

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ**

**имени М.В.Ломоносова**



**«ОЗОН И ДРУГИЕ  
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ.  
НАУКА И ТЕХНОЛОГИИ»**

*Материалы 32-го Всероссийского семинара*

*Москва, химический факультет МГУ, 20 июня 2012 г.*

Издательство

«Макспресс»

2012

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ**

**имени М.В.Ломоносова**

**«ОЗОН И ДРУГИЕ  
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ.  
НАУКА И ТЕХНОЛОГИИ»**

*Материалы 32-го Всероссийского семинара*

*Москва, химический факультет МГУ, 20 июня 2012 г.*

Издательство

«Макспресс»

2012

УДК 541.1

ББК 24.5

О 38

Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии. Материалы 32-го Всероссийского семинара (Москва, химический факультет МГУ, 20 июня 2012) / Под редакцией В.В. Лунина, В.Г. Самойловича, С.Н. Ткаченко. – М.: Изд-во «Макспресс» -2012, – 200 с.

После двухлетнего перерыва в сборнике материалов 32-го Всероссийского научно-практического семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии» представлены научно – практические, технические и технологические вопросы, связанные с эффективностью синтеза и использования экологически чистого окислителя - дезинфектанта – озона, а также вопросы, относящиеся к опытно-промышленным внедрениям озонных технологий.

В сборнике докладов и сообщений семинара опубликованы работы по традиционным направлениям: новым генераторам озона, синтезу озона, разложению и измерению озона, использованию озона на станциях водоочистки питьевой воды, в сельском хозяйстве и медицине.

Представлен доклад по сравнительно новому, весьма перспективному направлению – применению озонных технологий в утилизации отходов на атомных станциях. Группа петербургских исследователей сообщает о новом методе модифицировании поверхности  $TiO_2$  наноразмерных частиц оксидбензойными кислотами и окисления этих структур озоном.

Фундаментальные проблемы химии озона отражены в работе ученых МГУ имени М.В.Ломоносова по проблемам: комплексного использования озона и углеродных адсорбентов для очистки воды, окисления озоном молекулярного брома и бромата, фотохимического окисления хлорид-ионов озоном в водном растворе, очистки воды от загрязнения три- и тетра- хлорэтиленами, разложения озона на новых катализаторах.

Раздел получения озона представлен сообщениями о: новых барьерах электродов для синтеза озона, совершенствовании технологии синтеза озона, безбарьерном озонаторном комплексе.

Представлен обзор докладов Мирового конгресса по озону и ультрафиолету -2011, который проходил в мае 2011 года в г. Париж (Франция), и дается информация о предстоящих симпозиумах, конференциях и семинарах, планируемых Международной озонной ассоциацией в 2013-2015 гг.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Вступительное слово председателя оргкомитета, руководителя семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии», декана Химического факультета МГУ, академика РАН, профессора Лунина В.В
2. О работе и деятельности семинара по озону и общественной организации Озонное общество - ассоциация «Озон и другие экологически чистые окислители»  
Ткаченко С.Н., Лунин В.В., Вобликова В.А. 7
3. 20-ый всемирный конгресс по озону и 6-ой всемирный конгресс по уль трафиолету. 22  
Париж, Франция. Май.2011г. Краткий обзор научных докладов  
(Париж, Франция, 2011 г.)  
Самойлович В.Г.
4. Об условиях эффективного получения высоких концентраций озона в озонаторах с барьерным разрядом  
Е.А.Гордееня, Н.И.Пуресев., Ю.В.Тарасов, Ю.А.Назаров
5. Генератор озона нового поколения  
Сторчай Е.И., Смородин А.И., Лантушенко Л.С., Пашин М.М., Лантушенко Ю.Н. 1,  
Скольцова М.К., Голубева И. В.
6. Совершенствование технологии синтеза озона  
Чепурнов А.В., Паолини Б.
7. Проектирование и эксплуатация станции водоподготовки ОАО «Вимм-Билль-Данн» для очистки озонированием подземных вод от соединений железа  
Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н., Свердликов А.А., Лунин В.В., Пузенков Е.М.
8. Опыт эксплуатации отечественного озонаторного оборудования большой производительности на западной станции водоподготовки  
Шмелёв А. Я., Пузенков М. И.
9. Новое поколение генераторов озона WEDECO EVO  
Кузьминкин А.Л., Попов А.В.
10. Высокопроизводительный безбарьерный озонаторный комплекс  
Пичугин Ю.П.
11. Физико-химическая очистка подземных вод от тетра-и три- хлорэтиленов озонсорбционной технологией.  
Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н., Свердликов А.А., Семин М.М., Лунин В.В.
12. Особые свойства модифицированной поверхности  $TiO_2$  наноразмерных частиц оксibenзойными кислотами  
Челибанов В.П., Маругин А.М., Домнин П.И., Кудрявцев, В.В., Исаев Л.Н.

13. Обратные задачи в реакциях озона. Новые решения в защите изделий из резины от действия атмосферного озона  
Подмастерьев В.В., Разумовский С.Д., Константинова М.Л., Земский Д.Н.

14. Обработка зерновых материалов озоном в стационарном слое  
Першин А.Ф., Богданов К.В., Смирнов А.А.

15. Разработка и организация промышленного производства медицинского синтезатора озона  
В.И.Пантелеев

16. Использование озона для окислительного разложения ЭТДА в процессах очистки жидких радиоактивных отходов  
Ю.О.Лагунова, А.Ф.Селиверстов, А.Г.Басиев, Б.Г.Ершов

17. Цементсодержащие катализаторы на основе Fe-содержащего сырья, получаемого при очистке природных вод озонированием.  
Егорова Г.В., Вобликова В.А., Сабитова Л.В., Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н., Лунин В.В.

18. Комплексное использование озона и углеродных адсорбентов для очистки воды от токсичных органических соединений  
Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Ткаченко С.Н., Лунин В.В.

19. Вентилятор-озонатор коронного разряда с прокачкой воздуха электрическим ветром  
Королёв А.Е., Васильев В. В., Верещагин Н. М., Шемарин К. В.

20. Образование молекулярного брома и бромата при взаимодействии озона с кристаллическим бромидом калия  
Леванов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.

21. Фотохимическое окисление хлорид-ионов озоном в водном растворе  
Леванов А.В., Исайкина О.Я., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.

22. Минимальные энергозатраты в реальных озонаторах с объемным и поверхностным барьерным разрядом  
Кокуркин М.П., Лысов Н.Ю., Пашин М.М.

23. Особенности работы озонаторной камеры с высокоомными электродами  
Пичугин Ю.П., Матюнин А.Н.

24. Приложения

1. Приглашение и программа 32 Всероссийского семинара по озону

2. Рекламно-информационные материалы

**Участникам 32-ого Всероссийского семинара  
«Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии»**

**Дорогие коллеги!**

В июне 2010 года на химическом факультете МГУ имени М.В.Ломоносова успешно прошел 31-ый семинар по озону, посвященный юбилейным датам открытия и начала получения озона.

В мае 2011 года во Франции в Париже состоялся Мировой конгресс по озону и ультрафиолету. В работе конгресса приняла участие делегация нашего Озонного общества - ассоциации «Озон и другие экологически чистые окислители», которая информировала международное сообщество о современных достижениях и деятельности российских ученых в области озонных технологий.

Основная часть программы работы настоящего семинара посвящена отечественным достижениям в области применения и получения озона. Традиционно представлены доклады по эффективному получению озона, использованию озона в подготовке питьевой воды. Перспективным является применение озонных технологий в сельском хозяйстве и медицине.

Фундаментальные проблемы химии озона отражены в работах по проблемам: комплексного использования озона и углеродных адсорбентов для очистки воды, окисления озоном молекулярного брома и бромата, фотохимическом окислении хлорид-ионов озоном в водном растворе, разложения озона.

Обсуждение этих важных проблем на нашем семинаре, безусловно, будет способствовать дальнейшему прогрессу в области теории и практики современных озонных технологий, а также в зеленой химии.

Желаю участникам семинара плодотворных и интересных дискуссий, творческих успехов и удачи во всех сферах деятельности.

Хочу отметить, что в 2013 году в МГУ имени М.В.Ломоносова будет проходить 45-ая Международная химическая олимпиада школьников. Ученики из 75 стран мира соберутся в стенах химического факультета МГУ. Церемония открытия состоится 15-24 июля 2013 года. Приглашаю Вас поддержать олимпиаду.

Научный руководитель семинара, декан  
химического факультета МГУ им. М.В Ломоносова,  
академик РАН, профессор

В.В.Лунин

# **О РАБОТЕ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СЕМИНАРА ПО ОЗОНУ И ОБЩЕСТВЕННОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ОЗОННОЕ ОБЩЕСТВО - АССОЦИАЦИЯ «ОЗОН И ДРУГИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ»**

Ткаченко С.Н., Лунин В.В., Вобликова В.А.

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова

*В докладе освещены вопросы функционирования постоянно действующего научно - прикладного Всероссийского семинара по озону, традиционно проводимого на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.*

Основные направления деятельности и положения устава общественной организации специалистов в области озона и других экологически чистых окислителей: Озонное общество - ассоциация «Озон и другие экологически чистые окислители», представлены в сборнике [1].

Председателем Совета (Президентом ассоциации) является академик РАН, профессор, д.х.н. Лунин Валерий Васильевич.

Совет выполняет организационную работу Озонной ассоциации, основная задача которой направлена на объединение специалистов различного профиля для содействия развитию науки и образования в области химии и физики озона [2-5, 12-17] и других экологически чистых окислителей и их практическому применению в современных прогрессивных технологиях.

Первоочередными и наиболее важными целями и задачами определены:

- активизация и поддержка российских и международных контактов и сотрудничества ученых, специалистов и организаций по синтезу и эффективному использованию озона и других экологически чистых окислителей;
- проведение научных семинаров, конференций и совещаний по проблемам озона и других экологически чистых окислителей;

- организация выставок достижений и передового исследовательского и промышленного оборудования в этой области;
- обмен научными идеями и техническими решениями;
- издательская деятельность с целью информационного обеспечения членов Общества.

В рамках деятельности ассоциации «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии» на Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова один раз или дважды в год (в начале июня и в конце декабря) проводится традиционный Всероссийский научно- практический семинар по озону. Семинар постоянно действующий.

Доклады, представленные на семинарах издаются [1,6-10] согласно правилам публикации научных статей, с последующей рассылкой по научным библиотекам [11] и адресам возможных потребителей озона.

Информация о функционировании семинара и общественной организации «Озонное общество» - ассоциация «Озон и другие экологически чистые окислители» представлена в Internet на сайте

<http://www.rus-ozone-assoc.ru/seminar.htm>, [www.timis.ru](http://www.timis.ru)

Общая фотография, фотография членов Совета или их представителей, а также список зарегистрировавшихся участников 31-го Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии» также представлены ниже в настоящем докладе.



## Список участников

31-го Всероссийского семинара семинара "Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии." ( 2-3 июня 2010г.)

ФИО	ОРГАНИЗАЦИЯ
1. Алексеева О.В. (г.Москва)	Ин-т биохим. Физики
2. Беляев А.В. (г. Н.Новгород)	Ин-т химии высокочистых веществ
3. Басиев А.А. ( г.Троицк)	ООО «Лаборатория озоновых технологий»
4. Басиев А.Г.(г. Троицк)	ООО «Лаборатория озоновых технологий»
5. Базлов Н.В. ( г. Пересвет, Моск. Обл.)	НИИ ХИМмаш
6. Бенько Е.М. (г.Москва)	МГУ
7. Богдан М.В. (г. Минск. Беларусь)	НПООО "Инитор"
8. Богдан М.М. (г. Минск. Беларусь)	НПООО "Инитор"
9. Будович В.Л. (г. Москва)	Хромдет-ЭКОЛОГИЯ (бюро Анал.приб.строен.)
10. Бойко М.В.(г.Харьков)	<i>НИПКИ «Молния» НТУ «ХПИ», Харьков, Украина</i>
11. Власов В.Н. (г. Нижний Новгород)	ВГАВТ
12. Вобликова В.А. (г. Москва)	МГУ
13. Воробьева В.А.(г. Москва)	МГУ
14. Гайдамака С.Н. (г.Москва)	МГУ (студент)
15. Галкина О.А. (г. Москва)	Издательский дом «Калвис», Ж. «Катализ в промышленности»
16. Ганичев В.В. (г.Харьков,Украина)	Ин-т озонотерапии и мед.оборудования
17. Ганичева Т.В. (г.Харьков,Украина)	Ин-т озонотерапии и мед.оборудования
18. Гибалов В.И. (г. Москва)	МГУ
19. Гордееня Е.А. (г.Истра,Моск.обл)	ВНИЦ ВЭИ им.В.И.Ленина
20. Горленко Л.Е. ( г.Москва)	МГУ
21. Гриневич Т.В. ( г. Москва)	ИХФ РАН
22. Грибович В.Ч. ( г. Минск)	НП ООО «ИНИТОР»
23. Гусаков М.С. ( г. Москва)	НИТУ «МИСиС»
24. Данилин В.В. (г. Москва )	ГУП "ВЭИ"
25. Данилов Н.Ф. (г. Пермь)	ФГУП МНИИ ЭКО ТЕК
26. Евельсон Е.А.(С.-Петербург)	ГУП "Водоканал"
27. Егорова Г.В. (г. Москва)	МГУ
28. Егоров К.С. (г.Москва)	ЗАО «Московские озонаторы»
29. Ершов Б.Г. ( Г.Москва)	Ин-т Физ .химии и электрохимии им. Фрумкина
30. Емельянова Г.И. (г. Москва)	МГУ
31. Зайцев В.Я.(г. Москва)	Фирма "Медозон"
32. Кокуркин М.П. (г.Москва)	ФГУП ВЭИ
33. Корса –Вавилова Е.В. ( г. Москва)	ЗАО «Московские озонаторы»
34. Костюк Л.И.(г.Пересвет)	ФКП «НИЦ РКП»
35. Кузьминкин А.Л. ( г. Москва)	ООО «Ведеко Центр»
36. Курочкина Т.В. (г.Москва)	ООО «Водные технол. «Атомэнергопром»
37. Леонтьева Т.С. ( Москва)	ООО «Водные технол. «Атомэнергопром»
38. Лунин В.В. (г. Москва)	МГУ
39. Лысов Н.Ю.( г.Москва)	ФГУП ВЭИ
40. Лепехин М.м. ( г. Истра)	Истра «Озон»
41. Мамлеева Н.А. (г. Москва)	МГУ

- |  |   |
|--|---|
| 42. Медведев Д.Д.( г.Москва)             | НПО Позитрон-Квинта                         |
| 43. Митрофанова А.Н.( г. Москва)         | МГУ   |
| 44. Морозов П.А. (г.Москва)              | Ин-т физ. химии и электрохимии им. Фрумкина |
| 45. Мотова О.Н. (г. Москва)              | НТЦ «АЛВИТО-М»                              |
| 46. Набоков Ф.А. (г. Москва)             | ЗАО «Московские озонаторы»                  |
| 47. Островский П.В. (г. Москва)          | ООО «Водные технол. «Атомэнергопром»        |
| 48. Пантелеев В.И. (г. Киров)            | Вятский политехнич.гос.ун-т.                |
| 49. Панич Н.М. (г. Москва)               | Ин-т физ. химии и электрохимии им. Фрумкина |
| 50. Пашин М.М. (г. Москва)               | ГУП ВЭИ                                     |
| 51. Пашкин С.В. (г.Москва)               | НП «Инновация»                              |
| 52. Першин А.Ф. (г.Москва)               | НПП АНТАРЕС                                 |
| 53. Петров В.Ю. ( г. Санкт-Петербург)    | ООО «Электроэкология»                       |
| 54. Петрова И.Г. (г. Санкт-Петербург)    | ООО «Электроэкология»                       |
| 55. Пискарев И.М. (г.Москва)             | НИИ ЯФ МГУ                                  |
| 56. Пичугин Ю.П.(г.Чебоксары)            | Чувашский гос. Ун-т                         |
| 57. Подмастерьев В.В.(г. Москва)         | Ин-т биохим.физики РАН                      |
| 58. Полотнюк Е.Б. (г.Москва)             | ООО БАП Хромдет-ЭКОЛОГИЯ                    |
| 59. Попова Л.А. (г.Москва)               | РГАУ-МСХА им. К.А.Тимирязева                |
| 60. Понизовский А.З. (г.Москва)          | ГУП ОКБ "Горизонт"                          |
| 61. Померанцев М.А. (г.Гусь Хрустальный) | ООО «ТехноКварц»                            |
| 62. Поликарпов А.И. (г. Воронеж)         | «Турбонасос» КБХА                           |
| 63. Пряхин А.Н. (г. Москва)              | МГУ   |
| 64. Пуресев Н.И.(г.Истра)                | ВНИЦ ВЭИ                                    |
| 65. Родэ С.В. (.г.Москва)                | Гос. Университет дизайна и технологии       |
| 66. Рябцев Д.А. (г. Москва)              | НИТУ МИСИС                                  |
| 67. Сабитова Л.В. (г. Москва)            | МГУ   |
| 68. Самойлович В.Г.(г. Москва)           | МГУ   |
| 69. Селиверстов А.Ф. (г.Москва)          | ИФХЭ РАН                                    |
| 70. Серков И.Ю. (г. Москва)              | ОАО «ВИММ БИЛЬ ДАН»                         |
| 71. Смородин А.И. (г. Балашиха)          | АО "Криогенмаш"                             |
| 72. Соколова М.В.(г.Москва)              | МЭИ   |
| 73. Сидоренко О.Д. (г.Москва)            | МСХА им. К.А. Тимирязева                    |
| 74. Сидорин Г.И. ( г.Санкт-Петербург)    | ФГЦН СЗНЦ гигиены и обществ. Здоровья       |
|  | Роспотребнадзора                            |
| 75. Сторчай Е.И. (г. Балашиха)           | ОАО «Криогенмаш»                            |
| 76. Таганов Н.Г. (г. Москва)             | ИХФ РАН                                     |
| 77. Ткаченко С.Н. (г.Москва)             | МГУ   |
| 78. Ткаченко И.С. (г. Москва)            | МГУ   |
| 79. Ткаченко И.С. (г. Москва)            | МГУ   |
| 80. Тимофеев В.В. (г.Москва)             | МГУ   |
| 81. Филимонова Е.А. (г.Москва)           | Ин-т высоких температур РАН                 |
| 82. Худошин А.Г. (г. Москва)             | МГУ   |
| 83. Челибанов В.П. (г.Москва)            | ЗАО «ОПТЭК»                                 |
| 84. Шемякин Ю.В.(г.Москва)               | МГУП- Мосводоканал                          |
| 85. Шуяков ( г. Москва)                  | ОАО «Криогенмаш»                            |
| 86. Ягодовская Т.В. (г.Москва)           | МГУ   |









Сторчай Е.И.<sup>1</sup>, Смородин А.И.<sup>1</sup>, Лантушенко Л.С.<sup>1</sup>, Пашин  
Лантушенко Ю.Н.<sup>1</sup>, Скольцова М.К.<sup>1</sup>, Голубева И. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Криогенмаш» <sup>2</sup>ФГУП ВЭИ

32 -ой Всероссийский научно-практический семинар «ОЗОН И  
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ. НАУКА И ТЕХНОЛОГИИ»

МГУ, 20 июня 2012 г







## Литература

1. «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». Материалы 23-го Всероссийского семинара(Москва, химический факультет МГУ, 7 июня 2002 г.)/ Под ред. В.В. Лунина, В.Г. Самойловича, С.Н. Ткаченко. М., изд-во МГУ, -91 с.
2. Информационный справочник №1 «Озон. Наука. Технологии». Key word index for volumes 1-22, proceedings of the 15<sup>th</sup> international ozone congress (London, England, 2001) Москва, химический факультет МГУ, 2001 г., 106 с.
3. Информационный справочник №2 «Озон. Наука. Технологии». Москва, химический факультет МГУ, 2002 г., 37 с.
4. Информационный справочник №3 «Озон. Наука. Технологии». Москва, химический факультет МГУ, 2003 г., 26 с.
5. Информационный справочник №4 «Озон. Наука. Технологии». Москва, химический факультет МГУ, 2003 г., 20 с.
6. Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии. Материалы 22-го Всероссийского семинара (Москва, химический факультет МГУ, 21 декабря 2001 г.)/ Под ред. В.В. Лунина, В.Г. Самойловича,. -М.; Изд-во МГУ, - 69 с.
7. Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии. Материалы 24-го Всероссийского семинара (Москва, химический факультет МГУ, 19 декабря 2002 г.)/ Под ред. В.В. Лунина, В.Г. Самойловича, С.Н. Ткаченко. -М.; Изд-во «Университет и школа», -115 с.
8. Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии. Материалы 25-го Всероссийского семинара (Москва, химический факультет МГУ, 5 июня 2003 г.)/ Под ред. В.В. Лунина, В.Г. Самойловича, С.Н. Ткаченко. -М.; Изд-во «Университет и школа», --181 с.
9. Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии. Материалы 26-го Всероссийского семинара (Москва, химический факультет МГУ, 18 декабря 2003 г.)/ Под ред. В.В. Лунина, В.Г. Самойловича, С.Н. Ткаченко. -М.; Изд-во «Университет и школа», --138 с.
10. Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии. Материалы 27-го Всероссийского семинара (Москва, химический факультет МГУ, 4 июня 2004 г.)/ Под ред. В.В. Лунина, В.Г. Самойловича, С.Н. Ткаченко. -М.; Изд-во «Университет и школа», --213 с.
11. Список библиотек:

- Государственная библиотека им. В.И. Ленина, г. Москва
- Библиотека им. Щедрина, г. Санкт-Петербург
- Книжная палата
- ГПНТБ, г. Новосибирск
- Хабаровская краевая библиотека, г. Хабаровск (1 экземпляр)
- Академия наук, г. Санкт-Петербург (1 экземпляр)
- Парламентская библиотека
- Администрация президента
- Библиотека Московского Государственного Университета
- ГПНТБ, г. Москва
- Академия наук, г. Москва
- Историческая библиотека
- Общественно-политическая библиотека
- Политехническая библиотека

12. Ozone News, 2002, V.30, N4, pp. 13-14.

13. Ozone News, 2003, V.31, N1, p. 18.

14. Ozone News, 2003, V.31, N4, p. 13.

15. . Ozone News, 2004, V.32, N2, p.

16. Ozone News, 2004, V.32, N., p.

17. «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». Материалы Первой Всероссийской конференции (Москва, Химический факультет МГУ, 7-9 июня 2005 года). Редакционная коллегия: В.В.Лунин, В.Г.Самойлович, С.Н.Ткаченко, В.А.Вобликова, Г.В.Егорова. (Компьютерная верстка: А.В.Фионов, И.С.Ткаченко) – М.: Изд-во ЧеРо-2005, «Книжный дом Университет», 2005, -261 с.

**20<sup>th</sup> ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС ПО ОЗОНУ И 6<sup>th</sup> ВСЕМИРНЫЙ  
КОНГРЕСС ПО УЛЬТРАФИОЛЕТУ. Париж, Франция. Май.2011г.**

**КРАТКИЙ ОБЗОР НАУЧНЫХ ДОКЛАДОВ.**

Самойлович В.Г.

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва*

*Представлен обзор об очередном двадцатом Всемирный конгресс по озону, который состоялся в Париже в мае 2011 года.*

Очередной двадцатый Всемирный конгресс по озону состоялся в Париже в мае 2011 года. Он проходил совместно с шестым Всемирным конгрессом по ультрафиолету (IUVA). Одновременно с конгрессом имела место выставка соответствующего оборудования.

На конгрессе были представлены 250 докладов. Перечень соответствующих тематик дан в таблице 1.

Таблица 1

Секция 1	Передовые окислительные процессы АОР	Механизм АОР; O <sub>3</sub> ; O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; O <sub>3</sub> /катализатор и другие АОР
Секция 2	Озоновые реакторы	Гидродинамика, масс-перенос, моделирование, мультифазные реакции, системы с газовой диффузией
Секция 3	Промышленное применение	Обработка газа, контроль запаха, обработка осадков, сельское хозяйство, обеззараживание, модификация материалов
Секция 4	UV реакторы	Новая техника, аттестация и надежность
Секция 5	Озон в медицине	Медицинские приложения. Действие озона на организм. Терапия
Секция 6	Озон в сельском хозяйстве	Приложение в сельском хозяйстве. Обработка продукции пищевой промышленности
Секция 7	ЮА. Разбор технических новостей	Рынок, научные и технические труды, методы контроля
Секция 8	Сточные воды	Образование by-products и контроль. Случайные загрязнения – определение и обработка. Обработка стоков. Сравнение технологий.

Секция 9	Полномасштабные установки	Практика работы, документы и требования. Озон- UV. Синергетика. Сравнение технологий
Секция 10	Развивающиеся процессы и оптимизация	Мониторинг в процессе работы, оптимизация
Секция 11	Изучение механизма реакций и моделирование	Химические реакции, биохимические реакции, фотохимические реакции. Механизмы реакций. Математические модели
Секция 12	Приложение к природной воде	Образование by-products и контроль. Дезинфекция воды. Устранение загрязнений.
Секция 13	UV лампы	Источники UV излучения
Секция 14	UV для воды	UV для обработки воды в плавательных бассейнах. Обработка возвратной воды
Секция 15	Генерация озона	Генерация озона и стоимость озонных установок

Гистограмма распределения докладов по направлениям исследования изображена на

рис.1.

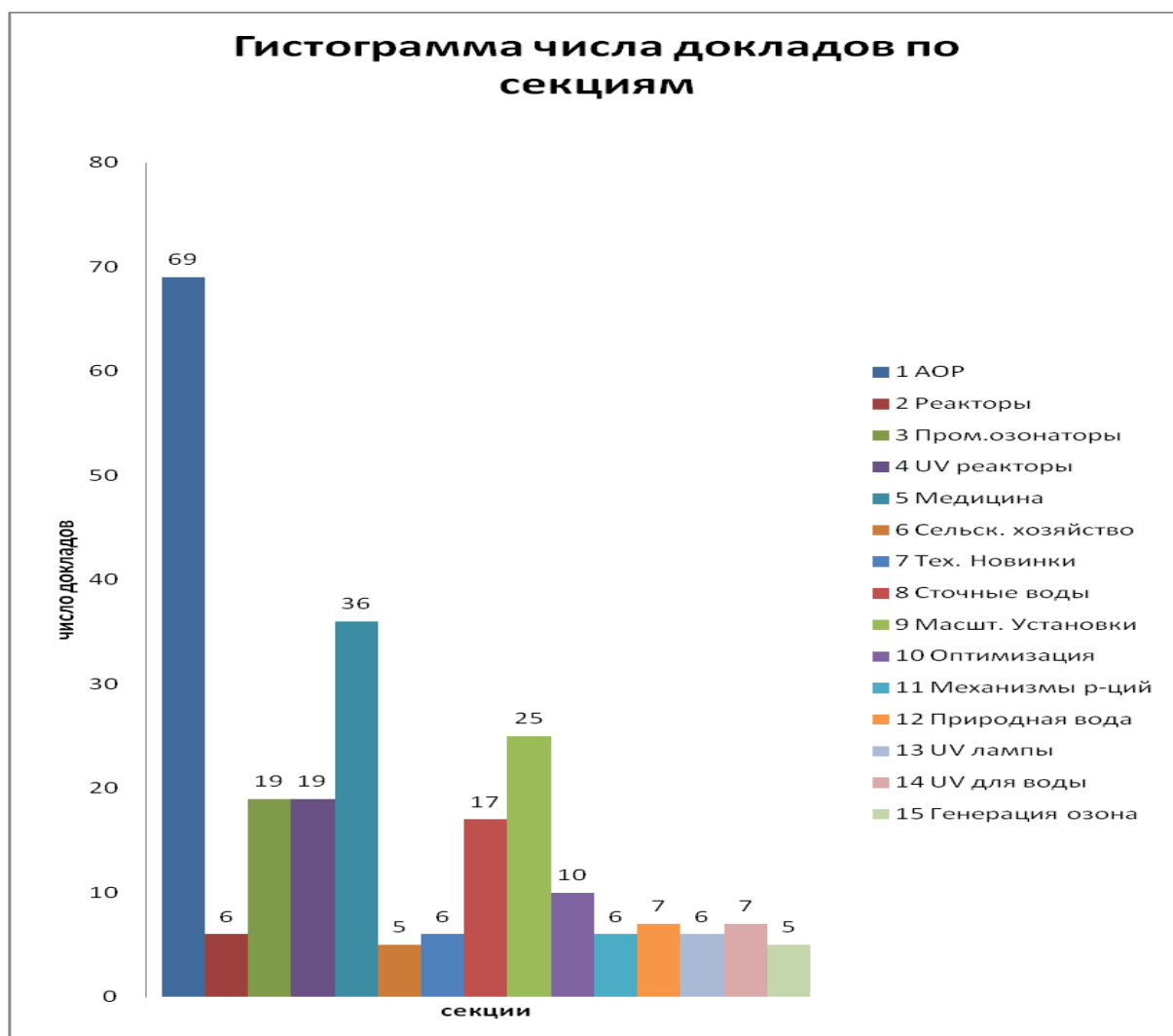


Рис.1. Гистограмма докладов по секциям

Как мы видим доминирующей тематикой на конгрессе являлась «Передовые окислительные процессы (АОР)» или «Передовые окислительные технологии (АОТ)». Однако сразу мне бы хотелось отметить сравнительно низкий уровень подачи информации. В ряде докладов не указываются размерности представленных на рисунках и в таблицах данных, не обозначены оси координат на графиках, в текстах отсутствует единообразие представления составов веществ и материалов (формулы чередуются с названиями, и те, и другие подчас не корректны). Наблюдается явное снижение уровня культуры представления полученных данных авторами и редактуры организаторами.

Следует начать обзор с рассмотрения материалов последней пятнадцатой секции, посвященной синтезу озона.

Раздел «Генерация озона» на симпозиуме, вероятно, самый скромный. Здесь всего 5 докладов, но кое-что интересное есть. Так в докладе американских исследователей [1], озаглавленном весьма претенциозно «Революционная озонная система «Вершина». Компактность, эффективность, надежность, интеллект», авторы очень кратко описывают новый генератор озона, мало что сообщая по существу. Цифры впечатляют. На приведенных фотографиях озонаторных блоков «Зенит» (рис. 2, 3) указана производительность 5,5 и 10 кг/час озона при следующих основных параметрах: электропотребление – 5 кВт·час/кг  $O_3$  при 10%; 3,25 кВт·час/кг  $O_3$  при 5%; диэлектрик - керамика; давление газа – 1-7 ата; частота питания – 25 кГц; пониженное потребление воды. Это, в принципе, вся информация. Интересная особенность системы – если потребителю нужно, скажем, мощность 10 кВт, то генератор выдает именно 10 кВт. Подчеркивается, что габариты аппарата «Зенит» на 25% ниже обычных при соответствующей производительности.



Рис. 2 Система «Зенит» (кислород):

~12 кг/час (10 % об. O<sub>3</sub>); 24 кг/час (5 % об. O<sub>3</sub>); частота 24 кгц;  
охлаждение-вода( ~1 кг/час на 2,4 кВт); диэлектрик – керамика; строго  
дозირуемая мощность; давление газа 0,6-6 ата; энергопотребление: 5,0  
квт·час/кг при 140 г/м<sup>3</sup>, 3,2 квт·час/кг при 70 г/м<sup>3</sup>.

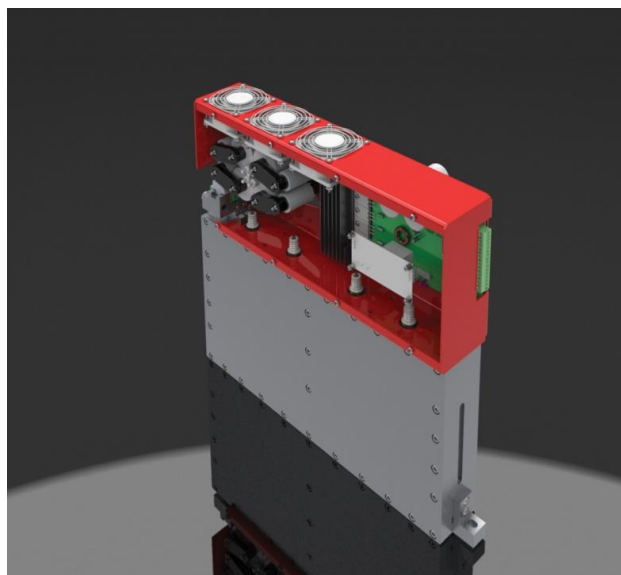


Рис. 3. Комплектующий блок системы «Зенит»:

ширина - 50 см, высота – 50 см, глубина – 10 см

Несколько лет тому назад фирма «Озония» сообщила о разработке и использовании так называемого «интеллектуального разрядного промежутка IGS» в аббревиатуре авторов [2]. Суть этой разработки представлена на рис. 4.

