ

### 1.1 Сучасний стан проблеми захисту атмосферного повітря в промислових регіонах

Сучасний науково-технічний прогрес спричинив низку техногенних проблем у сфері охорони навколишнього середовища. Промислове видобування корисних копалин, що становить понад 100 млрд тонн за рік і подвоюється кожні 15 років, неекономна переробка природних ресурсів призвели до інтенсивного забруднення в глобальних масштабах. У результаті функціонування промисловості, агрокомплексів, транспорту відбувається суттєве руйнування біосфери і, перш за все, атмосфери та літосфери.

Небезпечна екологічна ситуація складається через масове й інтенсивне видобування та переробку корисних копалин; експлуатацію застарілих, малоефективних технологій переробки корисних копалин; накопичення рідких і твердих відходів; збільшення викидів в атмосферу, що призводить до зростання антропогенного впливу на навколишнє середовище [1].

Низька екологічна культура виробництва на території України призвела до того, що 20 % території, де проживає до 50 % населення, знаходиться в зоні екологічної кризи, 26 млн осіб піддаються прямому екологічному впливу, а 1,7 млн осіб відчувають радіаційне навантаження. За цих умов спостерігається різке зниження капіталовкладень у природоохоронні заходи [2].

Дані якісного аналізу забруднень повітряного басейну підтверджують, що енергетика, автомобільний транспорт, хімічна, металургійна та коксохімічна галузі належать до найбільших галузей промисловості, що відповідають за забруднення повітряного басейну. Такі поллютанти, як оксид вуглецю (II), оксид і діоксид азоту, діоксид сірки, вуглеводні, можна віднести до основних токсичних сполук антропогенного походження (таблиця 1.1).

Основними джерелами забруднення атмосферного повітря по валу є важка промисловість і автомобільний транспорт [3]. Закономірним у наведеному аналізі (таблиця 1.2) є місце, яке відведено промисловості будівельних матеріалів і хімічній промисловості. Кількісні характеристики дають об'єктивну картину частки участі галузей важкої промисловості у валовому викиді. Вони не

враховують двох факторів: порівняної токсичності та рівня забруднення, які створює конкретне джерело в зоні міста – середовищі життя людини.

**Таблиця 1.1 – Аналіз основних джерел забруднення атмосферного повітря в містах з інтенсивно розвинутою промисловістю [3]**

Група підприємств	Викиди	
	Токсичні основні газоподібні компоненти	Аерозолі
Енергетична промисловість	Оксид азоту (II), оксид сірки (IV), оксид вуглецю (II), альдегіди й органічні кислоти	Зола, сажа, канцерогенні сполуки
Автомобільний транспорт	Оксид вуглецю (II), вуглеводні, оксид азоту (II), альдегіди, органічні кислоти	Сажа, свинець, канцерогенні сполуки
Хімічна промисловість	Сірководень, органічні сполуки сірки, органічні речовини і розчинники, оксиди азоту і сірки, кислоти, галогени	Пил, сажа, аерозолі солей і кислот
Металургія і коксохімія	Оксид сірки (IV), оксид вуглецю (II), оксиди азоту, аміак, органічні сполуки, сполуки фтору та інші	Пил, канцерогенні сполуки, оксиди заліза
Харчова промисловість	Органічні сполуки, аміак, сірководень та інші	Пил, аерозолі органічних сполук
Промисловість будматеріалів	Оксид вуглецю (II), оксиди азоту, органічні сполуки та інші	Пил, аерозолі солей

**Таблиця 1.2 – Аналіз джерел забруднення атмосферного повітря [1]**

№ з/п	Галузь промисловості	Надходження шкідливих сполук в атмосферу, % мас. від валового викиду
1	Теплові електростанції	27,0
2	Чорна металургія	24,3
3	Кольорова металургія	10,5
4	Нафтовидобування та нафтохімія	15,5
5	Автомобільний транспорт	13,3
6	Промисловість будівельних матеріалів	8,1
7	Хімічна промисловість	1,3

Урахування першого фактора для промислових регіонів міняє місцями галузі промисловості, переміщуючи хімічну галузь на третє-четверте місце в цій класифікації антропогенних впливів.

Урахування другого фактора – рівня забруднення залежно від розташування джерела загазованості – переміщує автомобільний транспорт у цій класифікації на перше місце. Це природно, адже переважна більшість великих підприємств нині розташовуються в межах санітарних зон, які віддаляють виробництво від житлових районів, знижують його антропогенний вплив. Автомобільний транспорт безпосередньо забруднює сферу життєдіяльності людини. Викид токсичних сполук з відпрацьованими газами різко підвищує показники загального фону антропогенних впливів і справляє значний негативний вплив на формування санітарних умов промислово розвинутих міст, а отже, і на здоров'я людини.

Приклад такого впливу можна знайти у відомостях про валові викиди для високорозвинених у промисловому відношенні країн зі значним рівнем автомобілізації. Як видно з таблиці 1.3, в США проблема захисту атмосферного повітря в містах від викидів автотранспорту стала нагальною державною проблемою. Відносний рівень забруднення автотранспортом в Англії і Франції є трохи нижчим, однак у цих країнах існують свої проблеми з непомірно розвинутою мережею котельних та індивідуальних систем опалення [3].

**Таблиця 1.3 – Частка різноманітних продуктів згоряння в забрудненні атмосферного повітря, % маси [4]**

Джерело забруднення	Країни		
	США	Англія	Франція
Автомобільний транспорт	60,6	33,5	32,0
Промисловість та енергетичні підприємства	30,3	36,0	28,0
Опалювальні та інші джерела	9,1	30,5	40,0

У промислово розвинених країнах спостерігається тенденція до зростання загального валового викиду і постійного зростання відносного внеску викидів автомобільного транспорту. Ця тенденція є закономірною і для території промислових регіонів України [4].

Проблема захисту навколишнього середовища від токсичних компонентів відпрацьованих газів автотранспорту стає все більш актуальною. У великих містах і промислових центрах основним джерелом забруднення атмосфери такими речовинами, як СО, вуглеводні, альдегіди, сажа, канцерогенні речовини, є транспорт; оксиди сірки й азоту надходять з викидами котелень і теплоелектроцентралей (таблиця 1.4) [5].

Таблиця 1.4 – Викиди від джерел згоряння палива (кг/т палива)

Компонент, що викидається	Бензинові двигуни	Дизельні двигуни	Виробництво електроенергії	
			Мазут	Вугілля
Оксид вуглецю (II)	395	9	0,005	0,25
Оксид азоту (II)	20	33	14	10
Оксид сірки (IV)	1,55	6,0	20,8*	19
Вуглеводні	37	20	0,42	0,1
Альдегіди та органічні кислоти	1,4	6,0	0,08	0,0025
Тверді частинки	2,0	16,0	1,3	8*

\*Дані наведено без урахування очищення газів.

Рівень токсичності атмосфери не є прямо пропорційним індивідуальному вмісту таких компонентів, як NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> і СО. Доведено, що їх взаємна присутність приводить до синергізму – синтезу особливого виду сполук (фотооксидантів), до яких відносяться озон, органічні пероксиди, вільні оксидні радикали, пероксиацилнітри. Ці сполуки утворюються під впливом ультрафіолетового випромінювання. Блакитний туман, який постійно змінюється за складом, може дрейфувати на декілька сотень кілометрів, вражаючи своїм впливом лісні, сільськогосподарські угіддя, рослинний і тваринний світ на великих територіях. Таким чином, промисловий регіон поширює свій негативний вплив на навколишнє середовище.

## 1.2 Класифікація типових промислових методів знешкодження відхідних газів

Кардинальним рішенням проблеми захисту атмосфери є створення процесів, що повністю виключають викиди токсичних сполук в атмосферу, тобто 100 %-а переробка сировини в цільові продукти за безвідходною технологією.

Розробки маловідходних виробництв – це шлях мінімізації виділення в атмосферу шкідливих сполук. Він можливий як при

розробці нових технологій переробки сировини, так і при реконструкції наявних технологій у плані оптимізації або інтенсифікації діючих процесів.

Третій шлях – створення високоефективних економічно вигідних процесів і апаратів по зниженню вмісту шкідливих речовин у відхідних газових потоках.

Перший шлях – створення безвідходних технологій – нині є практично нереальним, тим паче, термін «безвідходна технологія» необхідно віднести і до теплових потоків. Злиття другого і третього шляхів є основою наукового підходу при вивченні та розробці уніфікованих методів комплексного очищення газів. Методи розсіювання не розглядаються, оскільки, на нашу думку, не спрямовані на боротьбу з забрудненням повітряного басейну.

### 1.2.1 Методи зниження або пригнічення утворення токсичних сполук

Хімічне виробництво є однією з тих галузей промисловості, що динамічно розвиваються, і характеризується раціональним підходом до вдосконалення своєї технології в напрямі зниження забруднення атмосфери відхідними газами. Прикладів цього можна навести багато [6, 8]. Зупинимося на деяких багатотоннажних виробництвах.

Класичним прикладом методу зниження вмісту SO<sub>2</sub> у відхідних газах за рахунок вдосконалення технології є розроблена і повсюдно впроваджена у виробництво сірчаної кислоти схема подвійного контактування – подвійної абсорбції (ПК-ПА) [6], яка ґрунтується на використанні одного з класичних прийомів зміщення рівноваги реакції  $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$  вправо шляхом переведення отриманого продукту з реагуючої газової суміші в рідку фазу на стадії проміжної абсорбції.

Не можна не згадати один із основних енерготехнологічних комплексів хімічної промисловості – енергетичний комплекс, який включає поділ повітря глибоким охолодженням, конверсію метану, очищення синтез-газу, синтез аміаку, виробництво азотної кислоти й аміачної селітри. Його можна охарактеризувати як маловідходну технологію [7].

Із цього комплексу можна виділити виробництво азотної кислоти. В останнє десятиліття основна стадія, що відповідає за забруднення атмосфери, – абсорбція оксидів азоту – зазнавала неодноразових змін і модернізації в технології та конструкційному оформленні, що привело до збільшення ступеня поглинання зв'я-

заного азоту на 3–5 %, знизило викиди оксиду азоту (II) в десятки разів [8].

У виробництві комплексних добрив при багаторазовому зростанні потужності досягнуто сталості у валовому викиді в атмосферу шкідливих речовин. При виробництві комплексних добрив і фосфорної кислоти залучено системи з повним газовим рециклом (по замкненому контуру).

Рішення принципово нових питань з'являється при розробці систем зниження вмісту шкідливих домішок у потужних газових потоках при виробництві електроенергії, де основними токсичними сполуками є оксиди азоту і сірки.

Методом стримування утворення NO в топках котлів є наступне: ступеневе спалювання палива; рециркуляція димових газів у камеру топки; використання вдосконалених пальників; дозування води або пари (емульсій) в зону горіння; введення в паливо спеціальних присадок.

Перелічені методи досить докладно описано у низці оригінальних робіт і монографій. Детальний огляд методів наведено в публікації [9].

Наведемо вільну таблицю даних ефективності різних способів зниження утворення NO.

Дані таблиці 1.5 показують, що комбінування методів, припустимо, спалювання при малих коефіцієнтах надлишку повітря ( $\alpha_n$ ) з циркуляцією або двостадійним спалюванням, дає можливість знизити вміст NO<sub>x</sub> при спалюванні газу або мазуту на 70–80 %, при спалюванні вугілля – на 50–60 %.

Таблиця 1.5 – Межі зниження виходу оксидів азоту в процесі горіння в камерах топок (%)

Паливо	Методи денітрифікації					
	Малі значення $\alpha_n^*$	Двостадійне горіння	Двостадійне горіння при малих $\alpha_n$	Рециркуляція	Рециркуляція при малих $\alpha_n$	Емульсійне горіння
Природний газ	33	50	90	33	80	10
Мазут	33	40	73	33	70	10
Вугілля	25	35	60	33	50	10

\*  $\alpha_n$  – коефіцієнт надлишку повітря

Однак працювати на режимах з низьким  $\alpha_n$  не можна, тому що це призводить до недопалу палива і зростання вмісту CO та бензопірену у відпрацьованих газах. Промислова перевірка методів показала [10], що зменшення утворення NO<sub>x</sub> не перевищує 36 %. При позонному горінні мазуту в газах спостерігається збільшення вмісту твердих частинок навіть на пальниках з удосконаленими конструкціями. У багатьох роботах наводиться інформація з корозійного пошкодження металу топок за рахунок синтезу сірководню у відновленій атмосфері димових газів.

Ефективним прийомом зменшення утворення NO<sub>x</sub> вважається метод спалювання водопаливних емульсій [11]. Дифузійний механізм впливу води при згорянні палива є наступним: перетворена в туманоподібний стан вода, що є зависсю в краплі рідкого палива або краплі води, вкрита мазутною плівкою, потрапляє в зону високих температур, миттєво випаровується, ніби вибухає. Мікробибухи перед фронтом полум'я приводять до підвищення якості перемішування паливно-повітряної суміші. Дифузійні явища приводять до позитивних результатів тільки в тому випадку, якщо розміри крапель становлять не більше 2–3 мкм [11, 12].

Ефективність процесу зменшення утворення оксидів азоту шляхом дозування пари в зону горіння підтверджується багатьма дослідниками, однак кількість пари, що вводиться, необхідна для посиленого зменшення NO<sub>x</sub>, становить 50 % і більше від палива, що подається. Така кількість пари призводить до погіршення процесу горіння і до зростання вмісту CO та вуглеводнів у димових газах, а також до зниження ККД котла на 4–5 % [13].

Виникає необхідність експериментальної перевірки можливості зменшення утворення NO<sub>x</sub> і CO шляхом дозування паро-озонорадикального дуття в зону горіння палива, мінімізуючи кількість води (розділ 7). Таким чином, методи зниження утворення оксидів азоту в процесі горіння можуть забезпечити зниження емісії NO<sub>x</sub> на одну третину.

Враховуючи важливість і складність екологічних задач у проблемі захисту атмосфери, необхідно проводити комплексне вивчення питання, не протиставляючи різні напрями і підходи до вирішення цієї проблеми.

### 1.2.2 Аналіз методів очищення газів від оксидів азоту

Основні критерії порівняльного оцінювання методів очищення мають враховувати технологічний бік питання: реакційні об'єми газів; вміст кислих домішок в інертному об'ємі; наявність у

реальних газових потоках інертного й активного пилу або сажі, каталітичних отрут; бажаність переробки домішок до кінцевих продуктів; запобігання вторинному забрудненню газового і рідкого середовищ тощо. Ці критерії, які об'єднують загальним поняттям «технологічність методу», різко скорочують перелік методів, які можна рекомендувати для використання в промисловості. Тому в цьому огляді найбільшу увагу приділено перспективним, з точки зору промислового використання, методам очищення.

Технології очищення мають відповідати наступному переліку вимог, що вміщує основні положення, які висуває промисловість до очисних споруд:

- 1 Високий ступінь вилучення шкідливих домішок.
- 2 Простота технологічних стадій очищення і регенерації.
- 3 Низька вартість системи очищення газового потоку.
- 4 Відсутність повторного забруднення газової фази.

Перший пункт вимог пов'язаний з наявними нормативами гранично допустимих концентрацій (ГДК) шкідливих компонентів у приземному шарі після розсіювання, а також з величиною гранично допустимого валового викиду. При виборі ступеня вилучення конкретного компонента у відхідному газі після стадії очищення потрібна концентрація повинна задаватися з урахуванням розсіювання. У більшості випадків методи очищення є економічно збитковими. Витрати (як капітальні, так і експлуатаційні) зростають у логарифмічній прогресії залежно від збільшення ступеня очищення. Тому економічна ефективність заходів щодо захисту повітряного басейну від впливу шкідливих сполук може бути оцінена як економічні збитки, яким можна запобігти. Таким чином, показник «ступінь вилучення» вибирається з розрахунку технологічного фактора, а також факторів розсіювання та економічної оцінки зниження збитків.

Другий пункт вимог – простота технологічного й апаратного оформлення стадій очищення – виконується рідко. Аналіз діючих технологічних схем свідчить про те, що стадія вилучення або розкладання токсичних домішок не видається важкою. Однак схема втрачає свою простоту на стадії регенерації. Переробка відпрацьованих поглинаючих розчинів, регенерація каталізаторів або сорбентів ускладнюють і здорожують процес у цілому. Тому питання очищення і регенерації у цій роботі розглядаються в комплексі.

Виконання третього пункту, особливо для багатотоннажних джерел газових викидів, є надзвичайно важким. Такі джерела містять токсичні сполуки з низькою реакційною здатністю і малою

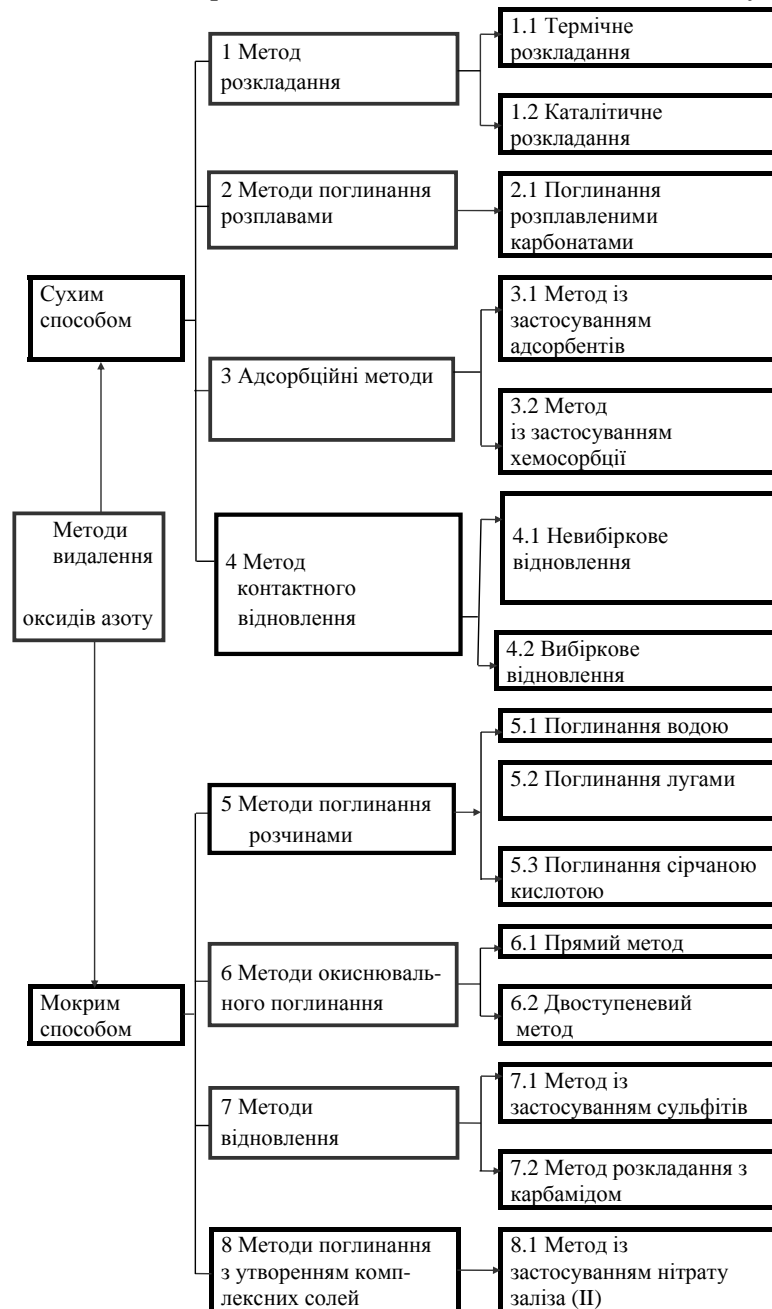
концентрацією. Переробка великих об'ємів у цих випадках призводить до необхідності використання високоефективних, але дорогих реагентів, спеціальних апаратів з низьким гідравлічним опором, а також матеріалів з високим показником корозійної стійкості. Цей фактор стримує впровадження низки методів очищення, незважаючи на гарні показники по перших двох факторах. Однак постійно зростаючий збиток, якого завдає забруднення атмосфери кислими викидами, у тому числі оксидами азоту, приводить до необхідності шукати нові, більш ефективні шляхи вирішення проблеми.

Через велику кількість публікацій щодо методів очищення газових потоків великої потужності від оксидів азоту доцільно зробити їх класифікацію. Найбільш точну класифікацію подано в роботі [16], подальший розвиток якої можна знайти у І. С. Кузнецова [17]. Наведена в таблиці 1.6 класифікація методів видалення оксидів азоту складена на основі інформації, що міститься в літературних оглядах [18–21], і враховує всі останні розробки цього напрямку. Вдосконалення методів очищення подано в оглядах, наведених в [113 та ін.].

Цікаво відзначити, що якщо до 1965 р. пропозиції в основному охоплюють технологію зв'язаного азоту (виробництво азотної кислоти), то в наступні десятиліття спостерігається переорієнтація на димові гази, що утворюються при спалюванні палива. 1965–1970 рр. можна охарактеризувати як початок розробок методів комплексного очищення, тобто рекуперації або деструкції кількох компонентів в одному процесі.

Становить безперечний інтерес хронологія в зміні суті пропозицій. Не претендуючи на виключну точність, можна стверджувати, що до 1960 р. автори пропонували сорбційні процеси: адсорбція твердими сорбентами і абсорбція лужними розчинами. З 1960 р. з'являються пропозиції і результати досліджень каталітичних методів очищення, які переважають і нині (110 із 205) [18]. З 1970–1975 рр. намітилася тенденція до зростання пропозицій щодо окиснювальної активаційної абсорбції, в яких використовують такі окиснювачі, як  $\text{H}_2\text{O}_2$  [22–28], кисневі сполуки хлору [29–34], розчини сполук марганцю [32] і озону [36–90] в різних поглиначах. Це природне повернення до методів абсорбції підкреслює необхідність відходу від технологічних суперечностей, закладених у каталітичних відновних методах очищення. Надалі економічні показники, одержані при експлуатації промислових методів очищення, підтвердили перевагу рідкофазних процесів з використанням високоефективних окиснювальних реагентів [111].

Таблиця 1.6 – Класифікація методів видалення оксидів азоту



Повертаючись до класифікаційної таблиці (таблиця 1.6), проаналізуємо наявні методи очищення газів.

Сухі методи термодеструкції [18, 19], каталітичного термічного розкладання [18, 20, 21] для переважної кількості технологій є недоцільними: високі енергії активації процесів і температура їх перебігу.

Методи поглинання розплавленими солями [22] можуть бути застосовні тільки для газів, що містять  $\text{NO}_2$ .

Високотемпературний каталітичний процес [112] гомогенного селективного термохімічного розкладання  $\text{NO}_x$  можливий лише при надмірному дозуванні аміаку, введенні реагенту в певну зону факела і при рівномірному розподілі реагенту в об'ємі димових газів. Через вельми вузький температурний режим (950–1000 °C [94]) цей метод можна рекомендувати тільки для першої стадії конверсії метану.

У цьому процесі можливий синтез ціанідів, а також спостерігається високе проскакування аміаку, що призводить до відкладень солей на внутрішній поверхні повітрянагрівача і крильчатці димососа. Досягнення рівномірного розподілу аміаку вимагає високих непродуктивних витрат.

Вживання адсорбційних методів очищення є більш ніж проблематичним. Наявність у газовій фазі парів води і  $\text{SO}_2$  різко знижує сорбційну місткість силікагелю [22] і активованого вугілля. Адсорбент схильний у присутності кисню легко окиснюватися, що призводить до сильного розігрівання адсорбційного шару (до 1000 °C) і спалаху останнього. Цей же недолік, але меншою мірою, мають і торфолужні сорбенти [17]. Спостерігаються труднощі при регенерації сорбентів, необхідності транспортування сировини і баласту на великі відстані.

Найприйнятнішим є метод адсорбції оксидів азоту молекулярними ситами і цеолітами [21]. Причому ефективність очищення на них практично не залежить від вологості, а адсорбційна ємність (до 10 %), яка вища ніж у силікагелю, дає змогу працювати без попереднього охолодження газового потоку. Метод очищення з використанням цеолітів дає можливість вилучити  $\text{NO}_x$  з відхідних газів до  $10 \text{ млн}^{-1}$  у двоступеневому процесі сорбції (силікагель-цеоліт). Термін служби молекулярних сит перевищує 1000 циклів адсорбції-десорбції і може бути застосований при сумісному очищенні від  $\text{NO}_x$  і  $\text{SO}_2$ . Гальмує впровадження цього методу загальний недолік процесів адсорбції – необхідність використання громіздких

установок для очищення газів виробництва неконцентрованої  $\text{HNO}_3$  і відхідних димових газів ТЕС [21].

Із сухих способів очищення набув широкого промислового використання метод контактного відновлення оксидів азоту (метод 4, таблиця 1.6). Метод контактного відновлення відрізняється від інших відомих методів тим, що оксиди азоту під дією відновників переходять в елементарний азот, а як побічні продукти відводяться вода і  $\text{CO}_2$ .

Невибіркове відновлення здійснюється шляхом гетерофазної взаємодії оксидів азоту з дозованою кількістю газу-відновника. Як відновники запропоновано застосовувати водень, метан, оксид вуглецю (II) і водень, азотно-водневу суміш, нафтовий газ. Реакції здійснюються на поверхні каталізаторів, запропоновано різні сполуки: платина, платина і родій, паладій, нікель, нікель і хром та інші [21].

Найбільшу каталітичну активність мають паладієві каталізатори. Вони стійкі протягом тривалого часу роботи в окиснювальному середовищі, що містить пари води, легко відновлюють свою активність. Кількість паладію, нанесеного на оксид алюмінію, може коливатися в межах від 0,1 до 2 % мас. Каталізатор марки АПК-2 в промислових умовах застосовують при об'ємних швидкостях від  $8000 \text{ год}^{-1}$  до  $60\,000 \text{ год}^{-1}$ , при температурі процесу  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  і молярному співвідношенні  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 0,65$ .

Важливим показником АПК-2 (2 % мас. Pd) є температура запалювання каталізатора. Вона не постійна, залежить від об'ємної швидкості вживаного газу-відновника і від вмісту кисню в газовому потоці. В таблиці 1.7 наведено температури запалювання каталізатора АПК-2 залежно від цих двох чинників.

Наведені в таблиці 1.7 температури запалювання відповідають газовим потокам, які не містять кисню. Досить високий відсоток відновника неповоротно втрачається через пряме окиснення його киснем. І чим більше кисню, тим вища температура реакції і вища непродуктивна витрата відновника. За решти однакових умов підвищення концентрації кисню на один молярний відсоток підвищує робочу температуру каталітичного процесу для водню на  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , для метану – на  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для зниження температури в зоні очищення для газових потоків з концентрацією кисню понад 3–4 % можна застосовувати попереднє часткове випалювання кисню з проміжним охолодженням, що, природно, здорожує процес.

Таблиця 1.7 – Зміна температури запалювання каталізатора АПК-2 [21]

Газ-відновник	Температура запалювання при об'ємній швидкості		
	30 тис. $\text{год}^{-1}$	60 тис. $\text{год}^{-1}$	75 тис. $\text{год}^{-1}$
Метан	420	440	510
Водень	140	160	210
Оксид вуглецю (II)	220	220	—
Бензин	280	—	—

Варто відзначити, що каталізатор АПК-2 може використовуватися тільки для нітрозних газів виробництва азотної кислоти. Для очищення газів, в яких містяться  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  та вуглеводні або  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  і  $\text{SO}_2$ , каталізатор АПК-2 не може тривалий час зберігати свою активність через присутність каталітичних отрут.

Негативним фактором, властивим усім неселективним каталітичним відновним процесам, є висока витрата відновника для руйнування зв'язаного азоту. Метод селективного каталітичного відновлення (СКВ) оксидів азоту у відхідних газах базується на використанні як відновника аміаку. В цьому випадку рекомендуються титан-ванадієві оксидні маси [75, 114]. Каталізатор має порівняно низьку активність, що вимагає відносно більших каталітичних об'ємів, проте він мало сульфтується і може тривалий час працювати без зниження каталітичної активності в середовищі димових газів. Для боротьби із золотікладенням (сульфати і гідросульфати) застосовуються керамічні стільникові конструкції носія або пластинчасті каталізатори на металевій основі. Каталітичну установку в схемі потоку димових газів котелень можна розміщувати в двох точках схеми [115, 116]. Перший варіант передбачає розташування її безпосередньо за «гарячим електрофільтром»; другий варіант – після системи сіркоочищення. В першому випадку спостерігається швидке падіння активності через відкладення тонкодисперсної золи на поверхні контакту. Падіння активності призводило до проскакування аміаку і появи нітрит- і нітрат-іонів у системі сіркоочищення. В другому випадку спостерігається зростання непродуктивних витрат на підігрівання димових газів з  $60\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$ , при яких відбувається сіркоочищення, до  $350\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Крім того, дуже ускладнює процес відкладення сульфат-бісульфату амонію і сульфатних солей із туману лужно-абсорбційного розчину на стадії сіркоочищення [115, 116].

Серйозними проблемами процесу СКВ є: можливість вторинного забруднення димових газів аміаком; відкладення сульфат-бісульфату амонію, що призводить до зупинки димососа і повітрянагрівача раз

на 2–3 місяці. З другого боку, СКВ вимагають порівняно малих енергетичних затрат; мають високий ступінь очищення – до 80 % і низький ступінь окиснення  $\text{SO}_2$  – не більший 0,1 %. Термін служби каталізатора обмежений – не більший двох років.

Проаналізувавши опублікований в літературі матеріал про сухі методи очищення, можна стверджувати, що в промислових умовах набули поширення неселективний і селективний каталітичні методи відновлення  $\text{NO}_x$  до елементарного азоту. Основною перевагою методів є принципова можливість повного видалення токсичних домішок. Проте вони не позбавлені низки недоліків: необхідності використання підвищених температур; високої витрати газу-відновника; необоротних втрат платини або паладію; деструкції зв'язаного азоту. Останній недолік є особливо очевидним, оскільки використовується зв'язаний азот або інший відновник для взаємного руйнування зв'язаного азоту.

Прямий радіоліз димових газів при зниженій температурі дає можливість використовувати енергію швидких електронів [118]. Низка реакцій, в яких головну роль відіграють радикали  $\text{HO}^\bullet$  і  $\text{NO}_2^\bullet$  [120], приводить до кінцевих продуктів – азотної і сірчаної кислот. Вони нейтралізуються аміаком з утворенням сульфату і нітрату амонію. При дозуванні аміаку утворюються солі, які видаляються з газового потоку електростатично. Електропроменевий процес здійснюється при 600–2000 кВ і величині струму 100 мА протягом кількох секунд. У низці робіт вивчено вплив потужності пучка електронів, температури газу, часу наявності газу в реакторі на ступінь очищення від  $\text{SO}_2$  і  $\text{NO}_x$ .

З 1985 р. в місті Карлсруе (ФРН) з участю Університету і Центру ядерних досліджень робіт працює перша пілотна установка потужністю 20 000 м<sup>3</sup>/год. Робота установки підтвердила високі показники лабораторних досліджень. Було досягнуто ступінь очищення по  $\text{SO}_2$  – 95 %; по оксидах азоту – 80 %. Як продукт було одержано сухий порошок сульфату і нітрату амонію [76, 119]. Проте при роботі установки спостерігалось вторинне забруднення димових газів аміаком (до 80 млн<sup>-1</sup>); дуже високе споживання енергії при очищенні: за попередніми даними, витрати електроенергії становили 13...16 % від потужності котельної установки.

Використання мокрих способів очищення ґрунтується на низці хемосорбційних процесів. Як абсорбенти пропонувалися: вода, водні лужні розчини, розчини карбонатів і гідрокарбонатів.

Однак, як було встановлено деякими авторами, зокрема Т. Чілтоном [123], Т. Шервудом [124], швидкість поглинання  $\text{NO}_2$

низьких концентрацій є невеликою, у водних розчинах лугів вони набагато нижчі, ніж у воді. Зі збільшенням густини розчинів зростає опір примежової плівки рідини, дифузія газів через цю плівку утруднюється. Низькі швидкості поглинання  $\text{NO}_2$  призводять до необхідності окиснювати нітрозні гази до  $\text{N}_2\text{O}_3$ , а це, у свою чергу, приведе до синтезу нітритів у відпрацьованих розчинах.

Реакція оксидів азоту з хлором або діоксидом хлору у присутності води досліджувалася неодноразово [28, 32–34, 50, 67, 92, 125, 126]. Ці процеси, розроблені фірмами «Фуозі Касуй коге» і «Сумітомо кіндзоку» [32–34, 92], характеризуються високим ступенем очищення, але є громіздкими і складними на стадії підготовки окиснювача і переробки відхідних розчинів. Основним недоліком є необхідність вирішення питань корозійної стійкості вживаних матеріалів для окиснювачів і продуктів реакцій.

Хемодеструкція оксидів азоту при реакції з карбамідом [32–34, 127–132], відновлення оксидів азоту тіосульфатом або сульфідом натрію [32, 133–137], відновлення оксидів азоту сульфідом натрію [32–34] можуть бути раціонально використані лише тоді, коли відновники існують у вигляді відходів супутніх виробництв і можуть бути направлені для взаємного очищення газових і рідинних потоків. В іншому випадку їх вживання є проблематичним з економічної точки зору. Залишається невирішеною проблема окиснення  $\text{NO}$  для цих методів.

Взаємодія оксидів азоту з хлоратами лужних металів [32–34, 92, 138–141], абсорбція оксидів азоту розчинами пероксиду водню [22, 89, 122, 142, 143], окиснювальне поглинання розчином перманганату калію в лужному середовищі [34, 141, 144, 145] відносяться до методів окиснювального поглинання. Пропоновані розчинники кислотного або лужного характеру, а також  $\text{H}_2\text{O}_2$  прискорюють основну лімітуючу стадію процесів – окиснення  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  і суміщають цей процес з поглинанням  $\text{NO}_2$  рідкою фазою. Причому, зважаючи на наявність окиснювача в розчині, практично повністю пригнічується реакція регенерації  $\text{NO}$ .

Лужне поглинання у присутності кисневмісних солей різко підвищує швидкість переробки оксидів азоту (час контакту – 1–2 с) і ступінь очищення (90–95 %), проте не усуває проблем складності підготовки розчину, що поглинає забруднення цільової речовини ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) різними домішками продуктів реакції, а також необхідне використання дорогих і дефіцитних сполук.

Розроблений фірмою «Дакатос» [34, 89] процес очищення газів водою з введенням на останній стадії  $H_2O_2$  дає можливість знизити залишковий вміст оксидів азоту в газі до 200–300  $млн^{-1}$ , підтримувати ступінь очищення на рівні 75...85 %, одержувати як основний продукт 45 %-у азотну кислоту.

Було широко розрекламовано «МОН-процес», у розробці якого взяли участь співробітники кількох японських фірм [34, 144, 145]. Цей метод полягає в тому, що відхідні газу, які містять оксиди азоту, обробляють лужним розчином перманганату калію. Присутність у рідкій фазі окиснювача забезпечує високу ефективність процесу абсорбції і пригнічує реакції отримання нітритів у рідкій фазі. Тверду фазу ( $MnO_2$ ), що утворюється, відділяють від поглинального розчину шляхом фільтрації перманганату калію. Манганат при електрохімічному окисненні перетворюють на перманганат, і розчин знову повертають у процес. Можливість вторинного використання окиснювача знижує витратні норми по перманганату. Стадію очищення можна здійснити без утворення твердої фази, проте в цьому разі доводиться зважати на високі витрати окиснювача. Останній метод не може бути використаним у присутності сторонніх кислих газів –  $SO_2$ ,  $CO_2$  та інших, тому що в результаті гідролізу під дією кислих газів знов спостерігається кристалізація  $MnO_2$ .

Ефективність «МОН-процесу» є достатньо високою: ступінь видалення  $NO_x$  становить 96–98 % і не залежить від окиснення нітрозного газу; фіктивний час контакту газової і рідкої фаз – кілька секунд; концентрації  $NO_x$ , що мінімально досягаються, на виході – 20–50  $млн^{-1}$ . Проте інтенсифікація абсорбції при введенні поглинального розчину в труби Вентурі призводить до забруднення атмосфери сполуками марганцю.

Оцінюючи методи окиснювального поглинання, можна констатувати, що цей шлях вирішення проблеми містить раціональне зерно: досягається поєднання двох процесів – окиснення і поглинання безпосередньо на одній стадії, в одному апараті. Хемосорбційне прискорення за рахунок того, що в результаті деструкції цих сполук утворюється атомарний кисень, або висока окиснювальна здатність добавок різко знижують час окиснення  $NO$  – однієї з тривалих стадій при очищенні нітрозних газів.

## Висновки до розділу 1

Встановлено, що в промислових масштабах із понад 250 реальних пропозицій за методами зниження вмісту  $NO_x$  реалізовані:

1. Технологічні методи пригнічення утворення токсичних сполук, зокрема  $NO_x$ , при спалюванні різних видів палива, які знайшли застосування в основному в енергетиці й у виробництві аміаку.

2. Неселективне каталітичне відновлення оксидів азоту на паладієвих каталізаторах з використанням як відновника природного газу (виробництво нітратної кислоти).

3. Абсорбційний метод очищення водою або слабкою азотною кислотою з інтенсифікацією процесу окиснення  $NO_x$  повітрям (або киснем) під тиском.

4. Метод селективного каталітичного відновлення  $NO_x$  на титан-ванадієвих каталізаторах.

5. Озоно-аміачний метод комплексного окиснювально-відновлювального поглинання оксидів сірки і азоту сульфід-бісульфідними розчинами.

6. Найефективнішими окиснювачами при очищенні нітрозних газів є озон [36, 39, 71, 365] та озоновані водні розчини, які містять кисневмісні радикали.

Альтернативний електропромієвий метод, що не ввійшов у класифікацію (див. таблицю 1.6), не може розглядатися поки що як промисловий через неможливість створення рівномірного електричного поля (2000 кВ, 100  $\mu A$ ) для потоків понад 20 000  $м^3/год$ . Крім того, навіть на установках такої продуктивності затрати електроенергії становлять понад 4,2 % від потужності електроблоку [118–120].

Незважаючи на високу ефективність адсорбційного очищення на цеолітах, молекулярних ситах, активованому вугіллі та інших сорбентах, спеціалісти відзначають серйозні технологічні труднощі на стадіях сорбції та регенерації, високі капітальні затрати і споживання електроенергії при експлуатації.

РОЗДІЛ 2  
**ХІМІЗМ І МЕХАНІЗМИ ОЗОНО-РАДИКАЛЬНИХ  
 РЕАКЦІЙ У ТЕХНОЛОГІЯХ ВИДАЛЕННЯ NO<sub>x</sub>  
 З ГАЗОВИХ ПОТОКІВ**

**2.1 Озон як реагент інтенсифікації процесу денітрифікації**

Швидкість реакції окиснення NO до NO<sub>2</sub> киснем повітря зменшується пропорційно кубу парціального тиску [7, 72], а час контакту зростає пропорційно квадрату тиску відповідно до диференціальних рівнянь швидкості реакції [7]. Тому для низьких концентрацій (наприклад, від 2·10<sup>-4</sup> до 1·10<sup>-1</sup> об., % – див. об'єкти досліджень) необхідний час окиснення дуже великий – він вимірюється годинами (таблиця 2.1).

**Таблиця 2.1 – Залежність часу окиснення NO до NO<sub>2</sub> від концентрації оксиду азоту в газовій фазі**

№ з/п	Концентрація оксиду азоту		Час окиснення, с	
	млн <sup>-1</sup>	об., %	Ступінь конверсії, 50 %	Ступінь конверсії, 95 %
1	2	2·10 <sup>-4</sup>	780 000	∞
2	20	2·10 <sup>-3</sup>	78 000	∞
3	500	5·10 <sup>-2</sup>	3120	187 000
4	1000	1·10 <sup>-1</sup>	1560	46 700

Рідкофазне окиснення NO киснем, розчиненим у воді, приводить до зниження необхідного часу контакту в 5,9 разу, що також не може задовольнити з технологічної точки зору (великі окиснювальні об'єми; енергетичні витрати й ін.). Проте, навіть якщо досягнути 100 %-го ступеня окиснення оксиду азоту (II) при водно-кисневій абсорбції NO<sub>2</sub> [7, 21, 32–34, 180] (для концентрацій, нижчих 0,1 об., %), необхідний час контакту фаз становить кілька секунд.

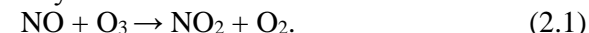
Таким чином, окиснення NO до NO<sub>2</sub> і поглинання останнього водою не дає можливості здійснити очищення газів через низькі швидкості окиснення і кислотоутворення. Необхідні високошвидкісні процеси окиснення і поглинання, де основний акт – кислотоутворення – здійснюється за допомогою миттєвих хімічних реакцій і приводить до прискорення окиснення та абсорбції оксидів.

Низький вміст реагенту призводить не тільки до падіння рушійної сили процесу, але й до зростання опору з боку газової

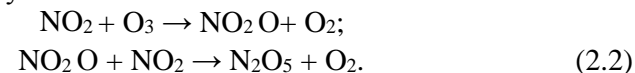
фази. Априорі при апаратурному оформленні процесу необхідно раціонально вирішити питання газо- та гідродинаміки і масообміну, збільшуючи до максимально можливої величину поверхні контакту фаз. Цей висновок виникає з результатів досліджень Н. Кодла [34], який спостерігав достатньо кореляційну залежність ступеня видалення від площі контакту фаз.

Перспективним шляхом інтенсифікації цього процесу, який відноситься до методу окиснювального поглинання, є метод озонування.

Відповідно до прийнятої класифікації (див. таблицю 1.6) використання озону може бути здійснено або за прямим методом б.1, або за двоступеневим методом б.2. Прискорення реакції окиснення NO спостерігається в присутності озону за рахунок здійснення високошвидкісних реакцій синтезу NO<sub>2</sub> і N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Перша стадія озонування є одноступінчастою:



При надлишку озону відбувається багатоступеневий синтез вищого оксиду азоту:



Реакції (2.1) і (2.2) мають високу швидкість перетворення. З великої кількості даних про константи швидкості реакцій як найбільш достовірні прийmemo дані класичних досліджень Г. Джонстона і Д. Кросбі [280], а також Г. Джонстона і Д. Джоста [279].

Для реакції (2.1) запропоновано залежність  $k_1 = 10^{8.9} - \exp(-2500 \pm 300/RT)$  л/(моль · с).

Константа швидкості реакції (2.2) може бути визначена за формулою

$$k_2 = 10^{9.77} - \exp(-7000 \pm 600/RT) \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

Для 273 К отримуємо наступні значення констант швидкості реакції:

$$k_1 = 7,9 \cdot 10^6; k_2 = 1,4 \cdot 10^4 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

Для різних концентрацій NO дані розрахованого часу окиснення зведено в таблицю 2.2.

**Таблиця 2.2 – Час окиснення NO<sub>x</sub> озоном**

C <sub>NO</sub> об., %	2 · 10 <sup>-4</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>	3,8 · 10 <sup>-2</sup>	0,3
Час окиснення 1, с	1,27	0,43	0,008	0,0009
Час окиснення 2, с	700	70	3,5	0,05

Порівняння величин таблиць 2.1 і 2.2 дає можливість стверджувати, що необхідний час окиснення NO до NO<sub>2</sub> озоном (порівняно з киснем) знижується в 10<sup>8</sup>–10<sup>9</sup> разів; до N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – в 10<sup>5</sup> разів. Прискорення процесу окиснення до N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> становить особливий інтерес, оскільки кислотоутворення



відбувається без регенерації оксиду азоту (II).

Проте реакції (2.2) і (2.3) в практичних умовах реалізувати важко. Спільно з процесом синтезу N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> паралельно спостерігаються реакції його термодеструкції:



Швидкість реакції (2.4), яка відбувається за відсутності озону в системі, швидко зростає при температурах, вищих 50 °С.

Пропозиції щодо вилучення NO<sub>x</sub> з використанням озону можна розділити на газофазні і гетерофазні за умови підведення озону в зону реакції, газофазні методи, у свою чергу, класифікуються наступним чином: газофазне окиснення з подальшим поглинанням водою, кислими і лужними розчинами [36–57]; газофазне окиснення з подальшим відновленням одержаних продуктів [58–61]; газофазне окиснення з подальшою адсорбцією одержуваних продуктів [71, 72]. Водночас методи включають як очищення тільки від NO<sub>x</sub> [21–26, 31–51], так і сумісне очищення від NO<sub>x</sub> і SO<sub>2</sub> [52–72].

Як базовий газофазний метод використовують метод, розроблений Н. І. Кобозевим зі співробітниками [36]. Основою його є інтенсифікація процесу окиснення NO до NO<sub>2</sub> і N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> з використанням високошвидкісних реакцій (2.1) і (2.2). Автори [36] запропонували як цільовий продукт одержувати азотну кислоту. Всі подальші публікації [37–75] присвячені пошуку оптимального й економічно вигідного шляху переробки продуктів реакцій озонування (в основному N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Теоретичні основи процесу, а також принципову схему очищення розробили співробітники МДУ під керівництвом Н. І. Кобозева і Е. Н. Піцхеллаурі [38]. При порівнянні озono-каталітичного методу з іншими методами, наприклад з перманганатним (типу МОН-процесу), з'ясувалося, що при збільшенні об'ємної швидкості газового потоку відносна швидкість абсорбції з використанням озону перевищує інші реагентні окиснювальні методи.

Це цілком можливо пояснити, оскільки для всіх цих методів характерна участь атомарного кисню. Отримання його з сольових систем пов'язано з масою складних явищ кінетичного і, особливо,

дифузійного плану, що утруднює своєчасне надходження його в зону реакції.

Використання озону для інтенсифікації виробництва азотної кислоти випробувано С. Н. Ганзом зі співробітниками [90]. Автори встановили, що дозування в систему абсорбції мікрокількості озону приводить до збільшення концентрації продукційної кислоти, поліпшення її властивостей, зниження вмісту NO<sub>x</sub> у вихлопних нітрозних газах. Дослідження впливу озону в процесі абсорбції привело до конкретного висновку: дозування озону в абсорбційну систему в кількості 1,0–1,5 г на 1 кг азотної кислоти дає змогу підвищити умовно рівноважну концентрацію кислоти на 8–12 % (абс.), тобто з 48 до 55–60 %; прискорити процес переробки оксидів в 1,5 разу.

Утилізація NO<sub>x</sub> при сумісному поглинанні NO і SO<sub>2</sub> за озono-аміачним методом [73–76] – один із найраціональніших промислових варіантів системи очищення. На першій стадії при молярному відношенні NO : O<sub>3</sub> = 0,5–0,6 одержують еквімолекулярну суміш NO і NO<sub>2</sub>, а потім здійснюють відновлення до азоту оксидом сірки (IV) в рідкій фазі. Кінцевим продуктом процесу є розчин сульфату амонію, який автори [73, 76] пропонують використовувати як добриво.

Основним недоліком усіх газофазних методів є порівняно високі енерговитрати, які в основному пов'язані з низьким ступенем використання кисню в молекулі озону. Лише один із трьох атомів кисню бере участь у реакції окиснення NO до NO<sub>2</sub>. Однак можливість зниження реакційних об'ємів, досягнення комплексного очищення газів від NO<sub>x</sub> і SO<sub>2</sub>, малоопераційність і простота апаратурного оформлення є перевагами озонного методу.

Використання гетерофазного озонного методу очищення газів від NO<sub>x</sub> [74–85, 87–91, 97, 100], розробку якого представлено в цій роботі, коли озон перед реакцією з NO<sub>x</sub> переводиться в рідку фазу, усуває недоліки газофазних методів: озоновані водні розчини дають можливість провести окиснення, поглинання і кислотоутворення в одному об'ємі; процес проявляє свою активність (ступінь видалення – до 99 %) в широкому діапазоні концентрацій NO<sub>x</sub> (від 1 млн<sup>-1</sup> до 250 млн<sup>-1</sup>), має високу вибіркуватість, дає можливість використання високошвидкісних абсорбційних апаратів (АРТ, труба Вентурі).

Безперечною позитивною перевагою гетерофазних озонних методів очищення [102–110, 146–152] є можливість проведення сумісного поглинання NO і SO<sub>2</sub> з димових газів. З усіх знайдених у

літературі методів найбільш дослідженим і розробленим є озono-каталітичний метод, в якому іону  $MnO_4^-$  відводиться роль жидкофазного каталізатора, а розчиненому озону – промотуючої добавки.

У відсутності каталізатора коефіцієнт стехіометрії по  $SO_2$  не був вищим 6 [103, 110], а при каталітичних реакціях кількість елементарних актів радикально-ланцюгової реакції становила 2000 і більше [103, 109, 149]. Оксид азоту (II), як впливає з [103], є основним агентом, який різко гальмує реакцію радикально-ланцюгового розгалуження і знижує стехіометрію по  $SO_2$ .

Аналіз тривалої роботи низки промислових і напівпромислових установок підтверджує ефективність як озонного двоступеневого, так і озono-каталітичного методів очищення газів від  $NO_x$  і  $SO_2$  [92, 102, 108].

Подальший розвиток гетерофазних озонних методів абсорбції  $NO_x$  можна знайти в роботах [78–88, 362–365, 385–390], що відображають результати досліджень як на лабораторних, так і на напівпромислових установках. Вони приводять до усунення низки недоліків газофазного процесу, який, з погляду класифікації, є не двоступеневим методом 6.2 (див. таблицю 1.6), а новим прямим «мокрим» методом очищення газів. Сутність методу полягає у використанні заздалегідь насиченої озonom індиферентної рідкої фази, яку подають на поглинання оксидів азоту. Як поглиначі досліджено озоновані розчини:  $CCl_4$ ;  $CCl_4$ -вода-азотна кислота; водні розчини азотної кислоти [77–78].

Було з'ясовано, що переведення процесу окиснення в рідку фазу, а точніше, в тонку плівку рідини на межі розділу фаз (тому термін «рідкофазне озонування» замінено на «гетерофазне озонування», що точніше відображає сутність процесу), має низку технологічних переваг:

- з'являється можливість збільшити до максимальної концентрації озон, який надходить у зону реакції, що приводить до зростання рушійної сили процесу;
- підтримується в необхідних межах температурний режим абсорбції, зважаючи на попереднє охолодження циркулюючого розчину;
- відсутнє вторинне забруднення газового потоку токсичним окиснювачем;
- знижуються необхідні об'єми абсорбції очисних споруд;
- досягається зниження витратних норм по окиснювачу;
- оптимізується стадія окиснювального поглинання і кислотоутворення.

Використання озонованих розчинів, що містять  $CCl_4$ ,  $H_2O$ ,  $HNO_3$ , пов'язано з відносно високими значеннями коефіцієнта розчинності по озону. Проте у зв'язку з високим парціальним тиском  $CCl_4$ , а отже, з можливістю вторинного забруднення відхідних газів тетрахлоридом вуглецю було потрібне заохолодження рідкої фази. Ця причина обмежувала сферу використання такого роду розчинників.

У зв'язку з цим ставиться задача вивчити можливість використання більш дешевих водних систем, які можна було б з успіхом застосувати в промислових умовах при температурах від 0 до 100 °C.

## 2.2 Озоно-радикальні гетерофазні процеси окиснення

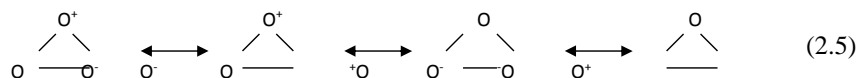
### 2.2.1 Механізм і кінетичні характеристики реакцій розкладання озону в гетерофазних водних системах

Як впливає з аналізу літератури, озонуванню немає альтернативи при окисненні та вилученні оксиду азоту (II) із газових потоків великого об'єму при низькому ступені окиснюваності. Його використання пов'язане з фізико-хімічними властивостями та, в першу чергу, з окиснювальною здатністю. Порівняльна характеристика [171, 172] відомих окиснювачів, що наведена в таблиці 2.3, підтверджує сказане.

Таблиця 2.3 – Порівняльна характеристика фізико-хімічних властивостей окиснювачів

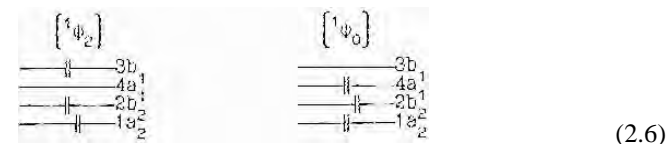
Окиснювач	pH середовища	Кількість енергії на один г-атом кисню, кал	ГДК вихідної форми, мг/м <sup>3</sup>	Окисно-відновний потенціал, В
$H_2O_2$	Будь-яка	23	1,4	-1,77
Озон	7(г)	14,8	0,1	-1,27
$PbO_2$	7(ж)	13,0	0,1	-1,45
$NaOCl$	7(ж)	12,0	1,0	-0,89
$Ca(OCl)_2$	7(ж)	12,0	6	-0,89
$KClO_3$	(тв.)	6,0	-	-1,19
$KMnO_4$	7(ж)	3,3	$1 \cdot 10^{-3}$	-1,64
$Na_2Cr_2O_7$	7(ж)	3,25	$0,1 \cdot 10^{-4}$	-1,33
Хлор	7(г)	-	1	-1,359
$ClO_2$	7(ж)	-	-	-1,5

Висока окиснювальна здатність озону пов'язана зі структурою окиснювача. За даними мікрохвильової спектроскопії [173], озон існує у вигляді декількох рівноважних гібридних структур, два крайні кисневі атоми в яких еквівалентні, а кожний зв'язок – проміжний між простим і подвійним.



Пероксидний зв'язок утворений в результаті перекривання  $2Sp_y$ -гібридизованих атомних орбіталей атомів кисню [174]. Відповідно до ЛКАО МО центральний атом кисню в молекулі озону знаходиться в стані  $Sp^2$ -гібридизації (за рахунок  $2S$ -,  $2p_x$  та  $2p_y$  орбіталей). Дві з гібридних  $Sp^2$ -орбіталей центрального атома беруть участь в утворенні двох  $\sigma$ -зв'язків O-O. Третя  $Sp^2$ -гібридна орбіталь центрального атома, що розташована перпендикулярно площині атомів, і  $2p_z$ -орбіталь крайніх атомів беруть участь в утворенні нелокального  $\pi$ -зв'язку. Таким чином, існує молекулярний  $\pi$ -зв'язок орбіталей, що приводить до порядку зв'язку, який дорівнює 1,5. Цим можна пояснити високу реакційну здатність окиснювача [174].

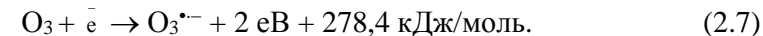
Різноманітність властивостей озону є наслідком особливостей електронної будови його молекули. Аналіз літературних даних за сучасними уявленнями про структуру молекули озону визначає, що резонансна гібридна іонна структура ( $\text{O}=\text{O}^+$ ,  $-\text{O}^+=\text{O}^+$   $-\text{O}$ ) не вичерпує всієї різноманітності властивостей окиснювача, як показали П. Хей, Т. Даннінг і В. Годдард [265, 266]. Розрахунок молекули озону за методом Хартрі-Фока-Рутана та за методом ССП МО в наближенні ЧПДП показав, що основний стан молекули  $\text{O}_3$  повинен бути триплетним ( ${}^3B_1$ ) $T_1$ , а синглетний стан замкнутої оболонки лежить вище по осі енергії на 0,6 еВ. Відомо, що озон є діаманітною речовиною, тобто основний стан для нього – синглетний [265, 266]. Все це вказувало на специфічність молекули озону та її відмінність від переважної більшості діаманітних хімічно стабільних молекул. Облік конфігураційної взаємодії для одно- та двократно-збуджених конфігурацій за методом МО ССП ЧПДП показав, що існуючий основний синглетний стан ( ${}^1A_1$ ) має понижене значення енергії [268] за рахунок великої кількості двократно-збудженої конфігурації: [ ${}^1\psi_2$ ] та [ ${}^1\phi_0$ ].



Хвильова функція двократно-збудженої конфігурації [ ${}^1\psi_2$ ] і хвильова функція замкнутої електронної оболонки [ ${}^1\phi_0$ ] в наступному співвідношенні:  ${}^1A_1 = 0,87 \cdot [{}^1\phi_0] + 0,49 [{}^1\psi_2]$  становлять синглетний стан молекули.

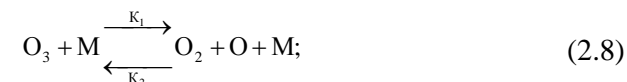
Це вказує на те, що озон має структуру бірадикала  $\text{O}^{\bullet}-\text{O}-\text{O}^{\bullet}$ , триплетний стан ( $T_1$ ) якого лежить вище синглетного ( ${}^1A_1$ ) на 1,59 еВ (вертикальний перехід) і на 0,9 еВ (адиабатична складова). Ці особливості електронної будови озону узгоджуються з усіма його фізико-хімічними властивостями, із спектром поглинання і його реакційною здатністю [170, 175, 176–187].

Крім незбуджених молекул озону, відзначається можливість окиснення через озонідний іон-радикал  $\text{O}_3^{\bullet-}$ . Велика спорідненість озону і електрону приводить до вивільнення великої кількості енергії [170, 175, 176–187] при утворенні  $\text{O}_3^{\bullet-}$ :



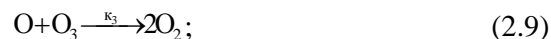
Озонідний іон-радикал має непарну кількість електронів і проявляє парамагнітні властивості. Такі іон-радикали були ідентифіковані методами імпульсного радіолізу й абсорбційної спектроскопії [176]. Як показали дослідження Д. С. Горбенко-Германова та інших [176], в області підвищених рН спостерігається висока концентрація тільки озонідних іон-радикалів. Звідси випливає, що швидкість реакції (2.12) із підвищенням рН зростає швидше, ніж швидкість реакції (2.11), і первинні акти взаємодії озону і гідроксил-іона зрушуються в область синтезу іон-радикала  $\text{O}_3^{\bullet-}$ . У свою чергу, це призводить до зростання поточної концентрації гідроксидного радикала  $\text{HO}^{\bullet}$ , що підтверджується численними дослідженнями з озонолізу.

Озон є нестабільним і досить легко розпадається при нагріванні. В газовій суміші розкладання озону здійснюється за складною ланцюговою реакцією з наступними стадіями (цитуються за [170, 175]):



$$k_1 = 7,8 \cdot 10^{11} [-2340/(RT)], \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1};$$

$$k_2 = 1,24 \cdot 10^{10} [-1090/(RT)], \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1};$$



$$k_3 = 2,9 \cdot 10^9 \cdot [-3700/(RT)], \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1},$$

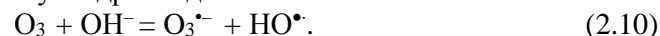
де  $M$  – довільна частинка.

У водних розчинах швидкість розпаду озону залежить від низки факторів (див. Розділ 3) і в середньому вона в 3–8 разів більша, ніж у повітрі.

### 2.2.2 Механізм хемодеструкції озону у попередньо озонованих рідких фазах

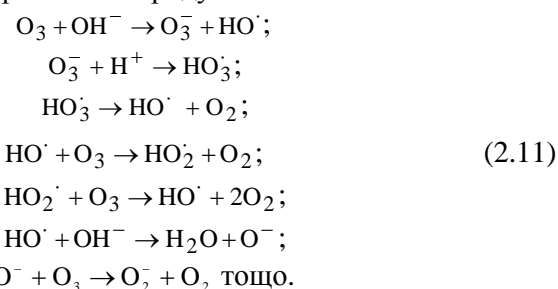
Питанням зародження ланцюга і шляхів хемодеструкції озону у водних розчинах присвячено багато робіт таких авторів, як: J. Weiss, M. G. Adler і G. V. Hill, Д. С. Горбенко-Германов [176–183]. Е. Abel розглядав декілька варіантів механізму хемодеструкції озону у воді, де основну роль у процесі розкладання відводив гідроксил-іону.

За винятком робіт G. V. Hill, усі запропоновані автори розглядали в механізмах (як першу реакцію розкладання) взаємодію молекулярного озону і гідроксидного іона  $OH^-$ :



Недоліками практично усіх відомих механізмів є багатоступеневість і невиправдана складність. Ці механізми враховують можливість синтезу радикалів  $HO^{\cdot}$  і  $HO_2^{\cdot}$ , а також іон-радикалів  $O_2^{\cdot-}$  і  $O_3^{\cdot-}$ .

Сучасні механізми передбачають взаємодію озону і гідроксил-іона через синтез низки проміжних продуктів:



Як видно з наведеного механізму, кількість ступенів перетворення озону у кисень є багатоступінчастою та суперечливою, що пов'язано з висновками з контролю барботажних багатофазних систем. Механізм (2.11) та інші раніше запропоновані механізми виявилися неприйнятними при балансових і кінетичних розрахунках гетерофазних окисних процесів, коли реакції синтезу радикалів і

високошвидкісні реакції їх гасіння за рахунок кислотоутворення проходять у струмені озono-радикальної пароповітряної суміші (ОРПС).

Е. F. Hayes, а також Р. J. Hay, Т. H. Dunning, W. E. Goddard III [10] спочатку висунули припущення, а потім довели, що молекула озону повинна бути бірадикалом. На підставі рекордно точних квантово-хімічних розрахунків ab initio було показано, що особливість електронної будови, спектр поглинання і решта фізико-хімічних властивостей молекули озону цілком узгодяться з таким уявленням.

Концепція механізму хімічного розкладання озону в озонованих гетерофазних системах розглядалася шляхом використання окиснювальних якостей озono-радикального пароповітряного потоку для низки швидкоплинних технологічних процесів.

Взявши за основу уявлення про молекулу озону як бірадикал, нами було запропоновано наступний механізм хемодеструкції озону в пароповітряному потоці:

1. При будь-якому значенні рН первинний акт впливу іона гідроксиду приведе до синтезу як супероксидного  $O_2^{\cdot-}$ , так і озонідного  $O_3^{\cdot-}$  іон-радикалів:

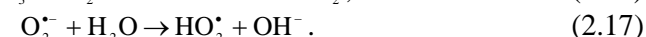
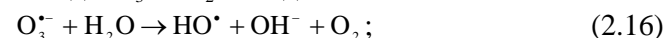


Конкретний вихід з озонідного і супероксидного іон-радикалів буде залежати від величини рН.

2. Вторинними реакціями взаємодії при низьких рН повинні бути реакції нейтралізації іонів водню з утворенням радикалів  $HO^{\cdot}$  і  $HO_2^{\cdot}$ :



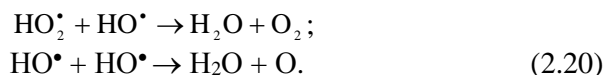
3. Синтез  $HO^{\cdot}$  і  $HO_2^{\cdot}$  за (2.12)–(2.15) конкурує при будь-яких рН з реакціями взаємодії  $O_3^{\cdot-}$  і  $O_2^{\cdot-}$  з водою:



Далі в процесі розкладання озону, як і пропонувалося в раніше видимих механізмах, відбувається взаємодія радикалів з озonom, набуваючи лавинного характеру:



Цілком природно, що на реакції (2.12)–(2.19) накладаються процеси асиміляції радикалів між собою. Це було запропоновано ще J. Weiss:



Запропонований нами механізм (2.12)–(2.17) розкладання озону у водних середовищах усуває недоліки раніше запропонованих механізмів і логічно пояснює послідовно-паралельні акти в рідкій фазі. Із запропонованого механізму випливає, що для обраної нами мети необхідно вивчити можливість регулювання маршруту розкладання, придушити вихід з реакцій (2.16)–(2.19) і мінімізувати нецільове використання радикалів (регенерація  $\text{O}_2$ ).

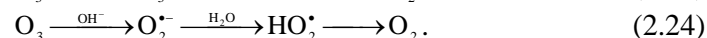
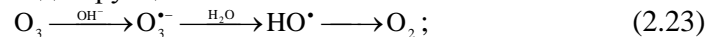
Було здійснено експериментальну перевірку механізму хемодеструкції озону за реакціями (2.12)–(2.14) в потоці. Як реакційну сполуку, що контролює вибірковий шлях хемодеструкції озону й асимілює синтезовані радикали  $\text{HO}^\bullet$  і  $\text{HO}_2^\bullet$ , було використано оксид азоту (II). Процес асиміляції радикалів  $\text{HO}^\bullet$  і  $\text{HO}_2^\bullet$  здійснювався за високошвидкісними хімічними реакціями:



які конкурували з реакціями хемодеструкції озону.

Миттєва нейтралізація кислот, що утворилися, давала можливість зафіксувати відносні виходи іонів  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{NO}_3^-$  та судити про перевагу маршруту, а отже, про вихід за гідроксидними або гідропероксидними радикалами за реакціями (2.12) та (2.13).

Балансові і кінетичні розрахунки, як буде підтверджено в розділах 4 та 5, адекватно описували процес кислотоутворення й окиснювальної абсорбції в потоці і для кожного значення рН з урахуванням миттєвої взаємодії  $\text{HO}^\bullet$  і  $\text{HO}_2^\bullet$  із  $\text{NO}$ . Виявилось необхідним скласти два баланси рівнянь, що відповідають таким маршрутам хемодеструкції:



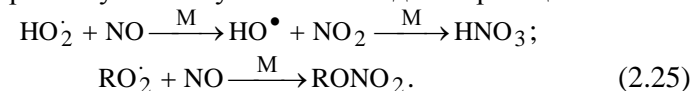
Запропонований механізм хемодеструкції озону спрощує шлях перетворення озону на кисень через утворення іон-радикалів  $\text{O}_2^{\bullet-}$  і  $\text{O}_3^{\bullet-}$  вже на першій стадії взаємодії. Він однозначно пояснює вплив умов синтезу радикалів та їх гасіння шляхом кислотоутворення і адекватно описує озono-радикальні процеси пароповітряної взаємодії в газовому потоці. Пояснено екстремальні залежності ступеня абсорбції й окиснювання від рН і часу контакту; визначено

оптимальні умови досягнення великої швидкості накопичення радикалів  $\text{HO}^\bullet$  і  $\text{HO}_2^\bullet$  та гасіння їх при окиснюванні й абсорбції оксиду азоту.

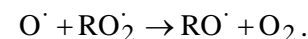
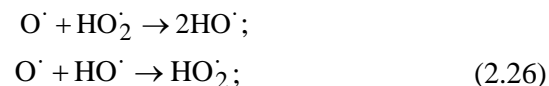
На основі запропонованого механізму, використовуючи вплив рН і розмір перепаду тиску при дроселюванні, було знайдено оптимальні умови реакції вибіркового утворення  $\text{HNO}_3$  у струминних потоках (див. розділи 4–6).

Реалізація високоефективних окиснювальних властивостей конденсованих озонвміщуючих фаз із використанням струменевого методу синтезу радикалів, як показали проведені дослідження, можлива в низці технологічних процесів:

1. У процесах хемосорбції, коли поверхня краплі диспергованого леткого розчину локалізує високошвидкісні реакції:



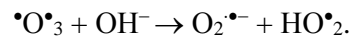
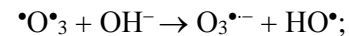
2. У процесах пригнічення утворення «термічних» оксидів азоту під час горіння газоподібного та твердого палива при дозуванні радикалів  $\text{HO}^\bullet$  і  $\text{HO}_2^\bullet$  у передполуменеву зону, що також мінімізує вихід  $\text{NO}_x$ :



При струменевій методиці підготовки озono-радикальної краплинно-повітряної суміші запропоновано чітку послідовність таких процесів: розчинення озону у воді; хімічна термодеструкція озону до радикалів; гасіння радикалів оксидом азоту або радикалом кисню.

Прийнявши таку концепцію гетерофазного озонного методу, при якому синтез і гасіння радикалів здійснювались у водних розчинах озону, в експериментальному плані було вирішено завдання щодо можливості використання короткоіснуючих радикалів як у процесах хемосорбції, так і при пригніченні утворення токсичних сполук у процесах горіння.

