

## ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕННЯ АБСОРБЦІЙНОГО ОЗОНО-РАДИКАЛЬНОГО ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ

**Вязовик Віталій**

доктор технічних наук, професор

**Столяренко Геннадій**

доктор технічних наук, професор

Кафедра хімічної технології та очищення

Черкаський державний технологічний університет

Україна

В останні роки при дослідженні багатьох хімічних процесів велику роль приділяли кисневмісним радикалам  $\text{HO}_2^\bullet$  і  $\text{HO}^\bullet$ . Це і процеси горіння різних видів палива, і озонування водних розчинів, органічних сполук і утворення різноманітних озонідів, і процеси, які протікають в ядерному реакторі і т.п. Крім того, в ході дослідження процесів, які протікають в озоновому шарі і процесів, які призводять до його руйнування також велике значення приділяється кисневмісним радикалам.

Одним з розповсюджених джерел кисневмісних радикалів є озоновані водні розчини. І цей процес дуже поширений для абсорбційного очищення газових потоків, наприклад від оксидів азоту. Але досі в літературних джерелах відсутній опис особливостей дослідження цього процесу.

Розклад озону в водних середовищах досліджується дев'яносто років, і вже в ранніх роботах робилися спроби пояснення його кінетики і механізму.

Вперше радикальний механізм розпаду озону у водних середовищах був запропонований Д.Вайссом в 1935 році. В цьому механізмі Д.Вайссом вперше було відмічено існування в системі  $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_3$  супероксидного радикалу, було показано іоно-радикальний механізм розпаду озону і спонтанної взаємодії радикалів після виникнення в розчині. В цьому основна роль відводиться радикалу  $\text{HO}_2^\bullet$ .

В механізмі, який запропонував Е.Абель в 1955 році автор намагається враховувати усі проміжні комплексні сполуки, які утворюються за цим механізмом і визначені спектрально. В механізмі Е.Абеля вперше було запропоновано утворення проміжної частки  $\text{O}^{\bullet-}\text{O}^\bullet\text{O}^\bullet$ , котра по суті є іон-озонідним радикалом  $\text{O}_3^{\bullet-}$  з локалізованим на певному атомі кисню електроном.

Ю.І.Івановим і співробітниками у 1972 році було вперше проаналізовано з термодинамічної позиції окремі можливі стадії, які зароджують, несуть і обривають ланцюг. На основі проведених розрахунків зміни вільної енергії окремих стадій автори зробили висновок про реалізацію в концентрованих азотнокислих розчинах механізму

С.Д. Разумовський [1] запропонував свій механізм розкладання озону у водних розчинах:



В даному механізмі реакція (1), на думку автора, є стадією, що лімітує процес розкладання озону у водних розчинах. Автором, аналізуючи процес взаємодії озону з проміжними частками (реакції (4-10)) була виведена залежність концентрацій цих проміжних часток концентрації озону і рН розчину.

Подібний механізм розкладання озону у струменевих потоках водних розчинів було запропоновано Г.С.Столяренко [2-3]:



На думку автора реакції 14 і 15 протікають паралельно, що призводить до одночасного синтезу  $\text{O}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ . При підвищенні рН швидкість реакції (15) із підвищенням рН зростає швидше, ніж швидкість реакції (16), і первинні акти взаємодії озону і гідроксил-іону зміщуються в область синтезу іон-радикалу  $\text{O}_3^{\bullet-}$ . У свою чергу, це призводить до росту поточної концентрації гідроксильного радикала  $\text{HO}^\bullet$  і швидкість реакції розкладання озону з підвищення рН збільшується, набуваючи лавинного характеру.

Як бачимо, ці механізми суттєво відрізняються один від одного. Деякі механізми навіть враховують різні умови проведення. Так механізм С.Д.Разумовського описує розкладання озону в нерухомих середовищах. Що не можливо при абсорбції. Тоді механізм Г.С.Столяренка навпаки досліджував процес розкладання озону в рухомих потоках, а саме в при абсорбції озонованими розчинами оксидів азоту. Але сам механізм із-за досить не тривалого часу існування кисневмісних радикалів та інших сполук ( він становить тисячні долі секунд) не був підтверджений дослідних шляхом.

Тому для підтвердження цього механізму були проведені дослідження по

пригніченню утворення оксидів азоту при спалюванні газоподібного палива. Були порівнянні два механізми. Це механізм С.Д.Розумовського і механізм Г.С.Столяренка. Так як вони найбільш повно відображають процеси, що досліджуються [4]. Були складені і вирішені математичні моделі, які описують по пригніченню утворення оксидів азоту при спалюванні газоподібного палива. В результаті дослідження було доведено, що механізм Г.С.Столяренка більш точно і повно описує процес руйнування озону в одних розчинах. І тому може бути використаний для подальшого дослідження процесів абсорбційного очищення газових потоків.

