

4. Шульгин В.В. Тепловые аккумуляторы автотранспортных средств / В.В. Шульгин. — Спб: Изд-во Политехн. ун-та, 2005. — 268 с.
5. Kenisarin Murat, Mahkamov Khamid. Solar energy storage using phase change materials / Kenisarin Murat, Mahkamov Khamid // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2007. — Vol. 11. — P. 1913–1965.
6. Постников В. А. Кинетика плавления и кристаллизации ацетата натрия тригидрата / В. А. Постников, А.Ю. Соболев, С. В. Горбань // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. — 2010. — Вип. 2. — С. 205–210.
7. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия. Т. 3, 4 / И. Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1988.
8. R.C.F.A. Schaake, J.C. van Miltenburg, C. G. de Kruif. Thermodynamic properties of the normal alkanolic acids. II. Molar heat capacities of seven even-numbered normal alkanolic acids / R.C.F.A. Schaake, J.C. van Miltenburg, C. G. de Kruif // J. Chem. Thermodynam. — 1982. — V. 14. — P. 771–778.
9. Sari Ahmet. Thermal performance of palmitic acid as a phase change energy storage material / Sari Ahmet // Energy Conversion and Management. — 2002. — Vol. 43, Iss. 6. — P. 863–876.
10. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. — М.: Мир, 1978. — 526 с.

Поступила в редакцию 22.12.2011 г.

© Постников В.А., Щebetовская Н.В., Горбань С.В., 2012

УДК 537.523

Г. С. Столяренко, А. В. Громико (Черкаський державний технологічний університет)

ИОНО-РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ ОЗОННЫХ СИСТЕМАХ $\text{NO}_x\text{-SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ В ЗОНЕ РОЗРЯДУ

Вивчено процес іон-радикального окиснення оксидів азоту та оксиду сірки(IV) в реакторі-озонаторі за присутності вологи та каталізаторів. Визначено, що наявність вологи в газі з зони дії тихого розряду змінює механізм окиснення оксидів з іон-молекулярного в іон-радикальний, що підвищує швидкість окиснення в 10^4 разів. Внесення в зону розряду каталізатора привело до зростання ступеня окиснення оксидів в 2-2,5 рази.

Ключові слова: виробництво, відхідний газ, іон-радикальні реакції, розряд, окиснення оксиду сірки(IV).

Изучен процесс ион-радикального окисления оксидов азота и оксида серы(IV) в реакторе-озонаторе в присутствии влаги и катализаторов. Определено, что наличие влаги в газе с зоне действия тихого разряда изменяет механизм окисления оксидов с ион-молекулярного в ион-радикальный, что повышает скорость окисления в 10^4 раз. Внесение в зону разряда катализатора привело к росту степени окисления оксидов в 2-2,5 раза.

Ключевые слова: производство, отходящий газ, ионо-радикальные реакции, разряд, окисление оксида серы(IV).

Постановка задачі. Традиційні методи очищення відхідних газових потоків виробництв, що містять оксиди азоту та оксид сірки (IV) вимагають комплексного підходу до організації технологічних процесів. Такі технології вимагають значних капіталовкладень в організацію та експлуатацію очисних споруд. Між тим ступінь очищення відхідних газів від цих забруднювачів рідко перевищує 90%. Останнім часом в США були проведені дос-

лідження з очищення димових газів від оксидів азоту та сірки з використанням ЕДТА технології. За даними досліджень ефективність очищення газів складала 60% для NO_x та 100% для SO_2 . Але випробування цієї технології в Німеччині показали, що висока вартість каталізатора, його втрати в процесі очищення газів та недостатня кількість напрацювань на стадії регенерації роблять цей процес нерентабельним [9].

Цю проблему можна вирішити шляхом інтенсифікації процесів окислення оксидів азоту та сірки гетерофазними озонними методами в реакторах-озонаторах з послідовним уловлювання продуктів окислення абсорбційними методами з утворенням відповідних кислот.

Метою статті є визначення механізму процесу електроактивації при окисленні оксидів азоту та сірки в зоні дії тихого електричного розряду, в присутності вологи та каталізатору.

