

# ГОМОГЕННОЕ И ГЕТЕРОГЕННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА

Ткаченко С.Н.

*Химический факультет МГУ им.М.В. Ломоносова*

*В работе установлены закономерности фотохимического, термического и каталитического разложения озона, разработаны на их основе новые высокоэффективные оксидные цементсодержащие катализаторы деструкции озона, активность которых исследована не только в гетерогенном разложении озона, но и в реакциях окисления оксида углерода, метана и других летучих органических соединений, в том числе с участием озона.*

## ВВЕДЕНИЕ

Озон, как экологически чистый окислитель, эффективно применяется в различных областях науки, технологии и производства. При практическом использовании возникает проблема разложения остаточных количеств озона. Выше предельно допустимой концентрации выброса, равной  $3,3 \text{ мкг/м}^3$ , что соответствует всего одной молекуле озона на 60 млн. других частиц, выбрасывать озон в окружающую среду запрещено.

Возможны фотохимический, термический и каталитический способы разложения озона. Выбор наиболее эффективного из них для каждого конкретного случая не простая задача.

В связи с бурным ростом применения озонных технологий, остаточный озон требуется разлагать не только в сухих или влажных, но и в агрессивных газовых потоках, например, после очистки озоном поверхностей полупроводников в аммиачной и кислых средах или после очистки воздуха, загрязненного стиролом, с помощью мощного электрического разряда, когда в газовых выбросах наряду с озоном присутствуют токсичные органические соединения.

Несмотря на достаточно широкий ассортимент промышленных каталитических контактов, актуальной остается задача разработки новых композиционных материалов для деструкции остаточного озона и окисления различных органических соединений с использованием озона.

Цель данной работы [1]:

- установление кинетических закономерностей фотохимического, термического и каталитического разложения озона;

- разработка и практическая реализация на их основе концепции создания новых высокоэффективных оксидных цементсодержащих катализаторов деструкции озона и окисления летучих органических соединений.

## РАЗДЕЛ 1. ФОТОЛИЗ ОЗОНА И ЕГО СМЕСЕЙ

Фотолиз и гомогенный пиролиз озона и его газообразных смесей исследовался в статических условиях. Непрерывная регистрация озона осуществлялась методом оптической спектроскопии в области полосы Хартли.

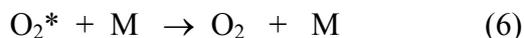
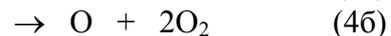
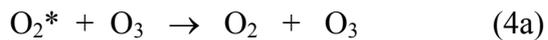
Фотолиз изучался при комнатной температуре. В качестве источника фотолизирующего озон света использовался непрерывный He-Ne лазер.

Десятичный коэффициент поглощения озоном лазерного излучения длиной волны 632,8 нм был определен экспериментально. Полученное значение составило  $K = (39 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  ( $\lambda=632,8 \text{ нм}$ ). Определенный в первые несколько минут (степень разложения  $\text{O}_3$  –3-5%), т.е. начальный квантовый выход ( $\phi_n$ ) в пределах ошибки эксперимента не зависит от давления озона и мощности лазерного излучения. Его величина, усредненная по данным более чем 250 опытов, составила  $2,3 \pm 0,2$  молек./квант.

На рис.1 приведены начальные квантовые выходы в озono-гелиевых смесях и смесях озона с  $\text{SF}_6$ . Видно, что квантовый выход для всех смесей  $\text{O}_3$  с He сохраняет величину, равную значению в чистом озоне, а в смесях  $\text{O}_3$  с  $\text{SF}_6$  даже при разбавлениях 1:20 дает значение больше двух.

Наиболее вероятный механизм фотохимического разложения озона красным светом, может включать реакции, приведенные на схеме 1. Все полученные нами результаты по фотохимическому распаду озона и его смесей с He и  $\text{SF}_6$  удовлетворительно объясняются механизмом фотолиза, включающим реакции, выделенные жирным шрифтом, и полученным из этого механизма на основании принципа стационарности уравнением (I), которое в случае концентрированного озона имеет вид(II).

Схема1. Механизм фотолиза озона.



$$\varphi = \frac{2}{\frac{K_{2a}}{K_{2a} + K_{2b}} + \frac{K_{3a}}{K_{2a} + K_{2b}} \cdot [O_2] + \frac{K_{3b}}{K_{2a} + K_{2b}} \cdot \frac{[O_2]^2}{[O_3]} + \frac{K_{3b}}{K_{2a} + K_{2b}} \cdot \frac{[O_2]}{[O_3]} \cdot [X]} \quad (I)$$

$$\varphi_H = \frac{2(K_{2a} + K_{2b})}{K_{2a}} \quad (II)$$

$$K_{2b} = (1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{с}$$

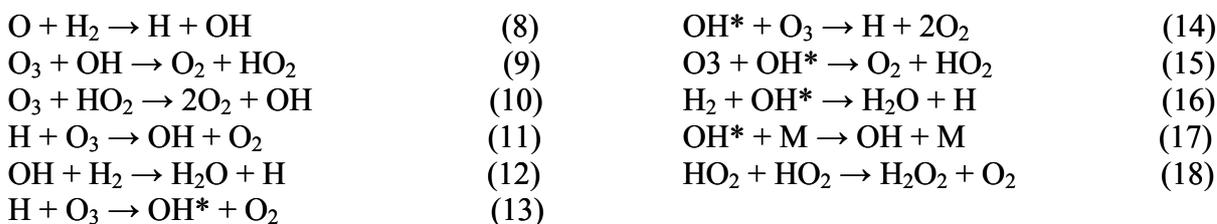
Полученные результаты окончательно ответили на вопрос длительной дискуссии Кистяковского, впервые установившего что квантовый выход разложения озона красным цветом составляет 3,5 молекулы на квант, и разложение озона идет с участием энергетических цепей и Шумахера, утверждавшего, что квантовый выход не превышает двух, и энергетические цепи в разложении озона не участвуют.