Основна стадія взаємодії озону і гідроксил-іона, за нашою концепцією, здійснюється за такими каналами:



Апріорі можна припустити, що концентрація радикалів мала, але для процесів, що нас цікавлять, вона сумірна з концентраціями

тих реагентів, які потрібно зв'язати в окиснювальних реакціях. У зв'язку з тим, що в досліджуваних конденсованих і газових середовищах можуть знаходитися інші реакційні сполуки (олефінові та дієнові вуглеводні), можливий синтез алкоксидних та алкілпероксидних радикалів типу  $RO\cdot$  і  $RO_2\cdot$ . Поточна концентрація останніх набагато вища, ніж  $HO\cdot$  та  $HO_2\cdot$ , тому їхній вплив на досліджувані процеси має бути суттєвим, особливо для систем із рециклом.

Дослідженню гетерофазного озонного методу хемосорбційного очищення газів, створенню оптимальних умов для процесів денітрифікації при згорянні палив присв'ячено наступні розділи 3–5.

Вплив рН озонованого водного розчину на період напіврозпаду озону показано В. Штаммом [181] (таблиця 2.4).

Таблиця 2.4 – Вплив рН на час розкладання озону

рН розчину	7,6	8,5	8,9	9,2	9,7	10,4
Час напіврозпаду, хв.	41	11	7	4	2	0,5

Найефективніше розкладання спостерігається від рН = 9 і вище. Потрібно відзначити цей фактор як один із можливих шляхів синтезу радикалів у гетерофазному процесі очищення газів. Зростання концентрації азотної кислоти в розчині приводить до зниження швидкості розкладання озону і до збільшення рівноважного вмісту озону в рідкій фазі (таблиця 2.5) [183]. Однак необхідно зазначити, що дані отримані при барботажному озонуванні.

Таблиця 2.5 – Кінетика розкладання озону в розчинах азотної кислоти [183]

Вміст азотної кислоти, моль/л	Концентрація озону моль/л·10 <sup>4</sup>	Константа швидкості реакції розкладання, л <sup>1/2</sup> /(моль <sup>1/2</sup> с)·10 <sup>3</sup>
0,1	3,36	5,70
0,5	3,59	2,41
1,0	3,45	1,68
2,0	3,38	0,96
4,0	4,48	0,77

Останні роботи в цій галузі [332] оцінюють процеси розкладання озону як реакції другого порядку.

Цілком логічно, що велику увагу в цій роботі приділяють радикалу  $HO_2\cdot$ . Порівнюючи активність гідроксильного і гідроперок-

сидного радикалів, багато дослідників відзначають порівняно вищу активність радикалів  $HO\cdot$ . Це справедливо, оскільки вони розглядають їх поведінку в конденсованих фазах відносно олефінів, фенолів та інших органічних сполук. Однак для процесів, що нас цікавлять, і особливо для процесу гетерофазної абсорбції  $NO$  радикал  $HO_2\cdot$  відіграє основну роль.

Синтез радикалу  $HO_2\cdot$ , як показано нами, можливий за реакціями (2.13), (2.15). Розглянемо хімізм використання радикалу в процесі кислотоутворення.

### 2.2.3 Реакції озону і радикалів з оксидами азоту

Аналізуючи розглянуті механізми хемодеструкції озону у воді, відзначаємо їх складність з появою і гасінням низки проміжних продуктів, хоча різними методами аналізів визначені тільки іон-радикали  $O_2^{\cdot-}$ ,  $O_3^{\cdot-}$  а також  $HO\cdot$  і  $HO_2\cdot$ .

Для ілюстрації сказаного наведемо кінетичні характеристики окиснення низки субстратів з деякими реакційноздатними частинками, які можуть виникнути в аерозольних конденсованих середовищах з водою і озоном. Дані зведено в таблиці 2.6 [184]. Надалі в роботі використовувались константи швидкості реакцій, які найчастіше рекомендуються і які можна знайти в таких джерелах: [170, 184, 187–189, 192, 193, 195, 211, 272–304].

Таблиця 2.6 – Концентрація і кінетичні дані реакцій окиснення деяких реакційних частинок у забрудненому повітрі [184]

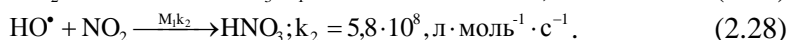
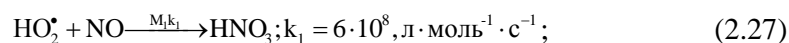
Окиснювач	Концентрація, молек./см <sup>3</sup>	Константи швидкості реакції, см <sup>3</sup> /(молек.·с)		
		Олефін	Парафін	NO
$O\cdot$	10 <sup>4</sup>	10 <sup>-11</sup> -10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-14</sup> -10 <sup>-15</sup>	1,0 10 <sup>-31</sup> *
$O_3$	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-17</sup> -10 <sup>-18</sup>	1 10 <sup>-20</sup>	1,5 10 <sup>-14</sup>
$HO\cdot$	3·10 <sup>6</sup>	10 <sup>-10</sup> -10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-12</sup> -10 <sup>-13</sup>	3,0 10 <sup>-30</sup> *
$HO_2\cdot$	5·10 <sup>9</sup>	10 <sup>-15</sup> -10 <sup>-16</sup>	10 <sup>-20</sup> -10 <sup>-22</sup>	1,0 10 <sup>-13</sup>
$CH_3O_2\cdot$	2·10 <sup>7</sup>	1,0 10 <sup>-16</sup>	-	6,0 10 <sup>-13</sup>

\* – розмірність константи швидкості реакції см<sup>6</sup>/(молек.<sup>2</sup>с).

Порівнюючи константи швидкості реакцій радикалу  $HO\cdot$ , визначаємо, що для органічних сполук немає більш ефективного окиснювача. Навпаки, радикал  $HO_2\cdot$  (а також  $RO_2\cdot$ ) має дуже високі значення констант швидкості реакції з  $NO$ ; вони на 1–2 порядки вищі, ніж  $k_5$  при озонуванні. Важливим є факт спів-

відношення концентрацій  $\text{NO}_2^*$  і  $\text{NO}^*$  у встановленому рівноважному стані.

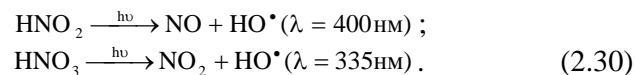
Аналіз кінетичних характеристик приводить до висновку про можливість селективної хемосорбції  $\text{NO}_x$  із газових потоків з підвищеним вмістом органічних речовин. Основними задачами, які необхідно вирішити, досліджуючи гетерофазне очищення газів від  $\text{NO}_x$ , є: пошук і створення умов для одержання найвищої концентрації озону та радикалів; пошук і створення умов для одержання найвищої концентрації гідропероксидного радикалу в озонованій рідкій фазі; миттєве пригнічення самогасіння радикалів за допомогою реакцій кислотоутворення:



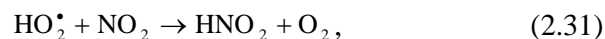
Синтез гідроксидних радикалів під впливом дроселювання або зміни рН у конденсованих водних середовищах можна інтенсифікувати впливом ультрафіолетового опромінення. Однак фотохімічні явища системи вода-кисень-озон-вуглеводні приводять до синтезу гідроксидних радикалів. При використанні як джерела опромінення ртутних ламп низького або високого тиску процес розкладання озону проходить до  $\text{O}^*(\text{D})$ , що являє собою синглет, і тому, з високою швидкістю реагуючи з водою, він утворює радикал  $\text{HO}^*$  за наступним процесом [184]:



Константа швидкості реакції (2.29) становить  $2,4 \cdot 10^{11} \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , що на два-три порядки вище, ніж усі інші процеси. Однак необхідно знати, що фотоліз розчинів нітратної та нітритної кислот призводить до регенерації  $\text{NO}$ :



Необхідно також враховувати можливість впливу високошвидкісної реакції



яка призводить до падіння виходу за п'ятивалентним азотом і регенерації азоту (II):  $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .

Таким чином, виникає обмеження на область застосування рідких середовищ, насичених озоном: озоновані розчини недоцільно застосовувати, якщо в газовій фазі підвищений вміст  $\text{NO}_2$ .

#### 2.2.4 Теоретичні основи ГОМ з водними та азотнокислими розчинами $\text{CCl}_4$

Для здійснення процесів з використанням рідких середовищ, в яких розчинено озон, обрано рідкі фази. Одна з них повинна мати властивості для того, щоб показати можливості синтезу кисневмісних радикалів з озону; друга обрана фаза повинна мати і ширші межі коефіцієнтів розподілення окиснювача.

Як розчинники було обрано: воду, водні розчини мінеральних солей і кислот, азотнокислі розчини, азотнокислі водні розчини органічних хлорзаміщених насичених вуглеводнів, зокрема тетрахлорметану. Він, а також водні та азотнокислі розчини  $\text{CCl}_4$  мають високі коефіцієнти розподілу за озоном ( $R_t > 2,5$ ) і можуть бути використані для акумулювання окиснювача.

Динамічним методом було проведено дослідження рівноваги між рідиною та парою, які дали змогу визначити умови швидкості розчинення озону з озono-повітряної та озono-кисневої суміші для різних розчинників.

Дані щодо розчинності при різних температурах і рН розчину в такій добре вивченій системі, як система  $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ , були еталоном достовірності результатів експериментів.

Було визначено, що зі зниженням температури коефіцієнт розподілу  $R_t$  озону для води, водних розчинів органічного і неорганічного розчинників зростає з невеликим відхиленням від пропорційної залежності. Розчинність зростає з підвищенням тиску; вона змінюється з введенням у рідку фазу іонів різних солей: катіони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , аніони  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  дещо підвищують  $R_t$ ; катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  знижують величини коефіцієнта розподілу. Диференційна теплота розчинення озону в чистому  $\text{CCl}_4$  становить 18,64; для системи  $\text{CCl}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  – 14,46 кДж/моль ( $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = 16,32$  кДж/моль).

Збільшення тиску в системі в 2,5 разу веде до зростання  $R_t$  в 1,24 разу. Вплив зростання концентрації нітратної кислоти є більш істотним: зміна концентрації  $\text{HNO}_3$  від 0 до 20 % приводить до збільшення  $R_t$  у 3,5 разу.

У розчинах із  $\text{CCl}_4$  розчинність озону зростає майже у десять разів ( $R_{t_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,288$ ;  $R_{t_{\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}}} = 2,77$ ). Для системи  $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  при дифундуванні ОПС крізь воду експериментальна величина коефіцієнта масопередачі в рідкій фазі  $K_L$  ( $K_L \cong \beta_L$ ) становила  $1,51 \cdot 10^{-4}$  м/с. Експериментально визначені величини коефіцієнта масопередачі в газовій фазі  $K_G$  (у кмоль/м<sup>2</sup>·Па) для системи  $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

становили 0,205; для системи  $O_3-HNO_3-H_2O$  – 0,122; для системи  $O_3-CCl_4-H_2O$  – 0,092.

Зміна вихідної концентрації озону впливає на динаміку насичення розчинів. При постійних витратах газової фази зниження концентрації озону в три рази приводить до падіння необхідного часу насичення в п'ять разів. При постійній витраті газової фази і концентрації озону в ній для різних рідких середовищ швидкість насичення практично не змінюється. Значення об'ємних коефіцієнтів масопередачі для води, 10 % мас.  $HNO_3$  і розчину води в  $CCl_4$  (при  $t = 20$  °C;  $P = (0,996 \pm 0,05) \cdot 10^5$  Па;  $[O_3]_G^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>; при висоті прошарку води  $h = 4,2$  м; при діаметрі колони 0,2 м), відповідно, дорівнюють (у м/с) 1,524; 1,485 і 1,887.

Проведення визначення рівноважних даних дало можливість знайти граничні умови використання систем, що досліджувалися в гетерофазному озонному методі.

Другим технологічним процесом, який розглядається за стадією насичення рідких фаз, є процес розкладання озону в присутності різноманітних сполук.

Було проведено дослідження термо- та хемодеструкції озону, які показали, що найбільш стабільними є розчини озону в чистому тетрахлорметані. Константа швидкості розкладання першого (псевдопершого) порядку  $k_S^1 = 0,1749$  год<sup>-1</sup>.

В азотнокислих розчинах швидкість розкладання озону зростає:  $k_S^1 = 0,25$  год<sup>-1</sup> і залежить від  $C_{HNO_3}$ . У водних розчинах константа швидкості реакції залежить від величини рН. Підвищення рН від 2,9 до 6,6 і 8,9 веде до зростання  $k_S^1$ , відповідно, від 0,544 до 0,918 і 3,47 год<sup>-1</sup>. Збільшення рН понад 9 приводить до зростання швидкості розкладання озону в сотні разів. При рН > 11,0 у рідкій фазі озон виявити важко. Дослідження показали, що найбільше у чистому тетрахлорметані озон розкладається за газофазним радикальним механізмом.

У водних азотнокислих розчинах на швидкість газофазного розпаду накладається швидкість розпаду озону в рідкій фазі, що ініціюється взаємодією озонідного іон-радикала з водою. При збільшенні рН водного розчину швидкість розкладання зростає.

Третя складова механізму хемодеструкції озону – взаємодія його з іонами гідроксиду, швидкість якої набагато вища за швидкість перших двох процесів.

Вивчено вплив леткості озону на динаміку зміни вмісту озону в рідкій фазі. Цей процес пов'язаний із термодифузійними явищами

на межі розподілу фаз. Було встановлено, що константи дифузії  $K_D$  при десорбції на два порядки вищі, ніж величини  $K_L$  (для рН = 7).

Аналіз зміни вмісту озону в рідкій фазі показав, що дифузійна утримувальна здатність зростає в ряду тетрахлорметан – вода – водні розчини тетрахлорметану – розчини тетрахлорметану у воді – азотнокислі водні розчини. Дані останнього дослідження показали, що насичені озоном розчини мають бути в короткий термін спрямовані на стадію абсорбції.

Для газових потоків підвищеної продуктивності розроблено струменевий метод насичення рідкої фази. Озоно-повітряна суміш виконувала функції інжектора, дифузійною фазою слугували вода і водні розчини. Було встановлено, що величини  $Rt \geq 1$  за озоном досягаються в струмені після дроселювання за 1,5–2,5 с. Швидкість насичення і  $Rt$  залежать від тиску газу і рідини. Величина  $\beta_L^*$  при дроселюванні та інжектванні в струменевому методі становить  $2,4 \cdot 10^{-3}$  м/с. Коефіцієнт масовіддачі в осцилювальній краплі  $\beta_L^*$  більш ніж на порядок вищий, аніж  $\beta_L$  при барботажі. Такі аномальні значення коефіцієнта масовіддачі характерні для процесів нестационарної молекулярної дифузії, коли процес абсорбції проходить з високою швидкістю в період утворення краплі, а також руйнування струменя рідкої фази.

## Висновки до розділу 2

Лімітуючою стадією процесу переробки оксидів азоту в нітратну кислоту (або  $NO_3^-$ ) є стадія окиснення NO. Зниження вмісту і низький ступінь окиснення оксиду азоту (II) в різних повітряних газових потоках потребують великих окиснювальних об'ємів. З метою інтенсифікації стадії газофазного окиснення пропонуються декілька шляхів:

1. Збагачення потоку димових газів киснем.
2. Використання каталітичних методів окиснення оксиду азоту.
3. Збагачення потоку нітрозних або димових газів озоно-повітряною сумішшю.

Стосовно першого способу інтенсифікації процесу, він призводить до невиправдано великих витрат чистого кисню і на практиці застосовується лише в тих випадках, де є виробництва з розділення повітря глибоким охолодженням, тобто для агломераційних і доменних процесів.

Каталітичні методи окиснення NO до NO<sub>2</sub> не можуть бути використані для процесу очищення через те, що дотепер не вдалося знайти ефективного каталізатора, який прискорює реакцію окиснення оксиду азоту (II) в присутності води. В промислових умовах використовують процеси деструкції NO<sub>x</sub> на відновлювальних каталізаторах.

Третій шлях пов'язаний із застосуванням високоефективних окиснювачів. Застосування озону для прискорення процесу переробки оксидів азоту в нітратну кислоту вивчалось для реакції, що проходить як у газовій, так і в рідкій фазах. Широке застосування озону у промислових масштабах донедавна йшло повільно: по-перше, через відсутність високопродуктивних промислових озонаторів; по-друге, через те, що озон є термодинамічне нестійким продуктом, що потребує обов'язкового безпосереднього використання в найкоротший момент часу після його одержання. Як відомо з останніх робіт, що присвячені цим проблемам, а також із практики водопідготовки та очищення стічних вод методом озонлізу, цим питанням приділяється велика увага, що привело до розробки нових конструкцій і високопродуктивних озонаторів. Знайдено оптимальні умови гідродинамічних режимів гетерофазних газорідних реакторів, економічно вигідні умови роботи великих за потужністю очисних споруд.

Гетерофазні озонові процеси окиснення і поглинання NO<sub>x</sub> дають змогу:

- 1) знизити видавкові норми по озону і переробити NO<sub>x</sub> в азотну кислоту або NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;
- 2) регулювати температурний режим абсорбції при очищенні відхідних газів, використовуючи попередньо заохоложені розчини озону;
- 3) запобігти термічному газофазному розкладанню озону або знизити його до мінімуму, оскільки в процесі гетерофазного окиснення ця сполука та її похідні будуть існувати тільки в розчині;
- 4) оптимізувати стадію доставки NO і озону в зону утворення азотної кислоти;
- 5) інтенсифікувати процес переробки оксидів азоту, використовуючи один апарат для окиснення і поглинання NO<sub>x</sub>;
- 6) знизити абсорбційні та окиснювальні об'єми очисних споруд порівняно з газофазним методом очищення;
- 7) уніфікувати процес очищення для багатьох газових потоків.

Провівши огляд теоретичних і експериментально-теоретичних оригінальних робіт по хімії озону для гетерофазних систем, було обґрунтовано єдину концепцію озono-радикальних гетерофазних процесів окиснення. Відповідно до загальної спрямованості технологічних рішень методи інтенсифікації гетерофазних процесів зниження вмісту NO<sub>x</sub> мають розглядатися в комплексі з іншими процесами, які приводять до зміни вмісту наявних у газі компонентів.

Висока окиснювальна здатність озону обумовлена для всіх розглянутих методів інтенсифікації синтезом ще більш високоефективних окиснювачів: HO, HO<sub>2</sub>, RO, RO<sub>2</sub> та інших.

Створенню технологічно й економічно доцільних систем очищення присвячено наступні розділи.

## РОЗДІЛ 3

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОФАЗНИХ ОЗОННИХ СИСТЕМ

Перш ніж приступити до розгляду процесів озонолізу  $\text{NO}_x$ , необхідно: визначити рівноважні статичні та динамічні умови насичення різних рідких фаз озonom; встановити граничні коефіцієнти розподілу за часом контакту фаз, температурами і концентраціями окиснювача при насиченні; визначити залежність швидкості розкладання озону від низки факторів; знайти інтенсифікуючі параметри умови розчинення озону і утворення радикалів в озонувальному розчині – усі ці дослідження необхідні для коректного моделювання гетерофазних процесів очищення й оптимізації стадії поглинання оксидів азоту озонованими розчинниками, а також їх регенерації.

#### 3.1 Результати дослідження розчинності озону у воді і водних розчинах

Методика проведення експериментів (див. Додаток А) по динамічному насиченню озonom різних розчинників була випробувана нами на добре вивченій системі  $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  [305–311]. У таблиці 3.1 наведено результати експериментального дослідження граничної розчинності озону у воді при різній температурі і порівняння їх із довідковими величинами [324]. Значення величин Генрі дані в  $\text{атм}/(\text{моль}\cdot\text{м}^3)$ .

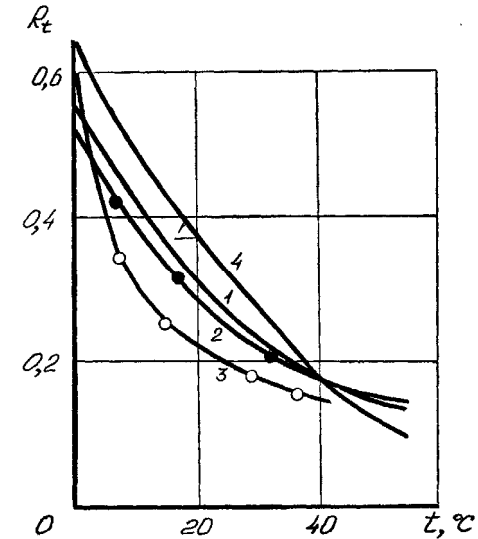
Таблиця 3.1 – Розчинність озону у воді

Температура, °C	$R_{t_e}$	$R_{t \text{ порів}}$	$\text{He} \cdot 10^{-3}$	$\text{He}_{\text{порів}} \cdot 10^{-3}$	Розходження, %
10	0,395	0,400	2,90	2,48	-1,0
15	0,332	0,340	3,27	2,88	-2,0
20	0,288	0,290	3,75	3,76	-0,8
30	0,206	0,210	5,83	5,98	-2,0
40	0,136	0,150	7,93	—	—

Порівнюючи довідкові значення коефіцієнтів  $\text{He}$  і  $R_t$  з отриманими експериментальними даними (рисунок 3.1), можна відзначити достатню збіжність результатів, що підтверджує вірогідність

застосовуваної методики експерименту і методів аналізу, що використовувалися в роботі.

Для характеристики рівноважного стану при насиченні газом рідини, визначення його здатності до розчинення застосовують дві величини: сталу Генрі ( $\text{He}$ ) і коефіцієнт розподілу ( $R_t$ ). На ці величини впливає процес мимовільного розпаду озону. Причому швидкість розкладання (як зазначено в розділі 1) пропорційна  $\text{pH}$ , а також залежить від температури води.



1 – експериментальні дані; 2 – дані Майлферта; 3 – дані Кавамури; 4 – дані Роусона  
Рисунок 3.1 – Розчинність озону у воді при різній температурі [170].  
Порівняння експериментальних даних з даними, опублікованими в літературі

Через те, що величина  $\text{He}$  складним образом залежить від низки факторів, для характеристики граничної розчинності було використано більш зручні величини – коефіцієнти розподілу  $R_t$ .

Коефіцієнт розподілу є безрозмірною величиною, що виражає співвідношення концентрацій озону в газовій і рідкій фазах:

$$R_t = \frac{\Gamma_{\text{O}_3 \text{ в } 1 \text{ м}^3 \text{ рідкої фази}}}{\Gamma_{\text{O}_3 \text{ в } 1 \text{ м}^3 \text{ газової фази}}}. \quad (3.1)$$

Величина  $R$ , у процесі насичення розчину озonom змінюється в часі (таблиці 3.3 і 3.4), тому як порівнянні й достовірні показники необхідно використовувати значення  $R_t$ , що отримані в стані динамічної рівноваги. У деяких дослідженнях  $R_t$  отримане як співвідношення:

$$R_t = \frac{\text{моль / м}^3 \text{ O}_3 \text{ в рідкій фазі}}{\text{моль / м}^3 \text{ O}_3 \text{ в газовій фазі}} = \frac{[\text{O}_3]_L}{[\text{O}_3]_g} \quad (3.2)$$

Природно, що  $R_t$  має дорівнювати  $R^t$ , але це можливо в тих випадках, коли озон визначається при однакових умовах ( $t, P, [\text{O}_3]_g$  і т. д.). У той же час при визначенні  $R_t$  чи  $R^t$  не завжди приводять газові об'єми до нормальних умов; цим можна пояснити систематичну помилку у визначеннях  $R_t$  (див. рисунок 3.1).

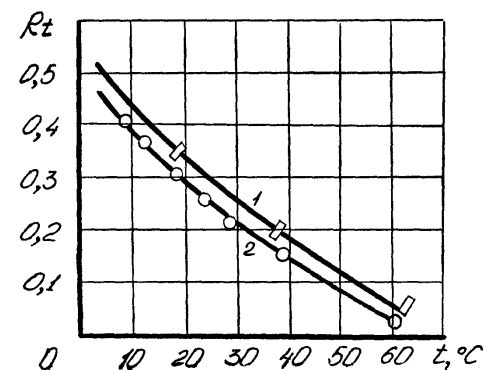
У таблицях 3.2–3.8 подано результати дослідження розчинності озону у воді і водних розчинах різних сполук, що впливають на граничний вміст озону при насиченні, а отже, на технологічні параметри процесу абсорбційного очищення. Необхідні вихідні дані для розрахунку  $R_t$ ,  $R^t$  наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Вихідні дані для визначення коефіцієнта розподілу озону у воді,  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7 \pm 0,2$ ,  $P = 989 \text{ кПа}$

Аналіз по газу				Аналіз по воді		$R_t$ середнє
Об'єм 0,01N р-ну $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	$[\text{O}_3]_g$			Об'єм 0,01N р-ну $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	$[\text{O}_3]_L$ , моль/м <sup>3</sup>	
	об. д., %	г/м <sup>3</sup>	моль/м <sup>3</sup>			
				0.035	0.1525	
3.75	1.19	25.5	0.53	0.037	0.1526	0.2877
				0.034	0.1524	

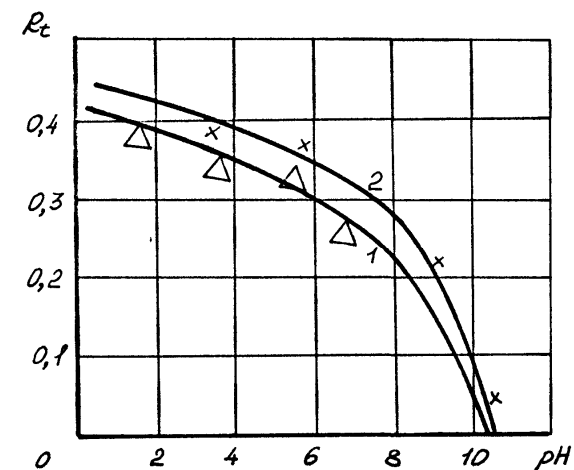
$[\text{O}_3]_g$  – вихідна концентрація озону в газовій фазі озono-повітряної суміші (ОПС);  
 $[\text{O}_3]_L$  – динамічна рівноважна концентрація озону в рідкій фазі (у воді)

Графічний аналіз отриманих результатів (рисунки 3.2–3.13) показує, що зі зниженням температури коефіцієнт розподілу озону для води, усіх водних розчинів, органічного і неорганічного розчинників зростає з невеликими відхиленнями від прямо пропорційної залежності, зростає з підвищенням тиску, із введенням у воду низки добавок. Так, азотна кислота, тетрахлорид вуглецю, катіони кальцію і магнію, аніони  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , і  $\text{SO}_4^{2-}$  підвищують розчинність озону. Виняток становлять розчини хлориду і карбонату натрію.



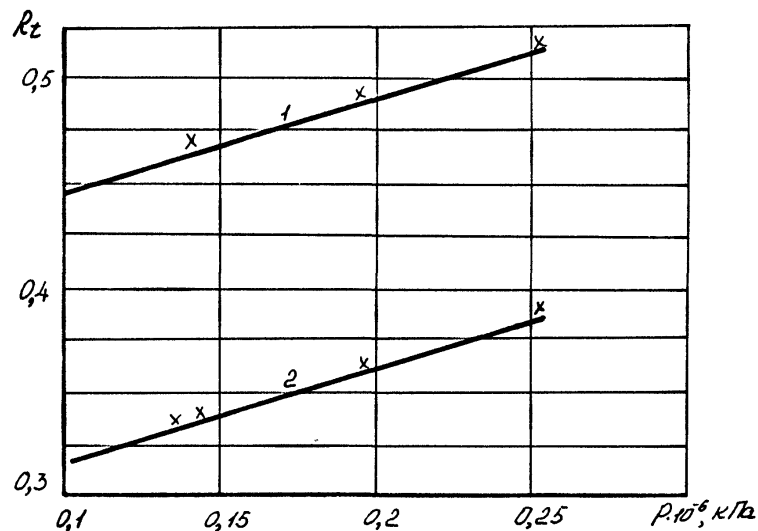
1 – pH = 6,0; 2 – pH = 7,14

Рисунок 3.2 – Зміна коефіцієнта розподілу озону від температури в системі озono-повітряна суміш-вода при постійному pH



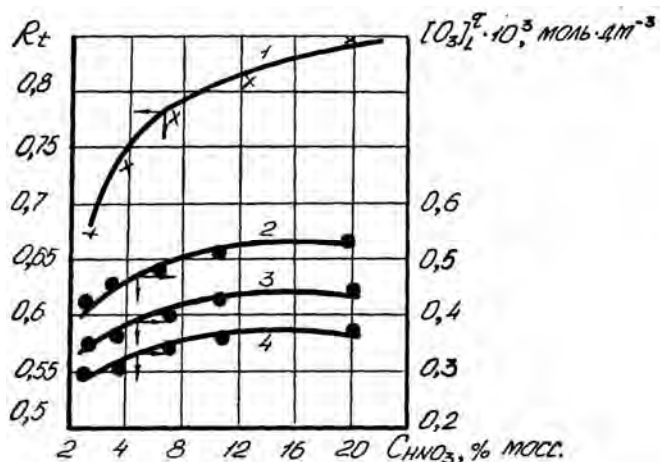
1 – 20; 2 – 15

Рисунок 3.3 – Залежність зміни коефіцієнта розподілу озону ( $R_t$ ) у системі озono-повітряна суміш-вода від pH при постійній температурі, °C



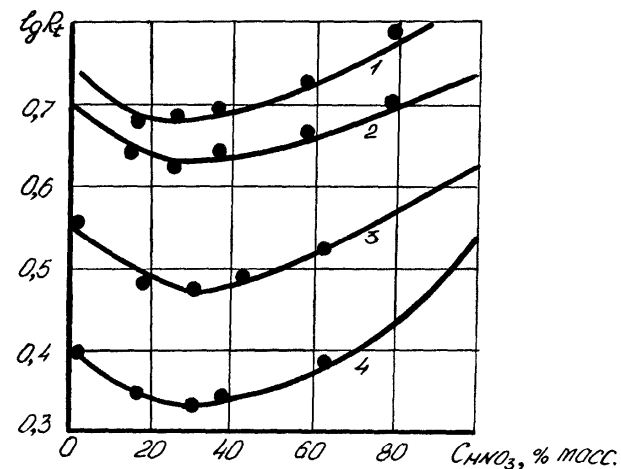
1 – озono-киснева суміш-вода (ОКСВ); 2 – озono-повітряна суміш-вода (ОПСВ);  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 3.4 – Залежність зміни впливу тиску (P) на коефіцієнт розподілу озону ( $R_t$ ) у системі



1 –  $R_t = f(C_{\text{HNO}_3})$  при  $t = 17\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $[O_3]_l^0 = f(C_{\text{HNO}_3})$ ; 2 –  $t = 0\text{ }^\circ\text{C}$ ;  
3 –  $t = 17\text{ }^\circ\text{C}$ ; 4 –  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $[O_3]_g^0 = 0,5716\text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$

Рисунок 3.5 – Зміна розчинності і коефіцієнта розподілу озону для розчинів азотної кислоти



Температура ( $^\circ\text{C}$ ): 1 – -10; 2 – 0; 3 – 18; 4 – 30

Рисунок 3.6 – Залежність коефіцієнта розподілу озону від концентрації азотної кислоти в тетрагидроді вуглецю

Зміна коефіцієнта розподілу у воді від величини рН при постійній температурі (рисунок 3.3) показує, що зростання концентрації гідроксид-іонів у межах рН від 1 до 8 призводить до монотонного збільшення розчинності. Різне падіння  $R_t$  спостерігається при  $\text{pH} > 8$ . Вище  $\text{pH} = 11$  у лужних розчинах озону не спостерігається. Це пояснюється високошвидкісними процесами розкладання озону на межі розділу фаз газ-рідина.

Експериментальні дані динаміки насичення розчинів озono-повітряною сумішшю (ОПС) за основним окиснювачем наведено в таблицях 3.3–3.10.

Таблиця 3.3 – Розчинність озону у водних розчинах при різній температурі,  $[O_3]_g^0 = 24,71\text{ мг/дм}^3 = 0,575 \cdot 10^{-3}\text{ моль/дм}^3$ ,  $P = 984\text{ кПа}$ ,  $\text{pH} = 7 \pm 0,2$

Час відбору проб, с	Температура		$[O_3]_l \cdot 10^{+3}$ , моль/дм	$R_t$	$\lg R_t$
	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3, \text{K}$			
1	2	3	4	5	6
180	20		1,3	0,252	
420	20		1,4	0,272	
600	20		1,48	0,288	
900	20	3,41	1,48	0,288	0,460
180	15		1,6	0,312	

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4	5	6
420	15		1,65	0,322	
600	15		1,7	0,332	
900	15	3,47	1,7	0,332	0,521
180	10		1,82	0,353	
420	10		1,95	0,379	
600	10		2,03	0,395	
900	10	3,53	2,03	0,395	0,597
180	5		2,10	0,408	
420	5		2,25	0,437	
600	5		2,33	0,452	
900	5	3,60	2,33	0,452	0,655

$[O_3]_g^o$  – вихідна концентрація озону в ОПС;

$[O_3]_L^o$  – поточна концентрація озону у водних розчинах у процесі насичення

Таблиця 3.4 – Динаміка насичення озonom водних розчинів при різних рН,  $[O_3]_g^o = 1,147 \% = 0,512 \text{ моль/м}^3$ ;  $P = 986 \text{ кПа}$ ;  $t = 15 \text{ }^\circ\text{C}$

рН розчину	Час відбору проб, с	$[O_3]_L^o$ , моль/м	Rt
1	2	3	4
0,5M розчин $H_2SO_4$ рН = $\pm 0,1$	180	0,210	0,410
	420	0,225	0,439
	600	0,230	0,449
	900	0,230	0,449
0,0005M розчин $H_2SO_4$ рН = $\pm 0,1$	180	0,185	0,301
	420	0,190	0,371
	600	0,20	0,390
	900	0,20	0,390
рН=6 $\pm$ 0,1	180	0,18	0,352
	420	0,185	0,352
	600	0,185	0,361
	900	0,185	0,361
0,1M розчин $KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ рН = 7,14 $\pm$ 0,1	180	0,160	0,312
	420	0,165	0,322
	600	0,170	0,332
	900	0,170	0,332
0,1M розчин $NaB_4O_7 + NaOH$ рН = 8,1 $\pm$ 0,1	180	0,075	0,146
	420	0,090	0,175
	600	0,095	0,186
	900	0,100	0,195

Таблиця 3.5 – Коефіцієнти розподілу озону в насичених водних розчинах низки солей, рН = 7;  $m = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1002 \text{ кПа}$

	Водний розчин солі (1M)						
	$H_2O$	$CaSO_4$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$NaCl_2$	$MgCO_2$	$Na_2CO_3$
Коефіцієнт розподілу озону, Rt, V	0,332	0,450	0,410	0,430	0,300	0,380	0,300

Таблиця 3.6 – Коефіцієнт розподілу озону у воді залежно від тиску (P), рН = 7  $\pm$  0,2;  $t = 17 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $[O_3]_g^o = 0,289 \text{ моль/м}^3$

	Тиск, $P \cdot 10^{-5}$ , МПа				
	0,10	0,11	0,14	0,18	0,25
Коефіцієнт розподілу озону, Rt, V	0,315	0,338	0,344	0,360	0,392

Таблиця 3.7 – Експериментальні дані по розчинності озону в  $CCl_4$ ,  $[O_3]_g^o = 1,23 \text{ моль/м}^3$ ;  $P = 1006 - 1012 \text{ кПа}$

Температура, $^\circ\text{C}$	Концентрація озону в рідкій фазі, моль/м <sup>3</sup>	Коефіцієнт розподілу	
		Rt	lgRt
1	2	3	4
-10,0	7,0848	5,76	0,76
- 8,0	6,6420	5,40	0,73
- 5,0	6,0393	4,91	0,69
- 4,0	5,6580	4,60	0,66
0	5,1783	4,21	0,62
1,9	4,8030	3,905	0,59
5,0	4,6740	3,80	0,58
10,0	4,1353	3,362	0,53
14,0	3,6285	2,95	0,47
18,0 -	3,4071	2,77	0,44
20,0	3,2595	2,65	0,42
25,0	3,7060	2,20	0,34
30,0	2,5760	2,095	0,32

Таблиця 3.8 – Вплив  $t$  і  $C$  на коефіцієнт розподілу озону для насичення тетрахлориду вуглецю

Насичення	Температура, °C	Коефіцієнт розподілу	$(1/T) \cdot 10^5, K^{-1}$	$lgRt$
CCl <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> O	0,0	1,21	366,30	0,6243
	18,0	2,77	343,64	0,4425
	30,0	2,095	330,03	0,3212
CCl <sub>4</sub>	-10,0	5,48	380,23	0,7388
	0,0	5,17	366,30	0,7135
	18,0	3,69	343,64	0,5670
	30,0	2,074	330,03	0,4040
39,73 % мас. HNO <sub>3</sub>	-8,0	4,86	377,36	0,6866
	0,0	4,39	366,30	0,6425
	19,5	2,98	341,88	0,4742
	30,0	2,24	330,03	0,3502
60,23 % мас. HNO <sub>3</sub>	-9,5	5,30	379,50	0,6920
	0,0	4,306	366,30	0,6343
	19,5	2,93	341,88	0,4669
	30,0	2,17	330,03	0,3365
68,59 % мас. HNO <sub>3</sub>	-8,0	4,92	377,36	0,6920
	0,0	4,52	366,30	0,6551
	18,0	3,13	343,64	0,4955
	30,0	2,26	330,03	0,3541
85,86 % мас. HNO <sub>3</sub>	-12,0	5,63	383,14	0,7505
	0,0	4,67	366,30	0,6693
	18,0	3,36	343,64	0,5262
99,9 % мас. HNO <sub>3</sub>	30,0	2,49	330,03	0,3962
	-10,0	6,64	380,23	0,8222
	-1,0	6,49	367,65	0,7940
	18,0	3,97	343,64	0,6079
	30,0	3,32	380,03	0,5211

Таблиця 3.9 – Динаміка насичення озonom азотнокислих розчинів,  $t = 17$  °C,  $P = 1008$  кПа,  $[O_3]_g^0 = 0,5116$  моль/м<sup>3</sup>

Концентрація азотної кислоти, % мас	Час відбору проб, с	$[O_3]_L$ моль/ м <sup>3</sup>	Rt
1	2	3	4
1,50	180	0,345	0,586
	360	0,350	
	600	0,350	
	900	0,350	0,685

Продовження таблиці 3.9

1	2	3	4
2,90	180	0,374	0,731
	360	0,380	
	600	0,380	
	900	0,380	0,743
5,98	180	0,390	0,762
	360	0,400	
	600	0,400	
	900	0,400	0,782
10,98	180	0,40	0,782
	360	0,41	
	600	0,41	
	900	0,41	0,802
19,82	180	0,43	0,840
	360	0,44	0,860
	600	0,44	0,860
	900	0,44	0,860

Таблиця 3.10 – Динаміка насичення озonom водного розчину тетрахлориду вуглецю,  $t = 20$  °C;  $P = 986$  кПа

Концентрація озону в газовій фазі, об. Д., %; моль/м <sup>3</sup>	Час відбору проб, с	Концентрація озону в рідкій фазі, моль/ м <sup>3</sup>	Rt
1	2	3	4
1,25; 0,59	120	1,39	
	240	1,50	
	360	1,49	
	540	1,49	2,63
	720	1,50	
	900	1,50	
2,83; 1,26	120	2,04	
	240	2,61	
	360	3,0	2,64
	540	3,22	
	720	3,33	
	900	3,33	
3,99; 1,78	120	2,92	
	240	3,63	
	360	4,17	2,13
	540	4,43	
	720	4,60	
	900	4,73	

Через низьку концентрацію іонів  $\text{OH}^-$  у воді при  $\text{pH} < 7$  можна думати, що реакції розкладання озону через іон-радикали  $\text{O}_2^{\cdot-}$  і  $\text{O}_3^{\cdot-}$  подавлені. Швидкість молекулярного розкладання озону набагато нижча швидкості встановлення рівноваги при розчинності озону в системі газ-рідина.

Використовуючи відому для ідеальних систем залежність зміни розчинності від температури [325], запишемо рівняння:

$$\left( \frac{d \ln \text{He}}{dT} \right)_p = \frac{H_{\text{ил.}} - \bar{H}}{RT^2}, \quad (3.3)$$

де  $H_{\text{ил.}}$  – молярна ентальпія озону при нескінченно великому розведенні;  $\bar{H}$  – парціальна ентальпія озону, розчиненого в рідкій фазі при концентрації  $\text{O}_3$ , що наближається до нуля.

Тоді  $\Delta H = H_{\text{ил.}} - \bar{H}$  є диференціальною теплотою розчинення озону в розчині, близькому до насичення рідини газом. Перетворюючи залежність (3.3) до вигляду

$$\left( \frac{d \ln \text{He}}{d(1/T)} \right)_p \cdot 2,303 \cdot R = \Delta H, \quad (3.4)$$

можна шляхом графічного аналізу по нахилу прямої лінії залежності  $\lg \text{He} = f(1/T)$  чи  $\lg \text{Rt} = f(1/T)$  визначити диференціальну теплоту розчинення. Теплота розчинення в чистому тетрахлорид вуглеці – 18,64 кДж/моль, у системі  $\text{CCl}_4 - \text{HNO}_3$  – 14,46 кДж/моль (рисунок 3.8). Відповідно до даних графічного аналізу, зображеного на рисунку 3.7, встановлено, що теплота розчинення озону у воді при  $\text{pH} = 7$  становить 16,32 кДж/моль. Довідкові дані [170, 329] наводять величину 16,30 кДж/моль. Таким чином, відносна, помилка експерименту при визначенні залежності розчинності озону від температури не перевищує 1%. При графічному розрахунку останньої величини користувалися простим корелюючим співвідношенням між величинами  $\text{He}$  і  $\text{Rt}$  [326–328]:

$$\text{Rt} = \frac{4,55T}{\text{He}}, \quad (3.5)$$

яке справедливе при  $\text{pH}$ , близьких до 7.

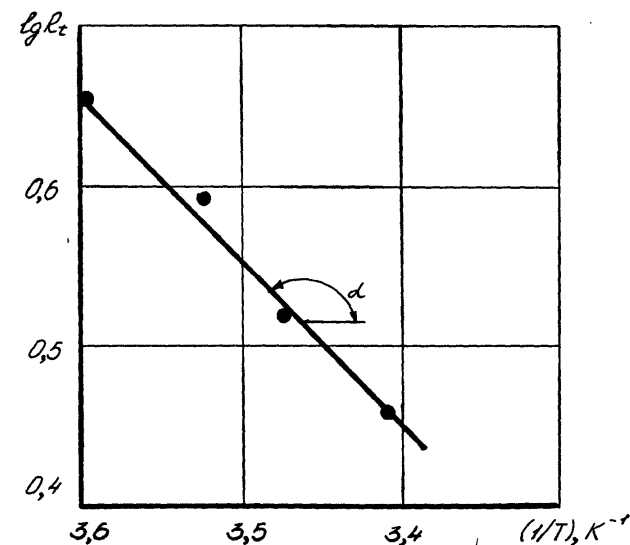
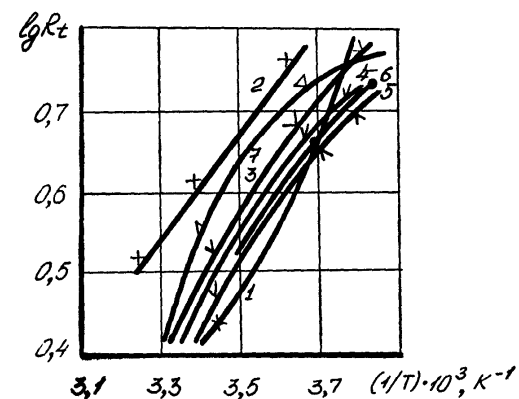


Рисунок 3.7 – Графічний розрахунок термодинамічних даних для системи  $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (при  $\text{pH} = 7$ )



1 – чистий  $\text{CCl}_4$ ; 2 –  $\text{CCl}_4 + 100\% \text{HNO}_3$  мас.; 3 –  $\text{CCl}_4 + 85,86\% \text{HNO}_3$ ; 4 –  $\text{CCl}_4 + 68,59\% \text{HNO}_3$ ; 5 –  $\text{CCl}_4 + 60\% \text{HNO}_3$ ; 6 –  $\text{CCl}_4 + 40\% \text{HNO}_3$ ; 7 –  $\text{CCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
Рисунок 3.8 – Залежність коефіцієнта розподілу озону для тетрахлориду вуглецю (чистого і насиченого по воді й азотній кислоті) від температури

Особливо наочно видно вплив зростання відхилення величини розчинності озону від ідеальних систем на прикладі системи  $\text{CCl}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . На рисунку 3.8 дані по розчинності зображено в

напівлогарифмічних координатах у вигляді функції  $\lg Rt = f(1/T)$ . Прямолинійні залежності спостерігаються при відсутності води для чистого тетраклориду вуглецю й азотної кислоти (близької до 100%). Зі збільшенням вмісту води в рідкій фазі має місце криволінійна залежність. Збільшення криволінійності цілком відповідає зростанню вмісту води. Так, крива 7, що відбиває зміну розчинності озону в системі  $CCl_4-H_2O$  (органічному розчиннику, насиченому водою), показує найбільше відхилення від ідеальної поведінки. Це, імовірно, пов'язано зі зростанням коефіцієнтів активності компонентів у рідкій фазі.

Збільшення тиску в 2,5 разу приводить до зростання  $Rt$  усього в 1,24 разу (див. рисунок 3.4). Вплив рН і температури на розчинність більш істотні, тому інтенсифікувати процес насичення озonom стовпа рідкої фази шляхом зміни тиску нераціонально. Ці дані необхідні для введення поправочних коефіцієнтів при технологічних розрахунках реальних барботажних систем, в яких висота шару рідини перевищує 3...4 м.

### 3.2 Динаміка насичення озonom різних розчинів

Динаміка насичення озonom різних розчинів ще раз підтверджує складний механізм процесу розчинення окиснювача, на який накладається процес деструкції озону. У таблиці 3.3, а також на рисунках 3.9 і 3.10 відбито динаміку зміни концентрації озону в рідкій фазі в процесі насичення. Використовуючи дані функції відгуку (рисунок 3.12) при розчиненні озону і величини  $He$ , можна зробити необхідні розрахунки значень  $K_g$  і  $K_L$ .

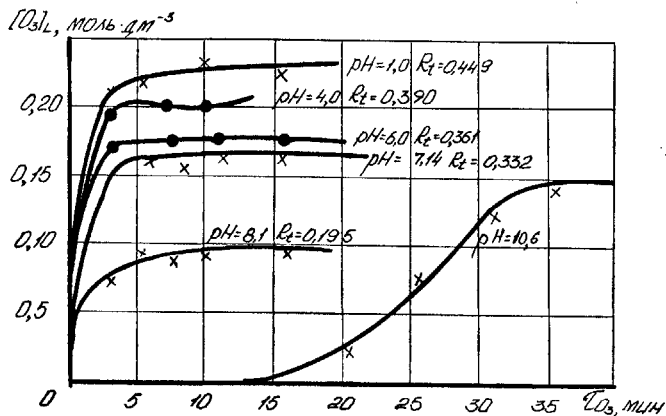
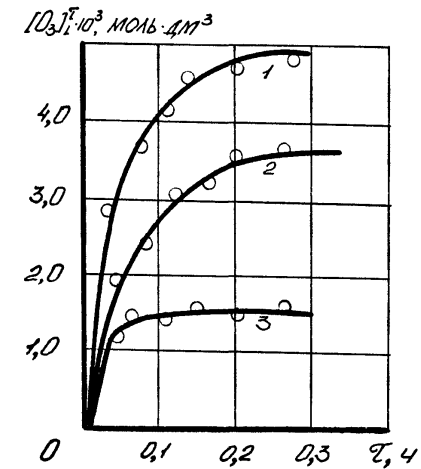


Рисунок 3.9 – Зміна концентрації озону у водних азотнокислих розчинах залежно від часу при постійних рН



1 – 2,22; 2 – 1,26; 3 – 0,84;  $t = 20^\circ C$ ;  $P = 0,965 \cdot 10^5$  Па

Рисунок 3.10 – Динаміка розчинення озону в тетраклориді вуглецю.  
[O<sub>3</sub>]<sub>L</sub> 10<sup>3</sup>, моль/дм<sup>3</sup>

Для характеристики швидкості переходу газу, що розчиняється, через межу розділу фаз скористаємося рівнянням масопередачі для газової та рідкої фаз. Коефіцієнт масопередачі для газової фази буде дорівнювати

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{\beta_g} + \frac{1}{\beta_L He} \quad (3.6)$$

де  $K_g$  – коефіцієнт масопередачі в газовій фазі;  $\beta_g$  – коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі, кмоль/(м<sup>2</sup>·год·Па); [кмоль/м<sup>2</sup>·год·атм)];  $\beta_L$  – коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі, м/год;  $He$  – константа Генрі, м<sup>3</sup>/Па.

Рівняння коефіцієнта масопередачі для рідкої фази набуде вигляду

$$\frac{1}{K_L} = \frac{He}{\beta_g} + \frac{1}{\beta_L} \quad (3.7)$$

Відомо, що для погано розчинних газів величина  $He$  мала. Якщо величина  $He$  мала, то в рівнянні (3.7)  $\frac{He}{\beta_g} \ll \frac{1}{\beta_L}$ . У цьому разі можна вважати, що  $K_L = \beta_L$ , тоді дифузійний опір зосереджений у рідкій фазі.

Якщо величина  $He$  велика, то з (3.6) одержуємо  $\frac{1}{\beta_L He} \ll \frac{1}{\beta_g}$ . У цьому разі можна вважати, що  $K_g = \beta_g$ , тоді дифузійний опір зосереджений у газовій фазі.

З низки повідомлень [170] відомо, що при переносі озону з ОПС у воду і водні розчини має місце нескінченний малий опір з боку газової фази. Весь опір зосереджений у рідкій фазі.

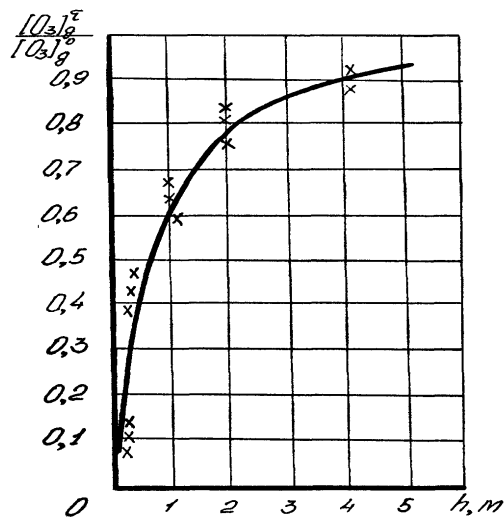
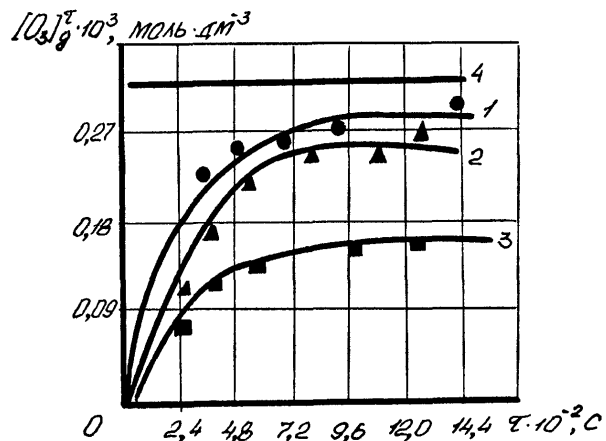


Рисунок 3.11 – Залежність ступеня уловлювання озону рідкою фазою від висоти шару в колоні. Стаціонарний режим. Вода після абсорбційного очищення димових газів від NO<sub>x</sub>



1 – дистильована вода; 2 – вода після абсорбційного очищення димових газів від NO<sub>x</sub>; 3 – вода після абсорбційного очищення коксового газу від NO<sub>x</sub>; 4 – [O<sub>3</sub>]<sub>g</sub><sup>0</sup> = f(τ)  
Рисунок 3.12 – Динаміка зміни вмісту озону на виході з колоні (висота шару рідини – 50 мм, нестационарний режим)

Значення K<sub>g</sub> визначається з рівняння

$$\frac{d N_{O_3}}{dt} = K_g \cdot a \cdot p, \quad (3.8)$$

де  $\frac{d N_{O_3}}{dt}$  – кількість поглиненого озону в одиницю часу, кмоль/м<sup>3</sup>год:

a – площа міжфазної поверхні газ-рідина, яка припадає на одиничний обсяг, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>; p – парціальний тиск озону, Па (атм).

Результати розрахунку й експериментального визначення величини K<sub>g</sub> в озонованих водних розчинах, що містять різні добавки, подано в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11 – Значення величини K<sub>g</sub> для різних розчинів, t = 15 °C

Значення K <sub>g</sub>	Вода, pH = 7,14	10 % мас. HNO <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>
$\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}}$	2,05 · 10 <sup>4</sup>	1,22 · 10 <sup>4</sup>	0,92 · 10 <sup>4</sup>
$\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па}}$	0,205	0,192	0,092

Зростання pH приводить до зростання коефіцієнта масопередачі, зниження pH – до різкого падіння K<sub>g</sub>. Збільшення розчинності озону за рахунок різних добавок знижує значення K<sub>g</sub> до (1,2...1,5) 10<sup>3</sup> кмоль/(м·год·атм). Особливо помітна зміна K<sub>g</sub> при переході від водних розчинів до органічного розчинника. Зміна швидкості газового потоку від 0,01 м/с до 0,1 м/с, а також концентрації озону в межах від 0,5 моль/м<sup>3</sup> до 2,0 моль/м<sup>3</sup> мало впливають на величину K<sub>g</sub>.

Збільшення вихідної концентрації озону [O<sub>3</sub>]<sub>g</sub><sup>0</sup> впливає на швидкість насичення розчинів при тій самій витраті газової фази. Як впливає з даних таблиці 3.10, зростання вмісту озону в газовій фазі (моль/м<sup>3</sup>) від 0,59 до 1,26 і 1,78 призвело до зростання необхідного часу насичення відповідно від 3 до 10 і 15 хв.

Необхідно відзначити, що швидкість насичення рідкої фази при близьких значеннях [O<sub>3</sub>]<sub>g</sub><sup>0</sup> = (0,5 ± 0,25) моль/м<sup>3</sup> для водних кислотних і неводних розчинів приблизно однакова: час насичення через пористу скляну пластину з витратою газу 0,018...0,042 м<sup>3</sup>/год не перевищує 180...200 с. Для дистильованої води час повного насичення збільшується і становить 500...600 с.

Величина K<sub>L</sub> визначалася на основі експерименту, проведеного на установці з висотою шару води 4,2 м, діаметром колоні 0,21 м, що відповідає реальним умовам обробки води. Розпилення ОВС

здійснювалося через пористу керамічну пластину зі стандартними розмірами пор. Вміст озону на виході становив  $10 \pm 1,5$  % від вихідного. Параметри експерименту в основному моделюють умови роботи промислових установок по обробці води в шарі. Досліджувана методика є варіантом насичення озону в несталому режимі. Щоб уникнути впливу зміни швидкості розчинення азоту і кисню, вода попередньо насичувалася повітрям протягом 2,5 год, після чого відбувалося переключення на ОПС. Відбір проб води робився протягом усього часу насичення. Результати експерименту наведено в таблиці 3.12.

Таблиця 3.12 – Динаміка зміни вмісту озону у воді при насиченні рідкої фази в колоні,  $t = 20$  °С;  $P = 996$  кПа;  $[O_3]^0_g = 0,46$  моль/м<sup>3</sup>;  $[O_3]^*_L = 0,136$  моль/м<sup>3</sup>

Час, хв	1	3	4	5	8	12
Вміст озону $[O_3]^r_L$ , моль/м <sup>3</sup>	0,035	0,066	0,082	0,090	0,102	0,109

Обробка результатів експерименту проводилася за рівнянням [170]:

$$\frac{dC}{dt} = K_L \cdot a \cdot ([O_3]^*_L - [O_3]^r_L) \quad (3.9)$$

де  $\frac{dC}{dt}$  – швидкість зміни концентрації озону у воді;

$K_L \cdot a$  – об'ємний коефіцієнт масопередачі,  $хв^{-1}$ ;  $[O_3]^*_L$  – рівноважна концентрація озону у воді при даній температурі;  $[O_3]^r_L$  – поточна концентрація озону в досліді за час  $\tau$ .

Інтегруючи рівняння (3.9), одержуємо

$$K_L \cdot a \cdot \tau = \lg \left( \frac{[O_3]^*_L - [O_3]^r_L}{[O_3]^*_L - [O_3]^0_r} \right) + c \cdot \tau \cdot e. \quad (3.10)$$

У момент часу  $\tau = 0$ ;  $c = 0$ , тоді

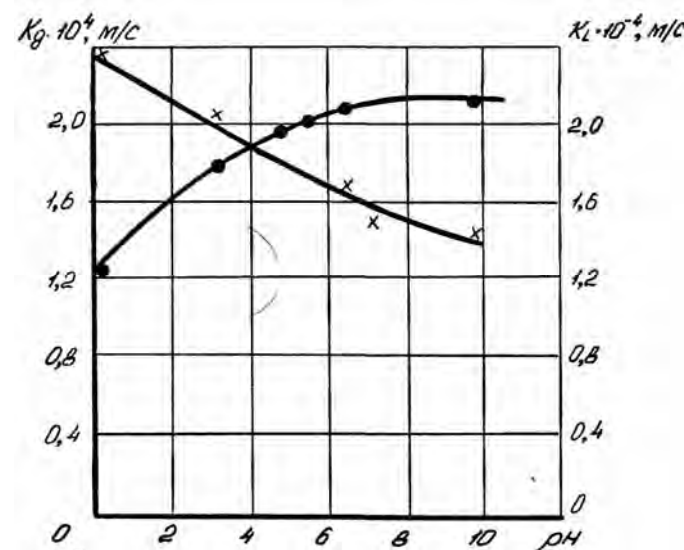
$$\lg \frac{[O_3]^*_L - [O_3]^r_L}{[O_3]^*_L} = -K_L \cdot a \cdot \tau. \quad (3.11)$$

Розташовуючи залежність (3.11) у напівлогарифмічних координатах, одержуємо пряму, кут нахилу якої дає значення  $K_L a$ . На рисунку 3.14 зображено графічні залежності, з яких отримано об'ємні коефіцієнти масопередачі для води, розчину азотної кислоти і тетрахлористого вуглецю, значення  $K_L a$  наведено в таблиці 3.13.

Таблиця 3.13 – Значення величин  $K_L a$  для різних розчинів,  $t = 20$  °С;  $P = 996$  кПа;  $[O_3]^0_g = 0,46$  моль/м<sup>3</sup>,  $G_{\text{повітря}} = 0,4$  м<sup>3</sup>/год;  $H_{\text{шару розчину}} = 4,2$  м

Розчини	Вода, pH = 7,14	HNO <sub>3</sub> , 10 % мас.	CCl <sub>4</sub> – HNO <sub>3</sub>
$K_L \cdot a$ , $хв^{-1}$	0,32	0,41	0,68
$K_L \cdot a$ , $год^{-1}$	19,2	24,6	43,8
$K_L \cdot a$ , $с^{-1}$	0,0053	0,0068	0,0113
$K_L \cdot 10^4$ , м/с	1,524	1,485	1,877

Наближена оцінка питомої площі міжфазної поверхні контакту повітря-вода, отримана шляхом розрахунку площі за кількістю і розміром пухирців повітря, становить  $35 \pm 5$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Площа контакту фаз для розчинів азотної кислоти становила 46,1 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>; для розчинів CCl<sub>4</sub>, насичених по азотній кислоті, – 60,3 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.



1 –  $K_g = f(pH)$ ; 2 –  $K_L = f(p)$

Рисунок 3.13 – Залежність зміни  $K_g$  і  $K_L$  від pH розчинів у системі озono-повітряна суміш-вода. (Зведені дані по всіх розчинах, що використовувалися при очищенні відхідних газів від NO<sub>x</sub> – див. розділи 4 і 5)

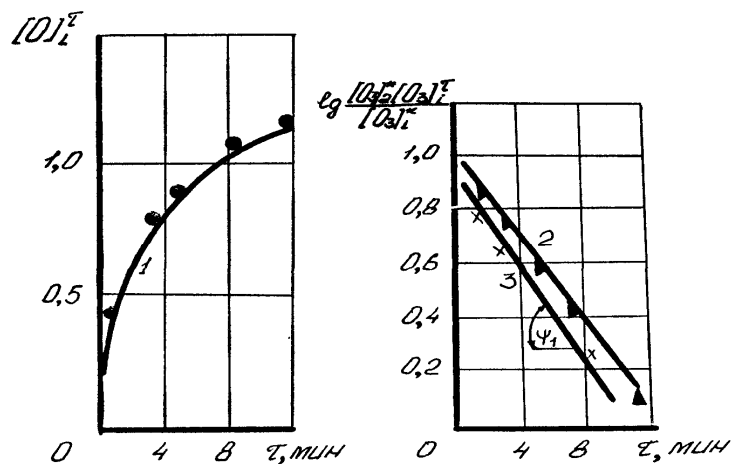


Рисунок 3.14 – Приклад графічного розрахунку величини  $K_L$  а

Таким чином, наприклад, для водних розчинів величина  $K_L$  становитиме

$$K_L a = 0,32; K_L = \frac{0,32}{a} = \frac{0,32}{60 \cdot 35} = 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$$

чи  $K_L = 0,5472$  м/год, що відповідає табличним результатам з достатнім ступенем точності.

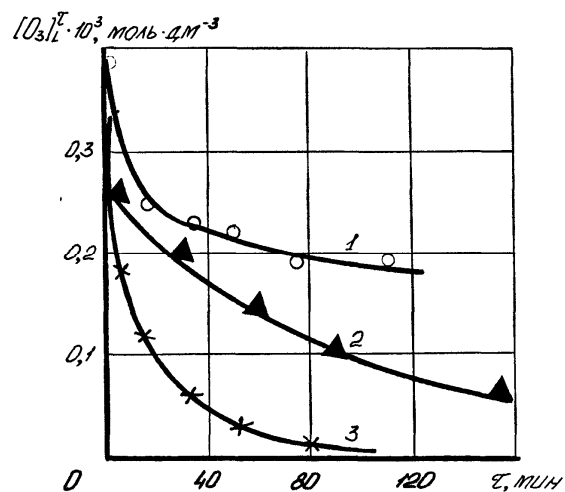
Величина  $K_L$ , як відзначалося низкою авторів [333, 334], значною мірою залежить від тиску. Це підтверджується нашими експериментальними даними для системи  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-O}_3$ . Таким чином, величини  $K_L$ , а для розчинів азотної кислоти і системи  $\text{CCl}_4\text{-HNO}_3$  можна використовувати для розрахунків технологічних процесів динаміки насичення озоном (рисунок 3.14). Пряма 2 отримана без урахування зміни тиску за рахунок стовпа рідини; пряма 3 – з урахуванням залежності  $[\text{O}_3]_L^* = f(P)$  чи, що те саме,  $Rt = f(P)$ . Урахування впливу розміру пор, площі поперечного перерізу контактної камери, висоти шару, питомої поверхні пухирця на швидкість його спливання здійснювалося відповідно до загальноприйнятої стандартної методики [334, 335].

### 3.3 Спонтанний та ініційований розпад озону в рідкій фазі

Аналізу реакції розкладання озону у воді, вивченню механізму і порядку реакції, швидкості розкладання озону присвячено досить багато робіт. Однак усі ці роботи розглядають зміну  $Rt$  у чистих розчинниках. Даних по зміні  $Rt$  у складних розчинниках, залеж-

ності  $Rt$  від вмісту мінімальних і органічних сполук у водних розчинах (чи від вмісту води і кислоти в  $\text{CCl}_4$ ) у літературі не виявлено. У зв'язку з цим необхідно провести дослідження по визначенню впливу різного роду речовин (солей,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), рН на зміну швидкостей мимовільного та ініційованого розпаду озону в рідкій фазі, повніше виявити механізм розкладання озону і його використання для оптимізації режимів гетерофазного озонування при розробці технологій очищення відхідних газів і стічних вод.

Результати досліджень процесів хемодеструкції озону і термодифузійної зміни вмісту озону в низці рідких середовищ подано в таблицях 3.15–3.18 і на рисунках 3.15–3.19. Досліди по кінетиці хемодеструкції озону проводилися при температурі 17...20 °С в осушеній (до точки роси – 40 °С) атмосфері з повним виключенням впливу світла і дифузійних явищ під атмосферним тиском  $[(0,97 \pm 0,03) \cdot 10^5 \text{ Па}]$ . У кожному досліді після насичення розчину ОПС подавалася над поверхнею розчину. Така обережність пояснюється високою дифузійною здатністю озону. Порівняння кінетичної кривої 1 (рисунок 3.20) і термодифузійної кривої 2 наочно показує вплив десорбції процесів на вміст озону в рідкій фазі в часі. При вільному доступі атмосфери до поверхні насиченого розчину в результаті високого парціального тиску озону і високої швидкості термодифузійних процесів його концентрація знижувалася практично до нуля за 6 год. У закритій судині, коли має місце тільки термічний розпад озону в рідкій фазі, через динамічну рівновагу на межі розчин-повітря, сліди озону в чистому  $\text{CCl}_4$  було виявлено через 60 год. Період напіврозпаду озону, як неважко перекопати з графіка на рисунку 3.21, дорівнює 210 хв (або 1260 с). Тобто швидкість розкладання в  $\text{CCl}_4$  порівняно з повітрям зростає приблизно в два рази [170].