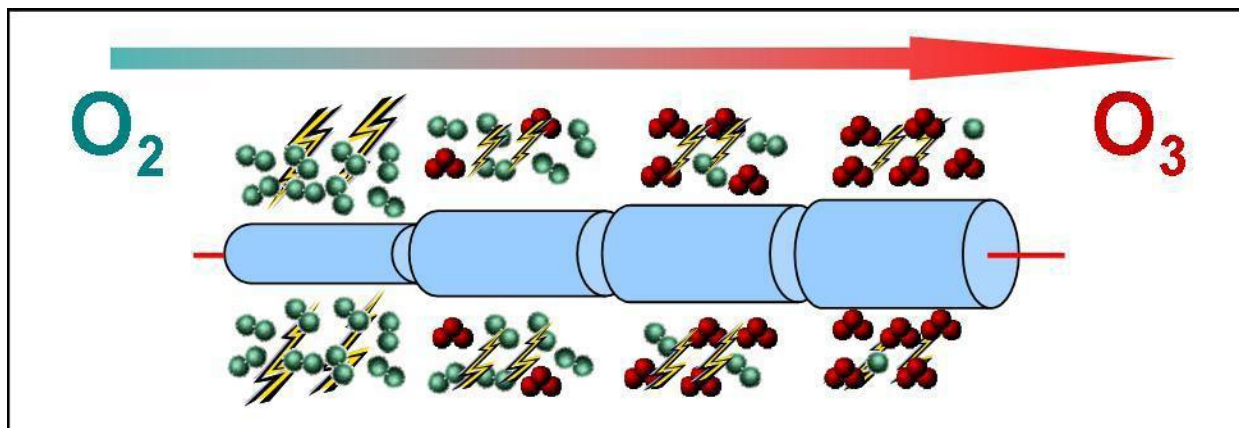


Рис. 4. Идея IGS

Уменьшение величины разрядного промежутка по ходу газа имеет ряд плюсов. Газ при возрастании концентрации озона лучше охлаждается, и разряд становится более равномерным. Весьма существенные преимущества этой конструкции хорошо видны на рис. 5

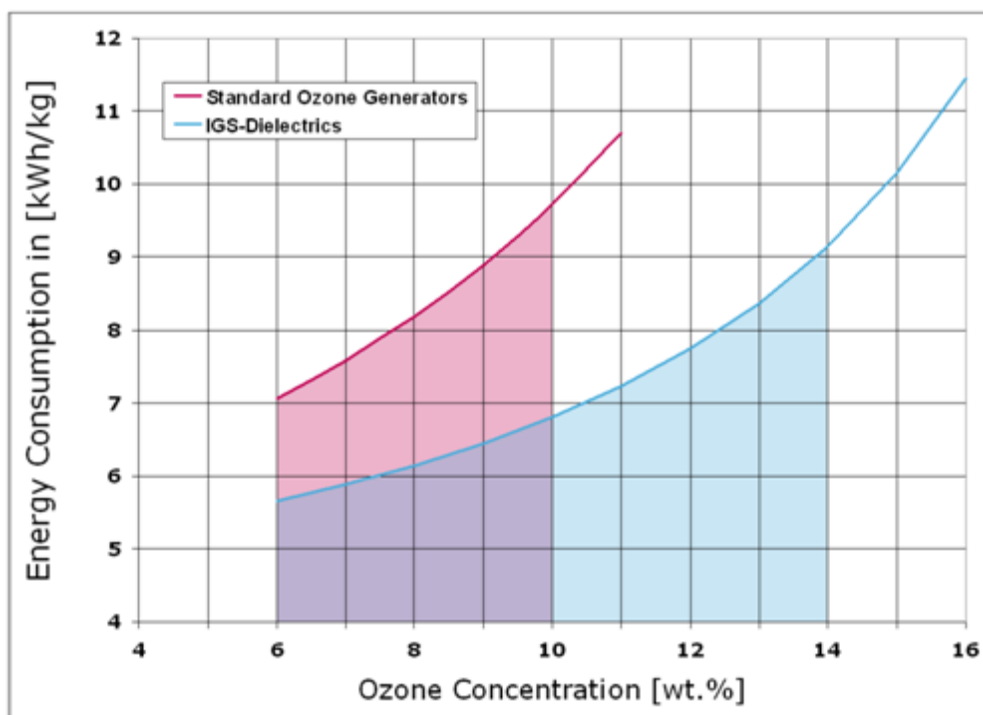


Рис. 5. Сравнение энергопотребления обычного (трубчатого) озонатора «Озония» и озонатора с электродом IGS

Кроме того, авторы проводят сравнение стоимостных показателей озонаторных установок, работающих на больших станциях очистки в разных странах, когда используется IGS технология и обычная технология. Преимущества IGS технологии составляет от 10 до 20 %.

Стоимость озона в зависимости от способа получения рассматривается в работе американских исследователей [3]. Показано, что системы использующие Vacuum Swing Adsorption выгоднее, чем Pressure Swing Adsorption.

Два доклада в этой секции посвящены фотосинтезу озона. В работе [4] озон синтезировался за счет эксимерного излучения ксенона ( $\lambda = 172$  нм). Ксенон возбуждался в барьерном разряде. Результаты по образованию озона в кислороде и в воздухе представлены на рис. 6а и 6б.

Как можно видеть, в кислороде концентрация озона достигает 35-40 г/м<sup>3</sup> при производительности 1-2 г/час. Это хорошие данные для фотохимии, но они много ниже цифр, полученных в работе [5], где



используется эксимерная ксеноновая лампа, близкая по конструкции тлеющему разряду. Там речь шла о концентрациях 150-190 г/м<sup>3</sup>.

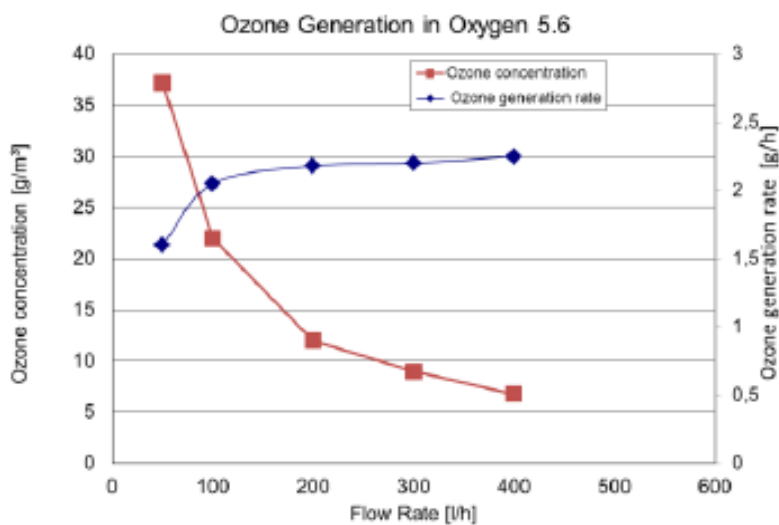


Рис. ба. Генерация озона с использованием кислорода

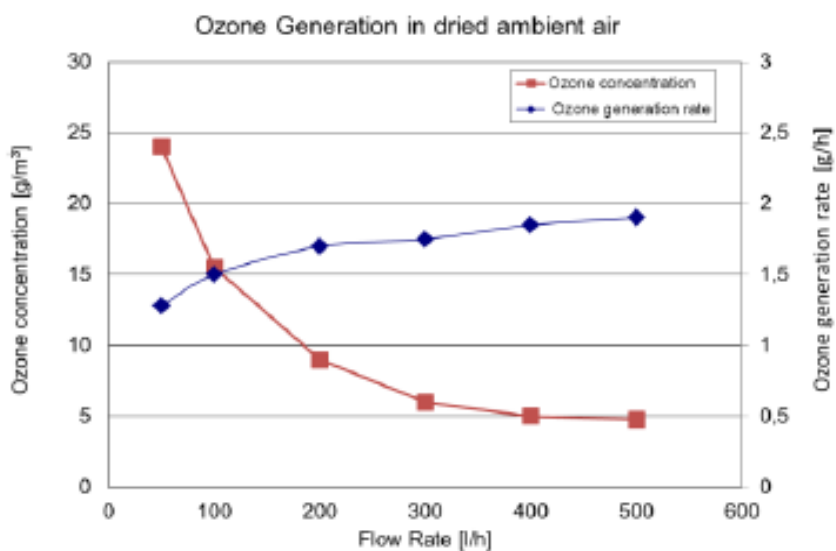


Рис. бб. Генерация озона с использованием воздуха

Отметим еще раз, что основные доклады Парижского Конгресса, несмотря на разброс тематик, посвящены в основном АОР в различных сочетаниях. В первую очередь здесь следует обратить внимание на очень большую (порядка сорока страниц) обзорную статью группы китайских авторов по каталитическому озонированию [6].

Эта статья, точнее этот обзор, охватывает период с 2000 по 2010 г.г. и рассматривает всю совокупность работ китайских ученых, инженеров и производителей, связанных с каталитическим озонированием. Обзор можно разделить на три части.

В первой кратко суммируются результаты научно-исследовательских работ по озонированию загрязнений на различных катализаторах, при этом рассматривается очень широкий круг последних:

- оксиды металлов, металлы и металлы, нанесенные на подложку, такие как  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnOOH}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co-Mn-Fe}_2\text{O}_3$ , титанат висмута,  $\text{Ge-RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и железо-силикатный полимер;
- углерод и нанесенные катализаторы, такие как АС, АС нитевидный, углеродные нанотрубки,  $\text{MnO}_x/\text{AC}$ ,  $\text{CuO}/\text{AC}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{AC}$ ,  $\text{RuO}_2/\text{AC}$ ,  $\text{GeO}_2/\text{AC}$ ,  $\text{NiO}/\text{AC}$ ,  $\text{Mn}/\text{углеродный ксерогель}$ ,  $\text{Pt}/\text{графит}$ ;
- минералы и нанесенные катализаторы, такие как керамические пирамидки, цеолиты,  $\text{CuO}/\text{цеолит}$ ,  $\text{ZnO}/\text{глинозем}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{атапульжит}$ .

Активность каждого катализатора испытывалась на озонировании таких загрязнителей, как пестициды, EDC's, фармацевтические препараты и красители. При этом каталитическое озонирование сравнивалось с просто озонированием.

Вторая часть обзора включала описание эффективности каталитического озонирования по обработке натуральной воды и сточной

воды при использовании пилотных установок и полномасштабных предприятий. Катализаторы в этих процессах снижают ТОС (общий органический углерод), ХПК по Mn и биodeградацию загрязнителей опять же в сравнении с действием одного озона. Активированный уголь сам по себе или нанесенный широко использовался при обработке промышленных сточных вод.

Третья часть обзора представляет результаты практического использования гетерогенного каталитического озонирования реальных сточных вод, сильно загрязненных, на полномасштабных станциях очистки. Устранение (уменьшение) значений ХПК, аммонийного азота, мутности, усиление биораспада и т.п. изучались в течение нескольких лет. Общий вывод из практических исследований: каталитическое озонирование эффективнее обычного озонирования на 15-20%.

#### Муниципальная вода - очистка

Этой актуальной теме посвящены несколько докладов. Lee Younto и др. [7] отмечают, что озон очень удобен как окислитель-дезинфектант, но при этом следует проводить специальную проверку на возможность образования броматов. Необходимо найти баланс между максимальной эффективностью очистки и минимальным образованием by-products. В докладе рассматривается 7 образцов сточных вод от различных предприятий. В качестве средства очистки использовался АОР ( $O_3$  и  $H_2O_2$ ) и просто  $O_3$ . Варьировались и исследовались несколько параметров (процент устранения загрязнений, эффективность дезинфекции, трансформация органического углерода и азота, образование ассимилированного углерода АОС и биodeградебельных соединений (BDOC), образование броматов. Найдено, что 90% загрязнителей устраняются при дозе  $O_3/DOC \sim 0,25$ . Относительно броматной проблемы установлено, что молярное отношение  $\Delta [BrO_3^-/Br^-] < 5\%$  при  $O_3/DOC < 0,5$ ; но возрастает более чем до 5-15% при  $O_3/DOC \approx 1$  и до 10-40% при

$O_3/DOC \sim 1,5$ . Как следствие, сточные воды, содержащие более 50  $\mu\text{г/л}$  бромидов. Образование броматов может превышать 10  $\mu\text{г/л}$ .

Другая технология очистки муниципальных сточных вод – это обработка их озоном в сочетании с ультрафиолетом ( $O_3 + \text{УФ}$ ). Этой теме посвящен доклад Orta L. Velosquez с коллегами [8]. Одной из задач этой работы было установить влияние озона на ультрафильтрационную мембрану. Для исследований использовались сточные воды реальных производств г. Мехико. Эти сточные воды содержали 46 % гидрофобных, 32% гидрофильных и 22% трансформируемых органических соединений.

На специальных мембранах производилось разделение спектра растворимых органических соединений DOC. Действие озона увеличивает долю гидрофильных соединений, и эта цифра не меняется при ультрафильтрации. При работе мембраны в течении 8 часов без промывки ее производительность снижается на 40% по сравнению с 85% без озонирования. Это интересные результаты.

Весьма распространенные загрязнители трихлорэтилен ТСЕ и тетрахлорэтилен РСЕ были предметом исследования швейцарских ученых [9]. Очистка велась с помощью АОР системы  $O_3/H_2O_2/GAC$  на станции водоочистки “Bafferez”, расположенной на севере Швейцарии. Вода, которую необходимо было очистить, сильно загрязнена ТСЕ и РСЕ. Производительность станции (работает с конца 90<sup>x</sup> годов) составляет 300  $\text{м}^3/\text{час}$ . Уровни загрязнений сильно варьируются. Уровни  $DOC \approx 0,5-5,0$   $\text{мг/л}$ , щелочность и жесткость 250-300° по  $\text{CaCO}_3$ , ТСЕ  $\sim 2-10$   $\mu\text{г/л}$ , РСЕ  $\sim 5-25$   $\mu\text{г/л}$ . При работе использовался АОР  $O_3/H_2O_2$ . Соответствующее уменьшение хлоруглеводородов 40% для РСЕ и 20% для ТСЕ. Добавляя к схеме угольный фильтр ( $O_3/H_2O_2/GAC$ ) можно достигнуть концентрации хлорорганики ниже 1  $\mu\text{г/л}$  (сумма ТСЕ и РСЕ). Строгое соблюдение этой технологии в течение 5 лет показало эффективную чистку от ТСЕ и РСЕ.

Чисто академическое исследование механизма каталитического окисления пестицидов атразина и линурана на металл-оксидных катализаторах изучалась в работе Rosal R. и др. [10]. В качестве катализаторов использовались  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также  $\text{MnO}_2$ , нанесенный на активированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и мезопористый кремний. Было установлено, что молекулярный озон реагирует с пестицидами в объеме, а основное разложение происходит за счет  $\text{OH}^*$ , который возникает при разложении озона на поверхности  $\text{MnO}_2$ . Показано, что генерация  $\text{OH}^*$  значительно выше на поверхности  $\text{MnO}_2/\text{SBA-15}$  по сравнению с генерацией без катализатора. Возможно, это происходит за счет хорошо развитой поверхности кремния и алюминия.

Продолжая тему каталитического озонирования, отметим интересные, но несколько неожиданные результаты, которые были получены в большой экспериментальной работе американских исследователей [11], где сравнивались скорости окисления парахлорбензойной кислоты р-СВА, вещества, которое, как известно, слабо реагирует с озоном и хорошо с  $\text{OH}^*$ -радикалом. Делалась попытка сравнить скорости окисления р-СВА при использовании озона, озонпероксид и озон- $\text{TiO}_2$  конфигурации.  $\text{TiO}_2$  в данных экспериментах представлял собой специально синтезированные пористые частицы наноразмерного масштаба. рН среды составляла 5-7,5. Использовались ультрачистая вода и реальная сточная муниципальная вода. Было установлено, что скорости ухода р-СВА приблизительно одни и те же для всех упоминаемых выше окислителей. Авторы отмечают лишь, что необходимы дальнейшие исследования.

Китайская статья (Ping Dong, X. Dong) [12], точнее абстракт статья (сама статья отсутствует) сообщает весьма кратко, что применение каталитического озонирования (что является катализатором – неизвестно)

вместо обычного озонирования уменьшает вероятность образования броматов на 60-70%.

Классической и вечной теме разрушения фенола под действием различных окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , UV,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3\text{-UV}$ ) был посвящен доклад мексиканских исследователей R. Cortina и др. [13]. Авторы справедливо отмечают, что фенольные загрязнители, вероятно, самые распространенные и образуются в большинстве нефтяных, химических и нефтяных производств. Они тяжело разлагаются на био-деструкторах, более того последние выходят из строя при концентрациях фенола 100 мг/л и выше. Работа носила чисто лабораторный характер, использовались модельные растворы фенолов в дистиллированной воде и применялся статический реактор. В работе использовались лампы с длиной волн 365, 305 и 254 нм. Концентрации перекиси и озона варьировались. В результате многочисленных экспериментов было найдено, что полная минерализация загрязнителя возможна при концентрации фенола  $\sim 1000$  мг/л только для  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3\text{-UV}$ -системы, хотя хорошая эффективность 93% достигалась и в системе  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$ . Оптимальным отношением  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{фенол}$  является  $\sim 30$ . На основе хроматографических исследований продуктов реакции были разработаны схема распада и формальные кинетические схемы.

Довольно редко встречающийся вид АОР-нетермическая плазма плюс фотокатализ описывается в докладе группы французских исследователей Alina Mascià с сотрудниками [14]. Речь идет о синергетике этих двух процессов при устранении дурно пахнущего вещества – изовалерангидрида (ИЗО) в газовой фазе. В специально сконструированном реакторе (тип барьерного разряда) можно было осуществлять реакцию разрушения ИЗО, в следующих сочетаниях:

- Один фотокатализ.  $\text{TiO}_2$  располагался вне зоны разряда. Лампа была включена. Разряд не горел.

- Одна плазма. Не использовался фотокатализ и УФ.
- Плазма и катализ  $TiO_2$ . Стекланные нити, покрытые  $TiO_2$ , располагались внутри работающего реактора.
- Плазма и облученный катализатор, аналогичный предыдущему, но лампа включена.
- Фотокатализ в присутствии озона.  $TiO_2$  помещен внутри реактора. Плазма отсутствует, УФ лампа включена, и озон добавляется в поток газа.

Основными продуктами реакции были (при всех видах воздействия) ацетон,  $CO_2$  и  $CO$ . На эти три продукта приходилось 95% углерода. Это хорошо видно из таблицы 2.

Таблица 2

Основные продукты реакции распада ИЗО при использовании различных видов воздействий

	Степень конверсии ИЗО	Продукты реакции			Остаточный озон (ppm)	Баланс по углероду
		$CO_2$	$CO$	ацетон		
УФ	33,2	70,4	2,2	27,4	0	99,3
Плазма без катализа $TiO_2$	39,2	37,4	9,0	53,6	42	92,5
Плазма с катализом $TiO_2$	44,2	40,8	6,3	52,9	32	94,8
Плазма + УФ	85,1	53,9	5,2	42,6	21	96,9

Применяя простые соотношения ( $1^{ый}$  порядок) для плазменной и фотохимической кинетик, авторы написали программу, включающую 25 реакций, для определения концентрации выходящих продуктов. В таблице 3 приведены данные по сопоставлению экспериментальных и расчетных результатов.

Таблица 3

## Сравнение экспериментальных и расчетных данных

	Энерговклады, дж/л	Плазма а %	Фотокатализ %	Плазма + фотокатали з %
Эксперимент	5,2	44,2	33,2	85,1
Расчет		43,9	33,3	89,8
Эксперимент	8,4	65,4	33,2	92,9
Расчет		68,9	33,3	89,3

Из этой таблицы эффект синергетизма по устранению ИЗО виден однозначно. По мнению авторов, столь очевидный эффект связан с тем, что возникающие в плазме высокоэнергетические частицы (электроны, ионы, атомы, возбужденные частицы O, N, OH\*, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO т.д.) активируют поверхность TiO<sub>2</sub> или непосредственно разрушают ИЗО. Возможно, что здесь определенную роль играет пористость носителя. Существенна, по мнению авторов, и роль озона, взаимодействующего с поверхностью. В работе приводится достаточно детальное описание такого механизма.

Имеет смысл остановиться на нескольких интересных работах в разделе «Индустриальные приложения». В работе канадских исследователей из Квебека предлагается использовать смесь озона и перекиси водорода для стерилизации медицинского оборудования [15]. Авторы подчеркивают, что сама перекись водорода хотя и может проникать в мелкие поры медицинского оборудования (речь идет об медицинских инструментах для исследования желудочного тракта), но является слабым дезинфектантом. Получить необходимое снижение ОМЧ (общее микробное число) в 10<sup>6</sup> раз не удастся. Озон мощный стерилизующий агент, но разрушается, проникая в узкие каналы в металле. В работе предложена и успешно испытана стерилизационная смесь



STERIZONE 125 L, включающая газовую смесь  $O_3/O_2$  с дозой 3-5 мг/л и  $H_2O_2$  в виде пара с концентрацией 50%. Разработан подробный цикл заполнения, откачки, промывки стерилизационной камеры. Время экспозиции 20-40 минут. Авторы считают, что когда перекись, проникая в узкие каналы медицинского оборудования, разлагается, и в этот момент поступающий озон приводит к возникновению большого числа свободных радикалов, которые собственно и стерилизуют поверхность. Схема образования таких радикалов представлена на рис. 7.

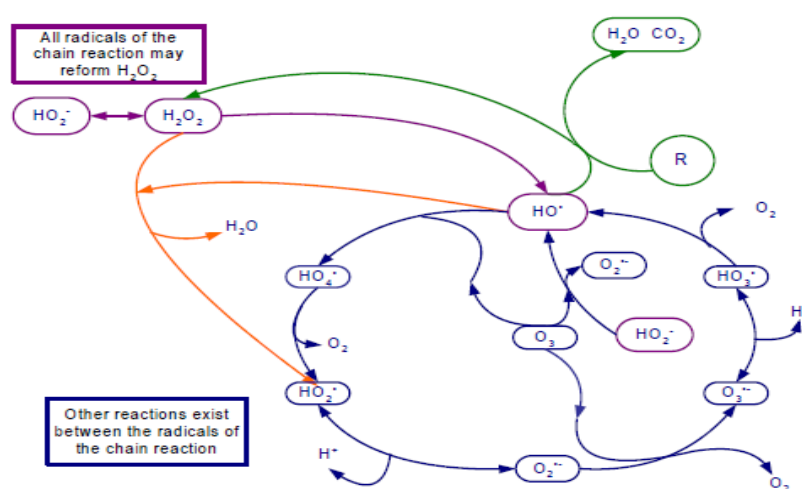


Рис. 7. Схема образования свободных радикалов, производящих стерилизацию поверхности

Гидрометаллургии с использованием озона посвящена работа Ф. Р. Carillo-Pedroze [16] по уменьшению содержания фосфора в железосодержащей руде. Авторы подчеркивают, что присутствующий в металле фосфор придает стали крайне нежелательные свойства, в первую очередь, хрупкость. Существует пирометаллургическая технология по устранению фосфора, но она достаточно дорогая и экологически вредная. В работе использовались различные среды (кислоты и щелочи) и различные дозы озона. Существенно, что одновременно с фосфором происходит устранение из руды железа, что конечно нежелательно. Поэтому исходная железная руда (состав Fe – 65%, P – 0,18%) измельчалась до частиц размером ~150 мкм. Процесс проводили в реакторе с

мешалкой в течение 30 минут. Результаты различных тестов представлены на рис. 8

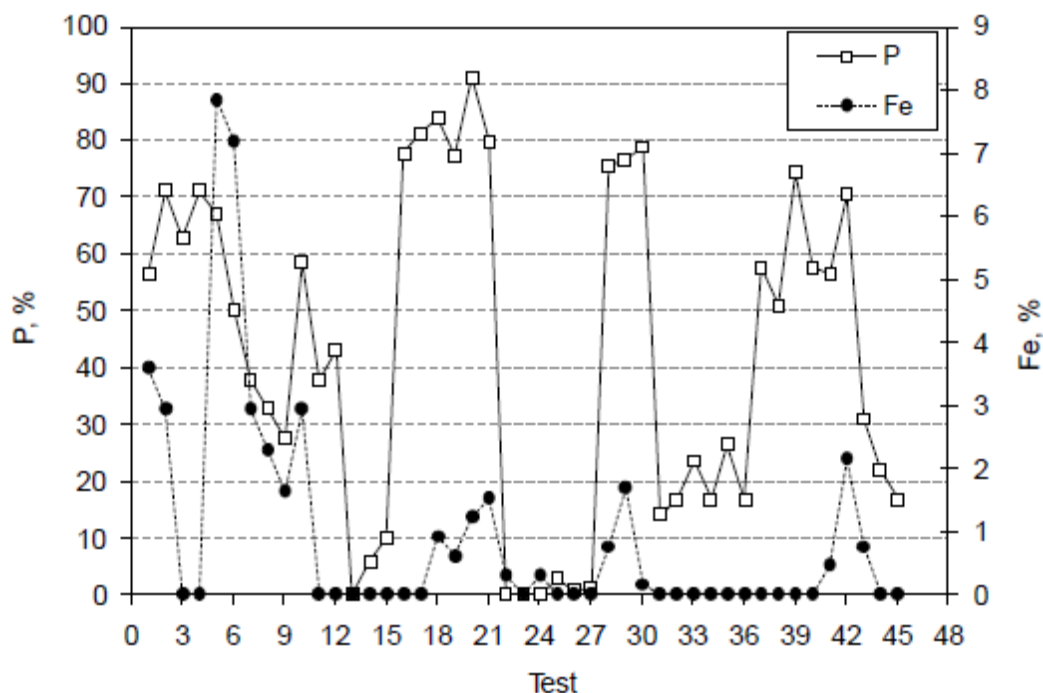


Рис.8. Результаты различных тестов

В итоге проведенной работы было установлено, что наиболее эффективной средой является раствор 0,75 М HCl + 1% O<sub>3</sub>. Скорость введения в жидкую фазу составляла 33 мг/мин. При этих условиях достигался 75% уход фосфора. Несколько худший результат можно достигнуть, используя 0,25М кислоту. Авторы считают, что технология вполне рентабельна и надеются на внедрение.

Практически эта же группа исследователей опубликовала очень краткий, но весьма интересный доклад по синтезу наночастиц различных металлов из цианистых растворов при озонировании [17]. Авторы сообщают, что при получении золота используются растворы цианидов, в которых кроме золота содержится большое количество других

растворенных металлов – меди, цинка, серебра и т.п. Авторы реализовали следующую процедуру: в первую очередь они устранили сам цианид действием озона. После этого, используя технологию sol-gel переходят к синтезу наночастиц. Для этого в раствор добавляют лимонную кислоту и этиленгликоль при одновременном озонировании. В растворе выпадает осадок, который затем сушится и прогревается при 400, 600 или 800°C. Время прогрева 10-15 минут. Обработанные образцы исследовали на рентгене. На рис. 9 представлены рентгенограммы при различных временах прогрева. Авторы весьма туманно сообщают о размере частиц, сообщалось лишь, что это наноразмер. Полученную таким образом массу предлагается использовать как катализатор.

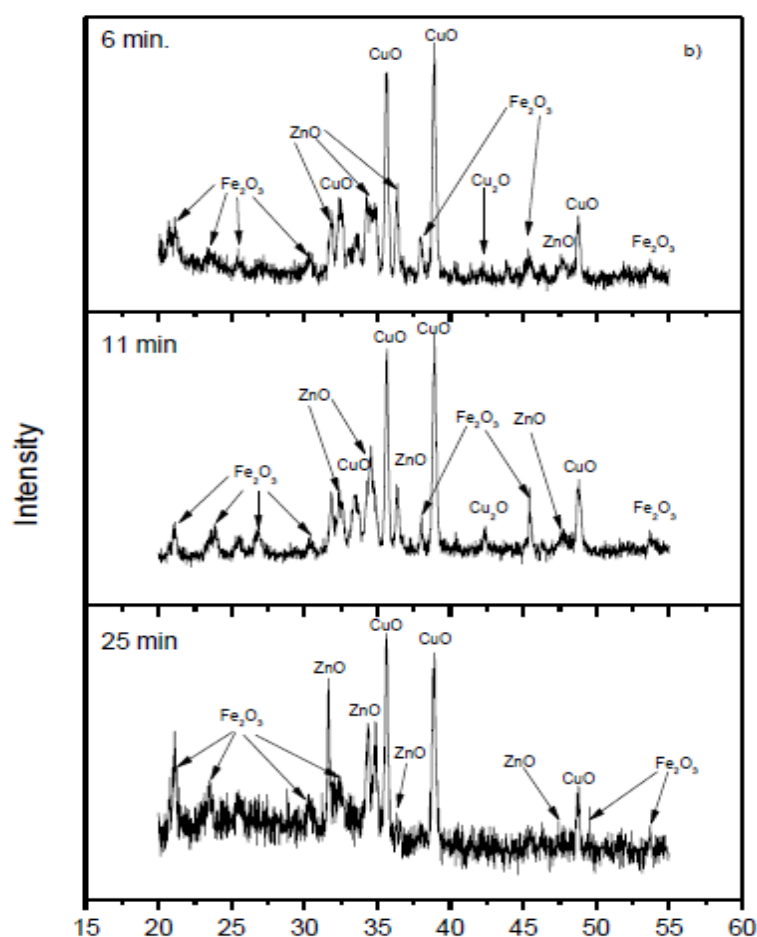


Рис. 9. Рентгенограммы образцов осадков при различных временах прогрева

Наконец, в заключении обзора надо кратко остановиться на разделе 2 «Индустриальные приложения». Здесь представлен целый ряд интересных докладов. Например, очень известная в мире фирма “Mazzetti”, которая специализируется на производстве труб Вентуры, инжекторов и т.п. оборудования, сообщает о разработке новой системы для смешения газа с водой, так называемой системы с многими эжекторами, когда в основную трубу, по которой движется вода, последовательно вводится несколько труб Вентуры. Такая система снижает энергозатраты на смешение в 6 раз по сравнению со стандартной смесительной системой с одной трубой Вентуры [18]. Общий вид такого смесителя представлен на рис. 10.

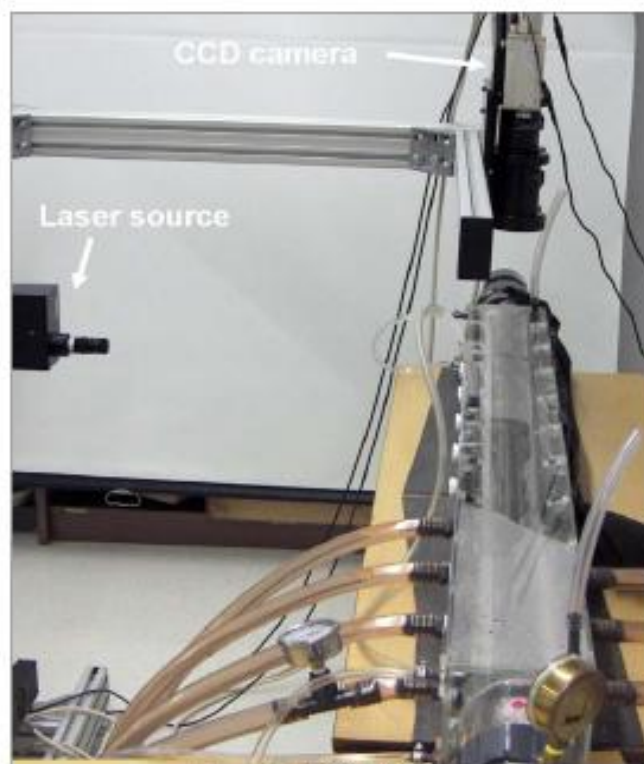


Рис. 10. Общий вид смесителя со многими соплами

Эстонские исследователи [19] сообщают о создании ими новом типе статического смесителя, так называемого смесителя с ситом – «ситочного смесителя», по всем показателям превосходящего смесители такого типа, существующие в настоящее время (рис. 11).



Рис. 11. Общий вид ситечного смесителя Р. Мунтера

Барботажный реактор (смеситель с пузырьками) является одним из самых распространенных типов смесителей газа с водой. Несмотря на почти вековую историю вопроса, прогресс в этом направлении продолжается до сих пор. Глубокий анализ проблемы, как с научной, так и с прикладной точки зрения, дается в большой обзорной статье Р. А. Liechti, известного голландского исследователя [20]. В докладе рассматриваются различные типы барботажных смесителей, гомогенных и гетерогенных, с объемной и поверхностной циркуляцией и т.д. Исследователям, занимающимся конструированием и эксплуатацией такого типа смесителей, крайне желательно ознакомиться с этой работой.

Наконец имеет смысл отметить интернациональный обзор ряда авторов [21] по такому общему вопросу, как распространенность озонаторных технологий в мире в настоящее время в в ближайшей перспективе. Это очень большой информационно насыщенный обзор, поэтому следует остановиться лишь на нескольких основных примерах, ограничивая область использования озона питьевой и сточной водой, по некоторым странам.

Франция – родоначальник использования озона в водоподготовке. В настоящее время в районе «Большого Парижа» расходуется на водоподготовку более 500 мг/час озона.