Методи й результати досліджень. Високошвидкісні реакції окислення оксидів азоту і утворення кислот (HNO_3 і HNO_2) в газах при гетерофазних озono-радикальних процесах в присутності пари були детально розглянуті раніше [1–5]. Викликає інтерес вплив на ці процеси ряду побічних реакцій при введенні в дану систему оксиду сірки (IV). При озонному методі очистки реакція $\text{SO}_2 + \text{O}_3$ не є

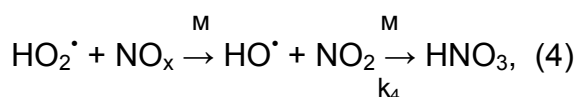
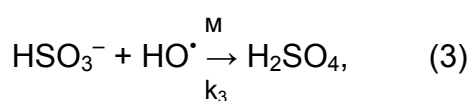
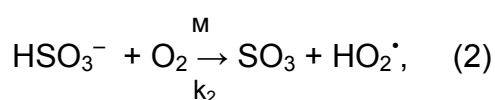
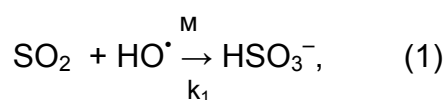
конкурентною — константа швидкості процесів денітрифікації на 4–5 порядків нижче. Але при гетерофазному озono-радикальному методі денітрифікації димових газів дана реакція вірогідно може бути конкурентоздатною (для NO_x) радикальним і іонно-радикальним процесам з оксидом сірки.

Газофазна реакція взаємодії оксиду сірки(IV) з озонем протікає дуже повільно. Однак, у процесах дроселювання озонованих розчинів, під впливом газового електричного розряду і ультрафіолетового опромінення швидкість накопичення SO_3 зростає в сотні разів. Як було встановлено [6–8], механізм окислення SO_2 досить складний, він включає в себе участь багатьох радикалів типу HO^\bullet , HO_2^\bullet , RO^\bullet , RO_2^\bullet і т.д., серед яких найбільшу активність проявляє гідроксидний (HO^\bullet) радикал (табл.1).

Таблиця 1. Вихідні кінетичні дані для розрахунку процесів озонування в системі озон-вода – NO_x - SO_2 -CO

Окислювачі та їх концентрація в рідкій фазі, моль/дм ³	Константи швидкості реакцій, л/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

Радикальний механізм перетворення діоксиду сірки (IV) у присутності оксиду азоту (II) можна виразити наступними реакціями:



Синтезовані за реакцією (2) гідропероксидні (HO_2^\bullet) радикали практично не реакційно здатні по відношенню до SO_2 , в іншому випадку був би можливий ланцюговий механізм реакції окислення SO_2 в SO_3 . Гідропероксидні радикали практично миттєво зв'язуються оксидами азоту. В процесі окислення утворюються сульфатна, пероксисульфатна, азотиста і азотна кислоти. У зв'язку з низьким вмістом гідроксидних радикалів в процесах гетерофазного озонного методу вилучення NO_x кількість окисленого і перетвореного в сірчану кислоту SO_2 є нескінченно малою у порівнянні з кількістю вловленого оксиду азоту(II).

Про це свідчить відповідне значення концентрацій іона SO_4^{2-} у відпрацьованих розчинах після стадії абсорбції, які нижче значень концентрацій іону NO_3^- на чотири–п'ять порядків. Аналогічні дані отримані при розрахунку «часу життя» реагентів і окислювачів, розрахованих за механізмом (1–4) з

урахуванням додаткових радикальних реакцій окислення оксиду вуглецю(II). Як випливає з таблиці 2 середнє значення умовних витрат SO_2 і NO_x по відношенню до суми основних окислювачів співвідносяться між собою як 0,15 до 19790.

Таблиця 2. Результати розрахунку «часу життя» реагентів (в г.ф.) і окислювачів (у краплі) для концентрацій (моль / л): $C_{\text{NO}} = 17,86 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{SO}_2} = 15,6 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{NO}_2} = 0,74 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{CO}} = 0,143$

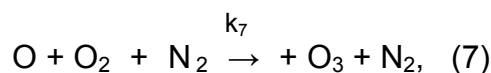
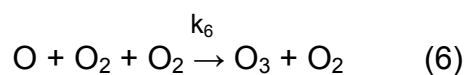
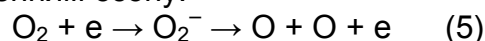
Окислювачі	Компоненти				1/τ, с ⁻¹	Час життя окислювача в краплі розчину, τ, с
	Оксид азоту	Диоксид сірки	Диоксид азоту	Оксид вуглецю		
Озон, O ₃	6·10 ²	3,6·10 ⁻⁸	0,5	7,2·10 ⁻¹⁰	600	1,7·10 ⁻³
Гідроксидний радикал, HO·	1·10	1,5·10 ⁻¹	2,7·10	4,5·10 ⁻³	37,6	2,6·10 ⁻²
Гідропероксидний радикал, HO ₂ ·	8,82·10 ³	1·10 ⁻⁷	1 10 ⁴	9·10 ⁻⁶	18820	6·10 ⁻⁶
Середні значення затрат компонента	9790	0,15	10000	0,45		
1/τ, с ⁻¹	175	2,34·10 ⁻³	74	6,4·10 ⁻²		
Час життя компонентів на границі розділу фаз, τ	5,7·10 ⁻³	427	13,5	15,54		

Експерименти з електрохімічної активації проводилися на установці, що складалася з генератора озону, блоку живлення та змішувача газових потоків.