1 – pH = 6,6; 2 – pH = 5,9; 3 – pH = 8,5  
 Рисунок 3.15 – Кінетика зміни вмісту озону при розкладанні його в рідкій фазі (у воді і водних буферних розчинах)

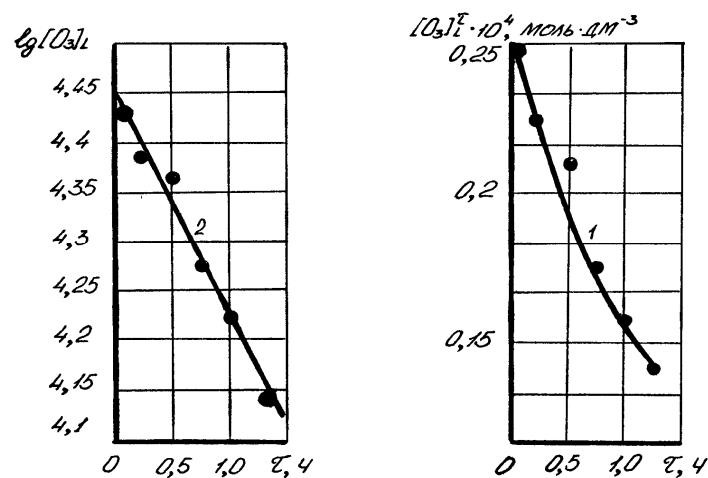


Рисунок 3.17 – Кінетична крива реакції термохімічної деструкції озону у водному азотнокислому розчині (1) та її логарифмічна анаморфоза (2): pH = 2,85; t = 20 °C; k<sub>S</sub> = 0,544 ± 0,034 год<sup>-1</sup>

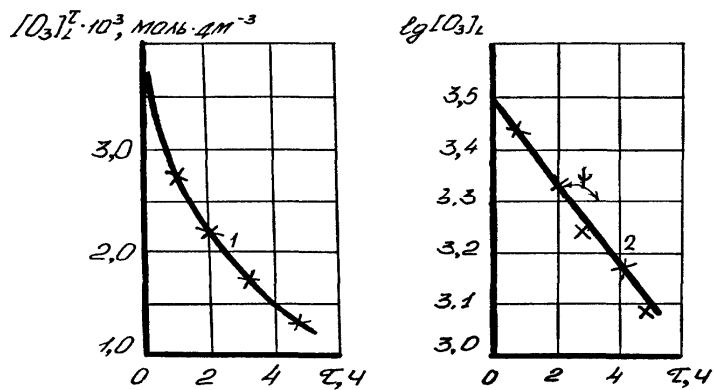


Рисунок 3.16 – Кінетична крива реакції термохімічної деструкції озону у водному розчині тетрахлориду вуглецю (1) та її логарифмічна анаморфоза (2): t = 20 °C; k<sub>S</sub> = 0,25 ± 0,03 год<sup>-1</sup>

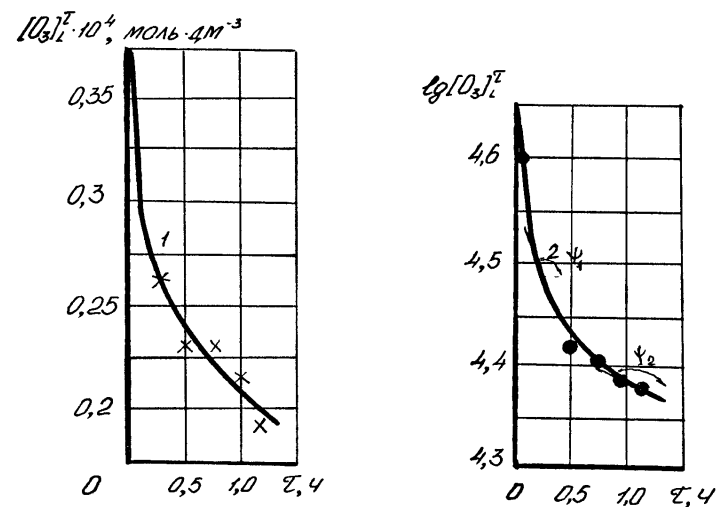


Рисунок 3.18 – Кінетична крива реакції термохімічної деструкції озону у водному азотнокислому розчині (1) та її логарифмічна анаморфоза (2): pH = 6,6; t = 20 °C; k<sub>S1</sub> = 1,476 год<sup>-1</sup>; k<sub>S2</sub> = 0,684 год<sup>-1</sup>

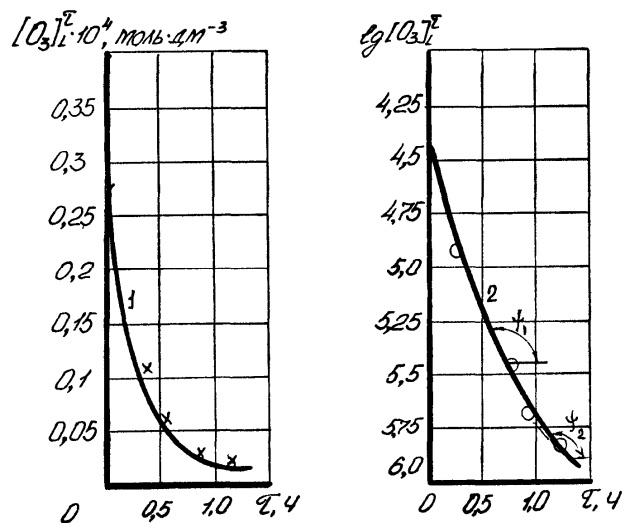
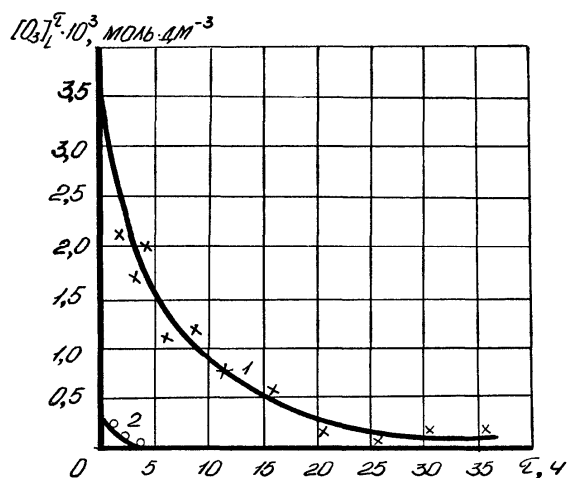


Рисунок 3.19 – Кінетична крива реакції термохімічної деструкції озону у водному азотнокислому розчині (1) та її логарифмічна анаморфоза (2): рН = 8,9; t = 20 °C; k<sub>s1</sub> = 3,6947 год<sup>-1</sup>; k<sub>s2</sub> = 2,836 год<sup>-1</sup>



1 – зміна концентрації від часу в закритій судині;  
2 – зміна концентрації від часу у відкритій судині

Рисунок 3.20 – Динаміка зміни вмісту озону в тетрахлориді вуглецю

Для водних лужних розчинів [187] при рН = 7,6 час напіврозпаду становить 41 хв (таблиця 3.11), що дає, у свою чергу, право твердити про стабілізуючу дію ССl<sub>4</sub>.

Графічною екстраполяцією отриманих нами експериментальних даних, поданих у таблиці 3.16, встановлено, що при рН = 8,9 час напіврозпаду озону становить 7,1 хв, у той час як у В. Штамма τ = 7 хв. Ці дані показують вірогідність обраної методики і точність результатів експерименту по кінетиці розкладання.

Експериментальні дані по кінетиці розкладання озону в різних розчинах подано в таблицях 3.14–3.16. Величини констант швидкості k'<sub>s</sub> розраховано за рівнянням першого порядку

$$k'_s = \frac{1^s}{\tau} \ln \frac{[O_3]_L}{[O_3]_L^\tau} \quad (3.12)$$

Таблиця 3.14 – Експериментальні дані по кінетиці розкладання озону в тетрахлориді вуглецю

№ з/п	τ, год	[O] <sub>L</sub> , моль/м <sup>3</sup>	k' <sub>s</sub> , год <sup>-1</sup>	k' <sub>s</sub> · 10 <sup>-5</sup> , с <sup>-1</sup>
1.	0	3,2878	-	-
2.	1	2,6212	0,2266	6,29
3.	2	2,516	0,2120	5,89
4.	3	1,7581	0,2087	5,60
5.	4	1,5116	0,1943	5,39
6.	5	1,2418	0,1947	5,14
7.	10	1,0611	0,1131	3,14
8.	25	0,1301	0,1216	3,38
9.	30	0,0694	0,1280	3,56
Сер.			0,1773	4,86

Таблиця 3.15 – Експериментальні дані по кінетиці розкладання озону у водних розчинах при різних рН, T = 20 °C

рН	τ, хв	[O] <sub>L</sub> , моль/м <sup>3</sup>	k' <sub>s</sub> , год <sup>-1</sup>	k' <sub>s</sub> · 10 <sup>-5</sup> , с <sup>-1</sup>
5,9	2	3	4	5
	0	0,270	-	-
	15	0,230	0,54	1,50
	30	0,210	0,51	1,40
	45	0,175	0,57	1,60
	60	0,154	0,56	1,55
	75	0,137	0,54	1,5
	150	0,069	0,54	1,5

Продовження таблиці 3.15

1	2	3	4	5
7,6	Сер.		0,544	1,55
	0	0,380	-	-
	15	0,263	1,476	4,1
	30	0,237	0,936	2,6
	45	0,230	0,684	1,9
	60	0,213	0,576	1,6
	110	0,198	-	-
8,5	Сер.		0,918	2,55
	0	0,384	-	-
	15	0,125	4,49	12,47
	30	0,069	3,43	9,52
	45	0,034	3,24	9,0
	60	0,019	3,01	8,36
	75	0,012	2,77	
Сер.		3,47	9,41	

Таблиця 3.16 – Зміна середньої константи швидкості реакції від температури (рН = 7,6 (таблиця 3.15))

t, °C	20,0	30,5	39,8	41,0	50,4
k's · 10 <sup>-4</sup> , c <sup>-1</sup>	0,255	1,078	4,746	4,809	12,19

Як впливає з даних таблиці 3.14, для неводних розчинів органічного розчинника величина k's має мінімальне (серед усіх вивчених) значення. Однак навіть у цьому випадку спостерігається відхилення константи швидкості реакції від середнього значення на 27,8 % (k's = 0,1773 ± 0,0493) протягом 30 год. Це, імовірно, пов'язано з впливом розчинених газів (азоту, кисню), а також з мікроконцентрацією пари води й оксидів азоту, від яких важко позбутися в ОПС при підготовці повітря (кисню) і синтезу озону.

Для водних розчинів (HNO<sub>3</sub>) величина k's при рН = 5,9 практично не змінюється в часі і становить 0,544 год<sup>-1</sup>. Це свідчить про те, що в кислих розчинах процес деструкції озону проходить за реакцією першого порядку.

При рН >7,6 спостерігається вплив іонів гідроксиду і k's, можливий перехід від порядку реакції 1,5 до другого порядку реакції. На противагу повідомленню М. Кіпатріка і С. Херіка, автори [331] С. Х'юз і Р. Девідсон дійшли зворотного висновку: в області низьких рН (від 2 до 7,4) спостерігається реакція другого

порядку, слабо чутлива до величини рН; в області від 7,4 до 8,0 реакція переходить від другого порядку до першого. При рН вище 8,15 спостерігається тільки перший порядок реакції.

Відзначимо коректний підхід у роботі [181], в якій кінетика деструкції озону оцінювалася за величиною напіврозпаду окиснювача. Таким підходом скористалися і ми в цьому розділі. Через те, що межа досліджуваних температур незначна (від 0 до 40 С), а вміст озону в рідкій фазі коливається не більш, ніж на порядок, такий підхід є правомірним.

Для порівняння τ<sub>1/2</sub> реакції першого і другого порядків за величинами констант швидкостей реакції було використано рівняння:

– для реакції першого порядку:

$$\tau_{1/2}^{\cdot} = \frac{1}{k_s^{\cdot}} \ln \frac{2[O_3]_L}{[O_3]_L} = \frac{1}{k_s^{\cdot}} \ln 2 = \frac{0,693}{k_s^{\cdot}}; \quad (3.13)$$

– для реакції другого порядку:

$$\tau_{1/2}^{\cdot\cdot} = \frac{1}{k_s^{\cdot\cdot}} \left( \frac{2}{[O_3]_L} - \frac{1}{[M]_L} \right), \quad (3.14)$$

де [M]<sub>L</sub> – концентрація реагенту М в рідкій фазі, моль/м<sup>3</sup>.

$$\text{Для } [O_3]_L = [M]_L \quad \tau_{1/2}^{\cdot\cdot} = \frac{1}{k_s^{\cdot\cdot} [O_3]_L}.$$

Аналіз отриманих нами (для різних озонованих розчинів) даних (рисунки 3.16–3.21) показує, що процес розкладання озону проходить за різними механізмами. Для чистого індиферентного неполярного розчинника – тетрахлорметану – найбільш імовірним є атомний механізм хемодеструкції, запропонований С. Бенсоном і А. Аксворті [336, 170]. Період напіврозпаду озону в СС1<sub>4</sub> (32 000 с) приблизно в два рази нижчий, ніж τ<sub>1/2</sub> у повітрі (63 000 с). Це цілком пояснюється впливом індиферентного розчинника [337, 338] на швидкість бімолекулярної реакції O<sub>3</sub> + М → O<sub>2</sub> + O' + М [336]. Додавання в органічний неполярний розчинник води знижує τ<sub>1/2</sub> до 12 600 с, тобто дія полярного розчинника на k's" більш помітна.

У різних розчинах мінеральних кислот час напіврозпаду озону становить від 10 000 с до 60 000 с. Причому, з падінням концентрації кислоти час напіврозпаду знижується. Це свідчить про те, що на атомний механізм хемодеструкції озону в кислотах також впливає полярний розчинник, яким є молекули води.

При зростанні рН від 1 до 8 час напіврозпаду змінюється за лінійною залежністю (рисунок 3.21), що відбиває зростаючий вплив пропорційного зростання концентрації гідроксильного іона. Роз-

рахункові величини, отримані за значеннями констант швидкості реакції, приведені до концентрації озону в рідкій фазі, що дорівнює  $0,24 \text{ моль/м}^3$ , і температури  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Як впливає з графіка, час напіврозпаду озону може служити величиною, що характеризує кінетику хемодеструкції озону при різних рН.

Як впливає з даних таблиць 3.15 і 3.16, спостерігається постійне падіння значень  $k$ 's у часі, тобто реакція проходить з постійним зниженням швидкості. Це пояснюється дефіцитом  $\text{OH}^-$  іонів, накладенням кількох видів хемодеструкції окиснювача і збільшенням впливу бімолекулярного процесу, що знижує значення удаваної загальної константи швидкості реакції. Логарифмічні анаморфози залежностей  $[\text{O}_3]_t = f(\tau)$  (див. рисунки 3.16–3.19) показують, що отримані значення  $\lg[\text{O}_3]_t = f(\tau)$  добре лягають на прямі лінії. Кінетика термодеструкції озону як у неполярному, так і в полярному складному розчиннику (при  $\text{pH} < 7$ ) задовільно описується закономірностями реакцій першого порядку. У випадку водних розчинів при  $\text{pH} > 7$  правильніше говорити про другий (чи псевдоперший) порядок реакції.

Причому, якщо для  $\text{pH} = 8,5$  через досить високу концентрацію  $\text{OH}^-$  функція  $\lg[\text{O}_3]_t = f(\tau)$  наближається до прямої, а значення константи швидкості реакції псевдопершого порядку мало змінюється, то для  $\text{pH} = 6,6$  через дефіцит  $\text{OH}^-$  спостерігається явний перелом у функції  $\lg[\text{O}_3]_t = f(\tau)$ , що можна пояснити тільки переходом від одного механізму деструкції до іншого.

При  $\text{pH} > 8,5$  пропорційність залежності  $\tau_{1/2} = f(\text{pH})$  порушується. Швидкість хемодеструкції різко зростає і описується статичними залежностями. При  $\text{pH} > 10,5$  час напіврозпаду озону вимірюється частками секунд, тобто на бімолекулярний механізм  $\text{O}_3 + \text{OH}^-$  накладаються інші, більш високошвидкісні процеси.

Така зміна  $\tau_{1/2}$  (див. рисунок 3.21), а отже, і констант швидкостей (у тому самому розчині) від величини рН вимагає ще раз повернутися до розгляду хімізму розкладання озону у водних розчинах при підвищених рН.

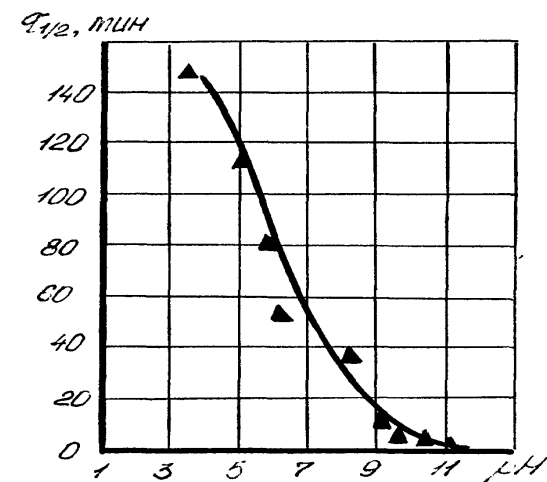


Рисунок 3.21 – Зміна періоду напіврозпаду озону у водних азотнокислих розчинах залежно від рН

### 3.4 Механізм хемодеструкції озону у водних розчинах

Як встановлено в розділі 2, питанням зародження ланцюга і шляхів хемодеструкції озону у водних розчинах присвячено багато робіт. J. Weiss [178], M. G. Alder і G. V. Hill [179], Д. С. Горбенко-Германов і співробітники [176, 183], E. Abel [180] розглядали кілька варіантів механізму хемодеструкції озону у воді, де основну роль у процесі розкладання відводили гідроксид-іону. За винятком механізму, запропонованого в роботі [178], всі інші механізми як перший акт розглядають взаємодію молекулярного озону й іона  $\text{OH}^-$ :  $\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_3^- + \text{H}^+$ .

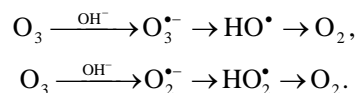
Недоліком усіх запропонованих раніше механізмів є багатоступеневість і невинуватна складність. Серед проміжних продуктів пропонуються сполуки типу  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-$  і навіть  $\text{HO}_3^+$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{HO}_4^-$ ,  $\text{HO}_3^*$  і т. д. Останні квантово-хімічні дослідження водо-озонних систем [183, 184, 187] показали, що озонолітичні реакції можуть привести або до супероксидного ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) й озонідного ( $\text{O}_3^{\cdot-}$ ) іон-радикалів, або до гідроксильного ( $\text{HO}^*$ ) і гідропероксидного ( $\text{HO}_2^*$ ) радикалів.

Як впливає із запропонованих механізмів, радикал  $\text{HO}_2^*$  виникає в системі тільки при достатньому накопиченні радикала і

сприятливих умовах його гасіння озonom. Це суперечить аналітичним показникам в озонних системах (поточні концентрації  $\text{HO}_2^{\bullet}$  завжди вищі, ніж  $\text{HO}^{\bullet}$ ). Для технологій, що розглянуті в розділах 4–7, такого роду механізми виявилися неприйнятними при балансових і кінетичних розрахунках гетерофазних окиснювальних процесів, коли реакції синтезу радикала  $\text{HO}_2^{\bullet}$  і реакції гасіння його оксидами азоту з кислотоутворенням за кілька сотих секунди проходять у струмені озono-радикального пароповітряного потоку, розпиленого в очищуваному газі.

Е. F. Hayes, а також Р. J. Hay, Т. Н. Dunning, W. E. Goddard III [265, 266] показали, що особливість електронної будови, спектр поглинання і решта фізико-хімічних властивостей молекул озону цілком погоджуються з уявленням про молекулу озону як бірадикал. Вони пропонують логічний механізм хемодеструкції озону в пароповітряному струмені [385] (див. розділ 2).

Уперше наведено концепцію нового підходу до взаємодії озону і лужних водних розчинів. Пропонований механізм хемодеструкції дає змогу спростити механізм переходу озону в кисень за наступними маршрутами:



Справедливість такої концентрації доведено при дослідженнях гетерофазного озонного методу (ГОМ) абсорбції (див. розділи 4, 5), де як високореакційну сполуку взято оксиди азоту.

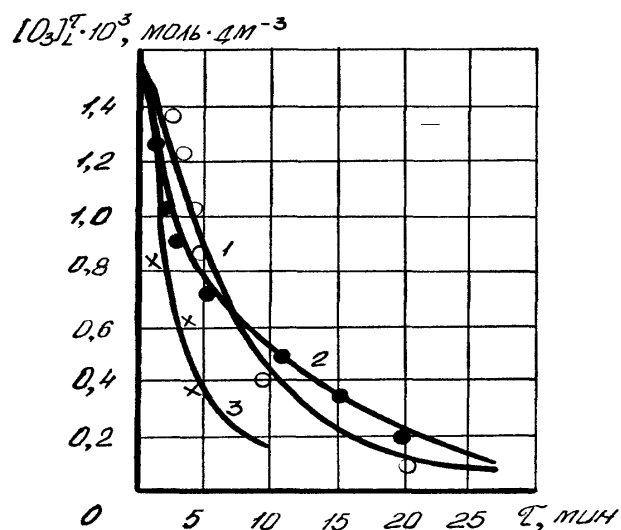
У зв'язку з тим, що при формуванні технології ГОМ для багатотоннажних газових потоків час перебігу процесів насичення озonom і розкладання озону (навіть при високих рН) у рідких середовищах нас не задовольняє, розглянемо питання впливу дифузійної десорбції озону з озонованих розчинів і часу дроселювання на хемодеструкцію окиснювача.

### 3.5 Дифузійні явища в озонованих розчинах

При дослідженні динаміки процесів було виявлено необхідність урахування не тільки кінетики розпаду озону в насичених розчинах, але й дифузійних явищ на межі рідина-озоноване повітря. Наведені в таблицях 3.17–3.19 дані щодо термодифузійної зміни вмісту озону в рідких середовищах показують, що константи дифузійної зміни вмісту озону в рідкій фазі на п'ять порядків вищі, ніж константи хімічного (термокінетичного) розкладання.

На рисунку 3.22 зображено отримані нами експериментальні залежності зміни концентрації озону в розчинах у часі. Як розчинники було використано: тетрахлорид вуглецю;  $\text{CCl}_4$ , насичений водою;  $\text{CCl}_4$ , насичений 86 %-ю мас.  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{CCl}_4$ , насичений  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; воду з різним значенням рН. Залежності характеризують дифузійну, «утримуючу» (за озonom) здатність розчинів при постійній поверхні контакту фаз і при постійній температурі. Зміна вмісту озону у вивчених рідких середовищах показує, що найменш стійкими озонованими розчинами є розчини пентаоксиду азоту, що пов'язано з каталітичним впливом  $\text{NO}_x$ . Азотна кислота стабілізує процеси дифузії озону з неполярного розчинника. Найвність у  $\text{CCl}_4$  молекул води прискорює дифузійні процеси – швидкість процесу розчинення  $\text{CCl}_4$ , що можна пояснити руйнуванням структури органічного розчинника диполями молекул води і високолетким ефектом молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

На основі експерименту по вивченню дифузії було встановлено, що озоновані розчини не можна залишати на збереження в контакті з повітрям. При розробці ГОМ технології очищення газів від  $\text{NO}_x$  та ін. необхідно передбачити миттєве використання розчинів після стадії насичення, щоб уникнути руйнування озону. Запобігання окиснювальній деструкції озону в поглиначах приведе до зростання коефіцієнта використання окиснювача. Процеси дифузійного зниження вмісту озону в рідкій фазі можуть внести істотні помилки стосовно вихідного вмісту озону як при гетерофазному поглинанні інгредієнтів газів озонованими розчинами, так і при регенерації поглинача. Тому при підготовці розчинів для озono-радикального добування компонентів газової фази має сенс створювати оптимальні умови не тільки на стадії насичення, але й на стадії добування реакційноздатних домішок газів, сполучаючи останню з процесом деструкції озону в присутності реагенту.



1 – чистий  $\text{CCl}_4$ ; 2 –  $\text{CCl}_4 + 100\% \text{HNO}_3$  мас.; 3 –  $\text{CCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
**Рисунок 3.22 – Залежність дифузійної зміни концентрації озону в тетрахлориді вуглецю, насиченого різними добавками**

**Таблиця 3.17 – Динаміка дифузійної десорбції озону з органічного розчинника;  $t = 20^\circ\text{C}$**

Кінетичні параметри	Час, годин					
	0	1	2	3	4	5
$[\text{O}_3]_{\text{L}}^t$ , моль/м	3,8699	0,2167	0,1053	0,0464	0,0046	0,0015
$k_{\text{д}}$ , год <sup>-1</sup>	—	8,0065	5,0060	4,0960	4,6770	4,642
$k_{\text{д}}$ , год <sup>-1</sup>	—	0,1334	0,0834	0,0682	0,0780	0,0727

**Таблиця 3.18 – Динаміка десорбції озону з розчинів, насичених різними розчинниками**

Час, хв	Розчини, насичені:					
	азотною кислотою		водою		азотним ангідридом	
	$[\text{O}_3]_{\text{L}}^t$ 3 L	$k_{\text{д}}$ , с <sup>-1</sup>	$[\text{O}_3]_{\text{L}}^t$	$k_{\text{д}}$ , с <sup>-1</sup>	$[\text{O}_3]_{\text{L}}^t$	$k_{\text{д}}$ , с <sup>-1</sup>
1	2	3	4	5	6	7
0	3,60	-	3,59	-	3,54	-
1	3,22	0,112	2,95	0,199	2,69	0,291
2	2,83	0,115	2,42	0,198	2,05	0,282
3	2,36	0,140	2,08	0,182	1,40	0,315
4	2,04	0,140	1,89	0,161	1,16	0,283
5	1,74	0,145	1,72	0,141	0,89	0,279

Продовження таблиці 3.18

1	2	3	4	5	6	7
10	0,94	0,134	1,05	0,123	0,66	0,169
15	0,64	0,115	0,58	0,122	0,66	0,113
20	0,27	0,129	0,34	0,111	0,54	0,209
$k_{\text{ср}} = 0,129$			$k_{\text{ср}} = 0,154$		$k_{\text{ср}} = 0,242$	

**Таблиця 3.19 – Зміна коефіцієнта розподілу озону від часу контакту фаз у паро-озоно-повітряному струмені;  $t = 20^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{ж.ф.}} = 2,4 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $P_{\text{ОПС}} = 0,98 \cdot 10^5 \text{ Па}$**

Час контакту, с	Об'єм проби, відібраної для аналізу, мл	Об'єм 0,01М розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , який пішов на титрування проби, мл	$[\text{O}_3]_{\text{L}}^t \cdot 10^3$ , моль/м <sup>3</sup>	$[\text{O}_3]_{\text{L}}^t \cdot 10^3$ , моль/м <sup>3</sup> середнє	Rt
0,070	14	0,313	5,5	0,1490	0,0289
	5	0,125	6,0		
	6	0,250	10,0		
0,15	4	0,187	11,25	0,3177	0,0621
	3	0,187	15,0		
	3	0,250	19,5		
0,23	2	0,187	22,5	0,4690	0,092
	2	0,187	22,5		
	2	0,187	22,5		

### 3.6 Інтенсифікація процесів розчинення і розкладання озону в рідкій фазі

#### 3.6.1 Вплив дреселювання і рН

Насичення ОПС рідкої фази шляхом розпилення в стовпі рідини і розчинення озону при дифузії його з пухирців повітря – процес тривалий. Він підходить для озонлізу органічних сполук у воді, для насичення озonom водних розчинів при порівняно малій витраті рідкої фази на абсорбцію. Однак для багатотоннажних систем ГОМ очищення від NO потрібна інтенсифікація процесу розчинення окиснювача. Це можливо тільки шляхом розпилення рідкої фази ОПС під тиском з використанням газо- і гідродинаміки апаратів розпилюючого типу (АРТ) та труб Вентурі (ТВ).

Для обґрунтування раціональних умов практичного використання цього процесу нами проведено дослідження впливу часу контакту фаз на величину Rt у паро-озоно-повітряному струмені.

У цих експериментах ОВС під різним тиском виконувала функції інжектора розчинів з різним рН. У струмінь рідини, що розпошується, уводився пробовідбірник, що розміщався на різній відстані від вихідної точки туманоутворення. Відібрана й відсепарована протягом 0,5 с озонована вода піддавалася миттєвій консервації 0,1 М розчином КJ з добавками фосфатного буферного розчину. Виділений йод відтитровувався за звичайною методикою. Результати експерименту (рисунок 3.20) показали, що інтенсифікація насичення є великою, повний розподіл озону в туманоподібній системі досягається за 2,2...2,5 с (залежить від тиску ОПС). Цей процес було використано надалі при проведенні досліджень на стендових і промислових установках.

У наведених даних немає жодних протиріч з експериментом по насиченню озonom водних розчинів у стовпі рідини. Дослідники неодноразово відзначали, що осцилюючі краплі можуть мати коефіцієнт масопередачі, який на порядок перевищує коефіцієнт масопередачі, що характеризує нестационарну молекулярну дифузію.

Зробимо наближене оцінювання і порівняння коефіцієнтів масовіддачі нестационарної молекулярної дифузії  $\beta_L$  з коефіцієнтом масовіддачі для осцилюючої краплі  $\beta_{LL}$ . Остання величина може бути визначена за Т. Шервудом [155]:

$$\beta_{LL} = \frac{0,000375 \cdot \omega'}{1 + \mu_1 \mu_g}, \quad (3.15)$$

де  $\omega'$  – швидкість переміщення краплі відносно газу, м/с (див. пункт 3.5.2);

$\mu_1$  і  $\mu_g$  – в'язкість рідини і газу відповідно.

$$\beta_{LL} = \frac{0,000375(4,40 - 0,14)}{1 + 0,018/1} = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ м/с.}$$

Причому з'ясується, що величина  $\beta_{LL}$  тим більша, чим вища лінійна швидкість газового потоку відносно лінійної швидкості рідкої фази.

Знайдемо коефіцієнт  $\beta_L$  з даних таблиць 3.11 і 3.14:

$$\frac{1}{1,52 \cdot 10^{-4}} = \frac{3,75 \cdot 3600^L}{2,05 \cdot 10^4} + \frac{1}{\beta_L}, \text{ звідки } \beta_L = 1,51 \cdot 10^{-4} \text{ м/с.}$$

Дійсно, значення  $\beta_{LL}$  приблизно в 10 разів вище  $\beta_L$ . Наближений розрахунок  $\beta_{LL}$  можна провести і за рівнянням, запропонованим Н. Плітом [153]:

$$\beta_{LL} = \frac{d}{6\tau} \ln \frac{C_p}{C_p - C}, \quad (3.16)$$

де  $C_p$  і  $C$  – рівноважні та поточні концентрації досліджуваного газу в рідині. Приймаючи  $d_{\text{сеп.}} = 0,82$  мм;  $C_p = [O_3]_L^*$ , тобто граничному насиченню рідкої фази озonom, одержимо для випадку граничного насичення рідкої фази озonom

$$\beta_{LL} = \frac{8,2 \cdot 10^{-4}}{6 \cdot 0,14} \ln \frac{0,516 \cdot 10^{-3}}{(0,516 - 0,469) \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ м/с.}$$

Таким чином, отримане на основі експериментальних даних значення  $\beta_{LL}$  вище значення  $\beta_L$  у 16 разів і вище за величину  $\beta_{LL}$ , отриману з наближеного оцінного рівняння (3.15), в 1,5 разу. Ці значення, отримані для системи озон-повітря-вода, практично цілком збігаються з даними інших систем. Низкою досліджень було встановлено, що абсорбція в період утворення і руйнування краплі відбувається на понад 50 % її повного завершення. Звідси можна зробити висновок про те, що перевищення  $\beta_{LL}$  над  $\beta_L$  пов'язане з інтенсифікацією процесу абсорбції озону в період дроселювання. Зроблена оцінка величин є надзвичайно важливою для створення ГОМ і процесів окиснювальної абсорбції, а також ГОМ придушення утворення токсичних компонентів при горінні. На основі даних про  $\beta_{LL}$ , отриманих у лабораторному, а потім і в напівпромисловому експериментах з гетерофазного поглинання  $NO_x$ , зроблено вибір і масштабування основних реакційних апаратів гетерофазної озонної системи очищення газових потоків. Надалі для оцінювання  $\beta_{LL}$  упродовж перших 0,2 с при Re рідкої фази понад 100 у роботі використовували формулу (3.16).

На рисунках 3.23–3.24 зображено динамічні характеристики зміни концентрації озону в струмені рідини й озono-повітряної суміші. При подачі в останню 0,1 М розчину NaOH з метою підвищення рН розчину при розпиленні спостерігається коректування Rt. Отримані дані показують, що найбільш оптимальним інтервалом рН, який доцільно використовувати на практиці, є рН від 9 до 10. Докладніше цей інтервал необхідно визначати для конкретного промислового газового потоку. Водночас вірогідність підвищення концентрації радикалів  $HO^*$  й  $HO_2^*$  шляхом зміни рН розчину з одночасним дроселюванням озонованої рідкої фази перевірено в наступних експериментах. Як реакційні газові суміші обрано гази, що містять оксид азоту (II), етиленові вуглеводні, оксид сірки (IV).

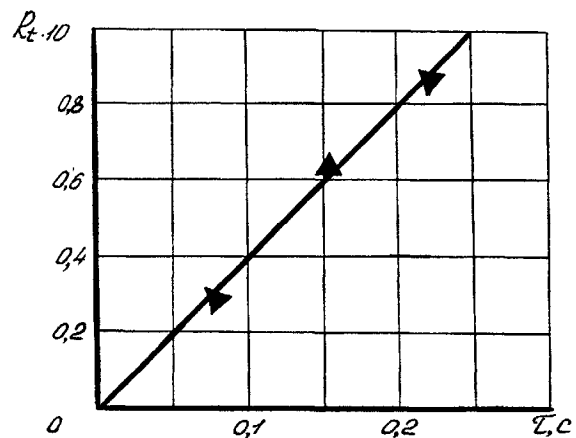
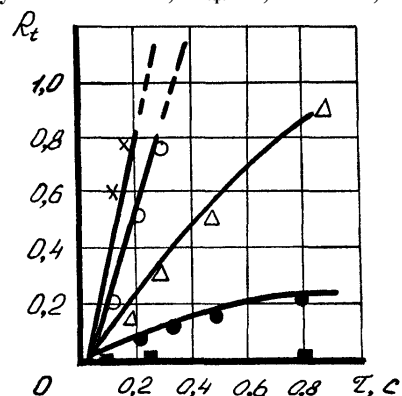


Рисунок 3.23 – Зміна коефіцієнта розподілу озону від часу в паро-озоно-повітряному струмені:  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P_{ж.ф.} = 2,4 \cdot 10^5\text{ Па}$ ;  $P_{опс} = 0,98 \cdot 10^5\text{ Па}$



1 – рН = 6,6; 2 – рН = 9,1; 3 – рН = 10,0; 4 – рН = 10,2; 5 – рН = 11,1  
Рисунок 3.24 – Зміна коефіцієнта розподілу озону від часу контакту фаз у паро-озоно-повітряному струмені при зміні рН рідини (коректування рН робилося 0,1 М розчином NaOH)

### 3.6.2 Визначення газо- і гідродинаміки процесу абсорбції в апараті розпилюючого типу

Швидкість руху крапель визначалася методом тіньової мікрофотографії [369]. Суть методу полягала в тому, що крапля, яка вилітає з конфузора, експонувалася двічі на той самий негатив через точно визначений проміжок часу. Після прояву мікрофотографії за допомогою масштабної сітки визначався зсув краплі.

Швидкість польоту краплі в певній точці та при певній витраті газової фази визначалася шляхом розподілу відстані зсуву на проміжок часу між експозиціями.

Дані для мінімальної витрати газової фази при одержанні стійкого розпилення занесені в таблицю 3.20.

Таблиця 3.20 – Результати визначення середньої швидкості польоту крапель в АРТ

№ з/п	Відстань від конфузора, м	Зміщення краплі, $10^3$ , м	Проміжок часу, $10^6$ , с	Швидкість краплі, $\omega$ , м/с
1.	0,12	1,394	210	6,6381
2.	0,2	1,348	210	6,4190
3.	0,28	1,277	210	6,0809
				6,3793

Таким чином було зроблено розрахунки для всієї межі витрати рідких фаз і ці дані занесено у відповідні таблиці.

Для визначення об'ємно-поверхневого діаметра краплі факел розпилення направлявся на поверхню, складену із суміші парафінової і трансформаторної олій, поміщених у чашку Петрі. Поверхня моментально експонувалася і негайно фотографувалася за допомогою реєструючої фотокамери РФК-5. Далі на фотографіях визначалися лінійні розміри плям, що відносили до розміру краплі, і розраховувався об'ємно-поверхневий діаметр крапель  $\alpha$ , а за ним – поверхня  $1\text{ м}^3$  рідини, яка диспергується. Дані про діаметр крапель для досліджуваних витрат газової фази занесено в таблицю 3.21.

Таблиця 3.21 – Результати вимірювання діаметрів крапель в апараті АРТ

№ з/п	Діаметр краплі на фотограф., мм	Діаметр краплі, $d_1$ , $10^3$ , мм	Кількість крапель $n_1$ , шт.	$d^2 n \cdot 10^6$	$d^3 n \cdot 10^9$
1.	0,5	0,091	6	0,0497	0,0045
2.	1,0	0,148	12	0,2628	0,0389
3.	1,5	0,189	19	0,6787	0,1283
4.	2,0	0,299	49	4,3806	1,3098
5.	2,5	0,366	11	1,4735	0,5393
6.	3,0	0,426	10	1,8115	0,7731
7.	3,5	0,518	8	2,1466	1,1119
Сума			115	10,8034	3,9058

Збільшення витрати газової фази приводить до незначного зростання  $F_k$ , зниження витрати газової фази приводить до різкого падіння питомої поверхні.

$$d = \frac{\sum d_1^3 \cdot n_1}{\sum d_1^2 \cdot n_1} = \frac{3,9058 \cdot 10^{-9}}{10,8034 \cdot 10^{-6}} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ м.}$$

$$F_k = \frac{6}{3,6 \cdot 10^{-4}} = 16,6 \cdot 10^3 \text{ м}^2 / \text{м}^3.$$

Параметри АРТ по газовій фазі розраховували, виходячи з усередненої витрати – 120 дм<sup>3</sup>/год.

1. При діаметрі конфузора 1,1 мм маємо:

$$d_0 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}; S_0 = 9,52 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2, \text{ тоді}$$

$$\omega = \frac{120 \cdot 10^{-3}}{3600 \cdot 9,52 \cdot 10^{-7}} = 33,3 \approx 35 \text{ м/с.}$$

2. Для сепараційної частини маємо:

$$D'_0 = 6,6 \text{ см}; S'_0 = 34,19 \text{ см}^2;$$

$$\omega' = \frac{120 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4}{3600 \cdot 34,19} = 0,97 \text{ см/с;}$$

$$\omega' = 0,97 \cdot 10^2 \text{ м/с} \approx 0,01 \text{ м/с.}$$

3. Розрахуємо час перебування газу в конфузурі: витрата газу дорівнює

$$\frac{120}{3600} \cdot 1000 \text{ см}^3 / \text{с}; d_0 = 0,11 \text{ см}; S_0 = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2; V_0 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3,$$

тоді час перебування газу в конфузурі дорівнює

$$\tau_0 = \frac{1,9 \cdot 10^{-3} \cdot 3600}{120 \cdot 1000} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ с.}$$

4. Час перебування в сепараційній частині:

$$\text{витрата газу} - \frac{120 \cdot 1000}{3600} \text{ і } \frac{60 \cdot 1000}{3600}, \text{ см}^3/\text{с};$$

$$D'_0 = 6,6 \text{ см}; H'_0 = 30,8 \text{ см}; S'_0 = 34,19 \text{ см}^2, \text{ тоді } V_0 = 34,19 \cdot 30,8 = 1053 \text{ см}^3;$$

$$\tau'_{0\text{max}} = \frac{1053 \cdot 3600}{60 \cdot 1000} = 63,18 \text{ с}; \tau''_{0\text{max}} = \frac{1053 \cdot 3600}{120 \cdot 1000} = 31,59 \text{ с.}$$

Параметри АРТ по рідкій фазі розрахуємо на усереднену витрату (0,05–0,1 дм<sup>3</sup>/хв).

5. Час контакту в конфузурі:

$$d_0 = 0,11; S_0 = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2; V_0 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3, \text{ тоді}$$

$$\tau_{0\text{min}} = \frac{1,9 \cdot 10^{-3} \cdot 60}{100} = 1,14 \cdot 10^{-3} \approx 0,001 \text{ с}; \tau_{0\text{min}} = \frac{1,9 \cdot 10^{-3} \cdot 60}{50} = 2,28 \cdot 10^{-3} \approx 0,002 \text{ с.}$$

6. Час контакту в сепараційному обсязі:

$$H'_0 = 30,8 \text{ см} = 0,308 \text{ м}; \omega_0 = 6,38 \text{ м/с, тоді}$$

$$\tau_{\text{ср}}^0 = \frac{0,308}{6,38} = 4,82 \cdot 10^{-2} \text{ с} = 0,0482 \text{ с;}$$

$\sum \tau_0 = 0,002 + 0,048 = 0,05 \text{ с,}$  що відповідає часу польоту краплі в АРТ.

Ці дані було використано для розрахунку абсорбційних апаратів розпилюючого типу для лабораторних і промислових установок.

### Висновки до розділу 3

1. У цьому розділі наведено дані про розчинність озону в різних розчинниках: воді; водних розчинах, які містять солі, азотну кислоту; органічному (індиферентному в хімічному відношенні до озону) розчиннику, як чистому, так і насиченому по воді і водних розчинах азотної кислоти, а також дані про хімічну деструкцію і десорбцію окиснювача.

2. Визначено граничні значення коефіцієнтів розподілу по озону залежно від різних рН. При зміні рН від 1 до 8,1  $R_t$  знижує своє значення відповідно з 0,449 до 0,195.

3. Визначено вплив розчинених солей на  $R_t$  озону. Катіони кальцію, магнію підвищують  $R_t$ ; катіони калію, натрію, амонію знижують коефіцієнт розподілу озону.

4. Визначено залежності  $R_t$  по озону від температури (у межах від -10,0 °С до +30 °С) для тетрахлорметану; тетрахлорметану, насиченого водою і розчинами азотної кислоти різних концентрацій; азотнокислих розчинів. Встановлено, що зі зростанням вмісту води в будь-яких розчинах  $R_t$  падає.

5. На підставі експериментальних даних про зміну розчинності озону залежно від концентрації і температури визначено значення диференціальних теплот розчинення в чистому тетрахлорметані (18,64 кДж/моль) і системі  $\text{CCl}_4\text{-HNO}_3$  (14,46 кДж/моль).

6. На основі досліджень динамічного насичення розчинів ОПС визначено коефіцієнти масопередачі для 10 % мас. розчину  $\text{HNO}_3$  ( $K_g = 0,192 \text{ кмоль/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па}$ ) і  $\text{GC14}$  ( $K_g = 0,092 \text{ кмоль/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па}$ ) у газовій фазі. Для цих же розчинів визначено значення коефіцієнта масопередачі в рідкій фазі:  $K_{L(\text{HNO}_3)}^a = 24,6 \text{ ч}^{-1}$ ;  $K_{L(\text{CCl}_4)}^a = 43,8 \text{ ч}^{-1}$ .

Дані про статистику і динаміку необхідні для розрахунків абсорбційних процесів очищення газів.

7. Для температури 20 °C і різних розчинів вивчено кінетику хемодеструкції озону. Встановлено, що при переході від неполярного до полярного розчинника, від високих концентрацій азотної кислоти до низьких, від кислих розчинів до лужних – швидкість розкладання озону зростає. У зв'язку з тим, що має місце накладення принаймні трьох механізмів хемодеструкції озону, доведено можливість кількісного оцінювання швидкості деструкції за величиною напіврозпаду окиснювача в рідких середовищах.

8. На підставі сучасних наукових уявлень про структуру молекули озону як бірадикала було запропоновано концепцію нового механізму хемодеструкції озону, що спрощує утворення іон-радикалів  $O_2^{\cdot-}$  і  $O_3^{\cdot-}$ , а також радикалів  $HO^{\cdot}$  і  $HO_2^{\cdot}$  у водних розчинах.

9. Для абсорбційних динамічних систем очищення газів визначено значення  $Rt$ , залежність  $Rt$  від часу і тиску озонопароповітряного потоку, а також параметри рідкої фази розпорювального апарата розпилюючого типу для моделювання лабораторних і промислових установок гетерофазних озонних систем очищення газів.

## РОЗДІЛ 4

### ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЯ ГЕТЕРОФАЗНОГО ОЗОННОГО МЕТОДУ ОЧИЩЕННЯ КОКСОВОГО ГАЗУ ВІД $NO$

Як впливає з розділу 3, гетерофазний озонний метод очищення (ГОМ) газових потоків ґрунтується на наступній принциповій методиці: на першій стадії шляхом тривалого барботажу ОПС через охолоджений розчинник підготовлявся насичений озonom розчин, який потім надходив на другу стадію – стадію очищення газового потоку. Озоновані розчини поглинали оксиди азоту та перетворювали  $NO_x$  на азотну кислоту. Для таких процесів мольне співвідношення  $O_3$  до  $NO$  становило 1:1 і більше [79, 305]. Для досягнення максимально можливої концентрації озону в рідкій фазі пропонувалося: використовувати різні спеціальні органічні розчинники ( $CCl_4$ ,  $HNO_3$ - $CCl_4$ ) з високими значеннями коефіцієнта розподілу озону ( $Rt > 2$ ); проводити охолодження розчинів і ОПС перед насиченням; використовувати в промислових озонаторах режими розряду, що давали підвищені концентрації озону. Такий підхід, у принципі, виявився прийнятним для малопотужних газових потоків, напр

Ставиться задача вилучити оксиди азоту з газових потоків підвищеної потужності, як, наприклад, коксовий газ, гази вагранки чи димові гази котлоагрегатів, а також запропонувати оптимальні апарати, технологічні схеми очищення газів і регенерації відпрацьованих розчинів.

Для цього необхідно розглянути нові підходи до формування озонвмісної рідкої фази через те, що час на насичення розчину озonom різко знижується; визначити оптимальні умови доставки озонвмісної фази до зони реакції; знайти газо- і гідродинамічні параметри процесу змішування фаз; вивчити вплив температури, рН, тиску озono-радикального пароповітряного потоку (ОРПП) і різного роду інших параметрів на ступінь вилучення  $NO_x$ . У зв'язку з тим, що газові потоки містять інші реакційні сполуки, потрібно визначити їхній вплив на основний процес.

## 4.1 Озонний метод очищення коксового газу від оксиду азоту (II)

### 4.1.1 Стан проблем очищення коксового газу від NO

Однією із серйозних проблем коксохімічного виробництва є необхідність тонкого очищення коксового газу від NO. Наявні апарати розділення коксового газу методом глибокого охолодження досягають потужності від 32 000 м<sup>3</sup>/год і вище. Для забезпечення їхньої безупинної роботи протягом року вміст оксиду азоту в коксовому газі на вході в апарати не повинен перевищувати 0,025 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. При більш високих концентраціях NO «час пробігу» апаратури глибокого холоду знижується, що призводить до значних непродуктивних витрат.

Оксиди азоту (NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) у коксовому газі поступово окиснюються до NO<sub>2</sub>, активно реагують з органічними сполуками, у результаті чого утворюються нітросмоли. Особливо небезпечними вважаються «леткі» нітросмоли, що практично не затримуються в апаратах багатоступінчастого очищення коксового газу і надходять у блок глибокого холоду, де конденсуються на внутрішніх поверхнях теплообмінної апаратури. Нагромадження відкладень нітросмол може призвести до мимовільного вибуху [351].

Існує кілька джерел утворення NO у коксовому газі. Він може утворюватися при окиснюванні зв'язаного азоту, що міститься у вугіллі, чи синтезуватися з азоту і кисню повітря в газовій фазі при високій температурі в камері коксування [352]. Кисень з'являється в зоні коксування, головним чином, у результаті підсмоктування повітря в грубну камеру через нещільності кладки.

Бездимне завантаження шихти на коксових батареях, що фактично є одним із раціональних методів зниження викидів шкідливих сполук в атмосферу, призводить до різкого підвищення вмісту NO у коксовому газі, тому що при пароінжектуванні газів під час завантаження усередині камер створюється вакуум. Установлено, що кількість NO пропорційна кількості кисню в коксовому газі, концентрація NO коливається у відносно широких межах від 0,9 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> до 20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> [352–354].

З відомих варіантів рішення проблеми видалення оксиду азоту (II) з технологічного газу можна виділити три основні: раціональні розподіли газових потоків на коксовій батареї, використання методів очищення коксового газу окисненням у порожніх термоізолюваних ємностях та каталітичне відновлення.

Для раціонального розподілу газових потоків коксової батареї, з метою перешкодити зростанню вмісту NO, конструктивно оформлюється окреме відведення завантажувальних газів, що дає можливість виключити змішування цього потоку з товарним газом [355]. У цьому випадку газозбірники коксової сторони служать тільки для прийому завантажувальних газів, що після очищення направляються на стадію змішування з опалювальним потоком газу. Для підвищення ефекту бездимного завантаження передбачене включення парової інжекції на машинну сторону. Таким чином, щоб забезпечити необхідний вміст NO у газах (не більший 0,9 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>), доводиться строго регламентувати технологію газового господарства, що на практиці дуже важко.

Метод гідрування (відновлення) NO задовольняє цим вимогам, якщо застосовуються високоактивні каталізatori [357]. Однак паладій, платина, рутеній і родій, нанесені на оксид алюмінію чи кераміку, втрачають активність у середовищі багатьох дезактиваторів, які наявні у коксовому газі протягом кількох днів. Порівняно більш стійкими є неплатинові каталізatori [358], виготовлені з оксидів міді і хрому (з марганцем і барієм як промотуючими добавками) на носіях типу SiO<sub>2</sub> чи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також залізооксидний каталізатор типу  $\alpha$  – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на якому при температурі 1000 К і об'ємній швидкості газу 2000 год<sup>-1</sup> було досягнуто високий ступінь відновлення NO – 99 %. Однак швидка дезактивація контактної маси, необхідність додаткових непродуктивних витрат на розігрів потоку коксового газу до температури 900–1000 К (систему каталітичного очищення через наявність крапель кам'яновугільної смоли можна встановлювати тільки після холодильників-промивачів) є основними перешкодами при використанні в промисловості методів контактного відновлення NO<sub>x</sub>.

Процес газофазного окиснення NO киснем, що міститься в коксовому газі [352, 353, 359], ґрунтується на газофазному окисненні NO до NO<sub>2</sub> у порожніх термоізолюваних ємностях при температурі 380 К и тиску (18–19)·10<sup>5</sup> Па. У таких умовах успішно сполучаються процеси окиснення і нітрування органічних сполук. Синтезуються смолоподібні продукти, що осідають на стінках теплообмінної апаратури та видаляються шляхом промивань розчином лугу в період зупинки системи [352]. Процес лімітується вмістом кисню в газі. При об'ємній частці O<sub>2</sub> 0,6...0,8 % ступінь вилучення NO не перевищує 50 %. До недоліків схеми очищення відносять багатостадійність, складне апаратне оформлення, необхідність проведення процесу при підвищених температурах і тиску.

Тривалий час контактування вимагає великих об'ємів апаратів (див. Додаток Б).

У докладних оглядах сучасних способів очищення відхідних газів хімічних виробництв [3, 9, 18, 21, 356] не наводяться методи настільки тонкого очищення від NO. Дійсно, метод зниження вмісту NO має вирізнятися надвисокою вибірковістю й ефективністю.

Єдиним перспективним методом отримання оксиду азоту (II) є застосування високоефективних окиснювачів, зокрема озону. Вперше ідея його використання була висунута ще в 30-і роки минулого століття [360] і з того часу розглядалася неодноразово (див. розділ 1). Аргументи на користь методу озонування, наведені дослідниками, базувалися на результатах дослідження газофазної реакції озонування NO. Вплив сильного окиснювача в  $10^6$  разів прискорював реакцію синтезу NO<sub>2</sub>, а час контактування обмежувався десятими частками секунди. Інша цікава пропозиція – активація кисню, що міститься в потоці коксового газу, з допомогою ультрафіолетового опромінення [361]. Синтез озону в газовій фазі приводить до окиснення мікроконцентрацій NO; оксид азоту (IV) адсорбується кам'яновугільною смолою і взаємодіє з органічними сполуками. Продукти сорбції і нітрування конденсуються і відокремлюються від газової фази фільтрацією. Як генератор озону пропонувалося використовувати електрофільтр [362]. Коксовий газ, проходячи через стійкий кистьовий розряд, звільнявся від NO. Це також пов'язано із синтезом озону, генерованого в кистьовому розряді; фіксація NO<sub>2</sub> здійснюється також шляхом адсорбції кам'яновугільною смолою. Помічено пряму залежність ступеня очищення від зростання подаваної напруги: при 18 кВ – 27 %, 32 кВ – 81 %, 41 кВ – 93 %. Такі значення отримані для концентрацій NO, які не перевищують 2–3 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Відзначено істотний вплив вихідної концентрації NO у коксовому газі на ступінь очищення: зі збільшенням вмісту NO глибина очищення різко знижується. Синтезовані в газовій фазі нітропродукти намагалися уловлювати коронуючими й осаджувальними електродами [363].

Недоліки газофазного методу озонування стримують його застосування на практиці. Додавання кисню в потік коксового газу [39], який слугує сировиною для виробництва аміаку, украй небажане, тому що кисень і його сполуки є контактною отрутою для каталізатора синтезу NH<sub>3</sub>. Синтез озону в потоці коксового газу призведе до нітрування й окиснення етиленових вуглеводнів і ацетилену, до утворення «летких» нітросмол, озонідів і пероксидних сполук – речовин термодинамічно хитких, здатних до спонтанного

розкладання. Газові методи не запобігають нагромадженню таких продуктів, що призводить до їх конденсації в блоці глибокого холоду та може призвести до вибуху.

Озонування NO у газовій фазі сприяє очищенню коксового газу від нього, однак не вирішує основної проблеми – збільшення часу роботи агрегатів глибокого холоду. Пропонується метод гетерофазного озонування, що локалізує окиснювальні реакції і реакції нітрування в рідкій фазі.

Як окиснювальний і поглинальний агент було обрано розчин озону у воді [83, 364–367]. Вода є хімічно індиферентною стосовно окиснювачів, легко поглинає продукти реакції, відводить з газового потоку азотну кислоту, оксиди азоту, озоніди, пероксидні, нітро- та інші сполуки, що синтезуються, руйнуючи їх [170]. Відносно низьке Rt по озону не перешкоджає цьому, оскільки вміст NO в коксовому газі на два-три порядки нижчий, ніж вміст озону у воді. З технологічної точки зору, застосування води виправдане її низькою вартістю, легкістю регенерації, відносно малою летучістю та, найголовніше, можливістю утворювати з озоном кисневмісні радикали.

4.1.2 Вивчення процесу абсорбції NO озонованою водою в колоні насадкового типу

Одним із основних чинників, що дають можливість оптимізувати процес хемосорбції, є мольне співвідношення [O<sub>3</sub>]/[NO], необхідне для окиснення NO до NO<sub>2</sub>. Час контакту фаз у першому наближенні визначали з кінетичних параметрів реакцій озонлізу. Значення констант швидкості реакції, прийняті при розрахунку [170], наведено в таблиці 4.1. Початкові концентрації компонентів коксового газу прийнято на основі ГОСТу 8330-57 (об'ємна частка, %): водню – 57–61; ацетилену – 0,1–0,5; оксиду вуглецю (II) – 5–8; метану – 24–27; азоту – не більше 5; ненасичених вуглеводнів – 1,8–3,2; оксиду вуглецю (IV) – до 3; сірководню – 0,3–1,4; кисню – не більше 0,8; бензолу – 4,0 г/м<sup>3</sup>; нафталіну – 0,2 г/м<sup>3</sup>; оксиду азоту (II) – 0,8 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Результати аналізу складу виробничого газу не відрізнялися від стандартних величин.

Таблиця 4.1 – Результати експериментальних досліджень гетерофазного озонного методу очищення коксового газу від NO в насадковій колонці

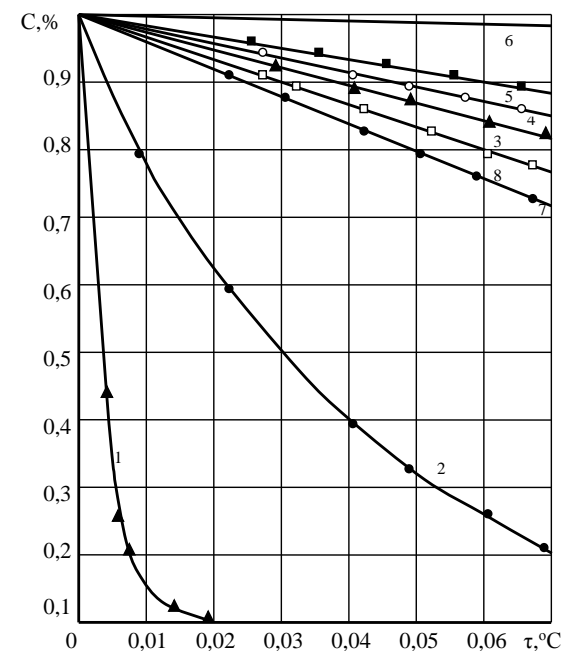
Концентрація озону в жидкій фазі $C \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>	рН	Щільність зрошення, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·год)	Температура води, °С	Вихідна концентрація NO, см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Концентрація на виході, см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>		Ступінь (%)	
					NO	NO <sub>2</sub>	окиснення	
							NO, α	NO, β
1,0	2,5	1,32	22	0,62	0,1720	0,1230	72,26	52,42
2,5	2,5	1,30	3	0,62	0,0998	0,1170	83,90	65,04
2,5	2,5	2,54	3	0,62	0,0297	0,0619	95,21	85,23
1,0	9,0	1,24	3	0,62	0,0942	0,1798	84,80	66,00
1,0	9,0	2,54	3	0,62	0,0248	0,1240	96,00	76,00
2,5	9,0	1,22	22	0,82	0,0720	0,1200	91,22	76,35
2,5	9,0	2,44	22	0,82	0,0196	0,0740	97,55	88,30
1,0	2,5	3,11	22	0,62	0,0246	0,2200	96,04	60,55

Як впливає з аналізу даних, до 96 % сполук, що входять до складу коксового газу, не беруть участі в процесі озонування. Практично індиферентні до озону оксиди вуглецю (II і IV), водень, азот. Мало впливають на озонування такі компоненти, як метан, ацетилен, сірковуглець, бензол, нафталін та інші. Взаємодіють з окиснювачем дієнові й етиленові вуглеводні.

Нехтуючи в першому наближенні дифузійними чинниками, визначимо теоретично значення часу контакту фаз як «часу життя» озону на основі саме кінетичної математичної моделі.

При визначенні «часу життя» озону – часу реакції його з NO в рідкій фазі – витрачаються наступні кількості окиснювача (на реакції з компонентами коксового газу у % від усього озону, наявного в рідкій фазі): на основну реакцію – 15,28; з етиленом – до 46; з іншими етиленовими і дієновими вуглеводнями – до 8,5; з ацетиленом – 2,4; з сірководнем та іншими сірчистими сполуками – до 28 (рисунки 4.1 та 4.2).

Необхідність 5–7-кратного надлишку озону підтверджують експериментальні дані про газофазне окиснення мікродомішки оксиду азоту (II), наведені в роботі [39].



1 – NO; 2 – H<sub>2</sub>S; 3 – ізо-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>; 4 – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; 5 – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; 6 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 7 – цис-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>; 8 – транс-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>  
Рисунок 4.1 – Математична модель кінетики озонування компонентів коксового газу. Відносна зміна вмісту компонентів у часі

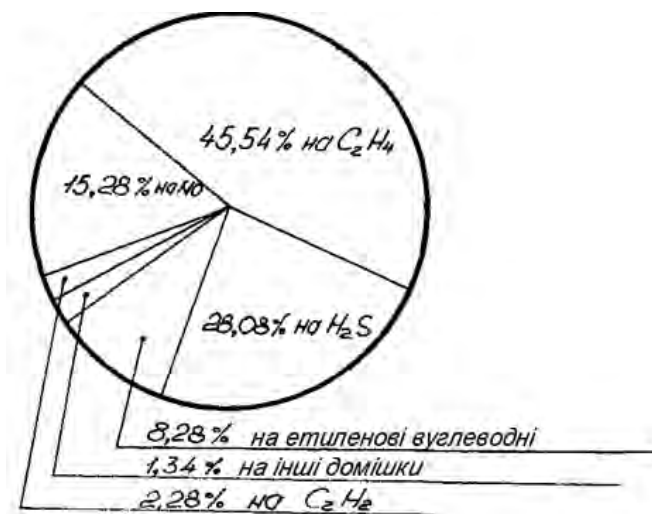


Рисунок 4.2 – Матеріальний баланс витрати озону (отриманий на основі кінетичної моделі) на взаємодію з компонентами коксового газу

Результати експериментів по окисненню й абсорбції оксиду азоту (II) подано в таблиці 4.1, а також зображено на рисунках 4.3–4.5. Математико-статистична обробка результатів дослідження (за планами повного факторного експерименту, ПФЕ) процесу хемосорбції NO озонованою водою в насадковій колоні дала змогу одержати такі регресійні рівняння:

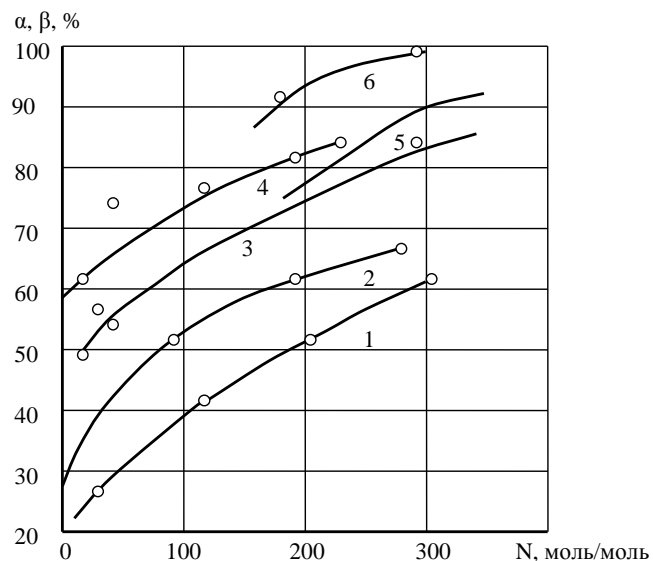
$$\alpha = 59,23 + 0,92 \cdot X_1 + 10,24 \cdot X_2 - 0,0355 \cdot X_3 + 3,13 \cdot X_4, \quad (4.1, \text{ а})$$

$$\beta = 25,856 + 1,8 \cdot X_1 + 10,48 \cdot X_2 - 0,183 \cdot X_3 + 9,99 X_4, \quad (4.1, \text{ б})$$

де  $\alpha$  – ступінь окиснення NO, %;  $\beta$  – ступінь абсорбції NO, %;  $X_1$  – рН розчину;  $X_2$  – щільність зрошення,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ;  $X_3$  – температура досліджу,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $X_4$  – вміст озону в рідкій фазі на вході в абсорбер,  $(\text{моль}/\text{дм}^3) \cdot 10^6$ .

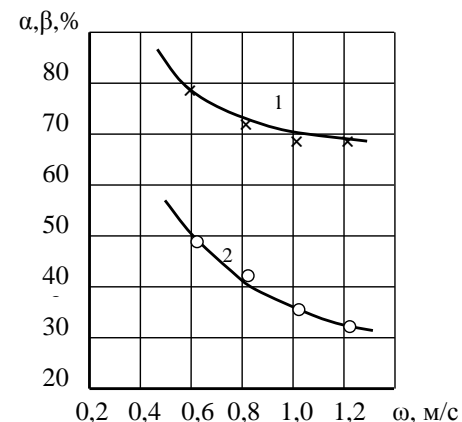
У вивчених межах зміни температури вплив третього фактора ( $X_3 = T$ ) є незначним. Однак тенденція до раціональності зниження температури зберігається як для першого, так і для другого рівнянь.

Більш помітний вплив на величину критеріїв  $\alpha$  і  $\beta$  робить значення рН розчину. Збільшення рН від 2,5 до 7,0 і 9,0 приводить до зростання ступеня окиснювання NO і поглинання продуктів реакції. Щоб переконатися в цьому, досить порівняти часткові рівняння регресії  $\alpha = f(N)$  і  $\beta = f(N)$  (для ступеня імовірності 0,95).

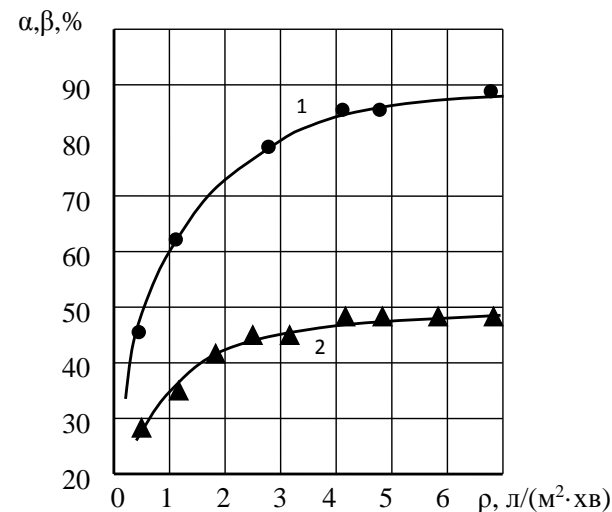


1, 3, 5 –  $\beta$  для початкової концентрації NO, що дорівнює відповідно 0,6; 0,8; 1,0  $\text{см}^3/\text{м}^3$ ;  
2, 4, 6 –  $\alpha$  для початкової концентрації NO, що дорівнює відповідно 0,6; 0,8; 1,0  $\text{см}^3/\text{м}^3$

**Рисунок 4.3 – Залежність ступеня окиснення ( $\alpha$ ) і ступеня вилучення ( $\beta$ ) від молярного співвідношення озону (р. ф.) і оксиду азоту (г. ф.) для насадкового абсорбера**



**Рисунок 4.4 – Залежність ступеня окиснення  $\alpha$  (1) і ступеня вилучення  $\beta$  (2) від лінійної швидкості газового потоку для насадкового абсорбера:  $C_{\text{NO}} = 0,8 \text{ см}^3/\text{м}^3$ ;  $N = [\text{O}_3]^{\circ} \text{г} : [\text{NO}]^{\circ} \text{Л} = 120 \text{ моль/моль}$**



**Рисунок 4.5 – Залежність ступеня окиснення  $\alpha$  (1) і ступеня вилучення  $\beta$  (2) від щільності зрошення ( $\rho$ ) в насадковому абсорбері, де  $\rho$  – щільність зрошення,  $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$**

Для розчину з рН = 2,5:

$$\alpha = \frac{N}{0,01645 + 0,011925N} + 0,14091, \quad (4.2)$$

$$\beta = \frac{N}{0,05944 + 0,01925N} + 4,33555. \quad (4.3)$$

Для розчину з рН = 9,0:

$$\alpha = \frac{N}{0,16706 + 0,00371N} + 9,09092, \quad (4.4)$$

$$\beta = \frac{N}{0,16182 + 0,00578N} + 5,95716. \quad (4.5)$$

де N – молярне співвідношення озону (р. ф.) і оксиду азоту (г. ф.).

Аналіз залежностей (4.3) – (4.5), а також графічних виражень цих функцій (рисунок 4.4) дає можливість стверджувати, що збільшення молярного співвідношення озону (р. ф.) і оксиду азоту (г. ф.) інтенсифікує окиснення і поглинання тільки при рН > 7; їхні граничні значення досягаються при молярному співвідношенні  $[O_3]/[NO] > 300$ . Було встановлено, що втрати озону за рахунок десорбції в умовах досліду є незначними.

Найбільший вплив на ступінь окиснення і поглинання робить змінна  $X_2$ . Щільність зрошення для  $\alpha$  і  $\beta$  має практично рівні значення коефіцієнтів рівнянь регресії. Це пояснюється тим, що рідка фаза служить не тільки джерелом озону, але й поглинаючим агентом реакції:

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{0,00633 + 0,01066 \cdot \varepsilon} + 0,92565, \quad (4.6)$$

$$\beta = \frac{\varepsilon}{0,02453 + 0,03034 \cdot \varepsilon} + 17,33889. \quad (4.7)$$

Щоб пересвідчитися в цьому, досить порівняти відповідні рівняння регресії  $\alpha = f(N)$  і  $\beta = f(N)$  (для ступеня ймовірності 0,95).

На основі рівнянь (4.6) і (4.7) побудовано графіки залежності  $\alpha$  і  $\beta$  від щільності зрошення (рисунок 4.5), на які нанесено експериментальні дані (отримані в однофакторних експериментах).

Спостерігається досить висока збіжність експериментальних і розрахункових значень  $\alpha$  і  $\beta$ . Однак гідродинамічний режим, що створюється в колоні насадкового типу, не дає можливості підвищити міру вилучення NO з газового потоку шляхом зростання щільності зрошення.

Цей висновок можна зробити і на основі залежностей  $\alpha = f(\omega)$  і  $\beta = f(\omega)$  (див. рисунки 4.4 та 4.5). Вплив лінійної швидкості на  $\alpha$  і  $\beta$  вивчався в моделях колон різного діаметра з підтримкою  $\rho = \text{const}$ .