Отметим важность полученных фотохимических результатов для выяснения достоверного механизма термического разложения озона в газовой фазе.

В работе исследовался также фотолиз озono-водородных смесей разного состава.

Механизм фотохимического разложения озона в системе  $O_3-H_2$ , должен включать, кроме реакций, протекающих в неразбавленном озоне, и обозначенных на схеме 1 жирным шрифтом, реакции, с участием водородсодержащих компонентов, приводящие к цепному распаду озона. При этом наиболее важную роль играют реакции, представленные на схеме 2.

Схема 2. Механизм фотолиза озono-водородных смесей.



$$\varphi_H = 2,3 + \left( A \cdot \frac{K_{12} \cdot [H_2]}{K_9 \cdot [O_3]} + 2 \right) \cdot K_{10} \cdot \sqrt{\frac{2K_8 \cdot [H_2]}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{18}}} \quad (III)$$

Предлагаемый механизм пригоден для расчета начального квантового выхода в системе  $O_3-H_2$ . Решение соответствующей системы уравнений по принципу стационарности для активных частиц дает приближенное уравнение III.

Это уравнение хорошо описывает экспериментальные зависимости  $\phi_n$  от концентрации  $O_3$  и  $H_2$  и мощности лазерного излучения.

## РАЗДЕЛ 2. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА

На рис.2а),б) представлены диапазоны исследованных давлений и температур. Закрашенными символами обозначено воспламенение указанных систем, незакрашенными – их относительно медленное термическое разложение. Отметим, что для каждого незакрашенного символа получена кинетическая кривая термического разложения озона или его смеси с водородом. Пределы самовоспламенения озона и воспламенение его стехиометрической смеси с водородом обозначены сплошными линиями.

Результаты обработки пределов воспламенения по уравнению Семенова дает прямолинейную зависимость рис. 3., свидетельствующую о том, что самовоспламенение чистого озона и воспламенение его стехиометрической смеси с водородом представляют собой тепловой взрыв. Энергии активации этих процессов, определенные из наклона прямых (1) и (2) хорошо соответствуют значениям энергий активации, известным из литературных данных, для элементарных реакций (19) и (8) ( $O_3 + M \rightarrow O + O_2 + M$  и  $O + H_2 \rightarrow OH + H$ ). Это позволяет предположить, что самовоспламенение чистого озона и стехиометрической озono-водородной смеси происходит в объеме и лимитируется указанными реакциями.

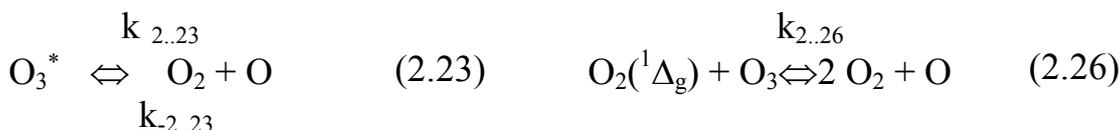
Обработка кинетических кривых термического разложения озона по уравнениям 1 и 2 го порядка показало, что 1-й порядок лучше описывает процесс термического разложения озона.

Хотя, при относительно низких температурах и давлениях, когда озон разлагается медленно и степень разложения не превышает 50% трудно сделать выбор между первым и вторым порядком. Заметное отклонение от 2<sup>го</sup> порядка начинает наблюдаться при больших степенях разложения озона.

Расчет константы по уравнению 1-го порядка и точкам кинетической кривой до 90% превращения озона показал, что значение и этой величины при высоких температурах и давлениях не остается постоянным, а монотонно изменяется со временем по мере разложения озона.

В работе предложен наиболее достоверный механизм термического разложения озона (схема 3), объясняющий полученные результаты, представляющий собой по существу более детализированный механизм Бенсона, к которому согласно результатам фотохимических исследований добавлены реакции с участием синглетного кислорода (2.25 и 2.26), а также учтено возможное разложение озона на поверхности кварцевого реактора (2.27).

Схема.3. Механизм термического разложения озона.



Разделить экспериментальную константу скорости распада озона на гомогенную и гетерогенную и выяснить удельный вес каждой из них в общем процессе термического разложения озона. можно на основании данных, полученных для скорости разложения озона, из которых следует выражение:  $K_{\text{эксп}} = K_{\text{гом}} \cdot [\text{M}] + K_{\text{гет}}$  (рис.4а,б)).

Полученные результаты позволяют сделать важный вывод о том, что в общем процессе термического распада озона гетерогенную стадию необходимо обязательно учитывать при относительно низких температурах и давлениях. Так, например, в кварцевом реакторе диаметром 6 см при температуре 120С и давлении 1,5 Торра 75% озона распадается в результате именно гетерогенного разложения.

### Раздел 3. ГЕТЕРОГЕННО - КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА

В качестве объекта исследования были взяты катализаторы на основе оксидов переходных металлов и высокоглиноземистого цемента - тальюма. Данный тип катализаторов разработан нами при участии Новомосковским ГИАП и имеет ряд существенных преимуществ перед известными аналогами.

Исследования проводились тремя различными методами: проточным методом, методом трубок и методом раздельного калориметрирования.

В первом методе гранулы катализатора помещали в реактор и регистрировали изменение концентрации озона на входе в реактор и на выходе из него.