Електрохімічна активація процесу окислення SO_2 в SO_3 (див. табл.3) в газовому потоці в зоні тихого електричного розряду з відносно індиферентними скляними електродами (приблизно 100% SiO_2) показала, що вихід за реакцією (2) зростає (особливо для систем, що містять пари води) в 10^4 разів.

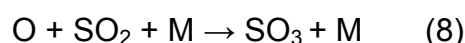
Причому, швидкість реакції окислення пропорційна концентрації кисню в ступені 1,85 і часу витримки газової суміші в реакторі-озонаторі в ступені 0,45. Це пояснюється тим, що за умови відсутності парів води реактор-озонатор функціонує в звичайному режимі генерування озону, що

призводить до синтезу атомарного кисню з подальшим гасінням його та утворенням озону:



де $k_6 = 6,2 \cdot 10^{-34} (300/T) \text{ см}^3/\text{с}$; $k_7 = 6,9 \cdot 10^{-34} (300/T) \text{ см}^3/\text{с}$.

Реакції (6) і (7) є основними каналами загибелі атомарного кисню, тому що реакція:



має константу швидкості реакції на два порядки нижче ($k_8 = 4 \cdot 10^{-32} \exp(-1000/T) \text{ см}^6/\text{с}$).

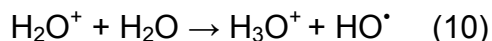
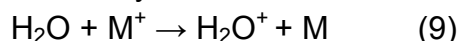
Процес електроактивації призводить до появи в димових газах електрозбуджених молекул $\text{SO}_2(^2\text{B}_1)$.

Таблиця 3. Електроокислення діоксиду сірки в зоні тихого електричного розряду

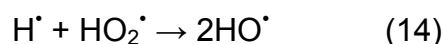
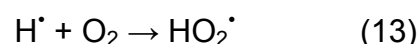
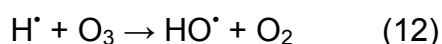
№ п/п	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа.}$	Конц. $\text{SO}_2, \%$ об.	Конц. $\text{O}_2, \%$ об.	Об'єм SO_2 в перерахунку на 100%, мл	Об'єм SO_2 недоокисл. в перерахунку на 100%, мл	Витрати газу, мл/хв.	$\alpha, \%$
1	20,3	0,1	0,84	7,2	5,8	4,84	400	16,7
2	21,1	0,11	1,30	8,0	3,8	3,08	295	19,0
3	21,1	0,11	0,64	7,4	1,48	0,806	230	45,5
4	21,1	0,11	0,77	7,6	2,62	1,87	345	30,6
5	20,2	0,098	0,63	8,8	1,25	0,537	197	57,0
6	22,0	0,096	0,61	8,3	1,677	1,107	275	34,0
7	22,2	0,098	0,61	8,3	2,806	2,245	460	20,0
8	21,0	0,0947	0,61	8,3	3,172	2,95	520	7,00

Час життя таких частинок за відсутності зіткнень з іншими молекулами дуже мало-близько 8 мс. Ще менший час життя мають синглетно-збуджені молекули $\text{SO}_2(^1A_1)$ — 42 мкс. При зіткненні цих збуджених часточок з молекулами кисню можливе утворення триплетного оксиду сірки (IV) в стані $\text{SO}_2(^3B_1)$. Таким чином, на баланс появи оксиду сірки (VI) реакція $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ в зоні тихого електричного розряду за умови відсутності парів води істотно впливати не має.