Отримані дані апроксимували (зі ступенем ймовірності  $0,9 \pm 0,01$ ) наступними рівняннями:

$$\alpha = \frac{1}{0,01054 + 0,003510\omega} + 0,12193; \quad (4.8)$$

$$\beta = \frac{1}{0,01009 + 0,0164610\omega} + 0,18436. \quad (4.9)$$

Звертає на себе увагу кореляція залежностей  $\alpha$  і  $\beta$  від низки чинників процесу, що можна пояснити перебігом газозфазного окиснення NO за механізмом



з подальшою хемосорбцією NO<sub>2</sub> за реакцією



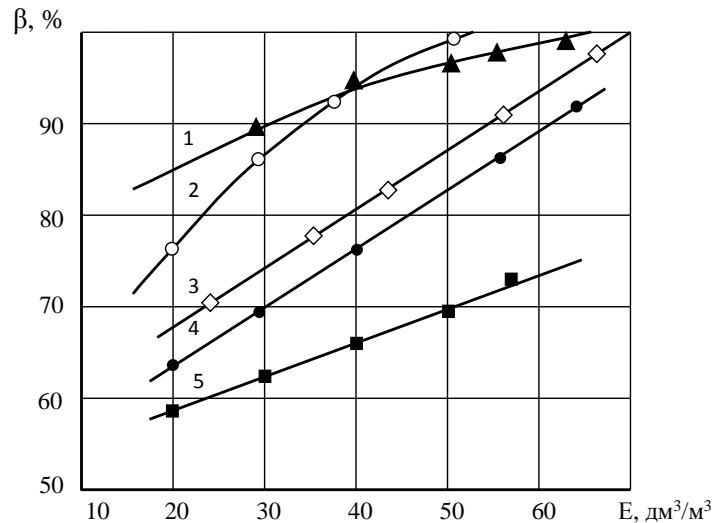
Процеси регенерації і подальшої десорбції NO можливі при розкладанні азотистої кислоти:



Підвищені понадстехіометричні витрати озону відзначено в дослідженнях, пов'язаних з побічними, конкуруючими реакціями O<sub>3</sub> з органічними сполуками, що містяться в газовому потоці.

Дослідження процесу абсорбції мікродомішки оксиду азоту (II) в насадковій колоні показало, що обробка потоку коксового газу озонованою водою впливає на зміну вмісту в ньому інших компонентів. Загальні втрати органічних сполук, як показує матеріальний баланс процесу (за аналізом рідкої фази), в 50...60 разів більші, ніж кількість поглиненого NO.

Знайдений розрахунковий час контакту фаз ( $\tau = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ) дає змогу вибрати тип абсорбера: апарат розпилюючого типу або труба Вентурі. Для поглинання NO з коксового газу було використано АРТ (таблиця Г.2, Додаток Г), який оптимізує змішування фаз і мінімізує втрати окиснювача. На рисунках 4.6 та 4.7 зображено експериментальні дані, які отримано на АРТ.

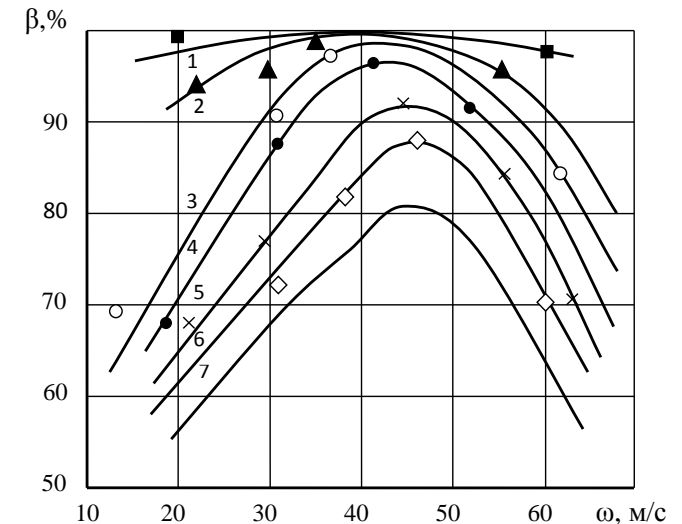


1 – 45; 2 – 40; 3 – 30; 4 – 60; 5 – 20;  
 $C_{\text{NO}}^0 = 1,5 \pm 0,5 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ ;  $t = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

**Рисунок 4.6 – Залежність ступеня очищення ( $\beta$ ) коксового газу (від NO) від питомої витрати озонованої води ( $\epsilon$ ) при різних лінійних швидкостях газу в дифузорі (м/с)**

Як впливає з рисунка 4.8, максимум вилучення  $\text{NO}_x$  озонованою водою спостерігається при лінійній швидкості газу 40–45 м/с. При зниженні лінійних швидкостей збільшується діаметр крапель і зменшується площа поверхні контакту фаз. При підвищенні лінійних швидкостей газу знижується час контакту і спостерігається проскок NO.

Хід залежності міри поглинання  $\beta$  від молярного співвідношення  $[\text{O}_3]/[\text{NO}]$  для різних концентрацій NO в газовому потоці (рисунок 4.8), а також рівність значень ступеня абсорбції і окиснення при експериментах з використанням АРТ свідчать про те, що реакціями (4.10)–(4.12) не можна пояснити механізм ГОМ абсорбції NO в тому випадку, коли використовуються водні розчини окиснювача.

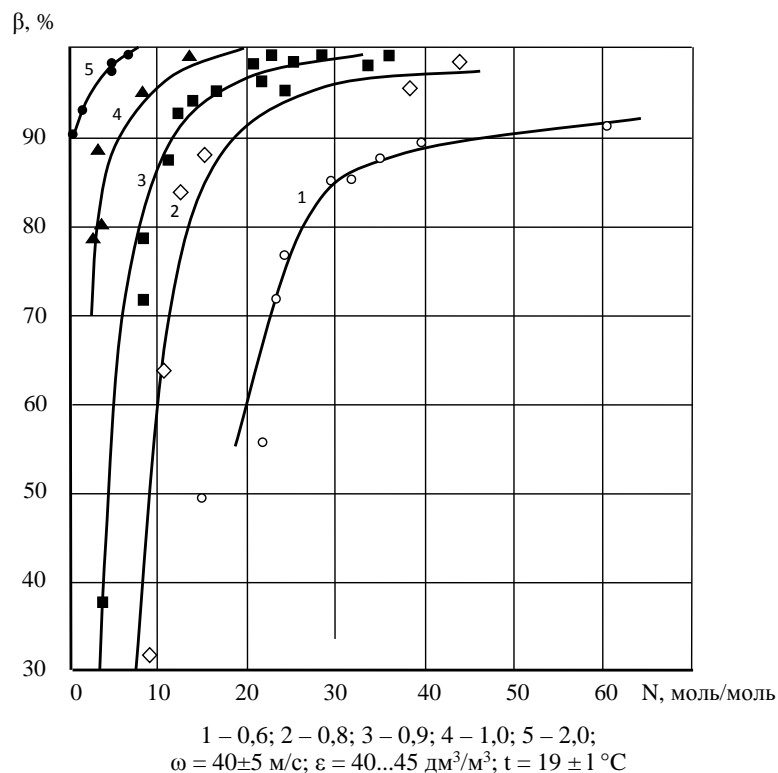


1 – 70; 2 – 65; 3 – 55; 4 – 50; 5 – 40; 6 – 30; 7 – 20;  
 $C_{\text{NO}}^0 = 1,45 \pm 0,5 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ ;  $t = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

**Рисунок 4.7 – Залежність ступеня очищення ( $\beta$ ) коксового газу (від NO) від лінійної швидкості газового потоку ( $\omega$ ) при постійній питомій витраті рідкої фази ( $\epsilon$ ,  $\text{dm}^3/\text{m}^3$ )**

Кислотоутворення закінчується за час, у 10 разів менший, ніж час окиснення NO за реакцією (4.10). Крім того, в рідкій фазі практично відсутній іон  $\text{NO}_2^-$ . Це вказує на те, що кислотоутворення через  $\text{NO}_2$  і  $\text{N}_2\text{O}_3$  не відбувається.

Механізм кислотоутворення при практично миттєвому контакті фаз пояснюється тільки радикально-іонним процесом хемосорбції озону в рідкій фазі. Як впливає з розділу 2, озонована вода містить декілька іонів і радикалів, які можуть вступати в реакцію з NO та іншими компонентами коксового газу. Перш ніж дати повне пояснення процесу ( $\text{HO}_2^\cdot + \text{NO}$ ), розглянемо вплив інших компонентів на процес вилучення NO з газового потоку.



**Рисунок 4.8 – Залежність ступеня очищення ( $\beta$ ) коксового газу (від NO) від молярного співвідношення озону і оксиду азоту (II) для різних значень початкових концентрацій в АРТ ( $C_{NO}^0$ ,  $см^3/м^3$ )**

#### 4.2 Вплив сірководню і етиленових вуглеводнів на процес вилучення NO з коксового газу

Як показано на рисунку 4.2, у балансі побічних реакцій озонулізу найбільш вагомим є внесок етилену, етиленових і сірководню. Розглянемо детальніше, як впливає наявність етиленових і сірководню в коксовому газі на зміну міри вилучення NO озонованою водою для оптимальних умов роботи апарату АРТ. Крім того, в процесі абсорбції неминуча конденсація цих сполук і продуктів реакції їх з озonom у рідкій фазі, тому доцільно визначити вплив продуктів окиснення на параметри стадії підготовки рідкої фази: зміна  $Rt$ , часу насичення.

Для вивчення впливу супутніх компонентів на абсорбцію NO як чинники впливу вибрано: вміст їх у газі і кількість циклів рецир-

куляції рідкої фази; як функцію – ступінь вилучення  $C_{nHm}$  і  $H_2S$ , для параметрів максимального значення  $\beta$  для NO.

Для досліджень вибрано такі величини параметрів роботи АРТ: питома витрата рідкої фази –  $25\text{--}30 \text{ дм}^3/м^3$  ( $C_{NO}^0 = 1\text{--}2 \text{ см}^3/м^3$ ), лінійна швидкість –  $40 \pm 5 \text{ м/с}$ , концентрація озону в початковій рідкій фазі –  $(1,5\text{--}2) \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ .

У зв'язку з тим, що в промисловому коксовому газі значення концентрацій  $H_2S$ ,  $C_{nHm}$  є непостійним, дослідження проведено на спеціальних модельних сумішах.

Модельні газові суміші, що містять  $C_{nHm}$  і  $H_2S$ , готувалися з хімічно чистих реактивів з подальшим багаторазовим розбавленням газових продуктів технічним азотом за відомими методиками. Від застосування водню довелося відмовитися через вимоги техніки безпеки. Аналіз етилену, сірководню й озону в газовій і рідкій фазах проводився відповідно до стандартних методик (див. Додаток А). Температура абсорбції –  $15\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; тиск – атмосферний; концентрація реагентів на вході в АРТ: сірководню –  $0,4\text{--}1,2 \text{ мг/дм}^3$ ; етилену –  $2,4\text{--}3,7 \text{ об.од. \%}$ ; концентрація озону в рідкій фазі –  $(1,5\text{--}2) \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ .

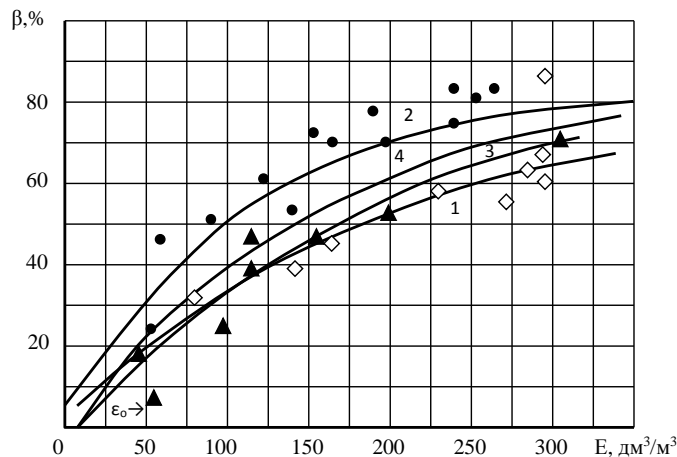
Дані експериментів з вилучення  $C_{nHm}$  і  $H_2S$  зображено на рисунках 4.9–4.20. Вони отримані з використанням водопровідної води, насиченої озonom, яка пройшла двоступеневе тренування ОПС. Необхідно відзначити, що заміна її в низці дослідів на озоновану дистильовану воду для абсорбційного процесу очищення газу практично не змінює ступеня окиснення і поглинання цих сполук. У межах заданих концентрацій  $H_2S$ ,  $C_{nHm}$  і  $O_3$  великий вплив на величину  $\beta_{H_2S}$  і  $\beta_{C_{nHm}}$  справляє молярне співвідношення озон : реагент. Час насичення води озonom становив 10 хв і зумовлений необхідністю підтримки постійного часу контакту фаз для початкової і регенованої води (після неодноразових промивок).

Аналіз графічної залежності  $\beta = f(\epsilon)$  (рисунок 4.14) показав, що оптимальні умови ( $\beta_{max}$ ) для оксиду азоту і для етилену та сірководню знаходяться в різних областях.

Ступінь вилучення етилену в АРТ при  $\epsilon = 50\text{--}60 \text{ дм}^3/м^3$  становить  $5\text{--}8 \text{ \%}$  від усього вмісту вуглеводню в газовому потоці; ступінь вилучення сірководню не перевищує  $20 \text{ \%}$ . Така ж ситуація і з залежністю  $\beta = f(\omega)$  (рисунок 4.16). Як впливає з рисунків 4.14 і 4.16, ступінь вилучення етиленових при лінійних швидкостях  $35\text{--}40 \text{ м/с}$  не перевищує  $5 \text{ \%}$ ; ступінь вилучення сірководню також падає до

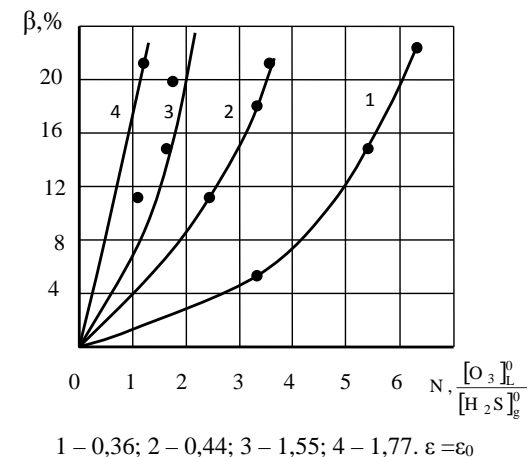
18–20 %, причому, як випливає з матеріального балансу по озону, до 12–16 %  $\text{H}_2\text{S}$  поглинається водою (без участі озону).

Вплив вмісту озону в рідкій фазі на  $\beta_{\text{C}_2\text{H}_4}$  і  $\beta_{\text{H}_2\text{S}}$  зображено на рисунках 4.10 і 4.11. Спостерігається підвищення ступеня вилучення етилену в усіх областях концентрацій для  $\beta = f(\varepsilon)$  на 10–12 % лише при 5-кратному надлишку озону. Кореляція впливу окиснювача в залежності  $\beta_{\text{NO}} = f(\omega)$  є незначною. Це пояснюється низькою розчинністю етилену, а також низькими значеннями молярного співвідношення озон : етилен.

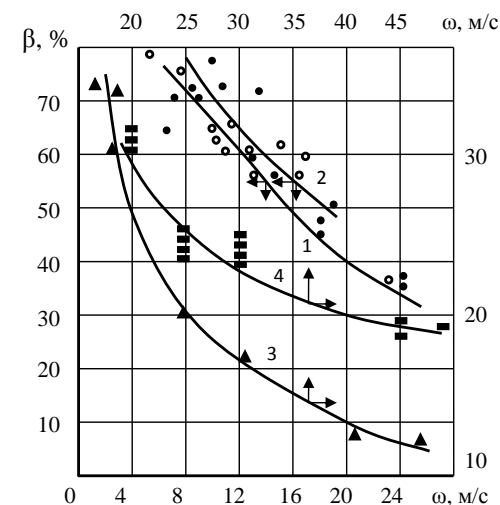


**Рисунок 4.9** – Залежність ступеня поглинання ( $\beta$ ) сірководню (1, 2) і етилену (3, 4) при абсорбції коксового газу дистильованою водою (1, 3) і озонованою водою (2, 4) від питомої витрати ( $\varepsilon$ ) рідкої фази в АРТ; 80 на графіку показує область оптимальних питомих витрат рідкої фази при очищенні коксового газу від  $\text{NO}$  в АРТ

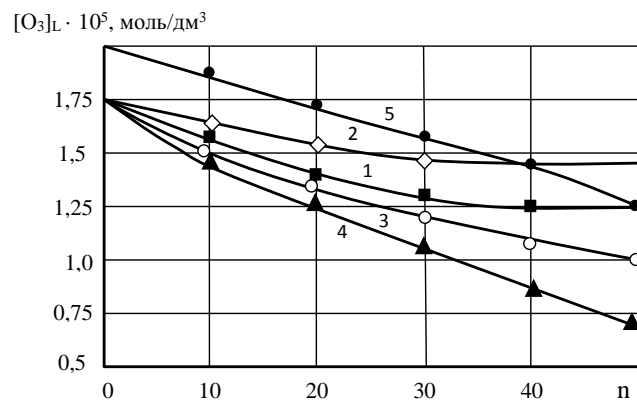
Співвідношення озон : сірководень, як випливає з рисунка 4.10, однозначно впливає на збільшення ступеня поглинання останнього. Причому, чим вищий початковий вміст сірководню, тим вищий приріст  $\Delta\beta$ .



**Рисунок 4.10** – Залежність збільшення ступеня поглинання ( $\Delta\beta$ ) сірководню від початкового молярного співвідношення озону (р. ф.) і сірководню (г. ф.) при абсорбції коксового газу в АРТ;  $\text{C}_{\text{H}28} > \text{мг/дм}^3$  (див. рисунок 4.14)  
1 – 0,36; 2 – 0,44; 3 – 1,55; 4 – 1,77.  $\varepsilon = \varepsilon_0$

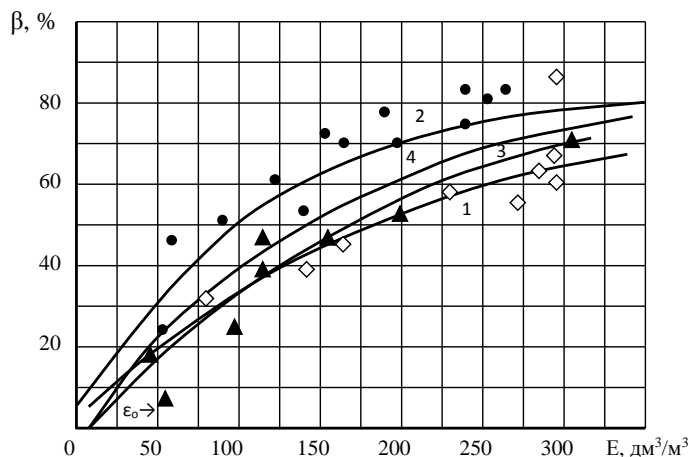


**Рисунок 4.11** – Залежність міри поглинання ( $\beta$ ) сірководню при абсорбції коксового газу дистильованою водою (1, 3) і озонованою водою (2, 4) від лінійної швидкості газу ( $\omega$ ) в конфузори АРТ;  $\varepsilon = 20\text{--}30 \text{ дм}^3/\text{м}^3$ ;  $\text{O}_3 : \text{H}_2\text{S} = 1 : 1$ ;  $\omega_0$  на графіку показує область оптимальної лінійної швидкості газової фази в конфузори АРТ при очищенні коксового газу від  $\text{NO}$  озонованою водою

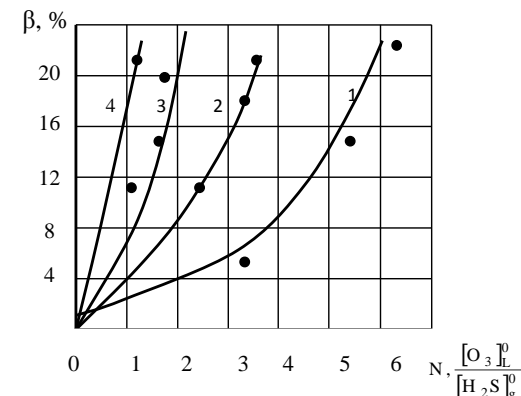


Концентрація компонентів у початкових газових сумішах (мг/дм<sup>3</sup>):  
 1 – C<sub>H<sub>2</sub>S</sub> = 3,5; 2 – C<sub>CS<sub>2</sub></sub> = 2,5; 3 – C<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 33,75; 4 – C<sub>NO</sub> = 2 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  
 5 – зміна міри вилучення NO з коксового газу залежно від кількості циклів  
 (час зберігання розчинів між циклами – 10...20 год)

**Рисунок 4.12 – Залежність зміни рівноважного вмісту озону в регенованій рідкій фазі від кількості циклів абсорбції**



**Рисунок 4.13 – Залежність міри поглинання (β) сірководню (1, 2) і етилену (3, 4) при абсорбції коксового газу дистильованою водою (1, 3) і озонованою водою (2, 4) від питомої витрати (ε) рідкої фази в АРТ; ε<sub>0</sub> на графіку показує область оптимальних питомих витрат рідкої фази при очищенні коксового газу від NO в АРТ**



C<sub>H<sub>2</sub>S</sub><sup>0</sup>, мг/дм<sup>3</sup>: 1 – 0,36; 2 – 0,44; 3 – 1,55; 4 – 1,77; ε = ε<sub>0</sub>

**Рисунок 4.14 – Залежність збільшення міри поглинання (Δβ) сірководню від початкового молярного співвідношення озону (р. ф.) і сірководню (г. ф.) при абсорбції коксового газу в АРТ (див. рисунок 4.9)**

Таким чином, для оптимальних газо- і гідродинамічних умов режиму роботи АРТ при вилученні NO вплив наявних H<sub>2</sub>S і C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> в газі є незначним.

Розглянемо другий чинник цього питання – вплив кратності рециркуляції на процеси підготовки рідкої фази і ступінь вилучення NO.

### 4.3 Вплив чинника рециркуляції і відпрацьованої води

В процесі очищення коксового газу ГОМ від оксиду азоту (II) в кубі АРТ може нагромаджуватися відпрацьований розчин, що містить продукти озонолізу відповідних компонентів, а також продукти, захоплені потоком води, – фізично розчинені компоненти коксового газу.

Окрім вирішення наукових задач, це дослідження необхідне для визначення оптимальних технологічних рішень:

- 1) раціонального використання озону, що відходить зі стадії насичення рідкої фази – стадії підготовки озонованої води;
- 2) можливого використання вод після очищення коксового газу на рециклі;
- 3) можливого використання потоку ОПС, що відходить зі стадії насичення, на стадії очищення стічних вод.

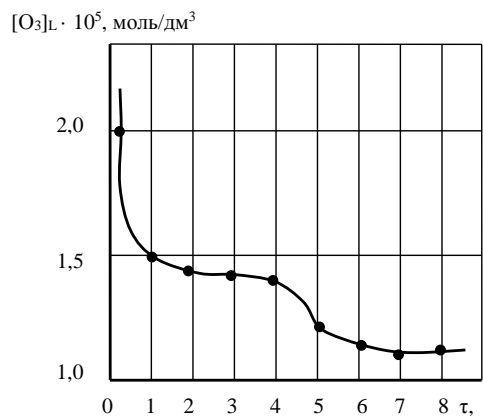
Як критерій рішення цих задач вибираємо значення граничної розчинності озону у відпрацьованих розчинах. Ця величина, як

встановлено в підрозділі 4.2, корелюється із мірою абсорбції оксиду азоту (II).

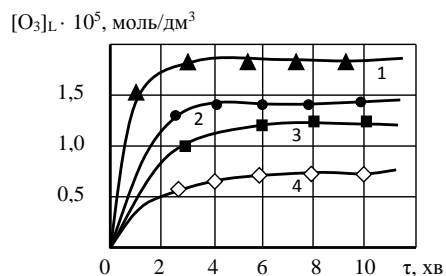
Параметри роботи АРТ відповідають даним досліджень у підрозділі 4.2 Концентрації етилену і сірководню в модельних сумішах відповідно дорівнювали: 2,4–3,7 об.од., % і 0,4–1,5 г/м<sup>3</sup>. Для досліджень використовувалася «тренована» озonom водопровідна і дистильована вода.

Пряме визначення етилену і продуктів його озонування, сірководню і продуктів його окиснення, а також продуктів озонування при відмиванні коксового газу видається складним у зв'язку з малими концентраціями сполук, що є у воді.

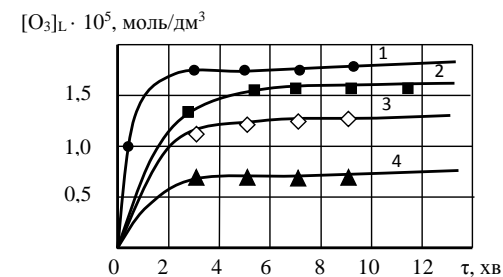
На рисунках 4.15–4.22 наведено експериментальні дані, які отримано на стендовій установці з АРТ з потоком коксового газу.



**Рисунок 4.15** – Залежність зміни рівноважної концентрації озону при насиченні ОПС рідкої фази від часу зберігання циркуляційного розчину після абсорбції коксового газу (n циклів дорівнює 10)

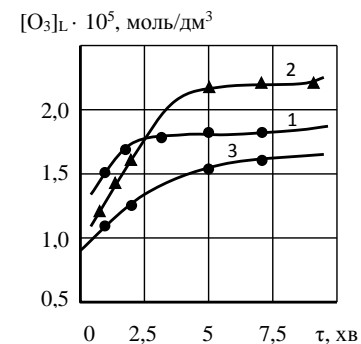


1 – 0; 2 – 0,95; 3 – 4,8; 4 – 15,4; час зберігання розчинів між циклами – 20 год  
**Рисунок 4.16** – Динаміка насичення озonom циркуляційного розчину при різних концентраціях H<sub>2</sub>S у газовому потоці, мг/дм<sup>3</sup>

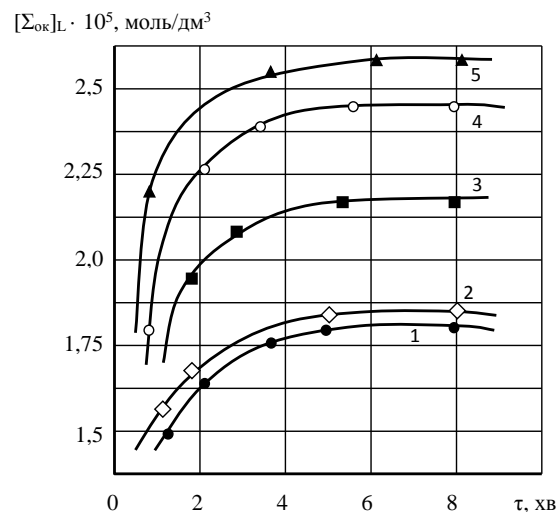


1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; час зберігання розчину між циклами – 20 год;  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 33,75 мг/дм<sup>3</sup>

**Рисунок 4.17** – Залежність динаміки насичення озonom циркуляційного розчину від кількості промивок газом, що містить етилен

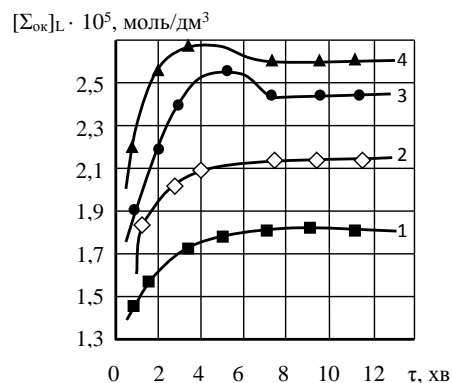


1 – дистильована вода; 2 – циркуляційний розчин з працюючого АРТ;  
3 – циркуляційний розчин після тривалого зберігання  
**Рисунок 4.18** – Динаміка насичення озonom циркуляційного розчину при різних умовах його зберігання



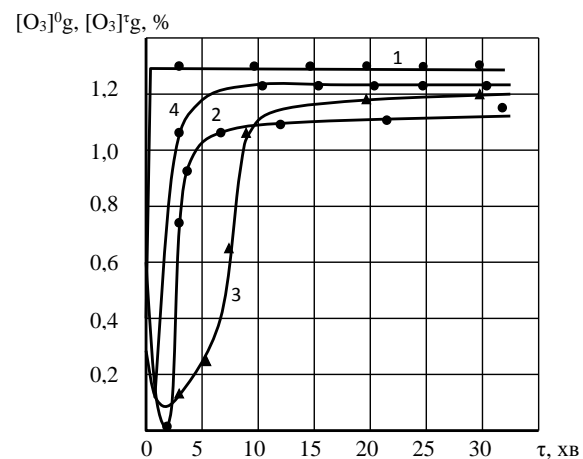
1 – дистильована вода; 2, 3, 4, 5 – час зберігання, хв:  
2 – 12,4; 3 – 6,4; 4 – 3,0; 5 – 0,3

**Рисунок 4.19** – Динаміка зміни концентрації озону при регенерації циркулюючого розчину на каталізаторі  $MnO_2$ :



1 – дистильована вода;  
2, 3, 4 – час зберігання, хв: 2 – 4,0; 3 – 1,9; 4 – 0,01

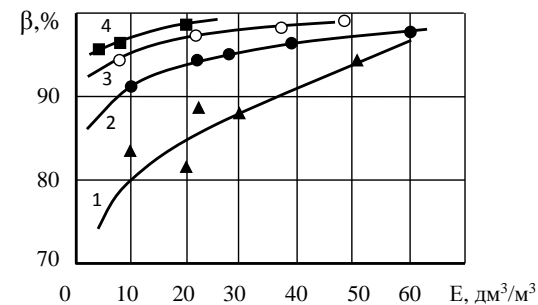
**Рисунок 4.20** – Динаміка зміни концентрації озону при регенерації циркулюючого розчину на каталізаторі  $Pd/Al_2O_3$ :



1 –  $C^{O_3} = 1,29$  об.од., %; 2, 3, 4 –  $C^τ_{O_3} = f(τ)$ :

2 – розчин після абсорбції етилену; 3 – розчин після абсорбції коксового газу і тривалого зберігання; 4 – розчин після абсорбції коксового газу, який направлений на регенерацію без зберігання

**Рисунок 4.21** – Залежність зміни концентрації озону в газовій фазі в процесі регенерації циркулюючого розчину в часі



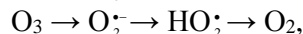
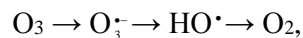
1 – початкова озонована вода;

2, 3, 4 – озонований регенований циркуляційний розчин після n кількості циклів:  
2 – 10; 3 – 60; 4 – 100; час зберігання розчинів між циклами – 0,1 хв

**Рисунок 4.22** – Залежність зміни ступеня очищення коксового газу (від  $NO$ ) озонованою водою і регенованими озонованими розчинами від питомої витрати рідкої фази і кількості циклів регенерації

#### 4.4 Обговорення результатів експериментів по вилученню оксиду азоту (II) в АРТ

Якщо озонований водний розчин розглядати як взяті в структуру молекул води молекули озону, що є постійним джерелом радикалів  $\text{HO}_2^{\cdot}$  і  $\text{HO}^{\cdot}$ :



то процес абсорбції  $\text{NO}$  можна уявити як процес кислотоутворення на поверхні летючої краплі за високошвидкісною радикальною реакцією  $\text{NO} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{HNO}_3$ .

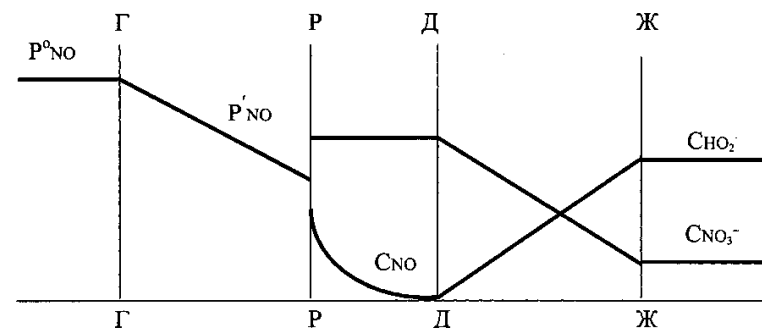
Цей процес як би призупиняє деструкцію озону і приводить до кислотоутворення в одну стадію, пригнічуючи стадії отримання  $\text{NO}_2$  за реакцією  $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ . Безперечно, що повністю перевести молекулу озону в радикали  $\text{HO}^{\cdot}$  і  $\text{HO}_2^{\cdot}$  неможливо, тому реакція  $\text{NO} + \text{O}_3$  буде конкурувати з реакцією  $\text{NO} + \text{HO}_2^{\cdot}$ , і головною задачею є вибір оптимальних умов, а саме: знаходження градієнта швидкості спаду рН для досягнення максимального виходу за реакціями  $\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{HO}_2^{\cdot}$ ;  $\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{OH}^-$ . Крім того, в коксовому газі наявні такі сполуки, як оксид вуглецю (II), парафінові, олефінові, сірководень. Тому можливі процеси гасіння радикалів при взаємодії з цими сполуками.

У таблиці 4.1 наведено значення констант швидкостей реакцій можливих реакційноздатних окиснювачів і компонентів. При початковій концентрації озону  $(2-5) \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, що впливає з аналізу результатів досліджень, проведених у смоговій камері, які описані в роботах Калверта, Мак-Квіга [184, 186], оцінні концентрації  $\text{HO}^{\cdot}$  становлять  $2 \cdot 10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>, радикалів  $\text{HO}_2^{\cdot}$  –  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Вміст реагуючих компонентів коксового газу відповідно до таблиці 4.2 прийемо рівним (у моль/м<sup>3</sup>): оксиду вуглецю (II) – 0,2678; парафінових – 10,84; олефінових – 1,3924; сірководню – 0,088; оксиду азоту (II) –  $5 \cdot 10^{-5}$ . Беручи до уваги коефіцієнти прискорення процесу абсорбції компонентів за рахунок реакцій кислотоутворення і озонлізу, зробимо розрахунок (рисунок 4.23) необхідної дози озону ( $\text{HO}_2^{\cdot}$ ) для повного поглинання  $\text{NO}$  та профіль концентрацій оксидів на межах розділу фаз.

Молярна перевитрата озону при зміні рН розчинів, що абсорбуються, від 7 до 9,5 з 5–7-кратної знизилася до 2–5-кратної. Причому, замість  $\text{NO}_2$  в рідкій фазі після абсорбції виходить цільовий нітратний продукт (у вигляді  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

Нами проведено порівняння розрахункових даних і результатів експериментів по повному вилученню  $\text{NO}$  з газового потоку (таблиця 4.2).

Збіг розрахункових і експериментальних величин у межах довірчого інтервалу підтверджує правильність вибраного механізму для ГОМ, а також достовірність застосовуваних при розрахунку значень концентрацій радикалів  $\text{HO}^{\cdot}$  і  $\text{HO}_2^{\cdot}$ .



pH = 9,8; t = 28 °C; P<sub>розп.</sub> = 0,2 МПа; Р-Р – межа розділу фаз; Г-Г – межа розділу газового потоку і газової плівки; Ж-Ж – межа розділу рідкої плівки і маси краплі рідини; Д-Д – межа повного перетворення  $\text{NO}$  на іони  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{NO}_3^-$

**Рисунок 4.23 – Розподіл концентрацій реагуючих компонентів у системі  $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_2-\text{NO}$  (при абсорбції  $\text{NO}$  озонованими водними краплями при струминному режимі рідкої фази)**

**Таблиця 4.2 – Порівняння результатів розрахунку та експериментальних даних за ГОМ**

Початкова концентрація оксиду азоту, см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Експериментальні величини надлишку озону, моль/моль	Розрахункові величини надлишку озону, моль/моль	Відсоток розходження, %
0,5	6,00	5,70	5,0
0,8	4,81	4,38	10,4
1,0	3,55	3,47	1,3
2,0	2,25	1,78	19,1
Середнє			8,95

Перевищення практичної перевитрати озону над теоретичною становить 8,95 %. Це пояснюється:

– дифузійними явищами в зоні реакції, оскільки практично неможливо рівномірно постачати радикали  $\text{HO}_2^\bullet$ , що синтезуються, і озон в усі точки розпилення рідкої фази;

– безповоротною втратою радикалів у зоні розпилення (за рахунок неврахованих явищ, наприклад: гасіння радикалів, розкладання озону в момент дроселювання; реакція з дієновими вуглеводнями і т. д.).

#### Висновок до розділу 4

Отримано підтвердження високого ступеня вибіркості та унікальності гетерофазного озono-радикального методу для екстремальних умов очищення коксового газу від оксиду азоту (II). Метод ГОМ дає змогу в промислових умовах знизити зміст  $\text{NO}$  з  $20 \text{ см}^3/\text{м}^3$  до  $0,025 \text{ см}^3/\text{м}^3$ .

## РОЗДІЛ 5

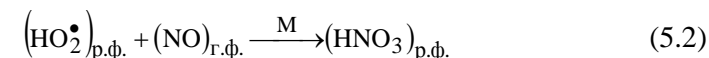
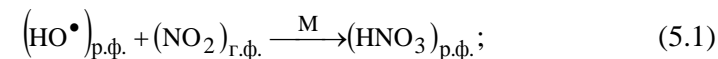
### ДЕНІТРИФІКАЦІЯ ВІДХІДНИХ ДИМОВИХ ГАЗІВ КОТЛОАГРЕГАТІВ

#### 5.1 Теоретичні основи та результати експериментів з гетерофазного озонного методу очищення газів

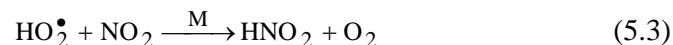
На теплоенергетичних установках різної одиничної потужності при спалюванні палива утворюється значний обсяг викидів (100–1500 тис.  $\text{м}^3/\text{год}$ ), а вміст оксидів азоту у викидних газах коливається в межах 200–1000  $\text{мг}/\text{м}^3$ . Оксиди азоту в топках парових котлів утворюються при спалюванні всіх видів палива. Причому на виході з димових труб оксид  $\text{NO}$  становить до 95 % від суми оксидів  $\text{NO}_x$ . Основними джерелами утворення оксидів азоту є молекулярний азот дуттєвого повітря й азотовмісні компоненти палива. У зв'язку з цим прийнято класифікувати оксиди азоту на повітряні і паливні. Повітряні, в свою чергу, можна розділити на термічні і так звані «швидкі». Термічні оксиди азоту інтенсивно утворюються при високих температурах (понад  $1540^\circ\text{C}$ ). «Швидкі» оксиди генеруються в зоні порівняно низьких температур з утворенням проміжних вуглецевих сполук  $\text{CN}$  і  $\text{HCN}$  з подальшим швидким їх окисненням до  $\text{NO}$ . Окиснення  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  відбувається в процесі дифузії продуктів згоряння палива в атмосфері. Зважаючи на низький ступінь окиснення, утруднено застосування традиційних методів очищення, таких як каталітичне відновлення, абсорбція лужними або аміачними розчинами. У зв'язку з цим проблема очищення димових газів енергетичних установок залишається актуальною.

5.1.1 Теоретичні основи гетерофазного озонного методу видалення оксиду азоту із димових газів

Гетерофазний озонний метод очищення газового потоку від оксиду азоту [93, 126, 130] базується на декількох реакціях синтезу радикалів  $\text{HO}^\bullet$  та  $\text{HO}_2^\bullet$  в об'ємі краплі, що летить, та гасіння цих радикалів за допомогою високошвидкісних актів кислотоутворення [63, 117]:



Константи швидкості реакцій є надзвичайно високими (відповідно  $8,1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{молек.})$  та  $9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{молек.})$ ), тому для наявних умов та концентрацій існування радикалу на поверхні краплі дорівнює  $10^{-2} - 10^{-4}$  с. Реакція синтезу азотистої кислоти ( $K_s = 6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{молек.})$ )



пригнічена у зв'язку з низьким ступенем окиснення оксиду азоту (до 5 %).

Реакції (5.1) та (5.2) є основними процесами кислотоутворення при мікроконцентраціях оксиду азоту ( $1 - 300 \text{ см}^3/\text{м}^3$ ). При концентраціях понад  $300 \text{ см}^3/\text{м}^3$  гетерофазний процес здійснюється із заздалегідь спеціально підготовленим озонованим розчином [63].

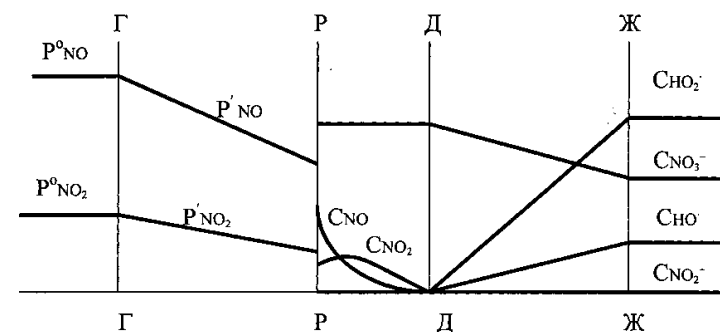
Було поставлено і вирішено задачу з технології очищення шляхом приготування озонованого розчину безпосередньо у потоці димових газів із використанням моделей струминних газопромивачів. Цю технологію було старанно досліджено та реалізовано при вирішенні проблеми очищення коксового газу.

Безсумнівною перевагою формування озono-радикального пароповітряного потоку безпосередньо перед зоною кислотоутворення є те, що цей процес технологічно вписується в конструктивні особливості озono-аміачного методу [52–54], який використовує як абсорбер коагулятор Вентурі. Він запобігає наявному в гетерофазному методі утворенню діоксиду азоту, який через свою низьку реакційну здатність (при концентраціях  $250 - 650 \text{ мг}/\text{м}^3$ ) не встигає абсорбуватися водою та відновлюється до азоту сульфит-бісульфитним розчином. Це призводить до зниження ступеня видалення  $\text{NO}_x$  (60–65 %), появи  $\text{NH}_2^-$  у розчині, безповоротної втрати зв'язаного азоту (як  $\text{NO}_x$ , так і  $\text{NH}_3$ ) та відсутності  $\text{NO}_3^-$  у відпрацьованих розчинах. Тільки цим можна пояснити низькі економічні та технологічні показники як способу Вальтера [55], так і озono-аміачного методу [52–54].

Досліджений метод очищення дає можливість уникнути цих утруднень, знизити мольне співвідношення  $[\text{O}_3] : [\text{NO}]$  в 1,2–1,5 разу, проте водночас необхідно вирішити низку технологічних задач.

Математичне модулювання процесу поглинання  $\text{NO}$  в струминному газопромивнику підтвердило, що це – типовий хемосорбційний процес, що проходить у дифузійній області і прискорюється високошвидкісними радикальними реакціями у граничній плівці рідини (рисунк 5.1).

Коефіцієнти прискорення абсорбції  $\gamma$  через перебіг хімічної реакції при низьких вихідних значеннях концентрацій  $\text{NO}$  ( $1 - 20 \text{ см}^3/\text{м}^3$ ) становлять від 3,064 до 3,745. Зміна водного розчину на азотно-кислий органічний розчинник ( $\text{CCl}_4$ ) приводить до зростання  $\gamma$  до 9 і більше. Залежності зміни коефіцієнта об'ємної швидкості  $K_v$  від висоти абсорбційної зони  $K_v = (631h + 0,02)\chi$ , де  $\chi$  змінюється в межах від -0,6 до -0,82, від питомої витрати рідкої фази і лінійної швидкості газу в конфузори  $K_v = 1945\varepsilon^{0,22} \cdot \omega^{0,28}$  підтверджують великий вплив дифузійних факторів.



Розподіл концентрацій реагуючих компонентів у системі  $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2-\text{HO}-\text{NO}-\text{NO}_2$  (при абсорбції  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$  озонованими водними краплями при струминному режимі рідкої фази):  $\text{pH} = 9,8$ ;  $t = 28^\circ \text{C}$ ;  $P_{\text{расп.}} = 0,2 \text{ МПа}$ ;  
 Р–Р – межа розділу фаз; Г–Г – межа розділу газового потоку і газової плівки;  
 Ж–Ж – межа розділу рідкої плівки і маси краплі рідини;  
 Д–Д – межа повного перетворення  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$  в іони  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{NO}_3^-$   
**Рисунок 5.1 – Концентраційний профіль хемосорбції  $\text{NO}$  озонованим водним розчином**

Таким чином, збільшення концентрації озону в рідкій фазі веде до пропорційного зростання швидкості абсорбції  $\text{NO}$ . Досягнуто повної локалізації продуктів озонлізу, кислотоутворення.

Отримані газо- і гідродинамічні характеристики процесу абсорбції  $\text{NO}$  концентрації  $100 - 800 \text{ см}^3/\text{м}^3$ , а також залежності ступеня абсорбції та  $K_v$  від лінійної швидкості, мольного співвідношення  $\text{O}_3 : \text{NO}$ , часу контакту фаз було використано під час розрахунку основного апарата технологічної схеми.

Дослідження, проведені на стендовій установці на модельних газових сумішах, показали, що застосування попередньо насичених рідких фаз шляхом барботажу є недоцільним. Насичення рідкої фази озonom запропоновано проводити за струменевою методикою при ін'єктуванні озono-повітряною сумішшю води з подальшим

дозуванням струменя в газовий потік, що знижує час насичення  $O_3$  більш ніж на два порядки. Водночас досягаються умови для одержання високих  $Rt$ . Після стадії розчинення озону в краплях струменя створюються умови (зростання рН) для синтезу радикалів. Гасіння радикалів здійснюється в процесах кислотоутворення. Через те, що процес кислотоутворення закінчується за  $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$  с, визначальною стадією всього процесу поглинання залишається підготовка озono-радикальної повітряно-крапельної суміші.

Дослідженнями на стендовій установці визначено граничні значення дефіциту озону й окиснювачів у зоні реакції. При постійній щільності зрошення і концентрації озону в воді проводили зміни витрат газового потоку та концентрації  $NO_x$ . Встановлено, що до значень  $40 - 60 \text{ см}^3/\text{м}^3$  ступінь абсорбції буде близьким до 100 %. У цьому випадку працює тільки радикальний механізм  $HO_2 + NO$ . Зростання концентрації  $NO$  до  $150 - 200 \text{ см}^3/\text{м}^3$  призводить до плавного падіння ступеня вилучення до 66–70 %. Виявляється конкуруючий вплив реакції озонування та кислотоутворення по маршруту:  $NO \rightarrow NO_2 \rightarrow N_2O_3 \rightarrow NO_3^- + NO_2^-$ . При концентраціях понад  $200 \text{ см}^3/\text{м}^3$  збільшення витрати газового потоку призводить до подальшого падіння ступеня абсорбції.

Корегування величини рН рідкої фази перед стадією абсорбції приводить до прискорення процесу хемодеструкції озону і зміни співвідношення  $NO_3^-$  і  $NO_2^-$  в рідкій фазі. Максимальне значення ступеня поглинання відповідає рН =  $9,8 \pm 0,5$ . Ця межа спостерігається і для максимального співвідношення іонів  $NO_3^-$  і  $NO_2^-$  у рідкій фазі (таблиця 5.1).

**Таблиця 5.1 – Залежність зміни параметрів відпрацьованого розчину і ступеня окиснення та абсорбції  $NO$  від величини рН струменя**

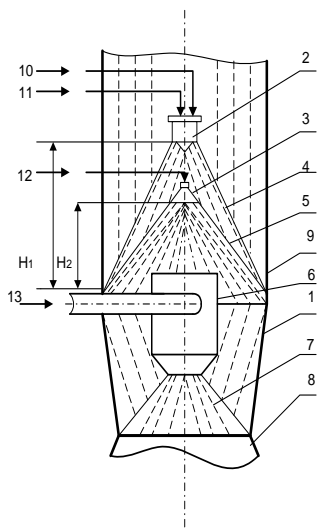
рН	1,30	3,52	8,10	9,00	9,80	10,50	11,80
$C_{NO_3^-} \cdot 10^5$ , г·моль/л	0,8	8,64	50	99	131	90,4	10
$C_{NO_2^-} \cdot 10^5$ , г·моль/л	0,70	2,00	1,78	1,01	1,92	0,665	2,13
Ступінь окиснення у рідкій фазі, %	53,33	81,20	96,71	99,00	98,49	99,27	94,75
Ступінь абсорбції у газовій фазі, %	20,2	20,4	40,2	48,9	58,4	51,3	37,8

Отже, з двох запропонованих каналів фіксації  $NO$  (у вигляді  $HNO_3$  і  $HNO_2$ ), представлених реакціями (5.1) і (5.2), канал (5.1) має явно виражений оптимум при рН = 9,8. Зона низьких рН знижує кінцеву концентрацію іона  $NO_3^-$  через брак радикалів  $HO_2$ .

Гетерофазний процес абсорбції  $NO$  в струминному газопромивнику, суміщеному з трубою Вентурі, зображено на рисунку 5.2.

Зона високих рН приводить до розкладання озону по каналах, тобто до радикала  $HO$  з утворенням іона  $NO_2^-$  за реакцією (5.2). Таку зміну ступеня абсорбції можна пояснити тільки зміною концентрації гідропероксидних радикалів і зростанням швидкості їхньої асиміляції в струмені газорідного потоку при рН > 10.

Для оптимізації процесу вилучення  $NO$  струминний метод одержання озонованих розчинів запропоновано сумістити з кислотоутворенням у трубці Вентурі. Для цього стадія формування озono-радикальної повітряно-крапельної суміші розташовується на необхідній відстані перед трубою Вентурі. Як нейтралізуючий розчин запропоновано використовувати сульфит-гідросульфитний лужний аміачний розчин, що дає можливість комплексного очищення димових газів від  $NO_x$  і  $SO_2$ . Для процесів зі струменем знайдено залежності об'ємного коефіцієнта швидкості абсорбції  $K_V$  від лінійної швидкості газу, щільності зрошення ( $K_V = 1645 \cdot \omega^{0,28} \cdot \varepsilon^{0,12}$ ), висоти факела, об'єму абсорбційної зони; знайдено значення коефіцієнтів прискорення  $\gamma$  абсорбції  $NO$ , яке змінюється від 4,14 до 4,69. Проведено вибір і розрахунок форсунок розпилення абсорбенту для різної продуктивності по рідкій і газовій фазах, розглянуто корозійні явища системи дозування і транспортування озонованих розчинів.



- 1 – конфузор труби Вентурі;
- 2 – пневматична форсунка;
- 3 – гідроакустична форсунка;
- 4 – струмінь озонованої рідини;
- 5 – факел корегування рН озонованого потоку;
- 6 – форсунка сульфїт-гідросульфїтного розчину;
- 7 – потік сульфїт-гідросульфїтного розчину;
- 8 – дифузор труби Вентурі;
- 9 – корпус СГ;
- 10 – підведення ОПС;
- 11 – підведення водного розчину;
- 12 – подача лужного розчину під високим тиском;
- 13 – підведення сульфїт-гідросульфїтного амїачного розчину

H<sub>1</sub> – зона інжектування ОПС водою; H<sub>2</sub> – зона корегування рН насиченої за озоном рідкої фази; 7, 8 – зона очищення від SO<sub>2</sub>

**Рисунок 5.2 – Гетерофазний процес абсорбції NO в струминному газопромивнику, суміщеному з трубою Вентурі**

Усі одержані результати увійшли в математичні моделі процесів окремими коефіцієнтами та константами.

При струменевій методиці підготовки ОРКП суміші запропоновано чітку послідовність процесів: розчинення озону у воді; хімічна термодеструкція озону до радикалів; гасіння радикалів оксидом азоту або радикалом кисню.

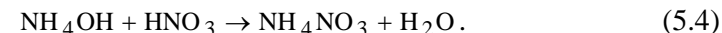
Прийнявши таку концепцію ГОМ, при якому синтез і гасіння радикалів здійснювались у водних розчинах озону, в експериментальному плані було поставлено завдання щодо вивчення можливості використання короткоіснуючих радикалів як у процесах хемосорбції, так і при пригніченні утворення токсичних сполук у процесах горіння. Априорі можна припускати, що концентрація радикалів мала, але для процесів, що нас цікавлять, вона сумірна з концентраціями тих реагентів, які потрібно зв'язати в окиснювальних реакціях. У зв'язку з тим, що в досліджуваних конденсованих і газових середовищах можуть знаходитися інші реакційні сполуки (олефінові та дієнові вуглеводні), можливий синтез алкоксидних та алкілпероксидних радикалів типу RO<sup>•</sup> і RO<sub>2</sub><sup>•</sup>. Поточна концентрація останніх набагато вища, ніж NO<sup>•</sup> та HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, тому їхній вплив на

досліджувані процеси має бути істотним, особливо для систем із рециклом.

Дослідженню ГОМ очищення, регенерації розчинів, а також створенню раціональних технологічних процесів денітрифікації присвячено наступні розділи.

У першій зоні під впливом тиску, який утворюється озono-повітряною сумішшю, досягають оптимальних умов для розподілу та розчину озону у потоці крапель води, які виходять із пневматичної форсунки. Достатньо висока турбулентність газорідного потоку дає змогу отримати рівномірний розподіл озону вже при тиску озono-повітряної суміші, який дорівнює  $0,25 \pm 0,05$  МПа. На цій стадії починається синтез радикалів NO<sup>•</sup> та HO<sub>2</sub><sup>•</sup>.

У другій зоні проводиться корегування рН насиченої по озону рідкої фази. Необхідну кількість розчину гідроксиду амонію доцільно вводити із використанням механічної суцільно-факельної форсунки під підвищеним тиском. Підтримування оптимального рН реакційного потоку супроводжується додатковим синтезом NO<sup>•</sup> та HO<sub>2</sub><sup>•</sup> і кислотоутворенням за реакціями (5.1) та (5.2). При надлишку NH<sub>4</sub>OH спостерігається процес нейтралізації азотної кислоти



У третій зоні контакту фаз проводиться нейтралізація HNO<sub>3</sub>, а також уловлювання діоксиду сірки. Третя зона працює як звичайний сульфїт-бісульфїтний амїачний цикл. Технологія сульфїт-бісульфїтного методу очищення є загальновідомою та відпрацьованою при очищенні відхідних газів сірчаноокислотного виробництва, а також димових газів від діоксиду сірки.

На рисунку 5.2 зображено схему комбінованого зрошування із триступеневою подачею робочих розчинів. Основний потік крапель утворювався за рахунок дроблення рідини у пневматичній форсунці 3 інжекційного типу, яка встановлювалася по осі потоку. Тиск у форсунці створювався озono-повітряною сумішшю та становив не більше  $2,0 \cdot 10^5$  Па. Як рідину, що зрошувалася і забиралася ежектором, використовували хімічно очищену воду. Канал потоку газу та зрошувальний факел рідини мали аксіальну симетрію. В цьому випадку досягався рівномірний розподіл газу всередині факела рідини, який складається із великої кількості струменів. Струмені, в свою чергу, роздрібнюються і являють собою низку монодисперсних крапель.

Середній об'ємно-поверхневий діаметр  $\delta_{23} = 0,311 \cdot 10^{-3}$  м. Швидкість газу у поперечному перетині всередині факела та в периферійній зоні між факелом та стінкою є постійною та направлена вздовж осі апарата. Вздовж осі апарата спостерігається постійне зростання швидкості газу за рахунок звуження у конфузори.

Використання спеціальної гідроакустичної форсунки для розпилення розчину луку дає можливість коректувати рН основного потоку та створювати необхідні умови для синтезу радикалів у кожній мілкій краплі рідини із мінімізацією витрат останньої. Розрахунки, що проводилися за літературними даними [56], показують, що при використанні тиску стиснутого повітря в межах 0,2–0,5 МПа початкова швидкість крапель розміром 150–206 мкм, які вилітають із форсунки, досягає 40–60 м за секунду. Водночас питомі витрати повітря становлять 0,16–0,66 кг/кг рідини.

Об'ємно-поверхневий діаметр крапель при максимальному тиску становить  $1,54 \pm 0,05 \cdot 10^{-4}$  м. Це відповідає середньоарифметичному діаметру  $\delta = 4 \cdot 10^{-4}$  м.

Зниження тиску повітря призводить до згасання розпилення рідини. Знижується кут розкриття, спостерігаються пульсація та зміна напрямку розпилення, величина щільності зрошення в осьовій частині факела зростає.

Додаткова й основна форсунки розташовуються співвісно. Відстань між форсунками повинна відповідати такому часу контакту озono-повітряної суміші та води, який дає можливість отримати оптимальну концентрацію озону у розпиленій рідкій фазі. Додатковий потік розчину аміаку, що розпиляють, не тільки регулює рН та підвищує вміст радикалів, але й підвищує дисперсність крапель основного потоку. Природно, що відстань від форсунки 2 до точки подачі основного потоку поглинального розчину відповідає часу контакту фаз, який необхідний для повного перетворення NO на HNO<sub>3</sub>.

У таблиці 5.1 наведено дані, які характеризують вплив рН зони розпилення на величину ступеня абсорбції та ступеня окиснення у рідкій фазі. Зміною об'ємних витрат димових газів можна довести величину ступеня абсорбції до значень 95–99 %. З метою визначення часу контакту фаз у таблицях 5.2, 5.3 та 5.5, 5.6 подано розрахунки необхідного часу взаємодії компонентів димових газів із основними реагентами, що їх окиснюють. Мінімізація зони зростання рН дає можливість проводити гасіння радикалів NO<sub>2</sub>• тільки за реакцією (5.2). За результатами математичної обробки експериментальних даних одержано емпіричні рівняння для визна-

чення кінетичних параметрів процесу абсорбції оксиду азоту у комбінованому апараті. Водночас значення об'ємного коефіцієнта швидкості абсорбції було визначено за рівнянням

$$\beta = 1 - \exp(K_v \cdot V_{a.z.} / Q), \quad (5.5)$$

де  $\beta$  – ступінь абсорбції;

$K_v$  – об'ємний коефіцієнт швидкості абсорбції,  $\tau^{-1}$ ;

$V_{a.z.}$  – об'єм абсорбційної зони, м<sup>3</sup>;

$Q$  – витрати газу, м<sup>3</sup>/г.

Залежність  $K_v$  від основних параметрів процесу – лінійної швидкості газу  $w_r$  (м/с), щільності зрошення  $L_o$  (м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с), висоти абсорбційної зони  $h_{a.z.}$  (м) – визначено для оптимального рН лужного розчину та максимального вмісту озону у рідкій фазі на рівні початку конфузора за допомогою відомої залежності

$$K_v = A \cdot w_r^a \cdot L_o^b \cdot h_{a.z.}^c \cdot D_{ap.}^d. \quad (5.6)$$

У межах при  $w_r$  від 25 м/с до 60 м/с та  $L_o$  від 20 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·г до 45 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·г; при  $D_{ap.} = \text{const}$  для визначення величини  $K_v$  можна користуватися такою формулою:

$$K_v = 1645 \cdot w_r^{0,12} \cdot L_o^{0,28}. \quad (5.7)$$

Причому показник ступеня «а» зростає до 0,28 зі зниженням похідної концентрації NO від 650 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> до 100 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. У той же час показник ступеня «в» падає до 0,22.

Величина  $K_v$  різко падає від значення  $1,26 \cdot 10^4$  до  $1,4 \cdot 10^3$  залежно від  $h_{a.z.}$ :

$$K_v = (631 h_{a.z.} + 0,02)^f, \quad (5.8)$$

де «f» становить від -0,6 до -0,82 для значення  $h_{a.z.}$  до 0,4 м від краю дифузора.

Згідно з тим, що практично в усіх дослідях значення «f» не нижче 1, висота абсорбційної зони апарата має становити 4 м і більше, що вже пов'язано з процесом абсорбції діоксиду азоту.

Коефіцієнт прискорення абсорбції було розраховано для процесу масопередачі з незворотною миттєвою реакцією другого порядку за формулою, запропонованою Ю. В. Аксельродом:

$$\gamma = \frac{2(1 + M\sqrt{\theta_B})}{1 + \sqrt{1 + 4(M\sqrt{\theta_B} / R)^2}}, \quad (5.9)$$

де  $M, \theta$  і  $R$  – відповідно концентраційні, дифузійні та кінетичні параметри абсорбції [57].

Для оптимальних умов процесу максимальне значення прискорення коефіцієнта масопередачі становило 4,69; ступінь очищення по оксидах азоту – не нижчий 96–98 % при мольному співвідношенні  $[O_3] : [NO] = 0,75$ .

Таким чином, гетерофазний озонний метод очищення газів оптимізує першу стадію комплексного озono-аміачного очищення, знижує витратні норми по озону та приводить до утворення іонів  $NO_3^-$ .

5.1.2 Результати експериментів з гетерофазного озонного методу очищення газів

Дані теоретичних розрахунків з оптимізації розмірів струминного газопромивника, суміщеного з трубою Вентурі, а також результати експериментів з гетерофазного озонного методу очищення димових газів на лабораторних та стендових установках наведено в таблицях 5.2–5.8.

**Таблиця 5.2 – Експериментальні дані дослідження процесу вилучення оксидів азоту з димових газів методом гетерофазного окиснення (Модель 1)**

№ з/п	Щільність зрошення, (м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> год)	Час контакту, с	Концентрація NO <sub>x</sub> на вході, г/м <sup>3</sup>	Концентрація NO <sub>x</sub> на виході, г/м <sup>3</sup>	Ступінь окиснення, %
1.	1,672	630,9	0,25850	0,00	100
2.	1,672	630,9	0,25850	0,00	100
3.	1,672	126,2	0,27900	0,00005	99,98
4.	1,672	126,2	0,25850	0,00	100
5.	1,672	60,0	0,56129	0,08897	84,33
6.	1,672	60,0	0,56026	0,08425	85,10
7.	1,672	34,6	0,56026	0,10332	81,82
8.	1,672	34,6	0,56026	0,0984	82,58
9.	1,672	18,0	0,14042	0,2409	82,84
10.	1,672	18,0	0,56846	0,16595	70,81
11.	2,245	630,9	0,25850	0,00	100
12.	2,245	630,9	0,25850	0,00708	97,26
13.	2,245	126,2	0,25850	0,00	100
14.	2,245	126,2	0,25850	0,00	100
15.	2,245	60,0	0,14042	0,019031	86,25
16.	2,245	60,0	0,56846	0,16289	71,35
17.	2,245	34,6	0,14042	0,02025	86,21
18.	2,245	34,6	0,56846	0,15217	73,19
19.	2,245	18,0	0,14042	0,02029	85,55
20.	2,245	18,0	0,56846	0,15207	73,25
21.	2,066	630,9	0,2585	0,00	100
22.	2,066	630,9	0,25850	0,00050	99,81

Продовження таблиці 5.2

23.	2,066	210,3	0,25850	0,00179	99,66
24.	2,066	210,3	0,25850	0,00000	100
25.	2,066	60,0	0,14042	0,01742	87,59
26.	2,066	34,6	1,14042	0,02058	84,52
27.	2,066	34,6	0,14042	0,01911	96,39
28.	2,066	18,0	0,14042	0,00049	86,5
29.	2,066	18,0	0,14042	0,13444	70,3

**Таблиця 5.3 – Результати дослідження по вилученню SO<sub>2</sub> з димових газів гетерофазним озонним методом**

№ з/п	Витрата г. ф., л/хв	Витрата р. ф., л/хв.	$[C_{O_3}]_L \cdot 10^{+3}$ , г/л	C <sub>SO<sub>2</sub> вх.</sub> , об.д.,%	C <sub>SO<sub>2</sub> вих.</sub> , об.д.,%	Час контакту, с	Ступінь окиснення, %
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	24	0,2	0,0	0,528	0,475	2,25	10,1
2.	24	0,2	0,0	0,542	0,481	2,25	11,3
3.	16	0,2	0,0	0,548	0,477	3,375	16,7
4.	16	0,2	0,0	0,511	0,424	3,375	17,0
5.	12	0,2	0,0	0,416	0,315	4,5	24,3
6.	12	0,2	0,0	0,426	0,330	4,5	22,5
7.	6	0,2	0,0	0,62	0,39	9,0	37,3
8.	6	0,2	0,0	0,546	0,34	9,0	37,5
9.	4	0,2	0,0	0,442	0,266	13,5	39,8
10.	4	0,2	0,0	0,525	0,320	13,5	39,1
11.	24	0,2	2,3	0,689	0,539	2,25	21,69
12.	24	0,2	2,3	0,587	0,463	2,25	21,2
13.	16	0,2	2,3	0,747	0,556	3,375	25,56
14.	16	0,2	2,3	0,623	0,460	3,375	26,1
15.	12	0,2	2,3	0,612	0,427	4,5	30,3
16.	12	0,2	2,3	0,581	0,389	4,5	33,0
17.	6	0,2	2,3	0,447	0,250	9,0	44,0
18.	6	0,2	2,3	0,561	0,322	9,0	42,6
19.	4	0,2	2,3	0,562	0,310	13,5	44,9
20.	4	0,2	2,3	0,773	0,248	13,5	47,5
21.	24	0,45	0,0	0,526	0,434	2,25	17,5
22.	24	0,45	0,0	0,561	0,459	2,25	18,5
23.	16	0,45	0,0	0,590	0,458	3,375	22,3
24.	16	0,45	0,0	0,493	0,388	3,379	21,2

Продовження таблиці 5.3

25.	12	0,45	0,0	0,526	0,389	4,5	26,0
26.	12	0,45	0,0	0,531	0,390	4,5	26,6
27.	6	0,45	0,0	0,480	0,295	9,0	38,6
28.	6	0,45	0,0	0,510	0,317	9,0	37,8
29.	4	0,45	0,0	0,620	0,369	13,5	40,5
30.	4	0,45	0,0	0,524	0,325	13,5	40,0
31.	24	0,45	2,3	0,538	0,358	2,25	33,5
32.	24	0,45	2,3	0,551	0,376	2,25	31,7
33.	16	0,45	2,3	0,489	0,293	3,375	40,0
34.	15	0,45	2,3	0,511	0,298	3,375	41,6
35.	12	0,45	2,3	0,528	0,285	4,5	46,0
36.	12	0,45	2,3	0,540	0,307	4,5	43,2
37.	6	0,45	2,3	0,463	0,228	9,0	52,1
38.	6	0,45	2,3	0,482	0,244	9,0	49,4
39.	4	0,45	2,3	0,513	0,241	13,5	53,0
40.	4	0,45	2,3	0,54	0,263	13,5	51,2

Таблиця 5.4 – Експериментальні дані по дослідженню процесу вилучення NO<sub>x</sub> з димових газів гетерофазним озонним методом (Модель 2)

№ з/п	Співвідношення фаз, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Об'ємна швидкість газу, год <sup>-1</sup>	Концентрація NO <sub>x</sub> на вході 10 <sup>2</sup> , об.д., %	Концентрація NO <sub>x</sub> на виході 10 <sup>2</sup> , об.д., %	Ступінь вилучення, %
1.	0,044	22,82	1,293	0,00243	99,81
2.	0,044	22,82	1,293	0,017	98,68
3.	0,044	17,116	1,293	0,00437	99,66
4.	0,044	17,116	1,293	0,0	100,0
5.	0,044	9,51	1,293	0,00194	99,85
6.	0,044	9,51	1,293	0,00180	99,86
7.	0,044	5,705	1,293	0,0	100,0
8.	0,044	5,705	1,293	0,00245	99,81
9.	0,0382	28,526	1,293	0,0	100,0
10.	0,0382	28,526	1,293	0,0	100,0
11.	0,0382	19,017	1,293	0,0	100,0
12.	0,0382	19,017	1,293	0,00194	99,85
13.	0,0382	9,509	1,293	0,00006	99,995
14.	0,0382	9,509	1,293	0,00011	99,991
15.	0,0382	5,705	1,293	0,0	100,0
16.	0,0382	5,705	1,293	0,0354	97,26
17.	0,0326	28,526	1,293	0,0029	99,78

Продовження таблиці 5.4

18.	0,0326	28,526	1,293	0,00026	99,98
19.	0,0326	17,116	1,293	0,0	100,0
20.	0,0326	17,116	1,293	0,0006	99,95
21.	0,0326	9,509	1,293	0,00442	99,66
22.	0,0326	9,509	1,293	0,00004	99,997
23.	0,0326	5,705	1,293	0,0	100,0
24.	0,0326	5,705	1,293	0,0	100,0

Таблиця 5.5 – Результати розрахунку «часу життя» окиснювачів (с) у краплі при pH = 10,5 ± 0,1 (струминний промивач)

Окиснювачі	Концентрація, моль/м <sup>3</sup>	Оксид азоту, 17,86·10 <sup>-3</sup>	Діоксид сірки, 15,6·10 <sup>-3</sup>	Діоксид азоту, 0,74·10 <sup>-3</sup>	Оксид вуглецю, 0,143	1/τ, с <sup>-1</sup>	τ, с
Озон	6·10 <sup>-7</sup>	5,76	3,6·10 <sup>-11</sup>	4,8·10 <sup>-3</sup>	7,2·10 <sup>-13</sup>	5,765	0,17
Гідроксильний радикал, HO <sup>•</sup>	0,5·10 <sup>-8</sup>	1·10 <sup>1</sup>	0,15	27	4,5·10 <sup>-1</sup>	37,6	2,6·10 <sup>-2</sup>
Гідропероксид. радикал, HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	6,02·10 <sup>-5</sup>	2,95·10 <sup>6</sup>	3,6·10 <sup>-6</sup>	3,6·10 <sup>5</sup>	3·10 <sup>-4</sup>	331000	3·10 <sup>-6</sup>
Середньозважені значення витрат окиснювачів на відповідні компоненти		295,015	0,15	36027	0,45		
1/τ, с <sup>-1</sup>		5216	0,002	2666	0,064		
τ, с		1,92·10 <sup>-4</sup>	500	3,8·10 <sup>-4</sup>	15,6		

Таблиця 5.6 – Результати розрахунку «часу життя» окиснювачів у рідкій фазі і реагентів у газовій фазі в процесі гетерофазного озонного методу абсорбції димових газів (pH = 9,5 ± 0,1; τ<sub>1</sub> = 1,2 с; τ<sub>2</sub> = 0,5 с)

Окиснювачі	Компоненти				1/τ, с <sup>-1</sup>	τ, с
	NO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CO		
Озон, O <sub>3</sub>	6·10 <sup>2</sup>	3,6·10 <sup>-8</sup>	0,5	7,2·10 <sup>-10</sup>	600	1,7·10 <sup>-3</sup>
Гідроксидний радикал, HO <sup>•</sup>	1·10 <sup>1</sup>	1,5·10 <sup>-1</sup>	27	4,5·10 <sup>-1</sup>	37,6	2,6·10 <sup>-2</sup>
Гідропероксидний радикал, HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	8,82·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>4</sup>	9·10 <sup>-6</sup>	18820	6·10 <sup>-6</sup>

Продовження таблиці 5.6

Середньозважені значення витрат окиснювачів на відповідні компоненти	9790	0,15	10000	0,45		
$1/\tau, c^{-1}$	175	$2,34 \cdot 10^{-3}$	74	$6,4 \cdot 10^{-2}$		
$\tau, c^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	427	13,5	15,54		

Таблиця 5.7 – Залежність вмісту іонів  $NO_2^-$  та  $NO_3^-$  від величини рН кінця зони розчинення

рН	1,30	3,52	6,45	6,70	8,10	9,00	9,10	9,80	10,10	10,50	11,80
$C \cdot 10^5, г \cdot моль/л$	0,8	8,64	46	50	50	99	88	131	52,5	90,4	10
$C \cdot 10^5, г \cdot моль/л$	0,70	2,00	3,33	1,6	1,78	1,01	1,15	1,92	1,1	0,665	2,13
Здатність до окиснення в рідкій фазі, %	53,33	81,20	93,25	96,89	96,71	99,00	98,70	98,49	97,94	99,27	94,75
Ступінь абсорбції, %	20,2	20,4	38,0	31,2	40,2	48,9	55,5	58,4	63,1	51,3	37,8

Таблиця 5.8 – Вихідні кінетичні дані для розрахунку процесів озонулізу в системі озон-вода- $NO_x$ - $SO_2$ - $CO$ ;  $Rt \approx 1$ ;  $[O_3]_L^0 = [O_3]_G^0 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$  (озоно-радикальний пароповітряний потік)

Концентрація окиснювачів, моль/дм <sup>3</sup>	Константи швидкості, дм <sup>3</sup> /(моль·с)			
	оксид азоту (II)	оксид сірки (IV)	оксид азоту (IV)	оксид вуглецю (II)
Озон, $6 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Гідроксидний радикал, $0,5 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^9$	$9,0 \cdot 10^7$
Гідропероксидний радикал, $1,8 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^9$	$5,0 \cdot 10^0$

## 5.2 Очищення димових газів від оксидів азоту і сірки на дослідно-промисловій установці Молдавської ГРЕС

Всесоюзним теплотехнічним інститутом (ВТІ) за господговорами з Інститутом хімічної фізики АН СРСР, Северодонецькою філією ВТІ, Московським державним університетом (кафедра газової електрохімії), а також Кузбаським політехнічним інститутом на Молдавській ГРЕС у процесі налагодження і тривалої експлуатації дослідно-промислової установки (ДПУ) в період 1982–1987 рр. було вивчено очищення димових газів ГРЕС від оксидів азоту і сірки за озono-аміачною технологією, спрощено й удосконалено проектну технологічну схему, яку в остаточному вигляді зображено на рисунку 5.3.