Определение концентрации озона в сухом газовом потоке проводилось оптическим методом, а при работе с влажным озono-кислородным потоком – иодометрическим методом.

За величину активности катализатора принята величина  $\gamma$ , показывающая долю активных, то есть приводящих к разложению, столкновений молекул озона с поверхностью катализатора. Значения величины активности катализаторов определялись по формуле Лунина, Поповича, Ткаченко(ЛТП) [2]:

$$\gamma = \frac{4\omega}{S \cdot u} \cdot \ln \frac{[O_3]^0}{[O_3]} \quad (27)$$

Отметим, что  $\gamma$  пропорциональна эффективной константе скорости гетерогенного разложения озона.

В работе исследовалась активность синтезированных катализаторов разного состава при различных начальных концентрациях озона и скоростях озono-кислородного потока.

Результаты исследования активности кобальт-марганец-медь-оксидных цементсодержащих катализаторов (*табл.1*) показывают, что активность катализаторов в исследуемом диапазоне не зависит от начальной концентрации озона, что свидетельствует о первом порядке реакции.

Рост величины активности катализаторов с увеличением объемной скорости потока может быть объяснен влиянием диффузии на кинетику разложения озона.

И, наконец, зависимость  $\gamma$  от состава катализатора свидетельствует о вкладе в общий процесс разложения озона, не только диффузионной, но и кинетической составляющей.

Результаты исследования влияния скорости газового потока на активность катализатора (*образец 5*) при двух разных температурах (*рис.5*) показывают, что кривая зависимости активности катализатора от скорости газового потока имеет предел, который для низких температур достигается при меньших скоростях потока. Таким образом, можно заключить, что при "низких" значениях объемной скорости озono-кислородного потока причиной зависимости активности катализатора от скорости газового потока является влияние внешней диффузии на кинетику процесса гетерогенного каталитического разложения озона на исследованном катализаторе, т.е. процесс протекает в основном во внешнедиффузионной или переходной области.

Таблица 1. Состав и активность катализаторов

Образец	Галюм, %	CoO, %	MnO <sub>2</sub> , %	CuO, %	S <sub>2</sub> , см <sup>2</sup>	C <sub>вх</sub> , ppm	C <sub>вых</sub> , ppm	10 <sup>4</sup> ·γ (ω=110 л/ч)	10 <sup>4</sup> ·γ <sub>ср</sub> (ω=110 л/ч)	10 <sup>4</sup> ·γ (ω=220 л/ч)	10 <sup>4</sup> ·γ <sub>ср</sub> (ω=220 л/ч)
1	40	0	40	20	32,4	4753	2426	0,88	0,91	1,10	1,15
						3073	1530	0,91		1,19	
						1478	735	0,95		1,16	
2	40	10	33,3	16,7	34,7	6615	3020	0,93	0,94	1,32	1,34
						4875	2185	0,95		1,34	
						2902	1310	0,94		1,36	
3	40	20	26,7	13,3	31,1	4930	2241	1,02	1,05	1,44	1,48
						3352	1524	1,04		1,49	
						1650	750	1,10		1,52	
4	40	30	20	10	33,2	6424	2014	1,36	1,32	1,65	1,70
						4741	1490	1,27		1,72	
						3160	938	1,32		1,74	
5	40	40	13,3	6,7	30,8	4217	1323	1,37	1,38	1,88	1,84
						2737	890	1,32		1,83	
						1438	424	1,44		1,80	
6	40	50	6,7	3,3	36,6	4515	1175	1,34	1,36	1,77	1,74
						3327	840	1,37		1,76	
						1749	445	1,36		1,70	
7	40	60	0	0	28,5	4464	1636	1,29	1,23	1,56	1,57
						3027	1184	1,18		1,56	
						1700	643	1,21		1,60	

Примечание: погрешность величин  $\gamma_{ср}$  составляет  $\pm 10\%$ .

Для дополнительной проверки этого проведено изучение кинетики процесса при различных скоростях газового потока в диапазоне температур от  $-60$  до  $+125$  °C. Часть полученных результатов представлена (рис.6) в координатах уравнения Аррениуса. Как видно из графика, в области низких температур значения активности катализатора для различных скоростей потока практически совпадают, т.е. процесс идет в кинетической или внутридиффузионной области. А в области высоких температур величины активности катализатора для различных скоростей газового потока различаются, т.е. процесс идет во внешнедиффузионной области. При комнатной температуре наблюдается перегиб кривой зависимости логарифма константы от обратной температуры, т.е. имеет место переходная область.

Рассчитанные из экспериментальных данных значения энергии активации процесса разложения озона составили: в области высоких температур около 6 кДж/моль. Низкое значение энергии активации хорошо согласуется с нашим выводом о том, что в этом температурном интервале процесс протекает во внешнедиффузионной области; в области низких температур энергия активации составила около 15 кДж/моль, что, по видимому, соответствует протеканию реакции во внутридиффузионной области.

Для уточнения роли внутренней поверхности проведена оценка фактора диффузионного торможения  $f$ , показывающего долю общей поверхности катализатора, доступную для реакции разложения озона. При комнатной температуре она составила величину порядка  $4 \cdot 10^{-4}$

Доля рабочей поверхности в области низких температур сильно изменяется с изменением температуры. Полученные значения величины  $f$  позволили оценить значения кинетической константы скорости при разных температурах с учетом того, что с увеличением температуры доля «рабочей» поверхности катализатора уменьшается.

Оценена расчетная энергия активации процесса в кинетической области. Ее величина составила приблизительно 27-28 кДж/моль.