Процес очищення газу від оксидів азоту базується на реакціях



Дані реакції мають досить високу константу швидкості час реакції при вибраних концентраціях оксидів азоту  $1 \cdot 10^{-4}$  -  $1 \cdot 10^{-5}$  с. Час реакції взаємодії озону з оксидами азоту при тих же умовах не перевищує  $1 \cdot 10^{-1}$  -  $5 \cdot 10^{-2}$  с.

Дослідження проводилися на лабораторній установці, схема якої представлена на рис.1. Вона складалася з блоку отримання озono-повітряної суміші, блока абсорбції озону водою і блоку очищення газу від оксидів азоту.

Блок отримання озono-повітряної суміші 2 використовувався той же, що і для пригнічення утворення токсичних сполук при горінні газоподібного палива.

В блоці абсорбції 5 озono-повітряна суміш пропускала через барботер, в якому озон поглинався водою. Час контакту озону з водою не перевищував 600 с. Озон, що не абсорбувався водою, розкладався в реакторі. рН розчину підтримували постійним за допомогою введення 0,01 Н розчину сірчаної кислоти і 0,01 Н розчину гідроксиду натрію.

Озонована вода через дозатор 8 направлялася в верхню частину апарату розпилюючого типу (АРТ) 6, де вона вступала в контакт з модельною газовою сумішшю. В модельній газовій суміші підтримували концентрацію оксиду азоту (II) від 15 до 60 ppm, а оксиду азоту (IV) – 2-15 ppm. В наслідок взаємодії КВР з оксидами азоту утворювалися нітрат- і нітрит-іони. Тиск на лініях ротаметрів 1,4 підтримували моностатами і складав  $1000 \pm 5$  кПа.

Концентрацію оксидів азоту в модельованому газі підтримували в таких межах: оксид азоту (II) від 16 до 60 ppm, оксид азоту (IV) від 2 до 15 ppm.

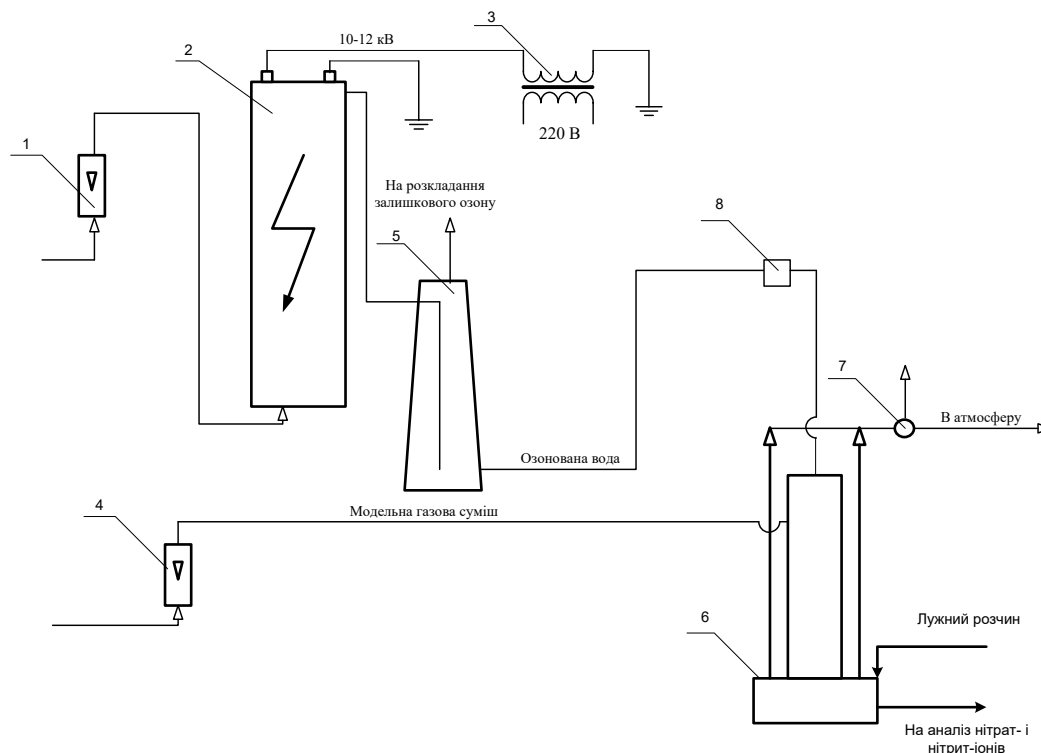


Рисунок 1 Лабораторна установка очищення газів від оксидів азоту  
1,4 - ротаметри; 2- генератор озону;; 3 - джерело живлення генератору озону; 5 - барботер з водним розчином; 6 – АРТ; 7 - точка відбору проб; 8 - дозатор озонованої води

Концентрація озону в рідкій фазі становила приблизно  $0,0002 \pm 0,000005$  моль/дм<sup>3</sup>.