В таблице представлен список установок, поставленных на рынок EA<sub>3</sub>G (евро-азиатской группы) в период 1964-2004 г.г.

Таблица 4

Обзор рынка EA<sub>3</sub>G в период 1964-2004 г.г.

Области применения	Число контрактов	Мощность озонаторов
Питьевая вода	650	14,351
Промышленная сточная вода	71	1124
Муниципальная сточная вода	9	751
Индустрия	71	1697
Отбеливание целлюлозы	24	3040
Охлаждение градирен	57	86
Сельское хозяйство	6	6
Другие применения	4	160
Суммарно	894	21246

Какова тенденция этих контрактов во времени? На этот вопрос отвечает график на рис. 12. (США)

Авторы описывают основные крупные установки водоподготовки в Техасе и Калифорнии, подчеркивая, что практически все станции, созданные в 80-90<sup>x</sup> годах, были модернизированы (переведены на кислород) и производительность их по озону увеличилась многократно. Определенное представление о динамике озонового рынка дает график на рис. 13.

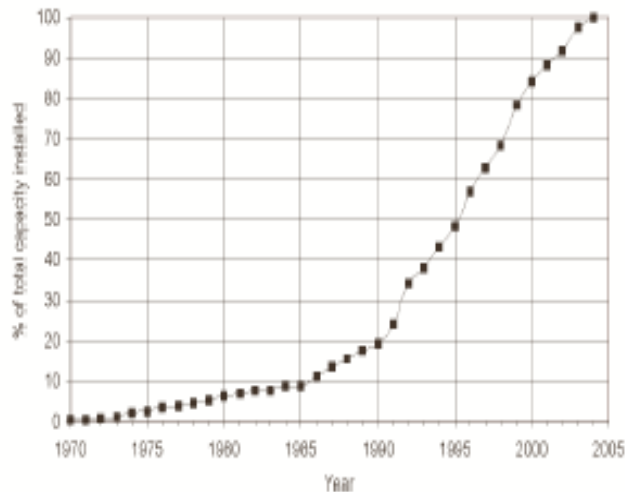


Рис. 12. Динамика поставки на рынок озонаторного оборудования в ЕА<sub>3</sub>G

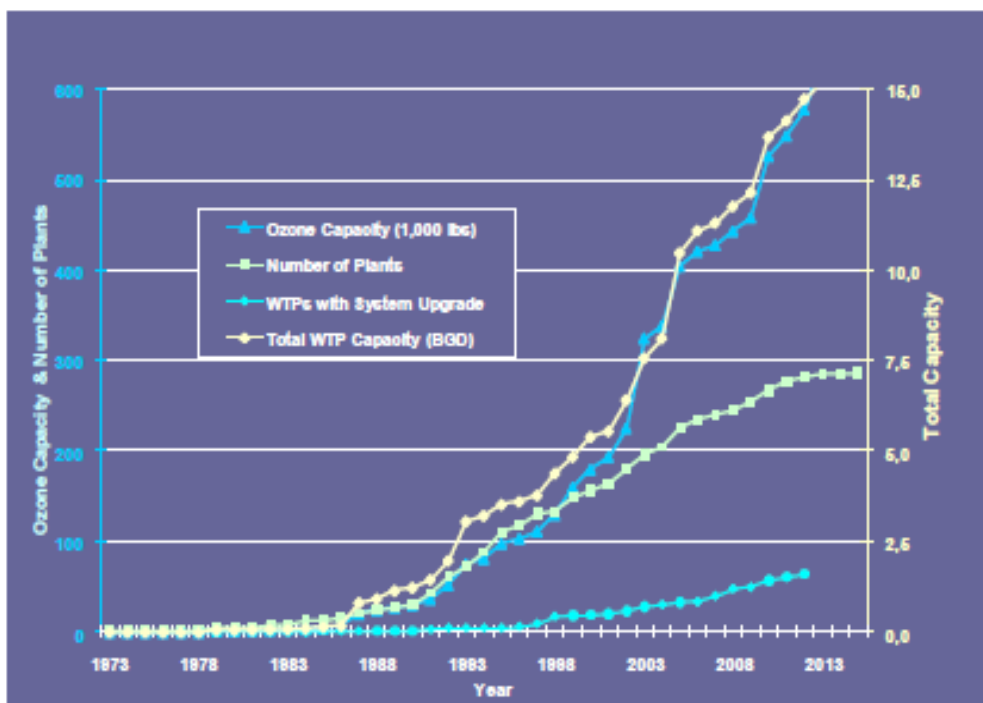


Рис. 13. Динамика поставки озонаторного оборудования на рынок в США

Очевидно, что озоновый рынок далек от насыщения, и перспективы здесь для производителей озонаторного оборудования неплохие.

Подводя некоторый итог 20<sup>ому</sup> озонному конгрессу, можно сказать, что ни в одной области, связанной с получением и применением озона и АОР технологий, не представлено работ, которые можно было бы считать «прорывными». Тем не менее материалы конгресса содержат много

полезной информации, подтверждающие ту мысль, что озон в различных вариациях был и остается одним из самых важных окислителей-дезинфектантов, имеющих в распоряжении науки и практики.

Следующие международные конгрессы по озону и ультрафиолету состоятся в Лас-Вегасе (США), в сентябре 2013 г. , и в Барселоне(Испания), в мае 2015 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Leffler C.E.B. et al. Sec. 15.1.
2. Krogh F. et al. Sec. 15.3.
3. Schneider D., Schmitz S. Sec. 15.5.
4. King R. et al. Sec. 15.2.
5. Salvermoser M., Muznick D.E. 18<sup>th</sup> Ozone World Congress.2007. Los-Angeles. Tue PH.7.2.
6. Zhtng-Qian Lui et al. Sec. 1. P. 1. 3.
7. Lee Younto et al. Sec. 1. P. 4. 2.
8. Ozta L de Velasquez et al. Sec. 8. P. 1.4.
9. Urfer D. et al. Sec. 9. P. 4. 2.
- 10.Rosal R. et al. Sec. 1. P. 3. 3.
- 11.Westerhoff P. K. et al. Sec. 1. P. 1. 1.
- 12.Ping Dong, X. Dong. Sec. 1. P. 3.
- 13.Ramires Cortine C. R. et al. Sec. 1. P. 6. 12.
- 14.Maciuca A. et al. Sec. 1. P. 1.6.
- 15.Robitaill S. et al. Sec. 3. P. 2.2.
- 16.Cerillo-Pedroze F. R. Sec. 3. P. 2.3.
- 17.Ma de Iesus Soria Aguilar. Sec. 3. P. 2.5.
- 18.Jakson I.R. Sec. 2.1.
- 19.Munter R. Sec. 2.2.
- 20.Liechti P. A. Sec. 2.3.
21. Berry L. Loeb. Sec. 7.1.



**ОБ УСЛОВИЯХ ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ  
ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОЗОНА  
В ОЗОНАТОРАХ С БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ**

Е.А.Гордееня, Н.И.Пуресев., Ю.В.Тарасов, Ю.А.Назаров

*ООО «Истра-Озон», г.Истра, Московская область*

*Приведены результаты исследований влияния межэлектродного зазора на энергетический выход озона в барьерном разряде. Показано, что при оптимальном зазоре достигаются минимальные потери озона вплоть до  $[O_3]=150-160$  г/м<sup>3</sup>. Описаны условия получения озона с концентрацией 150 г/м<sup>3</sup> при энергозатратах на уровне 5 Вт.час/г.*

Одна из мировых тенденций развития озонотехники заключается в стремлении увеличивать концентрацию вырабатываемого озона при использовании кислорода в качестве рабочего газа. Это позволяет уменьшить габариты и вес производимого озонаторного оборудования, расширить область его применения, снизить энергопотребление, уменьшить производительность и стоимость установок по приготовлению рабочего газа. Проблема заключается в том, что с увеличением концентрации озона возрастают его потери, обусловленные разложением в разряде, а требования к эффективности синтеза возрастают с увеличением производительности озонаторных установок.

Для оценки пределов повышения эффективности электросинтеза озона в барьерном разряде (БР) используются кинетические модели, учитывающие некоторое число наиболее важных процессов, формирующих баланс Оз. Примеры расчетов эффективности конверсии О<sub>2</sub> в О<sub>3</sub> приведены в [1-3]. Согласно [1-3] максимальный энергетический выход О<sub>3</sub> в разряде при минимальной концентрации О<sub>3</sub> составляет 210-230 г/кВт.час и с ростом концентрации снижается. Однако, в экспериментах [4-6] достигнут выход, превышающий 300 г/кВт.час (до 400 г/кВт.час в [6]). Упомянутые результаты получены при разряде в кислороде при  $[O_3] < 10$  г/м<sup>3</sup>. Вместе с тем согласно [7, 8] промышленные аппараты фирмы

Osmonics Inc. (США) производят озон с удельными энергозатратами 4 кВт.час/кг при  $[O_3]=150-180 \text{ г/м}^3$ , что превышает оценки [1-3] в этой области концентраций приблизительно вдвое.

Известно, что энергетический выход озона в разряде  $\xi$  (или обратная величина - удельные энергозатраты  $\eta$ ) зависит от многих факторов, в число которых в частности входят материал диэлектрического барьера и его толщина  $\delta$ , а также величина межэлектродного зазора  $d$ . Обсуждение роли перечисленных факторов приводится в [1, 7-12]. В обзорных материалах отмечается положительное влияние уменьшения величины  $d$  на  $\xi$ , однако подробные сведения о величине эффекта в литературе отсутствуют. Известно, что в конструкциях генераторов озона ведущих фирм используются различные оптимизированные комбинации диэлектрических материалов и соответствующих им значений  $\delta$  и  $d$ .

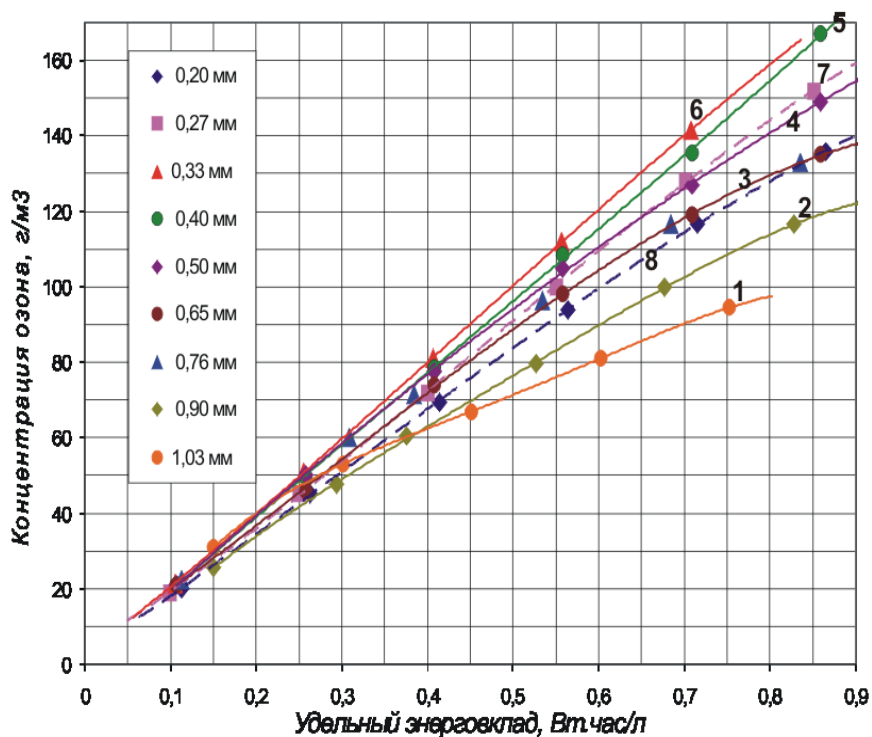
В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния величины межэлектродного зазора на энергетический выход озона в озонаторе с барьерным разрядом в кислороде с примесью азота в количестве нескольких процентов. Точка росы рабочего газа составляла минус  $45 \div 50^\circ\text{C}$ . В качестве источника рабочего газа использовался концентратор кислорода типа New Life фирмы Air Separation (США). При проведении исследований использовались стальные штампованные водоохлаждаемые электроды плоско-параллельной геометрии со стеклоэмалевым покрытием толщиной 0,5 мм, имеющие форму тела вращения (рис.1). Наружный диаметр электродов составлял 130 мм, толщина 11 мм, площадь рабочей поверхности  $0,93 \text{ дм}^2$ , а ее неплоскостность не превышала 50 мкм. Электроды разработаны, изготовлены и покрыты эмалью в ООО «Истра-Озон». Поток рабочего газа в межэлектродном зазоре был направлен от периферии электрода к центру. Пара электродов располагалась в герметичной разрядной камере объемом 4,3 литра, изготовленной из оргстекла. На электроды подавалось высокое напряжение с частотой 15-30 кГц от транзисторного источника питания (ИП).



*. Рис.1. Эмалированный электрод.*

Температура воды на входе в электроды поддерживалась на уровне + (6÷8) °С, расход воды составлял 18 мл/сек.

В ходе экспериментов выполнялись измерения активной мощности  $W$ , потребляемой ИП от сети; частоты  $f$  и амплитуды напряжения  $U_{max}$  на электродах; расхода рабочего газа  $Q_{PG}$ , концентрации озона  $[O_3]$ , расхода охлаждающей воды  $Q_в$  и ее температуры на входе и выходе разрядной камеры ( $t_1$  и  $t_2$  соответственно). Величина активной мощности, выделяемой в разряде  $W_{dis}$ , определялась как разность  $W_{dis} = W - W_0$ , где  $W_0$  - активная мощность, потребляемая ИП ниже порога зажигания разряда, зависящая от  $\delta$  и  $d$ . Величина удельного энерговклада в газ  $W^*$  определялась как отношение  $W_{dis}/Q_{PG}$ . Величина  $d$  задавалась с помощью прокладок размером 2x2 мм толщиной 0.20, 0.27, 0.33, 0.40, 0.50, 0.65, 0.76, 0.90, 1.03 и 1.12 мм. Концентрация озона измерялась озонометром «Медозон 254/5», расход рабочего газа – ротаметром типа РМ-025г. Давление в испытательной камере превышало атмосферное на 7÷20 мм Н<sub>2</sub>О в зависимости от  $Q_{PG}$ .



*Рис.2.* Зависимости  $[O_3] = \varphi(W^*)$  (кинетические кривые), полученные при  $W_{dis}=147$  Вт и различных значениях  $d$ . Максимальное значение  $W^*$  на графике ограничено величиной, соответствующей верхнему пределу диапазона озонметра на стеклоэмали.  $[O_3] = f(W^*)$  1 –  $d=1.03$  мм; 2 – 0,90 мм; 3 – 0,65 мм; 4 – 0,50 мм; 5 – 0,40 мм; 6 – 0,33 мм; 7 – 0,27 мм; 8 – 0,20 мм.

На рис.2 показаны зависимости  $[O_3] = \varphi(W^*)$  (кинетические кривые), полученные при  $W_{dis}=147$  Вт и различных значениях  $d$ . Максимальное значение  $W^*$  на графике ограничено величиной, соответствующей верхнему пределу диапазона озонметра.

Анализ приведенных на рис.2 данных показывает, что при любом значении  $W^*$  величина  $[O_3]$  возрастала с уменьшением  $d$  до 0,33 мм (кривая 6), но при дальнейшем уменьшении  $d$  также начинала уменьшаться (пунктирные кривые 7 и 8). При  $d=0.33$  и 0,40 мм наблюдалась пропорциональная зависимость  $[O_3]$  от  $W^*$  до  $W^*=0,8$  Вт.час/л, что означало постоянство величины  $\eta$  вплоть до  $[O_3] = 160$  г/м<sup>3</sup>. Данные о сохранении эффективности конверсии  $O_2$  в  $O_3$  в столь широком диапазоне значений  $[O_3]$  в известной авторам литературе не встречались.

Немонотонность эффекта величины  $d$  свидетельствует о том, что он обусловлен не только изменением условий отвода тепла от разряда.

Зависимости  $\eta = f([O_3])$ , соответствующие условиям описанного опыта, представлены на рис.3. Наиболее быстрый рост энергозатрат с увеличением  $[O_3]$  наблюдался при максимальном значении  $d$ . С уменьшением  $d$  зависимость становилась слабее, при  $d = 0.50$  мм она исчезала (кривая 5), а при  $d = 0.40$  и  $0.33$  мм обнаруживалась тенденция к уменьшению  $\eta$  с ростом  $[O_3]$  (кривые 6 и 7). При  $d = 0,33$  мм (кривая 7) достигался минимальный уровень энергозатрат  $4,9 \div 5,1$  Вт.час/г во всем диапазоне значений  $[O_3]$ . Отмечено, что на величину  $\eta$  оказывало влияние изменение  $d$  на несколько десятков микрон. Приведенные на рис.3 данные дают представление об уровне точности, с которой необходимо поддерживать величину  $d$  для обеспечения минимальных энергозатрат.

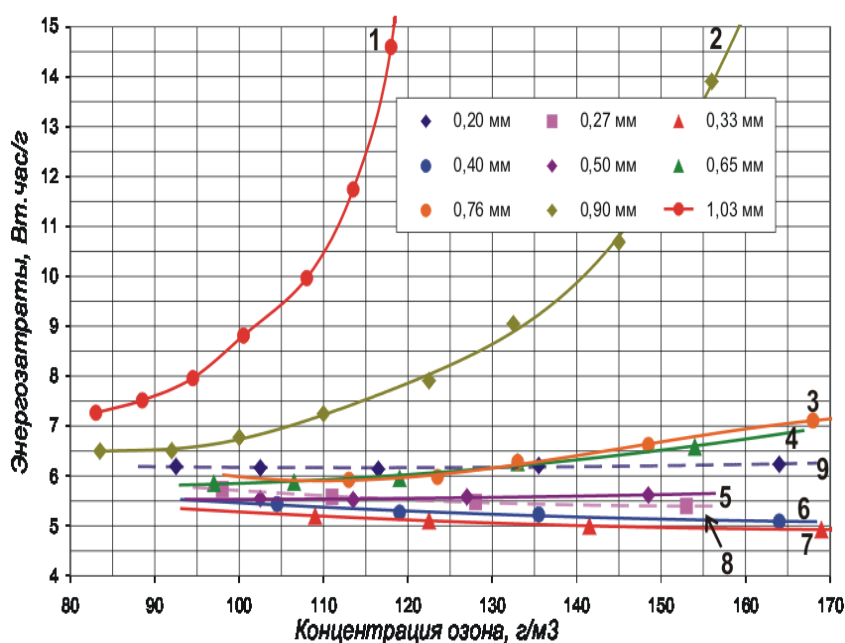


Рис.3. Стеклоэмаль :  $\eta = f([O_3])$ . 1- 1,03 мм;

2- 0,90; 3- 0,76; 4- 0,65; 5- 0,50; 6- 0,40; 7- 0,33; 8- 0,27 (пункт.); 9- 0,20 (пункт.)

Объяснение малой величины  $\eta$  при  $d = 0,33$  и  $0,40$  мм и ее постоянства в широком диапазоне значений  $[O_3]$  возможно с использованием допущения о том, что плотность частиц, участвующих в реакциях, приводящих к разложению  $O_3$ , на  $1 \div 2$  порядка меньше, чем в

микроразряде. Подобные условия существуют при диффузной форме БР [13], для которой характерно отсутствие каналов, а развитие разряда происходит по механизму Таунсенда. Примечательно, что наиболее высокий энергетический выход  $O_3$  в БР [4-6] зарегистрирован в его диффузной форме, полученной за счет питания импульсами с высокой крутизной фронта. Согласно [13,14] для возникновения диффузной формы БР большое значение имеют эмиссионные характеристики диэлектрика, наличие достаточного количества возбужденных частиц в разряде, достаточно высокая скорость изменения напряжения на электродах. В [13] показано, что в зависимости от перечисленных выше условий диффузная форма разряда в ячейке с диэлектрическими стенками может существовать наряду с канальной. В наших экспериментах визуальные наблюдения и статические фотографии разряда не позволили выявить какой-либо структуры, в частности, каналов, которые хорошо наблюдались при использовании в качестве барьера корундовой керамики.

Как видно на рис.3, условия получения озона в разряде качественно изменялись при уменьшении  $d$  от 0,90 мм (кривая 2) до 0,76 мм (кривая 3), поскольку уменьшение  $d$  на 15% приводило к уменьшению энергозатрат в 2 раза при  $[O_3] = 150 \text{ г/м}^3$ . В [1,7,8] положительный эффект уменьшения  $d$  связывается с улучшением условий охлаждения газа в разрядном промежутке и понижением его температуры. Однако, измерение температуры газа  $T_2$  на выходе озонатора с помощью термопары показало, что повышение  $T_2$ , обусловленное включением разряда с мощностью 180 Вт не превышало 3 градусов при всех значениях  $d$  и  $Q_{PT}$ . При этом  $T_2$  превышала температуру воды в электродах не более, чем на 8 градусов (т.е. газ на выходе озонатора всегда был холоднее, чем на входе). Таким образом, объяснение наблюдаемого эффекта уменьшения величины  $d$  следует, по-видимому, искать в процессах, связанных со свойствами разряда. При дальнейшем уменьшении зазора (пунктирные кривые 8 и 9 на рис.3, соответствующие  $d=0.27$  и 0.20 мм) энергозатраты также не зависели от  $[O_3]$ , но их абсолютная величина возрастала до 5,5 и 6,5

Вт.час/г ответственно. Следовательно, для данного материала ДБ при толщине его  $\delta=0,5$  мм оптимальное значение  $d=0,33$  мм.

Для сравнения на рис. 4 приведены аналогичные данные, полученные в опытах с электродами, снабженными барьером из стекла толщиной  $\delta=1.2$  мм. В этом случае эффект  $d$  также был немонотонным, а величина  $d$ , соответствующая минимальным энергозатратам, была на 50% больше, чем в случае со стеклоэмалью, и зависела от величины  $[O_3]$ .

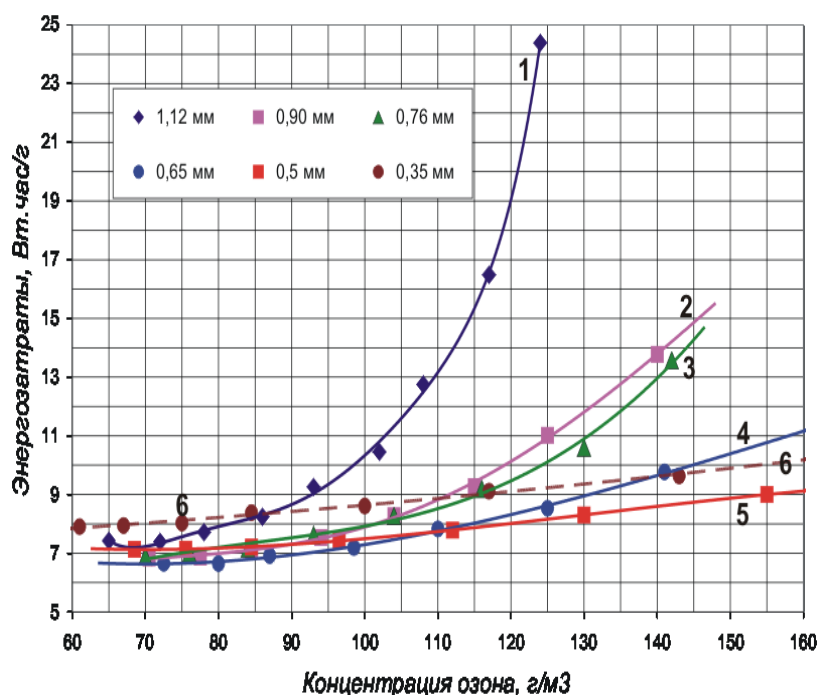
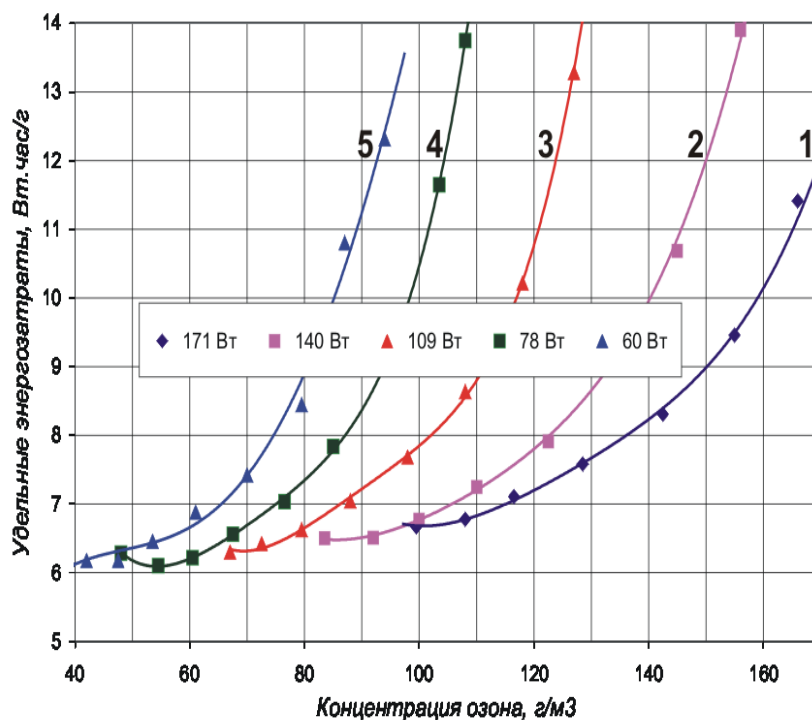


Рис.4. Стекло  $\delta=1.2$  мм  $\eta = f([O_3])$ .

При  $[O_3] < 110$  г/м<sup>3</sup> оптимальное значение  $d$  составляло 0,65 мм (кривая 4), а при  $[O_3] > 110$  г/м<sup>3</sup>  $d_{\text{опт.}}=0,5$  мм (кривая 5). Дальнейшее уменьшение  $d$  (кривая 6 на рис.5) приводило к увеличению энергозатрат во всем диапазоне значений  $[O_3]$ . Существенно, что при использовании стеклянного барьера энергозатраты возрастали с ростом  $[O_3]$  при всех значениях  $d$  и  $[O_3]$ , а их минимальное значение было на 30% выше, чем для стеклоэмали, при  $[O_3]=80$  г/м<sup>3</sup> и на 60% выше при  $[O_3]=160$  г/м<sup>3</sup>.

Одним из важнейших вопросов, который возникает при разработке генератора озона, является вопрос об оптимизации мощности, выделяемой в разрядном промежутке. В качестве критерия взят минимальный уровень энергозатрат при максимально широком диапазоне значений  $[O_3]$ , в связи с чем были проведены исследования влияния величины  $W_{dis}$ , на величину и характер зависимости  $\eta$  от  $[O_3]$  при различных значениях межэлектродного зазора.



*Рис.5. С стеклоэмаль.  $\eta = f([O_3])$ .*

На рис. 5 представлены зависимости  $\eta=f([O_3])$ , полученные при значениях  $W_{dis}$ : 60, 78, 109, 140 и 178 Вт (кривые 5,4,3,2,1 соответственно).



Кинетические кривые, полученные при указанных значениях  $W_{dis}$ , показаны на рис.6 с соблюдением соответствия номера кривой величине мощности. В данном случае величина  $d$  составляла 0,90 мм, что значительно превышало опти-мальное значение.

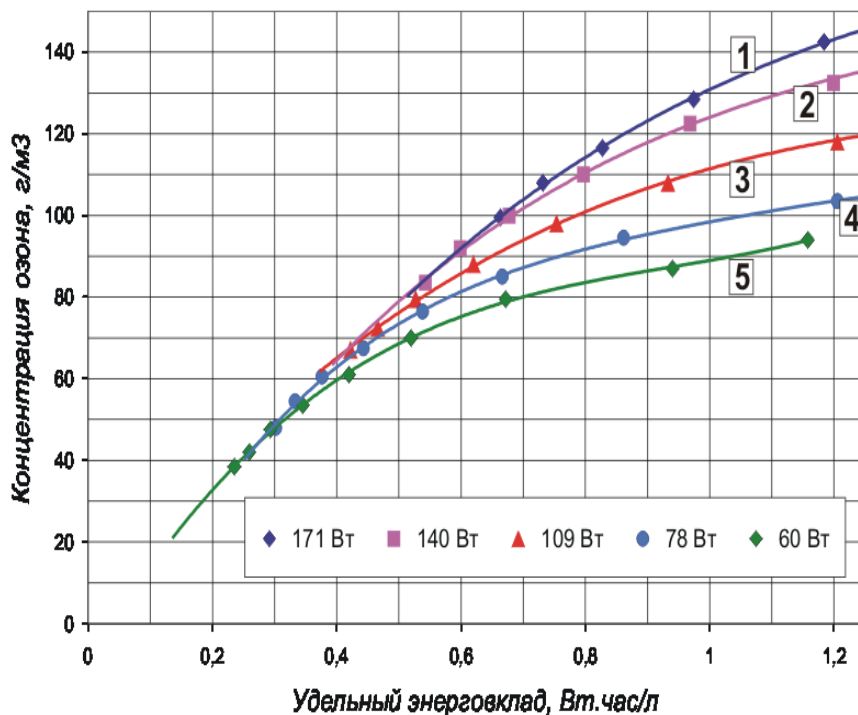


Рис.6. Стеклоэмаль  $\eta = f(W^*)$ .  $d = 0.90$  мм.

Анализ полученных данных показал, что следствием увеличения  $W_{dis}$  являлось: 1 – снижение  $\eta$  при заданной величине  $[O_3]$ ; 2 - увеличение  $[O_3]_{max}$ , 3 – увеличение  $[O_3]$  при неизменной величине  $W^*$ .

Величина удельных энергозатрат характеризует в совокупности качество разряда и условия протекания послеразрядных химических реакций. Последние в разной степени зависят от температуры. С этой точки зрения с увеличением  $W_{dis}$  или  $W^*$  следовало ожидать некоторого снижения эффективности конверсии  $O_2$  в  $O_3$ , обусловленного увеличением скорости реакций, приводящих к разложению  $O_3$ , с ростом температуры. Однако, наблюдаемый характер эффекта мощности (снижение  $\eta$  при увеличении  $W_{dis}$ ) указывает на то, что в большей степени она влияла на выход атомов кислорода в разряде, чем на потери  $O_3$ .

Согласно теоретическим оценкам, приведенным в [1,3] минимальная величина энергозатрат при  $[O_3] = 100 \text{ г/м}^3$  составляет 6,3 Вт.час/г, а при  $[O_3] = 150 \text{ г/м}^3$  соответственно 12,8 и 8,0 Вт.час/г (здесь прогнозы [1] и [3] существенно расходятся). В условиях данной работы для стеклянного барьера при оптимальной величине  $d$  и  $[O_3] = 100$  и  $150 \text{ г/м}^3$  энергозатраты составили 7,2 и 9,0 Вт.час/г соответственно т.е. находились в границах теоретических оценок. Для эмалевого барьера при  $d = 0,9 \text{ мм}$  (что далеко от оптимального значения) энергозатраты также не вышли за границы теоретических прогнозов.

Для выяснения характера влияния величины  $d$  на эффективность синтеза  $O_3$  в БР полезно проследить эволюцию зависимостей  $\eta = f([O_3])$  с уменьшением величины  $d$  по мере ее приближения к оптимальному значению. Зависимости  $\eta = f([O_3])$  для  $d = 0,65 \text{ мм}$  показаны на рис.7. Анализ данных, полученных при  $d = 0,9$  и  $0,65 \text{ мм}$  (рис.5 и 7), показал резкое уменьшение величины  $d\eta/d[O_3]$ , взятой при одинаковых значениях  $[O_3]$  и  $W_{dis}$  с уменьшением  $d$ , выраженное тем сильнее, чем выше  $W_{dis}$ .

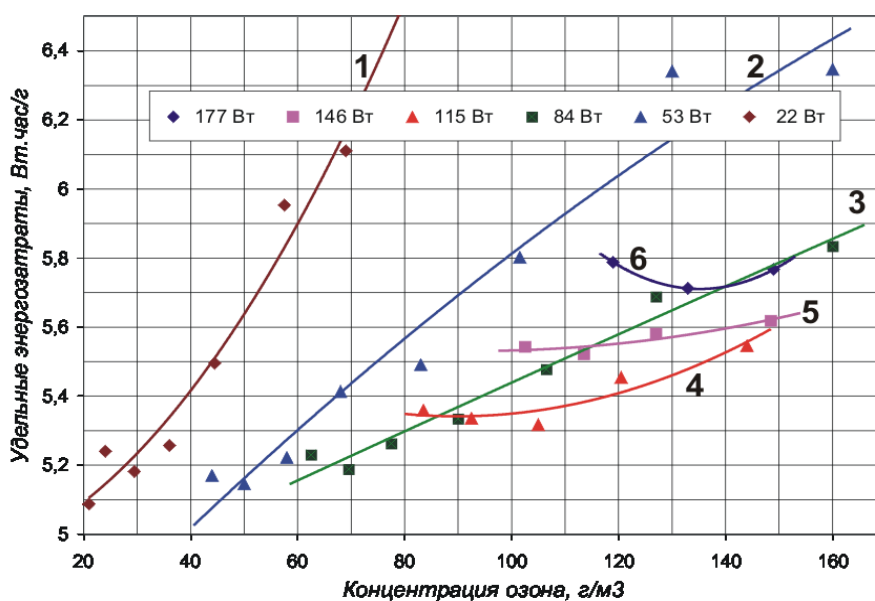


Рис.7 Стеклоэмаль.  $d = 0,65 \text{ мм}$ .