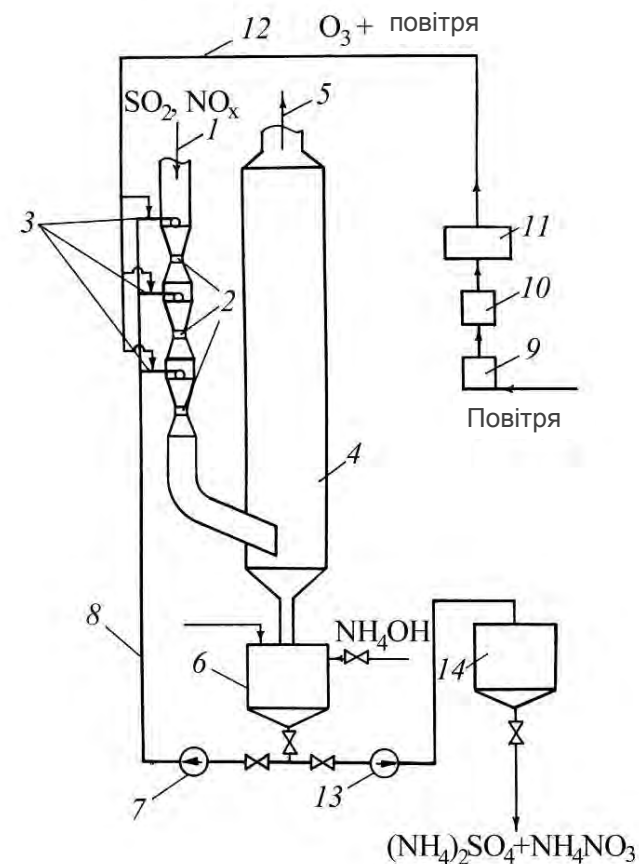
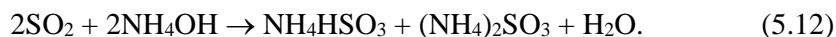


Рисунок 5.3 – Принципова технологічна схема дослідно-промислової установки (ДПУ)

Димові гази що відбираються від котлоагрегата в кількості ~ 10 тис. м<sup>3</sup>/год, очищаються від золи в блоках мокрих золоуловлювачів ( $\eta_{зу} \sim 94\%$ ) і одночасно охолоджуються до 340–350 К, після чого проходять додаткове очищення від золи в сухому циклоні ( $\eta_{ц} \sim 92\%$ ). Очищені від золи гази з концентрацією NO<sub>x</sub> до 0,05 об.%, летючого попелу C<sub>3</sub> ~ 0,2 г/м<sup>3</sup> подаються на вхід контактного апарата, виконаного у вигляді двоступеневої труби Вентурі 1 з краплеуловлювачем 2. В димові гази перед їх входом в контактний апарат подається озоноване повітря в кількості до 800 м<sup>3</sup>/год. Труби Вентурі і відцентровий краплеуловлювач зрощуються за допомогою циркуляційних насосів поглинальним розчином у кількості (0,5–1,0) 10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> газу. Озоноване повітря могло вводиться або перед трубою Вентурі, або в конфузори труб Вентурі через двокамерні форсунки спільно з розпилюючим поглинальним розчином.

У результаті взаємодії газів з озоном і поглинальним розчином відбувається окиснення оксиду азоту до NO<sub>2</sub> й уловлювання NO<sub>2</sub> та SO<sub>2</sub> відповідно до сумарних реакцій:



Очищені димові гази звільняються від вологи в краплеуловлювачі 2 і скидаються в димову трубу. Розчин, що містить уловлені оксиди сірки й азоту, стікає в циркуляційну ємність 4, звідки насосами 5 знову подається на зрошення газів. Для захисту циркуляційного контуру від кислотної корозії і з метою відновлення поглинальної здатності розчину в циркуляційну ємність вводиться аміачна вода насосом 13 з ємності 12 в кількості, що забезпечує підтримку рН поглинаючого розчину на виході з ємності 4 в діапазоні 5,0–6,5.

Озон, необхідний для окиснення оксиду азоту (II), виробляється в спеціальній озонаторній станції з кисню повітря на базі озонатора ОПТ 510. Повітря для отримання озону подається компресором 6 послідовно через установку грубого очищення від масел 7: масляний фільтр 8, блок осушення 9, фільтр пилу 10 в генератор озону 11.

Насичений озоном розчин циркулює по замкнутому контуру: ємність 4 – насоси 5 – контактний апарат 1, 2 – ємність 4 до досягнення концентрації солей, що дорівнює межі їх насичення, або до заданої величини. Після досягнення необхідної концентрації

солей частина розчину насосами 5 виводиться в бак-нейтралізатор 14, куди подається стехіометрична кількість аміачної води, а в циркуляційну ємність додається відповідна кількість свіжої технічної води.

Кінцевим продуктом розглянутої технології очищення газів від NO<sub>x</sub> і SO<sub>2</sub> є рідка суміш амонійних добрив, збагачена біогенними мікроелементами уловленого зольного залишку.

### 5.2.1 Механізм газозного процесу озонування при озono-аміачному очищенні газів

Принциповим питанням розробленого варіанта озono-аміачного очищення від NO<sub>x</sub> і SO<sub>2</sub> в єдиному абсорбційному апараті є участь озону в окиснювальних реакціях цієї багатокомпонентної системи. Це обумовлено, в першу чергу, тим, що виробництво озону пов'язано зі значними витратами енергії, які визначають економіку цього способу очищення газів. Тому первинне завдання зводилося до з'ясування того, куди витрачається озон і наскільки ефективно він використовується.

В умовах ДПУ було проведено серію експериментів, мета яких полягала у визначенні кількості озону, що витрачається на окиснення NO<sub>x</sub> і SO<sub>2</sub> в газовій фазі за відсутності зрошення абсорбційного апарата.

Експерименти проводилися наступним чином. При витраті димових газів, що дорівнює Q<sub>дг</sub> = 10 тис. м<sup>3</sup>/год, які містять NO ~ 0,85 г/м<sup>3</sup> і SO<sub>2</sub> ~ 2,6 г/м<sup>3</sup>, змінювали витрати озону, що подається на стадію абсорбції в апарат, від 0 до 2,2 г/с (q<sub>оз</sub> = 1,2 г/г NO). Час контакту газів з озоном не перевищував 1,5 с.

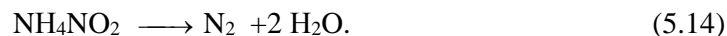
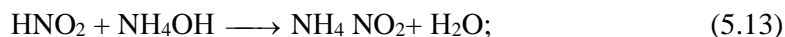
Розрахунок витрати озону на газозне окиснення робили шляхом порівняння концентрацій NO на вході і виході з установки, а також визначення концентрації залишкового озону в очищених газах. Вимірювання концентрацій NO здійснювалося за допомогою ГХЛ–201 (точність показань – 15 %). Результати експериментів практично повністю збігаються зі стехіометричним співвідношенням реакції (5.10). Концентрація SO<sub>2</sub> в газах на виході з установки залишилася постійною і дорівнювала ~ 2,6 г/м<sup>3</sup>. Це дає можливість зробити важливий висновок про те, що в дослідженому діапазоні значень часу контакту τ<sub>к</sub> = 0,5 – 1,5 с озон селективно взаємодіє тільки з NO, водночас не витрачаючись на окиснення інших компонентів газової суміші.

Вимірювання концентрації непрореагуваного озону в димових газах на виході установки, проведені за допомогою автома-

тичного газоаналізатора ФО-550І М, показали, що його концентрація не перевищує  $30 \cdot 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup>, тобто не перевищує ~ 0,03 % від загальної кількості введеного озону. Варто мати на увазі й те, що навіть у разі викиду в атмосферу озону з максимальною концентрацією  $3 \cdot 10^{-4}$  г/м<sup>3</sup>, його приземна концентрація не перевищить 0,003–0,005 % ПДК по Оз. Незначний викид непрореагуваного озону з очищеними газами при його витратах, що становлять 0,7–1,08 частки від стехіометрії по NO, свідчить про те, що можливе застосування установок озонного очищення димових газів ДПУ без оснащення їх пристроями для розкладання або уловлювання залишкового озону.

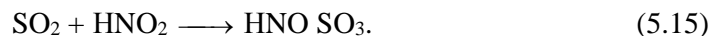
Аналіз витрати озону було проведено шляхом розрахунково-теоретичного аналізу реакцій взаємодії озону з NO шляхом  $\text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{HNO}_2$ . Гетерофазна реакція поглинання NO<sub>2</sub> водою не розглядається як конкурентна в умовах дослідів, тому що її швидкість на кілька порядків нижча, ніж гетерофазний процес. При збільшенні мольного співвідношення O<sub>3</sub> : NO понад 1 зростає вихід по реакціях:  $\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{HNO}_3$ .

Включаючи кінетичні характеристики від використання сульфат-бісульфатного аміачного розчину, після фіксації оксидів азоту у вигляді аніона NO<sub>2</sub><sup>-</sup> відбувається його відновлення до молекулярного азоту за таким механізмом:



Швидкість розкладання нітриту амонію за реакцією (5.14) різко зростає при температурах 300–320 К. В умовах дослідів температура газів близька до 350 К, що приводить до середньої температури поглинального розчину – 335 К.

Матеріальний баланс у системі Г–Ж приводить до результату, що трохи більше 20 % від усього NO в димових газів приводить до отримання азотистої кислоти. У розчині HNO<sub>2</sub> вступає в реакцію з SO<sub>2</sub>, що поглинається:



Високошвидкісна реакція (5.15) збільшує ступінь поглинання сірчистого ангідриду з реакції (5.10).

Під впливом надлишку гідросульфатного іона HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> можливе перетворення нітрозил сірчистої кислоти за механізмом:



Сульфамінова кислота, в свою чергу, може піддаватися гідролізу з утворенням іонів амонію і гідросульфату:



Отже, роль озону в заданій багатокомпонентній системі зводиться до селективного доокиснення монооксиду азоту до двооксиду.

Таким чином, вловлені поглинальним розчином оксиди азоту зрештою доокиснюються бісульфат-іони в сульфати, відновлюючись водночас до NH<sub>4</sub><sup>+</sup> або до молекулярного азоту. Це й є, очевидно, причиною більш високих ступенів окиснення поглинаючого розчину в озono-аміачних методах порівняно з аміачним. У загальному випадку, чим нижче рН розчину, тим ефективніше будуть вловлювати оксиди азоту і тим швидше будуть проходити розглянуті процеси. Для вибору оптимальних умов поглинання NO<sub>x</sub> проведено спеціальні кінетичні дослідження. Для економіки озонного методу очищення більш привабливим є отримання з оксидів азоту іонів амонію і використання їх для скріплення оксидів сірки, що приведе до економії аміаку. Аналіз розглянутого вище механізму вловлювання NO<sub>x</sub> показує, що співвідношення NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/N<sub>2</sub>, які виділяються продуктами очищення, буде тим вищим, чим більше співвідношення SO<sub>2</sub>/NO в очищуваних газах. Оптимальним є мольне співвідношення SO<sub>2</sub>/NO = 4–5/1. Звідси випливає, що застосування озono-аміачного методу очищення є переважним для палив з підвищеним вмістом сірки. При низькій сірчистості палива, що спалюється, доцільним є комбінування озono-аміачного методу очищення газів з дешевшими способами придушення NO<sub>x</sub> у котлі за рахунок топкових заходів. Це приведе до зниження витрат на очищення за рахунок економії не тільки озону, а й аміаку.

Варто зазначити, що результати роботи вимагають постановки питання про доцільність отримання добрив озono-аміачним способом, оскільки ці добрива практично не містять нітратні форми азоту. Вироблюваний в результаті очищення газів сульфат амонію не є цінним добривом. В принципі, в рамках озono-аміачного методу можливе переведення оксидів азоту а аміачну селітру, якщо процес проходить при більш високих рН, але це спричинить проблему видалення з очищених газів аміаку. З метою експериментальної перевірки висловлених пропозицій про механізм процесу було проведено дослідження, методики і результати яких представлено нижче.

Подальші дослідження ролі озону проводилися при включеному зрошенні абсорбційного апарата і введенні озону в кількості  $Q_{\text{дг}} = 1,1$  г/с в димові газу за допомогою двоканальних форсунок зрошення. Експериментальна залежність  $\eta_{\text{NO}_x} = f(q_{\text{оз}})$  лежить вище стехіометричної, розрахованої за реакцією (5.5), в середньому на 10–15 %. Це свідчить про те, що в присутності рідини частина озону може взаємодіяти з  $\text{NO}$  з використанням усіх трьох атомів кисню молекули  $\text{O}_3$ , що сприятливо позначається на економічності процесу.

### 5.2.2 Загальні умови проведення експериментів на ДПУ

Експерименти проведено на реальних димових газах, при навантаженні блока, близьких до номінальних (5 МВт). Під час проведення експериментів пилувугільний котел ТП-100 працював на суміші донецького вугілля (АШ + Т) і сірчистого мазуту. Середня теплотворна здатність палива не перевищувала 25 МДж/кг. Температура димових газів на вході в установку змінювалася від 320 К до 350 К залежно від пори року. Температура газів після очищення на ДПУ становила в середньому 300–330 К. Димові газу, що надходили на очищення, містили (об.%):  $\text{O}_2 \sim 6$ ,  $\text{CO}_2 \sim 10,2$ ;  $\text{SO}_2 \sim 0,05\text{--}0,095$ ,  $\text{NO}_x$  (в перерахунку на  $\text{NO}_2$ )  $\sim 0,02\text{--}0,05$ . Коефіцієнт надлишку повітря по тракту ОПУ становив у середньому (при витраті димових газів  $Q_{\text{дг}} \tau = 10$  тис. м<sup>3</sup>/год): за димососом ДПУ  $\sim 1,4$ ; перед коагулятором Вентурі  $\sim 1,45$ , за коагулятором Вентурі  $\sim 1,47$ . Концентрація золи в очищуваних газах після мокрих скрубів блока становила в середньому 2,0 г/м<sup>3</sup>.

Температура поглинаючого розчину при очищенні газів у коагуляторі Вентурі становила  $310 \pm 5$  К. Більшість експериментів проведено при одному працюючому озонаторі з витратою повітря 300–450 м<sup>3</sup>/год. Вихід і концентрація озону для очищення регулювалися величиною напруги, що подається на озонатори. Температура озонованого повітря не перевищувала 300 К, тиск – 0,1 МПа.

Тривалість кожного досліду становила 6–8 год. Концентрацію сірчистого ангідриду на вході і виході ДПУ протягом досліду визначали по 6 разів і потім усереднювали. При аналітичному визначенні допустимих концентрацій оксидів азоту на вході ДПУ виконувалося по 6 аналізів, а на виході – по 9 аналізів протягом досліду. Кожний дослід дублювався 3–5 разів.

### 5.2.3 Методика і умови вивчення впливу концентрації солей у поглинальному розчині на ефективність очищення газів

Для проведення досліджень у циркуляційну ємність ДПУ заливали свіжу технічну воду і здійснювали безперервну експлуатацію ДПУ в одному зі стаціонарних режимів ( $Q_{\text{дг}} = 10$  тис. м<sup>3</sup>/год,  $Q_{\text{оз}} = 4$  кг/год,  $L/G = 0,5$  л/м<sup>3</sup>) очищення газів від  $\text{SO}_2$  і  $\text{NO}_x$  протягом 134 годин без зміни поглинаючого розчину. Протягом кожної доби фіксували в поглинаючому розчині концентрацію іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-} + \text{HSO}_3^-$ , загальний вміст азоту, який перераховували в концентрацію іонів  $\text{NH}_4^+$  і загальний солевміст  $C$ , що являє собою сумарний вміст у розчині іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-} + \text{HSO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Величину рН поглинаючого розчину підтримували в діапазоні рН = 5–7 введенням у циркуляційну ємність аміачної води. До досягнення 10 %-го загального солевмісту розчину витрата поглинаючого розчину на зрошення контактного апарата становила 0,0015 м<sup>3</sup>/с, середня витрата озону на очищення – 0,56 г/с. Після досягнення 10 %-го вмісту солі встановили витрату поглинаючого розчину – 0,003 м<sup>3</sup>/с, витрату озону – 1,12 г/с, і ці параметри підтримували постійними до кінця випробувань. Середня концентрація діоксиду сірки в газах становила 2,46 г/м<sup>3</sup>, оксидів азоту (в перерахунку на  $\text{NO}_2$ ) – 0,55 г/м<sup>3</sup>. Через 134 години внаслідок високого вмісту в розчині твердих включень ( $1,52 \cdot 10^5$  г/м<sup>3</sup>) випробування були припинені. Водночас загальний солевміст розчину становив близько  $4,0 \cdot 10^5$  г/м<sup>3</sup>.

### 5.2.4 Результати експериментальної частини досліджень

З метою перевірки основних витратних показників процесу, отриманих під час досліджень, на ДПУ було проведено серію з чотирьох груп дослідів (по 4–7 дослідів у кожній групі). Результати випробувань наведено в таблиці К.1 (Додаток К).

З даних цієї таблиці видно, що найбільша збіжність матеріальних балансів по сірці й азоту має місце в режимі роботи ДПУ без озону. Водночас газу практично не очищаються від  $\text{NO}_x$ , а  $\text{SO}_2$  вловлюється наявним у розчині аміаком. При подачі озону в димові газу баланс по сірці практично не змінюється, а баланс по азоту порушується; на виході з установки і в розчині в усіх випадках фіксується менша кількість азоту, ніж на вході. Це свідчить про те, що в розчині азот наявний не у вигляді нітрит-нітратів, а у вигляді інших сполук. Однак аналіз поглинаючого розчину показує незначний вміст у ньому іонів  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{NO}_3^-$  (до  $0,1 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>3</sup>). Проте аналіз розчину за методикою показав наявність азоту в розчині (табл. 6.2),

хоча цей азот не має нітрат-нітритної форми. Концентрація амонійного азоту в розчині становила  $\sim 8,5$  % мас., що відповідає концентрації аміаку  $\sim 10^3 \cdot 10^4$  г/м<sup>3</sup>. Повторний аналіз цієї ж проби розчину дав концентрацію азоту в розчині  $\sim 0,06$  % мас. ( $\sim 0,007$  г/м<sup>3</sup>), що підтверджує практично повна відсутність нітрит-нітратних форм азоту в розчині.

Таким чином, вловлювані оксиди азоту містяться не у формі нітрит-нітратів, як вважалося раніше, а у вигляді азотисто-сірчистих сполук, що докладно описано у цьому підрозділі.

### 5.3 Технологія зниження вмісту токсичних домішок у ваграночних газах

На сьогодні в Україні діє понад тисячу вагранок різної продуктивності, багато з яких розташовані поблизу житлових районів і тому є серйозним джерелом забруднення навколишнього середовища. Основною забруднюючою сполукою в газах вагранки, за якою і контролюють їх токсичність, вважають СО. За своїми викидами ця сполука, дійсно, перевищує на кілька порядків усі інші. Однак внаслідок недопалу, який важко виділити з відновного середовища в шарі шихти і палива вагранки, в газах над шихтою десорбуються незгорівші вуглеводні, альдегіди, кетони й інші органічні токсичні сполуки, які насичують вихідні гази. При високій температурі синтезуються оксиди азоту, сірчисті сполуки шихти перетворюються на оксид сірки (IV). За своєю токсичністю оксиди азоту і сірки та багато інших органічних сполук на тричотири порядки перевищують токсичність оксиду вуглецю (II).

Як правило, природоохоронні заходи включають низку пропозицій щодо зниження токсичності ваграночних газів шляхом: заміни вагранок на більш досконалі плавильні агрегати; вдосконалення процесу плавки; впровадження технологічних заходів щодо підвищення якості шихти; застосування систем термічного допалювання оксиду вуглецю (II); застосування каталітичних систем допалювання токсичних домішок.

Більшість цих пропозицій пов'язані зі значними капітальними витратами, невиправданою витратою додаткового палива – метану, технічними труднощами по досягненню стабільності роботи вагранки. У цій роботі обґрунтовано і запропоновано більш ефективні і відносно малозатратні шляхи вирішення екологічних проблем ваграночних виробництв.

Вагранки, що експлуатуються на машинобудівних підприємствах України, є, як правило, типовим обладнанням такого роду. Вони мають робочу висоту завантаження  $\sim 4,4$  м і діаметр  $\sim 0,7$  м, що за прийнятою класифікацією відповідає проектній потужності по чавуну 3 т/год; за об'ємом газів, що викидаються, – до 3,6 м<sup>3</sup>/год. У їх відхідних газах, за даними наших обстежень, проведених у 1991–1992 рр., містяться наступні токсичні сполуки (в об.од., %): СО – 2,6...4,1; SO<sub>2</sub> – 0,001...0,01; NO<sub>x</sub> – 0,001...0,004; органічні сполуки – 0,005...0,01. Об'єм і склад відхідних газів є непостійним. Запиленість ваграночних газів коливається від 1,6 г/м<sup>3</sup> до 7,2 г/м<sup>3</sup>. Вагранки працюють на холодному дутті з двома фурменними поясами. Димові гази викидаються в атмосферу через скрубери, які розміщені на місці сухих іскрогасників і виконують роль іскрогасників і пиловловлювачів.

Наявні системи мають три рівні очищення: допалювання СО з використанням пальників на природному газі; сепарація великих частинок пилу на пилевідбійниках; зрошування газового потоку водою. Витрати води – 9,5 м<sup>3</sup>/год.

Наявні системи очищення досить ефективно здійснюють пилевловлювання, однак практично не забезпечують вилучення і догорання СО, NO та інших токсичних сполук.

На першому рівні очищення газовий пальник розташований над завантажувальним вікном. Досвід експлуатації систем допалювання ваграночних газів вимагає оптимального розташування інжекційного пальника: 200...300 мм вище за поріг завалочного вікна. Лише тільки в цьому випадку досягається раннє догорання ваграночних газів. Нижче за цей рівень допал неможливий через відсутність кисню, вище – спостерігається інтенсивний підсос повітря через завалочне вікно, що призводить до зниження концентрації оксиду вуглецю (II) і температури газів. Крім того, що робота пальника нестабільна, спостерігається постійний відрив полум'я через те, що пальник розташований у зоні підвищеного тиску.

Формування температури ваграночних газів відбувається в зоні плавки. Підіймаючись із зони плавки, гази віддають частково тепло шихті, що опускається. Температура газів над шихтою залежить від витрати коксу, дуття і висоти шихтових матеріалів над зоною плавки. Температура газу над шихтою, за даними наших вимірів, становить від 460 до 560 °С. Вище завалочного вікна відхідні гази, розбавлені повітрям, мають температуру 160...250 °С. Така низька температура не дає можливості зробити допал ваграночних газів

для будь-яких концентрацій CO. Таким чином, навіть якщо підтримувати полум'я пальника, досягнути загоряння газів вагранки неможливо. Міра (відсоток) допалу CO в цих умовах звичайно становить 0,2...1 %. Приблизно з такою ж ефективністю (від 1 % до 3 %) працює мокре очищення від SO<sub>2</sub> і NO.

У цій роботі вирішувалася задача реконструкції системи очищення димових ваграночних газів від токсичних домішок.

Аналіз роботи вагранки (даних по очищенню газів) став основою для комплексного наукового підходу і пропозицій по оптимізації роботи або реконструкції системи очищення:

1. Збільшити дуттєве навантаження вагранки шляхом підключення третього фурменного поясу, що приведе до прогрівання стовпа димових газів до  $t = 500$  °C і переміщення вакуумної інжекційної області до пальника. Зміна дуттєвого навантаження дала можливість підпалити димові гази і знизити вміст CO з 4,1 об.од., % до 0,02 об.од., %.

2. Оптимізувати системи роботи пальника шляхом переходу від тиску 0,18 МПа на 0,3 МПа. Підвищення тиску природного газу дало можливість запобігти зриву полум'я і стабілізувати систему запалювання.

3. Для регулювання кількості підсмоктаного через люк завалочного вікна повітря ввести в дію систему автоматичного зменшення площі завалочного вікна.

4. За складних метеоумов (штиль, інверсія) працювати на завантаженнях, близьких до стану роботи вагранки «на прогар».

5. Використати скрубери (рідинного очищення газів від пилу) для абсорбційного видалення з газового потоку токсичних сполук шляхом дозування озонованого пароповітряного потоку через нижній ярус форсунки.

Відповідно до тимчасової технологічної карти ливарного виробництва, складеної після впровадження наших пропозицій по оптимізації роботи вагранки (крім п. 5) для отримання чавунного лиття, параметри викидів в атмосферу в зоні над шихтою набули наступних значень. Аналіз проводився після водних скрубєрів.

Таблиця 5.9 – Дані обстеження роботи вагранки

№ з/п	Технологічні операції та їх параметри	Час операції	Концентрація токсичних сполук, мг/м <sup>3</sup>				
			пил	CO	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>
1	Розпал вагранки. Сушка; Q = 1430 м <sup>3</sup> /Год	2,0	6,90	892	13,9	8,30	7,50
2	Розпал вагранки. Закінчення сушки; Q = 1430 м <sup>3</sup> /Год	0,5	10,50	1186	11,3	32,8	30,4
3	Включення дуття. Продувка вагранки; Q = 7220 м <sup>3</sup> /Год	0,25	162,5	2520	14,9	58,5	70,2
4	Плавка; Q = 7000 м <sup>3</sup> /Год	1,75	78,5	27500	30,9	238	75,0
5	Зупинка дуття, випуск металу і шлаку; Q = 1430 м <sup>3</sup> /Год	1,25	1,60	83,8	4,20	2,80	3,60

Аналітично було встановлено, що в процесі плавки вміст токсичних домішок коливається: він залежить від частоти завантаження коксу і металу; від висоти шихти у вагранці. В період завантаження коксу і металу спостерігалось зростання вмісту пилу вуглеводнів і CO, деяке падіння вмісту NO (таблиця 5.10).

Таблиця 5.10 – Дані аналізу ваграночних газів у процесі плавки

Час від початку плавки, хв	Концентрація токсичних сполук					
	Оксид азоту*(II)		Вуглеводні**		Оксид вуглецю	
	об.од., %·10 <sup>3</sup>	мг/м <sup>3</sup>	об.од., %·10 <sup>3</sup>	мг/м <sup>3</sup>	об.%	мг/м <sup>3</sup>
5	2,2	29,5	—	—	0,25	3125
10	2,2	29,5	2,1	7,5	0,25	3125
20	1,8	24,0	9,4	336	2,6	32500
35	2,3	30,8	2,6	93	0,3	3750
40	1,4	19,4	9,4	236	—	—
60	2,4	32,0	—	—	3,4	27500
70	2,4	32,0	—	—	0,24	3000

\* Прийнята міра окисненості NO, що дорівнює нулю.

\*\* Переведення суми вуглеводнів з об.од. % у мг/м<sup>3</sup> зроблено з розрахунку усередненої молекулярної маси вуглеводню, що дорівнює 80.

У процесі плавки спостерігається постійне зростання  $C_{NO}$  від  $30 \text{ мг/м}^3$  до  $32 \text{ мг/м}^3$  при нормальному режимі. На одній і тій же вагранці спостерігалися різні значення в різні дні ( $\text{мг/м}^3$ ): 32; 40; 46.

Найбільш стабільним продуктом ваграночного процесу є  $NO_x$ . Вміст інших сполук більшою мірою схильний до змін. При кожному завантаженні з вагранки викидається пил, сажа і дим. Вміст  $CO$  зростає при нормальній роботі вагранки з  $32\ 000 \text{ мг/м}^3$  до  $40\ 000 \text{ мг/м}^3$ . Зміна вмісту вуглеводнів є стохастичною. Крім того, встановлено різні рівні забруднення і запаху під час однієї і тієї ж плавки.

Якщо вагранка працює на режимах, близьких до «прогару», вміст  $CO$  знижується в 10 разів і становить  $2500... 3700 \text{ мг/м}^3$ . У цьому разі при завантаженні коксу (або шихти) спостерігається також різкий стрибок концентрації  $CO$  до  $25\ 000...35\ 000 \text{ мг/м}^3$ . Час аномального вмісту пилу, сажі і токсичних речовин знижується в два рази. Він становить 40 с (шихта) і 120 с (кокс), після чого вміст усіх токсичних компонентів відновлюється. Однак встановлено, що при роботі вагранки в цьому режимі спостерігається зростання вмісту  $NO_x$  в 1,4...1,5 разу.

Все описане вище показує, з якою ретельністю потрібно підходити до перевірки впливу озонного методу очищення, тим більше, що лабораторний генератор озону, який є в наявності, має продуктивність не більше 50 г озону за годину.

Аналіз газів на вміст токсичних компонентів проводився на зрізі труби вагранки, тобто після водного відмивання газового потоку. Експериментальні результати досліджень з розробки методу очищення потоку газу наведено в Додатку К (таблиця К.2).

Результати аналізу по зниженню вмісту оксидів азоту у ваграночних газах до і після очищення показують, що при молярному співвідношенні озону до оксидів азоту, рівному 0,3...0,6, можливе досягнення стабільного 50...60 %-го очищення при плавці і 76–94 %-й ступінь очищення при інших режимах роботи вагранки. Матеріальний баланс дослідів показує, що з урахуванням утворення і взаємодії радикалів міра використання озону в цих високошвидкісних реакціях становить 0,6...0,8. Інший озон використовується на окиснення органічних сполук.

Вміст у газі оксиду вуглецю ( $II$ ) не змінюється, що пов'язано з великим (по  $CO$ ) дефіцитом озону. Вміст високореакційноздатних органічних сполук у газовій фазі – лише 10...40 %. Більш глибоке очищення газу від вуглеводнів та інших органічних сполук можливе тільки при збільшенні дози озону.

Раніше наведені результати досліджень вказують на те, що вміст органічних сполук призводить до конкуренції реакцій озонолізу та радикальних процесів окиснення  $NO_x$ .

Аналізи на вміст  $SO_2$  свідчать про стабільне 10...20 %-не зниження вмісту  $SO_2$ . Однак тут можливий побічний вплив лужної золи, що міститься в пульпі скрубєрів.

Результати досліджень дали можливість зробити наступні висновки:

1. Озонний метод очищення з дозуванням озono-радикального пароповітряного дуття через завалочне вікно приводить до зниження вмісту оксидів азоту,  $SO_2$  і органічних сполук у газах вагранки; він дає змогу на 96 % знизити загальну токсичність газу, що викидається, дезодорувати останній.

2. Для усунення дефіциту озону, збільшення ступеня денітрифікації та вилучення  $NO_x$  і органічних сполук з відхідних газів протягом усіх режимів роботи вагранки потрібно збільшити продуктивність озонатора до 200...250 г за годину.

Експериментальні дані, представлені в цьому розділі, лягли в основу кількох технічних пропозицій, які у вигляді технологічних схем винесені в Додаток Е.

Таким чином, ще раз експериментально підтверджено запропоновану в роботі теоретичну концепцію денітрифікації газів з використанням ГОМ. Озono-радикальні пароповітряні процеси в цьому разі здійснюються шляхом розщеплення  $O_3$  за стаціонарних низькотемпературних умов, що дало можливість досягнути найбільш високих концентрацій  $HO_2^*$ , після чого потік дозується в зону високих температур. У зв'язку з цим досягнуто мінімізацію мольного співвідношення реагент ( $NO$ ) : окиснювач і зниження безповоротної втрати озону за рахунок більш повного переведення процесу деструкції озону рідкої фази в радикали  $HO_2^*$  у промивному відсіку об'єму вагранки.

Закінчуючи дослідження гетерофазного озонного методу очищення газів, доцільно навести класифікацію реалізованих систем (фізичних моделей), які дали можливість підтвердити озонні і озono-радикальні процеси ГОМ. В Додатку Е зображено варіанти процесу ГОМ, які показують рух потоків і розташування основних стадій при фіксації оксиду азоту озонованими розчинами.

Цілком ймовірно, що спільно з процесами фіксації оксиду азоту, окисненням вуглеводнів і оксиду вуглецю денітрифікація газового потоку у вагранці супроводжувалася процесами придушення утворення оксидів азоту та інших токсичних сполук у період догорання.

## РОЗДІЛ 6

### ДЕНІТРИФІКАЦІЯ «ХВОСТОВИХ» НІТРОЗНИХ ГАЗІВ ВИРОБНИЦТВА АЗОТНОЇ КІСЛОТИ

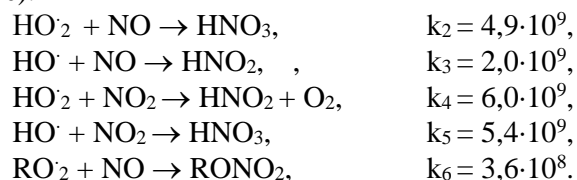
Дослідження процесу хемосорбції NO і розробка технології очищення газів, в яких окиснювальні процеси переведені в рідку фазу, показали, що ця технологія набагато вигідніша й ефективніша. Окиснювальна здатність озону в конденсованих середовищах, особливо у водних розчинах, зростає. Це пов'язано з унікальними властивостями озону, водні розчини якого синтезують іон-радикали та кисневмісні радикали високої реакційної властивості.

Збільшення реакційної здатності водних розчинів пояснюється синтезом гідроксидних NO і гідропероксидних NO<sub>2</sub> радикалів, які утворюються з озонідного O<sub>3</sub><sup>-</sup> і супероксидного O<sub>2</sub><sup>-</sup> іон-радикалів. Усі ці сполуки ідентифіковані у водних розчинах озону.

Як об'єкти дослідження у розділах 1–5 представлено розробки таких промислових газів:

- гази нітрування низки виробництв;
- потік коксового газу, що містить 0,9–20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> оксиду азоту (II);
- відхідні димові гази котлоагрегатів, що містять 250–800 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> NO;
- відхідні гази вагранки, що містять 20–400 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> NO.

У процесах кислотоутворення при хемосорбції поверхня летючої краплі диспергованого розчину локалізує високошвидкісні реакції (k<sub>s</sub> в м<sup>3</sup>/кмоль·с):



Однак у випадку з очищенням нітрозних газів виробництва неконцентрованої азотної кислоти, коли концентрації NO<sub>x</sub> на порядок вищі, довелося стикнутися з дефіцитом озону і радикалів у поглинальному водному розчині.

Для збільшення вмісту радикалів в озono-радикальному повітряно-крапельному (ОРПК) потоці проводили корекцію тиску, рН, фотоініціювання окиснювальних процесів у газовій і рідких фазах при озонуванні, електрохімічну обробку струменя до і після інжектування (див. Додаток Ж).

### 6.1 Проведення експериментів на лабораторній та стендовій установках

У таблицях 6.1–6.5 наведено експериментальні дані, що отримано на стендовій установці методом ОРПК у виробництві HNO<sub>3</sub>.

Таблиця 6.1 – Дані поглинання озону в абсорбері Вентурі

Об'ємні витрати газу, см <sup>3</sup> /с	Концентрація озону в газі				Концентрація озону в рідині, моль/дм <sup>3</sup>		
	на вході в абсорбер		на виході з абсорбера		1-й відбір проби	2-й відбір проби	3-й відбір проби
	об'ємна, %	молярна, моль/дм <sup>3</sup>	об'ємна, %	молярна, моль/дм <sup>3</sup>			
20	0,43	191,2 · 10 <sup>-6</sup>	0,41	180,9 · 10 <sup>-6</sup>	3,3 · 10 <sup>-5</sup>	2,5 · 10 <sup>-5</sup>	2,2 · 10 <sup>-5</sup>
16,25	0,53	236,2 · 10 <sup>-6</sup>	0,36	159,9 · 10 <sup>-6</sup>	4,4 · 10 <sup>-5</sup>	2,8 · 10 <sup>-5</sup>	1,7 · 10 <sup>-5</sup>
12,4	0,59	263,7 · 10 <sup>-6</sup>	0,29	129,5 · 10 <sup>-6</sup>	5,6 · 10 <sup>-5</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>	3,9 · 10 <sup>-5</sup>
8,6	0,76	338,3 · 10 <sup>-6</sup>	0,69	307,0 · 10 <sup>-6</sup>	5,6 · 10 <sup>-5</sup>	4,7 · 10 <sup>-5</sup>	4,2 · 10 <sup>-5</sup>
4,8	0,82	366,3 · 10 <sup>-6</sup>	0,56	248,6 · 10 <sup>-6</sup>	3,9 · 10 <sup>-5</sup>	2,2 · 10 <sup>-5</sup>	2,2 · 10 <sup>-5</sup>

Таблиця 6.2 – Параметри роботи абсорбера при різних об'ємних витратах

Об'ємні витрати газу, см <sup>3</sup> /с	Лінійна швидкість газу, см/с	Час контакту фаз, с	Об'ємна швидкість газу, с <sup>-1</sup>	Коефіцієнт розподілення озону, (моль/дм <sup>3</sup> O <sub>3</sub> (р.))/ (моль/дм <sup>3</sup> O <sub>3</sub> (г.))		
				1-й відбір проби	2-й відбір проби	3-й відбір проби
20	0,71	58,82	0,017	0,18	0,14	0,12
16,25	0,58	71,43	0,014	0,28	0,17	0,1
12,4	0,44	90,91	0,011	0,43	0,39	0,3
8,6	0,3	142,86	0,007	0,18	0,15	0,14
4,8	0,17	250	0,004	0,16	0,09	0,09

Таблиця 6.3 – Експериментальні дані поглинання озону в барбо-тажному поглиначі при різних тисках

Абсолютний тиск у поглиначі, МПа	Концентрація озону в газі			Молярна концентрація озону в рідині, моль/дм <sup>3</sup>	Коефіцієнт розподілення озону, (моль/дм <sup>3</sup> О <sub>3</sub> (р.))/ (моль/дм <sup>3</sup> О <sub>3</sub> (г.))
	На вході в поглинач, % об.	На виході з поглинача (рівноважна)			
		об'ємна, %	молярна, моль/дм <sup>3</sup>		
0,11	0,83	0,62	280·10 <sup>-6</sup>	6·10 <sup>-5</sup>	0,2
0,2	0,62	0,42	145·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-5</sup>	0,345
0,3	0,19	0,096	10,4·10 <sup>-6</sup>	2·10 <sup>-5</sup>	0,52

У таблиці 6.4 наведено експериментальні дані поглинання озону слабкими розчинами нітратної кислоти в барботажному поглиначі.

Таблиця 6.4 – Експериментальні дані поглинання озону слабкими розчинами нітратної кислоти

Концентрація нітратної кислоти, %	Концентрація озону в газі			Молярна концентрація озону в рідині, моль/дм <sup>3</sup>	Коефіцієнт розподілення озону, (моль/дм <sup>3</sup> О <sub>3</sub> (р.))/ (моль/дм <sup>3</sup> О <sub>3</sub> (г.))
	На вході в поглинач, % об.	На виході з поглинача (рівноважна)			
		об'ємна, %	молярна, моль/дм <sup>3</sup>		
Дистильована вода	0,71	0,476	212,4·10 <sup>-6</sup>	7,1·10 <sup>-5</sup>	0,34
0,5	0,94	0,647	303,2·10 <sup>-6</sup>	9,4·10 <sup>-5</sup>	0,31
1	0,67	0,6	265,2·10 <sup>-6</sup>	6,1·10 <sup>-5</sup>	0,23
1,5	0,63	0,58	260,6·10 <sup>-6</sup>	2,2·10 <sup>-5</sup>	0,085
2	0,63	0,6	269,3·10 <sup>-6</sup>	3,3·10 <sup>-5</sup>	0,093
2,5	0,6	0,565	257,4·10 <sup>-6</sup>	2·10 <sup>-5</sup>	0,077
3	0,6	0,577	260,4·10 <sup>-6</sup>	1,25·10 <sup>-5</sup>	0,048

Експериментальні дані по очищенню газу від нітроген оксидів у порожньому розпилюючому абсорбері при різних початкових концентраціях NO<sub>x</sub> наведено в таблиці 6.5.

Таблиця 6.5 – Експериментальні дані по очищенню газу від NO<sub>x</sub> при різних початкових концентраціях NO<sub>x</sub>

№ з/п	Місце відбору проби	Компонент, що визначається	Об'ємні витрати газу, см <sup>3</sup> /с	Концентрація, мг/м <sup>3</sup>	[O <sub>3</sub> ] <sub>p</sub> /[NO] <sub>г</sub> , моль/моль	Ступінь вилучення	
						NO, %	NO <sub>x</sub> , %
1	Перед абсорбером	NO <sub>2</sub>	17	11,174	3,072	90,513	90,640
		NO		367,683			
		NO <sub>x</sub>		575,104			
	Після абсорбера	NO <sub>2</sub>		0,329			
		NO		34,882			
		NO <sub>x</sub>		53,829			
2	Перед абсорбером	NO <sub>2</sub>	17	65,278	1,390	85,58	84,967
		NO		812,366			
		NO <sub>x</sub>		1311,238			
	Після абсорбера	NO <sub>2</sub>		17,408			
		NO		117,168			
		NO <sub>x</sub>		197,114			
3	Перед абсорбером	NO <sub>2</sub>	17	102,067	0,904	63,31	63,750
		NO		1249,0			
		NO <sub>x</sub>		2017,711			
	Після абсорбера	NO <sub>2</sub>		28,484			
		NO		458,313			
		NO <sub>x</sub>		713,418			
4	Перед абсорбером	NO <sub>2</sub>	17	190,939	0,569	39,95	37,949
		NO		1895,0			
		NO <sub>x</sub>		3097,381			
	Після абсорбера	NO <sub>2</sub>		176,557			
		NO		1138,0			
		NO <sub>x</sub>		1921,956			

Об'ємні витрати рідкої фази для даних, наведених у таблиці 6.5, становили 3,2 см<sup>3</sup>/с. Концентрація озону в рідкій фазі становила 2·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Щільність зрошування рідини – 0,041 см/с.

## 6.2 Технологічні характеристики процесу хемосорбції

Співвідношення кількості озону в рідині до кількості нітроген (II) оксиду в газі на вході в абсорбер розраховано за формулою

$$n = \frac{(C_{O_3})_d \cdot V_{H_2O} \cdot 30}{C(NO)_{аб} \cdot V'_a \cdot 10^{-6}}, \text{ моль/моль}, \quad (6.1)$$

де  $(C_{O_3})_d$  – молярна концентрація озону в рідині, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{H_2O}$  – об'ємні витрати води, см<sup>3</sup>/с;

30 – молярна маса нітроген (II) оксиду, г/моль;

$C(NO)_{аб}$  – концентрація NO на вході в порожній розпилюючий абсорбер, мг/м<sup>3</sup>;

$V'_a$  – об'ємні витрати газу, що містить нітроген оксиди, см<sup>3</sup>/с.

Експериментальні дані по очищенню газу від NO<sub>x</sub> при різних об'ємних витратах газу було зведено в таблицю 6.6.

Таблиця 6.6 – Експериментальні дані по очищенню газу від NO<sub>x</sub> при різних об'ємних витратах газу

№ п/п	Місце відбору проби	Компонент, що визначається	Об'ємні витрати газу, см <sup>3</sup> /с	Концентрація, мг/м <sup>3</sup>	Ступінь вилучення NO <sub>x</sub> , %
1	Перед абсорбером	NO <sub>2</sub>	150	-	15,79
		NO		-	
		NO <sub>x</sub>		1560,71	
	Після абсорбера	NO <sub>2</sub>		-	
		NO		-	
		NO <sub>x</sub>		1314,29	
2	Перед абсорбером	NO <sub>2</sub>	35	-	34,43
		NO		-	
		NO <sub>x</sub>		1284,0	
	Після абсорбера	NO <sub>2</sub>		-	
		NO		-	
		NO <sub>x</sub>		841,96	
3	Перед абсорбером	NO <sub>2</sub>	17	190,939	37,949
		NO		1895,0	
		NO <sub>x</sub>		3097,381	
	Після абсорбера	NO <sub>2</sub>		176,557	
		NO		1138,0	
		NO <sub>x</sub>		1921,956	

Продовження таблиці 6.6

4	Перед абсорбером	NO <sub>2</sub>	12,5	190,939	64,78
		NO		1895,0	
		NO <sub>x</sub>		3097,381	
	Після абсорбера	NO <sub>2</sub>		101,357	
		NO		645,182	
		NO <sub>x</sub>		1090,900	
5	Перед абсорбером	NO <sub>2</sub>	8	190,939	83,238
		NO		1895,0	
		NO <sub>x</sub>		3097,381	
	Після абсорбера	NO <sub>2</sub>		54,003	
		NO		303,292	
		NO <sub>x</sub>		519,175	
6	Перед абсорбером	NO <sub>2</sub>	3,5	190,939	93,978
		NO		1895,0	
		NO <sub>x</sub>		3097,381	
	Після абсорбера	NO <sub>2</sub>		17,68	
		NO		110,09	
		NO <sub>x</sub>		186,530	

У таблиці 6.7 наведено параметри роботи абсорбера при різних об'ємних витратах газу.

Таблиця 6.7 – Параметри роботи абсорбера при різних об'ємних витратах газу

Об'ємні витрати газу, см <sup>3</sup> /с	Об'ємні витрати рідкої фази, см <sup>3</sup> /с	Лінійна швидкість газу, см/с	Час контакту фаз, с	Об'ємна швидкість газу, с <sup>-1</sup>	Щільність зрощування, см/с
150	6,5	1,91	26,17	38,21 · 10 <sup>-3</sup>	0,083
35	6,5	0,45	112,11	8,92 · 10 <sup>-3</sup>	0,083
17	3,2	0,22	230,95	4,33 · 10 <sup>-3</sup>	0,041
12,5	3,2	0,16	314,47	3,18 · 10 <sup>-3</sup>	0,041
8	3,2	0,1	490,20	2,04 · 10 <sup>-3</sup>	0,041
3,5	3,2	0,04	1123,60	0,89 · 10 <sup>-3</sup>	0,041

Зведено таблицю результатів експериментів по очищенню нітрозних газів від NO<sub>x</sub> з використанням озонованих органічних розчинів з абсорбером-коагулятором Вентурі наведено в Додатку К (таблиця К.3).

Корекція та збільшення вмісту радикалів в озono-радикальному повітряно-крапельному (ОРПК) потоці методами фотоініціювання окиснювальних процесів у газовій і рідкій фазах при озонуванні та електрохімічної обробки струменя до і після інжектування приводить до відмови від каталітичного очищення «нітрозних» газів.

## РОЗДІЛ 7

### ГЕТЕРОФАЗНИЙ ОЗОННИЙ МЕТОД ПРИ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ

#### 7.1 Вивчення впливу озono-радикального дуття на процеси горіння газоподібного палива

Режимні технологічні методи стримування утворення оксидів азоту, які використовують на сучасних котлоагрегатах при спалюванні газоподібного палива (використання рециркуляції газів, дозування води або пари, двостадійне спалювання палива), в основному є ефективними при зниженні «термічних» NO<sub>x</sub>; та «паливні» NO<sub>x</sub> у природному газі відсутні; водночас «швидкі» NO<sub>x</sub> залишаються без змін.

Дозування парів води у зону горіння приводить до зниження токсичності відхідних газів за рахунок зниження утворення «термічних» NO<sub>x</sub>, інтенсифікації реакції доокиснення оксиду вуглецю, догорання у факелі полум'я бенз(а)пірену, вуглеводнів та альдегідів. Вприскування в топку необхідної кількості парів води (50 % та більше від маси палива) призводить до зниження ККД котла (до 4–5 %), підвищення у відхідних газах оксиду вуглецю, а також вуглеводнів.

Звертає на себе увагу велика кількість присадки. Так, для зниження вмісту оксидів азоту на 50 % від вихідного вимагає підтримувати мольне співвідношення води (яка подається з паливом) до оксиду азоту (який утворюється в димових газах), яке дорівнює 1000 та більше.

Таким чином, можна констатувати, що механізм зниження вмісту оксидів азоту при вприскуванні води у топку не пов'язаний з хімічними процесами. Він пов'язаний переважно зі зниженням максимальної температури факела, ретельним перемішуванням палива та повітря при «мікробибухах» краплин води та іншими дифузійними явищами.

Цілком природно, що при підвищених дозах парів води спостерігається падіння ККД та недогоріння, адже на випаровування і термодеструкцію води вимагається додаткова енергія, яка виділяється в процесі горіння.

Однак низкою досліджень підтверджено можливість впливу водяних парів на швидкість поширення полум'я, а також зниження

вмісту NO<sub>x</sub>, сажі (C + HO· → CHO·), оксиду вуглецю (CO + HO· → CO<sub>2</sub> + H·) за рахунок хімічних радикальних процесів.

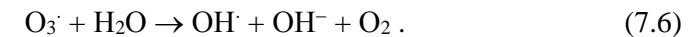
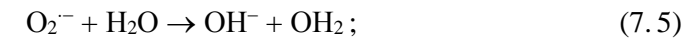
Вивчивши структуру полум'я, механізми синтезу оксидів азоту, термо-та хемодеструкції сполук, зміну вмісту NO<sub>2</sub>, NO, HO·, O·, HO<sub>2</sub> уздовж осі факела, поставлено завдання розглянути можливість мінімізації синтезу NO<sub>x</sub> за рахунок радикальних процесів використання гетерофазного озono-радикального пароповітряного методу [68, 93, 103, 109, 118].

Відповідно до механізму, викладеного в роботах [93, 94, 103, 104, 110 та 111], озono-радикальне дуття має скорегувати поточні концентрації радикалів NO·, O·, HO<sub>2</sub>· та вплинути на пригнічення утворення основних токсичних продуктів.

Зниження вмісту оксиду азоту на виході при використанні ОРКП потоку як дуття вважаємо наслідком перебігу високошвидкісних реакцій:

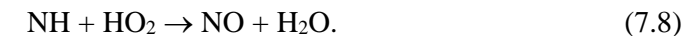


При підвищених значеннях рН розчину здійснюються первинні акти розкладення озону з утворенням супероксидного O<sub>2</sub><sup>-</sup> та озонідного O<sub>3</sub><sup>-</sup> радикалів, а також синтезу OH· та OH<sub>2</sub> за реакціями:



Асиміляція атомів та радикалів кисню, що синтезуються у передполум'яний період, приводить до зниження виходу NO<sub>x</sub> [96, 103, 109, 118].

Неможливість повного стримування процесу утворення оксидів азоту можна пояснити тим, що радикали HO<sub>2</sub>· витрачаються у передполум'яний період та не можуть запобігти утворенню «швидких» оксидів азоту, яке можливе за реакціями, що проходять у зоні полум'я:



Помітний вплив спеціального дуття на зниження вмісту оксиду вуглецю та вуглеводнів можна пояснити тим, що в процесі синтезу гідроксидних радикалів не вдається повністю перевести озон в

NO<sub>2</sub>; що приводить до зростання окиснювальної здатності дуття, зниження вмісту CO, CH, а також альдегідів, сажі, бенз(а)пірену у продуктах згоряння.

Синтезовані гідропероксидні радикали нейтралізують утворення оксидів азоту і цим самим мінімізують кількість пари води. Співвідношення падає в 10<sup>2</sup> разів.

На стендовій установці малої потужності з багатоканальним факельним пальником проведено дослідження впливу дозування озону у дуття при спалюванні пропан-бутанової суміші.

У таблиці 7.1 наведено результати експерименту з впливу озono-повітряного та озono-повітряно-парового дуття на процес горіння газоподібного палива. Було проведено порівняння вмісту оксидів азоту, оксидів вуглецю та вуглеводнів при звичайному повітряному дутті; при дутті, коли повітря насичується паром вологи шляхом барботажу через воду; при дозуванні озono-повітряної суміші у зону горіння; при насичуванні озono-повітряної суміші вологою шляхом барботажу її через розчин лугу. Експериментальні дані відображають залежність зміни вмісту оксиду азоту, оксиду вуглецю та вуглеводнів у відхідному газі від коефіцієнта надлишку повітря, питомих витрат озону (щодо палива); рН розчину, часу контакту газової та рідкої фаз; часу транспорту радикалів із реактора синтезу до зони горіння.

Таблиця 7.1 – Дослідження ГОМ при спалюванні паливо-повітряних сумішей

№ з/п	α <sub>в</sub>	Витрати озону		Вміст компонентів у відхідних газах при різному дутті (о.д., %; мг/м <sup>3</sup> )					рН розчину
		GO <sub>3</sub> , мг/хв	g, мг/л (пал.)	Компоненти	повітря	повітря + вода	повітря + озон	повітря + вода + озон	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	0,70	3,6	7,2	NO	0,004	0,004	0,0035	0,0025	7,0
				CO	0,003	0,003	0,0025	0,0020	
				CH	580	520	500	460	
2.	0,90	3,6	7,2	NO	0,006	0,006	0,005	0,0030	7,0
				CO	0,002	0,002	0,003	0,002	
				CH	250	250	300	200	
3.	0,90	3,6	7,2	NO	0,0055	0,005	0,004	0,0035	7,0
				CO	0,002	0,002	0,002	0,0020	
				CH	300	300	300	250	
4.	0,90	3,6	7,2	NO	0,0055	0,0055	0,005	0,0035	7,0
				CO	0,0035	0,003	0,0035	0,002	
				CH	300	300	300	260	

Продовження таблиці 7.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5.	1,00	4,0	8,0	NO	0,0070	0,0075	0,0070	0,0035	7,0
				CO	0,002	0,002	0,0025	0,0018	
				CH	250	260	280	220	
6.	0,90	7,8	15,6	NO	0,0055	0,005	0,0045	0,0035	9,8
				CO	0,0035	0,0040	0,004	0,0018	
				CH	480	480	460	410	
7.	0,90	8,7	17,4	NO	0,0055	0,0055	0,0050	0,005	11,0
				CO	0,002	0,0025	0,002	0,015	
				CH	380	330	320	250	
8.	1,15	14,4	28,7	NO	0,0075	0,0075	0,0075	0,0075	11,0
				CO	0,001	0,001	0,001	0,001	
				CH	200	200	200	200	
9.	0,85	8,0	16,1	NO	0,0055	0,0055	0,005	0,0030	9,2
				CO	0,0025	0,0025	0,0015	0,0015	
				CH	400	400	400	300	
10.	0,9	8,0	16,1	NO	0,0055	0,0055	0,005	0,0025	10,5
				CO	0,002	0,002	0,001	0,0015	
				CH	430	420	420	420	
11.	0,9	8,0	16,1	NO	0,0055	0,005	0,004	0,0035	10,2
				CO	0,0025	0,002	0,002	0,0015	
				CH	280	200	200	200	
12.	1,15	15,6	48,0	NO	0,0075	0,0075	0,0045	0,0035	10,3
				CO	0,0015	0,0015	0,0015	0,001	
				CH	280	280	200	200	

Встановлено, що підвищення вмісту пари води при переході від повітряного до пароповітряного дуття, коли повітря попередньо барботують через об'єм води або водний розчин лугу (C<sub>кон</sub> становила від 0,01N до 1N), на вміст токсичних сполук практично не впливає. Дійсно, при насичуванні атмосферного повітря паром води при температурі 16–22 °C та вологості 76–80 % збільшення вмісту пари води становило лише 4–6 г/м<sup>3</sup> по повітрю. Це відповідає 20 %-му збільшенню кількості пари води, що надходить із повітрям, і на 1,5–2 порядки нижче, ніж при дозуванні води технологічним способом пригнічення NO<sub>x</sub>.

При формуванні озono-радикального дуття особливе значення має час контакту озono-повітряної суміші із розчином лугу (τ<sub>1</sub>) та час транспорту проконтактованої суміші до зони горіння (τ<sub>2</sub>).

Ступінь пригнічення утворення  $\text{NO}_x$  ( $\eta$ ) від  $\tau_1$  та  $\tau_2$  показано в таблиці 7.2. Подальше зниження часу  $\tau_1$  зменшує вплив окиснювача на величину  $\eta$ .

Таблиця 7.2 – Змінення величини  $\eta$  від часу синтезу та існування радикалів

Час транспорту фаз до зони горіння $\tau_2$ , с	Ступінь пригнічення $\text{NO}_x$ , %		
	$\tau_1 = 0,104$ с	$\tau_1 = 0,0162$ с	$\tau_1 = 0,0025$ с
0,25	48	50	52
0,5	45	49	50
0,75	12	15	20
1,0	3	5	7

Для часу контакту фаз  $\tau_1 = 0,016$  с та часу транспорту фаз до зони горіння  $\tau_2 = 0,5$  с було отримано значення оптимального рН розчину деструкції озону, що становить 9,4 (таблиця 7.3).

Таблиця 7.3 – Зміна вмісту оксиду азоту від величини рН розчину

$\text{C}_{\text{NO}} \cdot 10^3$ об.д., %	рН розчину				
	7,30	8,02	8,61	9,40	10,56
6,1	6,05	4,76	4,02	3,55	6,10
7,5	6,74	4,57	3,75	3,56	7,50

Стендова перевірка методу показала необхідність підвищених відносних витрат озону ( $\text{O}_3:\text{NO} = 6:9 : 1$  моль/моль), що пов'язано з перебігом декількох конкуруючих реакцій через високу реакційну здатність  $\text{HO}_2$  при підвищеній температурі. Проте варто зазначити, що дозування ОРКП дуття оптимізує пароповітряний метод пригнічення утворення  $\text{NO}_x$  при горінні: кількість води, що подається до топки, знижується на один-два порядки; концентрації вуглеводнів, оксиду вуглецю (II) зменшуються на 20–60 %; зниження температури зони горіння при дозуванні озono-повітряної суміші практично не спостерігається. Останнє означає, що при озono-радикальному ініціюванні процесу горіння потужність котлів (на відміну від паро-водного методу) знижуватися не буде.

## 7.2 Оптимізація системи зниження токсичності димових газів вагранки

Викидні ваграночні гази згідно з даними замірів мають такий склад (%): кисню 12–17; діоксиду вуглецю 3,8–14; оксиду вуглецю 2,6–4,1; водню 0,1–0,7; сірчанокислого ангідриду 0,001–0,01; оксидів азоту 0,001–0,004; органічних сполук 0,01–0,004; решта – азот. З органічних сполук ідентифіковано: формальдегід, ацетальдегід, метанол, етилформаліат, бензол, 3,4-бенз(а)пірен. Вологість ваграночних газів становить 6–10 %. Об'єм викидних газів не постійний. Він залежить від продуктивності агрегата та від ступеня розбавлення повітря кризь завалочне вікно.

Запиленість ваграночних газів коливається у межах від 1,6 г/м<sup>3</sup> до 7 г/м<sup>3</sup>. Вагранки працюють на холодному дутті з двома фурменними поясами. Димові гази викидаються в атмосферу через абсорбційну систему очищення, що заміщує іскрогасники і виконує роль мокрого іскрогасника та пилоуловлювача.

Наявна абсорбційна система очищення досить ефективно здійснює пилоуловлення, однак практично не забезпечує вилучення з газової фази оксиду азоту, діоксиду сірки та інших токсичних сполук.

Ступінь допалювання оксиду вуглецю в робочих умовах становить 10–45 %. З ефективністю не більше 5 % працює мокре очищення від діоксиду сірки та оксидів азоту.

Аналіз роботи вагранки дав можливість оптимізувати роботу стадій очищення:

1. Збільшення навантаження дуття вагранки з 2,8 тис. нм<sup>3</sup> до 5,7 тис. нм<sup>3</sup> за годину з автоматичним регулюванням завалочного вікна обумовило зростання температури газів над шихтою до 500–600 °С, в результаті чого стабілізувалася робота системи допалювання (ступінь допалювання оксиду вуглецю (II) досягає 98 %).

2. Переведення пальника з тиску 0,08 МПа на 0,6 МПа дало змогу запобігти погашенню полум'я під час відкриття завалочного вікна для періодичного завантаження шихти.

3. При висоті шару шихти, близькій до роботи вагранки на прогар, стабілізується полум'я допалення газів над шихтою. Все це дає можливість знизити викиди в атмосферу оксиду вуглецю у десять разів (приблизно 240 т на рік) та вуглеводнів у шість разів (майже 6,8 т на рік).

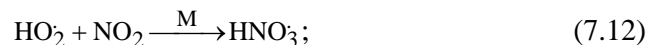
Останньою стадією очищення газів вагранки є промивання водою, що мало впливає на склад токсичних домішок, і тому було запропоновано застосувати озоновий метод очищення.

Запропонований метод є багаточільовим. Введення озono-повітряної суміші в зону над шихтою створює умови для високошвидкісного перебігу реакції окиснення озonom:



Знаючи концентрацію оксидів азоту, знаходимо, що час окиснення NO в NO<sub>2</sub> становить 0,001 с. Цього достатньо для окиснення та подальшого поглинання NO<sub>x</sub>.

Дозування водяного пилу озono-повітряною сумішшю приводить до виникнення радикалів HO· та HO<sub>2</sub>· і більш повного вилучення з газів оксидів азоту та сірки:



Гідроксидні радикали високореакційноздатні щодо будь-яких органічних сполук. Вони дезодорують газовий потік, окиснюючи токсичні органічні речовини до малотоксичних кислот, а також до вуглекислого газу та води. За оксидом азоту при мольному співвідношенні окиснювача до оксиду, що дорівнює 1 : 2, було досягнуто 75–80 % ступеня очищення, за діоксидом сірки – 40–50 %, надлишок озону різко знижував запах гару, що є супутником димових газів вагранки.

Робота дослідженої озonoвої установки на реальних ваграночних газах має низку особливостей. Було встановлено, що в процесі плавлення вміст токсичних домішок є непостійним і залежить від частоти завантаження коксу, металу та висоти шихти у вагранці.

Час аномального вмісту пилу, сажі та токсичних продуктів невеликий. Він коливається від 40 до 120 с, після чого вміст усіх компонентів відновлюється і стає стабільним. Враховуючи це, дані озono-радикального методу пригнічення утворення токсичних сполук газів стосуються тільки періоду стабільної роботи вагранки.

Технологічна схема очищення складається із блока підготовки повітря, озонатора, контура охолодження системи підготовки та подання озono-повітряно-водного дуття у вагранку. Продуктивність стендового генераторного озону становить 50 г озону за годину. Озonoвий метод очищення газів вагранки з дозуванням озono-радикально-водного дуття у вигляді туману через завалочне вікно приводить до зниження вмісту в них оксидів азоту, діоксиду сірки та органічних сполук (таблиці 7.4 та 7.5).