В табл. 1 і на рис.2 наведені усереднені результати декількох серій досліджень по очищенні газів від оксидів азоту. Слід відмітити, що ці концентрації мінімальні для реальних димових газів. Однак з ростом концентрацій оксидів азоту, як показали дослідження росте до 90-92% і ступінь очищення газів при достатній кількості озону в рідкій фазі. Таким чином вибрані концентрації оксидів азоту можна вважати граничними для даного методу.

Як видно з табл. 1 суттєво впливає на ступінь очищення газу від оксиду азоту рН розчину. Так при значенні рН= 6,7 (дистильована вода без додавання лугу) ступінь очищення від оксиду азоту (II) дуже мала і становить приблизно 40 % ,що досягається доокисненням оксиду азоту (II) озоном, що залишився і розчиненням його в воді. Аналізуючи залежність очищення газу від оксидів азоту від молярного відношення  $O_3/NO$  ( рис. 2) видно, що найбільша ступінь очищення досягається при мольному відношень в межах 20-30 при значенні рН=9. При інших значеннях рН і молярного відношення ступінь очищення значно нижча.

Таблиця 1 Результати досліджень з очищення газів від оксидів азоту

| Час дослід, с | Об'єм кубу, см <sup>3</sup> | pH    | Концентрація NO на вході, ppm | Концентрація NO <sub>2</sub> на вході, ppm | Концентрація NO на виході, ppm | Концентрація NO <sub>2</sub> на виході, ppm | Ступінь очищення від NO, % | Ступінь очищення від NO <sub>2</sub> , % | Сумарна ступінь очищення, % |
|---------------|-----------------------------|-------|-------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|
| 255           | 570                         | 6,7   | 27,52                         | 7,6                                        | 16,7                           | 0,43                                        | 39,31                      | 94,34                                    | 51,22                       |
| 240           | 500                         | 11,19 | 27,52                         | 7,68                                       | 16,68                          | 1,18                                        | 39,38                      | 84,47                                    | 49,15                       |
| 120           | 240                         | 11,34 | 27,52                         | 7,6                                        | 11,3                           | 1,67                                        | 58,93                      | 78,02                                    | 63,07                       |
| 180           | 200                         | 6,7   | 16,9                          | 2,43                                       | 11,79                          | 7,01                                        | 30,41                      | 58,43                                    | 33,94                       |
| 265           | 310                         | 11,27 | 16,9                          | 2,43                                       | 11,03                          | 0,68                                        | 34,731                     | 72,01                                    | 39,42                       |
| 160           | 180                         | 11,34 | 16,9                          | 2,43                                       | 9,03                           | 0,39                                        | 46,56                      | 83,95                                    | 51,27                       |
| 285           | 500                         | 11,25 | 29,999                        | 10,25                                      | 22,7                           | 1,64                                        | 24,30                      | 84                                       | 39,51                       |
| 150           | 255                         | 11,34 | 29,99                         | 10,25                                      | 25,11                          | 2,33                                        | 16,27                      | 77,26                                    | 31,81                       |
| 265           | 270                         | 6,7   | 58,6                          | 14,86                                      | 34,85                          | 7,9                                         | 40,52                      | 93,74                                    | 51,29                       |
| 245           | 230                         | 10,74 | 58,6                          | 14,86                                      | 31,06                          | 6,2                                         | 46,99                      | 58,27                                    | 49,28                       |
| 185           | 150                         | 11,34 | 58,6                          | 14,86                                      | 40,04                          | 13,14                                       | 30,13                      | 11,57                                    | 26,38                       |