Вместе с тем отмечено резкое уменьшение абсолютной величины  $\eta$  во всем диапазоне значений  $[O_3]$  при прочих равных условиях (на рис.5 увеличение номера кривой соответствует увеличению  $W_{dis}$ ). При  $[O_3]=100$  и  $150 \text{ г/м}^3$  энергозатраты составили 5,3 и 5,6 Вт.час/г, т.е. стали меньше предсказанных [1-3] для указанных значений  $[O_3]$ .

Наконец, при оптимальном значении зазора  $d = 0,33$  мм зависимости  $\eta = f([O_3])$  приобретали вид, показанный на рис. 8 (увеличение номера кривой здесь также соответствует увеличению  $W_{dis}$ ). При каждом значении  $W_{dis}$  диапазон изменения  $\eta$  максимально сужался, а среднее по диапазону значение  $\eta$  было минимальным. Особенность эффекта мощности, наблюдавшегося при оптимальном значении  $d$ , заключалась в том, что при превышении определенного значения  $W_{dis}$  возникала выраженная тенденция к уменьшению энергозатрат с ростом  $[O_3]$ . Она наблюдалась только на электродах со стеклоэмалевым покрытием. Объяснение этому факту не найдено.

Как следует из приведенных на рис.8 данных, наибольшая эффективность синтеза озона достигалась при мощности в разряде  $80 \leq W_{dis} < 140$  Вт, что соответствовало плотности теплового потока через поверхность электрода  $45 \div 75 \text{ Вт/дм}^2$  (учтено, что тепло отводится в два электрода). В указанном диапазоне значений мощности энергозатраты составляли от 5,1 до 4,9 Вт.час/г в диапазоне концентраций озона  $70 \leq [O_3] \leq 160 \text{ г/м}^3$ . Таким образом, в соответствии с выбранным критерием оценена оптимальная тепловая нагрузка на электрод.

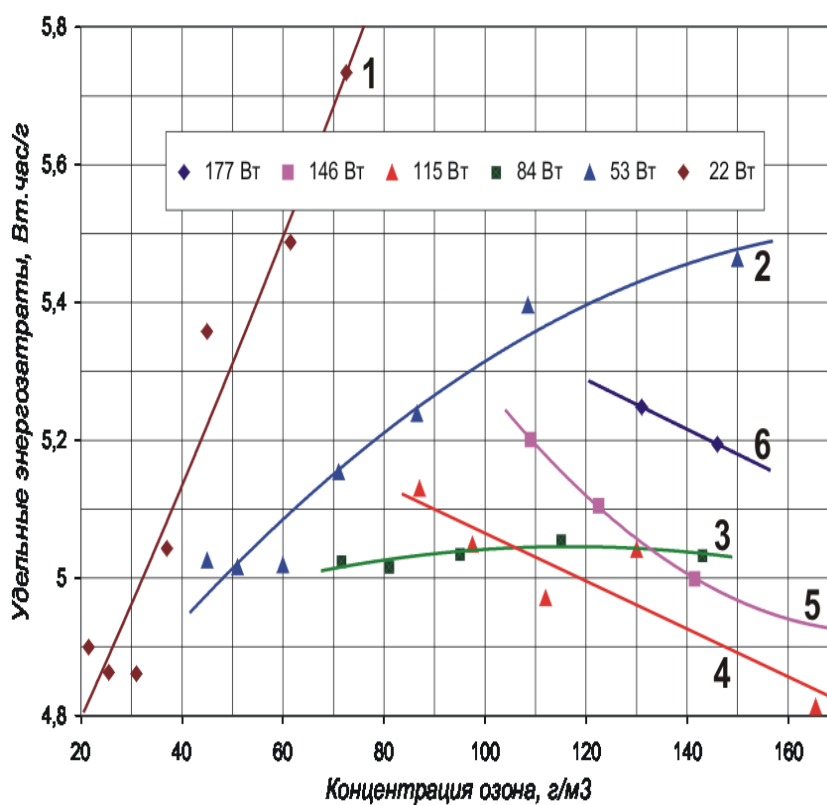


Рис.8. Стеклоэмаль.  $\eta = f([O_3])$  при оптимальном значении  $d=0.33$  мм.

При оптимальном значении  $d$  для эмалевого барьера величина  $[O_3]$  практически линейно зависела от удельного энерговклада вплоть до  $W^*=0,8$  Вт. час/л (что соответствовало  $[O_3]=160$  г/м<sup>3</sup>), как показано на рис.9, при слабо выраженном эффекте мощности (см. для сравнения рис.6).

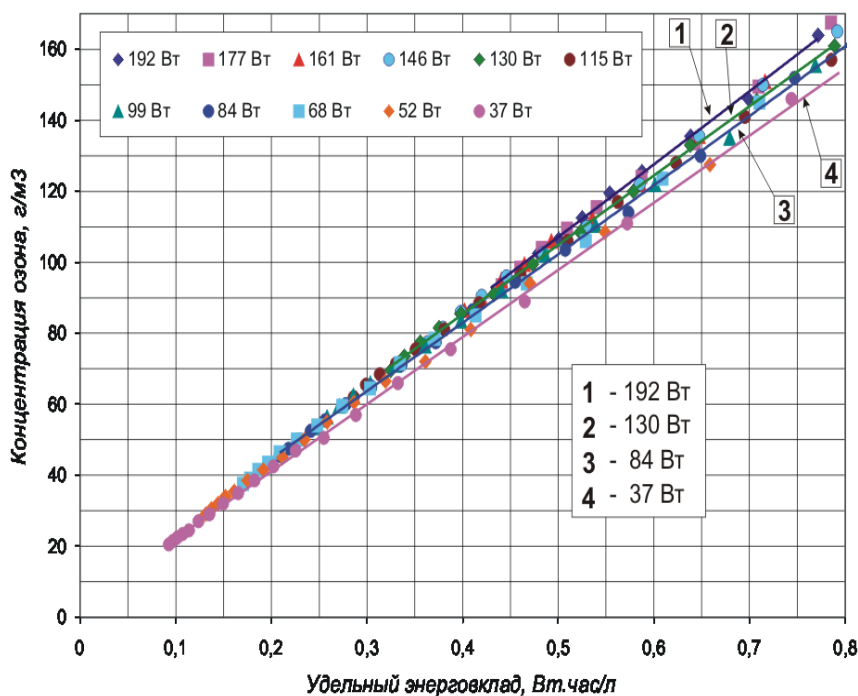
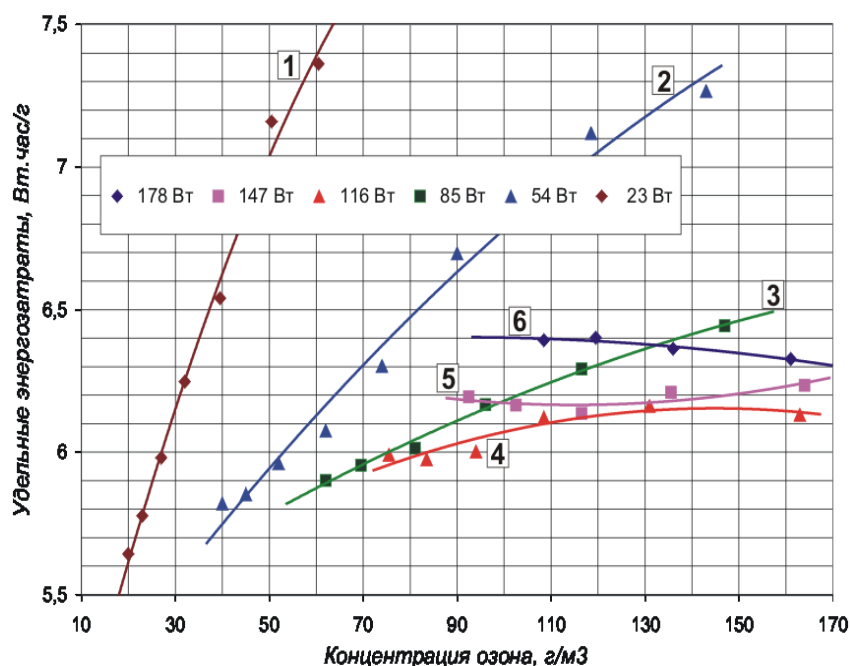


Рис.9. Стеклоэмаль .  $[O_3] = f(W^*)$  при  $d=0.33$  мм.

При анализе кинетических кривых, полученных другими авторами при использовании электродов с покрытиями из различных материалов (в том числе стекла и стеклоэмалей) при различных значениях  $\delta$  и  $d$  [1, 7-10] отмечалась их существенная нелинейность в области  $0 < W^* < 0.8$  Вт.час/л. Максимальная величина  $[O_3]$  при  $W^* = 0.8$  Вт.час/л, как правило, не превышала 6-7 вес.% . В условиях описываемых экспериментов при оптимальной величине  $d$  и  $W^* = 0.8$  Вт.час/л концентрация озона достигала  $160 \text{ г/м}^3$ . Константа скорости образования озона практически не зависела от мощности и была равной  $K_O \approx 15,2$  (л×%об.)/(Вт.час) при максимальном значении  $W_{dis}$  и  $14,1$  (л×%об.)/(Вт.час) при минимальном.

Дальнейшее уменьшение зазора сопровождалось существенным возрастанием энергозатрат при всех значениях  $W_{dis}$  (см. рис.10).



*Рис.10. Стеклоэмаль .  $\eta = f([O_3])$  при  $d=0,2$  мм*

Согласно [12] для поддержания степени конверсии атомарного кислорода в озон на уровне, близком к единице, величина отношения  $[O]/[O_2]$  не должна превышать  $10^{-4}$ . С этой точки зрения для получения озона предпочтительна такая форма разряда в озонаторе, для которой характерны более низкие значения степени ионизации и начальной плотности радикалов, чем в микроузоре (диффузная). Возможно, что в наших опытах эмиссионные характеристики примененной эмали и высокая частота напряжения на электродах обеспечивали одновременное существование двух форм разряда в межэлектродном зазоре (подобно тому, как это имело место в условиях работы [13]), а с ростом мощности диффузная форма начинала преобладать. Особенностью примененной эмали являлось наличие в ее составе значительного количества бария, который присутствует в эмали в виде оксида, обладающего малой величиной работы выхода электронов.

Необходимо заметить, что в книге [1], где обобщен опыт авторов в использовании стеклоэмалей при разработке генераторов озона, в числе перечисленных составов эмалей упоминаются два патентованных состава

(США и Японии), отличающихся от других, обсуждаемых в [1], большим содержанием бария.

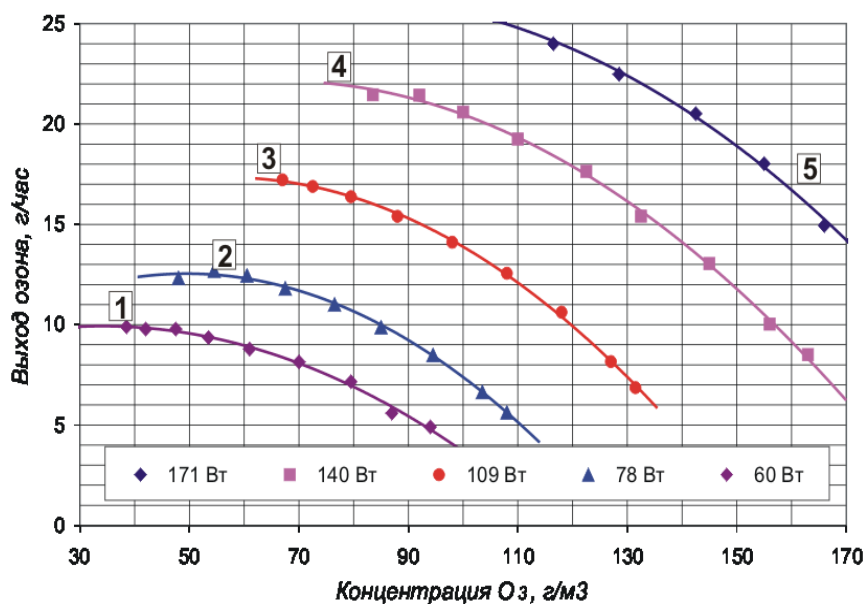


Рис.11. Стеклоэмаль.  $d=0.90$  мм

На рис. 11 и 12 приведены зависимости выхода озона от его концентрации, полученные при различных значениях  $W_{dis}$  для  $d=0,90$  мм и  $0,33$  мм.

При  $d=0,90$  мм наблюдается характерный спад производительности с ростом  $[O_3]$ . При  $d=0,65$  мм он менее выражен (графики не приводятся), а при оптимальном значении  $d$  картина качественно меняется. Как видно на рис.12, при оптимальной величине  $d$  и  $W_{dis} = const$  изменение  $[O_3]$ , обусловленное изменением расхода газа в 2-4 раза, практически не влияло на выход  $O_3$  в широком диапазоне значений  $W_{dis}$ . Зафиксированное в эксперименте сохранение выхода  $O_3$  при неизменной мощности разряда в диапазоне значений  $[O_3]$  от 60 до 150 г/м<sup>3</sup>, является актом, не отраженным в известной авторам литературе.

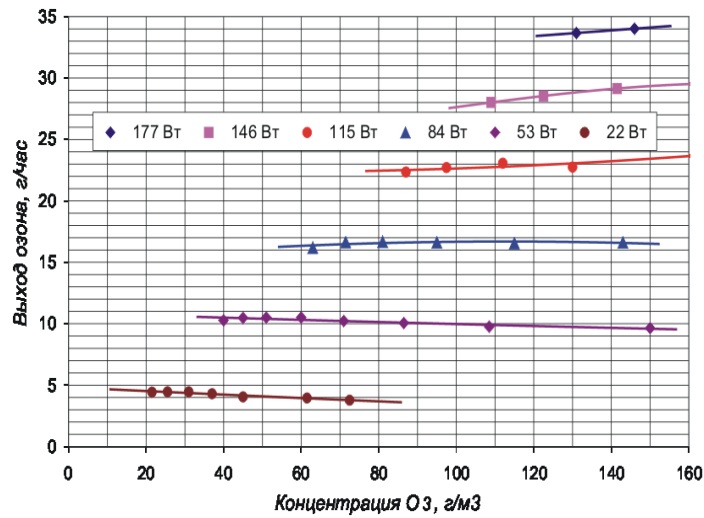


Рис. 12. Стеклоэмаль .  $d=0.33$  мм (оптимум).

Приведенные в [7,8] зависимости выхода Оз от его концентрации, характеризующие генераторы озона типа OZAT CFS фирмы Ozonia, показывают, что с ростом [O<sub>3</sub>] от 5 до 12 % вес. их производительность снижалась на 43%. Приблизительно такой спад выхода Оз наблюдался в наших экспериментах при  $d=0.9$  мм (рис.11, кривая 4).

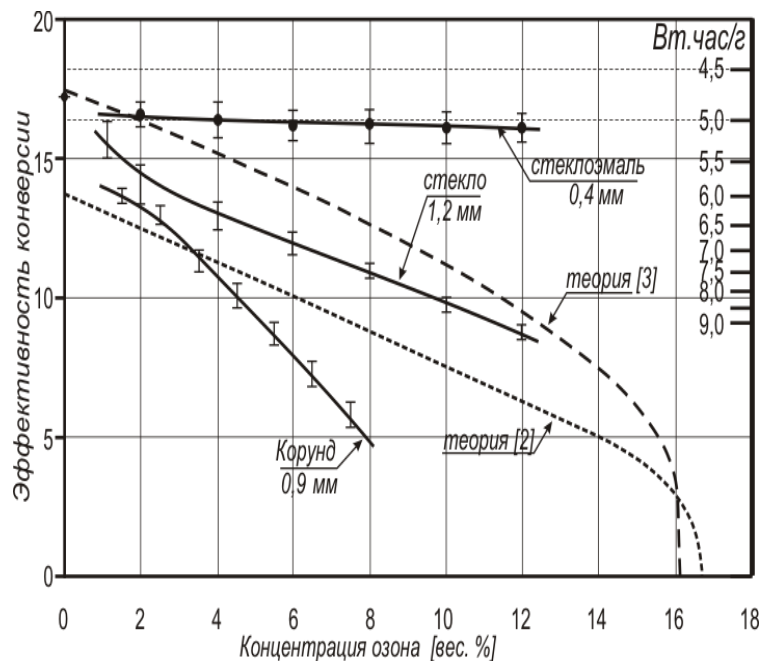


Рис. 13. Эффективность пролучения озона при оптимальных значениях  $d$  на электродах плоскопараллельной геометрии, снабженных барьером из стекла, стеклоэмали и корундовой керамики с результатами теоретических расчетов [2,3].



В заключение на рис.13 дано сопоставление экспериментальных результатов, полученных авторами настоящей работы при оптимальных значениях  $d$  на электродах плоскопараллельной геометрии, снабженных барьером из стекла, стеклоэмали и корундовой керамики с результатами теоретических расчетов [2,3].

### Заключение

При проведении экспериментальных исследований влияния величины межэлектродного зазора на эффективность электросинтеза озона в БР при использовании электродов плоско-параллельной геометрии найдены условия, позволяющие получать озон с концентрацией  $150 \text{ г/м}^3$  при величине удельных энергозатрат около  $5 \text{ Вт.час/г}$ . Энергетический выход Оз в разряде, достигнутый на электродах, выполненных с высокой точностью, и покрытых эмалью, свойства которой ранее подробно не изучались, при оптимальной величине  $d$  превысил теоретические оценки в широком диапазоне значений  $[\text{Оз}]$ . По мнению авторов, условия получения подобных результатов и возможности их улучшения требуют дальнейшего подробного изучения.

Полученные результаты использованы при создании генератора озона производительностью  $100 \text{ граммов озона в час}$  при  $[\text{Оз}] = 150 \text{ г/м}^3$  или  $150 \text{ г/час}$  при  $[\text{Оз}] = 100 \text{ г/м}^3$ .

### Литература

1. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И.. . Электросинтез озона. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987, 237 с.
2. Kogelschatz U., Eliasson B., and Hirth M.. Ozone Generation from Oxygen and Air: Discharge Physics and Reaction Mechanisms. Ozone Science and Engineering. Vol 10. pp367-378

3. Vezzu G., Merz R. et al., Evolution of Industrial Ozone Generation: Proc. World Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los Angeles, Ca. 2007
4. Salge J. and Braumann P.. The Influence of Voltage Wave on the Formation of Ozone. Proc. ISPC-4, Zurich, 1979, pp 735-741
5. Salge J., Labrenz M. and Scheibe K.. Parameters Influencing the Synthesis of Ozone in Electrical Discharges. Proc. ISPC-5, Edingburgh, 1981, pp. 427-432
6. Kozlov K.V., Shchegielskaya T.Yu. and Samoylovich V.G.. Peculiarities of Ozone Generation in Dielectric Ozone Discharge Supplied by Impulse Voltage. Proc. ISPC-10, Bochum, 1991, 3.2-13
7. Лунин В.В., Карягин Н.В., Ткаченко С.Н., Самойлович В.Г.. Способы получения озона и современные конструкции озонаторов. М.: МАКС Пресс, 2008. 216 с.
8. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Самойлович В.Г.. Озонирование в процессах очистки воды. М.: ДеЛи принт, 2007. - 400 с.
9. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. 176 с.
10. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
11. Fridman A., Plasma chemistry. Cambridge, University Press, 2008 . 978 pp.
12. Eliasson B., Hirth M. and Kogelschatz U.. Ozone synthesis from oxygen in dielectric-barrier discharges. Brown Boveri Research Center, CH-5405, Baden, October 1986
13. Kogelschatz U.. Filamentary and diffuse barrier discharges. Internet, <http://www.capturedlightning.org/hot-streamer/temp/LichtenbergPaper.pdf>
- 14 Golubovskii Yu.B., Majorov V.A. et al.. The Role of Emission from the Dielectric Surface in a Homogeneous Barrier Discharge in Nitrogen. Proc. ISPC-15, Orleans, 2001, pp. 3239-3244

## ГЕНЕРАТОР ОЗОНА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Сторчай Е.И.<sup>1</sup>, Смородин А.И.<sup>1</sup>, Лантушенко Л.С.<sup>1</sup>, Пашин М.М.<sup>2</sup>,  
Лантушенко Ю.Н.<sup>1</sup>, Скольцова М.К.<sup>1</sup>, Голубева И. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Криогенмаш»

<sup>2</sup>ФГУП ВЭИ

*Объект исследования – генератор озона с паяными алюминиевыми электродами, на поверхности которых сформирован диэлектрический барьер в виде наноструктурированного оксидного покрытия.*

*Цель работы – создание озонаторной установки надежной при эксплуатации, экономичной при изготовлении, с низким уровнем энергетических затрат на синтез озона, – с одной стороны, и возможностью получения высоких и сверхвысоких его концентраций, – с другой.*

Развитие современного озонаторостроения ориентировано на снижение энергетической цены и повышение концентрации озона при его синтезе за счет: применения в генераторе озона (ГО) электродов плоской конструкции с двухсторонним эффективным охлаждением; уменьшения разрядного промежутка между электродами с гарантированной эквидистантностью рабочих поверхностей; применения новых диэлектрических барьеров малой толщины; использования кислорода в качестве рабочего газа.

В основу настоящей работы положена идея [1] создания унифицированного генератора озона с паяными алюминиевыми пластинчато-ребристыми электродами (ПРЭ), на поверхности которых электрохимическим путем сформирован диэлектрический барьер в виде наноструктурированного анодного оксидного покрытия (АОП), контролируемого по толщине и свойствам технологическим процессом его образования. При реализации этой идеи, которая до настоящего времени

ни в одной из научных публикаций не рассматривалась, обеспечивается: технологичность и экологичность изготовления электродов с повторяемыми геометрическими характеристиками; гарантированная эквидистантность электродов при сборке с минимальным разрядным промежутком (от 0,1 мм); эффективное охлаждение электродов за счет высокой теплопроводности АОП при малой толщине (до 100 мкм) и оптимизации профиля теплообменных насадок, размещенных с тепловым контактом во внутренней полости ПРЭ; низкая удельная металлоемкость ГО; использование для охлаждения электродов коррозионно-неактивных хладагентов.

Цилиндрическая конструкция ПРЭ в сочетании с технологией вакуумной пайки позволяет создать тонкостенные электроды из алюминия и его сплавов практически с «идеальной» плоскостностью рабочих поверхностей ( $R_z = 2 - 4$  мкм). Пайку электродов генератора озона производили в вакууме. Выравнивание рабочих поверхностей электрода проводили в сборочно-паяльном приспособлении. Паяные соединения обеспечивают надежный тепловой контакт деталей электрода как одно из условий его эффективного охлаждения при синтезе озона.

Типовая конструкция электрода с пластинчато-ребристой насадкой внутри него является наиболее совершенным теплообменным устройством и отличается тем, что в нем достигается высокая степень равномерности расхода газообразных или жидкостных потоков по сечению электрода, а это, в свою очередь, обеспечивает высокую эффективность процесса теплообмена между рабочим газом и охлаждающей средой.

На основе анализа результатов визуальных наблюдений течения окрашенной охлаждающей жидкости в прозрачной модели электрода при установившемся режиме течения в исследуемом интервале расходов выбрано наиболее рациональное расположение теплообменной насадки внутри электрода, обеспечивающее равномерное продвижение фронта

жидкости по всем каналам (на этапах заполнения и вымывания) без застойных зон и опережающих течений.

В качестве диэлектрического барьера исследовали покрытия на алюминии, полученные электрохимическим оксидированием при различных режимах. В результате на поверхности алюминия была получена равномерная по толщине и однородная по элементному составу анодная оксидная пленка (АОП).

Рентгенографический анализ показывает, что она имеют аморфную ячеисто-пористую структуру  $Al_2O_3$ . Варьирование условий формирования АОП позволяет получать системы перпендикулярных к поверхности ячеек с размерами от 20 нм до 1000 нм и размерами пор внутри ячеек от 6 нм до 300 нм.

Поскольку геометрические характеристики оксида зависят от плотности тока и температуры в зоне реакции оксидирования [2], установив рациональное соотношение между этими параметрами с учетом концентрации электролита и времени процесса, можно обеспечить минимальное изменение диаметра поры при постоянном периоде структуры оксида и тем самым создать условия для образования анодного оксида с упорядоченной структурой.

Число пор –  $n$  на  $см^2$  поверхности, их диаметр –  $D_p$  (нм) и размер оксидной ячейки –  $D_c$  (нм) можно рассчитать из следующих эмпирических уравнений [2]:

$$n = n_0 \cdot i^{-\alpha}, \quad (1)$$

$$D_c = - 1,7 + 2,8 U_{\phi}, \quad (2)$$

$$nD_p^2 = 2,6413 \cdot 10^{-17} \cdot i^{-0,3189} \cdot T^{6,6632}, \quad (3)$$

где:  $n_0 = 112 \cdot 10^9$ ;  $\alpha = 0,72$ ;  $i$  – плотность тока ( $mA \cdot cm^{-2}$ );  $U_{\phi}$  – напряжение формирования оксида (В);  $T$  – температура электролита (К).

В табл. 1 приведены расчетные значения геометрических параметров АОП на алюминии.

Таблица 1 – Расчетные геометрические параметры АОП

Размер ячейки, нм	Число пор, шт./см <sup>2</sup>	Диаметр пор, нм
280	$1,3 \cdot 10^{10}$	50

На рис. 1 показана микроструктура поверхности электрода

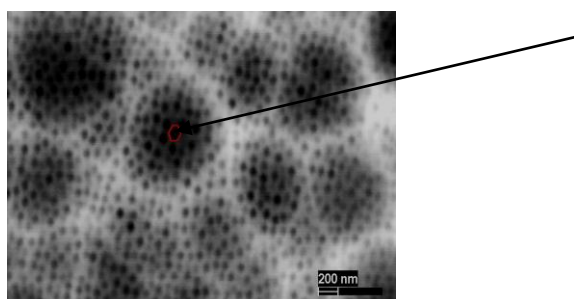


Рис. 1. Микроструктура поверхности электрода с АОП. Размер ячейки – 200 нм.

Размер пор – 50 нм. Количество пор на см<sup>2</sup> –  $1,5 \cdot 10^{10}$

Как можно видеть, расчетные геометрические параметры АОП практически совпадают с экспериментальными данными. Внешний вид электрода ГО с диэлектрическим барьером в виде АОП показан на рис 2.

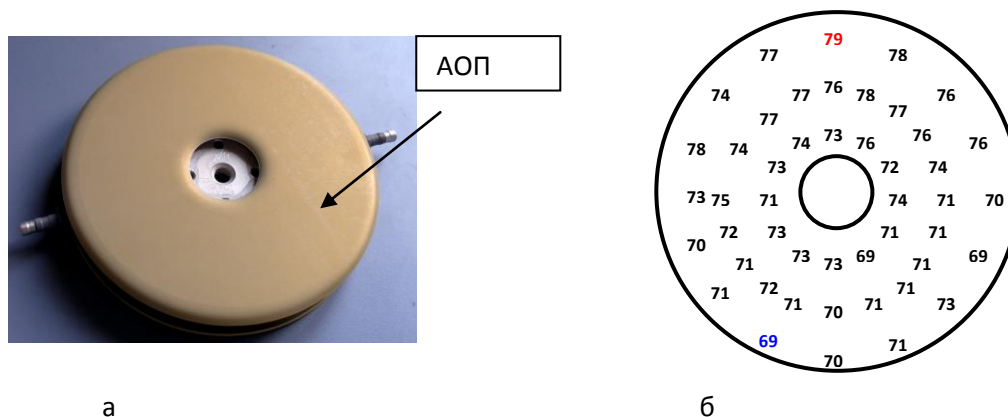


Рис. 2. Электрод ГО с диэлектрическим барьером в виде АОП – а;  
разброс значений толщины покрытия – б.

Электрофизическая модель диэлектрического барьера электрода генератора озона представлена на рис. 3.

В случае, когда диэлектрическим барьером является пористый оксид  $Al_2O_3$ , носители тока проникают и внутрь пор, т.е. эффективная площадь поверхности будет больше, чем в случае «гладкого» диэлектрика, например, стеклоэмали.

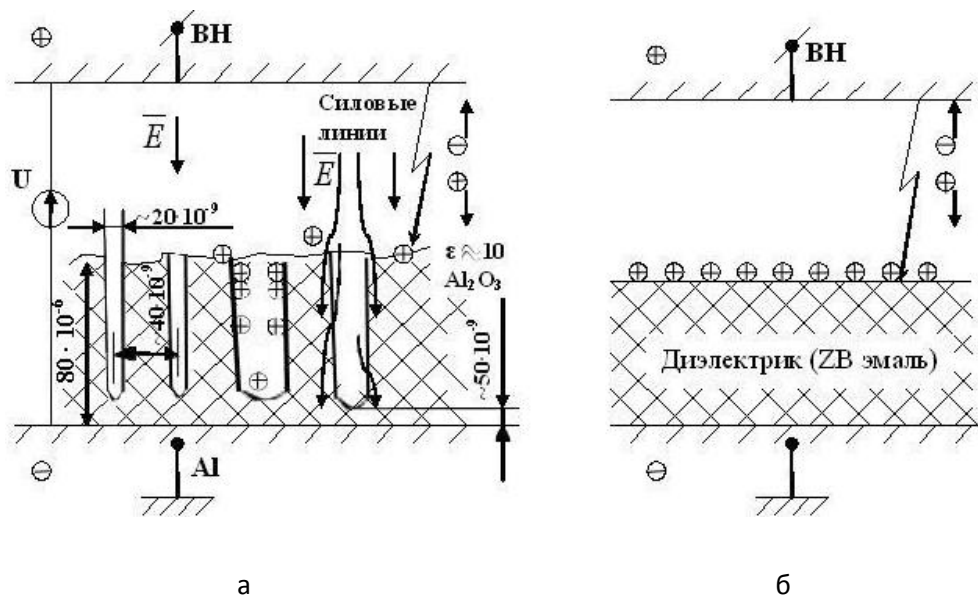


Рис. 3. Электрофизическая модель диэлектрического барьера электрода генератора озона: а - АОП; б – массивный диэлектрик (стеклоэмаль)

Примем, что диаметр поры составляет 50 нм, и заряды проникают в них на такую же величину:  $D_p = h = 50$  нм. Тогда, как не сложно показать, истинная поверхность электрода с самоупорядоченным регулярным наноструктурированным АОП, учитывая количество и поверхность пор, отличается от видимой, по нашим оценкам,  $\sim$  в 1,8 раза. Все это необходимо учитывать при расчете энергозатрат на синтез озона и заставляет относиться к АОП не как к изолятору, но как к диэлектрическому барьеру n-типа.

Для исследования процесса синтеза озона с АОП на ПРЭ в соответствии с комплектацией озонаторной установки был создан ее лабораторный прототип. В качестве рабочего газа использовали кислород.

Исследовали процесс синтеза озона при изменении величины приложенного напряжения, расхода кислорода, частоты переменного тока и величины зазора между электродами.

Из параллелограмма Мэнли определяли мощность, вложенную в разряд:

$$P = f \cdot X \cdot Y \cdot K_g \cdot C,$$

где:  $f$  - частота тока, Гц;

$X$  и  $Y$  – величина основания и высоты параллелограмма в вольтах по осциллографу;

$K_g = 10^3$  – коэффициент делителя напряжения;

$C = 0,3 \cdot 10^{-6}$  – емкость измерительного конденсатора, Ф.

Полученные осциллограммы напряжения, заряда и параллелограмма Мэнли (рис. 4) по виду не отличаются от осциллограмм, регистрируемых на электродах с классическими диэлектрическими барьерами.



Рис. 4. Осциллограмма напряжения – а; осциллограмма заряда – б;  
осциллограмма параллелограмма Мэнли – в

Выходные параметры генератора озона с ПРЭ, на поверхности которых сформировано АОП, при постоянном напряжении зависят от расхода кислорода и частоты тока (табл. 2).



Таблица 2 – Выходные параметры ГО при напряжении 1,5 кВ

$V \cdot 10^{-3}$ , м <sup>3</sup> /ч	f, кГц	Z, г/м <sup>3</sup>	$P \cdot 10^{-3}$ , кВт	Q, г/ч	$\sigma \cdot 10^{-3}$ , кВт·ч/г	$W \cdot 10^{-3}$ , кВт/дм <sup>2</sup>	q, г/ч·дм <sup>2</sup>	v, кВт·ч/м <sup>3</sup>
40	20	214	141	8,5	16,5	83	5,0	3,5
40	30	180	280	7,1	39	165	4,2	7
120	20	151	193	18	10,6	114	10,6	1,6
120	30	169	324	20	17,2	205	12	2,7
150	20	133	192	20	9,6	113	11,8	1,3
150	30	143	324	22	15,1	191	12,6	2,2
240	20	100	217	23	9,6	128	13,5	0,9
240	30	112	348	27	13	205	15,9	1,4

Повышая напряжение в разряде, можно увеличить выходную концентрацию озона. Это, однако, потребует существенного увеличения мощности и удельных энергозатрат на синтез озона (табл. 3).