Таким образом, экспериментальное эффективное значение энергии активации около 15 кДж/моль в области температур от  $-60^{\circ}\text{C}$  до комнатной составляет примерно половину значения расчетной энергии активации, по видимому, соответствующей процессу в кинетической области. Следовательно в соответствии с общепринятыми представлениями, можно считать, что температурном интервале от  $-60^{\circ}\text{C}$  до комнатной, процесс протекает во внутридиффузионной области.

Это подтверждают также расчеты оценки глубины проникновения реакции в гранулы катализатора. Уже на глубине  $1,5 \cdot 10^{-4}$  см происходит падение концентрации субстрата на два порядка. То есть реакция разложения озона протекает в приповерхностном слое гранул, включая небольшую часть внутренней поверхности катализатора - поверхность устьев пор.

Кроме этого, полученный результат подтвержден экспериментами по определению активности образцов катализатора с различными размерами зерен катализатора, в которых количество разлагающегося озона оказалось пропорционально внешней поверхности катализатора.

Можно сделать вывод о существенной роли диффузии в процессе разложения озона и наличии кинетической составляющей в общем процессе разложения озона.

#### РАЗДЕЛ 4. МАКРОКИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

Для выяснения соотношения между диффузионной и кинетическими составляющими, и роли аксиальной и радиальной диффузии в общем процессе разложения озона, в работе предложено использовать так называемый «метод трубок».

Суть метода заключается в следующем: изучаемый материал наносится на внутреннюю поверхность цилиндрической трубки и исследуется кинетика разложения озона в потоке озono-кислородной смеси внутри этой трубки.

Процесс описывается диффузионно-кинетическим уравнением.

$$D\Delta C - \operatorname{div}\vec{V} \cdot C - k_{\text{гом}} \cdot C = 0 \quad (28)$$

, где  $\Delta$  - оператор Лапласа;  $C$  - концентрация активных частиц;  $D$  - коэффициент диффузии;  $\vec{V}$  - скорость потока газа;  $k_{\text{гом}}$  - константа скорости гомогенного процесса. Первый член в этом уравнении характеризует диффузионный перенос активных частиц, второй – перенос газовым потоком, третий – гибель активных частиц в объеме

Решение этого уравнения в случае параболического профиля потока и пренебрежения гомогенной гибелью частиц для гетерогенной реакции первого порядка имеет следующий вид :

$$C = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{K \cdot Z}{R_0} - \frac{\lambda \cdot R^2}{2 \cdot R_0^2}\right) \cdot \Phi\left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda}{4} - \frac{K^2}{4 \cdot \lambda}; 1; \lambda \frac{R^2}{R_0^2}\right) \quad (29)$$

$$\frac{\lambda - G}{2 \cdot \lambda} = \frac{\left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda}{4} - \frac{K^2}{4 \cdot \lambda}\right) \cdot \Phi\left(\frac{3}{2} - \frac{\lambda}{4} - \frac{K^2}{4 \cdot \lambda}; 2; \lambda\right)}{\Phi\left(\frac{1}{2} - \frac{\lambda}{4} - \frac{K^2}{4 \cdot \lambda}; 1; \lambda\right)}, \quad (30)$$

где  $\Phi(x, y, z)$  – вырожденная гипергеометрическая функция Куммера;  $\lambda$  – наименьший корень трансцендентного уравнения (XIV);  $G, V, K, \lambda$  – безразмерные параметры:

$$G = \frac{Y^* \cdot V_t \cdot R_0}{4 \cdot D}; \quad V = \frac{2 \cdot V_{\text{ср}} \cdot R}{D}; \quad Y^* = \frac{2 \cdot Y}{2 - Y}; \quad \lambda^2 = \frac{2 \cdot K_{\text{э}} \cdot R_0^2}{D}; \quad \lambda^2 = K \cdot V.$$

Для нахождения истинных кинетических параметров экспериментально было получено распределение концентраций частиц внутри реактора. Кинетические кривые разложения озона на исследованных каталитических материалах удовлетворительно описываются уравнением первого порядка. Основные результаты расчетов кинетических параметров разложения озона многокомпонентных цементсодержащих катализаторах представлены в таблице 2.

Из представленных результатов видно, что истинная активность всех катализаторов на порядок выше активности, рассчитанной в случае пренебрежения внешней диффузией. Причем кинетические константы скорости для всех исследованных катализаторов этого типа намного выше соответствующих диффузионных констант. Таким образом, можно считать, что в наших условиях на исследованных каталитических системах процесс протекает в диффузионной области.

Таблица.2. Кинетические параметры гетерогенного разложения озона на многокомпонентных катализаторах

Катализатор	$\omega$ , л/ч	$R_0$ , см	$K_э$ , с <sup>-1</sup>	$K_д$ , с <sup>-1</sup>	$\gamma \cdot 10^5$ без учета диф.	С учетом прод. диффузии	
						$K_к$ , с <sup>-1</sup>	$\gamma \cdot 10^4$
0%NiO-40%Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -20%CuO-40%талюм	110-275	0,70	1,27±0,12	1,55	4,9±0,6	6,6±0,5	2,5±0,2
10%NiO-33.3%Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -16.7%CuO-40%талюм	110-275	0,70	1,31±0,11	1,55	5,1±0,4	7,9±0,4	3,1±0,3
30%NiO-20%Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -10%CuO-40%талюм	110-275	0,76	2,20±0,21	1,31	5,0±0,6	15,1±0,7	6,3±0,5
40%NiO-13.3%Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -6.7%CuO-40%талюм	110-275	0,73	1,28±0,11	1,44	5,1±0,5	10,7±0,3	4,3±0,5
50%NiO6.7%Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -3.3%CuO-40%талюм	110-275	0,75	1,18±0,10	1,35	4,9±0,4	9,4±0,4	3,9±0,2
60%NiO-40%талюм	85-210	0,70	1,33±0,12	1,55	5,1±0,6	9,1±0,2	3,5±0,1

## ГЛАВА 5.КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГЕТЕРАГЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

Перейдем теперь к исследованию реакции гетерогенного разложения озона калориметрическим методом. Особенностью данного метода является возможность наблюдать за выделением тепла в ходе гетерогенно-каталитического разложения озона.