Результати аналізу показують, що при мольному співвідношенні озону та оксидів азоту 1 : 6 можливий стабільний 30–50 %-й ступінь очищення, а в окремих випадках він досягає 60 %.

Таблиця 7.4 – Вміст оксиду азоту у ваграночних газах

Вміст NO <sub>x</sub> , мг/м <sup>3</sup> , при очищенні ваграночних газів		Ступінь очищення, %
без озону	з озonom (50 г за годину)	
29,5	16,1	47,5
29,5	16,9	42,7
46,1	21,0	54,4
24,0	14,2	40,8
23,0	14,0	39,1
24,0	17,0	29,0
23,5	16,0	32,0

Таблиця 7.5 – Вміст вуглеводнів у ваграночних газах

Вміст вуглеводнів, мг/м <sup>3</sup> , при очищенні ваграночних газів		Ступінь очищення, %
без озону	з озonom (50г за годину)	
336	301	10,4
75	69	8,0
199	190	4,5
148	140	5,7

Решта озону витрачається на окиснювання вуглеводнів. У димових газах є невелика кількість високореакційноздатних органічних сполук, які конкурують з NO при взаємодії з озonom. Одиничні заміри вмісту діоксиду сірки підтверджують, що він знижується на 10–40 %.

Результати випробувань озono-радикального методу очищення газу вагранки наведено в таблиці К2 (Додаток К). Запропонована технологія денітрифікації газових потоків була впроваджена на виробництві ВАТ «ТЕМП» міста Черкаси для пригнічення токсичності відхідних газів вагранки. ГОМ дає змогу уніфікувати і ліквідувати недоліки відомого пароповітряного методу пригнічення NO<sub>x</sub> при горінні палива.

З використанням озono-радикального повітряно-крапельного дуття процес пригнічення утворення токсичних домішок при горінні газоподібних насичених вуглеводнів та твердого палива виявився вельми ефективним.

## ВИСНОВКИ

На основі вивчення сучасного стану проблеми денітрифікації газових потоків запропоновано альтернативний метод зниження оксиду  $\text{NO}_x$  – гетерофазний озono-радикальний метод, який відзначається високою селективністю, ефективністю, технологічною простотою як при вилученні  $\text{NO}_x$  із газових потоків, так і в процесах пригнічення утворення різних токсичних сполук при горінні.

Основними відмінностями гетерофазного озonoного методу від раніше розроблених газофазних озонних процесів, які пройшли промислові випробування, є:

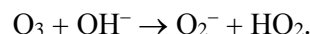
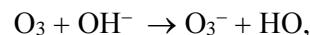
- можливість прямого синтезу нітратної кислоти;
- можливість спільного окиснення  $\text{NO}$  і утворення  $\text{HNO}_3$  в одному об'ємі безпосередньо на стадії поглинання оксиду азоту (II);
- використання озono-радикальних реакцій при абсорбції  $\text{NO}$ ;
- зниження витратних норм озону.

Таким чином, у роботі запропоновано та вивчено новий технологічний метод очищення газів від оксидів азоту, який можна класифікувати як «мокрый» абсорбційно-окиснювальний метод.

Для реалізації гетерофазного озonoного методу очищення зроблено вибір розчинників: для багатотоннажних газових потоків запропоновано розчини озону у воді; для малотоннажних газових потоків, що містять органічні сполуки, – водні та азотнокислі розчини тетрахлорметану (індиферентного стосовно окиснювачів розчинника).

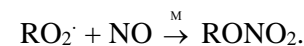
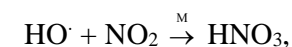
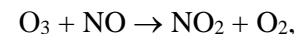
Для одержання робочих розчинів і здійснення процесу поглинання  $\text{NO}_x$  експериментально визначено оптимальні умови одержання попередньо насичених озonom розчинів, які утворюються шляхом барботажу озono-повітряної суміші, а також при дроселюванні озонованих розчинів.

На основі сучасних уявлень про структуру молекули озону як бірадикала запропоновано змінення першої стадії механізму розкладання озону у водних розчинах. Супероксидний та озонідний іон-радикали, а також  $\text{HO}\cdot$  та  $\text{HO}_2\cdot$  синтезуються на першій стадії за реакціями з гідроксид-іоном:

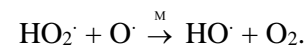
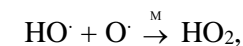
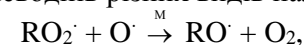


Далі іон-радикали вступають у реакцію з водою, і процес розкладання озону проходить за відомим механізмом. За цим механізмом синтез радикалів спрощується, кількість стадій розкладання скорочується.

З урахуванням коректування механізму розкладання озону у водних розчинах, а також у краплинно-повітряних струминних потоках розроблено теоретичну концепцію гетерофазного озonoного методу абсорбції, що використовує озono-радикальні процеси поглинання оксидів азоту:



Озono-радикальні процеси, які проходять на межі розділу фаз та розчинів, запропоновано використовувати для пригнічення утворення  $\text{NO}$  та інших токсичних сполук при інтенсифікації процесів горіння вуглеводнів різних видів палив:



Показано можливі методи підвищення вмісту  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  та  $\text{HO}\cdot$  в рідких середовищах: абсорбція в зоні розряду; фотоініціювання зони реакцій; дроселювання озонованих розчинів; коректування рН; збільшення  $Rt$  за озonom з використанням індиферентних розчинників. Для процесу абсорбції високу ефективність показали останні три методи.

На основі досліджень методу з очищення визначено оптимальні умови вилучення  $\text{NO}_x$  із коксового газу: час контакту фаз – 0,4 с; питомі витрати поглинача – від  $20 \text{ дм}^3/\text{м}^3$  до  $65 \text{ дм}^3/\text{м}^3$ ; лінійна швидкість газу в конфузори – від 30 м/с до 50 м/с; молярне співвідношення  $\text{O}_3 : \text{NO}$  – не більше 20 : 1 з урахуванням побічних реакцій.

При суміщенні процесів дроселювання попередньо насичених озonom розчинів і корекції рН ( $\text{pH} = 9,5 \pm 0,5$ ) та оптимальних умов роботи апарата досягнуто практично повне перетворення  $\text{NO}$  у  $\text{HNO}_3$  при концентрації  $\text{NO}$  у газовій фазі від  $1 \text{ см}^3/\text{м}^3$  до  $20 \text{ см}^3/\text{м}^3$ .

Рівняння ступеня окиснення оксиду азоту (II) і ступеня вилучення  $\text{NO}$  у вигляді  $\text{HNO}_3$ , а також залежність змінення параметрів ступеня окиснюваності в рідкій фазі і ступеня абсорбції в газовій фазі підтверджують справедливність запропонованої концепції гетерофазного озonoного методу.

Визначено коефіцієнти прискорення масообміну процесу абсорбції оксиду азоту (II) при різних концентраціях озону в рідкій фазі: для

водних розчинів  $\gamma$  (для  $C^{\circ}_{NO} = 1 \div 20 \text{ см}^3/\text{м}^3$ ) досягла 3,064; при підвищенні концентрації оксидів азоту (для  $C^{\circ}_{NO} = 150 \div 250 \text{ см}^3/\text{м}^3$ ) величина  $\gamma$  зростає до 4,14–4,69.

Запропоновано проводити кислотоутворення у струминному потоці. Процес здійснено в такій послідовності стадій: абсорбція озону в потоці; розкладання озону до радикалів корекцією рН; хемосорбція оксиду азоту (II), яка проходить до утворення нітратіона. Досягнуто зменшення витратних норм за озоном на 11–28 %. Отримано підтвердження високого ступеня вибірковості й унікальності гетерофазного озono-радикального методу для екстремальних умов очищення коксового газу від оксиду азоту (II). Метод ГОМ дає змогу в промислових умовах знизити вміст  $NO$  з  $20 \text{ см}^3/\text{м}^3$  до  $0,025 \text{ см}^3/\text{м}^3$ .

Для корекції рН потоку при очищенні димових газів запропоновано використовувати сульфит-гідросульфитний лужний розчин у струминному газопромивнику, суміщеному з трубою Вентурі.

З використанням озono-радикального краплинно-повітряного дуття досліджено процес пригнічення утворення токсичних домішок при горінні газоподібних насичених вуглеводнів. Процес здійснювався шляхом ефективною підготовки паливно-повітряної суміші в передполумєневий період за рахунок озono-радикальної активації дуття. Вперше встановлено, що в процесі озono-радикальної активації горіння вуглеводнів спостерігається одночасне зниження вмісту оксиду азоту (II), оксиду вуглецю (II) та вуглеводнів.

Запропоновано механізм пригнічення утворення  $NO_x$  за рахунок зростання вмісту радикалів  $HO_2$  у передполумєневий період. Визначено часові характеристики «життя» радикалів в озono-радикальному краплинно-повітряному дутті залежно від рН, а також витратні норми за озоном. Гетерофазний озонний метод дає можливість уніфікувати і ліквідувати недоліки відомого пароповітряного методу пригнічення  $NO_x$  при горінні палива.

Корекція та збільшення вмісту радикалів в озono-радикальному повітряно-крапельному (ОРПК) потоці методами фотоініціювання окиснювальних процесів у газовій і рідких фазах при озонуванні й електрохімічної обробки струменя до і після інжектування приводить до відмови від каталітичного очищення «нітрозних» газів.

Незважаючи на високу ефективність адсорбційного очищення на цеолітах, молекулярних ситах, активованому вугіллі та інших сорбентах, спеціалісти відзначають серйозні технологічні труднощі на стадіях сорбції та регенерації, високі капітальні витрати і споживання електроенергії при регенерації. Роботи зі зниження економічних витрат адсорбційного очищення виявилися безперспективними – витрати становлять 4,06 дол. США на 1 т  $NO_x$ .

Безперечно, найбільш технологічними й економічно виправданими є «сухі» методи пригнічення  $NO_x$  при горінні палива, наприклад методи багатоступінчастого спалювання, рециркуляції димових газів, подачі води чи водяної пари в зону горіння або методи високотемпературного некаталітичного відновлення  $NO_x$  аміаком.

«Сухі» каталітичні методи очищення (як селективний, так і неселективний каталіз) характеризуються як вимушені. Високі капітальні й експлуатаційні витрати, втрати каталізатора, необхідність використання природного газу чи аміаку, що призводить до використання зв'язаного азоту задля ліквідації зв'язаного азоту у відхідних газах, необхідність застосування високих температур – все це важким тягарем лягає на економіку виробництва. Витрати за каталітичними методами становлять 6,16 дол. США на 1 т  $NO_x$ .

У США, Японії та Німеччині найбільш економічно комерційно виправданими методами є: поглинання водою (2,32 дол./т), розчинами азотної кислоти (1,58 дол./т) і розчинами сечовини (1,92 дол./т). Виявляється, що так звані «вологі» методи при реалізації в промислових умовах у 1,5–2 рази дешевші «сухих» каталітичних методів. Однак, на думку спеціалістів провідних фірм, «вологі контроль викидів  $NO_x$ » також має низку технологічних недоліків. Застосування кисню, проблеми деіонізації води, підвищення гідравлічного і газодинамічного опору системи, підвищені енергетичні витрати на підготовку повітря для синтезу озону – здорожчують «вологі методи» до 6–7 дол./т рік.

Фактичні енергетичні витрати на виробництво озону при експлуатації озono-аміачного методу на дослідно-промисловій установці становили 36,63–48,18 кВт·г на 1 кг озону (при паспортних показниках 28–30 кВт·г/кг). Навіть при таких підвищених показниках сума всіх витрат не перевищує 3,8 % від потужності енергоблоку.

Необхідно зазначити, що ГОМ очищення газів від  $NO$  в майбутньому не має альтернативи. Упровадження таких систем у промисловості стало можливим у зв'язку зі створенням потужних енергетично вигідних (до 8 кВт·г/кг озону) озонаторів з емалевими діелектриками. З використанням потужних промислових озонаторів стала можливою реалізація технологічно вигідних пропозицій щодо переробки оксидів азоту і сірки в мінеральні добрива. Економічні витрати ГОМ при розрахунку виявилися перспективними – вони становлять 2,5–3,0 дол. США на 1 т  $NO_x$ .

Таким чином, гетерофазний озонний метод інтенсифікації окиснювальних процесів є технологічно ефективним та економічно вигідним як для адсорбційних систем очищення газових потоків, так і в технології денітрифікації та детоксикації при горінні газоподібного і твердого палив.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Атмосфера: справочник. – М: Химия, 1991. 607 с.
2. Vocharow V. The problem of urboecology in the USSR under perestroika. *Town. Planning Rev.* 1991. Vol. 62. No. 2. P. 151–152.
3. Дубальская Э. Н. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. *Очистка отходящих газов*. Москва: Сб. ВНИИ Центра. 1990. Вып. 14. 60 с.
4. Ворончук М., Щепець О. Забруднення повітряного басейну Української РСР. *Ойкумена*. 1991. № 1. С. 16–21.
5. Химия окружающей среды / под ред. Д. О. Бокриса. Москва: Химия, 1982. 248 с.
6. Амелин А. Г. Технология серной кислоты. Москва: Химия, 1971. 495 с.
7. Курс технологии связанного азота / В. И. Атрощенко и др. Москва: Химия, 1969. 383 с.
8. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / под ред. В. М. Олевского. Москва: Химия, 1985. 400 с.
9. Найденов Г. Ф., Кудельская Г. А., Киселева З. Л. Защита воздушного бассейна от загрязнения. *Охрана окружающей среды и рациональн. использ. природных ресурсов. Серия 17*. Киев: О. И., 1979. С. 39.
10. Reduction of NO<sub>x</sub> emissions by staged combustion in a high intensity spray combustor / T. Hirai et al. *ISME: int. journ.* 1987. Vol. 30, No. 260. P. 303–309.
11. Гаврилов А. Ф., Горбаненко А. Д., Туркестанова Е. Л. Влияние влаги, вводимой в горячий воздух, на содержание оксидов азота в продуктах сгорания газа и мазута. *Теплоэнергетика*. 1983. № 9. С. 13–15.
12. Сигал И. Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлив. 2-е изд., перераб. и доп. Ленинград: Недра, 1988. 312 с.
13. Diebelius N. R., Hitt M. B., Johnson R. H. Reduction of nitrogen oxides flow gas turbines by steam injection. *ASME Pap.* 1971. No. 58. P. 76–82.
14. Manansi J. PEBC power plants teeter on the threshold of demonstration. *Power*. 1987. Vol. 131, No. 12. P. 51–54.
15. Plass L. Die Entwicklung der Zirkulierenden Atmospharschen Wirbelschicht zur umweltfreundlichen Feuerungstechnik. *VGB Kraftwerks Technik*. 1987. Vol. 67, No. 5. S. 437–448.
16. Фундаментальные исследования методов удаления оксидов азота из отходящих газов / Харакава М. и др. *Мицубиси дзюкогиход*. 1973. 10, № 5. С. 663–672.
17. Кузнецов М. Е. Защита атмосферного воздуха от загрязнений. Симферополь: Таврия, 1973. 124 с.
18. Охрана воздушного бассейна: аннот. библиогр. указ. Северодонецк: ОНТИ ГИАП, 1980. Ч. 1–2. 314 с.
19. Энергетика и охрана окружающей среды / под ред. Н. Г. Залогина, А. И. Кроппа, К. М. Коста. Москва: Энергия, 1979. 352 с.
20. Кельцев Н. В. Очистка отходящих газов от вредных примесей, Москва: МХТИ, 1978. 49 с.
21. Чернышев А. К. Очистка газов от окислов азота. Москва: Изд-во НИИТЭХИМ, 1975. 91 с.
22. Денитрация газа сжигания / С. Ацухата и др. *Япан Кокаи Токкио Кохо*. 1979. 77/132, 458. С. 56.
23. Способ очистки газов от оксидов азота: заявка 53-72773 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Сигэру А. и др.; опубл. 28.06.78. РЖ хим. 1979.
24. Удаление оксидов азота из отходящих газов / Сунсо Н. и др. *Япан Кокаи Токкио Кохо*. 1978. № 67. С. 687.
25. Азото- и сероочистка отходящих газов: заявка 53-135878 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Сёдзи А.; опубл. 27.11.78.
26. Отделение оксидов азота и серы от отходящих газов: заявка 53-67687 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Одзаки Н.; опубл. 16.06.78.
27. Process for removing nitrogen oxides from gaseous mixtures: Pat. 4055624 USA, МКИ С 01 В 21/00 / Voshida Hiraquki, Saga Katumi; publ. 20.09.76. 3 p.
28. Wet treatment of exhaust gases: Pat. 410-727 USA, МКИ С 01 В 21/00 / Atsukawa M. et al.; publ. 27.05.75. 3 p.
29. Очистка отходящих газов от оксидов азота: заявка 53-28075 Япония, МКИ С 02 С 5/02 / Седзиро И. и др.; опубл. 15.03.78.
30. Удаление оксидов азота и соединений серы из воздуха: заявка 51-136564 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Сигэру М. и др.; опубл. 26.11.76.
31. Очистка отходящих газов от оксидов серы и азота: заявка 52-52179 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Исао Ф. и др.; опубл. 26.04.77.
32. Технология поглощения оксидов азота влажными методами / Т. Сакано и др. *Никкакё гэнпо. Япан Кокаи Токкио Кохо*. 1973. Т. 25, № 10. С. 491–499.
33. Такасаки С. Удаление оксидов азота методами влажного окислительного поглощения. *Кэмикару Эндзиньярингу*. 1973. Т. 18, № 10. С. 1116–1122.
34. Като С. Современное состояние и дальнейшие проблемы технологии удаления оксидов азота из промышленных отходящих газов. *Кэмикару Эндзиньярингу*. 1973. Т. 18, № 10. С. 1086–1101.
35. Удаление оксидов азота из топочных газов: пат. 52-43625 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Хидсо К. и др.; опубл. 01.11.77. 2 с.
36. Способ очистки газов от окислов азота: а.с. 88845 СССР, МКИ В 01 D 53/34 / Кобозев Н. М. и др.; опубл. 1949. 2 с.
37. Способ удаления азотсодержащих смол из горячих газов: пат. 85П07 ФРГ, МКИ, В 01 D 53/14 / Кребс Е.; опубл. 02.10.52. 3 с.

38. Новый высокоэффективный метод сверхглубокой очистки газов от окислов азота в некоторых современных производствах / Е. Н. Пицхелаури, Н. М. Кобозев и др. *Прикладные исслед. в области химии неорганических соединений*: сб. науч. тр. РПИ. Рига, 1974. С. 192–200.
39. Борок М. Т. Окисление микроконцентраций окиси азота в двуокись азота в газовом потоке. *ЖФХ*. 1961. Т. 35, № 10. С. 2275–2279.
40. Удаление оксидов азота из отходящего газа: пат. 52-11956 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Синода Наохару и др.; опубл. 09.04.77. 4 с.
41. Процесс мокрой денитрификации отходящих газов: пат. 53-22937 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Мидзима Мосаеси, Мацумото Кодзиро; опубл. 12.07.78. 3 с.
42. Способ очистки газов от оксидов азота: пат. 3957949 USA, МКИ В 01 D 53/54 / Сеньё Тейцо, Кобаяси Макио; опубл. 18.05.76. 3 с.
43. Денитрация отходящих газов: пат. 50-46093 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Адзума Кэнкоку, Тото Рэиюки; опубл. 14.01.78. 2 с.
44. Удаление оксидов азота из отходящих газов: пат. 51-29431 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Накаяма Такэси и др.; опубл. 19.09.77. 2 с.
45. Удаление оксида азота из отходящего газа: пат. 53-26268 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Уэдзима Кэнро, Тамба Сэндзи; опубл. 10.03.78. 3 с.
46. Процесс денитрации отходящих газов: пат. 4110183 USA, МКИ В 01 D 71/10. № 51-91960 / Фурута Есао, Такигухи Йошими (Япония); заявл. 31.07.76; опубл. 29.08.78. 2 с.
47. Процесс очистки дымовых газов от оксидов азота: пат. 4119702 USA, МКИ С 01 В 21/00. № 51-89176 / Ацухата Сигеру и др. (Япония); заявл. 28.07.76; опубл. 10.10.78. 2 с.
48. Способ удаления оксидов азота из отходящих газов: пат. 52-11956 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Накаяма Такэси, Ода Тэруми; опубл. 19.09.77. 3 с.
49. Установка для выделения оксидов азота из газовых смесей: пат. 52-22818 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Мицубиси Дэнки К. К.; опубл. 1987. 2 с.
50. Шиньи С. Удаление двуокиси азота из дымового газа. *Япан Кокаи Токкио Кохо*. 1977. 7939. С. 368.
51. Двухступенчатая очистка газа от оксидов азота путем окисления озоном и поглощения щелочным раствором / Акира Оно и др. *Нихон Когаку Койси*. 1977. № 10. С. 1560–1561.
52. Одновременная очистка отходящих газов от окислов азота и серы: пат. 52-74565 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Синода Наохару, Иноуэ Кэндзи; опубл. 22.06.77. 3 с.
53. Процесс очистки отходящих газов от оксидов серы и азота: пат. 4038368 США, МКИ С 01 В 21/00. № 49-61860 / Ацукава Масуми, Синода Наохару, Унава Наохико (Япония); заявл. 03.06.74. 3 с.

54. Одновременное удаление серы и азота из отходящих газов: пат. 53-10365 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Ядзаки Сигэтака, Ватанабэ Камэо, Каидзука Макато; опубл. 30.01.78. 2 с.
55. Очистка отходящих газов от оксидов азота и серы: пат. 53-16337 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Ядзаки Сигэтака и др. Я51-91156; заявл. 30.07.76; опубл. 15.02.78. 3 с.
56. Аmano Масахару, Теугава Хиротсугу. Опытный завод для одновременного удаления оксидов серы и азота из дымовых газов. *Исикава-зима-Харима*. 1977. Т. 17, № 3. С. 293–296.
57. Очистка отходящих газов от оксидов азота и серы: пат. 52-126672 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Мураками Набуаки и др.; опубл. 24.10.77. 3 с.
58. Удаление оксидов азота из отходящих газов: пат. 52-11955 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Курите Манату, Такахаси Кадзумаса, Ватанабэ Тэцуя; опубл. 04.04.77. 2 с.
59. Процесс удаления оксидов азота из отходящих газов: пат. 4029739 США, МКИ С 01 В 21/00 / Курите Манату и др. (Япония). № 50-0009; заявл. 06.01.75; опубл. 14.06.77. 2 с.
60. Денитрификация отходящих газов: пат. 53-18543 Япония, МКИ С 01 D 53/34 / Осима Хироси и др.; опубл. 15.06.78. 3 с.
61. Удаление оксидов азота из отходящих газов: пат. 52-48942 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Сакио Оадамицу, Кабаяси Макио; заявл. 06.01.76; опубл. 13.12.77. 3 с.
62. Очистка газов от оксидов серы и азота: пат. 152-26757 Япония, МКИ В 01 D 53/34. № 49-126957 / Сакимами Тэйдзо, Кабаяси Макио; заявл. 2.11.74; опубл. 15.07.77. 2 с.
63. Усовершенствованный способ удаления оксидов серы и азота из отработанных газов: заявка 2289231 Франция, МКИ В 01 D53/34; МКИ С01В 17/48; опубл. 02.07.76. 4 с.
64. Очистка дымовых газов от оксидов азота и серы: пат. 52-135872 Япония, МКИ В 01 D 53/34. № 51-52729/ Насино Харуо и др.; заявл. 8.05.76; опубл. 14.11.77. 3 с.
65. Очистка дымового газа от оксидов азота и серы: пат. 54-25262 Япония, МКИ В 01 D 53/34. № 152-89813 / Эцуо Асанаги и др.; заявл. 28.07.77; опубл. 26.02.79. 3 с.
66. Способ удаления оксидов серы и азота из отработанных газов сгорания: пат. 1472985 Великобритания, МКИ В 01 D 53/34; опубл. 16.07.73. 2 с.
67. Удаление окислов азота из отходящих газов: пат. 53-75187 Япония, МКИ В 01 D 53/34. № 51-150282 / Адати Йоити, Окада Кадзуо; заявл. 16.12.76; опубл. 4.07.78. 3 с.
68. Одновременное удаление серы и азота из отходящих газов: пат. 53-

- 106382 Япония, МКИ В 01 Б 53/34. № 52-20281 / Нисино Харуо; заявл. 28.02.77; опубл. 16.09.78. 2 с.
69. Промывка отходящего газа / Нисино Харуо и др. *Япан Кокаи Токкио Кохо*. 1979. Т. 7932. С. 173.
70. Контроль содержания загрязнений в отходящих газах: пат. 20669 США, МКИ В 01 D 53/14 / Амендола Стивен; заявл. 25.04.77; опубл. 17.10.78. 2 с.
71. Удаление окислов азота: заявка 1463855 Великобритания, МКИ В 01 D 53/34; заявл. 12.07.1973; опубл. 09.02.1977. 3 с.
72. Малько М. В., Нестеренко В. Б. Кинетика и механизм химических реакций в диссоциирующем теплоносителе четырехоксида азота. Минск: Наука и техника, 1974. 208 с.
73. Озонный метод очистки дымовых газов ТЭС от NO<sub>x</sub> и SO<sub>2</sub> / С. С. Новоселов и др. *Теплоэнергетика*. 1986. № 9. С. 30–33.
74. Крупная промышленная установка для десульфуризации отходящих газов. *Stal imd Eisen*. 1984. № 14. С. 39.
75. Nakabayashi V. The development of the flue gas denitrification technology. *OZE*. 1986. Vol. 39, No. 12. P. 301–316.
76. Haer G., Fuchs P. Verfahren und Anlagen zur kombinierten SO<sub>2</sub>-/NO<sub>x</sub>-Minderung. *BWK*. 1986. Vol. 38, No. 10. S. 21–27.
77. Способ очистки хвостовых газов от окислов азота: а.с. 461533 СССР, МКИ В 01 D 53/16, С 01 В 21/38 / Столяренко Г. С. и др.; заявл. 24.04.72; опубл. 28.10.74. 3 с.
78. Столяренко Г. С., Столяренко Т. Е. Технологическая очистка выхлопных нитрозных газов от окислов азота с использованием озона. *Химия и хим. технология*: сб. науч. тр. Кемерово: КузПИ, 1976. № 81. С. 186–196.
79. Столяренко Т. Е., Столяренко Г. С. Использование озона для извлечения окислов азота из отходящих газов. *Очистка пром. выбросов и техника безопасности на хим. предприятиях*. Москва: НИИТЭХИМ, 1976. № 3. С. 13–15.
80. Способ очистки отходящих газов от окислов азота: а.с. 836835 СССР, МКИ В 01 D 53/14, С 01 В 21/20 / Столяренко Г. С., Столяренко Т. Е.; заявл. 24.02.75; опубл. 06.02.81. 3 с.
81. Способ окисления окиси азота: а.с. 799280 СССР, МКИ С 01 В 21/20 / Столяренко Г. С., Кагакин Е. М., Булыгин Н. М.; заявл. 15.01.79; опубл. 22.09.80. 2 с.
82. Способ очистки отходящего газа от сернистого ангидрида: а.с. 822873 СССР, МКИ В 01 18/02 / Столяренко Г. С. и др.; заявл. 01.06.78; опубл. 22.12.80. 2 с.
83. Столяренко Г. С., Маркова Н. Н. Очистка коксового газа от окиси азота. *Кокс и химия*. 1982. № 2. С. 28–30.
84. Столяренко Г. С., Кагакин В. И. Использование озона для извлечения

- окислов азота и серы из дымовых газов тепловой электростанции. *Всесоюз. семинар по химии озона*: тез. докл. Тбилиси, 1981. С. 129.
85. Столяренко Г. С. Применение озона при очистке газов от кислых примесей. *Физ.-хим. основы и эколог. проблемы использования отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых*: тез. докл. на Всесоюз. совещании. Москва, 1980. Ч. 2. С. 14–15.
86. Электрофильтр: а.с. 10363447 СССР, МКИ В 01 D 35/06, В 01 D 51/00 / Столяренко Г. С., Кагакин Е. И., Кретов Б. К.; заявл. 30.04.82; опубл. 22.04.83. 3 с.
87. Способ очистки газовых смесей от токсичных газообразных отходов: а.с. 1151279 СССР, МКИ В 01 D 53/34 / Чмовж В. Е., Столяренко Г. С., Новоселов С. С., Кудинов М. И.; заявл. 01.04.83; опубл. 22.12.84. 3 с.
88. Столяренко Г. С. Утилизация отходящих нитрозных газов. *Разработка и внедрение малоотходных и безотходных технол. процессов и производств в хим. пром-сти*: тез. докл. совещания. Черкассы, 1983. С. 153–155.
89. Удаление окислов азота и серы из отходящего газа: пат. 52-146772 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Фукунага Тацунори, Кавамото Кадзухико, Кикигуава Акира; опубл. 06.12.77.
90. Ганз С. Н., Кузнецов М. Е., Стахурский С. И. Использование озона для интенсификации производства азотной кислоты. *6-я Всесоюз. конф. По технологии неорганич. веществ и мин. удобрений*: тез. докл. Тбилиси, 1968. С. 64–66.
91. Ацукава М. Удаление оксидов азота методом влажного поглощения. *Кэмикару эндзиншиярингу*. 1973. Т. 18, № 10. С. 1129–1134.
92. Уэнояма Х., Хаякава К. Процесс одновременного удаления оксидов азота и серы с применением поглотительной башни «Морэтана». *Нэнрё кёкайси*. 1976. Т. 55, № 3. С. 133–142.
93. Тохата Х. Основные направления в разработке технологии удаления оксидов азота из отходящих газов. *Нэцу канри то когай*. 1975. Т. 27, № 2. С. 20–24.
94. Каваи М. Современная технология удаления оксидов азота из отходящих газов. *Нэцу канри то когай*. 1977. Т. 29, № 2. С. 51–60.
95. Процессы удаления оксидов азота из отходящих газов: материалы фирм «Мицуи Тоацу» и «Курабо инжиниринг». 1978. С. 1–46.
96. Оно Тётаро. Аппараты газоочистки. *Pollution Prevention Management (PPM)*. 1975. № 4. P. 1–149.
97. Способ и устройство для дезодорации отходящих газов: пат. 556004 Швейцария, МКИ В 01 D 53/00 / Харите Э.; заявл. 30.09.74; опубл. 15.11.74.
98. Исследование озono-аммиачного метода одновременной очистки дымовых газов от SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> / В. Ю. Симачев, С. С. Новоселов, В. А. Светличный и др. *Теплоэнергетика*. 1988. № 3. С. 69–70.

99. Оптимизация схемы и режимов работы опытной установки по очистке дымовых газов от окислов и азота озонным методом: отчет о НИР / Всесоюз. теплотехн. ин-т. № Г.Р.01860132741; арх. № 13350, ОЗА-246. Москва, 1987. 55 с.
100. Столяренко Г. С. Озонная технология снижения содержания оксидов азота в дымовых газах котлоагрегатов. *Актуальные вопросы химии и хим. технологии*. Москва: НТРС НИИТЭХИМ. 1993. Вып. 1. С. 7–10.
101. Райтилер К., Хугшланг В. Снижение эмиссии атмосферных загрязнителей промывкой отходящих газов в присутствии озона. *Wasser, luft. und betr.* 1987. № 10. С. 49–51 (Рж «Химия». 1988. 12 И579).
102. Способ удаления NO<sub>x</sub> и SO<sub>2</sub> из отходящих газов: заявка 3735391 ФРГ, МКИ В 01 D 53/34, А62D3/00; заявл. 19.10.87; опубл. 27.04.89. 3 с.
103. Maslan P. Recovery of sulphur dioxide from waste gases. Ozone promoted liquid phase oxidation. *Can. J. Chem. Eng.* 1973. Vol. 51, No. 2. P. 252–254.
104. Способ очистки газов от диоксида серы: а.с. 791400 СССР, МКИ В 01 D 53/34 / Васильев Б. И. и др.; заявл. 1979; опубл. 1980, Бюл. № 48. 2 с.
105. Recovery of sulfur dioxide from flue gases / I. Trabutton, I. C. Driskell et al. *Industr. and Engug. Chem.* 1957. Vol. 49, No. 3. P. 392–395.
106. Slater S. M., Balasco A. A. Ozone oxidation of sulfur dioxide at elevated temperatures. *ACS Symp. Ser.* 1979. Vol. 75, No. 188. P. 102–107.
107. Озоно-каталитический метод очистки воздуха от примесей сернистого газа на двуокиси марганца/ В. Я. Вольфсон и др. *ЖПХ*. 51, № 4. С. 739–742.
108. Озоно-каталитический способ очистки отходящих газов от сернистого ангидрида / И. В. Суцев и др. *Промышленная и санитарная очистка газов*. Москва: ЦИНТИ химнефтемаш, 1976. № 2. С. 246.
109. Суцев В. С. Автореферат кандидатской диссертации. Москва: МХТИ, 1975.
110. Васильев С. С. Каталитическое окисление озоном двуокиси серы в водных растворах. *Материалы 2-й Всесоюз. межвуз. конф. по озону*: сб. Москва: Изд-во МГУ, 1977. С. 5–6.
111. Ricci L. J. Mixing NO<sub>x</sub>. *Chem Eng.* 1977. Vol. 84, No. 9. P. 70–76.
112. Скорик Л. Д., Иванов Ю. В. Промышленная проверка метода очистки дымовых газов ТЭС от окислов азота вводом аммиака в высоко-температурный тракт котла. *Теплоэнергетика*. 1986. № 9. С. 3–33.
113. Попова Н. М. Каталитическая очистка выхлопных газов автотранспорта. *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*. 1990. Т. 35, № 1. С. 54–64.
114. Исмаилов З. Р., Керженцев М. А. Экологически чистое сжигание топлив и каталитическая очистка газов ТЭС от оксидов азота: состояние и перспективы. *ЖВХО им. Д. М. Менделеева*, 1990. Т. 35, № 1. С. 43–54.

115. Hein K. Erlauterung zu Verfahren der Stickoxidminderung an Beispielen Ausgewahlter Anlagen. (Hannes K., Eicholtz A. Erfahrungen der Steag AG mit Versuchsanlagen zur Stickoxidminderung). *BWK*. 1986. Vol. 38, No. 10. S. 17–21, 84–89.
116. Ando J., Sedman C. FGD, SCR gain coal-fired-boiler experience in Japan. *Power*. 1987. Vol. 131, No. 2. P. 33–36.
117. Schallert B. Kaulitz J. Betriebserfahrungen mit SCR DENOX-Versuchsanlagen unter verschiedenen Einsatzbedingungen. *VGB Kraftwerks Technik*. 1986. Vol. 66, No. 9. S. 852–858.
118. Перспективы реализации процесса электронно-лучевой технологии очистки газовых выбросов / А. П. Воронин, Н. Э. Ляхов и др. *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*. 1990. Т. 35, № 1. С. 72–76; Kowamura K. Pilot plant experiment of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal from exhaust gases by electron beam irradiation. *Radiat. Phys. and Chem.* 1979. Vol. 13, No. 1–2. P. 5–12.
119. Willis C., Bojd A. W. *Radiat. Phys. and Chem.* 1986. Vol. 8. P. 71–111.
120. Кузнецов И. Е., Ганз С. Н., Шлифер В. А. Очистка газов серно-кислотных башенных систем от окислов азота и других примесей торфощелочным сорбентом. *Изд. вузов*. 1967. Т. 10, № 7. С. 18–28.
121. Очистка газов от окислов азота растворами перекиси водорода / И. В. Кузнецов и др. *Тезисы VII Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений*. Минск, 1970. С. 171.
122. Chilton T. N., Knell E. W. *Preprint of the First Pacific Chemical Engineering Congress*. 1972. Vol. 75, Part 3. P. 24.
123. Sherwood T. K., Rigford R. L. *Absorption and Extraction*. 1967. No. 373. P. 381.
124. Окисление оксида азота в отходящем газе: заявка 53-86680 Япония, МКИ В 01 D53/34 / Тамаоки Акира, Кидо Хидехиро; опубл. 31.07.78. 3 с.
125. Удаление диоксида серы и оксида азота из отработанного газа / И. Фурата и др. *Япан Кокаи Токкио Кохо*. 1979. Vol. 79, № 33. С. 274.
126. Восстановление оксидов азота в газах сгорания: заявка 53-115688 Япония, МКИ В 01 D 53/34. / Кифудзи Санэхиро; опубл. 09.10.78. 3 с.
127. Восстановление оксидов азота мочевиной: заявка 53-112273 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Масуко Сёити, Нарита Цунэо, Кояма Исао; опубл. 30.09.78. 2 с.
128. Удаление оксидов азота из отработанного газа: заявка 53-90257 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Адзукихата Сигэру и др.; опубл. 18.08.78. 3 с.
129. Очистка выхлопных газовых турбин: заявка 53-62774 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Утияма Йосихиро, Исибаси Йодзи, Омори Такадзи; опубл. 05.06.78. 3 с.
130. Process for removing NO<sub>x</sub> from a flux gas by selective reduction with NH<sub>3</sub>: Pat. 1523726 England, МКИ В 01 D 53/34 / Bekker Gijsbertus, Ploeg Johannes, Evordinnns Gerrit; Publ. 06.09.78. 2 p.

131. Стрижевский И. И., Андреева Н. В., Эльнатанов А. М. Очистка сбросных газов от окислов азота. *Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов в хим. пром.: экспресс-информация*. Москва: НИИТЭХИМ, 1979. Вып. 6. С. 64.
132. Окисление оксида азота в отходящем газе: заявка 53-86680 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Тамаоки Акира, Кидо Хидэхиро; опубл. 31.07.78. 3 с.
133. Арита Хидео. Удаление оксидов азота из отходящих газов. *Япан Кокаи Токкио Кохо*. 1978. 7863. С. 281,
134. Исахауа Фумио, Юкитаке Чугухиро. Очистка отходящих газов. *Япан Кокаи Токкио Кохо*. 1976. 7933. С. 874.
135. Удаление оксидов серы и азота из отходящих газов: заявка 51-756167 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Арита Хидэо; опубл. 26.12.77. 3 с.
136. Процесс одновременной очистки дымовых газов от оксидов серы и азота: заявка 53-1319965 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Миядзаки Дзюньити; опубл. 17.11.78. 2 с.
137. Удаление оксидов азота из отходящих газов: пат. 52-30386 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Маки Масао и др.; опубл. 08.08.77. 3 с.
138. Очистка отходящих газов от оксидов азота: заявка 53-28075 Япония, МКИ В 01 В 53/34 / Иван Сёдзиро, Кото Хироси, Миура Мицугу; опубл. 15.08.78. 3 с.
139. Очистка отходящих газов от оксида азота: заявка 53-28080 Япония, МКИ В 01 В 53/34 / Иван Сёдзиро, Кото Хироси, Миура Мцучугу; опубл. 05.03.78. 2 с.
140. Удаление оксидов азота из воздуха: пат. 53-42552 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Маки Масао, Судзуки Масао; опубл. 13.11.78. 3 с.
141. Икута Сунао, Какуда Минору, Осаки Наота. Удаление оксидов азота из отходящих газов. *Япан Кокаи Токкио Кохо*. 1978. 7867. С. 687.
142. Удаление оксидов азота из отходящих газов: заявка 53-72773 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Адзухата Сигэру и др.; опубл. 28.06.78. 3 с.
143. Удаление оксидов азота из топочных газов: заявка 52-43625 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Кавасаси Хвдэо и др.; опубл. 01.11.77. 2 с.
144. Удаление оксида азота из газов: пат. 52-22952 Япония, МКИ В 01 D 53/34 / Окабэ Гайдзиро и др.; опубл. 21.06.77. 3 с.
145. Riesenfeld E. H., Egibus T. *Zeit anorganische Chem.* 1914. No. 85. S. 217; 86. S. 97.
146. Briener E., Nicolet S., Paillard H. *Helv. Ghem. acta.* 1931. No. 14. P. 804.
147. Каштанов Л. И., Олещук О. Н. *ЖОХ*. 1936. Т. 6, № 8. С. 1112; Каштанов Л. И., Рыжов В. П. *Изв. ВТИ*. 1935. № 8. С. 43; 1935. № 7. С. 37; *ЖОХ*. 1936. Т. 6, № 4. С. 549.
148. Пинаев В. А., Миронов Н. П. Радиально-цепной механизм окисления SO<sub>2</sub>. *Тезисы доклада Республиканского совещания*. Сумы. 1970. С. 64.
149. Способ очистки газов от сернистого ангидрида: а.с. 231534 СССР,

- МКИ С 01 В, С 10 К / Миронов Н. П., Пинаев В. А., Дронская В. П.; опубл. 21.04.69. 2 с.
150. Apparatus for removal of sulfur dioxide from waste gases: Pat. 3574562 USA, МКИ В 01 J 9/12 / Kawahata Masaguki; Publ. 13.04.71. 3 p.
151. Oxydation de l'anhydride sulfureuz: Pat.1555566 France, МКИ С 01 D / Szerecsen Soc. d'étude et dehealisation Ensembles chimignes Siderurgie gues et pour l'Energie Nuclaire; Publ. 23.12.68. 3 p.
152. Рамм В. М. Абсорбция газов. Москва: Химия, 1966. 627 с.
153. Рамм В. М. Абсорбция газов. Москва: Химия, 1976. 615 с.
154. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. Москва: Химия, 1982. 697 с.
155. Аксельрод Ю. В. Газожидкостные хемосорбционные процессы. Москва: Химия, 1989. 240 с.
156. Александров И. А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. Ленинград: Химия, 1975. 320 с.
157. Шабалин К. А. Абсорбция газа каплей жидкости. *ЖПХ*. 1940. Т. 13, № 3. С. 412–420.
158. Дыгнерский Ю. И., Плановский А. Н., Масюк В. А., Еремин О. Г. К расчету коэффициента массоотдачи в единичной капле при ее падении в газовой среде. *Теоретические основы химической технологии*. 1971. Т. 5, № 3. С. 460–463.
159. Makino M., Takashima G. Absorption of the iodine gases by biqid droplets. *Bulletin of the Tokyo Institute of Technology*. 1969. No. 90. P. 151–152.
160. Интенсивные колонные аппараты для обработки газов жидкостями / под общ. ред. Э. Я. Тарата. Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1976. 240 с.
161. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва: Наука, 1967. 492 с.
162. Ганз С. Н., Кузнецов М. Е. Скорость абсорбции окислов азота в полых башнях с центробежными объемными распылителями. *ЖОХ*. 1963. Т. 36, № 8. С. 1686–1691.
163. Витман Л. А., Кашельсон Б. Д., Палеев И. И. Распыливание жидкости форсунками. Москва-Ленинград: Наука, 1962. 263 с.
164. Коуль А. Л. Ризенфельд Ф. С. Очистка газов: пер. с англ. 2-е изд. Москва: Наука, 1968. 396 с.
165. Соу С. Гидродинамика многофазных систем. Москва: Мир, 1971. 536 с.
166. Анискин С. В. Моделирование процесса эжекции в струйном газопромывателе на ЭКВМ «Электроника С-50». *Охрана окружающей среды от загрязнений промышленными выбросами*. Ленинград: ЛТА, ЛТИ ЦБП, 1977. № 5. С. 181–186.
167. Rod V. Combination of resistances to mass transfer between a drop and an ambient liquid. *Chem. Eng. J.* 1978. Vol. 15, No. 3. P. 179–184.

168. Басаргин Б. Н., Звездин Ю. Г., Денчук Е. Я. К математическому описанию скрубберов Вентури с центробежным форсуночным орошением. *Массобменные и теплообменные процессы химической технологии*. Ярославль: ЯПМ, 1975. С. 8–13.
169. Stolyarenko G. S. Ozone-radical selective method of destruction malignant tumors cells. The method: "soft radiation". *Journal of International Scientific Publications: Ecology Safety*. Bulgaria, 2013. Vol. 7, part 1. P. 275–287 (научометрична база РИНЦ Science index).
170. Разумовский С. Д., Заиков Г. У. Озон и его реакции с органическими соединениями. Москва: Наука, 1974. 239 с.
171. Позин М. Е. Перекись водорода и перекисные соединения. Ленинград: Наука, 1951. 411 с.
172. Вольнов И. И. Неорганические перекисные соединения. Москва: Наука, 1975. 320 с.
173. Мирошниченко А. Г., Луленок-Бурмакина В. А. Неорганические перекисные соединения. Москва: Наука, 1975. 267 с.
174. Окисление перекисными соединениями / Я. А. Дорман и др. *Комплексные соединения в катализе*. Алма-Ата, Каз. ССР: Наука, 1980. Т. 22. С. 144.
175. Разумовский О. Д. Озон в процессах восстановления качества воды. *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*. 1990. Т. 35, № 1. С. 77–88.
176. Горбенко-Германов Д. С. Распад и окислительное действие озона в водных растворах. *Неорганические соединения*. Москва: Наука, 1975. С. 161–172.
177. Manley T. C., Niegowski S. J. Ozone. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 1967. Vol. 14, No. 2. 410 с.
178. Weiss J. *Trans. Faraday Soc.* 1933. Vol. 31, No. 4. P. 668.
179. Adler M. G., Hill G. B. Kinetics and mechanism of hydroxide ion catalyzed ozone decomposition in aqueous solution. *J. Amer. Chem. Soc.* 1950. Vol. 72. P. 1884.
180. Abel E. *Monatsh Chem.* 1955. Vol. 86. P. 44.
181. Stumm W. Ozone as a disinfectant for water and sewage. *J. Boston Soc. Civil Engr.* 1957. Vol. 45. P. 68.
182. Criegee R. The course of ozonization of unsaturated compounds. *Rec. Chem. Progr.* 1957. 18. P. 111; *Mechanismus der Ozonolyse. Angewandte Chem.* 1975. Vol. 87, No. 21. S. 765–771.
183. Горбенко-Германов Д. С., Козлова М. В. О механизме распада озона в щелочных водных средах. *Докл. АН СССР*. 1973. Т. 210, № 4. С. 851.
184. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. Москва: Мир, 1981. 396 с.
185. Noyes W. A., Hanunand G. S., Pitts J. N. (eds). Interscience. New York, 1968. 157 p.
186. Calvert I. G., McQuigg R. D. *Int. J. Chem. Kinet. Symp.* 1975. Vol. 1. P. 113.

187. Исидоров В. А. Органическая химия атмосферы. Санкт-Петербург.: Химия, 1992. 288 с.
188. McGormac V. M. Physics and chemistry of upper atmospheres. All rights reserved. Dordrecht-Holland, 1973. P. 110–124.
189. Гарданер У. Химия горения. Москва: Мир, 1988. 461 с.
190. Набалдян А. Б. Новые пути изучения кинетики газофазных реакций. *Проблемы кинетики элементарных химических реакций*. Москва: Наука, 1973. С. 140–150.
191. Кокурин А. Д. Химические процессы в углеводородных пламенах. *Процессы горения в химической технологии и металлургии*. Черноголовка: РИО ИОХФ АН СССР, 1975. С. 217–226.
192. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Москва: Изд-во АН СССР, 1958. 409 с.
193. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. Москва: Изд-во АН СССР, 1958. 264 с.
194. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. Москва: Химия, 1970. 168 с.
195. Эмануэль Н. М. Современные направления исследований цепных жидкофазных реакций окисления. *Проблемы кинетики элементарных химических реакций*. Москва: Наука, 1973. С. 31–50.
196. Семенов Н. Н. Развитие цепных реакций и теплового воспламенения. Москва: Знание, 1969. 94 с.
197. Зельдович Б. Я., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. Москва: Наука, 1947. 146 с.
198. Fenimore C. P. Formation of nitric oxide from fuel nitrogen in ethylene flames. *Combustion and Flames*. 1972. Vol. 19, No. 2. P. 289–296.
199. Harries R. S., Nasfall M., Williams A. A formation on oxides of nitrogen in high temperature  $\text{GH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ -flame. *Combustion Science and Technology*. 1976. No. 4. P. 85–94.
200. Способ сжигания топлива: а.с. 1453120 СССР, МКИ F23D 21/00, F23C 11/00 / Столяренко Г. С., Крыжановский Ю. А., Кравчук Л. Н.; заявл. 02.06.87; опубл. 22.09.88. 2 с.
201. Способ питания двигателя внутреннего сгорания: а.с. 1240943 СССР, МКИ P 02 M 25/10 / Столяренко Г. С.; заявл. 11.03.84; опубл. 01.03.86. 2 с.
202. Сигал И. Я., Гуревич Н. А., Лавренцов Е. М. Образование окислов азота при ламинарном и турбулентном горении. *Теория и практика сжигания газа*. Харьков: Недра, 1975. № 4. С. 513–521.
203. Якубовский Ю. Автомобильный транспорт и защита окружающей среды: пер. с пол. Москва: Транспорт, 1979. 198 с.
204. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. Москва: Изд-во АН СССР, 1960. 427 с.
205. Зельдович Я. Б., Семенов Н. Н. Горение окиси углерода. *ЖЭТФ*. 1940. № 10. С. 248.

206. Лернер М. О. Регулирование процесса горения в двигателях с искровым зажиганием. Москва: Наука, 1972. 295 с.
207. Влияние группового состава топлива и антидетонаторов на концентрацию окиси углерода и бенз(а)пирена в отработавших газах ДВС / М. О. Лернер, А. Я. Хасина, В. В. Гончаров и др. *Защита воздушного бассейна от загрязнения токсичными выбросами транспортных средств*: сб. 1977. № 2. С. 78–92.
208. Лавров Н. В., Стаскевич Н. Л., Комина Г. П. О механизме образования бенз(а)пирена. *Докл. АН СССР*. 1972. Т. 206, № 6. С. 1363–1366.
209. Penimore C. P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. *13-th Symposium of Combustion*. The Combustion Institute. 1971. Vol. 1. P. 373–380.
210. Устройство по дозированию озонированного воздуха в двигатель внутреннего сгорания: пат. 2540990 ФРГ, МКИ Р 02 М 25/10 / Театтик А.; опубл. 1977.
211. Иванов Ю. Е., Никитина Г. П., Пушленков М. Ф., Шумков В. Г. *Журн. физ. химии*. 1972. Т. 46. С. 2149.
212. Гуреев А. А., Жоров Ю. М., Смидович Е. В. Производство высокооктановых бензинов. Москва: Химия, 1981. 224 с.
213. Рожанский Д. А. Физика газового разряда. Москва: ОНТИ, 1937. 124 с.
214. Дарроу К. Электрические явления в газах. Москва: ОНТИ, 1937. 164 с.
215. Каппов М. А. Физические явления в вакууме и разреженных газах. Москва: ОНТИ, 1987. 124 с.
216. Каппов И. А. Электрические явления в газах и вакууме. Москва: ОНТИ, 1937. 68 с.
217. Проблемы кинетики и катализа. Химические реакции в электрическом разряде / под ред. С. И. Рогинского. Москва: ОНТИ, 1935. 24 с.
218. Васильев С. С., Кобозев Н. И., Еремин Е. Н. Кинетика реакций в электрическом разряде. *ЖФХ*. 1936. № 7. С. 619.
219. Васильев С. С., Кобозев Н. И., Еремин Е. Н. Исследование реакции окисления азота в высокочастотном тлеющем разряде. *ЖФХ*. 1936. № 8. С. 814.
220. Еремин Е. Н., Васильев С. С., Кобозев Н. И. Исследование реакции окисления азота в высокочастотном разряде. *ЖФХ*. 1937. № 9. С. 48.
221. Кобозев Н. И., Васильев С. С., Еремин Е. Н. Об активационном процессе при окислении азота в тлеющем разряде. *ЖФХ*. 1937. № 10. С. 543, *ЖФХ*. 1938. № 11. С. 45.
222. Коновалова Б. А., Кобозев Н. И. Об объемном и поверхностном процессе при окислении азота в тлеющем разряде. *ЖФХ*. 1939. № 13. С. 286; *ЖФХ*. 1940. № 14. С. 628.
223. Предводителев А. С. К теории газовых реакций в высокочастотном электрическом разряде. *ЖФХ*. 1935. № 6. С. 411.
224. Колодкина Л. А. Кинетика разложения сероводорода в высокочастотном разряде. *ЖФХ*. 1935. № 6. С. 428.
225. Залогин Н. Г., Нечаева Н. Н. О возможном влиянии длины волны высокочастотного разряда на газовые химические реакции. *ЖФХ*. 1935. № 6. С. 436.
226. Залогин Н. Г., Нечаева Н. Н. Окисление сернистого ангидрида в разряде. *ЖФХ*. 1933. № 4. С. 332.
227. Залогин Н. Г., Егорова Г. М. Образование окислов азота в высокочастотном электрическом разряде. *ЖФХ*. 1934. № 5. С. 20.
228. Колодкина Л. А., Нечаева Н. Н. Окисление SO<sub>2</sub> в дуговом высокочастотном разряде. *ЖФХ*. 1933. № 6. С. 845.
229. Предводителев А. С. Опыт построения кинетики окисления SO<sub>2</sub> в электрическом разряде. *Ученые записки МГУ*. 1945. Т. 75, № 2. С. 59.
230. Алманд А. Техническая электрохимия. Москва: ОНТИ, 1935.
231. Некрасов Н. М. О роли ионов при газовых химических реакциях в электроразрядах. *ЖФХ*. 1963. № 8. С. 736.
232. Husselet T. Increased efficiency of ozone-production by electric discharger. *Electrochimica Acta*. 1973. Vol. 18, No. 12. P. 1033–1041.
233. Фудзи Сатио, Такэмура Наоки. Исследование тихого электрического разряда и его практических приложений. Токио: Электротехника, 1975. 149 с.
234. Tracatti S. *Electrochimica and katalise. Chem. and Ind.* 1969. Vol. 51, № 10. P. 1063–1072.
235. Судзуки М. Электроразрядная химия и ее применение. Получение озона с использованием тихого электрического разряда. *Дэнки гаккай дзасси*. 1974. Т. 94, № 6. С. 521–528.
236. Анализ химического действия тихих электрических разрядов / А. Цуда и др. *Нихон кагаку дзасси*. 1954. Т. 75, № 4. С. 383–389; 1961. Т. 82, № 4. С. 409–416; 1965. Т. 86, № 7. С. 682–685.
237. Mojes A. I., Smith C. R. Comparative results for the thermal and electronic activation of mixtures of sulphur dioxide and oxygen. *Trans. Inst. Chem. Engr.* 1965. Vol. 43, No. 6. P. 163–166.
238. Емельянов Ю. М. Современное промышленное производство озона. *Химия и физика низкотемпературной плазмы*: труды 1-й межвуз. конф. Москва: Изд-во МГУ, 1971. С. 255.
239. Емельянов Ю. М., Филиппов Ю. В. *ЖФХ*. 1957. Вып. 31. С. 1628; *ЖФХ*. 1960. Вып. 34. С. 2841.
240. Емельянов Ю. М., Бабаян В. Т., Ашуринов З. М. Структура и механизм разряда и процессы образования O<sub>3</sub> в озонаторах. II. Исследование искровых промежутков с последовательно соединенным конденсатором. *ЖФХ*. 1968. Т. 42, № 11. С. 2936–2939.
241. Книпович О. М., Емельянов Ю. М., Филиппов Ю. В. Электросинтез озона из воздуха в тихом разряде. *Вестн. МГУ. Химия*. 1969. № 2. С. 16–18.

242. Структура и механизм разряда и процессы образования озона в озонаторах. V. О температурном поле искр, возникающих в озонаторе / В. П. Малин, З. И. Ашурлы, Ю. М. Емельянов и др. *ЖФХ*. 1970. Т. 44, № 8. С. 2039–2041.
243. Филиппов Ю. В., Попович Н. П. О механизме образования озона в дискретном разряде. *ЖФХ*. 1970. Т. 44, № 7. С. 1732–1736.
244. Горбовский С. В., Самойлович В. Г. Ударная волна при разряде в озонаторе. *Вестн. МГУ*. 1972. Т. 13, № 2. С. 231–232.
245. Егорова Г. В., Попович М. П., Филиппов Ю. В. Колебательная температура озона, образующегося в тихом электрическом разряде. *ЖФХ*. 1977. Т. 51, № 2. С. 474–475.
246. Арефьева Р. Г., Самойлович В. Г. Электросинтез озона при повышенных давлениях. *Вестн. МГУ. Химия*. 1977. Т. 18, № 2. С. 225–226.
247. Гибалов В. И., Самойлович В. Г., Филиппов Ю. В. К вопросу о числе микроразрядов в озонаторе. *Вестн. МГУ. Химия*. 1978. Т. 19, № 6. С. 723–725.
248. Арефьева Р. Г., Самойлович В. Г., Филиппов Ю. Ф. Влияние малых добавок закиси азота на образование озона в барьерном разряде. Москва 1978. 32 с. Деп. в ВИНТИ, № 3074-78.
249. Крылов В. В., Арефьева Р. Г., Филиппов Ю. В. Влияние влажности на образование озона в барьерном разряде. *Вестн. МГУ. Химия*. 1979. Т. 20, № 3. С. 229–232.
250. Самойлович В. Г., Филиппов Ю. В. О структуре разряда в озонаторе. *Вестн. МГУ. Химия*. 1979. Т. 20, № 2. С. 123–126.
251. Херикава С., Такахаши К., Курита С. Влияние электродов, покрытых различными оксидами металлов, на выход озона в тихом разряде. *Нихон. Касаку Кайси. (J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem.)*. 1979. No. 6. P. 711–715; *РжХим*. 1979. № 22 (1).
252. Donohol Kevin G., Shair Fredrik H., Wulf Oliver R. The simultaneous production of ozone and of the oxides of nitrogen in a pulsed electrical discharge at atmospheric pressure. *AIChE Syrup. Ser.* 1979. Vol. 75, No. 186. P. 70–79.
253. Flue gas simultaneous DeNO<sub>x</sub>/DeSO<sub>x</sub> by impulse corona energization / L. Civitano et al. *IAEA Consultants Meeting*. Karlsruhe, 1986. 124 p.
254. Civitano L., Dinelli B. Esririene di rimozione degli ossidi di azoto e di zolfo dai gas di somwustion mediante enegizzazione. *La Termotecnica*. 1988. 43 p.
255. Костянский А. Ю., Матвеев А. А., Силаков В. П. Кинетические процессы в неравновесной азотно-кислородной плазме. *Препринт ИОФАН СССР*. Москва, 1990. Вып. 87. С. 24.
256. Скорости процессов, инициируемых электронным ударом в неравновесной плазме. Молекулярный азот и двуокись углерода / И. В. Кочетов, В. Г. Певгов, Л. С. Полак, Д. И. Словецкий. *Плазмохимические процессы*. Москва: ИНХС АН СССР, 1976. С. 4–43.
257. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. Москва: Наука, 1980. 310 с.
258. Кобозев Н. И., Темкин М. А., Фрайберг С. Окисление окиси азота в азотный ангидрид при взаимодействии с озоном под действием тихого электрического разряда. *ЖОХ*. 1933. № 3. С. 534.
259. Удаление оксидов азота, серы и углерода из отходящих газов: заявка 52-109477 Японии, МКИ В 01 D 53/34 / Йноуэ Киёси; опубл. 13.09.77.
260. Превращение оксида азота в диоксид в зоне коронирующего разряда: заявка 53-10366 Японии, МКИ В 01 D 53/34 / Катаяма Тикара, Хирахимити Тикара; опубл. 30.01.78.
261. Канда Тетсуо, Нижино Харуо. Удаление пыли и оксида азота из отработанного газа. *Япан Кокаи Токкио Кохо*. 1979. 7956. С. 71.
262. Очистка отходящих газов от двуокиси серы в электростатическом поле: пат. 3960687 США, МКИ С 01 В 17/60; В 01 К 1/00 / Бакке Е, Witte М.; опубл. 01.06.76.
263. M. J. Metteson et al. *Environmental Science and Technolody*. 1972. Vol. 6, No. 10. P. 896–901.
264. Способ удаления вредных примесей из дымовых газов и аппарат для его осуществления: пат. 51-19620 Япония, МКИ Р 23 I 15/00 / Кониси Дзюньзумон; опубл. 18.06.76.
265. Hay P. J., Burning T. H., Goddard W. A. Configuration interaction studies of O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub><sup>+</sup> ground and excited states. *J. Chem. Phys.* 1975. Vol. 62, No. 10. P. 3912–3924.
266. Hay P. J., Dunning T. H. Excited states of O<sub>3</sub>. *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 67, No. 5. P. 2290–2303.
267. Минаев Б. Ф. Роль спин-орбитального взаимодействия в химических реакциях и новые механизмы химической поляризации ядер и электронов. Алма-Ата, 1983. Деп. Каз. НИИТМ, № 498.
268. Мулдахмедов З. М., Минаев Б. Ф., Кеңсе Г. А. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния. Алма-Ата: Наука, 1983. 112 с.
269. Hartirig B., Goddard W. A. Mechanism of gas phase and liquid-phase ozonolysis. *J. Am. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100, No. 23. P. 7180–7188.
270. Минаев Б. Ф., Столярченко Г. С. О роли промежуточных триплетных бирадикалов в механизме озонлиза олефинов. *Озон, получение и применение*: материалы второй Всесоюз. конф. Москва, 1991. С. 104–105.
271. Минаев Б. Ф., Столярченко Г. С. Спин-орбитальное взаимодействие в промежуточных бирадикалах реакции озонлиза олефинов. *Материалы X Всесоюз. совещания по квантовой химии*. Казань, 1991. С. 31.
272. Peyrous R., Pignoiot P., Held B. Kinetics simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen. *J. Phys. D*. 1989. Vol. 22. P. 1658–1667.
273. Bufalini J. J., Altshuller A. P. Kinetics of vapor phase hydrocarbon-ozone reaction. *Canad. J. Chem.* 1965. Vol. 43, No. 8. P. 2243–2250.

274. Hales Jerem I., Wilkes James O., York Lous I. The rate of reaction between dilute hydrogen sulfide and ozone in air. *Atmosph. Environ.* 1969. Vol. 3, No. 6. P. 657–667.
275. Herron John T., Huie Robert E. Rate constants for the reactions of ozone with ethene and propene from 235, o to 362.ok. *J. Phys. Chem.* 1974. Vol. 78, No. 21. P. 2085–2088.
276. Graham R. A., Johnston H. S. Kinetics of the gas phase reaction between ozone and nitrogen dioxide. *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 60, No. 11. P. 4628–4629.
277. Becker K. H., Schurath U., Seits H. Ozone-olefin reactions in the gas phase. I Rate constants and activation energies. *J. Chem. Kinet.* 1974. Vol. 6, No. 5. P. 725–739.
278. Cordon Robert J., Lin M. C. The reaction of nitric oxide with vibrational excited ozone. *J. Ghem. Phys.* 1976. Vol. 64, No. 3. P. 1058–1064.
279. Johnston H. S., Yost D. H. *J. Chem. Phys.* 1949. No. 17. P. 386.
280. Johnston H. S., Crosby H. P. *J. Chem. Phys.* 1951. No. 19. P. 799.
281. Hampson Robert P., Garbin David Jr. Evaluation and compilation of reaction rote date. *J. Phys. Chem.* 1977. Vol. 81, No. 25. P. 2317– 2319.
282. Kaiser E. W., Japar S. M. The kinetics of the gas phase reaction of nitrous acid with ozone. *Chem. Phys. Lett.* 1977. Vol. 52, No. 1. P. 121–124.
283. Афанасьев В. П., Дорофеев С. Б., Синицин В. И. Исследование кинетики взаимодействия озона и окислов азота. *Докл. АН СССР. Серия: Химия.* 1979. Т. 248, № 6. С. 1348–1351.
284. Lippman H. H., Jesser B., Schurath V. The rate constant of  $\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$  in the temperature range of 283–443 K. *J. Chem. Kinet.* 1960. Vol. 12, No. 8. P. 443–447.
285. Glayas Sotirlos, Toby Sidney. Reaction between ozone and hydrogen sulfide. *J. Phys. Chem.* 1975. Vol. 79, No. 8. P. 779–782.
286. Stedman D. H., Wu G. H., Niki H. Kinetics of gas-phase reactions of ozone with some olefins. *J. Phys. Chem.* 1973. Vol. 77, No. 1. P. 2511–2514.
287. Japan S. M., Wu C. H., Niki H. Rate constants reaction between ozone with olefin. *J. Phys. Chem.* 1974. Vol. 78, No. 23. P. 2318–2320.
288. Разумовский С. Д., Раковский С. К., Заиков Г. Е. Влияние строения парафинового углеводорода на скорость его реакции с озоном. *Изв. АН СССР. Серия: Химия.* 1975. № 9. С. 1963–1967.
289. Matzing H. Chemical kinetics of flue gas cleaning by electron beam. *КфК.* 1989. P. 4494.
290. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement I. CODATA group on chemical kinetics / D. L. Baulch, R. A. Cox, P. J. Crutzen et al. *J. Phys.-Chem. Ref. Date.* 1982. Vol. 11, No. 2. P. 327–496.
291. De More J. B. Chemical kinetic and photochemical rate data for use in stratospheric modelling. *NASA. Jet Propulsion Laboratory Publication.* 1976. Vol. 79. P. 27.
292. Fehsenfeld P. O., Mosesman M., Ferguson E. E. Ion molecule reactions in an  $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  system. *J. Chem. Chem.* 1971. Vol. 55. P. 2115–2120.
293. Rate constant for the reactions of  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  and rapid ions with  $\text{N}_2\text{O}_5$  at 300K. J. A. Davidson, A. A. Viggiano, C. J. Howard et al. *J. Chem. Phys.* 1978. Vol. 68. P. 2085–2087.
294. Viggiano A. A., Paulson J. F. Temperature dependence of associative detachment reactions. *J. Chem. Phys.* 1983. Vol. 79. P. 2241–2245.
295. Energy transfer from metastable electronically excited  $\text{N}_2$ , Ar, Kr and Xe to  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , and  $\text{N}_2\text{H}_4$ . / Tao W., Golde I. E., Ho G. H., Moyle A. M. *J. Chem. Phys.* 1987. Vol. 87. P. 1045–1053.
296. Schofield. K. Critically evaluated rate constants for gaseous reactions of several electronically excited species. *J. Phys. Chem. Data.* 1979. Vol. 8. P. 723–763.
297. Iwata R., Perrieri R. A., Wolf A. P. Rate constant determination of the reaction of metastable  $\text{N}(2D,2P)$  with  $\text{NO}_2$  using moderated nuclear recoil atoms. *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. P. 6722–6726.
298. Terr M. R., Torr D. G. The role of metastable species in the thermosphere. *Rev. Geophys. Space Phys.* 1982. Vol. 20. P. 91–144.
299. Hack W., Kurske H. Kinetic study of the elementary chemical reaction  $\text{H}(2s) + \text{O}_2(1g) = \text{OH}(2) + \text{O}(3p)$  in the gas phase. *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. P. 1900–1906.
300. Howard C. J. Kinetic study of the equilibrium  $\text{HO}_2 + \text{NO} = \text{OH} + \text{NO}_2$ , and the thermochemistry of  $\text{HO}_2$ . *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102. P. 6937–6941.
301. Kaiser E. W., Japar S. N. Upper limits to the gas phase reaction rates of  $\text{HONO}$  with  $\text{NH}_3$  and  $\text{O}(3P)$  atoms. *J. Phys. Chem.* 1978. Vol. 82. P. 2753–2754.
302. Jenkin N. E., Cox R. A. Kinetics of the gas-phase reaction of OH with nitrous acid. *Chem. Phys. Lett.* 1987. Vol. 137. P. 548–552.
303. Kaiser E. W., Wu C. H. Measurement of the rate constant of the reaction of nitric acid with nitrous acid. *J. Phys. Chem.* 1977. Vol. 81. P. 187–190.
304. Mellouki A., Le Bras G., Poulet G. Kinetics of the reactions of  $\text{NO}_3$  with OH and  $\text{HO}_2$ . *J. Phys. Chem.* 1988. Vol. 92. P. 2229–2234.
305. Столяренко Т. Е. Использование озона как окислителя при окислении и абсорбции окислов азота низких концентраций: дис. ... канд. техн. наук. Кемерово, 1975. С. 161.
306. Столяренко Г. С., Столяренко Т. Е., Ильин К. Г. Равновесие жидкость-пар в системах четыреххлористый углерод-азотная кислота; четыреххлористый углерод-азотная кислота-вода. *Исследование в области прикладной электрохимии.* Новочеркасск, 1975. 322. С. 110–116.
307. Столяренко Г. С., Столяренко Т. Е., Ильин К. Г. Исследование растворимости озона в четыреххлористом углероде. *Химия и химическая технология.* Кемерово, 1975. № 81. С. 186–190.