Таблица 3 – Выходные параметры ГО при  $V = 40 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/ч и f = 20 кГц

U, кВ	Z, г/м <sup>3</sup>	$P \cdot 10^{-3}$ , кВт	Q, г/ч	$\sigma \cdot 10^{-3}$ , кВт·ч/г
1,5	214	141	8,5	16,5
1,7	236	310	9,3	33
1,75	228	370	9,1	40,6
1,8	222	410	8,9	46

При увеличении напряжения более 1,7 кВ концентрация озона уменьшается. Это объясняется разложением озона за счет увеличения температуры рабочего газа в зазоре. Действительно, перепад температур охлаждающей воды на входе и выходе из электрода увеличился ~ в 1,5 раза.

Уменьшение температуры охлаждения электродов до отрицательных значений, например, при применении в качестве хладагента этиленгликоля, позволит, по-видимому, существенно улучшить выходные параметры генератора озона, определить наиболее рациональные условия синтеза озона при минимальных энергозатратах и рассчитать для каждого конкретного случая необходимую поверхность и количество электродов в озонаторной установке, используя значения выхода озона с единицы поверхности электрода ( $q_{уд} = Q/S$ ).

После достижения определенного напряжения на электродах наступает пробой АОП, который сопровождается резким падением напряжения (рис.5). Однако после доведения напряжения до пробоя АОП, работоспособность электродов восстанавливается как при обратном ходе, так и после снятия нагрузки при повторном включении.

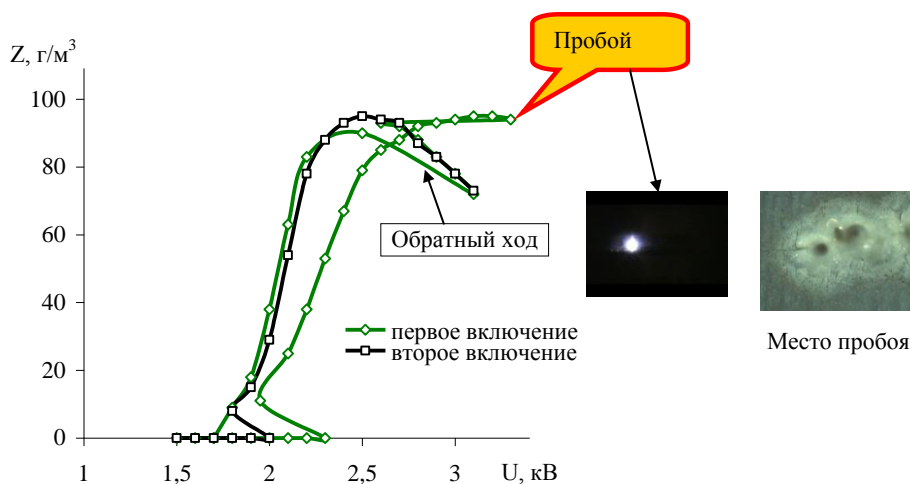
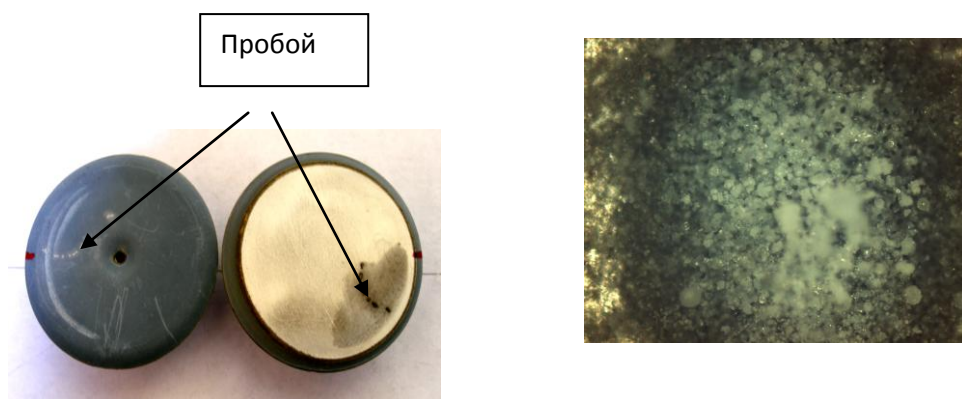


Рис. 5. Зависимость концентрации озона от напряжения. Зазор 0,4 мм

Места пробоя расположены на электродах «vis-à-vis» (рис. 6) и как бы припудрены мелкодисперсными частицами оксида алюминия.



x100

Рис. 6. Поверхность электрода «vis-à-vis» места пробоя покрытия

В месте пробоя происходит, по-видимому, интенсивное распыление алюминия, а механизм обнаруженного явления «залечивания» АОП, по-видимому, аналогичен окислению алюминия в плазменном кислородном газо-вом разряде, что подтверждено расчетами энергии Гиббса соответствующих реакций.

Если с пробитого электрода травлением удалить АОП, то на поверхности в зоне пробоя отчетливо видны (рис. 7) оксиды кристаллического  $Al_2O_3$ , который в этих условиях не растворяется. Об этом свидетельствуют также результаты измерений микротвердости – она значительно выше микро-твердости аморфного оксида. Остальная поверхность сохраняет крупнозернистую структуру, характерную после термообработки металла по режиму пайки.

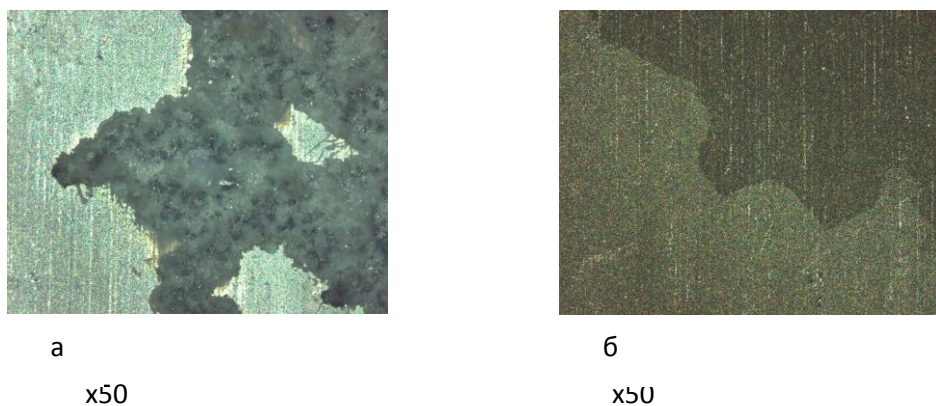


Рис. 7. Поверхность электрода в зоне пробоя (а) и вне его (б) после удаления АОП

Разумеется, регламент эксплуатации ГО не должен допускать пробоя электродов.

Паяный алюминиевый пластинчато-ребристый электрод с наноструктурированным АОП, сформированным при соответствующих режимах, обладает совокупностью свойств, необходимых для применения в генераторах озона нового поколения, и в соответствии с известным законом развития технических систем (S-закон) ГО с ПРЭ может занять лидирующее положение в хронологии озонаторостроения (рис. 8).

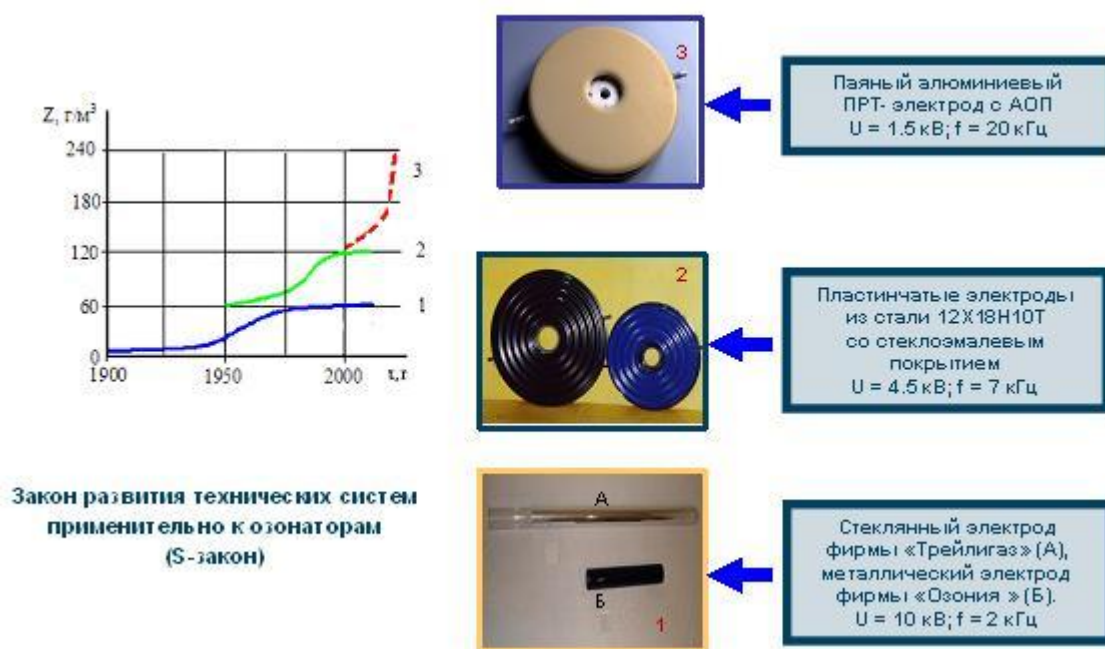


Рис. 8. Закон развития технических систем применительно к озонаторам (S-закон)

При этом наряду с оптимизацией выходных параметров озонатора появляется возможность получения высокой и сверхвысокой концентрации озона при минимальных энергозатратах.

### **Литература**

1. Патент № 2322386 с приоритетом 17 мая 2006 г. – Генератор озона

2. Li A.-P., Müller F., Birner A., Nielsch K., Gösele U. Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 84. – № 11. – P. 6023 – 6026

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ОЗОНА

Чепурнов А.В.<sup>1</sup>, Паолини Б.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>ООО «Озония», г. Н.Новгород

<sup>2</sup>Дегремон Технолоджиз - Озония, г. Дюбендорф, Швейцария.

С практической точки зрения на эффективность производства озона влияют: состав используемого газа (концентрация кислорода, наличие примесей); характеристики электрического разряда (напряжение, частота тока и приложенная электрическая мощность); температура и давление газа;

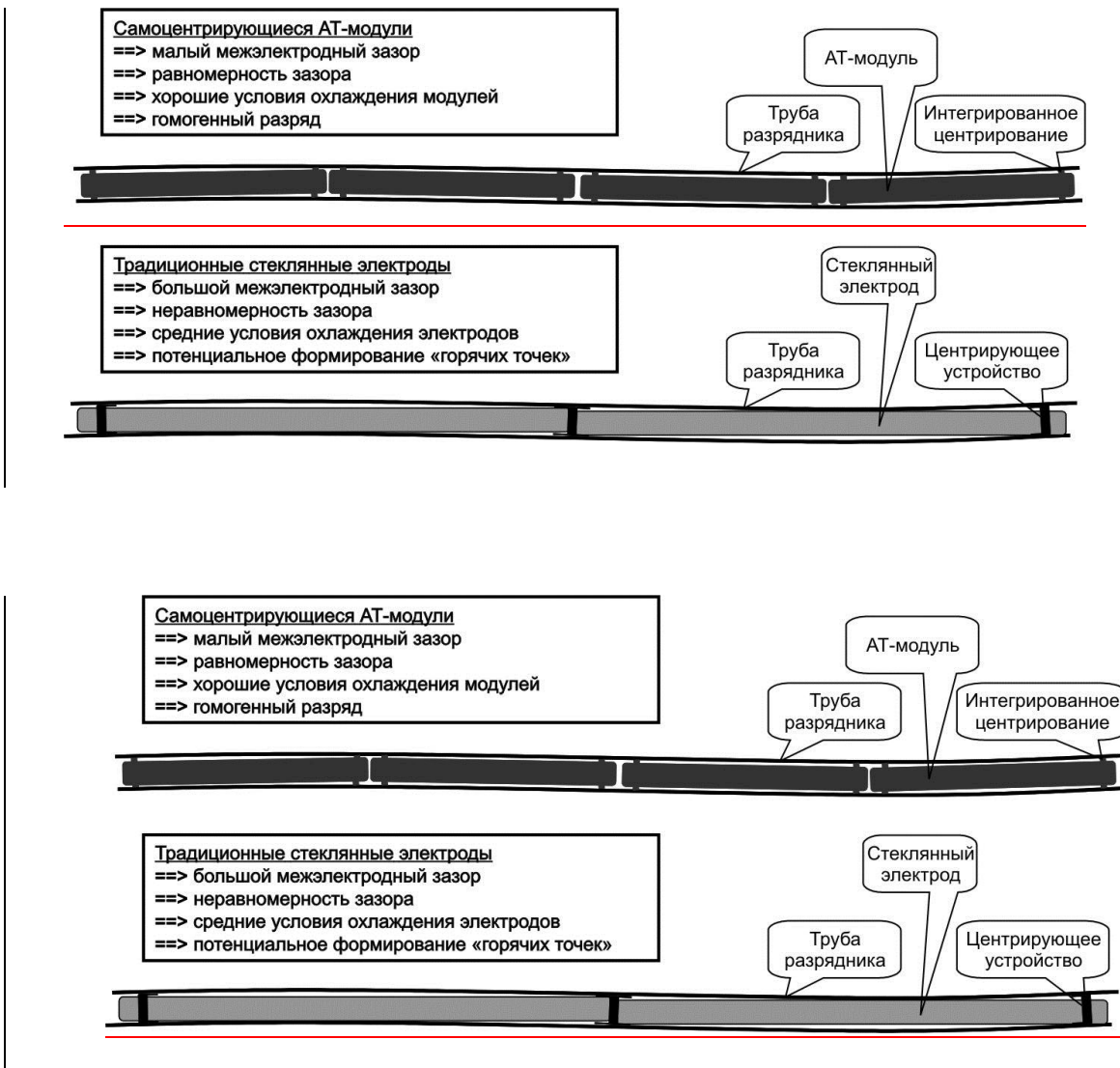
геометрия и тип системы (межэлектродный зазор в диапазоне 1–3 мм, длина и поверхность электродов, диаметр труб, диэлектрическая проницаемость изолирующего слоя). Важность оптимизации сочетания вышеперечисленных факторов возрастает при строительстве озонаторных установок большой мощности, обеспечивающих высокие концентрации озона.

В настоящее время на рынке представлены различные конструкции генераторов озона. Однако все генераторы большой единичной мощности строятся по типу трубчатых теплообменников. Такие генераторы конструктивно состоят из набора параллельных разрядников, каждый из которых включает трубу из нержавеющей стали (заземленный электрод, охлаждаемый снаружи водой) с установленным внутри цилиндрическим высоковольтным электродом. Выпускаемые генераторы различаются диаметром, длиной и размещением трубчатых электродов, типом изолирующего слоя, способом обеспечения межэлектродного зазора (центрирование высоковольтных электродов) и характером микрозарядов.

Равномерное распределение микроразрядов, обеспечивающее гомогенную обработку питающего газа, возможно лишь при соблюдении равномерности толщины и диэлектрических свойств изолирующего слоя и межэлектродного зазора по площади разрядника.

Поскольку на практике невозможно добиться идеальной прямолинейности труб в корпусе генератора при длине разрядника 2–3 м и более, только сегментирование высоковольтного электрода позволяет минимизировать отклонения размера зазора от номинальной величины (рис. 1). Основным элементом АТ-технологии, разработанной и внедренной в производство фирмой «Озония» в начале 1990-х годов, является короткий высоковольтный модуль с керамическим покрытием и интегрированной центрирующей системой. Монтаж в разряднике цепочки самоцентрирующихся модулей с прецизионным покрытием обеспечивает равномерность свойств разрядного промежутка и гомогенное формирование плазмы по всей площади разрядника, а также отсутствие «горячих точек».

Основные особенности модулей, изготовленных по АТ-технологии: прецизионность и повторяемость характеристик; высокая механическая и электрическая прочность и долговечность; оптимизированные характеристики и широкие пределы регулирования производительности генераторов; пониженное напряжение разряда и повышенный КПД; универсальность использования при питании генераторов воздухом или кислородом; возможность синтеза озона с концентрацией до 18 % по массе.



**Рис. 1. Сопоставление идентичных по искривленности труб разрядника**

В 1993 г. фирма «Озония» установила в Лос-Анджелесе генератор, синтезирующий озон с концентрацией 10 % по массе из кислорода при умеренных энергозатратах. Суммарная мощность генераторов, изготовленных в 1991 г. с использованием АТ-технологии, составляет более 15 тыс. кг/ч озона, а характеристики модулей постоянно совершенствуются.

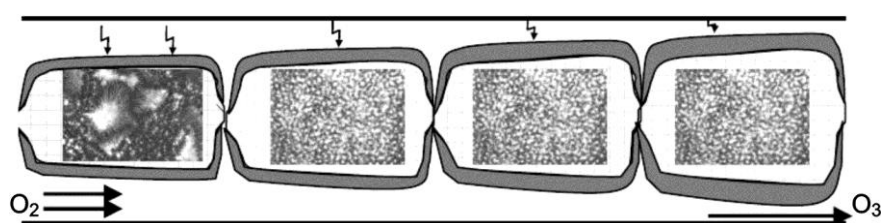
Система интеллектуального разрядного промежутка – «Intelligent Gap System» (IGS) является очередным этапом совершенствования АТ-технологии. Основные цели разработки IGS: дальнейшее уменьшение



удельных энергозатрат на синтез озона; снижение стоимости генератора озона заданной производительности.

Систематизация данных, накопленных в течение последнего десятилетия, а также фундаментальные исследования и эксперименты на исследовательской базе фирмы «Озония» позволили определить пути дальнейшего развития АТ-технологии: поиск альтернативных конструкций разрядников в рамках имеющейся технологии; оптимизация схемы расположения модулей.

Эффективность синтеза озона напрямую связана с температурой газа, которую необходимо поддерживать на минимальном уровне для получения высоких концентраций озона. Основным принципом нововведения заключается в привязке профиля интенсивности синтеза озона к градиенту температуры по длине разрядника. Разрядник должен быть разбит по длине минимум на две секции – входную с высокой удельной энергетической нагрузкой и выходную, предназначенную для плавного увеличения концентрации озона в условиях сниженного темпа повышения температуры. Снимки микроразрядов в секционированном разряднике приведены на рис. 2.



**Рис. 2. Микроразряды в секционированном разряднике**

Результаты испытаний на установке заказчика в г. Индианаполисе (США) первого генератора АТ-IGS большой производительности (313 разрядников) подтвердились данными, полученными в промышленных масштабах (см. данные на рис.3).

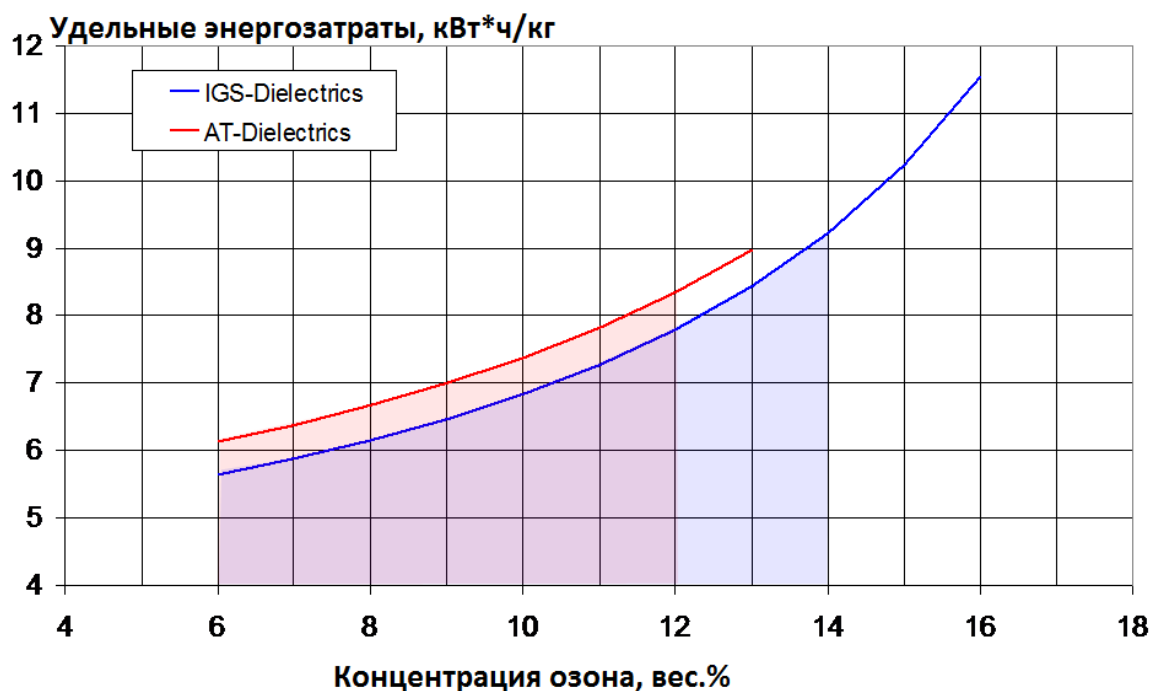


Рис. 3. Сопоставление энергоэффективности технологий AT и IGS.

Внедрение запатентованной системы IGS позволило повысить конкурентоспособность оборудования как относительно капитальных вложений, так и затрат в сфере эксплуатации; трехкратно снизить чувствительность к следам влаги и углеводородов в питающем газе; существенно уменьшить потенциал декомпозиции озона в генераторе; повысить концентрацию синтезируемого озона; сократить время пуска наладки; уменьшить объемы технического обслуживания.

Достигнутые результаты подтверждают технологическое лидерство фирмы «Дегремон Технолоджиз – Озония» в области озонаторного оборудования.

# ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИЯ СТАНЦИИ ВОДОПОДГОТОВКИ ОАО «ВИММ-БИЛЛЬ-ДАНН» ДЛЯ ОЧИСТКИ ОЗОНИРОВАНИЕМ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

*Ткаченко С.Н.<sup>2</sup>, Ткаченко И.С.<sup>1</sup>, Свердловиков А.А.<sup>3</sup>, Лунин В.В.<sup>4</sup>,  
Пузенков Е.М.<sup>5</sup>*

<sup>1</sup>*к.ф.-м.н, МГУ им. М.В. Ломоносова, ООО НВФ «ТИМИС»,*

<sup>2</sup>*профессор, МГУ им. М.В. Ломоносова, ООО НВФ «ТИМИС»,*

<sup>3</sup>*к.т.н., ООО «НПО ОСМО»,*

<sup>4</sup>*академик РАН, профессор МГУ им. М.В. Ломоносова,*

<sup>5</sup>*национальный менеджер ОАО «Вимм-Билль-Данн» (PepsiCo )*

*В настоящей работе представлен опыт изысканий, разработки, проектирования, внедрения и эксплуатации локальной станции очистки подземной воды от железа на основе озono- сорбционной технологии производительностью 160 м<sup>3</sup>/час .*

Озон имеет характерный запах [1], человек тут же ощущает его и может предотвратить утечку. Из кислорода можно относительно простым способом получить до 20% объемных процентов озона в исходном кислороде, что существенно. Кроме того, озон можно с эффективностью до 98% смешивать в потоке с очищаемой водой. Конечные вещества при обработке подземной воды с помощью озono- сорбции - малотоксичные в большинстве случаев. При синтезе озона нет вспомогательных веществ. Синтез озона идет при температуре окружающей среды и давлении близком к нормальному. Воздух и кислород - возобновляемое сырье для производства озона. Синтез озона происходит всего в две стадии. Озон разлагается до безопасного кислорода. Аналитические методики определения любых концентраций озона обеспечивают его мониторинг в реальном времени. Озон используют при концентрации менее 22%,

поэтому он не взрывоопасен. При использовании воздуха озона - воздушная смесь не пожароопасна.

С целью экономии воды из городского водопровода и снижения затрат на ее покупку промышленными предприятиями часто используются собственные источники водоснабжения – подземные скважины различных глубин. Однако природные воды подземных источников в г.Москве не соответствует требованиям СанПиН. по ряду показателей, Одним из них является повышенное содержание ионов общего железа (до 10 мг/л) [2]. Таким объектом являются скважины Лианозовского молочного комбината г.Москвы

Подземная вода ЛМК из разных скважин значительно отличается по химическому составу. Качество воды не соответствует требованиям СанПиН по ряду показателей: цветности, мутности, жесткости, содержанию ионов общего железа.

Проведенная нами научно-исследовательская работа, а также процесс наладки и отработки технологии, показали что применение метода озонирования в сочетании с сорбцией на гранулированных активированных углях и углеволоконистых сорбентах обеспечивают полную дезодорацию, дезинфекцию, снижение в ней повышенных концентраций ионов общего железа до предельно допустимых значений и гораздо ниже (до 0,03 мг/л), что выгодно отличает озонирование воды, содержащей железо, от окисления последнего воздухом или кислородом, таб.2.

Таблица 2. Сравнение разных технологий окисления железа в воде: озонирования, аэрирования, обработка кислородом.

Окислитель	Исходная вода скважин		Стадии технологического процесса						
			После реактора смешения		После зернистых фильтров		После сорбции на:		Очищенная вода
	III	II			ГАУ	УВ			
<b>ВОЗДУХ</b>	<b>1,28</b>	<b>0,23</b>	0,74	0,75	0,52	0,49	0,40	0,38	0,38
<b>КИСЛОРОДНО-ВОЗДУШНАЯ СМЕСЬ</b>			0,73	0,71	0,36	0,38	0,32	0,30	0,31
<b>ОЗОНО-КИСЛОРОДНАЯ СМЕСЬ</b>			<b>0,64</b>	<b>0,67</b>	<b>0,10</b>	<b>0,17</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,03</b>

На основе полученных результатов НИР была разработана и спроектирована технология и принципиальная аппаратурная схема станции водоочистки подземной воды ОАО «Лианозовский молочный комбинат» [3].

Технологический процесс очистки подземной воды включает в себя стадии: озонирования воды, рис.1а, дальнейшего концентрирования образовавшихся труднорастворимых гидроксидов 3-х валентного железа на фильтрах с 2-х слойной зернистой загрузкой из кварцевой крупки и гидроантрацита А, рис.1б и заключительной сорбцией на фильтрах, загруженных гранулированным углем и углеволокнистым сорбентом, рис.2а. Шлам от промывки фильтров обезвоживается с помощью фильтра-пресса, рис.2б.

Для обеспечения требуемой концентрации озона использовались 3 озонатора максимальной производительностью 100 г/ч. Синтез озона происходит в тихом барьерном разряде. В озонаторы подавался 3 м<sup>3</sup>/час 95% кислорода, полученного из воздуха на цеолитах. Смешение озона с водой происходило в реакторе озонирования, где двухвалентное железо превращалось в трехвалентное. Остаточный озон разлагался в деструкторе озона, запаленным катализатором, полученным из побочных продуктов озонирования данной воды до кислорода. Далее шлам содержащий, в том числе трехвалентное железо, фильтровался на напорных фильтрах. После чего финишная очистка воды происходила на фильтрах с активированным углем. Вода накапливалась в 400 м<sup>3</sup> двух хранилищах и, после смешения с небольшой дозой гипохлорита, подавалась на производство.



а)



б)

Рис.1. Состав станции водоочистки: блок озонирования воды – а), блок фильтрации воды на напорных фильтрах– б).



а)



б)

Рис.2. Финишная очистка воды:

блок сорбции на углеволокне – а), блок для утилизации шлама– б).

Учитывая высокие эксплуатационные затраты на применение метода озонирования, была подобрана оптимальная доза озона, то есть его количество в мг на литр обрабатываемой воды, способное окислить ионы общего железа до нормативных значений.

Опытным путем, в процессе пуско-наладки показано, что оптимальная доза озона составляет около  $0,4 \text{ г/м}^3$ . Дальнейшее ее увеличение не приводит к существенному изменению качества очищенной воды, однако значительно растут энергозатраты при проведении процесса озонирования, и уменьшается ресурс службы озонаторов.

Из рис.3 видно, что озono-сорбционный метод очистки позволил в подземной воде снизить величины: содержания ионов общего железа, цветности, мутности, - до нормативных значений и ниже

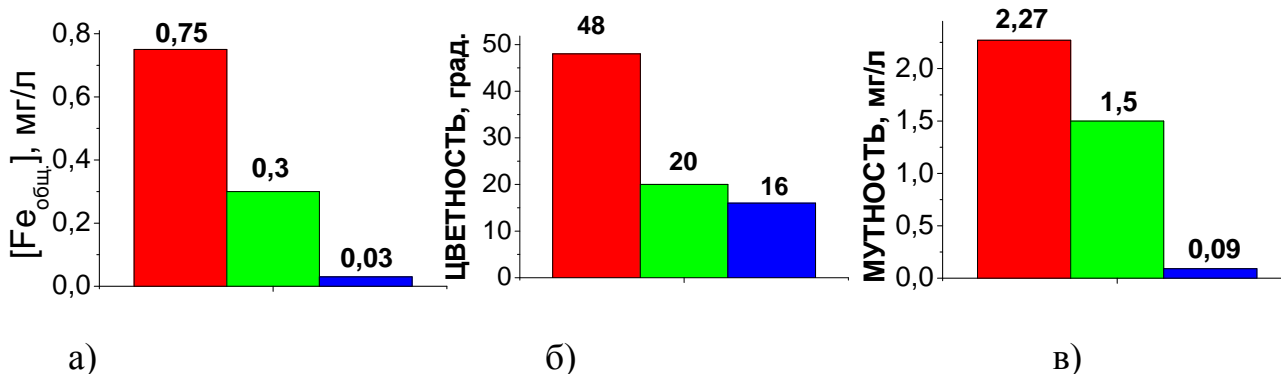


Рис.3. Содержание ионов общего железа - а), цветность – б), мутность – в) в подземной воде до и после очистки с помощью озонсорбционной технологии. Где

■ - исходная вода; ■ - предельно допустимая концентрация; ■ очищенная вода.

. На станции водоподготовки в результате обратной промывки напорных фильтров с зернистой загрузкой ежегодно образуется около 4-х тонн железосодержащих шламов. В работе предложен экологически безопасный способ переработки данных железосодержащих шламов с использованием их в качестве сырья в синтезе катализаторов, пригодных для очистки сухих газо-воздушных потоков от остаточных количеств озона [4].

Основным компонентом железосодержащего сырья являются гетит и лепидокрокит, который при температуре 400°C переходит в оксид железа –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что подтверждено методом рентгенофазового анализа (РФА) [5,6].



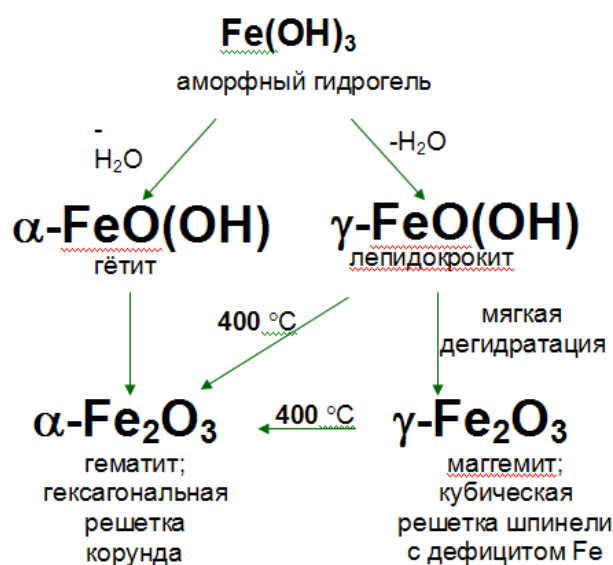


Рис.4. Основные компоненты железосодержащего сырья.

По данным мессбауэровской спектроскопии большая часть гидроксидов и оксидов железа находится в мелкодисперсном состоянии, с размером частиц порядка 5 – 10 нм.[7]

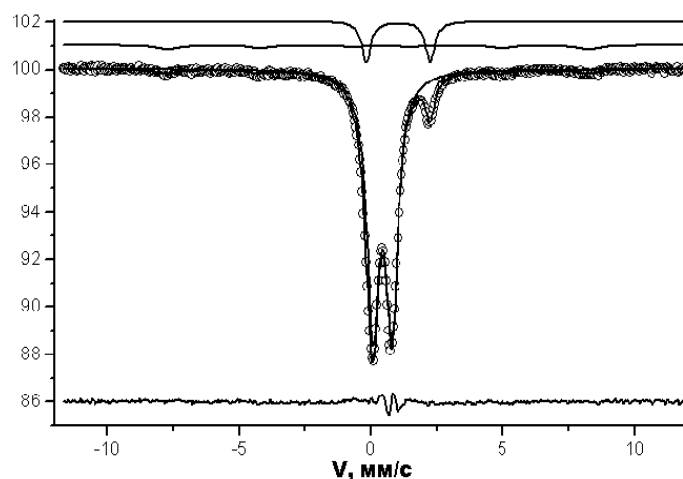


Рис.5. Мессбауэровской спектр железосодержащего сырья.