На поверхность полупроводникового терморезисторного датчика наносился цементсодержащий катализатор. При экзотермическом разложении озона на поверхности катализатора выделяющееся тепло нагревает датчик. Это регистрируется электрической измерительной системой.

При этом наблюдается следующая картина выделения тепла на поверхности катализатора(рис.7 и рис.8). Кривая 1 соответствует процессу разложения озона на свежем датчике, кривая 2 - на датчике, обработанном озоном и отдохавшем в течение трех часового перерыва, кривая 3 - нагреву образца микроспиралью, впериессованной в каталитический датчик.

Вид кривых, соответствующих выделению тепла на каталитических терморезисторных датчиках, удовлетворительно объясняется простейшей формально-кинетической схемой, включающей стадии адсорбции озона, его разложения и десорбцию кислорода. Полученным данным лучше всего соответствует предположение ,что лимитирующей стадией процесса гетерогенно-каталитического разложения озона является десорбция кислорода

В работе также проведено математическое моделирование процесса разложения озона и расчет констант скорости основных стадий предложенной нами кинетической

схемы для описания процесса разложения озона на оксидных цементсодержащих катализаторах. Оценено время жизни озона на исследованных каталитических композициях. Оно составило около 10 секунд.

## РАЗДЕЛ 6. . ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

На основании установленных кинетических закономерностей разложения озона в работе синтезировано несколько десятков образцов марганец-медь-оксидных цементсодержащих (ОЦСК) катализаторов с различным содержанием оксида кобальта или оксида никеля. Оксиды кобальта и никеля способны образовывать твердые растворы со многими оксидами переходных металлов. При этом образуются структуры с подвижным поверхностным кислородом. Можно предположить, что введение в состав цементсодержащих катализаторов оксидов кобальта или никеля приведет к повышению активности указанных каталитических композиций.

Катализаторы готовились в виде таблеток или экструдатов из основных карбонатов соответствующих металлов и высокоглиноземистого цемента - талюма с дальнейшей гидротермальной обработкой.

Основные результаты и экспериментальные условия проведения исследования активности синтезированных нами цементсодержащих оксидных марганец -медных катализаторов представлены в табл.3, катализаторов с добавками оксида кобальта – в табл.1, а с добавками оксида никеля – в табл.4 .

Марганец - медные оксидные цементсодержащие катализаторы (ОЦСК) в одинаковых условиях сравнивались с наиболее часто используемым в промышленности для деструкции остаточного озона катализатором гопкалитом.

В сухом газе активность лучшего марганец - медного (ОЦСК) незначительно выше гопкалита. Однако, во влажном газе при комнатной температуре активность разработанного нами катализатора в 2-3 раза выше, чем у гопкалита. Кроме того, он механически прочнее, устойчивее к действию высоких температур, сохраняет заданную форму при попадении на него воды.

На катализатор получено авторское свидетельство СССР. Катализатор назван гопталюм. В работе найдено оптимальное соотношение оксидов марганца и меди и содержание талюма в составе катализатора. Установлена оптимальная температура термообработки в процессе приготовления каталитической композиции

Таблица 3

## Активность катализаторов типа гопталюм

№	Состав гопталюма, %			Температура прокаливания, °С	Коэффициент разложения озона, $\gamma \cdot 10^4$		
					Влажный озон		Сухой озон
	Талюм				Температура опыта		
					25°С	60°С	25°С
1	40,2	26,8	33	300	0,5	2,1	1,5
2	36	24	40	300	0,5	-	1,4
3	30	20	50	300	0,4	1,8	1,2
4	27	18	55	300	0,2	1,2	1,0
5	12	8	80	300	-	0,8	0,7
6	45	30	25	300	Экструдаты рассыпались		
7	56	11	33	300	0,3	1,3	1,0
8	52	18	30	300	-	1,2	1,1
9	33	34	33	300	0,2	-	0,8
10	40,2	26,8	33	450	0,6	2,2	1,7
11	40,2	26,8	33	580	0,6	-	2,0
12	30	20	50	450	-	-	1,4
13	30	20	50	580	0,5	2,0	1,6
14	Гопкалит			300	0,2	1,8	1,8
15	Гопкалит			450	-	-	1,9
16	Гопкалит			580	-	-	0,8

Таблица 4

## Активность катализаторов разложения озона с различным содержанием оксида никеля

№	Состав катализатора, %				Влажный поток, $\gamma \cdot 10^5$	Сухой поток, $\gamma \cdot 10^4$
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CuO	NiO	талюм		
1	40	20	-	40	6,9 ± 0,7	1,9 ± 0,2
2	33,33	16,67	10	40	8,1 ± 0,6	2,2 ± 0,2
3	26,67	13,33	20	40	9,2 ± 0,9	2,2 ± 0,2
4	20	10	30	40	10,5 ± 0,8	2,3 ± 0,2
5	13,33	6,67	40	40	12,0 ± 1,2	2,5 ± 0,3
6	6,67	3,33	50	40	10,1 ± 1,1	2,3 ± 0,2
7	-	-	60	40	9,3 ± 0,7	2,1 ± 0,2

Скорость потока  $\omega = 150$  л/ч, начальная концентрация O<sub>3</sub> 1500-3000 ppm, S = 42 см<sup>2</sup>, температура 20-25°С.