308. Столяренко Г. С., Столяренко Т. Е. Изучение равновесия жидкость-пар в системе четыреххлористый углерод-азотная кислота-вода. *Химия и химическая технология*. Кемерово, 1975. № 81. С. 26–28.
309. Столяренко Г. С., Столяренко Т. Е. Изучение растворимости озона в азотнокислых насыщенных растворах четыреххлористого углерода. *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*: журн. Иваново, 1976. Т. 19, № 10. С. 1613–1614.
310. Столяренко Т. Е., Столяренко Г. С., Михайлюк Л. И. Исследование фазового равновесия в системе двуокись азота-четырехлористый углерод. *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*: журн. Иваново, 1976. Т. 19, № 10. С. 1786–1787.
311. Столяренко Г. С., Столяренко Т. Е. Технологическая очистка нитрозных газов низкой концентрации от окислов азота. *Проблемы окружающей среды региона с интенсивно развивающейся промышленностью*: тез. докл. конф. Кемерово, 1977. С. 31.
312. Столяренко Г. С., Мельшна С. К., Маркова Н. Н. Оптимизация работы очистных установок по обезвреживанию отходящих газов. *Проблемы охраны окружающей среды*: труды I Республ. конф. Кемерово, 1979. С. 48–49.
313. Столяренко Г. С., Шлома Э. Н. Использование озона на стадии биохимического окисления воды. *Синтез и промышленное применение красителей и промежуточных продуктов*: тез. докл. Всесоюз. конф. Рубежное, 1981. С. 26.
314. Столяренко Г. С. Исследование методов обеззараживания и обезвреживания газообразных отходов. *Синтез и промышленная применение красителей и промежуточных продуктов*: тез. докл. Всесоюз. конф. Рубежное, 1981. С. 32.
315. Столяренко Г. С., Маркова Н. Н. О селективности гетерофазного озонирования при извлечении окиси азота из коксового газа. *Тезисы доклада Всесоюзного семинара по химии озона*. Тбилиси, 1981. С. 128.
316. Столяренко Г. С., Грицевич Г. П., Чернова Ж. О. Исследование процесса доочистки биологически очищенных сточных вод производства красителей. *Тезисы доклада Всесоюзного семинара по химии озона*. Тбилиси, 1981. С. 116.
317. Столяренко Г. С. К вопросу об интенсификации процессов очистки сточных вод и газовых выбросов. *Тезисы доклада областной конференции*. Черкассы, 1982. С. 38.
318. Исследование процессов сорбции окислов азота выхлопных нитрозных газов производства паранитробензойной кислоты: отчет о НИР (заключительный) / Кузбасский ПИ. № Г.Р. 72027751; инв. № 81-72. Кемерово, 1972. 80 с.
319. Исследование и проведение технологических расчетов очистки хвостовых газов промышленными очистными установками: отчет о НИР

- (заключительный) / КузПИ. № Г.Р. 75041119; инв. № 45-75(1). Кемерово, 1976. 480 с.; 1977. 72 с.
320. Исследование процесса озонирования сточных вод производства красителей: отчет о НИР (заключительный) / КузПИ. № Г.Р. 75041119; инв. № 45-75(II). Кемерово, 1978, 72 с.; 1979. 92 с.
321. Изучение методов утилизации жидких и газообразных отходов. Антикоррозионная защита аппаратуры ГРЭС. Исследование процесса кристаллизации солей водооборотного цикла гидрозолоудаления: отчет о НИР (заключительный) / КузПИ. № Г.Р. 75041119; инв. № 67-78. Кемерово, 1979. 115 с.; инв. № 63-79(1), 1980. 53 с.
322. Изучение утилизации жидких, газообразных отходов, антикоррозионная защита аппаратуры ГРЭС: отчет о НИР (заключительный) / КузПИ. № Г.Р. 79022300; инв. № 63-79. Кемерово, 1981. 75 с.
323. Исследование и разработка технологии процесса обессоливания вод и очистки отходящих газов: отчет о НИР (заключительный) / ЧФ КПИ-КПИ. № Г.Р. 01.03.0054024; инв. № 43-83. Черкассы, 1984. 97 с.
324. Перри Д. Г. Справочник инженера-химика: пер. с 4-го англ. изд. / под общ. ред. Н. М. Жаворонкова и П. Г. Романкова. Т. 1. Ленинград: Химия, 1969. 640 с.
325. Физическая химия / под ред. К. С. Краснова. Москва: Высшая школа, 1982. 687 с.
326. Очистка воды с помощью озона. Постоянная Генри и скорость самопроизвольного распада растворенного озона / М. Хариэ, М. Сидзуно и др. *Есуй то хайсуй*. 1973. Т. 15, № 3. С. 1–18.
327. Мураки Я. Абсорбция озона водой. *Суйдо кёкай дзасси*.-1970. № 434. С. 36–54.
328. Озонирование / Т. Года, Х. Ямада, Н. Касахара и др. *Мидусёри гидзюцу*. 1975. Т. 16, № 1. С. 3–17.
329. Разумовский С. Д. Кислород – элементарные формы и свойства. Москва: Химия, 1979. 25 с.
330. Hewes C. G., Davison R. R. Kinetics of ozone decomposition and reaction with organics in water. *AJChE Journal*. 1971. Vol. 17, No. 1. С. 54.
331. Kilpatrick M. Z., Feerick C. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1956. Vol. 78, No. 9. P. 1784.
332. Козлова М. В. Исследование механизма распада озона в щелочных водных растворах: дис. ... канд. хим. наук. Москва, 1974. 267 с.
333. Gomella C. Letrait ement des eaus parlozona Extract du mensuel du centre Belgge d'etude et de documentation les eaux. 1967. 287 p.
334. Кожин В. Ф., Кожин И. В. Озонирование воды. Москва: Стройиздат, 1974. 160 с.
335. Матвеев Н. А. Поглощение озона водой. *Доклады I Всесоюз. межвуз. конф. по озону*. Москва: МГУ, 1960. С. 18.
336. Benson S. W., Axworthy A. E. *J. Chem. Phys.* 1957. Vol. 28. P. 1718;

- Advances Chem. Ser.* 1959. Vol. 21. P. 388; *Advances Chem. Ser.* 1959. Vol. 21. P. 398.
337. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Москва: Мир, 1968. 328 с.
338. Бенсон С. В. Основы химической кинетики. Москва: Мир, 1964. 426 с.
339. Столяренко Г. С., Кириченко С. А. Применение озонирования на стадии промышленной водоподготовки. *Тезисы докладов на обл. науч.-практ. конф.* Черкассы, 1986. С. 40.
340. Аль-Наджар Х. М., Столяренко Г. С., Клименко Т. В. Электроактивный метод очищения та опріснення води. *Експрес-новини: наука, техніка, виробництво.* 1997. № 16. С. 48–50.
341. Аль-Наджар Х. М., Столяренко Г. С. Озонирование как метод очистки слабоминерализованных подземных вод. Меліорація і водне господарство. Київ: Аграрна наука, 1998. Вип. 85. С. 107–112.
342. Столяренко Г. С., Клименко Т. В., Аль-Наджар Х. М. Мембранна технологія в утворенні безвідходних хімічних виробництв. *Експрес-новини: наука, техніка, виробництво.* 1997. № 15. С. 50–52.
343. Столяренко Г. С., Ефанов А. Т. Некоторые пути рациональной водоподготовки питьевой воды для города Черкассы. *Тезисы докладов республ. науч.-техн. конф.* Черновцы, 1990. С. 82.
344. Столяренко Г. С., Логинов И. Ю. Применение озона на стадии рациональной водоподготовки. *Озон, получение и применение:* тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. Москва: МГУ, 1991. С. 169.
345. Столяренко Г. С., Фомина Н. М. Применение озонирования в схеме оборотного водоснабжения. *Озон, получение и применение:* тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. Москва: МГУ, 1991. С. 177.
346. Столяренко Г. С., Фомина Н. М. Разработка системы оборотного водоснабжения предприятий при очистке сточных вод, содержащих красители. *Химические проблемы экологии:* материалы XV Менделеевского съезда. Минск, 1993. С. 240.
347. Фомина Н. М., Столяренко Г. С. Очистка сточных вод, содержащих красители. *Тезисы 1-й Укр. науч.-метод. конф.* Днепропетровск, 1995. С. 42.
348. Фомина Н. М., Столяренко Г. С. Получение качественной питьевой воды. *Тезисы 1-й Укр. науч.-метод. конф.* Днепропетровск, 1995. С. 45.
349. Гельперин И. И., Дарюсин А. П. О предотвращении взрывов в аппаратах разделения коксового газа методом глубокого охлаждения. *ЖВХО им. Д. И. Менделеева.* 1962. Т. 7, № 6. С. 661.
350. Очистка технологических газов / под ред. Т. А. Семеновой. Москва: Химия, 1969. С. 335–355.
351. Разработка и освоение нового способа бездымной загрузки коксовых печей. *Подготовка и коксование углей.* Свердловск: ВУХИИ, 1967. С. 1–54.

352. Златин Л. И., Трихин П. Е. Бездымная загрузка коксовых печей. *Тезисы Всесоюз. конф. по защите от пыли и газов.* Нижний Тагил, 1962. С. 34.
353. Швед В. С., Кряжинов Ю. М. О влиянии некоторых факторов на содержание окиси азота в коксовом газе. *Кокс и химия.* 1971. № 5. С. 61.
354. Андриевская Е. А. Методы очистки отходящих газов химических производств в СССР и за рубежом. *НИИТЭХММ. Обзорная информация.* 1975. Вып. 5 (17). С. 59.
355. Очистка газа / Ф. П. Ивановский и др. *Химия и технология азотных удобрений.* Москва: ОНТИ ГИАП, 1965. С. 5.
356. Процесс обработки газов, содержащих оксиды азота: пат. 2350193 Франция, МКИ В 01 D 53/54; опубл. 1977. 2 с.
357. Каштана Е. Г., Шевчук В. Л., Белова О. Л. Очистка коксового газа от окиси азота. *Кокс и химия.* 1976. № 4. С. 25–27.
358. Вебб Г. У. Окислы азота, их поглощение и переработка. Харьков: Техиздат ДВОУ, 1931. С. 164–165.
359. Способ удаления азотсодержащих смол из горючих газов: пат. 857107 ФРГ, МКИ В 01 D 53/14 / Кребс Э.; заявл. 08.06.49; опубл. 02.10.52. 3 с.
360. Кикоть Н. С., Бродович А. М., Зайченко В. М. Очистка коксового газа от окислов азота в электрофильтрах с кистевым разрядом. *Кокс и химия.* 1977. № 5. С. 31–34.
361. К вопросу о снижении содержания окиси азота в коксовом газе / С. Г. Файнгольд и др. *Кокс и химия.* 1966. № 7. С. 33–36.
362. Столяренко Г. С. Высокоэффективный метод извлечения оксида азота из потока коксового газа. Ред. НИИТЭХИМ. Черкассы, 1992. 33 с. Депонир. в НИИТЭХИМ № 93-ХП92.
363. Столяренко Г. С. Высокая эффективность и избирательность озонно-го метода очистки коксового газа от оксида азота. *Актуальные вопросы химии и химической технологии.* Москва: НТРС/НИИТЭХЖ, 1993. Вып. 1. С. 20–22.
364. Столяренко Р. О. Интенсификация процессов озонирования при разработке системы очистки отходящих газов. *Химические проблемы биологии:* материалы XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Минск, 1993. Т. 3. С. 246–248.
365. Столяренко Г. С. Озонные методы снижения токсичности газов. *Ж.Ф.Х.* 1992. Т. 66, № 4. С. 889–893.
366. Бондарь А. Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев: Вища школа, 1973. 279 с.
367. Анискин С. В. Исследование процесса улавливания пыли в струйных газопромывателях из газовых выбросов сульфатно-целлюлозного производства: дис. ... канд. техн. наук. Ленинград, 1982. С. 54–70.
368. Сигал И. Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Ленинград: Недра, 1977. 294 с.

369. Пажи Д. Г., Галустов В. С. Распылители жидкости. Москва: Химия, 1979. 216 с.
370. Кулагин Л. В., Люрошкин Н. Я. Форсунки для распыливания тяжелых топлив. Москва: Машиностроение, 1972. 200 с.
371. Пажи Д. Г., Прахов А. М., Варикович Б. Б. Форсунки в химической промышленности. Москва: Химия, 1971. 224 с.
372. Пажи Д. Г., Корягин А. А., Латт Э. Л. Распыливающие устройства в химической промышленности. Москва: Химия, 1975. 200 с.
373. Якимов В. И. Исследование процесса пылеулавливания в форсуночном турбулентном аппарате Вентури применительно к очистке дымовых газов содорегенерационного котлоагрегата сульфатно-целлюлозного производства: дис. .... канд. техн. наук. Ленинград: ЛТИ ЦБП, 1974. 147 с.
374. Анискин С. В., Торф А. И. О взаимодействии капель жидкости и газового потока в струйном газопромывателе. *Охрана окружающей среды от загрязнений промышленными выбросами*: межвуз. сб. науч. тр. Ленинград: ЛТА, 1976. Вып. 3. С. 198–201.
375. Столяренко Г. С. Оптимізація систем зниження токсичності димових газів вагранки. *Експрес-новини: наука, техніка, виробництво*. Київ: УкрІНТЕІ, 1998. № 7–8. С. 3–5.
376. Сигал А. И. Предотвращение образования диоксида азота в отопительных котлах: автореф. ... канд. дис. Ленинград, 1985. 24 с.
377. Разработка технологии очистки хвостовых газов производства серной кислоты от сернистого ангидрида с исключением или утилизацией кислых минеральных стоков: отчет о НИР (заключительный) / КузПИ. Г.Р. 75041119; инв.№ 47-75. Кемерово, 1976. 40 с.; 1977. 52 с.
378. Исследование процессов очистки отходящих газов ГРЭС от кислых выбросов: отчет о НИР (заключительный) / КузПИ. Г.Р. 75041119, инв.№ 67-78. Кемерово, 1978. 64 с.
379. Столяренко Г. С., Кагакин Е. И. Исследования процесса окисления сернистого ангидрида электроконтактным методом. *Проблемы окружающей среды*: тр. I Республ. конф. Кемерово, 1979. С. 494.
380. Столяренко Г. С., Кагакин Е. И. Исследование процесса окисления двуокиси серы в тихом электрическом разряде. *Физико-химические основы и экологические проблемы использования отходов, добычи и переработки твердых горючих ископаемых*: тр. Всесоюз. совещания. Москва: ИГИ, 1980. С. 50.
381. Рыжиков Д. А., Светличный В. А., Лозовский В. А. Очистка дымовых газов ТЭС от оксидов серы и азота озono-аммиачным методом (процесс АММОZ). *Использование золошлаковых отходов ТЭС в народном хозяйстве*: докл. Всесоюз. совещания по утилизации золошлаковых отходов. Москва: Дагомыс, 1991. С. 104–105.
382. Автомобильный транспорт и защита окружающей среды. Р. В. Малов и др. Москва: Транспорт, 1982. 200 с.
383. Гнатюк Е. В., Трегубенко А. Г. Исследование работы каталитического нейтрализатора отработавших газов дизельного двигателя в эксплуатационных условиях. *Двигатели внутреннего сгорания*. Омск: Труды СибАДИ, 1975. Вып. 60. № 6. С. 41–49.
384. Генератор озона для двигателя внутреннего сгорания: пат. 83/04243 Европа, МКИ С 01 В 13/11 / Окамото Ю. (Япония); опубл. 08.12.83. (Пат. 56/078258; опубл. 24.05.82).
385. Столяренко Г. С. Розкладання озону у водних системах газ – рідина. *Експрес-новини: наука, техніка, виробництво*. Київ: УкрІНТЕІ, 1998. № 7–8. С. 12–14.
386. Столяренко Г. С. Изучение влияния малых доз озона на работу карбюраторного двигателя внутреннего сгорания. Ред. НИИТЭХИМ. Черкассы, 1991. 49 с. Деп. в НИИТЭХИМ, № 451-ХП96.
387. Столяренко Г. С. Оптимізація системи зниження токсичності димових газів вагранки. *Експрес-новини: наука, техніка, виробництво*. Київ: УкрІНТЕІ, 1998. № 7–8. С. 3–5.
388. Столяренко Г. С. Озоновый метод очистки коксового газа від оксиду азоту. *Експрес-новини: наука, техніка, виробництво*. Київ: УкрІНТЕІ, 1998. № 7–8. С. 5–7.
389. Столяренко Г. С. Озоновый метод очистки димовых газів котлоагрегатів від оксидів азоту. *Експрес-новини: наука, техніка, виробництво*. Київ: УкрІНТЕІ, 1998. № 7–8. С. 7–8.
390. Столяренко Г. С. Інтенсифікація процесу горіння рідкого палива озонним методом. *Експрес-новини: наука, техніка, виробництво*. Київ: УкрІТЕІ, 1998. № 7–8. С. 8–10.
391. Фомина Н. М., Столяренко Г. С. Рациональная технология водоподготовки. *Експрес-новини: наука, техніка, виробництво*. Київ: УкрІТЕІ, 1997. № 19–20. С. 8–9.
392. Диэлектрик с микрорельефом на его поверхности преимущественно для озонаторов: пат. 2016840 Россия, МКИ В 01 D 53/16 / Столяренко Г. С. и др.; заявл. 26.02.1991, Бюл. № 14. 1994.
393. Устройство для электронно-лучевой обработки объектов: пат. 223746 Россия, МКИ В 01 D 50/16 / Столяренко Г. С. и др.; заявл. 26.02.1991, Бюл. № 22. 1994.
394. Способ приготовления микрорельефа на диэлектрической поверхности: пат. 1819250 Россия, МКИ В 01 D 53/16 / Столяренко Г. С. и др.; заявл. 26.02.1991, Бюл. № 20. 1993.
395. Фомина Н. М., Столяренко Г. С. Оптимизация работы систем водооборотного цикла гидрозолоудаления тепловых электростанций. *Химическая промышленность. Серия: актуальные вопросы химии и химической технологии*. Черкассы: НДИТЕХИМ, 1998. Вып. 2. С. 23–25.
396. Столяренко Г. С., Громико А. В., Астрелін І. М. Зниження токсичності відпрацьованих газів двигуна внутрішнього згорання. *Тр. Одес. политехн. ун-та*. Одесса, 1999. Вып. 1 (7). С. 145–149.

397. Столяренко Г. С. Інтенсифікація процесу горіння газоподібного палива. *Вісник ДУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 1999. № 374. С. 26–30.
398. Столяренко Г. С. Очищення коксового газу від оксиду азоту. *Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту*. 1999. № 1. С. 98–104.
399. Столяренко Г. С. Механизм реакции хемодеструкции озона в гетерофазных окислительных процессах. *Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту*. 1999. № 2. С. 93–96.
400. Столяренко Г. С. Механизм химических ионно-радикальных реакций в гетерофазных озонных системах  $H_2O-O_3-O_2-NO_x-SO_2$ . *Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту*. 1999. № 3.
401. Столяренко Г. С. Электрокаталитический ионно-радикальный метод кондиционирования дымовых газов. *Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту*. 1999. № 4.
402. Столяренко Г. С., Астрелін І. М. Гетерофазний озонний метод видалення оксиду азоту із димових газів. *Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. 2000. № 1 (9). С. 142–145.
403. Столяренко Г. С. Низкотемпературные процессы окисления оксида серы (IV). *Современные проблемы ХТНВ*: сб. науч. тр. Одесса: Астропринт, 2001. Т. 1. С. 164–167. ISBN 966-549-577-1.
404. Вязовик В. М., Каграманов О. Ю., Громико А. В., Столяренко Г. С. Озоно-радикальный метод пригнічення утворення токсичних сполук при горінні газоподібних вуглеводнів. *Современные проблемы ХТНВ*: сб. науч. тр. Одесса: Астропринт, 2001. Т. 1. С. 32–35. ISBN 966-549-577-1.
405. Вязовик В. М., Громико А. В., Столяренко Г. С. Озонна технологія зниження токсичності відхідних газів. *Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту*. 2001. № 4. С. 5–8.
406. Stolyarenko H. S., Astrelin I. M., Fomina N. M., Demyanenko V. I. Heterophasious ozone method of smoke gases denitrification. Illinois, USA: EKO-INFORMA, 2001.
407. Столяренко Г. С. Хемодеструкция озона и гетерофазные окислительные процессы. *Современные проблемы ХТНВ*: сб. науч. тр. Одесса: Астропринт, 2001. Т. 1. С. 161–163. ISBN 966-549-577-1.
408. Вязовик В. М., Громико А. В., Столяренко Г. С. Озонна технологія зниження токсичності відхідних газів. *Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту*. 2001. № 4. С. 5–8.
409. Галенко М. В., Столяренко Г. С. Электрокаталитическое окисление  $SO_2$  в дымовых газах. *Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту*. 2001. № 4. С. 9–11.
410. Вязовик В. М., Столяренко Г. С. Порівняння механізмів хемодеструкції озону у водних розчинах за допомогою математичної моделі.

- Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2002. № 3. С. 90–96.
411. Спосіб тонкої очистки коксового газу від оксидів азоту (II): пат. 53956 А Україна, МКИ В 01 D 53/32 / Столяренко Г. С., Астрелін І. М., Вязовик В. М., Фоміна Н. М. Топка О. В.; заявл. 28.03.2002; опубл. 17.02.2003, Бюл. 2003 № 2. 6 с.
412. Спосіб тонкої очистки коксового газу від оксидів азоту (II): пат. 58186 А Україна, МКИ В 01 D 53/32 / Столяренко Г. С., Вязовик В. М.; заявл. 22.10.2002; опубл. 15.07.2002, Бюл. 2003, № 7. 6 с.
413. Спосіб тонкої очистки відхідних газів від оксидів азоту (II) у виробництві слабкої азотної кислоти: пат. 58784 А Україна, МКИ 7В 01 D 53/32 / Столяренко Г. С., Вязовик В. М.; заявл. 22.10.2002; опубл. 15.08.2002, Бюл. 2003, № 8. 6 с.
414. Вязовик В. М., Столяренко Г. С. Математична модель процесу синтезу кисневмісних радикалів при розкладі озону в розчинах: кінетична модель синтезу кисневмісних радикалів. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2003. № 1. С. 75–79.
415. Вязовик В. М., Столяренко Г. С. Математична модель процесу синтезу кисневмісних радикалів при розкладі озону в розчинах 2. Модель масопередачі і конструкції апарата. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2003. № 2. С. 77–81.
416. Спосіб тонкої очистки відхідних газів від оксидів азоту (II) у виробництві слабкої азотної кислоти: пат. 58784 А Україна, МКИ 7В 01 D 53/32 / Столяренко Г. С., Вязовик В. М.; заявл. 22.10.2002; опубл. 15.08.2002, Бюл. 2003, № 8. 6 с.
417. Органо-мінеральна суміш добрив: пат. 56293 С 05 G 1/00, С 05 F 3/00, А 01 С 3/00 / Єрмоленко В. О. Шабатько А. М., Бродський М. Ю., Столяренко Г. С., Мислюк Є. В., Єрмоленко О. В.; заявл. 14.08.2000; опубл. 15.05.2003, Бюл. 2003, № 5.
418. Спосіб тонкої очистки коксового газу від оксидів азоту (II): пат. 58186 А В 01 D 53/32 / Столяренко Г. С., Вязовик В. М.; заявл. 22.10.2002; опубл. 15.07.2003, Бюл. 2003, № 7.
419. Пристрій для розпилювання рідини газом: пат. 67579 А F 02 М 25/10 / Мислюк Є. В., Столяренко Г. С., Лега Ю. Г., Вязовик В. М., Фоміна Н. М., Мислюк О. О.; заявл. 30.10.2003; опубл. 15.06.2004, Бюл. № 6.
420. Столяренко Г. С. Озоно-радикальные гетерофазные процессы и технология обезвреживания газовых потоков. *Озон и другие экологически чистые окислители*. Наука и технология: материалы первой Всерос. конф. Москва: Книжный дом МГУ, 2005. 261 с.
421. Столяренко Г. С., Коржик Л. В. Фотосинтез кислородсодержащих радикалов и их тушение оксидом азота. *Озон и другие экологически чистые окислители*. Наука и технология: материалы первой Всерос. конф. Москва: Книжный дом МГУ, 2005. 261 с.

422. Спосіб тонкої очистки коксового газу від оксиду азоту (II): пат. 53956 Україна, МКИ В01D53/32 / Столяренко Г. С., Астрелін І. М., Вязовик В. М., Фоміна Н. М., Топка О. В.; опубл. 15.03.2005, Бюл. № 3.
423. Пристрій для розпилювання рідини газом: пат. 67579 Україна, МКИ В05В7/10 / Мислюк Є. В., Столяренко Г. С., Лега Ю. Г., Вязовик В. М., Фоміна Н. М., Мислюк О. О.; опубл. 16.05.2005, Бюл. № 5.
424. Коржик Л. В., Столяренко Г. С. Технологія очистки нітрозного газу від оксидів азоту методом фотокаталізу «світла тарілка». *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: матеріали III Укр. наук.-техн. конф. технології неорганічних речовин.* Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. С. 29–31.
425. Спосіб інтенсифікації спалювання газоподібного палива: пат. 82036 Україна F 23 C 13/00, F 23 D 14/18, F 23 K 5/00 / Марцинишин Ю. Д., Столяренко Г. С., Вязовик В. М.; заявл. 04.09.2007; опубл. 26.11.2007, Бюл. № 19 (дата публікації відомостей 25.02.2008, Бюл. № 4).
426. The method for the intensification of gazeous fuel combustion: Pat. WIPO № 2009/031989 A1 F23C 99/00, F23D 14/68, F02M 27/04 / Martsinshyn Y. D., Stolyarenko H. S., Viazovik V. V.; appl. № PCT/UA 2008/00049; filed Sept 4, 2007, publ. March 12, 2009.
427. Method of solid fuel combustion intensification: Pat. DE № 10 2007 036 219 A1 F23Q 11/00 / Stolyarenko H. S., Viazovik V. V., Vodianyuk J. V., Martsinshyn Y. D., Badko G. J.; appl. № 10 2007 036 219.8, filed Aug. 02, 2007, publ. Febr. 05, 2009.
428. The method for the intensification of gaseous fuel combustion: PCT Pat. 2009/031989 F23C 99/00, F02M 27/04, F23D 14/68 / Martsinshyn Y. D., Viazovik V. M., Stolyarenko H. S.; appl. № PCT/UA2008/000049, filed Aug. 15, 2008; publ. March 12, 2009.
429. Столяренко Г. С. Механизм реакции хемодеструкции озона в гетерофазных окислительных процессах. *Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф.* Минск, 2012. С. 58–62.
430. Stolyarenko G. S. Clean energy biotechnical complex for recycling carbon dioxide from flue gas stations. *Journal of International Scientific Publications: ecology safety.* Bulgaria, 2013. Vol. 7, part 1. P. 262–275. (наукометрична база РИНЦ Science index).

## ДОДАТКИ

## ДОДАТОК А

### Методика вибору розчинників, експериментальні методи дослідження динаміки насичення та теоретичні основи гетерофазного озонування

Гетерофазні озонні методи денітрифікації газових потоків тісно пов'язані не тільки з рівновагою рідина-пар у системах  $O_3$ - $NO$ -розчинник або  $O_3$ -реагент-розчинник, але й з кінетикою процесів озонування. У переважній більшості досліджуваних систем через те, що реагент і озон перебувають у різних фазах, ці процеси проходять у дифузійній області, тому що реакції озонлізу мають високі значення констант швидкості реакції. Однак низькі значення концентрацій реагенту й окиснювача, застосування абсорбційних апаратів, що інтенсифікують дифузійні процеси, вимагають дослідження кінетики як для індивідуальних сполук, так і для бруто-процесів при визначенні, наприклад, «часу життя» озону в досліджуваних системах. Класичний підхід до експериментального визначення реальних кінетичних параметрів наведено у монографії С. Д. Разумовського й Г. Е. Заїкова [170].

Дослідження кінетики швидких реакцій у розчинах, коли час напівперетворення менший  $10^{-3}$  с, проводиться з використанням чотирьох методів:

- шляхом виміру відносної швидкості порівняно зі стандартною речовиною;
- методом зупиненого струменя;
- методом безперервного струменя;
- контролем за зміною концентрації озону в газовій фазі на виході з барботажного реактора, що містить розчин досліджуваної сполуки.

Різні модифікації струменевого методу мають багато спільного: готуються дві фази з урахуванням кількостей розчинених реагуючих компонентів в індіферентному (або такому, що вступає на наступних стадіях у реакцію) розчиннику. Рідкі фази змішуються в спеціальному змішувачі із двома й більшою кількістю пар уведень для переведення суміші обертового руху з мінімізацією часу контакту фаз; реакційна суміш направляється далі в реакційну трубу з певною швидкістю (близько кількох метрів на секунду). Час реакції визначається за відстанню від точки змішання фаз до точок виміру якої-небудь фізичної властивості розчину, пов'язаного із перебігом реакції окиснювання. Це може бути оптична густина, електропровідність, температура й т. д. Метод безперервного струменя не вимагає швид-

кого спостереження за ходом реакції й це є його основною перевагою. Чіткіші особливості реакції озонування і, відповідно, велика екстинкція озону дають змогу працювати в області низьких концентрацій реагентів, близько  $10^{-5}$ ... $10^{-6}$  моль/л, коли реакція проходить з достатньою швидкістю та її вдається зафіксувати.

Константу швидкості розраховують за рівнянням

$$k_B = \frac{2,3}{[\text{реагент}]^0 * [O_3]^0} * \lg \frac{[O_3]^0 * [\text{реагент}]^\tau}{[\text{реагент}]^0 * [O_3]^\tau}, \quad (\text{A.1})$$

де  $[\text{реагент}]^0$  і  $[\text{реагент}]^\tau$  – вихідна й поточна концентрація реагенту, моль/л;

$[O_3]^0$  й  $[O_3]^\tau$  – вихідна й поточна концентрація озону, моль/л.

Однак у багатьох випадках виявляється неможливим або незручним вимірювати концентрацію озону в рідкій фазі. У першу чергу, це стосується фарбованих, непрозорих розчинів або розчинів речовин, максимум поглинання яких лежить у тій же області довжини хвиль, що й в озону. Для роботи з кінетики озонування цих сполук зручно використати варіант струменевого методу, коли через нерухомий шар рідини продувається струмінь газу, що містить озон. Кінетика реакцій вивчається за зміною концентрації озону в газовій фазі на виході з реактора. Недоліки, пов'язані з гетерофазністю методу, компенсуються великою чутливістю, що відіграє важливу роль у точності методу в цілому.

В умовах досліду між спливаючим пухирцем газу й навколишнім об'ємом рідини встановлюється рівновага:

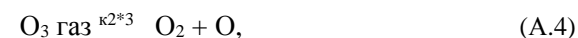


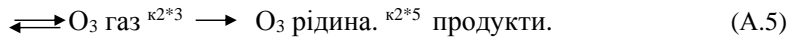
$$K_{2*2} = \frac{[O_3]_g}{[O_3]_L}, \quad (\text{A.3})$$

де  $[O_3]_g$ ,  $[O_3]_L$  – молярний вміст озону відповідно в газовій і рідких фазах;

$K_{2*2}$  – константа Генрі;  $K_{3*2}$  – константа рівноваги процесу 3.2.

При відповідному підборі реакційного посуду, швидкості подачі газової суміші, розмірів пор у пористому дифузорі умови при диспергуванні газу в рідині дають можливість із високим ступенем точності виміряти константу швидкості реакції в діапазоні  $10^{-3}$ ... $10^6$  л/(моль\*с). Необхідно пам'ятати, що константа рівноваги  $K$  і теоретична величина – це величини неоднозначні. Видима рівновага, або псевдорівновага, встановлюється при розчиненні озону в розчині на межі розділу фаз. Тут відбувається кілька явищ:





Величини  $k_{2*4}$ ,  $i$   $k_{2*2}$ , а також  $K_{2*2}$  змінюються залежно від температури, величини рН і тиску. Тому значення константи  $k_{2*2}$  необхідно визначати в кожному конкретному випадку для вихідного розчинника. Визначивши величину  $K$  в умовах гетерофазного процесу, можна виявити зміну концентрації реагуючої з озonom сполуки в розчині, що спричиняє пов'язану з нею зміну значення концентрації  $[\text{O}_3]^r$  на виході із реактора. Порівнюючи функцію відгуку  $[\text{O}_3]_g = f(\tau)$  для вихідного розчинника й функцію відгуку  $[\text{O}_3]_g = f(\tau)$  для досліджуваного розчину, шляхом графічного інтегрування визначають кількість  $\Gamma^*$  моль озону, який пішов на реакцію з розчищеною речовиною, тобто стехіометрію реакції [170].

Швидкість процесу описується наступним рівнянням:

$$W_r = k_g * [\text{O}_3]^{n*} [\text{реагент}]^m. \quad (\text{A.6})$$

Одночасно швидкість реакції можна виразити як функцію об'ємної швидкості й концентрації за рівнянням матеріального балансу:

$$W_r = W * ([\text{O}_3]_g^0 - [\text{O}_3]_g), \quad (\text{A.7})$$

де  $W$  – питома швидкість подачі газової суміші, л/с.

З рівнянь (A.4) і (A.5) одержуємо:

$$k_s = \frac{W * ([\text{O}_3]_g^0 - [\text{O}_3]_g)}{[\text{O}_3]_L^n * [\text{реагент}]_L^m} \quad (\text{A.8})$$

У рівнянні (A.8) всі величини легко вимірюються:

$W[\text{O}_3]_g^0$  – кількість поданого в реактор озону;  $W[\text{O}_3]$  – кількість озону, що поглинається розчинником;  $[\text{реагент}]_L$  – вихідна концентрація реагенту в рідкій фазі; для реакції озонолізу прийmemo  $m = n = 1$ .

Значення  $[\text{O}_3]_L$  визначити важко, тому що йдеться про концентрації озону в декількох граничних молекулярних шарах рідкої фази. Більш придатне для розрахунку рівняння можна одержати, замінивши  $[\text{O}_3]_L$  на величину  $K_{2*2}[\text{O}_3]_g$ :

$$k_s = \frac{W * ([\text{O}_3]_g^0 - [\text{O}_3]_g)}{k_{2*2}^n * [\text{O}_3]_g^n * [\text{реагент}]_L^m}. \quad (\text{A.9})$$

Розглянуті реакції є бімолекулярними, тому й прийнято  $m = n = 1$ .

Тоді остаточний вираз для  $k$  буде мати вигляд

$$k_s = \frac{W * ([\text{O}_3]_g^0 - [\text{O}_3]_g)}{k_{2*2} * [\text{O}_3]_g * [\text{реагент}]_L}, \quad (\text{A.10})$$

де  $[\text{O}_3]_g^{\wedge}$  – концентрація озону на виході після реактора з розчином і реагуючою речовиною. За зміною концентрацій  $[\text{O}_3]_g^0$ ,  $[\text{O}_3]_g$  й

$[\text{O}_3]_g^{\wedge}$  у часі зручно стежити по зміні оптичної густини газового потоку до й після реактора (рисунок А.1) [170].

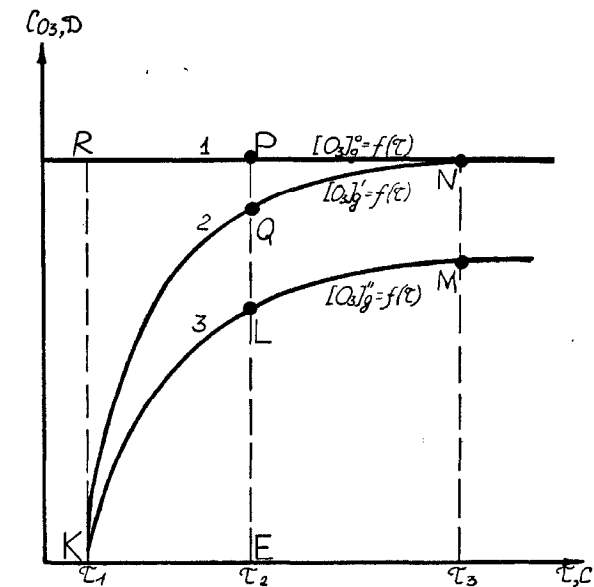
Класична лінійна залежність, застосовувана для перевірки кінетичного закону 2-го порядку

$$\lg \frac{[\text{реагент}]}{[\text{O}_3]_L} = \text{const} * \tau, \quad (\text{A.11})$$

у нашому випадку незручна, оскільки складним образом залежить від низки розглянутих факторів. Тому багатьма дослідниками рекомендується перевірку експериментальних даних проводити за залежністю:

$$\frac{W * ([\text{O}_3]_L - [\text{O}_3]_g^{\wedge})}{[\text{O}_3]_g^{\wedge}} = \text{const} * [\text{реагент}], \quad (\text{A.12})$$

Рівняння (A.12) справедливе для ділянки стаціонарного стану системи, коли  $[\text{O}_3]_g$  й  $[\text{O}_3]_g^{\wedge}$  ідуть паралельно осі абсцис (тобто від вертикалі MN вправо).



- 1 – залежність зміни концентрації озону від часу у вихідній газовій суміші;
- 2 – залежність зміни концентрації озону від часу для чистого розчинника;
- 3 – залежність зміни концентрації озону від часу після поглинача для розчину, що містить реагент

**Рисунок А.1 – Номограма визначення кінетичних залежностей процесу озонування озоно-повітряною сумішшю нерухомого стовпа рідкої фази [170]**

Для нестационарної ділянки (криві KLM й KQN) перевірку експериментальних даних необхідно проводити за рівнянням балансу щодо окиснювача:

$$[O_3]_g = \frac{W * [O_3]_g^0}{W + He * k_s * [реагент]} * (1 - \exp[-\frac{W}{He}] + k_s * [реагент]). \quad (A.13)$$

Залежність (A.11) справедлива для будь-якої точки функції відгуку кривої KLM. Вона зв'язує спостережувану зміну концентрації озону на виході з реактора з величиною  $k$ .

Трансцендентна форма цього рівняння не дає змоги одержувати залежності в явному виді. Тому в процесі рішення рівняння в області нестационарного режиму необхідно користуватися чисельними рішеннями інтегрального виду, за якими визначається витрата озону. Експериментальні криві функцій відгуку KQM і KLM водночас апроксимуються рівнянням

$$y = A * (1 - \xi^\tau), \quad (A.14)$$

де  $A$  – константа функції;  $\tau$  – поточний час;  $\xi$  – параметр, що підбирається для кожної кривої.

За стандартною програмою інтегрування виходять величини площ  $S_{KLP}^0$ ,  $S_{KQP}^0$  і  $S_{PRP}^0$ . Маючи значення часу й масштаби переведення оптичної густини в істинні концентрації, легко визначити дійсну витрату озону  $\Delta S = S_{KLP}^0 - S_{KQP}^0$  в одиницю часу й віднести її до об'єму або концентрації реагентів.

#### Вибір розчинників для гетерофазних абсорбційних окисних процесів

В основу вибору розчинника покладено результати наших робіт [305–324], виконаних при дослідженні гетерофазного методу очищення газів від  $NO_x$ . Вимоги, пропоновані до властивостей розчинників озону, повинні включати наступні пункти. Розчинники повинні: мати високу сорбційну ємність стосовно озону й продуктів реакції; мати низьку розчинність по азоту й інших індиферентних газах; бути хімічно стійкими стосовно таких високоефективних окисників, як озон, розчини азотної кислоти, оксиди азоту; легко регенеруватися й мати низьку летючість, щоб уникнути вторинного забруднення газового потоку розчинником; бути недорогими й недефіцитними речовинами.

Усім цим вимогам відповідають такі сполуки, як вода, водні розчини мінеральних солей і кислот, органічні хлор- і фторзаміщені граничні вуглеводні.

Попередніми експериментальними дослідженнями [305] розчинності озону в мінеральних кислотах було встановлено, що термічна ортофосфорна кислота концентрацією до 60...69 % мас. практично не розчиняє озон.

Сірчана кислота має високу розчинність по озону. Коефіцієнти розчинності озону при температурах 20...50 °C і концентраціях до 60 % мас в 20...40 разів вищі, ніж у води. Причому збільшення розчинності озону спостерігається зі зниженням температури й збільшенням концентрації сірчаної кислоти. Однак (при високих концентраціях  $H_2SO_4$ ) було встановлено, що комплексний іон нітрозилсірчаної кислоти не взаємодіє з озonom, й азот зі ступенем окиснювання +5 у розчині не виявляється. Тому концентровані розчини сірчаної кислоти застосовувати при гетерофазній хемосорбції газів, які містять  $NO_x$ , недоцільно [305].

Вода як розчинник озону й поглинач оксидів азоту – найбільш прийнятна сполука. Низька розчинність озону компенсується її перевагами і може бути підвищена технічними засобами [83–85, 312–317].

Як відзначалося раніше, серед органічних сполук стійкість до окиснювачів мають хлор- і фторзаміщені вуглеводні. Інертність їх обумовлена міцністю C-F і C-Cl зв'язків, енергія яких перебуває в межах 320...450 кДж/моль.

Із цього класу органічних сполук найбільш низьку летючість має тетрахлорметан, що відзначається досить високим коефіцієнтом розподілу за озonom і оксидами азоту [306–310]. Однією з важливих вимог, пропонованих до розглянутих розчинників, є можливість повернення в цикл, тобто регенерації їх від кінцевих продуктів окиснювання. Нами показано [308–310], що  $CCl_4$  утворює з розчинами азотної кислоти гетероазеотропи, у результаті чого органічні й неорганічні розчинники озону можуть бути взаєморозділені за типовою технологічною схемою двоступінчастої дистиляції з проміжною стадією відстоювання.  $CCl_4$  – інертна, в хімічному відношенні неполярна сполука, є хорошим розчинником озону, оксидів азоту (II, IV), термодинамічно стабілізує азотний ангідрид  $N_2O_5$ . При температурах від 20 до 40 °C, при надлишку озону  $CCl_4$  проявляє властивість [311] довгий час маскувати дію парів води й оксиду азоту (II) на  $N_2O_5$  у рідкій фазі.

Вибір розчинників, що акумулюють озон для абсорбційного очищення нітрозних газів від оксидів азоту низької концентрації, визначає напрям експериментальних досліджень по гетерофазній абсорбційній системі очищення.

У рамках передбачуваного технологічного процесу потрібно вивчити статистику, гідродинаміку й хімізм наступних стадій:

1. Насичення озono-повітряною сумішшю води, водних азотнокислих розчинів і розчинів чотирьохлористого вуглецю.

2. Поглинання оксидів азоту, сірки й інших токсичних компонентів озонованими розчинами.

3. Регенерація відпрацьованих розчинів фізико-хімічними методами (озонування, каталітичне озонування, відстоювання, фільтрація, дистиляція відпрацьованих розчинів).

#### Методика досліджень і лабораторна установка

##### по вивченню розчинності озону в різних рідких середовищах

Схема експериментальної установки по вивченню розчинності, зображена на рисунку А.2, складалася із двох блоків: блок генератора озону із системою осушування поданого газового потоку, який функціонує на повітрі, повітряно-кисневій суміші й на чистому кисні. Система осушування містила чотири послідовно з'єднані поглиначі з 96 % сірчаною кислотою, силікагелем, поглиначем марки NaA й оксидом фосфору (V), які давали змогу очистити газовий потік від пар води (точка роси – 50 °С). Після пристрою з осушування газова суміш (для одержання постійної температури газу на вході в генератор) надходила в змієподібний холодильник, охолоджувальним агентом в якому служив водний розчин сульфату амонію. Температура газу на вході в генератор озону підтримувалася залежно від умов досліду в межах від 0 до 25 °С.

Охолоджене й осушене повітря (або кисень) направлялося в озонатор. Багатосекційний реактор синтезу озону мав змієподібне водне охолодження електрода високої напруги. Щоб уникнути точкового підведення електроенергії до внутрішніх електродів, як електроди високої напруги використовували 2...3 % розчин мідного купоросу. На електроди подавалася змінна напруга до 11 000 В, що знімає з первинних обмоток трансформатора напруги марки НОМ–10. Зазор між електродними трубками, де під дією електричного розряду синтезувався озон, становив 1...1,5 мм. При стаціонарному режимі роботи концентрація озону в ОПС становила від 20 г/м<sup>3</sup> до 90 г/м<sup>3</sup>, продуктивність – від 0,8 г до 0,2 г на годину.

#### **Промислова схема очищення коксового газу від оксидів азоту в порожніх об'ємах**

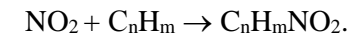
Ця технологія очищення коксового газу базується на реакції



У промисловості оксид азоту окиснюється киснем, який наявний у газі чи спеціально дозується до нього, в порожніх реакторах. Час контакту становить 110–120 с.

Оксид азоту (IV) утворює з вуглеводнями, що містяться в коксовому газі, нітросмоли, які видаляються з системи. Очищення проводять при 70–90 °С. В таких умовах досягається найбільший ефект поєднання процесів очищення від оксиду азоту (II) і утворення нітросмол.

Схематично реакцію утворення нітросполук можна представити такою реакцією:



На рисунку Б.1 зображено принципову схему очищення коксового газу від оксидів азоту в порожніх об'ємах.

Коксовий газ, попередньо очищений від нафталіну, бензолу і сірководню, під тиском 1,2–1,6 МПа надходить у паровий підігрівач першого ступеня 1. Підігрітий до 80 °С газ подається в три паралельні реактори першого ступеня 2, де протягом 110–120 с при швидкості газу близько 0,3 м<sup>3</sup>/с відбувається окиснення оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV). Після виходу з кожного реактора газ охолоджується водою в кожухотрубчастих холодильниках 3 до 30–40 °С і для видалення води та нітросмол пропускається через сепаратор 4. Після цього газ направляється через колектор в скруббер-промивач першого ступеня 5, де водою відмивається туманоподібна нітросмола. Зі скрубера газ через підігрівач другого ступеня 6 з температурою 70–80 °С поступає в три паралельні реактори другого ступеня 7. Потім він охолоджується в холодильнику 8, проходить сепаратор 9 і скрубери-промивачі 10.

Процес проходить при вмісті кисню в газі 0,4–0,5 % об. Ступінь очищення досягає 50–70 %.

Для більш тонкого очищення коксового газу від оксиду азоту (II) в промисловості набуло поширення каталітичне гідрування коксового газу. В результаті гідрування в коксовому газі ацетилен перетворюється на етилен чи етан, а оксиди азоту – на азот чи аміак.

## Загальна методика проведення досліджень і методи аналізу на лабораторних та стендових установках очищення модельних газових сумішей та коксового газу від оксидів азоту

### 1 Опис лабораторної установки

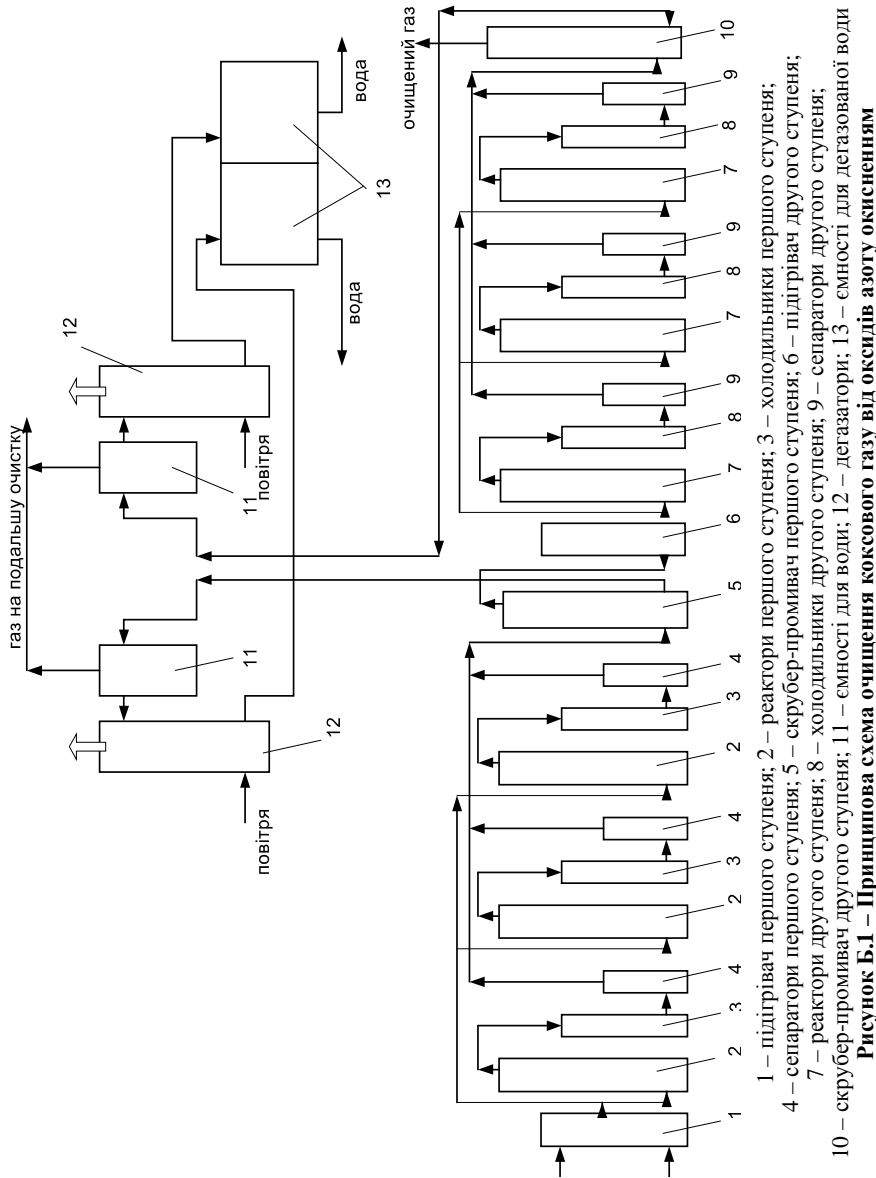
Схему дослідної установки для дослідження процесу очищення газового потоку від оксиду азоту із використанням озонованої води можна умовно розбити на три блоки: блок отримання озono-повітряної суміші, блок абсорбції озону водою і блок очищення коксового газу озонованим розчином. Апаратно-технологічну схему цієї установки зображено на рисунку В.1.

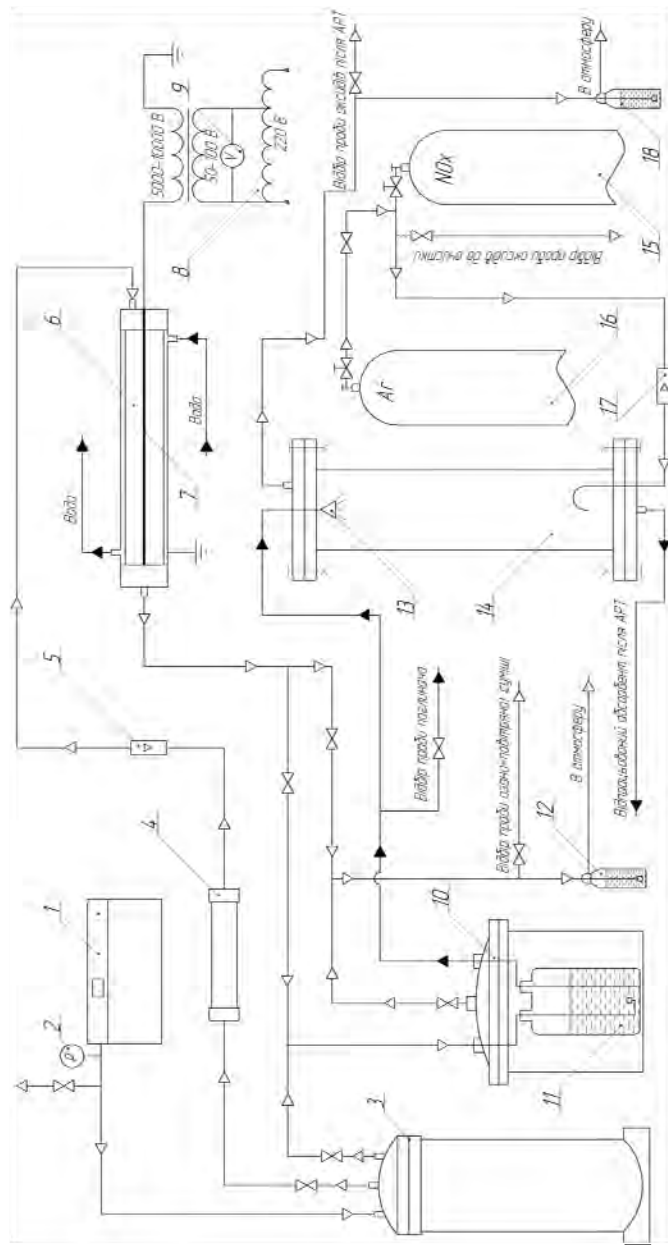
Повітря подається компресором 1, надлишковий тиск в якому визначається за манометром 2 і регулюється клапаном. Повітря з компресора поступає в ресивер 3 для стабілізації його витрат. Звідти воно надходить через осушувач повітря 4, який завантажений силікагелем і призначений для видалення з газу парів води та органічних домішок, в трубчастий озонатор 6. Витрати повітря вимірюються за допомогою поплавкового ротаметра 5.

В озонаторі відбувається синтез озону з кисню повітря в області бар'єрного розряду. Озонатор під'єднаний до джерела змінного струму блока високої напруги 8, який складається з реостата та трансформатора. Величина напруги, яка подається на циліндричний електрод 7, задається вольтметром 9. Для оптимізації умов роботи озонатора в ньому передбачене водне охолодження, а для забезпечення безпеки роботи – заземлення.

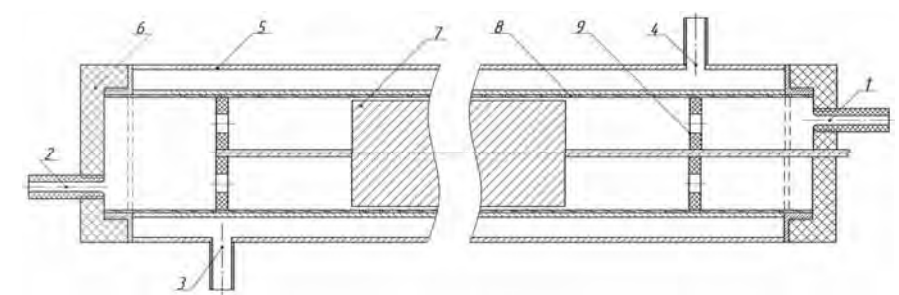
Озоно-повітряна суміш після озонатора 6 надходить до металевого автоклава 10, в якому розміщений скляний поглинач 11, де й відбувається поглинання озону дистильованою водою. Газ, який містить залишки озону, через санітарну склянку 12, заповнену лужним розчином для деструкції озону, викидається в атмосферу. При необхідності визначення концентрації озону в озоно-повітряній суміші або у відхідному газі після автоклава 10 передбачене відгалуження для відбору проб.

Для подачі озонованої води в абсорбер 14 перекривається лінія відхідного газу з поглинача 11 і шляхом нагнітання стиснутого повітря з ресивера 3 створюється надлишковий тиск в автоклаві 10. Озонована вода з поглинача 11 під тиском надходить у верхню частину АРТ 14 та розпилюється через форсунку туманного типу 13. Для відбору проби озонованого поглинача на лінії між автоклавом 11 та абсорбером 14 передбачене відгалуження.





**Рисунок В.1 – Апаратурно-технологічна схема установки для очищення коксового газу від оксидів азоту.**  
 1 – компресор; 2 – манометр; 3 – ресивер; 4 – осушувач повітря; 5, 17 – поплавковий ротаметр; 6 – трубчастий озонатор;  
 7 – циліндричний електрод; 8 – блок високої напруги; 9 – вольтметр; 10 – автоклав; 11 – поглинач озону;  
 12, 18 – санітарна склянка; 13 – форсунка туманного типу; 14 – абсорбер розпливаючого типу;  
 15 – балон з модельною газовою сумішшю; 16 – балон з інертним газом (аргоном)



**Рисунок В.2 – Конструкція озонатора для синтезу озону в бар'єрному розряді**  
 1 – патрубок подачі осушеного повітря; 2 – патрубок відведення озono-повітряної суміші; 3 – патрубок подачі води на охолодження; 4 – патрубок відведення води;  
 5 – корпус; 6 – кришка; 7 – циліндричний електрод; 8 – бар'єр (скло);  
 9 – фіксатор положення електрода

Потік газу, що містить оксиди азоту, подається у нижню частину АРТ 14 з балона 15, витрати якого регулюються поплавковим ротаметром 17. Для запобігання частковому окисненню оксиду азоту II в трубопроводі, лінію від балона 17 до абсорбера 14 продувають аргоном з балона 16. В абсорбері 14 фази рухаються протитоком, змішуючись одна з одною, таким чином досягається дуже велика поверхня контакту фаз, що приводить до активного масообміну.

Очищений газ виходить з верхньої частини АРТ і, пройшовши санітарну склянку 18, заповнену лужним розчином, викидається в атмосферу. Для визначення ступеня очищення газового потоку від оксидів азоту на лінії очищеного газу є відгалуження для відбору проб. Оскільки концентрація оксидів азоту в балоні може бути нестабільною, то перед кожним експериментом треба відбирати пробу з балона. Рідка фаза в процесі надходить в нижню частину абсорбера 14, а потім через гідрозасув видаляється з АРТ.

Генератором озону в схемі є трубчастий озонатор (рисунок В.2), виконаний у вигляді циліндричного металевого корпусу, зсередини вкритого шаром діелектрика, яким, як правило, буває скло або кераміка. В середині озонатора знаходиться електрод циліндричної форми. Таким чином, між корпусом та електродом утворюється кільцеподібний прохід, по якому рухається осушене повітря. Відстань між електродами становить 1,5 мм. Під час проходження по озонатору газоподібна фаза знаходиться в області бар'єрного розряду, який встановлюється між корпусом та циліндричними електродами. Як бар'єр слугує шар скла на внутрішній поверхні корпусу.

## 2 Методика проведення експериментів

### 2.1 Методика дослідження параметрів озонатора

Дослідження озонатора 6 проводилося при зміні таких параметрів: об'ємних витрат повітря, напруги на електроді 7 і тиску в озонаторі.

Досліди проводилися при напрузі  $5\div 10$  кВ, витраті повітря в озонатор  $100\div 400$  см<sup>3</sup>/с. Напруга, при якій розряд надійно працює, залежить від ширини розрядного проміжку. При використанні напруги понад 10 кВ можливі пробої окремих ділянок озонатора 6. Використання напруги, меншої 5 кВ, також недоцільне, тому що знижується ефективність перебігу процесу синтезу озону.

При дослідженні залежностей концентрації озону в газовій фазі та продуктивності озонатора 6 від об'ємних витрат постійними параметрами є тиск у компресорі – 2,5 кгс/см<sup>2</sup> та тиск в озонаторі – атмосферний. Незалежними змінними є напруга в озонаторі та витрати повітря в озонатор, які знаходилися з калібрувального графіка залежно від показів ротаметра. Напруга в озонаторі змінювалася в межах 9,5–10 кВ.

Досліджувалася також залежність концентрації озону від об'ємних витрат при зміні тиску в озонаторі 6. Значення надлишкових тисків в озонаторі, при яких проводився експеримент, кгс/см<sup>2</sup>: 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5.

Постійними параметрами при дослідженні залежності концентрації озону від зміні тиску в озонаторі були тиск у компресорі – 2,5 кгс/см<sup>2</sup> та напруга в озонаторі – 10 кВ. Витрати повітря в озонатор визначалися з калібрувального графіка. Тиск в озонаторі 6 змінювався в межах  $0,5\div 2,5$  кгс/см<sup>2</sup>.

### 2.2 Методика дослідження процесу поглинання озону водою на стендовій установці

Поглинання озону водою відбувалося в поглиначі 11, зображеному на рисунку В.1, який знаходиться під тиском і розташований в автоклаві 10.

Поглинання озону водою проводилось при об'ємних витратах озono-повітряної суміші  $10\div 100$  см<sup>3</sup>/с, що є оптимальним параметром як з погляду продуктивності озонатора, так і з погляду достатньо високої концентрації озону ( $0,6\div 0,8$  мг/м<sup>3</sup>).

Для дослідження процесу поглинання озону водою було використано метод барботування озono-повітряної суміші через смість з дистильованою водою, об'єм якої становить 5 дм<sup>3</sup>. Такий

спосіб має декілька переваг: по-перше, він простий в апаратурному оформленні і в обслуговуванні; по-друге, дає змогу отримати прийнятні результати динаміки поглинання і розподілення озону в рідкій фазі, які забезпечуються якомога меншими розмірами бульбашок газової фази, а отже, більшою поверхнею контакту фаз, і, потрете, створює гідростатичний тиск стовпа води.

Для визначення концентрації озону і ступеня його поглинання кожні 3 хв відбиралися проби озono-повітряної суміші на виході з поглинача. Крім того, визначалася концентрація озону на виході з озонатора. Тиск у компресорі та витрати повітря в озонатор становили відповідно 2,5 кгс/см<sup>2</sup> та 85 см<sup>3</sup>/с. Об'єм поглинального розчину – 5 дм<sup>3</sup>. Також періодично для визначення концентрації озону в воді відбиралися проби озонованого поглинача.

Визначення концентрації озону в газі проводилося за спектрофотометричною методикою з її калібруванням за йодометричним методом. Визначення концентрації озону в рідкій фазі проводили за йодометричним методом. Методики аналізу описано в підпунктах 3.3 та 3.2 відповідно.

### 2.3 Методика дослідження процесу поглинання оксидів азоту в апараті розпилюючого типу

Процес поглинання оксидів азоту озонованими поглиначами проводився в абсорбері розпилюючого типу 14, як показано на рисунку В.1 і описано в пункті 1. В АРТ газ подається знизу і проходить протитоком через туманоподібну фазу розпиленого озонованого поглинача, який розпилюється зверху колонки за допомогою форсунки 13.

Як краплевідбійник у колонці над форсункою встановлено конфузор, який дає змогу значно зменшити винесення краплин туману в газохід відхідного очищеного газу. Також конфузор сприяє тому, щоб процес поглинання проходив у середній частині колонки, тим самим збільшуючи його ефективність. Газ після поглинання відводиться з верхньої частини абсорбера 14, а відпрацьований поглинач, який збирається в кубі АРТ, відводиться з системи через гідрозатвор.

При дослідженні гетерофазного процесу абсорбції NO озонованою водою в скрубєрі 14 концентрація оксиду азоту в одному випадку становила 367,7 мг/м<sup>3</sup>, в іншому – 1895 мг/м<sup>3</sup>; концентрація озону в поглиначі – 0,435 % або  $0,19 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>; температура газу –  $15\div 18$  °С; озонованої води –  $14\div 16$  °С; рН =  $7\div 7,5$ ; витрати модельної газової суміші –  $8\div 17$  см<sup>3</sup>/с; витрати поглинача

підбиралися для встановлення прийняттого режиму розпилення. За рахунок створення ефекту туману час контакту фаз значно зріс і становив кілька секунд у колонці висотою 0,5 м. У ході роботи досліджувалися залежності ступеня поглинання NO від витрат модельної газової суміші та концентрації оксидів азоту в ній. Визначення концентрації оксидів азоту проводилося за допомогою методу з евакуаційною колбою та використанням реактиву Гріса.

#### 2.4 Методика створення модельної газової суміші

Для створення модельної газової суміші, яка б містила оксиди азоту, в переважній більшості NO використовували метод, за яким на сухий  $\text{NaNO}_2$  діють сірчаною кислотою. Відбувається реакція, в результаті якої утворюється NO:

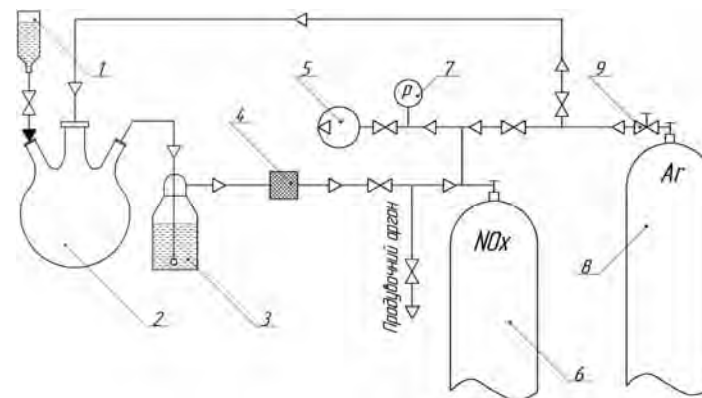


Схему установки для добування оксидів азоту та створення з них модельної газової суміші зображено на рисунку В.3.

У трьохгорлу колбу 2 засипають 300 г  $\text{NaNO}_2$  у вигляді паличок. В крапельну воронку 1 заливають 1 дм<sup>3</sup> 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Положення колби 2 та дозування кислоти з воронки 1 виставляють таким чином, щоб  $\text{H}_2\text{SO}_4$  рівномірно краплина за краплиною падала на сухий  $\text{NaNO}_2$ . Наявні в процесі розчини перед використанням можна прокип'ятити.

Щоб уникнути забруднення газу або реакції NO з повітрям, треба спочатку продути систему інертним газом (азот, аргон, гелій тощо) або створити вакуум при одночасному охолодженні для зменшення тиску парів. Перші порції газу можна вивести в атмосферу, тим самим додатково продувши систему.

Утворений газ, крім NO, містить домішки  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  та інші речовини в мікрокількостях. Для очищення газ можна промивати в промивних колонках, заповнених 90 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та 50 % KOH та з'єднаних послідовно. Для отриманого газу, від якого не вимагається повна відсутність домішок, промивні колонки можуть бути замінені на промивну склянку 3, яка містить дистильовану воду в достатній кількості для поглинання основної частини  $\text{NO}_2$  та інших домішок. Далі газ осушують від наявних у ньому парів і туману води, пропускаючи через ватний фільтр 4.



1 – крапельна лійка; 2 – трьохгорла колба; 3 – поглинальна склянка;  
4 – ватний фільтр; 5 – вакуумний насос; 6 – балон для оксидів азоту;  
7 – манометр; 8 – балон з аргонном; 9 – редуктор

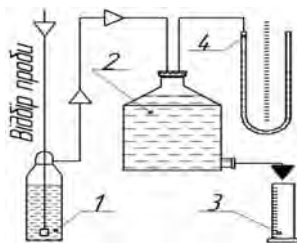
**Рисунок В.3 – Установа для отримання та закачування оксидів азоту в балон**

Для закачування отриманих оксидів азоту у балон 6 з метою зберігання і подальшого використання пустий балон попередньо вакуумують за допомогою вакуумного насосу 7 до 1 кгс/см<sup>2</sup> (значення тиску фіксується за манометром 5, який показує різницю між атмосферним тиском і тим, що в балоні), потім продувають інертним газом з балона 8 і так декілька разів. Після закінчення підготовки балон 6 під'єднують до системи, в якій отримують оксиди азоту. З початком виділення оксидів азоту потроху відкривають кран на балоні 6, і гази починають надходити всередину. Гази в балон 6 відбирають доти, поки не зникне вакуум у балоні. Потім балон з оксидами азоту під'єднують до балона з інертними газами 8 та починають подавати їх всередину. Це потрібно для одночасного стиснення і розбавлення газу, тим самим створюється модельна суміш, готова до використання в науковій роботі.