Для выбора лучшего железосодержащего катализатора измерены основные технические характеристики: средняя механическая прочность гранулы, пористость, удельная поверхность, эффективность разложения озона.



Рис.6. Фотография железосодержащего катализатора озона.

Достаточную прочность для использования в промышленных целях имел катализатор состава: 60 масс.% железосодержащего сырья и 40 масс.% спец. цемента. После гидротермальной обработки и прокалки его прочность составляет 1,8 кг/мм на  $\varnothing$  гранулы и сравнима с прочностью других промышленных катализаторов. Данный образец характеризуется высокими значениями пористости 53% и удельной поверхности до 200 м<sup>2</sup>/г и эффективно разлагает озон [8-12].

Технические характеристики	Оптимальные железосодержащие катализаторы	
	ЖЕЛЕЗО	ТАЛЮМ
Химический состав, масс., %	60	40
	экструдат	
Внешний вид	экструдат	
Пористость, %	53	
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	145 – 200	

<b>Механическая прочность, кг/мм в гранул</b>	<b>1,4 – 1,8</b>
<b>Активность по озону</b>	<b>1,45 – 1,77</b>

За величину активности катализатора принята величина  $\gamma$  [1], показывающая долю активных, то есть приводящих к разложению, столкновений молекул озона с поверхностью катализатора. Значение активности можно определить по формуле:

$$\gamma = 4w \frac{\ln \frac{C_0}{C}}{uS}$$

где  $C_0$  и  $C$  - соответственно концентрация озона на входе и выходе каталитического реактора, заполненного гранулами катализатора, г/л;

$w$  - объемная скорость газового потока, см<sup>3</sup>/с;  $u$  - тепловая скорость молекул, см/с; ( $u = 360$  м/с при  $T$  воздуха в помещении 22<sup>0</sup>С);

$s$  – внешняя геометрическая поверхность гранул катализатора, см<sup>2</sup>.

Подведем итоги. Синтез озона и его применение в очистке воды, является прекрасным примером применения принципов зеленой химии в промышленности. Применение озонной технологии следует 11-и из 12-и принципов зеленой химии. Побочные продукты озонирования подземной воды могут быть эффективно использованы. На данный момент станцией водоподготовки очищено около 7000 000 м<sup>3</sup> подземной воды

Применение технологии озонирования на основе принципов «зеленой химии» привело к существенной экономии для комбината за счет отказа от потребления городской воды.

## Литература

1. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ. 1998. – 476 С.
2. Фрог Б.Н. Водоподготовка: Учебное пособие для вузов. М.: Изд-во МГУ, Издание 2, 2003. – 680 с.
3. Tkachenko S.N., Tkachenko I.S., Sverdlikov A.A., Dovlyaterova R.A. Ozon – absorption treatment technology of artesian water of the Moscow region.// A book of paper International congress «ETEWS -2005», Ukraine, the Crimea, Yalta, May 24-27, 2005, с.182-
4. S.N. Tkachenko, V.V. Lunin, G.V. Egorova, I.S. Tkachenko, V.A. Voblikova, E.Z. Golosman. Elaboration and Application of New Oxide Catalysts for Modern Ozone Technologies // IOA 17th world congress&exhibition: Ozone&Related Oxidants Innovative&Current Technologies, Strasbourg, France, August 22-25, 2005, P.35.
- 5.. Ткаченко С.Н., Залозная Л.А., Егорова Г.В., Ткаченко И.С., Лунин В.В., Голосман Е.З., Вобликова В.А., Сабитова Л.В., Трошина В.А. Приготовление железосодержащих катализаторов с использованием продуктов озонирования природных вод. Тезисы докладов VI Российской конференции с участие стран СНГ 4-9 сентября 2008, Новосибирск, т.2, с.98.
6. Залозная Л.А., Ткаченко И.С. Катализаторы на основе железа, полученного при озонировании артезианской воды. // В сб.: Материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2007». 11-14 апреля 2007, Москва, с.200.
7. Залозная Л.А., Ткаченко С.Н., Егорова Г.В., Ткаченко И.С., Лунин В.В., Вобликова В.А., Сабитова Л.В., Трошина В.А., Голосман Е.З. Гетерогенно-

каталитическое разложение озона и окисление органических соединений на оксидных катализаторах. Тезисы докладов 30-ого Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии», 17-18 июня 2008, Москва, с. 200-204.

8. Zaloznaya L.A., Tkachenko I.S. Iron-containing catalysts of ozone decomposition. Abstracts of Summer School on Green Chemistry 10<sup>th</sup> event. 12-18 of October 2008, Venice, Italy, pp-18.

9. Залозная Л.А., Ткаченко С.Н., Егорова Г.В., Ткаченко И.С., Вобликова В.А., Лунин В.В. Железосодержащие отходы озонирования воды артезианских скважин – сырье для получения новых высокоэффективных катализаторов // Экология и промышленность России, №10, с. 28-31, 2008.

10. Патент №2411991 (2011 г.) (Ткаченко С.Н., Залозная Л.А., Ткаченко И.С., Егорова Г.В., Лунин В.В., Голосман Е.З., Трошина В.А.).

11. Патент №2411992(2011 г.) (Ткаченко С.Н., Довганюк В.Ф., Голосман Е.З., Ткаченко И.С., Туркова Т.В., Залозная Л.А., Егорова Г.В., Лунин В.В.).

12. Патент №2411984 (2011 г.) (Ткаченко И.С., Голосман Е.З., Ткаченко С.Н., Киреев С.Г., Лунин В.В.).

## **ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ОЗОНАТОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ БОЛЬШОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ НА ЗАПАДНОЙ СТАНЦИИ ВОДОПОДГОТОВКИ**

Корса-Вавилова Е.В., Шмелёв А. Я., Пузенков М. И.

*ЗАО «Московские озонаторы»*

*Как показывает мировая практика водоподготовки, крупным станциям в наибольшей степени отвечает технология, основанная на сочетании традиционных методов обработки коагуляции и осветления с методами озонирования и сорбции. Применение метода озono-сорбции в технологической схеме обработки воды способствует глубокой деструкции трудноокисляемых органических соединений, снижению содержания токсичных хлорорганических соединений, образующихся при хлорировании. При этом достигается высокая надежность по уничтожению вирусных загрязнений и улучшаются органолептические показатели воды, поступающей потребителю. Одной из таких станций водоподготовки города Москвы является Западная станция, которая отличается от уже построенных тем, что впервые для получения озона, его контакта с водой и деструкции остаточного озона применено отечественное озонаторное оборудование изготавливаемое компанией ЗАО «Московские озонаторы».*

Строительство Западной станции водоподготовки было начато в 1961 году. 07 октября 1964 года Западная станция водоподготовки была введена в эксплуатацию. В 1979 году была введена Новозападная водопроводная станция, в 2006 году Юго-Западная водопроводная станция, которые вместе с Западной составили единый комплекс общей мощностью 1700 м<sup>3</sup> в сутки. В настоящее время станция ежедневно подает в водопроводную сеть города более 1 200 тыс. м<sup>3</sup> питьевой воды.



Рис. 1 Зоны влияния станций водоподготовки

В 2010г. на Западной станции был введен в эксплуатацию новый озонсорбционный блок предназначенный для дополнения базовой технологической линии водоподготовки ступенью озонсорбции, повышающей степень очистки воды.

На новом озонсорбционном блоке Западной станции впервые в России использовано отечественное комплектное озонаторное оборудование - комплекс озонаторный КО50С производительностью 50 кг озона в час.

Комплекс озонаторный КО50С предназначен для получения озон-воздушной смеси (ОВС) из атмосферного воздуха, подачи и распределения ее в объеме обрабатываемой воды, отведения и деструкции остаточного озона. КО50С представляет собой комплексную озонаторную установку с автоматизированной системой управления, совмещенную с шестью контактными резервуарами (КР), с максимальной производительностью до 50 кг озона в час.

Количество обрабатываемой комплексом воды – до 250 000 м<sup>3</sup> в сутки. Вода для очистки подается в контактные резервуары (КР) через отверстия, выполненные в конструкции фальш-пола КР. Отвод

озонированной воды из КР осуществляется через желоба с зубчатыми кромками.

**Комплекс озонаторный КО50С в себя включает:**

- Систему подготовки воздуха (СПВ);
- Систему синтеза озона (ССО);
- Систему подачи, распределения и диспергирования ОВС (СПД);
- Система отведения и деструкции остаточного озона (СОД);
- Систему озонобезопасности (СОБ);
- Автоматизированную систему управления (АСУ КО).

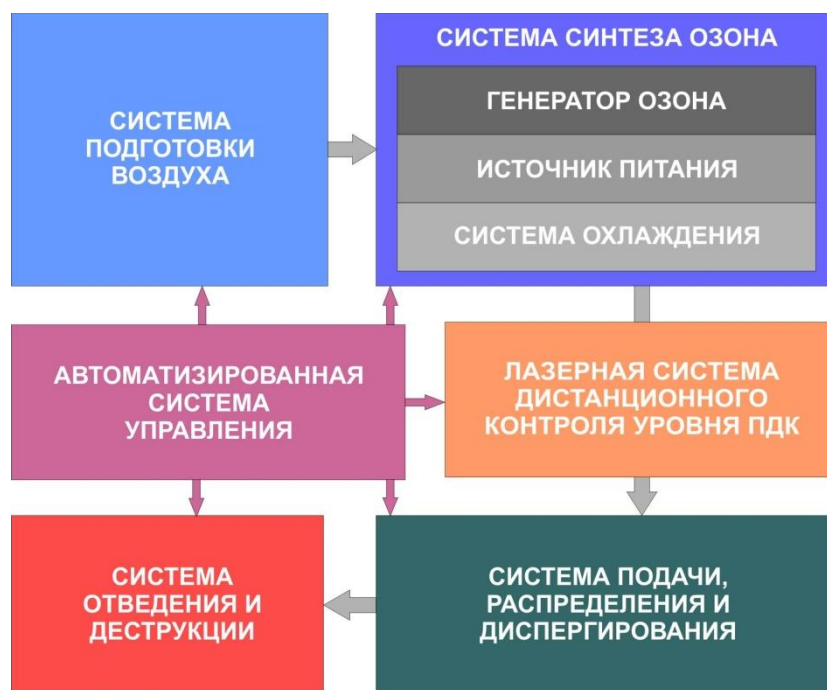


Рис. 3 Структурная схема комплекса озонаторного КО50С

Технологическое оборудование комплекса стационарно размещено в двух зданиях, удаленных друг от друга на расстояние 116 м. В одном (здание озонаторной) размещается оборудование систем СПВ и ССО, во втором (здание озоно-сорбционного блока) размещается оборудование систем СПД и СОД.





Рис.4 Схема расположения оборудования в цехах озонаторной

### Основные технические характеристики КО50С

Наименование параметра	Ед.изм.	Значение Параметра
Расход озонируемой воды, т/ах	М <sup>3</sup> /сут	250 000
Реализуемые дозы озона в воде	г/м <sup>3</sup>	1,0 – 3,5
Производительность КО50С	кгО <sub>3</sub> /ч	до 50
Концентрация озона в озono-воздушной смеси	г/Нм <sup>3</sup>	9 – 15
Удельный расход электроэнергии на синтез 1 кг озона	кВт·ч	16÷18
Удельный расход электроэнергии на производство 1 кг озона	кВт·ч	25÷27
Концентрация озона в ОВС, выбрасываемой в атмосферу	мг/м <sup>3</sup>	менее 0,1
Концентрация озона в воздухе рабочей зоны	мг/м <sup>3</sup>	менее 0,1
Точка росы осушенного воздуха	°С	Не выше минус 65
Поглощение озона водой	%	до 95
Уровень радиопомех, создаваемый оборудованием		Не выше указанного в ГОСТ Р 51317.6.4-2009
Суммарная установленная мощность оборудования	кВт·ч	2555

После завершения монтажных работ, проходивших параллельно с завершением работ по строительной готовности помещений ОСБ ЗСВ, перед специалистами ЗАО «Московские озонаторы» и предприятий смежников стояла непростая задача в очень сжатые сроки (четвертый

квартал 2010г.) провести пусконаладочные работы уникального оборудования комплекса озонаторного, для обеспечения непрерывной работы в период весеннего паводка. В течении четырех месяцев были проведены индивидуальные и парностыковочные испытания оборудования и систем комплекса, практически по всем системам подтверждены заложенные при проектировании режимы работы, проведена отладка локальных автоматизированных систем управления (ЛАСУ) и их сопряжение с автоматизированной системой управления комплексом верхнего уровня (АСУ КО). Одновременно проведенный объем работ выявил ряд проблем не позволяющих начать эксплуатацию комплекса в полностью автоматизированном режиме в назначенный срок. Одной из таких проблем была неготовность ЛАСУ СПВ ввиду сложнейшей конфигурации системы и необходимости учета, взаимосвязи и одновременной передачи более 1000 тегов информации о параметрах работы воздушно-компрессорных станций, холодильных машин, блоков адсорбции, исполнительных механизмов и приборов контроля, входящих в состав системы подготовки воздуха.

К сожалению, несмотря на положительный результат проведенных работ, запуск оборудования в эксплуатацию пришлось отложить из-за аварии. В результате выхода из строя вытяжной вентиляционной системы и продолжающей работать приточной вентиляции в здании озонаторной произошло понижение температуры до отрицательных значений, что привело к замерзанию воды в генераторах озона.

При демонтаже электродных блоков было обнаружено повреждение трубопроводов ПВХ системы охлаждения и заполнение водой полостей корпусов электродных блоков. В авральном режиме в течении месяца были проведены работы по переборки электродных блоков и замене 100% трубопроводов ПВХ системы охлаждения.

Несмотря на экстремальнейшие условия пребывания стеклоэмалевых электродов в воде при отрицательных температурах не

было выявлено ни одно поврежденного электрода, все электродные блоки на повторных испытаниях показали прежние результаты по производительности озона (1,56 кг озона в час). Специалистами ОАО "МосводоканалНИИпроект", выполнявших проектирование ОСБ, была дополнительно введена диспетчеризация параметров системы отопления и системы вентиляции здания озонаторной с выводом данных в ЦДП ОСБ.

После ликвидации последствий аварии комплекс озонаторный КО50С был запущен в пробную эксплуатацию в полуавтоматическом режиме.

В период работы комплекса с 01.04.2011г. по 30.07.2011г. было зафиксировано 26 нештатных отключений, из которых 1 отключению по причине аварии на насосной станции I первого подъема, 10 по нештатным ситуациям, возникшим в системах КО50С, которые в силу сжатых сроков не были выявлены на этапе пуска наладки и 15 по причинам сбоя и просадок напряжения в электросетях питающих ОСБ. Последнее обстоятельство явилось неприятной неожиданностью для службы эксплуатации ЗСВ МГУП «Мосводоканал», специалистов ЗАО «Московские озонаторы» и организации проектировщика ОАО "МосводоканалНИИпроект". В результате ряда проведенных совещаний были пересмотрены схемы электроснабжения, изменены установки защитного оборудования АВР, установлены дополнительные БАВРы в распределительном устройстве озонаторной. Все ЛАСУ комплекса дооснащены источниками бесперебойного питания, позволяющими в случае отключения питания провести корректную остановку оборудования комплекса. После проведенных мероприятий просадки напряжения практически не влияют на работу оборудования комплекса.

После девяти месячного периода пробной эксплуатации, завершения всех работ по автоматизации СПВ и интеграции ЛАСУ СПВ в АСУ КО, повторной отработки взаимодействия всех систем 24 декабря 2011г. были проведены испытания комплекса озонаторного по подтверждению

технических параметров, заложенных в технические условия и подтверждению работы всех систем комплекса в полностью автоматическом режиме.

**Протокол испытаний по подтверждению технических параметров озонаторного комплекса КО50С установленных ТУ.**

№ п/п	Наименование параметра	Ед. изм.	Установленное ТУ	Фактическое значение при проведении испытаний			Прим.
1.	Расход озонируемой воды,	м <sup>3</sup> /час	10 416 (250 000 м <sup>3</sup> /сут.)	10350	10000	9800	
2.	Реализуемые дозы озона в воде	г/м <sup>3</sup>	1,0...3,5	1,0	2,4	3,5	
3.	Производительность КО50С	кг О <sub>3</sub> /час	50/36	11,4	26,0	36,0	
4.	Концентрация озона в озоно-воздушной смеси	г/Нм <sup>3</sup>	9...15	6,79	10,51	14,27	
5.	Удельный расход электроэнергии на синтез 1 кг озона	кВт·ч	16 - 18	$\begin{aligned} \varepsilon_{уд}^{синтез} &= \frac{\varepsilon_{синтез}}{Q_{озона}} = \\ &= \frac{480}{36} = 13,3, \end{aligned}$			Потреб. ИПГО
6.	Удельный расход электроэнергии на производство 1 кг озона	кВт·ч	25 – 27	$\begin{aligned} \varepsilon_{уд}^{пр} &= \frac{\varepsilon_{общ}}{Q_{озона}} = \\ &= \frac{620}{36} = 17,2, \end{aligned}$			Потреб. всего задействованного оборудования СПВ и ССО
7.	Концентрация озона в ОВС, выбрасываемой в атмосферу	мг/м <sup>3</sup>	менее 0,1	0,00-0,04			
8.	Концентрация озона в воздухе рабочей зоны	мг/м <sup>3</sup>	менее 0,1	менее 0,1			
9.	Точка росы осушенного воздуха	°С	не выше минус 65	минус 72 ... минус 88			
10.	Поглощение озона водой	%	Не менее 95	92,3 - 94,9			
13.	Время контакта озона с водой	мин.	10...15	11			

За время эксплуатации КО50С был выявлен ряд недостатков эксплуатируемого оборудования, например:

В системе подготовки воздуха КО50С были впервые применены турбокомпрессора со скоростью вращения турбины 58000 об/мин., что с одной стороны позволило снизить затраты электроэнергии на компремирование воздуха (номинальная мощность электродвигателя компрессора- 22 кВт (блока компрессоров - 90 кВт), но в свою очередь



привело к ряду проблем, связанных с надежностью и эксплуатационными затратами, такими, как частая замена фильтрующих элементов фильтров грубой и тонкой очистки маслосистемы, довольно низкий по сравнению с винтовыми компрессорами ресурс до капитального ремонта.

Рис.5 Оборудование СПВ

Однако, несмотря на некоторые ошибки, свойственные первым образцам сложной технической продукции, основные технические решения, заложенные в КО50С, зарекомендовали себя с наилучшей стороны, а некоторые из них были усовершенствованы в процессе эксплуатации и будут применяться в дальнейшем.

Например, для охлаждения генераторов озона и источников питания применена система замкнутого водяного охлаждения деионизованной водой. Это позволило снизить потребление воды хозяйственно-питьевого качества до 100 м<sup>3</sup>/час на охлаждение теплообменников холодильной машины, исключить попадания фреона в сбрасываемые воды и

поддерживать заданную температуру воды охлаждения генератора озона (+5...+7°C) независимо от внешних температурных условий, что актуально в условиях повышения температуры воздуха в летнее время до значений +30...+35°C.



Рис.6 Оборудование блоков водяного охлаждения

В конструкции генератора озона применен модульный принцип - генератор озона ГО25С состоит из 16 электродных блоков, каждый из которых содержит 15 пластинчатых электродов, изготовленных из нержавеющей стали и покрыты диэлектрической стеклоэмалью. Данная конструкция электродов позволяет обеспечить двусторонне охлаждение разрядного промежутка. Эксплуатация электродных блоков с пластинчатыми электродами и анализ режима течения охлаждающей жидкости в них показал, что при штатных значениях расхода воды через электрод практически на всей поверхности, омываемой водой, реализуется ламинарный режим течения, при котором передача тепла от твердой стенки к потоку определяется тепловым сопротивлением пограничного слоя и невысоким коэффициентом теплопроводности воды. Вследствие

этого была предпринята попытка улучшить тепловые характеристики электрода за счет организации более эффективного гидродинамического режима течения охлаждающей жидкости.

Повышение эффективности теплообмена в электродах было достигнуто за счет перехода от ламинарного режима течения охлаждающей жидкости к вихревому, что обеспечивается установкой внутри электрода набора кольцевых дефлекторов. Кроме этого доработка обеспечила получение более равномерного распределения потоков охлаждающей жидкости по объему электрода, что существенно для уменьшения термического разложения озона в разрядном промежутке. В условиях проведенных экспериментов достигнуто увеличение производительности генератора озона при одинаковых значениях мощности, выделенной в разряде, на 10÷12% .



Рис.7 Генератор озона ГО25МС



а)

б)

Рис.8 а) стандартный электрод с внутренней проставкой б) доработанная внутренняя проставка электрода

Источник питания генератора озона, входящий в состав озонаторного комплекса, за счет применения оригинальных схемотехнических решений и работе на высокой частоте преобразования (до 8 кГц) с синусоидальной формой выходного напряжения обеспечивает высокие эксплуатационные и массогабаритные показатели, быстродействующую защиту, как самой системы электропитания, так и нагрузки (электродных блоков), с ускоренной подготовкой к АПВ. В состав источника питания входят 16 секций (по количеству электродных блоков в составе озонаторного комплекса), что обеспечивает реализацию эффективной технологической схемы: секция источника питания – электродный блок генератора озона, и, следовательно, достижение наиболее экономически выгодных режимов генерации озона и уменьшение удельных энергозатрат на синтез озона





Рис.9 Источник питания генератора озона

В связи с расположением озono-сорбционного блока Западной станции в непосредственной близости от жилой застройки г. Москвы защитные «дыхательные» отверстия контактных резервуаров были оснащены дополнительными фильтрами с каталитической загрузкой для снижения опасных выбросов не прореагировавшего озона в случае нештатной ситуации.



Рис.10 Система деструкции остаточного озона

Управление технологическим процессом озонирования воды ведется одним оператором в автоматически дистанционном режиме с АРМ диспетчерской озонсорбционного блока или в автоматическом и ручном локальных режимах из диспетчерской озонаторной. Для повышения надежности, бесперебойности работы инженерная станция АСУ КО, контроллеры управления ДСУ, каналы связи ДСУ с ЛАСУ и ЦД ОСБ и контроллеры ЛАСУ дублированы. При этом поддерживается работа вычислительных средств в «горячем» режиме

Для обеспечения помехозащищенности информационные каналы Ethernet выполнены на основе оптоволоконного кабеля типа ДПЛ, а релейные каналы - на основе кабеля типа КМПВЭ 7x0,1. Переход на резервный канал управления в ДСУ и ЛАСУ производится автоматически и безударно, чтобы исключить влияние на работу оборудования и ход техпроцесса.

В России, озонаторный комплекс большой производительности, включающий в свой состав все вспомогательное оборудование такое, как компрессорное оборудование, осушители, озонаторы, системы охлаждения, оборудование диспергирования озона в воду и деструкции остаточного озона, объединенные общей системой управления, создан впервые.

На сегодняшний день комплекс озонаторный КО50С успешно эксплуатируется на Западной станции водоподготовки г. Москвы, с его помощью выработано более 40 000 кг озона и обеспечивается снабжение чистой питьевой водой южных и юго-западных районов города: Коньково, Черемушки, Чертаново, Очаково, Орехово-Борисово, Теплый стан, Царицыно, Солнцево, Переделкино и др.

В настоящее время ЗАО «Московские озонаторы» ведет работы по поставки оборудования комплекса озонаторного КО75С производительностью 75 кг озона в час на Рублевскую станцию водоподготовки г. Москвы.

УДК 67.05

## **НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ГЕНЕРАТОРОВ ОЗОНА WEDECO evo**

Кузьминкин А.Л. Попов А.В.

*Общество с ограниченной ответственностью «ВЕДЕКО Центр»*

В начале 70-х годов прошлого века доктор К.Шерб руководитель лаборатории химических исследований при Баварском биологическом институте, изучал применение ультрафиолетового излучения для обеззараживания сточной воды на опытной станции водоочистки в г. Гросслапене, Германия. Результаты, полученные ученым, были настолько впечатляющими, что он предсказал великое будущее обеззараживанию воды ультрафиолетом. Вернер Клинк и Хорст Ведикам заинтересовались результатами экспериментов и 14 июля 1976 года создали в небольшом городе Херфорд Германия компанию WEDECO по производству установок для обеззараживания воды. В то время компания насчитывала 6 человек. По мере развития компании в сферу ее интересов попадали наиболее перспективные разработки в области обработки воды. В начале 80-х годов прошлого века специалисты компании обратили внимание на уникальные свойства озона и занялись созданием оборудования для его производства и разработкой технологий его применения. В 1988 году был создан уникальный шестигранный электрод, не имеющий аналогов, небольшого диаметра, в основе которого был шестигранный металлический стержень, помещенный в диэлектрическую трубку из боросиликатного стекла. С 1992 года по 1994 год велась интенсивная работа по совершенствованию процесса непрерывного и стабильного производства озона с помощью высокотехнологичной системы управления. Система цифрового управления, разработанная и запущенная

в производство, гарантировала более эффективную работу озоновых генераторов WEDECO. Важным этапом в истории компании была разработка совершенно нового принципа в технологии производства озона с помощью использования электрода EFFIZON®HP. Данный электрод, не имеющий аналогов, позволил значительно снизить стоимость производства озона: благодаря его применению появилась возможность получать намного большее количество концентрированного озона, используя меньшие по размеру и более экономичные генераторы озона.

В настоящее время компания WEDECO входит в состав концерна Xylem и насчитывает более 300 человек. Компании WEDECO занимается не только производством систем озонирования, но, и, имея свой собственный научно-исследовательский департамент, постоянно модернизирует генераторы озона и разрабатывает новые технологии применения озона. Достаточно сказать, что большую долю прибыли, компания инвестирует именно в разработку новейших систем озонирования. Данная политика приносит свои плоды и в 2012 году компания начала производство генераторов озона нового поколения серии EVO.

Современные условия предъявляют все более жесткие требования к системам озонирования т.к. снижение энергопотребления, повышение надежности, увеличение срока службы, снижение эксплуатационных расходов и т. д. Комплексный подход к решению задач по созданию систем генерации озона позволил конструкторам и специалистам компании создать новый модельный ряд генераторов озона, отвечающих самым высоким требованиям. Новые генераторы озона серии SMOevo (средней мощности) и PDOevo (высокой мощности) обеспечивают максимальную эффективность производства озона при минимальном энергопотреблении. Все генераторы озона SMOevo и PDOevo имеют две основные версии: Greenline, в которой энергоэффективность увеличена на 20% и максимально снижена стоимость эксплуатационного

обслуживания, и версия Smartline, ориентированная на минимальные инвестиционные затраты, сохраняя при этом высокое качество WEDECO. Центральным компонентом в процессе производства озона является генератор озона, состоящий из источника питания, системы управления и блока генерации. Специалисты WEDECO модернизировали все три основные компоненты генератора озона. Новые источники питания реализованы на технологии с использованием IGBT транзисторов, что позволяет значительно повысить управляемость системы. Все генераторы озона данной серии размещаются на двух платформах, одна - генератор озона и система управления, вторая - источник питания. Данная конструкция позволяет размещать генераторы озона в помещениях малой площади. Конструкция данной серии генераторов, позволяет размещать электроды, как в вертикальном, так и в горизонтально расположенном корпусе. Центральным компонентом генератора озона являются электроды. Новые разработки и инновации позволили создать новые электроды EFFIZON®evo, которые по своим характеристикам значительно превосходят аналоги и могут эффективно работать при высоких температурах. Благодаря данной технологии генераторы могут работать на кислороде с незначительным содержанием азота (в 30 раз ниже аналогов), что позволяет значительно снизить уровень образования оксидов азота. Кроме того, значительно снижены требования к концентрации углеводородов, содержащихся в исходном газе, что в свою очередь позволяет более гибко подходить к качеству исходного газа. Так же процесс производства озона требует надежного теплоотвода. Разработанная принципиально новая система охлаждения генераторов позволяет значительно увеличить теплоотвод и снизить негативное «шоковое» воздействие охлаждающей воды на электроды. Новые шкафы управления с системой кондиционирования обеспечивают класс защиты IP 54, что позволяет эксплуатировать систему в условиях высоких температур

и высокой влажности (до 90%) а также в условиях повышенной запыленности.

Благодаря комплексному подходу к решению вопросов модернизации, генераторы озона новой серии SMOevo и PDOevo обладают следующими преимуществами:

#### Максимальная стабильность выработки озона

- Высокая работоспособность системы, фактически не требующая обслуживания благодаря технологии EFFIZON®evo
- Нет необходимости в регулярной замене или чистки электродов

#### Низкие эксплуатационные затраты

- Низкое удельное потребление энергии – снижение до 20%
- Низкие требования к качеству кислорода, высокий уровень ТНС не представляет технических проблем
- Добавляемая доза азота в тридцать раз ниже, чем у конкурентов
- Широкий спектр возможностей систем озонирования позволяет более точно проектировать установку исходя из требований заказчика

#### Максимальные эксплуатационные возможности

- Эффективная работа установки при росте температуры охлаждающей воды (до 35°C)
- Выход на максимальную производительность менее чем за 2 минуты, благодаря термически устойчивым электродам
- Очень быстрое регулирование производительности (от 1–100%) с учетом технологических требований процесса

#### Решения по индивидуальным требованиям заказчика

- Высокий уровень учета требований заказчика

- Концепция процесса разработана собственным подразделением НИОКР
- Все компоненты системы управляются из одной точки

#### Простота внедрения и монтажа

- Опытная группа инженеров проектировщиков и персонала по сервису
- Полная заводская сборка установки и приемочные заводские испытания генератора озона позволяют быстрый ввод в эксплуатацию - plug & play (включай и работай)
- Наличие контейнерного исполнения позволяют размещать установку в соответствии требованиями объекта (сокращение строительных работ и сроков монтажа и т.п.)
- Широкие возможности дополнительных подключений к системам высшего порядка управления (например, SCADA, Profibus, т.п.)

#### Простота технического обслуживания и эксплуатации

- Местная панель управления (HMI)
- Легкий доступ ко всем системам и узлам
- Эксплуатация и диагностика возможна через сети управления

Несмотря на широко развитое использование озона во всем мире, озон в России используется слабо. Развитие производства, все более высокие требования к повышению экологической безопасности требуют применения высокоэффективных и экологически безопасных производств, поэтому все больше внимания уделяется применению озона. В связи с чем, в Москве создана компания «ВЕДЕКО Центр», представляющая торговую марку WEDECO в России. Основными задачами этой компании является не только поставка оборудования, но и реализация новейших технологий



озонирования в различных областях. Все специалисты компании, прошли обучение в Германии, на предприятии WEDECO и обладают достаточной квалификацией для решения поставленных задач. В настоящее время компания плодотворно сотрудничает с различными организациями по разработке и внедрению технологий с использованием озона. Так совместно с компанией PAOTEX были разработаны и внедрены технологии озонирования как составная часть процесса обработки ЖРО. Системы генерации озона WEDECO установлены на Кольской АЭС. Также уже подписан договор на поставку генераторов для Смоленской АЭС для аналогичного применения. В области подготовки питьевой воды, системы озонирования WEDECO применяются на Юго-Западной станции водоподготовки в г. Москве. За время эксплуатации с 2006 года оборудование не имело отказов и зарекомендовало себя с самой лучшей стороны. С 2011 года наша компания занимается реализацией технологии очистки газов разработанной специалистами ВТИ. В настоящий момент завершается поставка двух генераторов озона производительностью 10кг/ч каждый. Ведется работа по подписанию договора с научным институтом в г.Троицк на разработку системы очистки воды от специфических загрязнителей. Для этого мы намерены использовать недавно приобретенную мобильную лабораторию, которая оснащена комплексом генерации озона, УФ-системой, и системой дозирования химических реагентов, реакционной камерой. Такой состав оборудования позволит применять все процессы в различных сочетаниях, в том числе осуществлять процесс глубокого окисления (AOP).

Все клиенты компании получают всю необходимую информацию по вопросам применения озона в той или иной области. Так же мы обеспечиваем техническую поддержку своих клиентов, включая все необходимые сервисные работы.

## **ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЙ БЕЗБАРЬЕРНЫЙ ОЗОНАТОРНЫЙ КОМПЛЕКС**

Пичугин Ю.П.

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, г.  
Чебоксары*

*В работе проведены и описаны две основные системы озонаторного комплекса: источник питания, представляющий собой генератор высоковольтных импульсов, и озонаторная камера, работающая на коронном разряде. Приведены результаты экспериментальных исследований, показывающих высокую эффективность представленных устройств.*

Озонаторные комплексы на основе барьерного разряда являются основными промышленными источниками озона. Озонные технологии апробированы во многих отраслях производства как за рубежом, так и в Российской Федерации. Однако вплоть до настоящего времени так мало, а в отдельных случаях неэффективно используется озонирование. Главные причины: низкий ресурс, ненадёжность и сложность озонаторных установок. Это относится как к отечественному, так и к зарубежному оборудованию.