Введение оксидов кобальта или никеля в оптимальный состав марганец - медных ОЦСК, как и было предположено, заметно повысило активность каталитических композиций. Наиболее активным оказался как в сухом так и во влажном озонкислородном потоке никель марганец медь цементсодержащий катализатор состава образца №5. Катализатор запатентован и под маркой ГТТ внедрен в промышленное производство.

## ВЫВОДЫ

1. На основании экспериментально установленных кинетических закономерностей каталитического разложения озона разработана и практически реализована концепция создания новых высокоэффективных оксидных цементсодержащих катализаторов деструкции озона.
2. Разработанные катализаторы отличаются: развитой пористой структурой; высокой активностью; стабильной работой в сухих, влажных и агрессивных газообразных средах; сохранением формы гранул под действием воды; механической прочностью; термостабильностью; устойчивостью к закоксовыванию; отсутствием в составе драгоценных металлов; экологической чистотой технологии их изготовления.
3. Созданные катализаторы запатентованы и названы гопталюмами или ГТТ. Опытно промышленные партии катализаторов типа ГТТ изготовлены катализаторным цехом Новомосковского института азотной промышленности и прошли успешные испытания в озонаторных установках нескольких десятков Российских и зарубежных фирм и предприятий. Катализаторы внедрены в промышленную эксплуатацию. Это подтверждает перечень этих фирм и предприятий, представленный в конце настоящего доклада.
4. Созданная серия катализаторов - гопталюмов эффективна также в реакциях окисления оксида углерода, метана и других органических соединений[3]. Введение в реакционную смесь озона приводит к увеличению констант скоростей, уменьшению энергий активаций, снижению температуры реакции каталитического окисления, существенно повышает эффективность экологической отчистки газовых выбросов от вредных примесей.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ткаченко С.Н. Гомогенное и гетерогенное разложение озона. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук.. Москва, МГУ, 2004, - 51 с.
- [2] Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. Москва, Изд-во МГУ, 1998, - 480 с.
- [3] Ткаченко С.Н., Лунин В.В., Вобликова В.А., Егорова Г.В., Сабитова Л.В., Буренкова Л.Н., Ткаченко И.С., Голосман Е.З. Гопталюмовые катализаторы окисления летучих органических соединений без озона и с его добавками. // В сб.: Материалы Первой Всероссийской конференции «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии », посвященной 250 летию МГУ им. М.В. Ломоносова, 7-9 июня 2005 года, Москва, МГУ, 2005, с.111 (Полный текст доклада представлен на CD- диске.)

РИСУНКИ К ДОКЛАДУ С.Н.ТКАЧЕНКО

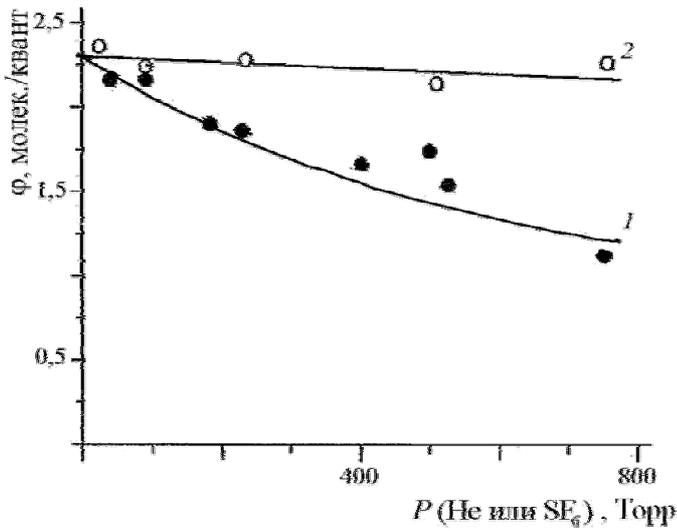


Рис1. Начальный квантовый выход по озону в смесях озона с шестифтористой серой (1) и гелием (2). Начальное давление озона P = 5 Торр, p = 38 мВт.

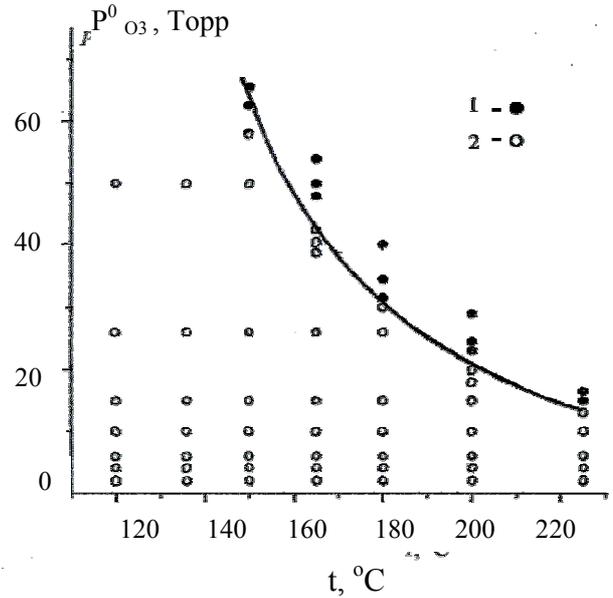


Рис.2. а) Кинетика термического разложения чистого озона и определение пределов его самовоспламенения: (1 – взрыв; 2 – нет взрыва)