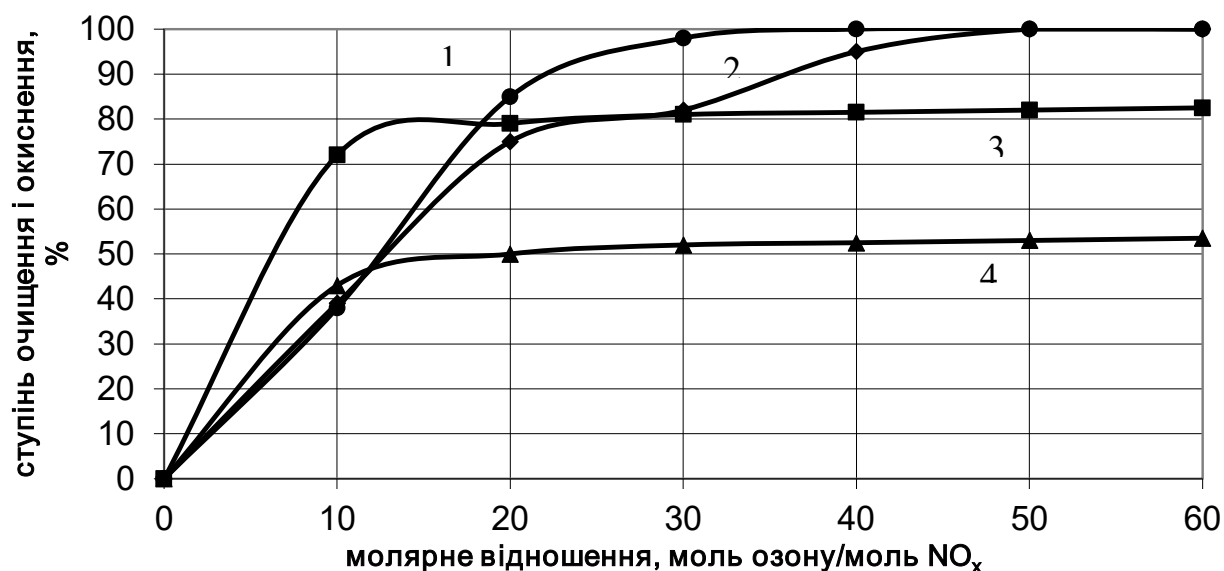


Рис. 2. Залежність ступеню очищення і окиснення від молярного відношення.

1 – pH=9 – очищення; 2 – pH=9 – окиснення; 3 – pH=2,5 – очищення; 4 – pH=2,5 – окиснення

З усього сказаного можна зробити висновок:

- кисневмісні радикали  $\text{HO}^\bullet$  і  $\text{HO}_2^\bullet$  зустрічаються в різноманітних хімічних процесах. Це і процеси горіння різних видів палива, і озонування водних розчинів, органічних сполук і утворення різноманітних озонидів;
- існують багато механізмів розкладання озону у водних розчинах. У всіх них присутні радикали  $\text{HO}^\bullet$  і  $\text{HO}_2^\bullet$ , але в кожному механізмі відводиться різна роль. В усіх механізмах доведено присутності інших радикалів;

- механізм Г.С.Столяренка більш точно і повно описує процес руйнування озону в одних розчинах. І тому може бути використаний для подальшого дослідження процесів абсорбційного очищення газових потоків;
- найбільше очищення як при проведенні дослідів, так і при проведенні математичного моделювання спостерігалось при  $pH=11,67$ , а найменше при  $pH=6,7$  (дистильована вода).

#### **Список використаних джерел**

1. S. D. Razumovsky Kinetics and mechanism of interaction between ozone and rubbers. Materials science and engineering. Toronto, New Jerseyv.2, 2014, 116-132
2. Столяренко Г. С. Озоно-радикальні процеси в технології денітрифікації газових потоків/ М-во освіти і науки України, Черкас. державн. технол. у-т. – Черкаси,Вертикаль, 2021. –228с.
3. Столяренко Г. С. Редокс-системи синтеза та використання кісневмістних радикалів/ М-во освіти і науки України, Черкас. державн. технол. у-т. – Черкаси, Вертикаль, 2023. – 600с.
4. Viazovyk V. Model of gas-liquid injector for the ozone-based synthesis process of oxygen-containing radicals. Collection of Scientific Papers 3 rd International Scientific and Practical Conference «Global Trends in Science, Technology and Economy» September 17-19, 2025. Graz, Austria. P.273-278.

**DOI 10.70286/ISU-22.10.2025.011**

## **МОДЕЛЮВАННЯ МІКРОКЛІМАТА У ПОВТРЯНОМУ ПРОСТОРІ ГОЛОВНОГО ОБТІЧНИКА РАКЕТИ-НОСІЯ**

**Біляєв Миколай Миколайовіч**

докт. техн. наук, проф.,  
завідуючий кафедри «Гідравліка, водопостачання та фізика»  
Український державний університет науки і технологій

**Семененко Павло Володимирович**

канд. техн. наук., старший науковий співробітник  
Державне підприємство «конструкторське бюро «Південне»  
ім. М. К. Янгеля  
Україна

Забезпечення певних умов у головному обтічнику ракети-носія для розміщення космічного апарата є сучасними актуальними вимогами. Для забезпечення умов безпечного перебування космічного апарата потрібно постійне термостатування повітрям головного обтічника [1–4]. Серед систем та елементів космічного апарата виділяють наступні чутливі елементи: сонячні