Основная проблема ресурса – выход из строя озонаторных камер. Так как озон является сильнейшим окислителем, то в озонаторной камере происходит интенсивный износ её элементов. Как правило, первым из строя выходит диэлектрический барьер, наиболее уязвимый элемент озонаторной камеры. Кроме воздействия озона, барьер испытывает разрушение, обусловленное как микрозарядами, так и непосредственно электрическим полем. Совместное воздействие этих факторов приводит к выходу из строя диэлектрического барьера, в итоге к короткому замыканию между электродами озонаторной камеры.

До некоторой степени использование барьеров из новых материалов (стеклоэмаль, керамика и т.д.) позволяет повысить надёжность и ресурс озонаторных установок, но кардинально вопрос не решается. Для резкого увеличения срока службы предлагаются различные варианты. Среди них наиболее радикальным является решение: вообще обойтись без барьера.

В патентной литературе [1] описан такой безбарьерный озонатор. Из основных элементов озонатор включает себя секционированный вдоль и поперёк потока газа электрод и общий электрод, а также последовательно подключённую к каждому элементу секционированного электрода балластную ёмкостную нагрузку. С целью создания высокоресурсных озонаторов был проведён ряд экспериментов с безбарьерным озонатором по определению его производительности. Во всех без исключения случаях была зафиксирована очень низкая концентрация озона не более  $0,5 \text{ г/м}^3$ . Такой результат объясняется искровым характером разряда в представленном генераторе озона.

Широко известен другой ряд безбарьерных генераторов озона, в которых используется коронный разряд. Однако, достигаемая концентрация озона здесь также небольшая менее  $2 \text{ г/м}^3$  и связана с низкой напряжённостью электрического поля по сравнению с барьерным разрядом. Высокие напряжённости лимитируются электрическим пробоем в газовом промежутке.

В последнее время появились работы по генерации озона в импульсном коронном разряде [2], [3], [4]. Коронный разряд стал более интенсивным за счёт большей напряжённости электрического поля и, естественно, синтез озона возрос. По данным [2], [3] достигаемая концентрация озона составляла  $5\text{--}7,5 \text{ г/м}^3$ . Такие величины удовлетворяют многим применениям как в экологических, так и в технологических целях. Данная концентрация на порядок меньше достигаемой в барьерных озонаторах. С другой стороны, согласно [2], даже при такой концентрации

коронный разряд имеет преимущество перед барьерным. Как показала практика, генератор озона на коронном разряде успешно работает на неосушенном воздухе: снижаются энергетические затраты, значительно меньше образуются окислы азота.

Однако главным преимуществом коронных генераторов озона является их практически неограниченный ресурс работы даже при отсутствии профилактических мероприятий.

В лабораториях Чувашского госуниверситета были развёрнуты работы по созданию озонаторных комплексов, работающих на коронном разряде и, в первую очередь, по основным системам комплекса: импульсным высоковольтным источником питания и озонаторным камерам (генераторов озона).

Что касается литературных источников, то информация по импульсным источникам практически отсутствует. Только принципиальная схема приведена в работе [3]. Устройство состоит из тиристорного генератора импульсов, импульсного трансформатора, ударной ёмкости и обострителя, в качестве которого используется многоззорный искровой разрядник. Согласно [3], частота следования импульсов свыше двух тысяч в секунду, а амплитуда до 100 кВ.

Сложности, связанные с изготовлением импульсного трансформатора и нестабильность обострения многоззорным разрядником привели к другому более стабильному и надёжному источнику. На рис.1 представлена принципиальная электрическая схема предлагаемого устройства.

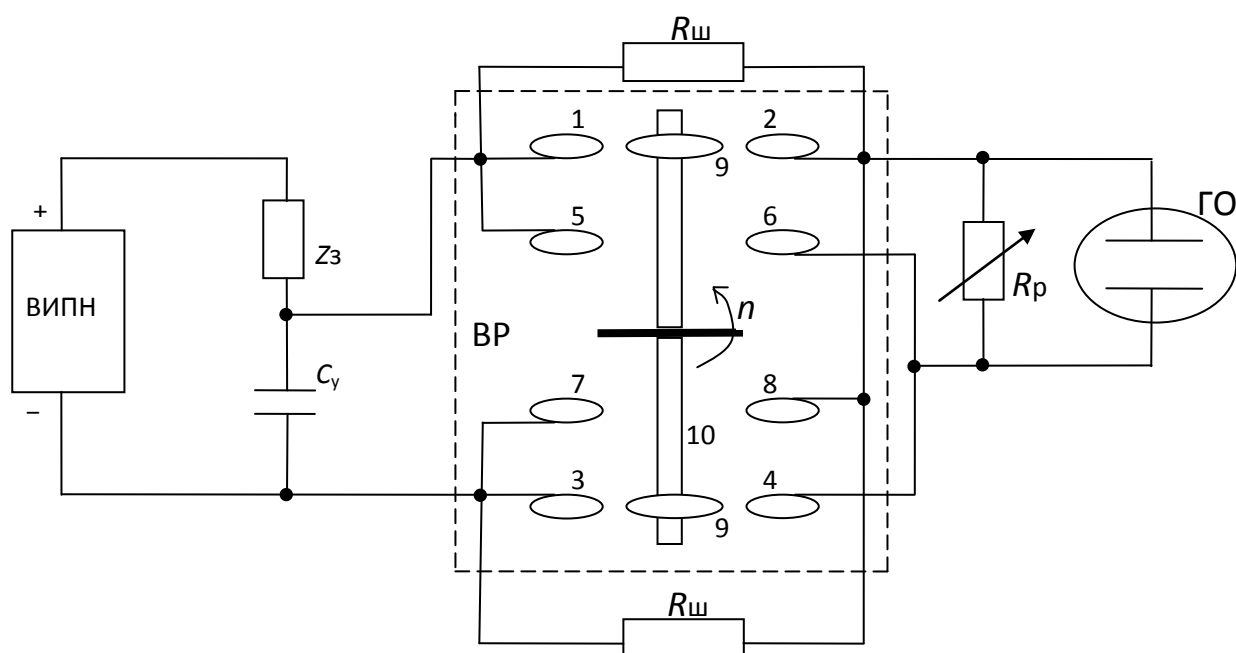


Рис.1 – Принципиальная электрическая схема импульсного высоковольтного источника питания.

ВИПН – высоковольтный источник постоянного напряжения,  $C_{\gamma}$  – ударная ёмкость,  $Z_{з}$  – зарядный импеданс, ВР – вращающийся разрядник,  $R_{p}$  – регулировочное сопротивление,  $R_{ш}$  – шунтирующее сопротивление, ГО – безбарьерный генератор озона.

В качестве коммутатора был выбран вращающийся разрядник. Он по сравнению с обычными разрядниками обладает более высокой скоростью восстановления электрической прочности разрядных промежутков и широкой зоной устойчивого срабатывания. Вращающийся разрядник состоит из нескольких пар неподвижных электродов: (1 и 2), (3 и 4), (5 и 6), (7 и 8), - и некоторого количества подвижных иницирующих электродов, которые располагаются равномерно на вращающемся диэлектрическом диске 10. Каждая пара неподвижных электродов образует разрядный промежуток. Разрядный промежуток пробивается (срабатывает) при прохождении в нём одного из иницирующих электродов 9. Вращающийся разрядник ВР настроен таким образом, что в разрядных промежутках (1 и 2), (3 и 4) иницирующие электроды 9 находятся одновременно, а от разрядных промежутков (5 и 6), (7 и 8) располагаются на максимально возможном расстоянии. И наоборот, если иницирующие

электроды находятся в промежутках (5 и 6), (7 и 8), то от (1 и 2), (3 и 4) на наибольшем удалении. Таким образом, когда срабатывают одновременно два промежутка, то два оставшихся обладают наибольшей электрической прочностью.

Указанные промежутки вращающегося разрядника соединены по мостовой схеме. К каждому полюсу ударной ёмкости  $C_y$  подсоединены два разрядных промежутка: один, в котором находится иницирующий электрод, а другой, в котором его нет. На выходе вращающегося разрядника эти промежутки пересоединены по данному принципу.

Источник питания работает следующим образом. От высоковольтного источника постоянного напряжения через зарядный импеданс  $Z_z$  заряжается ударная ёмкость  $C_y$ . Зарядный импеданс  $Z_z$  имеет индуктивный характер. За счёт электродвигателя диск 10 с иницирующими электродами 9 непрерывно вращается со скоростью « $n$ ». При вхождении иницирующих электродов 9 в разрядные промежутки неподвижных электродов (1 и 2), (3 и 4) эти промежутки пробиваются и напряжение подаётся на генератор озона ГО. С целью обострения фронта подачи напряжения на ГО один из промежутков, в данном случае (1 и 2) зашунтирован высокоомным сопротивлением  $R_{ш}$ . В итоге ударная ёмкость  $C_y$  разряжается на генератор озона ГО. Время разряда контролируется регулировочным сопротивлением  $R_p$ . В момент срабатывания указанных промежутков другие два промежутка (5 и 6), (7 и 8) обладают наибольшей электрической прочностью. Затем, по мере перемещения (вращения) иницирующих электродов 9 электрическая прочность промежутков (1 и 2), (3 и 4) возрастает. Ударная ёмкость  $C_y$  снова заряжается. При вхождении иницирующих электродов в промежутки (5 и 6), (7 и 8) они срабатывают. И снова ударная ёмкость  $C_y$  разряжается на генератор озона. Мостовая схема подключения разрядных промежутков обеспечивает смену полярности напряжения, подаваемого на генератор озона ГО.

Частота следования импульсов определяется следующей формулой:

$$f_{\text{имп.}} = f_{\text{д}} \cdot N,$$

здесь  $f_{\text{д}}$  – частота вращения диэлектрического диска разрядника;

$N$  – количество иницирующих электродов на диске.

Соответственно, величина импеданса должна быть такой, чтобы время заряда  $C_y$  удовлетворяло соотношению:

$$t_3 \leq 1/2f_{\text{имп.}}$$

Коэффициент «2» обусловлен двойной частотой разряда  $C_y$ :

$$f \cdot C_y = 2f_{\text{имп.}}$$

Длительность импульса определяется постоянной времени  $\tau \leq R_p(C_y + C_{\text{ГО}})$ ,

здесь  $C_{\text{ГО}}$  – ёмкость генератора озона. Неравенство вызвано активным сопротивлением коронного разряда.

Представленное устройство фактически представляет собой высоковольтный инвертор, преобразующий постоянное высоковольтное напряжение в разнополярные импульсы.

При проведении экспериментов в качестве второй основной системы озонаторного комплекса использовались озонаторные камеры, представленные в [3] и [4]. Камера, описанная в [3] представляет собой полый металлический цилиндр, который используется в качестве одного из электродов. Внутри по оси цилиндра располагается проводящий стержень, на котором закреплены металлические диски – это второй электрод. Разряд происходит между внутренней поверхностью цилиндра и острыми кромками дисков. Камера, представленная в [4], выполнена осесимметрично с системой электродов Роговского.

При использовании таких камер в наших экспериментальных исследованиях была получена типичная концентрация для коронных озонаторов  $5 - 7 \text{ г/м}^3$  озона.

В связи с этим была спроектирована и реализована новая озонаторная камера. При создании камеры использовался опыт работы с барьерными озонаторами. Там, чем меньше рабочий зазор, тем выше достигаемая концентрация по озону. В представленных камерах [3], [4] много объёма, не занятого разрядом, что приводит к понижению концентрации. Конструкция новой камеры представлена на рис.2.

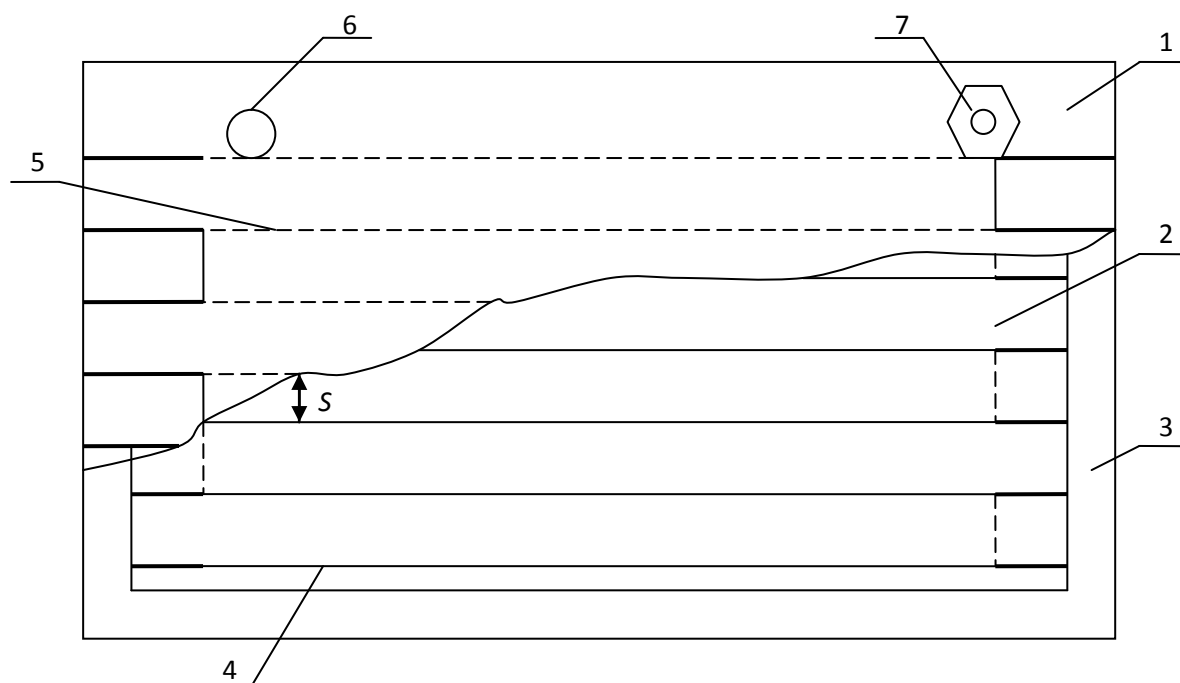


Рис.2 – Конструкция безбарьерной озонаторной камеры.

1 и 2 – стенки камеры из оргстекла, 3 – прокладка диэлектрическая толщиной 2 мм, 4 и 5 – проволочные электроды (нихром), 6 – два штуцера для ввода и вывода обрабатываемого газа, 7 – два электродных контакта,  $S$  – промежуток между разнополярными электродами, в котором происходит коронный разряд.

Рабочий зазор в камере имеет длину всего 2 мм. Поэтому электроды выполнены из тонкой нихромовой проволоки диаметром 0,5 мм. На каждой стенке из этой проволоки выполнена бифилярная намотка. Причём



намотки смещены относительно друг друга на пол шага. При изготовлении камеры пластины накладываются друг на друга и прокладками 3 устанавливается рабочий зазор. Причём намотки, т.е. проволочные электроды, располагаются внутри рабочего зазора. Образуется система чередующихся разнополярных электродов. Расстояние между разнополярными электродами составило 7 мм. В такой камере получена максимальная концентрация на неосушенном воздухе  $17 \text{ г/м}^3$  озона при расходе воздуха 100 л/ч. При таком же расходе на кислороде получена концентрация  $32 \text{ г/м}^3$  озона. Кислород подавался от концентратора кислорода марки «Армед».

Результаты получены при следующих параметрах: фронт импульса 20 наносекунд, амплитуда импульса 20 киловольт, длительность импульса 500 наносекунд. Частота импульсов  $f_{\text{имп.}} = f_{\text{д}} \cdot N = 300 \text{ Гц}$ ,  
здесь  $f_{\text{д}} = 50 \text{ Гц}$ ,  $N = 6$  электродов.

Значение ударной ёмкости  $C_y$  экспериментально подбиралось и равнялось  $C_y = 300$  пикофард; ёмкость озонаторной камеры  $C_{\text{ГО}} = 120$  пикофард.

Активные размеры камеры: длина 30 см, ширина 20 см, рабочий промежуток 2 мм.

В заключении необходимо отметить, что работы в Чувашском госуниверситете по созданию безбарьерного озонаторного комплекса находятся в начальной стадии. В дальнейшем планируется снятие различных характеристик (в первую очередь, вольтамперных), наладить осциллографирование и физическое моделирование. Также развёртываются работы по совершенствованию импульсных генераторов. Предполагается в качестве коммутаторов использовать высоковольтные тиристоры.

## Литература

1. А.с. №1763357 (СССР), кл. С 01 В 13/11.
2. Коробцев С.В., Медведев Д.Д., Ширяевский В.Л. Получение озона в коронном разряде на неосушенном воздухе // Материалы 25-го Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители». – МГУ, 2003 г. – с.31-35.
3. Бойко Н.И., Борцов А.В., Иваненко А.И. Установка для получения импульсного коронного разряда с расширенной зоной ионизации и анализ выхода озона // Материалы 1-ой Всероссийской конференции «Озон и другие экологически чистые окислители». – МГУ, 2005 г. – с.141.
4. Патент РФ №2179150 кл. С 01 В 13/11.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ТРИХЛОР- И ТЕТРАХЛОР ЭТИЛЕНОВ ОЗОНО-СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

**Ткаченко И.С.<sup>1</sup>, Ткаченко С.Н.<sup>2</sup>, Свердлик А.А.<sup>3</sup>, Семин М.М.<sup>4</sup>,  
Лунин В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

<sup>2</sup>*ООО НВФ «ТИМИС», г. Москва*

<sup>3</sup>*ООО «НПО ОСМО», г. Москва*

<sup>4</sup>*МУП «Водоканал», г. Подольск, Московская область*

*В работе представлены изыскания по определению оптимальных физико-химических (кинетических) параметров озонирования и сорбции трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в воде; установлению оптимальных режимов озono-сорбционной очистки воды от трихлорэтилена и тетрахлорэтилен; разработку озono-сорбционной технологии очистки воды от три- и тетра- хлорэтиленов.*

В последнее время примеси хлорорганических соединений - трихлорэтилена ( $C_2HCl_3$ ) и тетрахлорэтилена ( $C_2Cl_4$ ) достаточно часто стали встречаться в подземных водах. Трихлорэтилен и тетрахлорэтилен относятся к первому классу опасности. Проявляют как острое, так и хроническое токсическое действие на организм человека. Также существуют указания на наличие у хлорэтиленов возможности тератогенного и канцерогенного действия. Представленная научно-исследовательская работа показала, что одним из наиболее эффективных способов удаления ТХЭ и ПХЭ из воды является метод комплексного использования озонирования и сорбции на активированных углях.

Нормативы, устанавливающие величину предельно допустимой концентрации хлорэтиленов в питьевой воде, утвержденные разными организациями в разных государствах, и в разное время – довольно существенно разнятся друг с другом. С течением времени, можно ожидать

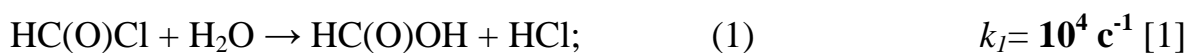
пересмотра и изменения величины предельно допустимых концентраций хлорэтиленов в питьевой воде и ужесточение требований. В России это произошло в 2007 г. в соответствии с письмом Роспотребнадзора. Оба вещества стали - веществами первого класса опасности, таб.1.

Таблица 1. ПДК тетра- и три- хлорэтиленов в различных странах.

ВЕЩЕСТВО	ВОЗ	США EPA	Письмо Роспотребнадзора ГН 2.1.5.2280-07		ЕС
			Норм	Класс опасн.	
<u>Трихлорэтилен</u>	70*	5	0,005	1	10
<u>Тетрахлорэтилен</u>	40*	5	0,005	1	10

\*-временно рекомендованная величина

Молекулярный озон реагирует с производными этилена по следующей схеме с образованием озонида, который в зависимости от условий претерпевает в дальнейшем ряд превращений. По данным указанных авторов образующиеся в результате распада озонида фосген и хлорметаналь подвергаются гидролизу в воде до HCl и CO<sub>2</sub>, рис.1.



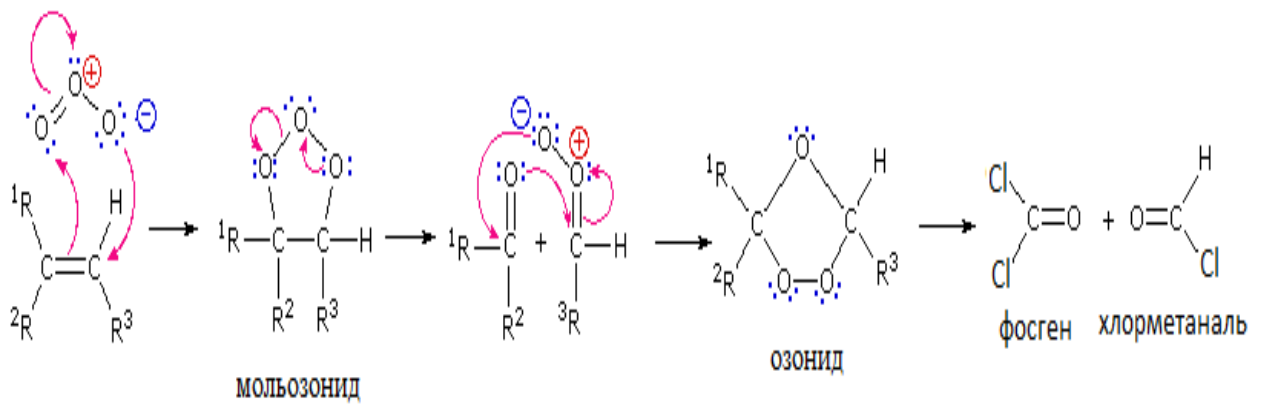


Рис.1. Схема реакции молекулярного озона с производными этилена.

Работа проводилась на установке, упрощенная схема которой представлена на слайде. Исходная подземная вода с помощью насоса подается на вакуумно-эжекционный блок, где распыляется в атмосфере смеси газов: кислорода и озона, который получается в генераторе озона из кислорода, подающегося из концентратора кислорода. Затем после определенного времени контакта озона с водой, она проходит доочистку на сорбционном блоке, заполненном активированным углем.

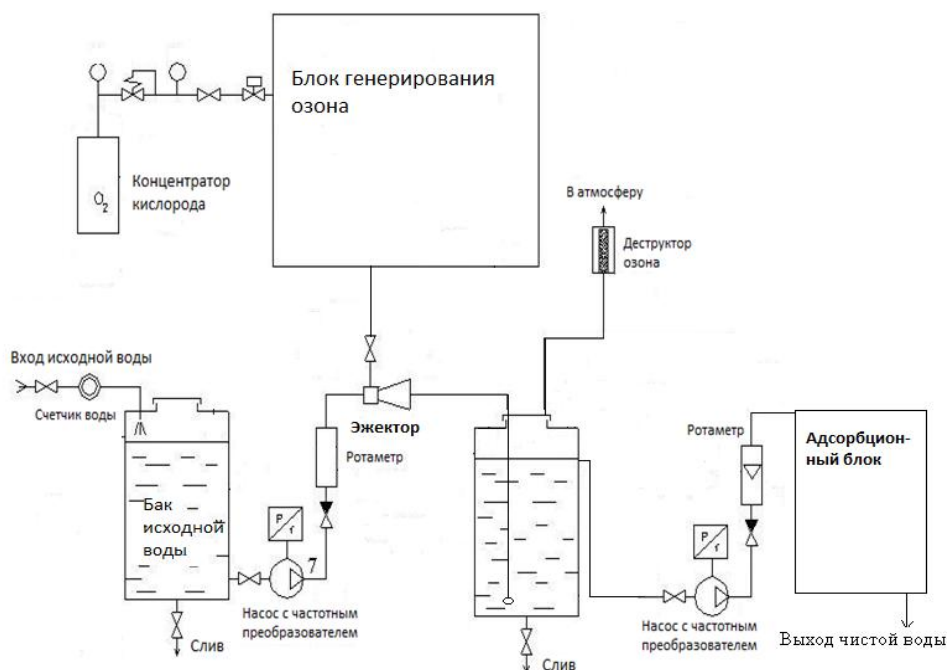


Рис.2. Схема установки озонирования водных растворов производных этиленов.

В ходе экспериментов варьировались дозы озона, потоки воды и потоки газовой смеси, для того, чтобы установить оптимальные режимы для очистки воды от загрязнителей. Концентрации загрязнителей варьировалась от одной сотой до 12-ти сотой мг/л, что превышает норму ПДК в 2-24 раза.

Из результатов экспериментальных данных (кривая 1 и 2, рис. 3.) видно, что с нашими данными хорошо согласуются данные, полученных ранее другими авторами кривая 3, 4. В ходе этих работ мы установили оптимальную дозу озона, которую нужно приложить для очистки подземной воды от загрязнителей. Она составила приблизительно 10 мг на литр воды.

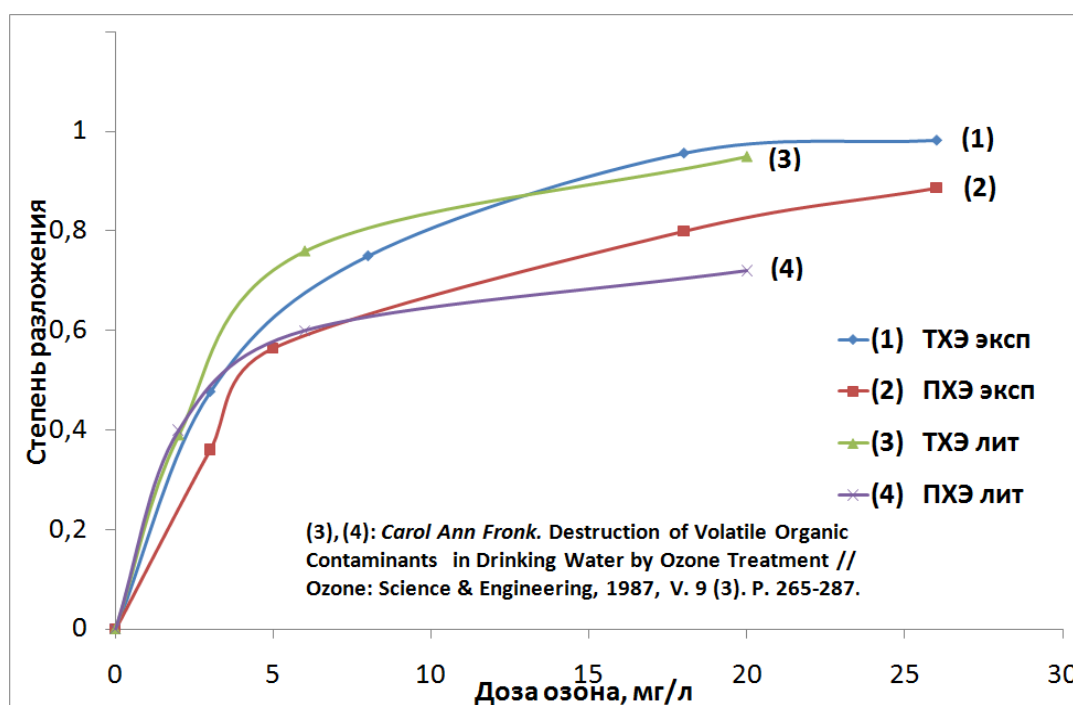


Рис.3. Степень разложения три- и тетро- хлорэтиленов от дозы озона в воде.

На следующем слайде представлены результаты экспериментов, которые были проведены при установленных оптимальных режимах. Первый столбец соответствует концентрациям загрязнителей в исходной

воде. Как я уже отмечал, в разные дни они варьируются в произвольном порядке, так как брались из разных скважин. 2-ой 3-ий, и 4-ый столбцы соответствуют степеням очистки: после озонирования, механических фильтров и сорбции на активированных углях. Из них наглядно можно увидеть, что ТХЭ достаточно эффективно удаляется озонированием, а ПХЭ – удаляется сорбцией на активированных углях, таких как, например КАУСОРБ-221. Это объясняется стерическим эффектом, а также тем фактом, что ПХЭ является более гидрофобной молекулой по сравнению с ТХЭ.

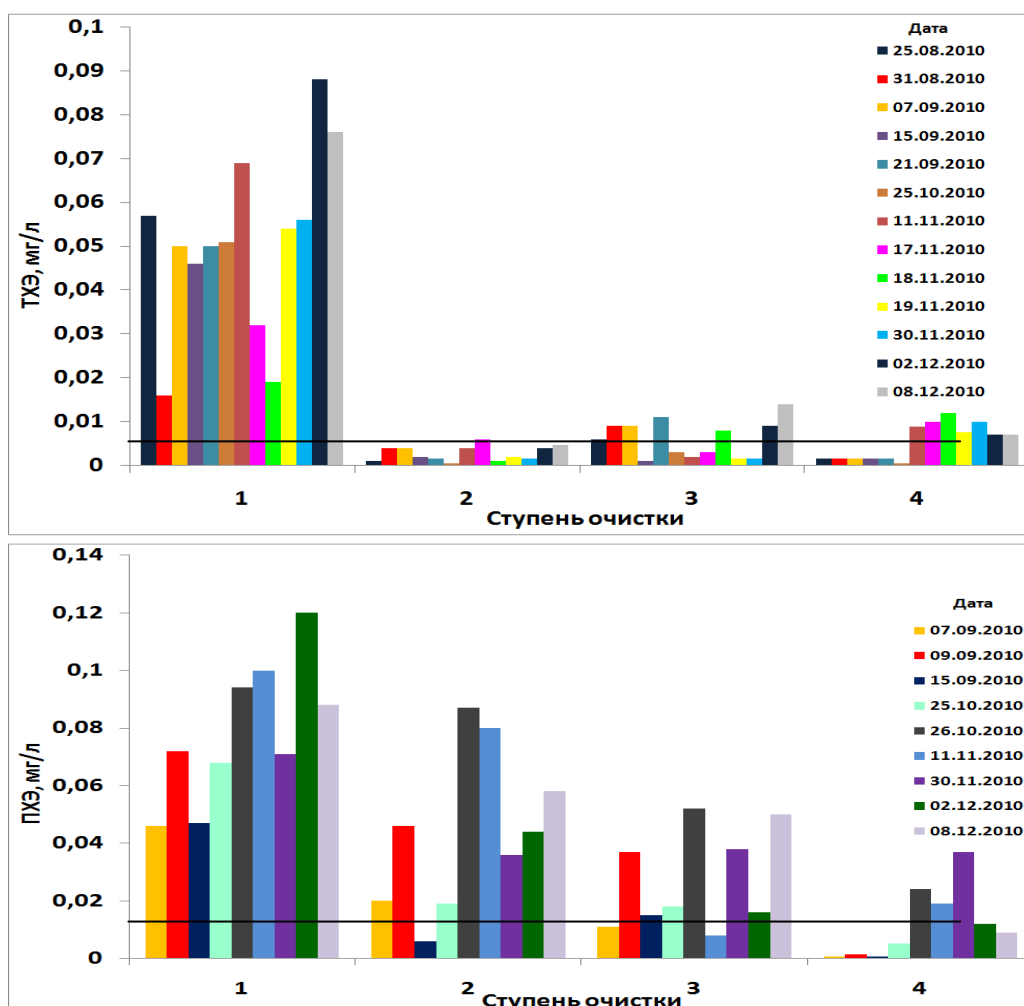


Рис.4. Степень удаления из воды от три- и тетро- хлорэтиленов на разных стадиях очистки : 1- Исходная вода; 2- После озонирования ; 3- После озонирования и механической фильтрации на песчаном фильтре; 4-

После 3-ей ступени очистки, а также сорбции на активированном угле (без промывки).

Ряд других экспериментов при установленных режимах. А точнее:  $Q_{\text{жид}}=8$  л/мин;  $Q_{\text{газа}}=2$  л/мин; Доза озона=10 мг/л; Объем контактной колонны= 245 л; время контакта составила 27 мин. позволили рассчитать эффективные константы реакции озона с ТХЭ и ПХЭ.

Оценка величин эффективных констант скоростей реакций озона с загрязнителями проводили по следующему уравнению – уравнению (4), которое получается путем преобразования уравнения второго порядка (1). Уравнение (4) является уравнением псевдопервого порядка. Величина эффективной константы скорости реакции озона с ТХЭ и ПХЭ составила 15,5 и 4,5 л/(моль\*с) соответственно. Это коррелирует с многочисленными данными других авторов.

Также проводились исследования эффективности устранения загрязнителей из воды от количества сорбента. На углеволоконном сорбенте (УВС) за первые 30 мин эффективность удаления ТХЭ и ПХЭ составляет порядка 93%, а на ГАУ за это же время контакта всего 50-70%. Для достижения сопоставимого с УВС эффекта, дозы ГАУ требуется в 10 раз выше дозы УВС и время контакта ГАУ с водой должно быть более 6 часов.

По результатам работы получены: положительное экспертное гигиеническое заключение ФГБУ «НИИ ЭЧ И ГОС ИМ. А.Н.СЫСИНА» Минздравсоцразвития России на применение разработанной технологии; Положительное решение Роспотребнадзора по проекту; так же проведены



проектные работы, на них получено положительное заключение государственной экспертизы .