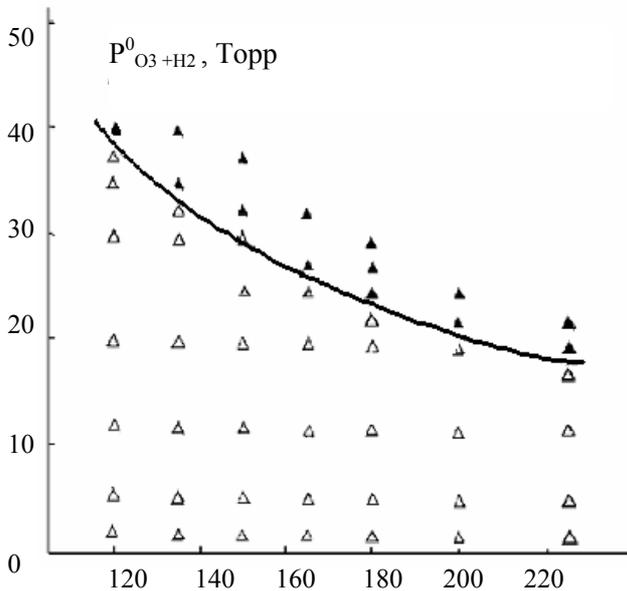


Рис.2.б) Кинетика термического разложения озона-водородной смеси состава 1 : 3 и определение пределов ее воспламенения (▲ - взрыв, Δ - нет взрыва)

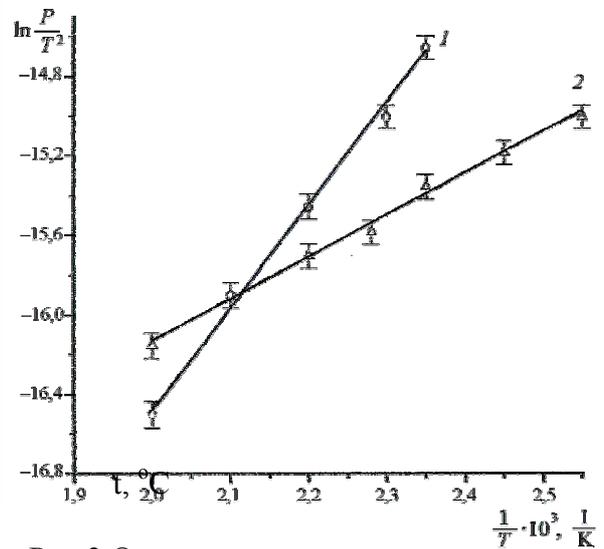


Рис.3. Определение энергии активации самопроизвольного взрывного распада чистого озона (1) и стехиометрической озона-водородной смеси (2) по уравнению теплового воспламенения Семенова:

$$E_1 = 87,0 \pm 8,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\ln \frac{P}{T^2} = \frac{E}{2R} \cdot \frac{1}{T} + A$$

$$E_2 = 38,1 \pm 4,2 \text{ кДж/моль}$$

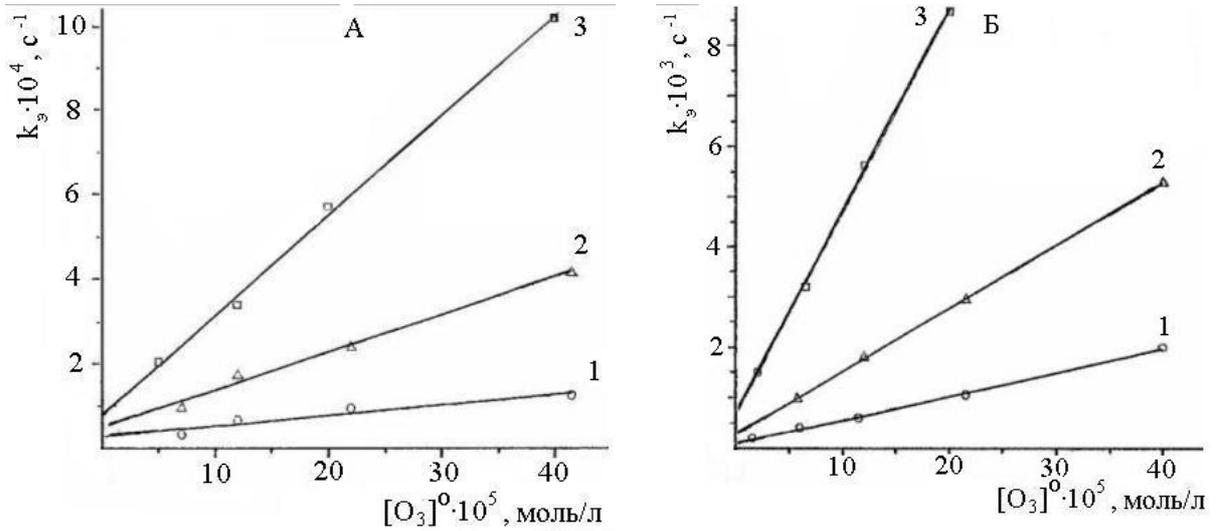


Рис. 4. Зависимость экспериментальной константы скорости термического разложения озона от начальной концентрации субстрата при температурах: А - 120 (1), 135 (2) и 150 (3) °С, Б - 165 (1), 180 (2) и 200 (3) °С.