### 3 Методики виконання аналізів

#### 3.1 Йодометричний метод визначення озону в газовій фазі

До трубопроводу підключалася лінія газового аналізу, зображена на рисунку В.4, що складається з поглинальної склянки 1 (поглинальна склянка Дрекселя), аспіраційної ємкості 2, склянки для зливання витісненої води 3 та водного барометра 4. Відбір проби здійснюється згідно з рисунком В.4 і підпунктом 2.1.



1 – поглинальна склянка; 2 – аспіраційна ємкість;  
3 – мірна ємкість для води, що витікла; 4 – водний барометр

**Рисунок В.4** – Лінія аналізу газового потоку на озон йодометричним методом

Для поглинання озону використовувалася фосфатно-буферна суміш, яка складається з розчину одно- і двозаміщеного кислого фосфату натрію та розчину KI. Для аналізу використовували розчин 0,01 н Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

У поглинальну склянку 1 заливалася суміш, що складалася з 7 мл 0,1 н розчину KI і 20 мл буферної суміші. Об'єм потоку, що пропускався через розчини, фіксувався за допомогою аспірації 2 із заміром кінцевого розрідження за барометром 4 та об'єму води, яка витікала, за барометром 4.

Об'єм пропущеного газу розраховувався за формулою

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot (P - p - \Delta P)}{(273 + t) \cdot 101325}, \text{ дм}^3, \quad (\text{B.2})$$

де V – об'єм води, що витік з аспіраційного пристрою, дм<sup>3</sup>;

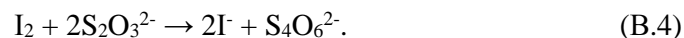
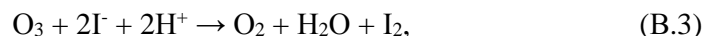
P – тиск, виміряний барометром у лабораторії, Па;

p – тиск насичених парів води при температурі дослідження, Па;

ΔP – перепад тиску у манометричній трубці, Па;

t – температура, при якій проводиться дослідження, °C.

Перед титруванням розчин підкислювався 5 см<sup>3</sup> 0,007 н розчином сірчаної кислоти. Потім вміст поглинальної склянки відтитровувався 0,01 н розчином тіосульфату натрію до зникнення синього забарвлення. Для контролю точки еквівалентності використовувалася 0,5 %-й розчин крохмалю з додаванням 0,25 г/дм<sup>3</sup> саліцилової кислоти:



Концентрація озону в газовому потоці обчислюється за формулою

$$C_{\%} = \frac{1,1205 \cdot K \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_0}, \% (\text{об}), \quad (\text{B.5})$$

де 1,1205 – коефіцієнт перерахунку;

K – кореляційний коефіцієнт для розчину тіосульфату натрію;

V(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – сумарна кількість тіосульфату натрію, см<sup>3</sup>;

V<sub>0</sub> – об'єм газу, приведений до нормальних умов, дм<sup>3</sup>;

C<sub>n</sub>(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – нормальність розчину тіосульфату.

Або при вираженні концентрації в моль/дм<sup>3</sup>

$$C_m = \frac{K \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2 \cdot 1000 \cdot V_0}, \text{ моль/дм}^3, \quad (\text{B.6})$$

де 2 – коефіцієнт перерахунку (на нейтралізацію однієї молекули йоду витрачаються дві молекули тіосульфату);

1000 – приведення об'єму тіосульфату з см<sup>3</sup> до дм<sup>3</sup>.

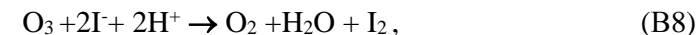
Продуктивність озонатора за озоном розраховується за формулою

$$G = C_m \cdot V_g \cdot 47,9982, \text{ г/с}, \quad (\text{B.7})$$

де V<sub>g</sub> – витрати газу в трубопроводі, з якого проведений відбір проби, приведений до нормальних умов, дм<sup>3</sup>/с;  
47,9982 – молярна маса молекули озону, г/моль.

3.2 Йодометричний метод визначення озону в рідкому середовищі

Сутність методу полягає в тому, що при додаванні йодиду калію до аналізованої проби та підкисленні розчину виділяється йод:



який відтитровують розчином тіосульфату натрію в присутності розчину крохмалю як індикатора.

Для проведення дослідження в промивалку об'ємом 1 дм<sup>3</sup> поміщають 800 см<sup>3</sup> аналізованої проби озонованої води (відбір проби див. рисунок В.1) та з'єднують промивалку з приймачем, в який наливають 40 см<sup>3</sup> 0,1 н KI. Потім пропускають через промивалку чисте повітря або азот не менше 5 хв зі швидкістю 0,2÷0,5 дм<sup>3</sup>/хв. Розчин з приймача кількісно переносять у титрувальну колбу. Додають 5 см<sup>3</sup> 0,007 н сірчаної кислоти і титрують 0,01 н розчином тіосульфату натрію до появи солом'яно-жовтого забарвлення. Потім додають 2 мл 0,5 %-го розчину крохмалю та продовжують титрувати до зникнення синього забарвлення.

Розрахунок концентрації озону відбувається за формулою

$$C_M = \frac{K \cdot C_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{2 \cdot V_0}, \text{ моль/дм}^3, \quad (\text{B.9})$$

де  $K$  – поправочний коефіцієнт для розчину тіосульфату натрію;

$C_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – нормальність розчину тіосульфату;

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – сумарна кількість тіосульфату натрію, яка пішла на титрування,  $\text{см}^3$ ;

$V_0$  – об'єм проби, взятої для титрування,  $\text{см}^3$ .

### 3.3 Спектрофотометричний метод визначення концентрації озону в газовій фазі

Фотометричний метод визначення ґрунтується на здатності озону поглинати світло певних довжин, тобто наявності спектра поглинання. Найбільш сильним є поглинання при довжинах хвиль  $185 \div 350$  нм (смуги Хігінса-Хартлі) з максимумом при довжині хвилі  $255,5$  нм. Саме така довжина була взята за основу для проведення визначення концентрації озону. Кількість світла, що поглинається озоном, описується законом Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot p \cdot l}, \quad (\text{B.10})$$

де  $I$  – інтенсивність світла на виході з поглинального середовища;

$I_0$  – інтенсивність світла на вході в поглинальне середовище;

$k$  – коефіцієнт, що залежить від властивостей середовища та від довжини падаючого світла,  $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ;

$p$  – парціальний тиск поглинальної суміші, атм;

$l$  – довжина, яку проходить світло, см.

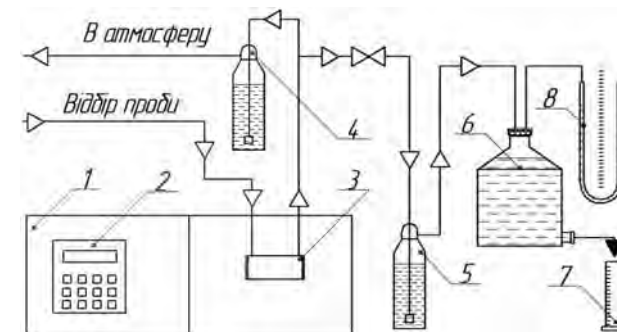
Для визначення концентрації використовується спектрофотометр СФ-46 (ЛОМО) 1 з кварцовою проточною кюветою 3 довжиною поглинального шару  $18,8$  мм. Перерахунок оптичної густини в концентрацію проводиться з використанням калібрувального графіка.

Для побудови калібрувального графіка концентрація озону в газовому потоці задається за допомогою зміни параметрів роботи озонатора. Визначення концентрації озону проводять йодометричним методом на виході зі спектрофотометра, для цього користуються установкою, зображеною на рисунку В.5.

Газовий потік проходить через кювету 3 спектрофотометра 1, отримані значення з'являються на екрані 2. Газ після спектрофотометра 2 вільно проходить через санітарну ємкість 4, де озон розкладається лужним розчином і виходить в атмосферу. Для визначення концентрації озону частина відхідного газу надходить у поглинальну ємкість 5, де реагує з КІ з утворенням  $I_2$ . Об'єм пропущеного

газу фіксується аспіратором 6 і заміряється мірною ємкістю 7. Розрідження в аспіраторі 6 визначається за допомогою барометра 8.

Перед початком роботи спектрофотометр прогривають протягом 30 хв. Спочатку визначають стабільність показів приладу темного та максимального потоку світла за допомогою клавіш на панелі 2. При закритій шторці визначають величину темного струму. Він повинен бути в межах  $0,050 \div 0,100$ , при необхідності регулюється ручкою встановлення нуля. При відкритій шторці та встановленій поглинальній кюветі проводять визначення стабільності показів максимального струму. Він повинен бути в межах  $0,500 - 1,000$ , при необхідності регулюється шириною пропускної щілини. Значення темного струму та максимального струму вимірюють протягом 1 хв, за цей час вони повинні змінитися не більше, ніж на  $0,001$ .



1 – спектрофотометр; 2 – панель керування з дисплеєм; 3 – проточна кювета; 4 – санітарна склянка; 5 – поглинальна склянка; 6 – аспіраційна ємкість; 7 – мірна ємкість для води, що витекла; 8 – водний барометр  
**Рисунок В. 5 – Установа для спектрофотометричного визначення концентрації оксидів азоту**

Для визначення оптичної густини натискають відповідну клавішу на приладі та клавішу циклічної роботи. Перед подачею газової суміші до кювети озонатора газ проходить через ватний фільтр для видалення крапель туману, що може міститися в газі. Кожні 6 с на табло з'являється значення оптичної густини.

Результати визначення концентрації апроксимуються лінійною функцією виду

$$C = a + b \cdot D, \quad (\text{B.11})$$

де  $C$  – концентрація озону в необхідних одиницях;

$a$  і  $b$  – коефіцієнти;

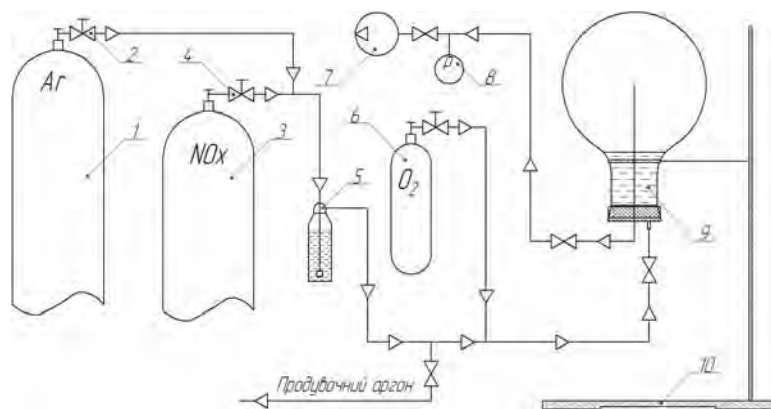
$D$  – оптична густина.

Отримане рівняння використовується надалі для перерахунку оптичної густини в концентрацію озону.

### 3.4 Методика визначення концентрації оксидів азоту в газовій фазі

Ця методика призначена для сумарного й окремого визначення концентрації NO та NO<sub>2</sub> в газах. Визначення оксидів азоту проходить за допомогою реактиву Гріса і з використанням евакуаційної колби (рисунок В.6). Діапазон вимірювання (в перерахунку на NO<sub>2</sub>) – від 5 мг/м<sup>3</sup> до 1000 мг/м<sup>3</sup>.

Метод є фотоколориметричним, базується на реакції взаємодії NO<sub>2</sub> з KI та отриманням KNO<sub>2</sub>, який при дії на нього сульфаніловою кислотою та α-нафтіламіном (реактив Гріса) утворює червоний азобарвник. В пробі міститься NO, який попередньо окиснюється киснем до NO<sub>2</sub>.



1 – джерело аргону; 2, 4 – редуктор; 3 – джерело оксидів азоту;  
5 – поглинальна ємкість; 6 – джерело кисню; 7 – вакуумний насос;  
8 – манометр; 9 – евакуаційна колба; 10 – штатив

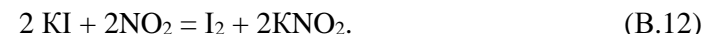
**Рисунок В.6 – Установка для здійснення аналізу концентрації оксидів азоту**

Перед початком аналізу систему продувають аргонем з балона 1. Потім у поглинальну склянку 5 та евакуаційну колбу 9 треба залити піпеткою по 100 см<sup>3</sup> 8 %-го розчину КJ. З колби евакуують повітря за допомогою вакуумного насоса 7 до залишкового тиску 0,3·10<sup>5</sup> Па (вакуум 0,8·10<sup>5</sup> Па), який визначається за манометром 8. Колбу 9, закриту пробкою, у перевернутому положенні і закріплену на штативі 10, під'єднують до поглинальної склянки 5, а ту, в свою чергу, – до джерела оксидів азоту 3. Повільно відкривають кран пробовідбірної колби, відбирають проби газу протягом 1 хв до показів вакууму 0,2·10<sup>5</sup> Па. Газ має спочатку проходити через склянку Дрекслея 5, де поглинається NO<sub>2</sub>, а потім потрапляти в

евакуаційну колбу 9, де окиснюється і поглинається NO. Як окиснювач у пробовідбірну колбу подають технічний кисень з балона 6 до повного зникнення вакууму в ній. Закривають кран колби і струшують вручну протягом 10 хв. Тиск у колбі вирівнюють з атмосферним.

Для приготування робочих проб треба з поглинальної склянки перенести піпеткою 20 см<sup>3</sup> розчину в мірну колбу на 50 см<sup>3</sup> (проба на вміст NO<sub>2</sub>) та додати 2 см<sup>3</sup> реактиву Гріса, після чого колбу закрити, струсити і залишити стояти 20 хв. Паралельно готують пробу на визначення NO. Для цього в мірну колбу на 50 см<sup>3</sup> піпеткою необхідно перенести 10 см<sup>3</sup> розчину з пробовідбірної колби, додати 10 см<sup>3</sup> 8 %-го розчину КJ, а далі аналогічно приготуванню проби на визначення NO<sub>2</sub>. Разом з робочими пробами готують порівняльний розчин. Для цього в мірну колбу на 50 см<sup>3</sup> піпеткою переносять 20 см<sup>3</sup> 8 %-го розчину КJ і додають усі реактиви в такій же послідовності, як і в робочі проби.

Після закінчення 20 хв в кожному пробі по черзі додають 1 см<sup>3</sup> 0,01 М розчину Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> і вимірюють оптичну густину на фотоколориметрі типу КФК-2 при довжині хвилі (540 ± 10 нм) в кюветках з товщиною світлопоглинаючого шару 20 мм. Похибка вимірювання коефіцієнта пропускання – ± 1 %.



Оптимальні умови виконання вимірювання: температура навколишнього повітря – від 15 до 25 °С і вологість повітря 45÷80 %.

Масова концентрація NO<sub>2</sub> визначається за формулою

$$x = \frac{m \cdot 100 \cdot 1000 \cdot 1000}{V_1 \cdot V_0}, \quad (B.13)$$

де  $m$  – маса NO<sub>2</sub> з поглинальної склянки за графіком, мг;  
100 – об'єм поглинаючого розчину;  
 $V_1$  – об'єм розчину, що взятий для аналізу, см<sup>3</sup>;  
 $V_0$  – об'єм газу, приведений до н.у., см<sup>3</sup>.  
Об'єм газу, приведений до н.у., визначається за формулою

$$V_0 = \frac{(V_k - 100) \cdot 273 \cdot (P_2 - P_1)}{(273 + t) \cdot P_H}, \quad (B.14)$$

де  $V_k$  – об'єм евакуйованої колби, см<sup>3</sup>;  
100 – об'єм поглинаючого розчину в колбі, см<sup>3</sup>;  
 $P_1, P_2$  – початковий і кінцевий тиск у колбі, кПа;  
 $P_H$  – номінальний тиск, кПа.

Масова концентрація NO визначається за формулою

$$y = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot 1000 \cdot 1000 \cdot 0,652}{(V_0 - V_2) \cdot V_3}, \quad (\text{B.15})$$

де  $m_1$  – маса NO з колби за графіком, мг;

100 – об’єм розчину в колбі, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – залишковий об’єм газу в поглинальній склянці при н.у., см<sup>3</sup>;

$V_3$  – об’єм розчину з колби, взятий для аналізу, см<sup>3</sup>;

0,652 – коефіцієнт перерахунку діоксиду на оксид азоту.

Залишковий об’єм газу в поглинальній склянці при н.у. визначається за формулою

$$V_2 = (V_d - 100) \cdot f, \quad (\text{B.16})$$

де  $V_d$  – об’єм дрекселя, см<sup>3</sup>;

100 – об’єм розчину в поглинальній склянці, см<sup>3</sup>;

$f$  – коефіцієнт переведення газу до н.у.

Коефіцієнт переведення газу до н.у. визначається за формулою

$$f = \frac{273 \cdot (P - P_B)}{P_H \cdot (273 + t)}, \quad (\text{B.17})$$

де  $P$  – атмосферний тиск, кПа;

$P_B$  – тиск водних парів, що відповідає температурі навколишнього середовища, кПа.

ДОДАТОК Г

Таблиця Г.1 – Залежність зміни вмісту іонів NO<sub>2</sub><sup>-</sup> і NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ступеня окиснення у відхідному (після абсорбції) розчині, а також ступеня абсорбції NO від величини рН вихідних озонованих розчинів

рН	1,30	3,52	6,45	6,70	8,10	9,00	9,10	9,80	10,10	10,50	11,80
C <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> · 10 <sup>5</sup> , г·моль/л	0,8	8,64	46	50	50	99	88	131	52,5	90,4	10
C <sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub> · 10 <sup>5</sup> , г·моль/л	0,70	2,00	3,33	1,6	1,78	1,01	1,15	1,92	1,1	0,665	2,13
Окисненість у ж. ф., %	53,33	81,20	93,25	96,89	96,71	99,00	98,70	98,49	97,94	99,27	94,75
Ступінь абсорбції, %	20,2	20,4	38,0	31,2	40,2	48,9	55,5	58,4	63,1	51,3	37,8

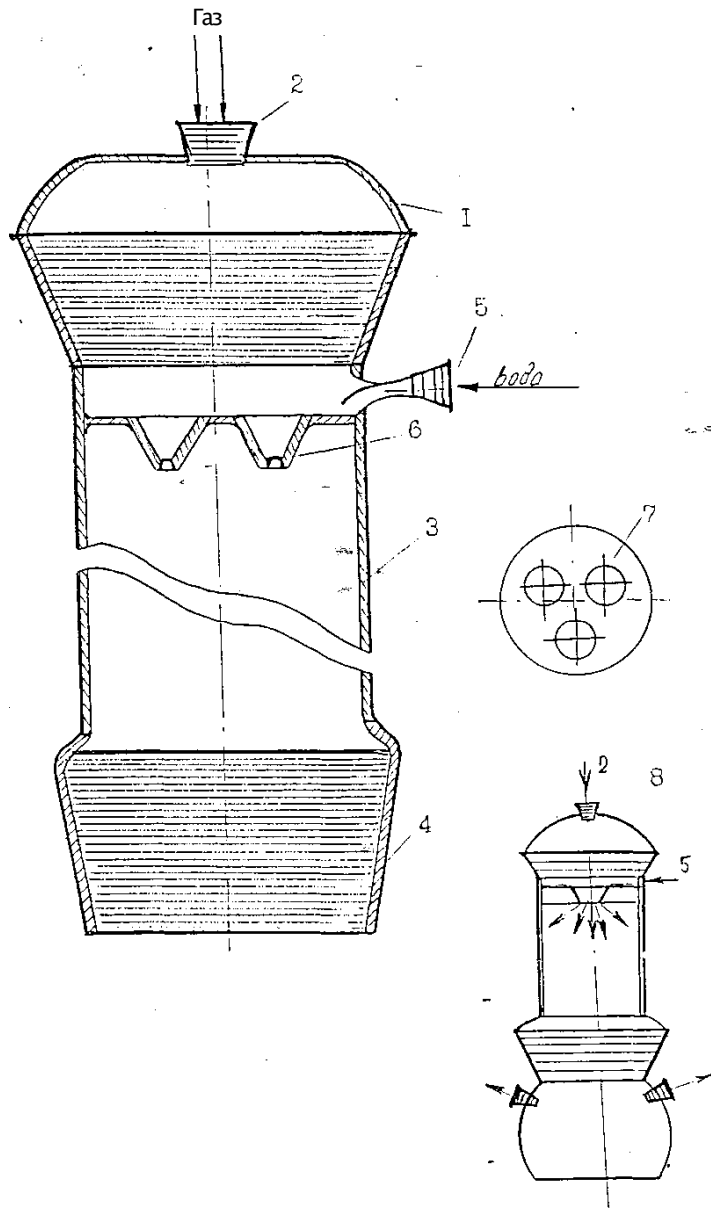
Таблиця Г.2 – Очищення димових газів гетерофазним озонним методом на лабораторній установці при різних способах введення озono-повітряної суміші в АРТ і систем насичення рідкої фази озоном (концентрації подано в об.д., %)

№ з/п	Q <sub>1</sub> 1-й блок, м <sup>3</sup> /хв	Q <sub>2</sub> 2-й блок, дм <sup>3</sup> /хв	ε, дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	СО <sub>2</sub> , 1-й блок	СО <sub>2</sub> , 2-й блок	С <sup>0</sup> NO <sub>x</sub>	С <sup>1</sup> NO <sub>x</sub>	β <sub>1</sub> , %	С <sup>II</sup> NO <sub>x</sub>	β <sub>2</sub> , %	С <sup>III</sup> NO <sub>x</sub>	β <sub>3</sub> , %	рН водного розчину (зрошення)	рН водного розчину (в кубі абсорбера)
1.	4,6	2,20	0,48	0,093	0,071	0,0102	0,0085	17	0,0091	11	0,0065	60	5,7	5,6
2.	5,7	1,65	0,29	0,084	0,078	0,0124	0,0090	27	0,0095	23	0,0040	68	7,3	5,5
3.	5,7	2,20	0,38	0,084	0,071	0,0126	0,0088	30	0,0088	30	0,0031	75	9,5	5,1
4.	5,7	1,35	0,24	0,084	0,085	0,0127	0,0092	28	0,0018	23	0,0065	68	7,5	5,4
5.	5,7	1,35	0,24	0,084	0,085	0,0156	0,0126	19	0,0132	15	0,0063	60	11,0	6,5
6.	5,7	1,65	0,29	0,084	0,078	0,0163	0,0114	29	0,0103	18	0,0048	71	9,8	6,8
7.	4,6	2,20	0,48	0,093	0,071	0,0175	0,0148	15	0,0155	11	0,0060	66	11,0	7,1
8.	5,7	1,65	0,29	0,084	0,078	0,0177	0,0152	14	0,0155	13	0,0052	71	10,5	7,2
9.	4,6	1,35	0,29	0,093	0,085	0,0177	0,0155	13	0,0157	11	0,0044	75	10,2	6,9
10.	4,6	1,35	0,29	0,093	0,085	0,0192	0,0164	15	0,0170	12	0,0065	66	10,8	6,7

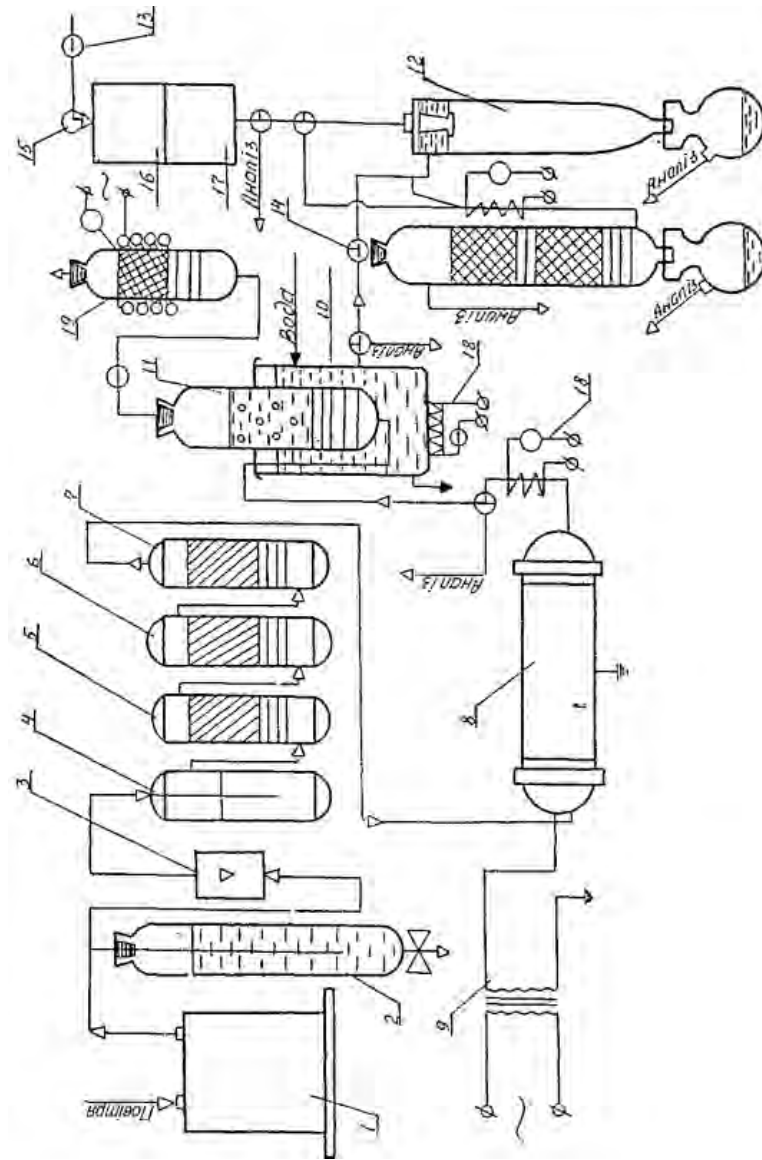
Таблиця Г.3 – Очищення димових газів від NO<sub>x</sub> гетерофазним озонним методом на стендовій установці з використанням різних способів синтезу радикалів у пароповітряному потоці

№ з/п	Q <sub>1</sub> 1-й блок, л/хв	Q <sub>2</sub> 2-й блок, л/хв	S <sub>NO<sub>2</sub></sub> , л/хв	СО <sub>2</sub> 1-й блок, г/м <sup>3</sup>	СО <sub>2</sub> 2-й блок, г/м <sup>3</sup>	С <sup>0</sup> NO <sub>x</sub> , мг/м <sup>3</sup>	С <sup>1</sup> NO <sub>x</sub> , мг/м <sup>3</sup>	β <sub>1</sub> , %	С <sup>II</sup> NO <sub>x</sub> , мг/м <sup>3</sup>	β <sub>2</sub> , %	С <sup>III</sup> NO <sub>x</sub> , мг/м <sup>3</sup>	[О <sub>3</sub> ] [NO <sub>x</sub> ]		Примітки
												3:1	7:1	
1.	5,2	1,0	0,039	3,12	2,57	248	65	74	47	81	40	3:1	Розпил озон. повітрям 1-го блока	
2.	5,2	1,0	0,041	2,91	2,60	98	22	78	17	83	15	7:1	- "	
3.	5,2	1,0	0,040	1,49	2,00	139	43	69	31	78	26	4:1	- "	
4.	5,2	1,0	0,040	1,78	2,59	146	42	71	31	79	26	4:1	- "	
5.	-	1,0	0,035	-	2,14	117	45	62	32	73	23	1:2	Розпил повітрям	
6.	-	0,9	0,037	-	2,12	166	58	65	43	74	37	1:2	- "	
7.	4,7	0,9	0,042	1,87	2,46	145	25	83	19	87	16	3:1	Розпил озон. повітрям	
8.	4,7	0,9	0,041	1,72	2,22	232	27	80	19	86	15	3:1	2-го блока	
9.	1,8	4,8	0,039	5,40	0,21	95	22	77	15	84	13	8:1	- "	
10.	2,4	-	0,038	2,1	-	70	11	85	9	87	7	1,6:1	- "	
11.	2,4	-	0,040	2,3	-	124	35	72	26	79	19	1:1	Розпил повітрям 1- "	

ДОДАТОК Д



1 – кришка с великим верхнім шліфом; 2 – введення газу; 3 – корпус;  
4 – нижній великий шліф; 5 – введення рідини; 6 – тарілка с конфузором-  
дифузором; 7 – розташування отворів на тарілці; 8 – апарат у готовому вигляді  
Рисунок Д.1 – Лабораторний апарат розпилюючого типу (скло-пірекс)

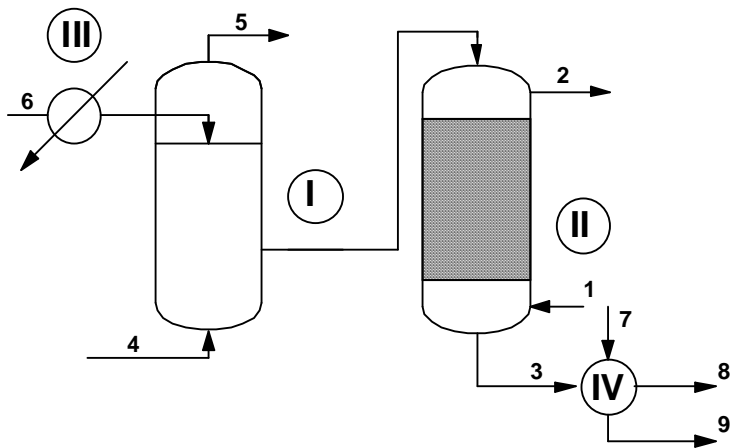


1 – повітродувка; 2 – маностат; 3 – ротаметр; 4, 5, 6, 7 – блок очищення і осушення повітря; 8 – генератор озону;  
9 – блок подачі високої напруги; 10 – термостат; 11 – посудина барботажного типу; 12 – АРГ; 13 – компресор;  
14 – регулятор витрати; 15 – вогнеперешкода; 16, 17 – блок термостатування і регулювання потоку коксового газу;  
18 – електричний термостатний елемент; 19 – реактор розкладання залишкового озону; 20 – насадкова колона  
Рисунок Д.2 – Приципова технологічна схема установки для очищення коксового газу від оксиду азоту

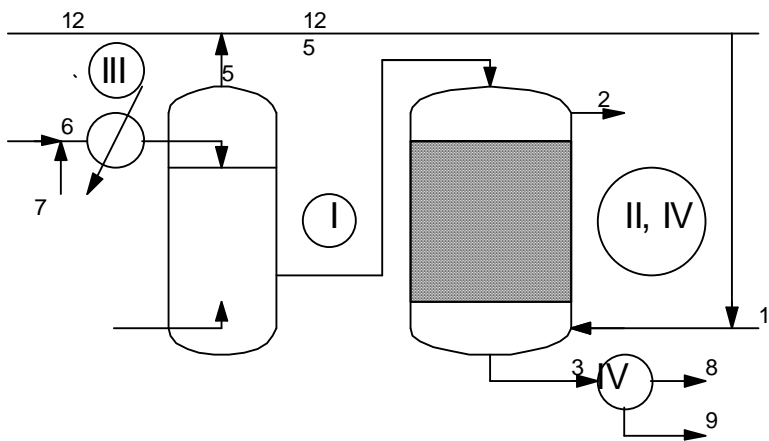
ДОДАТОК Е

**Технологічні моделі гетерофазного озонного методу очищення газів від оксидів азоту і супутніх їм токсичних домішок**

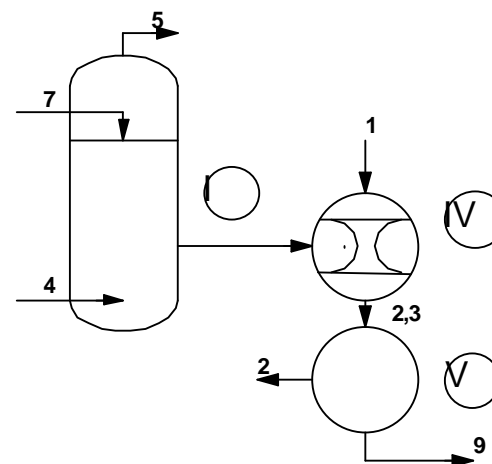
На рисунках подано варіанти 1–7 процесу ГОМ, які реалізовані у промислових або напівпромислових умовах.



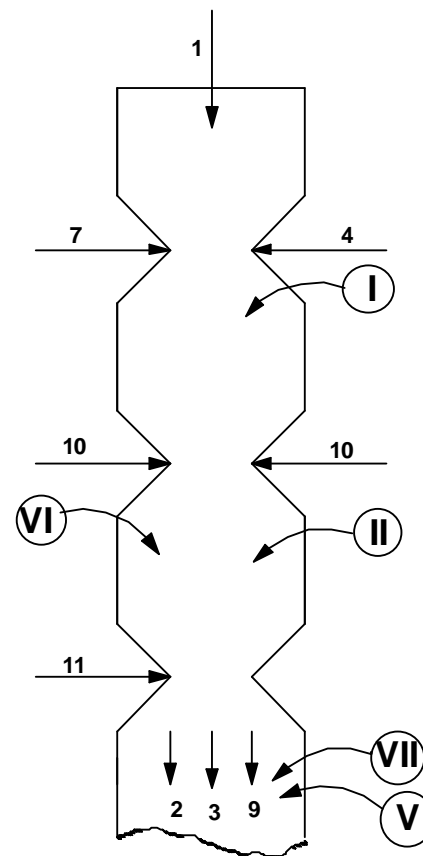
**Варіант № 1 – Очищення осушених нітрозних газів, що містять барвники (використання насадкової колони; Кемерівський АКЗ)**



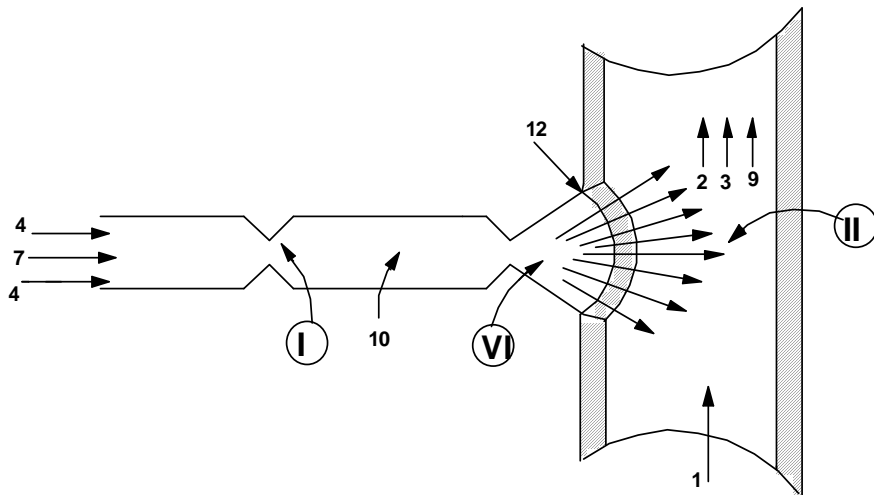
**Варіант № 2 – Очищення нітрозних газів, що містять пари води і органічні сполуки (використання насадкової колони, Новокузнецький хімфармзавод)**



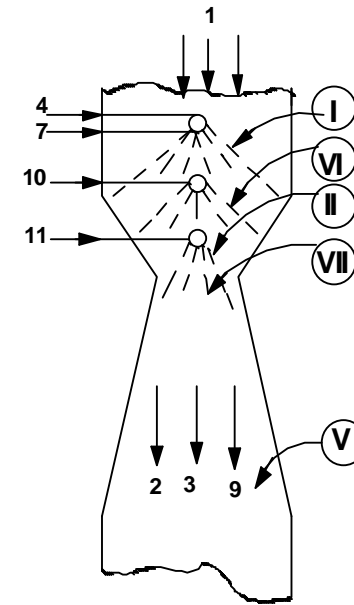
**Варіант № 3 – Очищення коксового газу від оксиду азоту (II) (використання АРТ), Кемеровський КХЗ**



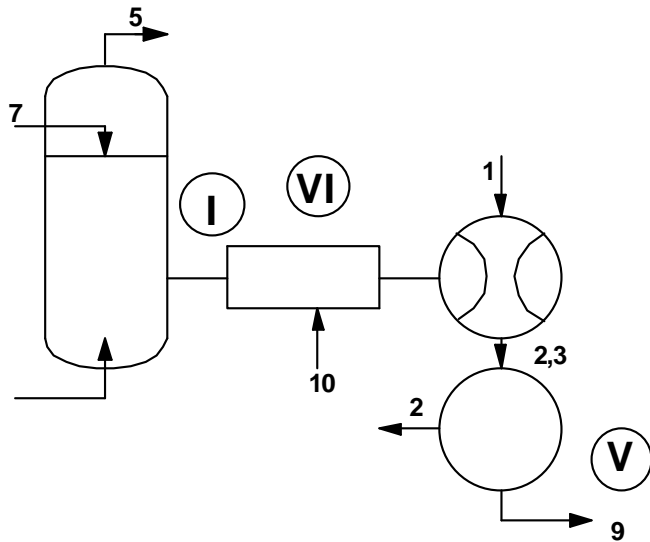
**Варіант № 4 – Очищення димових газів котлоагрегатів від оксидів азоту і сірки (використання триступінчатої труби Вентурі; ОПУ Молдавської ГРЕС)**



Варіант № 5 – Денітрифікація газів вагранки (ВАГ «ТЕМП», м. Черкаси)



Варіант № 7 – Очищення димових газів котлоагрегатів від оксидів азоту і сірки (використання струминного промивача труби Вентурі, стендова установка)



Варіант № 6 – Очищення димових газів котлоагрегатів від оксидів азоту (використання АРТ, предпроект-Кемеровська ГРЕС)

Технологічні моделі гетерофазного озонного методу очищення газів від оксидів азоту і супутніх їм токсичних домішок:

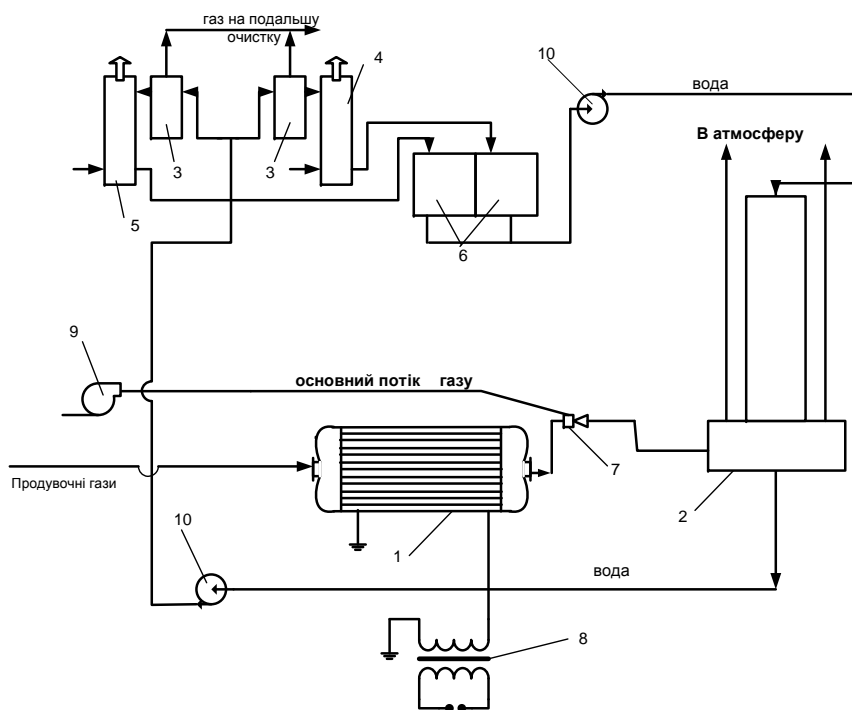
1 – вхід газу, що містить  $\text{NO}_x$ ; 2 – вихід очищеного газу;  
 3 – відведення відпрацьованого розчину; 4 – підведення ОПС;  
 5 – відведення відпрацьованої ОПС; 6 – підведення розчинника;  
 7 – підведення води; 8 – відведення розчинника на регенерацію;  
 9 – відведення кислоти; 10 – підведення розчину для синтезу радикалів;  
 11 – підведення сульфит-бісульфітного розчину; 12 – підведення повітря.

## ДОДАТОК Ж

### Технологічні моделі методів підвищення ефективності очищення газів від оксиду азоту (II). Збільшення концентрації кисневмісних радикалів у поглинальних розчинах

Кисневмісні радикали (КВР) можна використовувати для очищення відхідних газів установок розбавленої азотної кислоти від оксиду азоту (II) і для підвищення ефективності абсорбційних колон у виробництві розбавленої азотної кислоти.

Технологічну схему очищення відхідних газів установок розбавленої азотної кислоти від оксиду азоту (II) зображено на рисунку Ж.1.



1 – генератор озону; 2 – АРТ; 3 – ємності для води; 4 – дегазатори;  
5 – дегазатори; 6 – ємності для дегазованої води; 7 – змішувач;  
8 – джерело живлення генератора озону; 9 – газодувка; 10 – насоси  
**Рисунок Ж.1 – Схема очищення відхідних газів від установок розбавленої азотної кислоти від оксиду азоту (II)**

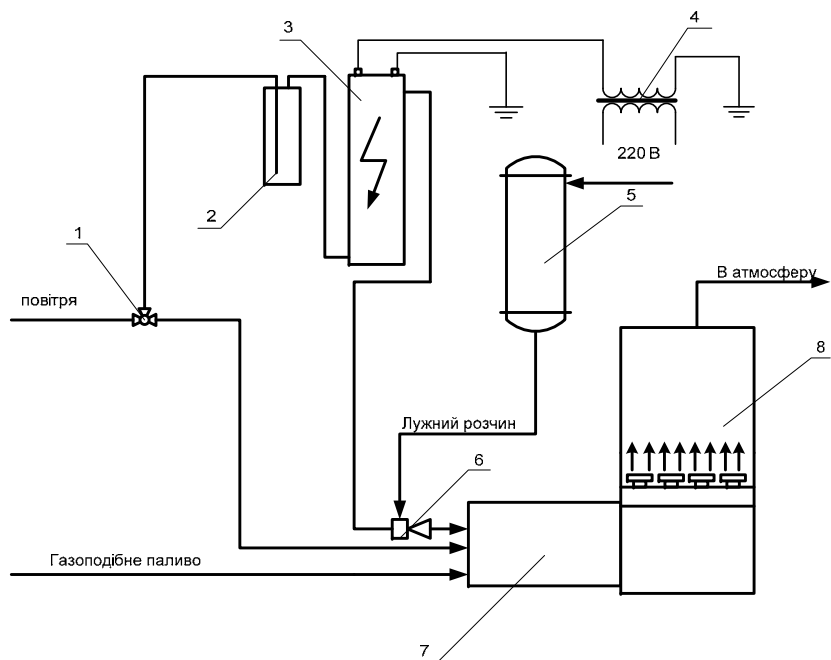
Суть методу очищення газів, що відходять від установок розбавленої азотної кислоти, від оксиду азоту (II) полягає в тому, що через генератор озону пропускається потік продувних газів виробництва аміаку. Час перебування байпасного потоку в генераторі озону можна змінювати, змінюючи кількість продувних газів, і він не повинен перевищувати 1 с. Потік після генератора озону, який містить КВР, повертають у загальний потік газу, який відводиться від установки виробництва розбавленої азотної кислоти. Внаслідок реакції взаємодії кисневмісних радикалів з оксидом азоту утворюються азотна й азотиста кислоти, які поглинаються в абсорбері АРТ. Очищений від оксидів азоту газ викидається в атмосферу.

Для підвищення ефективності роботи абсорбційної колони забирається весь газовий потік, який містить значну кількість оксидів азоту під 40-ю тарілкою, яка замінюється на глуху тарілку. До цього потоку додаються продувні гази з виробництва аміаку. Потік, що утворився, пропускають через генератор озону і повертають в абсорбційну колону над 40-ю тарілкою. Внаслідок взаємодії кисневмісних радикалів і оксидів азоту утворюється азотна кислота, відбувається повніше перетворення оксидів азоту на азотну кислоту.

Використання КВР для пригнічення утворення токсичних домішок при горінні палива

Задача зменшення викидів шкідливих домішок в атмосферу стає все гострішою перед підприємствами в будь-якій галузі промисловості. Для вирішення цієї задачі пропонуються два озонні способи зменшення викидів шкідливих домішок в атмосферу: один спосіб призначений для зменшення викидів токсичних сполук при горінні газоподібного палива, тобто підприємств теплоенергетики, другий же спосіб призначений для очищення як технологічних газів, так і газів, що відходять від промислового обладнання будь-якого виробництва і які містять шкідливі домішки в мікрокількостях (оксиди азоту, сірки, вуглецю).

Спосіб зменшення утворення токсичних сполук при горінні газоподібного палива полягає в додатковому введенні в зону горіння в передполум'яний період КВР. Технологічну схему для здійснення цього способу зображено на рисунку Ж.2. Від загального потоку повітря відбирають 1–2 % повітря і пропускають через осушувач повітря 2 для досягнення вмісту вологи  $0,5 \text{ мг/м}^3$ . Осушене повітря направляють в генератор озону 3, де відбувається утворення озону. Озоно-повітряна суміш, вступаючи в контакт в газо-рідинному інжекторі з лужними розчинами, утворює внаслідок руйнування озону в лужному розчині КВР  $\text{НО}^\bullet$  і  $\text{НО}_2^\bullet$ . Лужні розчини подаються з ємності 5, де підтримується значення рН розчину на рівні 10,5–11,5. Озоно-радикально-повітряна суміш подається в змішувач котлоагрегата, де вона змішується з основним потоком повітря і газоподібним паливом і утворює паливно-повітряно-радикальну суміш, яка подається в пальники.

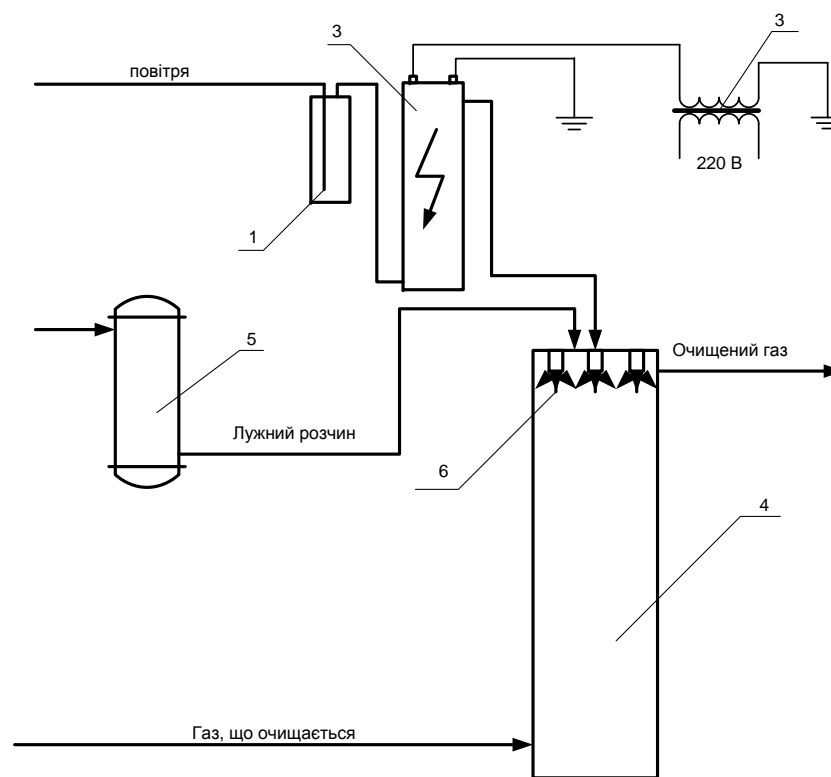


1 – розподільний пристрій; 2 – осушувач повітря; 3 – генератор озону;  
4 – джерело живлення генератора озону; 5 – ємність з лужним розчином;  
6 – газорідний інжектор; 7 – змішувач котлоагрегата; 8 – пальники котлоагрегата  
**Рисунок Ж.2 – Схема озонного методу пригнічення утворення токсичних сполук при горінні газоподібного палива**

Внаслідок введення в зону горіння парів води і кисневмісних радикалів вміст токсичних сполук зменшується: оксиди азоту – до 80–85 %, оксид вуглецю (II) – до 60–80 %. Утворення альдегідів і бенз(а)піренів не відбувається.

Спосіб очищення газів від мікрокількостей токсичних сполук полягає в хемосорбції цих домішок озонованими лужними розчинами. Технологічну схему для здійснення цього способу зображено на рисунку Ж.3. В генераторі озону 2, як і в попередньому способі, з осушеного повітря генерується озон. Озоно-повітряна суміш подається в абсорбційну колону 4. З ємності 5 в абсорбційну колону подається лужний розчин, який за допомогою ОПС розпилюється.

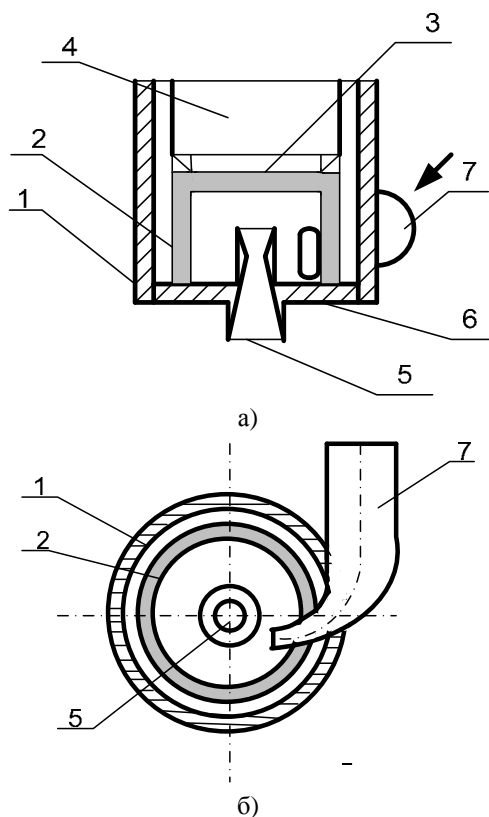
Для розпилення лужних розчинів ОПС пропонується спеціальна форсунка для розпилення рідини газами 6. Внаслідок взаємодії озону з лужним розчином утворюються КВР, які тушаться токсичними сполуками в абсорбційній колоні.



1 – осушувач повітря; 2 – генератор озону; 3 – джерело живлення генератора озону;  
4 – абсорбційна колона; 5 – ємність з лужним розчином;  
6 – форсунка розпилення рідини газами  
**Рисунок Ж.3 – Схема озонного методу очищення газів від мікродомішок**

Запропонована форсунка (рисунок Ж.4) складається з зовнішнього корпусу 1, внутрішнього коаксіально розташованого пористого стакану 2, на якому розташовано догори щодо вхідного штуцера 4 рідини пористе дно 3, протилежний відкритий бік пористого стакану з'єднаний з вихідним соплом 5, виконаним з кришкою 6, яка закріплює пористий стакан у корпусі за центральною віссю. Для відцентрованого підведення газу в пористий стакан є сопловий патрубок 7, закріплений за хордою до внутрішньої поверхні пористого стакану 2.

Для виходу крапель рідини із пористого стакану 2 назовні вихідне сопло 5 виконане, наприклад, у вигляді сопла Лавалю для прискорення руху крапель і запобігання злипанню кожної краплі з іншими. Пористий стакан 2 виконаний із металокераміки з необхідним ступенем пористості (25–45 %) і проникності по рідині (2–15 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·хв). Для очищення і фільтрування рідини, як правило, в трубопроводі перед пристроєм є фільтр тонкого очищення.



1 – корпус зовнішній; 2 – пористий стакан; 3 – пористе дно; 4 – вхідний штуцер рідини; 5 – вихідне сопло; 6 – зовнішня кришка; 7 – сопловий патрубок;  
а) вид збоку, розріз; б) вид згори, розріз

**Рисунок Ж.4 – Форсунка для розпилення рідини газом**

Форсунка працює таким чином: рідина подається в пристрій через штуцер 4 в розподільну порожнину. Проникаючи під незначним тиском  $P_p$  через порожнисту стінку і дно 3 стакана, рідина отримує надзвичайно тонку рівномірну плівку на внутрішній поверхні стакана 2. Повітря в пристрій подається тангенціально під тиском  $P_{пов.}$  через патрубок 7 на ту ж внутрішню поверхню пористого стакана. У внутрішній поверхні пористого стакана 2 створюється осесиметричний вихор, швидкість і напрямлення якого залежать від величин  $P_{пов.}$  (0,08 – 0,27 МПа) і  $P_p$  (0,06 – 0,24 МПа). Чим  $P_{пов.} > P_p$ , тим сильніше виражений гвинтовий рух вихора і тонкіша рідинна плівка і тим тонкіше відбувається диспергування рідини на краплі. Співвідношення  $P_{пов.}$  до  $P_p$  вибирається в межах (1,0–1,4) : 1 залежно від ступеня диспергування. При відносно більших значеннях  $P_{пов.}$  внаслідок радіального градієнта тиску в камері може відбутися припинення подачі рідини.

**ДОДАТОК К**  
**Таблиця К.1 – Зведена таблиця результатів експериментів на ОПУ за схемою з коагулятором Вентурі**

Витрата димових газів $Q_{дг}$ , $M^3/год$	Витрата озонувального повітря $Q_{овп}$ , $M^3/год$	Витрата озону $Q_{оз}$ , $кг/год$	Концентрація озону в повітрі $C_{оз}$ , $г/м^3$	Витрата поглинаючого розч. $Q_{пр}$ , $M^3/год$	Концентрація $SO_2$ , $г/м^3$	Концентрація в газі		Середня кількість газів $W_g$ , $м/с$	Час контакту газу $\tau_{кс}$ , $с$	Щільність зрощення газів, $г/м^3$	Питома витрата озону $q_{оз}$		Ступінь очищення газів, %	Витрата електроенергії на очищення $E_{опу}$		Витрата аміаку $Q_{NH_3}$ , $кг/год$	
						вихід	вхід				$NO_x$ , $г/г$ газу	$NO$		$\eta_{SO_2}$	$\eta_{NO_x}$		$кВт \cdot год / 1000 M^3$
1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14	17	18	19	20	21
58	10000	0	0	5,0	2,51	1,36	0,48	0,48	16,5	4,5	0,45	0,5	46	0	0,71	0,35	5,5
59	10000	0	0	5,0	2,80	1,54	0,54	0,54	16,5	4,5	0,45	0,5	48	0	0,71	0,35	6,4
60	10000	0	0	5,0	2,12	1,21	0,59	0,58	16,5	4,5	0,45	0,5	43	0	0,71	0,35	4,9
61	10000	0	0	5,0	2,20	1,32	0,73	0,71	16,5	4,5	0,45	0,5	40	0	0,71	0,35	4,1
62	10000	0	0	5,0	2,74	1,51	0,68	0,67	16,5	4,5	0,45	0,5	45	0	0,71	0,35	5,8
63	10000	0	0	5,0	2,33	1,12	0,50	0,50	16,5	4,5	0,45	0,5	52	0	0,71	0,35	5,8
x	10000	0	0	5,0	2,45	1,35	0,59	0,58	16,5	4,5	0,45	0,5	45	0	0,71	0,35	5,3
64	10000	300	3,3	0,99	2,30	0,81	0,53	0,38	16,5	4,5	0,45	0,51	65	28	5,76	2,88	7,9
65	10000	300	3,3	0,99	1,88	0,60	0,68	0,51	16,5	4,5	0,45	0,51	68	25	5,76	2,88	6,9
66	10000	300	3,3	0,99	1,96	0,43	0,50	0,35	16,5	4,5	0,45	0,51	78	31	5,76	2,88	8,2
67	10000	290	3,5	1,01	1,94	0,47	0,46	0,31	16,5	4,5	0,45	0,51	76	33	5,66	2,83	7,9
68	10000	300	3,3	0,99	2,10	0,63	0,53	0,37	16,5	4,5	0,45	0,51	70	30	5,76	2,88	7,8
69	10000	280	3,7	1,04	1,74	0,42	0,53	0,37	16,5	4,5	0,45	0,51	76	30	5,56	2,78	7,2
70	10000	320	3,0	0,96	1,88	0,79	0,92	0,74	16,5	4,5	0,45	0,51	58	20	5,96	2,98	6,0
71	10000	310	3,0	0,93	1,92	0,46	0,56	0,40	16,5	4,5	0,45	0,51	76	28	5,86	2,93	7,8
x	10000	300	3,3	1,0	1,96	0,58	0,56	0,40	16,5	4,5	0,45	0,51	70	28	5,76	2,88	7,4

72	10000	300	6,7	2,01	5,9	2,10	0,55	0,47	0,22	16,5	4,5	0,45	0,49	0,2	0,661	74	53	6,67	20	8,5	21
73	10000	300	6,7	2,01	4,9	1,66	0,25	0,40	0,16	16,5	4,5	0,45	0,49	0,2	0,765	85	60	6,67	20	8,0	21
74	10000	300	6,7	2,01	4,9	2,32	0,63	0,49	0,24	16,5	4,5	0,45	0,49	0,2	0,622	73	52	6,67	20	9,3	21
75	10000	300	6,7	2,01	4,9	2,30	0,51	0,43	0,18	16,5	4,5	0,45	0,49	0,2	0,712	76	58	6,67	20	9,9	21
76	10000	290	7,0	2,03	4,9	2,28	0,41	0,44	0,18	16,5	4,5	0,45	0,49	0,2	0,695	82	59	6,56	20	10,3	21
77	10000	320	6,5	2,08	4,9	1,90	0,28	0,40	0,14	16,5	4,5	0,45	0,49	0,2	0,765	85	65	6,86	20	9,1	21
78	10000	300	6,7	2,01	4,9	1,72	0,29	0,43	0,18	16,5	4,5	0,45	0,49	0,2	0,712	83	58	6,67	20	8,0	21
x	10000	300	6,7	2,02	4,9	2,04	0,41	0,43	0,18	16,5	4,5	0,45	0,49	0,2	0,712	80	58	6,67	20	9,0	21
79	10000	450	6,8	3,06	5,0	2,31	0,35	0,65	0,21	16,5	4,5	0,45	0,5	0,30	0,706	85	68	9,54	20	11,4	21
80	10000	400	7,2	2,88	5,0	2,06	0,25	0,52	0,22	16,5	4,5	0,45	0,5	0,29	0,853	88	57	8,96	20	10,2	21
81	10000	440	6,5	2,86	5,0	1,64	0,21	0,47	0,15	16,5	4,5	0,45	0,5	0,29	0,944	87	68	9,42	20	8,3	21
82	10000	470	6,5	3,06	5,0	1,92	0,12	0,47	0,12	16,5	4,5	0,45	0,5	0,30	0,976	92	74	9,72	20	10,2	21
83	10000	500	6,2	3,10	5,0	2,12	0,25	0,50	0,14	16,5	4,5	0,45	0,5	0,31	0,948	88	72	10,14	20	10,7	21
x	10000	450	6,6	3,0	5,0	2,01	0,16	0,54	0,17	16,5	4,5	0,45	0,5	0,30	0,885	88	68	9,54	20	10,2	21
84	10000	400	10,0	4,0	5,0	1,96	0,14	0,62	0,16	16,5	4,5	0,45	0,5	0,40	0,987	93	75	9,94	20	10,9	21
85	10000	420	9,5	4,0	5,0	1,98	0,16	0,66	0,18	16,5	4,5	0,45	0,5	0,40	0,927	92	72	10,16	20	10,9	21
86	10000	400	10,0	4,0	5,0	1,65	0,21	0,65	0,18	16,5	4,5	0,45	0,5	0,40	0,942	87	73	9,94	20	8,9	21
87	10000	410	9,5	3,9	5,0	2,14	0,24	0,65	0,20	16,5	4,5	0,45	0,5	0,39	0,918	89	69	10,06	20	11,2	21
88	10000	390	10,5	4,1	5,0	2,20	0,29	0,65	0,19	16,5	4,5	0,45	0,5	0,41	0,965	87	71	9,82	20	11,3	21
89	10000	380	11,0	4,18	5,0	1,88	0,28	0,56	0,12	16,5	4,5	0,45	0,5	0,42	1,148	85	78	9,70	20	9,6	21
90	10000	400	10,0	4,0	5,0	1,82	0,09	0,56	0,12	16,5	4,5	0,45	0,5	0,40	1,093	95	78	9,94	20	10,4	21
91	10000	400	10,0	4,0	5,0	1,98	0,08	0,66	0,12	16,5	4,5	0,45	0,5	0,40	0,927	96	72	9,94	20	11,3	21
x	10000	400	10,0	4,0	5,0	1,95	0,19	0,63	0,17	16,5	4,5	0,45	0,5	0,40	0,988	90	73	9,94	20	10,5	21

Таблиця К. 2 – Результати досліджень з очищення ваграночних газів від токсичних домішок з використанням гетерофазного озонного методу

Час від початку плавки, хв.	Концентрація токсичних сполук у відхідних газах вагранки								
	До включення системи озонування			Після включення системи озонування					
	NO, мг/м <sup>3</sup>	Вуглеводні, мг/м <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	NO, мг/м <sup>3</sup>		Вуглеводні, мг/м <sup>3</sup>		SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	
				мг/м	% очищ.	мг/м	% очищ.	мг/м	% очищ.
15	29,50	77,44	21,48	13,41	54,58	55,76	28,00	17,91	16,62
20	29,50	77,52	21,51	13,08	55,73	57,19	26,22	17,95	16,54
30*	24,06	336,0	24,66	9,02	62,50	307,5	8,48	22,14	10,22
40	30,82	93,36	22,04	18,76	49,13	71,16	23,78	19,58	11,16
45**	23,50	236,2	23,60	8,07	65,64	211,3	10,54	21,22	10,06
60	32,94	67,82	24,04	13,78	58,16	42,37	37,52	21,33	11,26
70	32,02	67,62	24,05	15,99	50,06	42,06	37,80	21,37	11,14
10	46,25	25,86	20,66	20,97	54,06	28,86	37,61	16,84	18,49
20	46,10	25,22	21,68	21,14	54,14	28,74	37,64	17,44	19,54
30**	40,29	82,15	22,04	16,43	59,22	25,38	37,00	19,42	11,86

\* – завантаження вагранки шихтою;

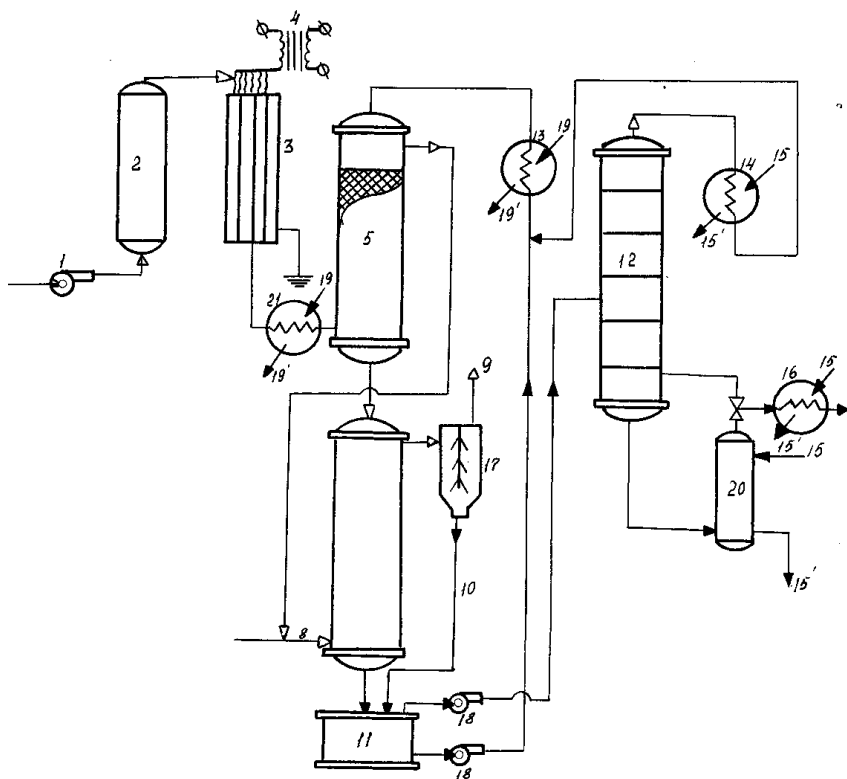
\*\* – завантаження вагранки паливом

Таблиця К.3 – Зведена таблиця результатів експериментів по очищенню нітрозних газів від NOx з використанням озонованих органічних розчинів з абсорбером-коагулятором Вентурі

№ досліду	Температура t, °C	Час дослідження τ, год	Витрата газової фази G, л/год	Витрата озону Q <sub>оз</sub> , мол/год · 10 <sup>3</sup>	Вміст у газовій фазі NO, об.д., %		Ступінь поглинання α, %	Кількість азотної кислоти після екстракції (в перерахунку на мг) gHNO <sub>3</sub> , Г
					на вході	на виході		
1	10,50	15,2	12,0	0,7125	0,052	0,000	100,00	0,266
2	10,00	12,0	12,0	1,4930	0,110	0,000	100,00	0,445
3	10,30	8,6	6,6	0,0105	0,166	0,001	99,70	0,239
4	10,00	4,0	6,6	1,346	0,194	0,002	98,97	0,142
5	20,05	6,0	12,0	0,7065	0,052	0,000	100,00	0,105
6	20,10	3,0	6,0	1,1100	0,166	0,002	98,80	0,083
7	19,80	1,0	12,0	2,2200	0,166	0,002	98,80	0,055
8	40,00	8,2	6,0	0,3485	0,052	0,001	98,07	0,070
9	39,90	12,0	4,1	0,6965	0,052	0,001	98,07	0,071
10	40,05	12,0	2,0	2,2000	0,166	0,04	97,59	0,109

Г. С. СТОЛЯРЕНКО

# ОЗОНО-РАДИКАЛЬНІ ПРОЦЕСИ В ТЕХНОЛОГІЇ ДЕНІТРИФІКАЦІЇ ГАЗОВИХ ПОТОКІВ



- 1 – повітродувка; 2 – стадія осушення; 3 – генератор озону; 4 – блок живлення;  
 5 – стадія озонування циркулюючого розчину; 6 – сепараційний пристрій;  
 7 – колона очищення; 8 – подача нітрозних газів; 9 – очищений газ на виброс;  
 10 – повернення рідкої фази в цикл; 11 – відстійник; 12 – колона дистиляції;  
 13, 14, 16 – рідкі холодильники; 13, 15 – хладоагент; 17 – сепараційний пристрій;  
 18 – насоси рідкої фази; 19, 19<sup>1</sup> – розсільне охолодження; 20 – підігрівач;  
 21 – холодильник газовий фазний

**Рисунок Л.1 – Принципова технологічна схема очищення відхідних нітрозних газів від оксиду азоту**

Технічний редактор,  
 обкладинка  
 Оригінал-макет

С. А. Кандич  
 С. Г. Кандич

Підписано до друку 20.06.2021. Формат 60x84 1/16.  
 Папір офсет. Ум. друк. арк. 13,25.  
 Зам. № 38. Тираж 100 прим.

**«Вертикаль»**  
**Видавець і виготівник ФОП Кандич С. Г.**  
 Свідоцтво про Державну реєстрацію ДК №1335 від 23.04.2003 р.  
 18000, м. Черкаси, вул. Б. Вишневецького, 2, к. 9.  
 Тел. 067-292-21-83  
 E-mail: vertical2003@ukr.net

**Друк ФОП Кандич С. Г.**  
 18000, м. Черкаси, вул. Б. Вишневецького, 2, к. 9.  
 Тел. 067-292-21-83  
 E-mail: vertical2003@ukr.net