При переході до системи, яка містить пари води, спостерігається різке зниження виходу по озону (що пов'язано з напрацюванням радикалів H^\bullet і HO^\bullet в зоні дії «тихого» електричного розряду) і зростання вмісту SO_3 на виході з реактора-озонатора. Основним каналом утворення радикалів HO^\bullet є процеси перезарядки позитивних іонів в молекулі води:

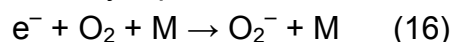


Такі процеси можливі через низький потенціал іонізації молекул води і високу енергію зв'язку протона в іоні гідроксонію. Побічним каналом є процес прямої радикальної дисоціації молекул води в зоні розряду з подальшим комплексом радикал - радикальних реакцій:



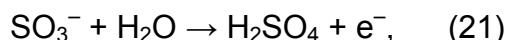
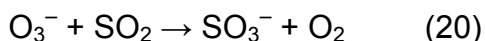
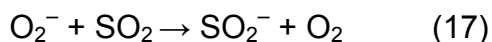
Поряд з взаємною рекомбінацією і взаємодією з молекулами та атомами азоту і кисню (з утворенням NO , HNO_2 , HNO_3) зростання концентрації радикалів HO^\bullet повинно привести до збільшення виходу за реакціями (2)–(4). Однак, очікуваний вихід по SO_3 , як впливає з матеріального балансу, тільки за рахунок реакції (2) не може привести до результатів, отриманих експериментально і представлених в табл. 3. Математична обробка кінетики кількох конкуруючих реакцій показала, що максимально можлива концентрація радикалів HO^\bullet , яка може брати участь у перетвореннях по ланцюгу $\text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_3^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ може дати результати (по SO_3) на порядок нижче експериментальних.

Відповідно до цього, приходимо до висновку, що в зоні бар'єрного розряду основним механізмом окислення SO_2 (з виходом до 90% від експериментального) є загальновідомий іонно - молекулярний механізм. На першій стадії його в зоні розряду відбувається прилипання вільного електрона до молекулярного кисню:



Зважаючи на зниження рівня напруженості поля в об'ємі реактора-озонатора (за рахунок присутності

парів води) електронегативний компонент суміші O^{2-} не розкладається на свої складові (див. реакцію (6)), а вступає у взаємодію із електрозбудженими молекулами SO_2 :



де O_2^* — електрозбуджені молекули кисню.

Таким чином, ефект передачі і прийому електрону, а значить процес каталітичного окислення SO_2 , протікає на індиферентній поверхні діелектрика (SiO_2), з якого були виготовлені електроди. Він полягає в іонній рекомбінації часток SO_2^- і SO_4^- з подальшим гасінням збуджених молекул. Найбільш високий вихід SO_3 при низьких температурах, що відповідає механізму реакцій (16)–(21) спостерігався при електрокаталітичному окисленні оксиду сірки(IV), коли високовольтні електроди були покриті оксидним каталізатором.

Таблиця 4. Окислення діоксиду сірки в електроконтактному об'ємі реактора–озонатора

№ п/п	t, °C	C(SO ₂), об.д., %	Об'єм SO ₂ в перерахунку на 100% мл		Об'єм SO ₂ недоокислений в перерахунку на 100% мл		Витрати газового потоку, мл/хв	α, %	
			Осушений	Не осушений	Осушений	Не осушений		Осушений	Не осушений
1	22,15	0,51	4,00	4,00	0,604	0,604	155	85,0	85,0
2	22,00	0,15	1,03	1,03	-	0,101	155	90,0	90,0
3	22,00	0,15	1,65	1,654	0	0,0672	250	100	96,0
4	22,00	0,30	3,74	3,74	0,168	0,168	250	95,5	95,5
5	22,00	0,30	2,33	2,33	0,672	0,100	155	98,3	95,7
6	21,50	0,243	-	1,630	-	0	155	-	100
7	17,50	0,326	3,71	3,710	0	0,0672	250	100	98,2
8	17,50	0,326	2,30	-	0,336	-	155	85,4	-
9	17,50	0,490	3,49	3,490	0	0	155	100	100
10	17,50	0,490	5,63	5,630	0,0608	0,0672	250	98,9	98,6
11	14,50	0,510	3,70	3,700	0,0336	0,3020	155	99,1	92,0
12	14,50	0,510	5,98	5,980	0,2350	0,5040	250	96,0	91,7

Експериментальне визначення впливу оксидного каталізатора на процес окислення SO_2 в зоні бар'єрного розряду проводилося в реакторі–озонаторі, на ізоляційну поверхню високовольтного електрода якого був напилений каталізатор (V_2O_5) шаром 0,1 мм. Внесення в зону розряду компонента з яскраво вираженими каталітичними властивостями (при постійному часі присутності газу в реакторі–озонаторі) привело до зростання ступеня окислення в 2–2,5 рази. Помітне зростання ступеня окислення, відсутність впливу парів води (для свіже напиленого каталізатора), явно виражений дифузійний характер процесу окислення, підтверджує переважне перетворення SO_2 за механізмом

(16)–(21). У цьому випадку частка механізму радикального перетворення SO_2 в SO_3 не перевищує 1–5%. Розрахунок каталітичних моделей за наведеними механізмами необхідний для отримання вихідних даних для проектування газових окислювальних електроконтактних апаратів підвищеної потужності.