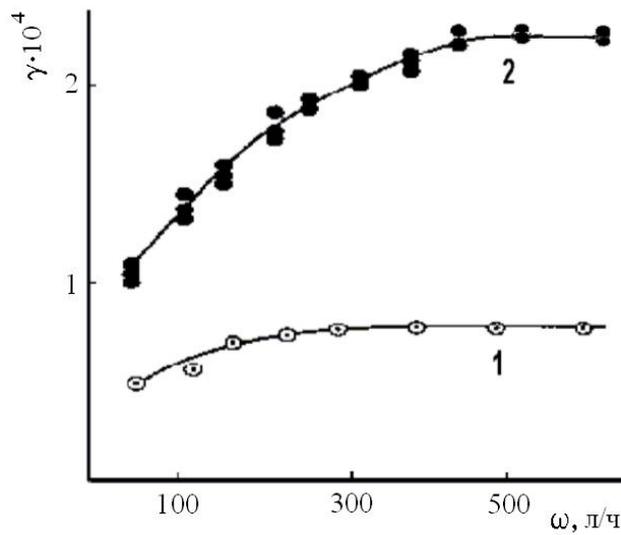


Рис.5. Зависимость активности катализатора от скорости потока газа при температуре: - 20 (1) и 20 (2) °С.

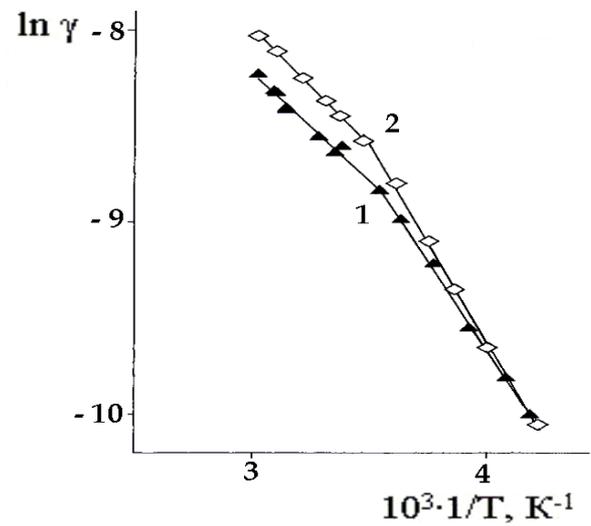


Рис.6. Зависимость активности катализатора от температуры при скорости потока газа: 220 (1) и 450 (2) л/ч.

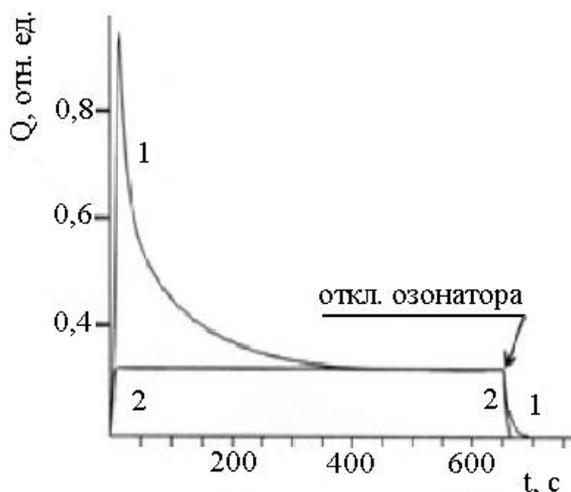


Рис. 7. Зависимость сигнала датчика от времени.

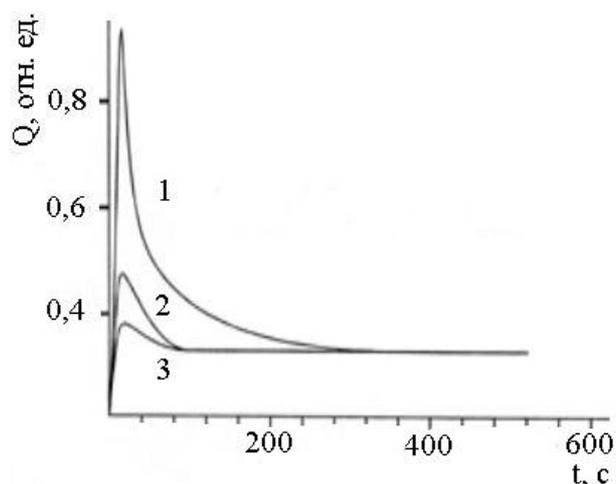


Рис. 8. Зависимость сигнала исходного датчика (1); обработанного озонем, через 120 мин (2) и 20 мин (3) от времени.

#### ПЕРЕЧЕНЬ ФИРМ И ПРЕДПРИЯТИЙ, ЭФФЕКТИВНО ЭКСПЛУАТИРУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРЫ ГОПТАЛЮМЫ МАРКИ ГТТ

Катализаторы гопталюмы (ГТТ) являются одними из лучших катализаторов деструкции озона, защищены авторским свидетельством СССР № 1768274 и патентом Российской Федерации № 2077946. На катализаторы ГТТ разработаны технические условия ТУ 113-03-00209510-107-2005

Опытно-промышленные партии разработанных катализаторов гопталюмов изготовлены в Новомосковском институте азотной промышленности и прошли успешные испытания на озонаторных установках фирмы «Медозон», ООО «Эктос Аква», фирмы «Экос» РНЦ «Курчатовский институт», Ракетно-космического завода ГКНПЦ им. М.В. Хруничева, НПО «Сфера» МАТИ им. К.Э. Циолковского, НПО «Антарес», завода «Сезон» (г. Москва), Троицкой технологической лаборатории (г. Троицк МО), ЗАО «ОПТЭК», ЗАО «МЭЛП» (г. Санкт-Петербург), ФГУП «Турбонасос» (г. Воронеж), фирмы «Надежда-ВЛ» (г. Томск), ИНХА Университета (Республика Корея). Катализатор внедрен в промышленную эксплуатацию на станциях водоподготовки Лебединского ГОК (г. Старый Оскол), 8 предприятий Томской области, Днепровской водопроводной станции (г. Киев) и заводе компании «OK Rubber» (Таиланд) по переработке изношенных шин по озонной технологии.