Висновки. Вивчено процес окислення оксидів азоту в присутності оксиду сірки(IV) в реакторі–озонаторі за умов присутності вологи та каталізаторів. Визначено, що наявність вологи у відхідному газі в зоні дії «тихого» електричного розряду змінює механізм окислення SO_2 з іономолекулярного на іон — радикальний,

що призводить до зростання виходу SO_3 у 10^4 разів.

Внесення в зону розряду каталізатора (за умови постійного часу перебування газу в реакторі-озонаторі) привело до зростання ступеня окислення оксидів в 2–2,5 рази. Помітне зростання ступеня окислення, відсутність впливу парів води (для свіже напиленого каталізатора), явно виражений дифузійний характер процесу окислення, підтверджує переважне перетворення SO_2 за механізмом

(16)–(21). У цьому випадку частка механізму радикального перетворення SO_2 в SO_3 не перевищує 1–5%.

Розрахунок каталітичних моделей за наведеними механізмами необхідний для отримання вихідних даних для проектування газових окислювальних електроконтактних апаратів підвищеної потужності для вирішення прикладних задач низькотемпературного очищення відхідних газових потоків від оксидів азоту та сірки.

Список використаної літератури

1. Столяренко Г.С. Озонные методы снижения токсичности газов / Г.С. Столяренко // Ж.Ф.Х. — 1990. — Т. 66, № 4. — С. 889–893.
2. Столяренко Г.С. Розкладання озону у водних системах газ-рідина / Г.С. Столяренко // Експрес-новини: наука, техніка, виробництво. — УкрІНТЕІ.; Київ. — 1998. — №7–8. — С. 12–14.
3. Столяренко Г.С. Использование озона для извлечения окислов азота и серы из дымовых газов тепловой электростанции / Г.С. Столяренко, Е.И. Кагакин // Тез. доклада на Всесоюзном семинаре по химии озона. — Тбилиси. 1993. — Т. 1. — С. 129.
4. Столяренко Г.С. Интенсификация процессов озонирования при разработке системы очистки отходящих газов / Г.С. Столяренко // Материалы XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: Химические проблемы экологии. — Минск. — 1993. — Т. 3. — С. 246–248.
5. Столяренко Г.С. Механизм реакции хемодеструкции озона в гетерофазных окислительных процессах / Г.С. Столяренко // Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту. — 1999. — № 1. — С. 98–105.
6. Person J.S. Removal of SO_2 and NO_x from stack gases by electron beam irradiation / Person J.S., Ham D.O. // Radiat. Phys. Chem. — 1988. — V. 31. — P. 1–8.
7. Потапкин Б.В. Эффект каталитической активности неравновесной плазмы в химических реакциях / Б.В. Потапкин, В.Д. Русанов, А.А. Фридман // ДАН СССР. — 1989. — Т. 308. — С. 897–900.
8. Баранчиков Е.И. Окисление SO_2 в воздухе под действием сильнофокусированного пучка релятивистских электронов / Е.И. Баранчиков, Б.В. Потапкин, В.Д. Русанов, А.А. Фридман и др. // ДАН СССР. — 1990. — Т. 2396. — С. 1081–1087.
9. Ветошкин А.Г. Техника защиты окружающей среды / А.Г. Ветошкин. — Пенза: ПГТУ, 2003. — 180 с.

Поступила в редакцию 06.12.2011 г.

© Столяренко Г. С., Громико А. В., 2012

УДК 621.794.42:546.56

В.В. Даценко, Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, М.А. Добриян (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ МЕДИ ЦИНКОМ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

Изучены механизм и кинетика цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. Рассчитаны основные кинетические параметры цементации. Установлены оптимальные параметры процесса, позволяющие интенсифицировать цементацию и провести более полное извлечение меди из раствора.

Ключевые слова: ионы меди, ионы цинка, контактное вытеснение, кинетические параметры

Вивчено механізм і кінетика цементації міді цинком із сульфатних мідно-цинкових розчинів. Розраховано основні кінетичні параметри цементації. Встановлено оптимальні пара-