По результатам работы сделаны следующие научно-практическими выводами:

1. Реакция озона с ТХЭ и ПХЭ проходит по уравнению второго порядка.
2. Установлены оптимальные режимы для устранения ТХЭ и ПХЭ на пилотной установке при: расходе воды  $Q(\text{вход}) = 8$  л/мин; расходе озон-воздушной смеси  $Q(\text{газ.смеси}) = 2$  л/мин; доза озона для достаточного эффективного разложения ТХЭ и ПХЭ до ПДК = 0,005 мг/л составила  $D(\text{O}_3) = 10$  мг озона на литр воды;
3. Определены эффективные константы скорости реакции озона с ТХЭ и ПХЭ
4. На основании полученных экспериментальных данных выданы научные рекомендации и регламент на проектирование. Выполнена технологическая часть проекта по очистке подземной воды от ТХЭ и ПХЭ озон-сорбционным методом.

### Литература

- [1] *P. Dowidiet, R. Mertens // J. Am. Soc., 1996. V. 118. P.11288.*
- [2] *W.H. Manogue, R.L. Pigford // AiChE J., 1960. V. 6. P. 494.*

# ОСОБЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ TiO<sub>2</sub> НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

Челибанов В.П.<sup>1</sup>, Маругин А.М.<sup>1</sup>, Домнин П.И.<sup>1</sup>, Кудрявцев, В.В.<sup>1</sup>,  
Исаев Л.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Приборостроительное предприятие ЗАО ОПТЭК, г. Санкт-Петербург.*

Осуществлено модифицирование поверхности наноразмерного фотокатализатора диоксида титана марки Degussa P-25 карбоновыми кислотами: 2,3-дигидроксibenзойной кислотой (2,3-DHBA), 3,4-дигидроксibenзойной кислотой (3,4-DHBA) и 3,4,5-тригидроксibenзойной кислотой. Показано, что процесс образования дидентатных комплексов катехолатного и салицилатного типа определяется местоположением гидроксильных групп в карбоновых кислотах.

В процессе окисления модифицированных структур озоном обнаружено, что диссоциации подвергается преимущественно лиганды катехолатного типа локализованные на активных центрах TiO<sub>2</sub> с последующим образованием хиноновых структур. Обсуждается вероятность образования диоксиранов в механизме процесса гетерогенного (система газ-твердое тело) озонлиза карбоновых бензойных кислот в условиях сильно полярной поверхности носителя.

Показана фотохимическая устойчивость лигандов катехолатного типа на поверхности TiO<sub>2</sub> к ультрафиолетовому излучению  $\lambda < 380$  нм, позволяющая рассматривать технологию фотохимической очистки поверхности модифицированных неорганических носителей полупроводникового типа от физически сорбированных примесей.

Кинетику процесса окисления модифицированных структур изучали методом конфокальной Рамановской микроскопии с использованием технологии SERS (of Surface Enhanced Raman Spectroscopy).

## ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ В РЕАКЦИЯХ ОЗОНА. НОВЫЕ РЕШЕНИЯ В ЗАЩИТЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РЕЗИНЫ ОТ ДЕЙСТВИЯ АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА

Подмастерьев В.В.<sup>1</sup>, Разумовский С.Д.<sup>1</sup>,  
Константинова М.Л.<sup>1</sup>, Земский Д.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук, г.Москва*

<sup>2</sup> *Нижекамский химико-технологический институт, г.Нижекамск*

*Измерены константы скорости взаимодействия озона с оксипропилированными ароматическими аминами с различной степенью оксипропилирования и с производными третичных N,N'- оксипропилированных ароматических диаминов(АОП). Показано, что все АОП, изученные в работе, имеют большие константы скорости взаимодействия с озоном.. В присутствии АОП деструкция каучука протекает намного медленнее, чем в их отсутствии. Найдено, что наиболее эффективно полимер в растворе защищают изооктил-п-фенилендиамин, изогексил-п-фенилендиамин и полиоксипропилианилин (VIII), соответственно их эффективные константы скорости оказались наиболее высокими в исследуемом ряду и равны:  $2.3 \times 10^7$ ,  $2.1 \times 10^7$  и  $1 \times 10^7$  л/моль.с.*

Важной и не до конца решенной задачей является защита резинотехнических изделий от воздействия атмосферного озона [1,2]. Наилучшими защитными свойствами обладают добавки в рецептуру резин производных парафенилендиамина. В нашей работе как новый класс антиозонантов предложены производные оксипропилированных анилинов (АОП) и изучено их взаимодействие с озоном, определены константы скорости их реакции с озоном и оценена их эффективность в защите резин от озонного растрескивания. Поскольку прямые измерения скорости взаимодействия озона с антиозонантами затруднительны, была разработана методика измерений, основанная на методе конкурирующих реакций [3]. В нашем случае через определенные промежутки времени

проводились измерения изменения относительной вязкости ( $\eta_{\text{отн}}$ ) раствора каучука СКИ-3 в отсутствие и в присутствии изучаемых соединений. Падение вязкости принималось за меру деструкции макромолекул эластомера.

Для измерений готовился раствор СКИ-3 в четыреххлористом углероде ( $C_{\text{ски-3}} = 0,393$  г/100 мл  $\text{CCl}_4$ ). Озонирование проводили в термостатируемом барботажном реакторе с присоединенным вискозиметром, концентрацию озона на выходе из реактора контролировали спектрофотометрически при

$\lambda = 254$  нм. Обычно концентрация озона на входе в реактор составляла  $6,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Зная  $\eta_{\text{отн}}$ , рассчитывали характеристическую вязкость раствора по эмпирическому уравнению [4]

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} / (1 + 0,333\eta_{\text{уд}}), \quad (1)$$

где ;  $\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$ ,  $c$  – концентрация каучука в г/100 мл раствора.

Полагая, что  $\bar{M}_w \cong \bar{M}$  где  $\bar{M}_w$  – средневесовая молекулярная масса и используя литературные данные для  $K=1,12 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha=0,78$  и  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2,0$  определяли среднечисленную молекулярную массу  $\bar{M}_n$ .

Сравнивая процессы деструкции СКИ в присутствии антиозонанта и без него, получали объективную оценку влияния антиозонанта на скорость уменьшения молекулярной веса. В качестве объективной характеристики процесса деструкции использовалось наблюдаемое число актов деструкции на акт реакции ( $\varphi$ ), которое вычисляется по уравнению

$$\varphi = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\bar{M}_t} - \frac{1}{\bar{M}_0} \right) \frac{P}{G'} \quad (2)$$

где  $\bar{M}_0$  и  $\bar{M}_\tau$  – среднечисленные молекулярные массы в начальный и текущий моменты времени соответственно; P – навеска полимера в граммах;  $G'$  – Количество молей прореагировавшего озона.

Скорость взаимодействия озона с реакционной смесью рассчитывали по соотношению:

$$W = \omega [O_3]_0 = (k_n [C=C] + k_a [A]) [O_3]_{ж}$$

а  $k_a = (W - k_n [C=C]) / [A] [O_3]_{ж}$  (3),

где -  $[O_3]_{ж}$  и  $[A]$  - концентрации озона и антиозонантов растворе,  $\omega$  - удельная скорость подачи газовой смеси в л/с на литр р-ра.

Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения констант скорости реакции изученных соединений с озоном.

Название антиозонанта	Концентрация антиозонанта, моль/л	Константа $k_{эфф}$
Изогексил-п-фенилендиами (I)	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^7$
Изооктил-п-фенилендиамин (II)	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^7$
Оксипропиланилин (III)	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^6$
Диоксипропиланилин (IV)	$7,11 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^6$
Полиоксипропиланилин -4 (V)	$7,03 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^6$
Полиоксипропиланилин -12 (VI)	$3,21 \cdot 10^{-3}$	$7,23 \cdot 10^6$
Полиоксипропиланилин -16	$3,65 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^6$

(VII)		
Полиоксипропиланилин –29 (VIII)	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^7$

Для соединений, константы скорости которых наиболее близки к значениям для промышленно используемых антиозонантов, была оценена эффективность их защитного действия при введении в образцы вулканизатов. Наилучшие защитные свойства (время до появления первых трещин) проявило соединение (VI) (30 мин), наихудшие – (VIII) (20 мин). Чистый вулканизат растрескивался за 5-6 мин. Таким образом, исследованные соединения являются эффективными неокрашивающими антиозонантами.

### Литература

1. Обзор рынка резинотехнических изделий, Москва, 2006, 103с.
2. Anachkov M.P., Rakovsky S.K., Razumovskii S.D. Express Method of Determination of the Antiozonant Efficiency. Int.J.Polym.Mater. 1990, v.13, N 1, pp.1-5.
3. Разумовский С.Д., Раковски С.К., Шопов Д.М., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. София. Издательство Болгарской Академии Наук. 1983, 290с.
4. Рафиков С.Р., Павлова С. А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперстности высокомолекулярных соединений.

## **Обработка зерновых материалов озоном в стационарном слое**

Першин А.Ф., Богданов К.В., Смирнов А.А.

*Всероссийский институт электрификации сельского хозяйства*

*В докладе приведено сравнение обработки зерновых материалов озоном в стационарном слое и подвижном состоянии.*

Применение озono-воздушных смесей позволяет проводить предпосевную обработку зерна и повысить урожайность, интенсифицировать сушку влажного зерна и тем самым снизить ее энергоемкость и предотвратить порчу.

Чаще всего обработку зерна проводят продувкой бурта озonoвоздушной смесью, для чего внутри этого бурта прокладывают перфорированные трубы.

Однако, при такой обработке имеются недостатки - неравномерность обработки зерновых материалов озоном по высоте слоя. Этот эффект особенно значителен из-за его специфического характера озона – высокой реакционной активности и способности к саморазложению [1]. Возникает необходимость оценки этого эффекта, тем более что высота обрабатываемого слоя, например, при предпосевной обработке зерна, достигает 1,5 м, а время обработки при сушке – десятки часов. [2,3]. Для этой цели был проведен эксперимент, заключающийся в измерении изменения концентрации озона по высоте зернистого слоя при прохождении озonoвоздушной смеси - ОВС.

ОВС из озонатора вентилятором подавалась в колонку, которая состояла из 7 одинаковых модулей. Каждый модуль содержал одинаковое количество зернистого материала, располагавшегося на мелкой сетке, с ячейками 2 x 2 мм. За каждым слоем располагался штуцер пробоотборника, который на время измерения подключался к озонметру. Остальное время он был заглушен. Концентрация озона на входе изменялась регулированием электрического режима озонатора. Для устранения попадания озона в помещение, в верхней части колонки был установлен деструктор озона. Общая высота слоя составляла 240 - 280 мм, диаметр колонки – 97 мм. Высота каждого модуля составляла 100 мм. Для равномерного распределения ОВС по сечению колонки, в нижней части был установлен рассекатель.

На рис.1 представлено сравнение изменения концентрации озона по высоте слоя - (а); и во времени –(б); для гороха и гальки. Горох и галька были выбраны из-за близких геометрических размеров зерен, так что гидродинамические условия в опытах были практически одинаковы.

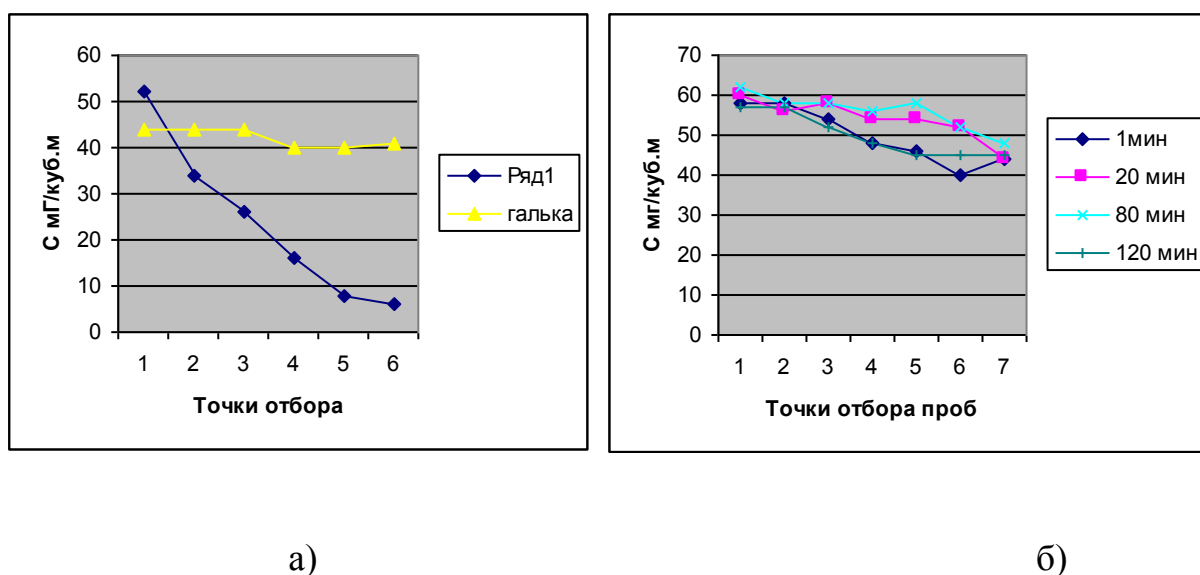


Рис. 1. Изменение концентрации озона по высоте слоя – а) и по времени – б), (по точкам отбора проб) для шлифованной гальки и гороха.



Для оценки сорбционных свойств испытуемых материалов было проведено некоторое изменение схемы эксперимента. Для этого использовался только один модуль экспериментальной установки со значительным уменьшением свободного объема над слоем зернистого материала. Для установления минимально необходимого времени обработки был проведен еще один эксперимент – зерновой материал подвергался неоднократной обработке озоном. При этом концентрация озона на входе была постоянной. На рис. 2 представлены результаты такой обработки. Из зависимости видно, что время защитного действия слоя с увеличением числа обработок уменьшается, что говорит о прекращении адсорбции ОВС в слой. Однако последующие обработки имеют некоторое время защитного действия, что объясняется увеличением движущей силы процесса – концентрация озона на выходе из слоя повышается. На пологих участках полученных зависимостей потерю озона в ОВС определяют процессы хемосорции.

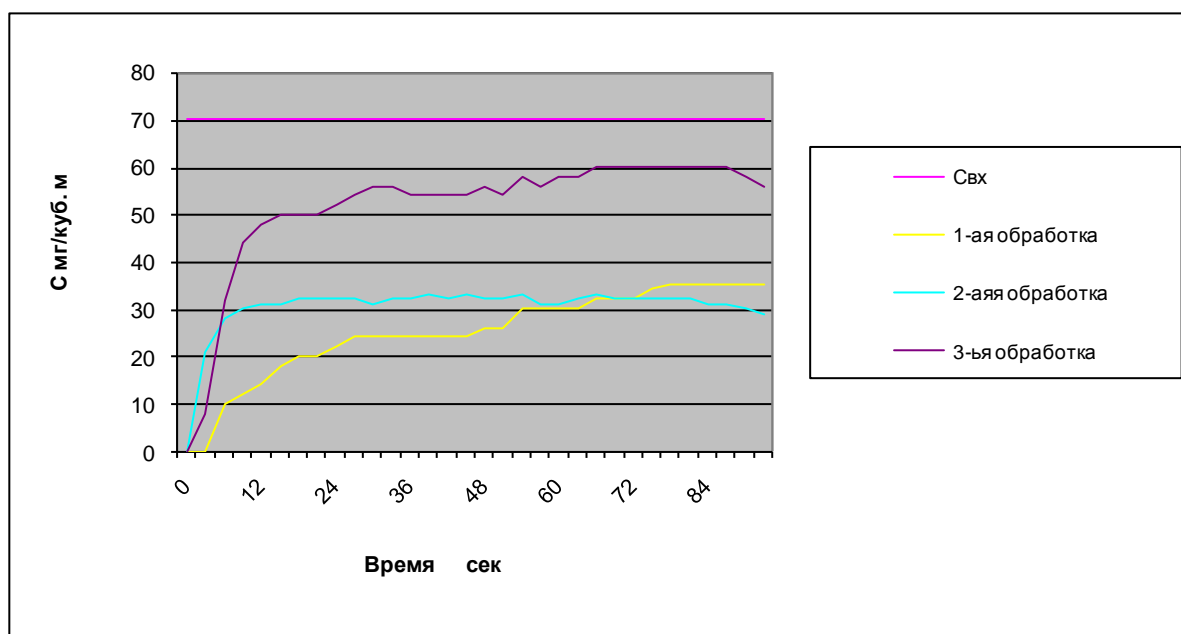


Рис. 2. Изменение концентрации озона на входе и выходе из слоя зернового материала (горох, 400 мл, высота слоя – 3см).

Также установлено влияние защитной оболочки зерна на процессы сорбции. Если подвергать обработке зерновой материал с ненарушенной защитной оболочкой (зерно пшеницы или ржи, просо и проч.) то его озонограмма будет отличается от озонограммы других объектов с нарушенной или отсутствующей защитной оболочкой (комбикорм, лущеный рис и т.д.). У гороха, например, роль защитной оболочки выполняет стручок.

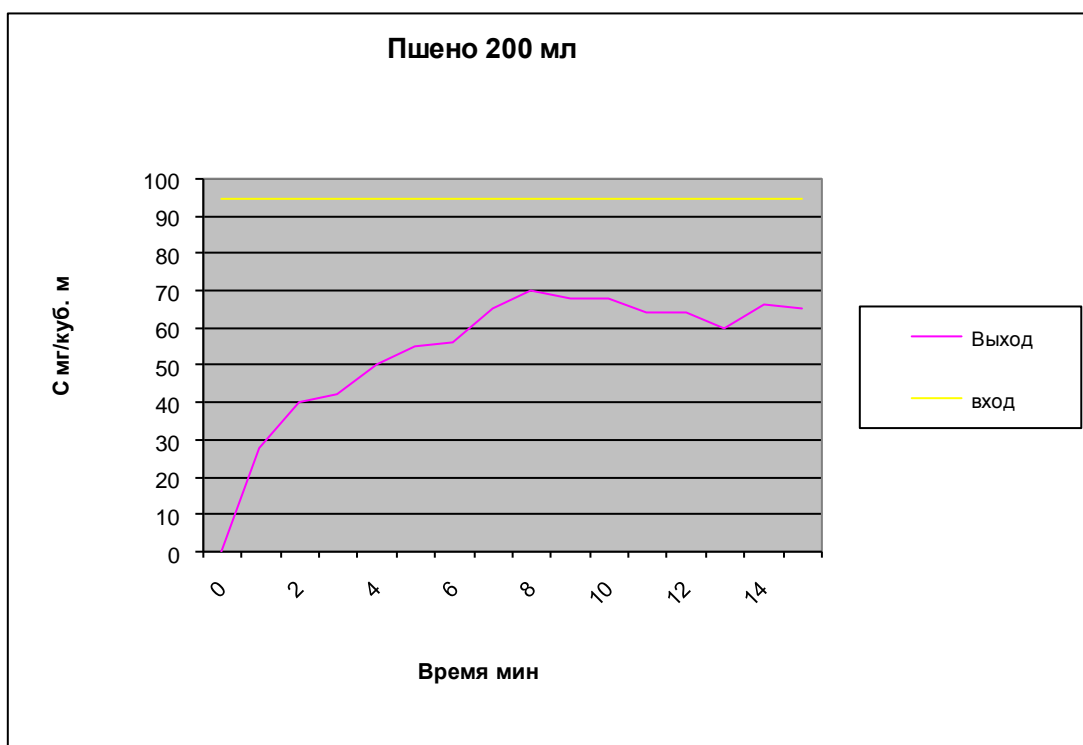


Рис. 3. Изменение концентрации озона во времени на входе и выходе из слоя зернистого материала (просо).

На рис. 3 представлена зависимость изменения концентрации озона на выходе из слоя проса толщиной 40 мм. Здесь явно видно, что после 8-ой минуты поглощение озона увеличивается. Это означает, что озон продиффундировал через защитную оболочку и начался процесс химического взаимодействия внутри защитной оболочки, что не всегда желательно. Так при обработке сухих комбикормовых смесей озоном уничтожаются витамины и, в первую очередь, аскорбиновая кислота [4].

В процессе исследования были проведены и микробиологические испытания. В таблице 1 представлены результаты обработки зерна пшеницы в макете шнекового транспортера [5].

Таблица 1. Микробиологические показатели комбикорма до и после обработки его озоном в шнековом транспортере при экспозиции 15 минут.

Концентрация озона мг/м <sup>3</sup>	Общая микробная обсемененность			Обсемененность стафилококками		
	До озонирования м/тел в 1г	После озонирования КОЕ/г	Эффективность обеззараживания %	До озонирования м/тел в 1г	После озонирования КОЕ/г	Эффективность обеззараживания %

30	$13 \times 10^7$	$11 \times 10^4$	99,92	$31 \times 10^3$	$33 \times 10^2$	89
50	$13 \times 10^7$	$5 \times 10$	99,96	$31 \times 10^3$	$15 \times 10^2$	95
100	$13 \times 10^7$	$14 \times 10^4$	99,89	$31 \times 10^3$	$46 \times 10^2$	8 5

Исследования проводились и на реальных объектах – обработка сухих комбикормовых смесей на птицефабриках.

Изменения концентрации озона происходит при периодическом перекрытии входного отверстия шнеком и самим сыпучим материалом. Как видно из зависимости, представленной на рис.5, при обработке в сыпучего материала в полости шнека, неравномерность обработки может быть весьма значительной -  $C_{\max}/C_{\min} > 4$ . Кроме того, при низкой скорости вращения шнека будет обрабатываться только внешняя поверхность материала.

На рис.4 представлена зависимость изменения концентрации озона от угла поворота шнека. Проба отбиралась из трубопровода, подающего ОВС в полость шнека.

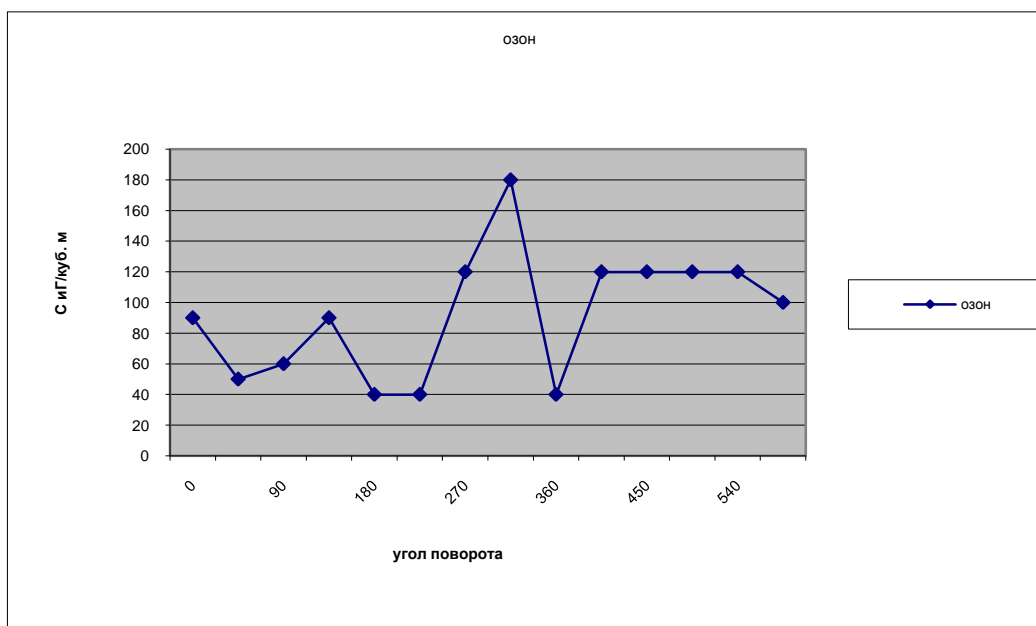


Рис. 4. Изменение концентрации озона в зависимости от угла поворота шнека.

На рис. 5 представлено сравнение отхода молодняка птицы в контроле и опыте в течение первых трех недель после посадки. Озонирование корма в опыте началось на третьи сутки после посадки.

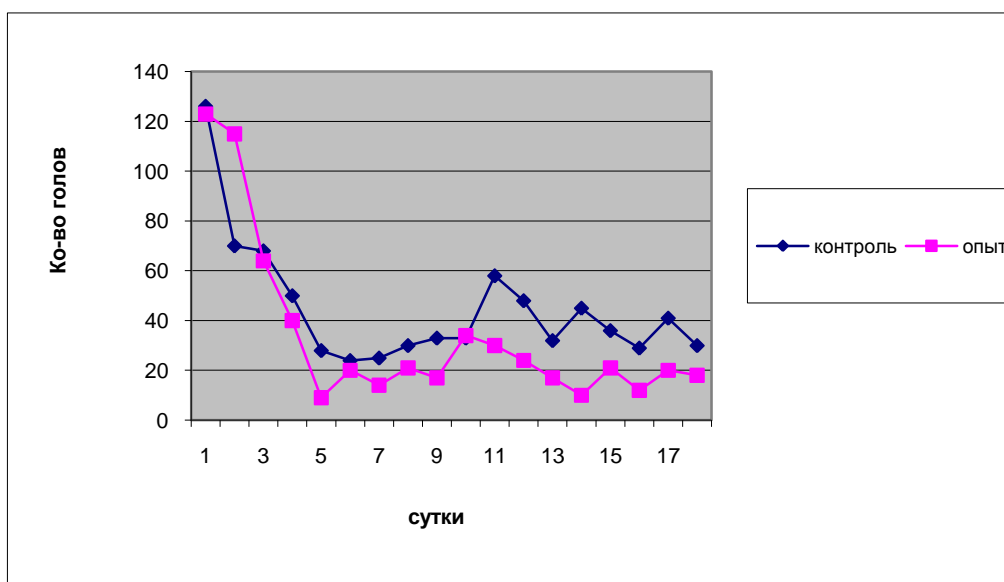


Рис. 5. Отход молодняка птицы при скармливании озонированным кормом и контроль (без обработки). Начало озонирования корма – после трех суток от начала посадки.

Таким образом, обработка зерновых продуктов озонородушными смесями должна производиться в течение относительно короткого времени и обязательно в подвижном слое.

#### Список литературы

1. Ткаченко С.Н. Гомогенное и гетерогенное разложение озона. Автореферат на соискание ученой степени доктора химических наук. МГУ, Москва, 2004 г. стр. 26.
2. Троцкая Т.П. Энергосберегающая технология сушки сельскохозяйственных материалов в озонородушной среде. Препринт БелНИИСХ, Минск, 1997 г. 75 стр.
3. Корса-Вавилова Е.В., Пуресев Н.И., Ткаченко С.Н. Эффективность применения озонородных инновационных технологий на предприятиях агропромышленного комплекса. Материалы 31-го Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии. М., МГУ, Химфак. Стр. 46-61.
4. Кнтехцян А.А., Лесталь В.О., Севостьянов А.А. Основные результаты исследований по применению озона с целью улучшения санитарного состояния комбикормового сырья. ВХО им. Менделеева. Материалы Всесоюзной конференции. Тезисы докладов. Дзержинск, 1982 г. стр.38-39.
5. Бутко М.П., Фролов В.С., Тиганов В.С., Михальский В.И., Михальская Т.И., Орешников В.С. Экспериментальные исследования по обеззараживанию зерна и комбикорма с применением озона. Труды ВНИИВСГиЭ, т.117, 2005 г., стр. 197-202.

# РАЗРАБОТКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕДИЦИНСКОГО СИНТЕЗАТОРА ОЗОНА

В.И.Пантелеев

Вятский государственный университет, г. Киров

*Работа посвящена использованию озона в медицине.*

Во всем мире прослеживается устойчивая тенденция переориентирования науки и наукоемких технологий на решение жизненно важных проблем человека, в том числе медицинских проблем. Сегодня все труднее становится решать проблемы, связанные со здоровьем человека и ростом затрат на здравоохранение.

Появление большого количества новых лекарственных препаратов, в том числе сильно действующих антибиотиков, не решают проблему. На всем земном шаре здоровье людей неуклонно ухудшается, а «лекарственная эпидемия» ведет к экономическим потерям. Человечество не в состоянии использовать современные достижения медицинской науки для всех нуждающихся из-за увеличивающейся дороговизны диагностических и лечебных методов, способных поглотить бюджет даже развитых стран. Фармакотерапия и фармакопрофилактика не всегда обладают высокой эффективностью. Антибиотики вызывают аллергию и другие нежелательные явления. Традиционно сложившаяся практика использования лекарственных средств требует нового осмысления. Сегодня перспективным и развивающимся направлением является использование в медицинских целях суперактивного кислорода (озона). Большой интерес применения озона в медицине объясняется тем, что с помощью озона можно эффективней и дешевле лечить многие заболевания по сравнению с традиционными медикаментозными методами.

Озон является сильнейшим природным окислителем и относится к токсичным газам. Однако при уменьшении токсичной дозы в 50 раз, озон служит исключительно оздоровительным целям. Серьезным преимуществом озона является то, что его нельзя подделать, и он не может быть с просроченным сроком действия, как лекарственные препараты.

В 2001 году FDA (Федеральное управление по контролю за пищевыми продуктами и лекарственными средствами США) официально

удостоило озон статуса GRAS (признанный безвредным), которым маркируются лекарства и пищевые продукты.

Одним из важнейших направлений по поддержанию на должном уровне качества медицинской помощи населению при высокой медико-социальной эффективности является разработка и внедрение новых высокоэффективных медицинских технологий и нового отечественного медицинского оборудования. К числу таких технологий относится и озонотерапия – не медикаментозный метод лечения и профилактики широко распространенных заболеваний человека и животных без вредных побочных явлений, которые часто вызывают лекарственные препараты, путем применения озono-кислородной газовой смеси, получаемой с помощью специального аппарата – медицинского синтезатора озона.

Широкий спектр терапевтического действия **дешевого природного озона** позволяет применять его для профилактики и лечения многих заболеваний. Озон с успехом заменяет антибиотики при лечении воспалительных процессов и инфекционных заболеваний, являющихся серьезной проблемой общества. Озонотерапия соответствует всем требованиям безопасности и является наиболее действенным методом лечения. Научно обоснованный метод-озонотерапия привлекателен своей эффективностью и высокой экономичностью. Она может применяться как самостоятельно, так и в сочетании с другими лечебными средствами и методами, потенцируя их действие.

Использование озона дает большие надежды в плане решения не только мелких проблем со здоровьем, но и некоторых самых опасных болезней, угрожающих человечеству, включая сердечно-сосудистые заболевания, рак и вирус иммунодефицита, который считается причиной СПИДа. Доктор Велио Боччи (Италия) в своей книге «Озон - новое лекарство» пишет: «Под действием озона кровь испытывает кратковременный оксидативный стресс, который необходим для активации биологических функций и не вредит здоровью».

Применение природного озона для оздоровительных целей является качественно новым решением актуальных проблем в медицине. Методы озонотерапии и озонпрофилактики могут быть использованы и внедрены практически во всех звеньях сети практического здравоохранения, а также для нужд военной медицины и МЧС. Озонотерапия как новый эффективный метод лечения и профилактики научно обоснован,



апробирован и рекомендован к применению Международной Ассоциацией озонотерапевтов и Российской Ассоциацией озонотерапевтов.

По применению озона в медицине защищено более 100 кандидатских и докторских диссертаций, работы в данном направлении подкреплены приоритетом на уровне изобретений (более 30). Результаты научных исследований Российских медиков опубликованы в печати, обобщены в трудах девяти (1992, 1995, 1998, 2000, 2003, 2005, 2006, 2009, 2012 г.г.) научно-практических конференциях с международным участием «Озон в биологии и медицине». Материалы доложены на Международных Конгрессах по озону в США, Франции, Кубе, Великобритании, Германии, Испании, Турции и получили признание и высокую оценку зарубежных коллег.

Как выяснилось, самые перспективные научные исследования в области лечебного применения озона проводятся на Кубе и в России, а приоритет практического применения озонотерапии за Европой. За последние 50 лет разработано более десятка новых методик терапевтического применения озона и регулярно разрабатываются новые методики.

К сожалению наработанный Российскими медиками ценный научно-практический материал не используется должным образом из-за отсутствия в стране промышленного производства медицинских озонаторов. В настоящее время потребность в озонаторном оборудовании удовлетворяется, в целом по стране, не более 5 %.

Для реализации методик озонотерапии требуются медицинские синтезаторы озона, отвечающие современным требованиям. В России озонотерапия внедряется медленно из-за отсутствия серийного выпуска необходимого и доступного отечественной медицине оборудования. Отсутствие отечественной высокотехнологичной техники вынуждает врачей приобретать зарубежное оборудование.

Первый в нашей стране синтезатор озона медицинского назначения был разработан и изготовлен в 1973 году в Кировском политехническом институте (сегодня Вятский государственный университет) по заказу Нижегородского НИИ травматологии и ортопедии (НИИТО). Благодаря этому Нижний Новгород является пионером внедрения озона в медицинскую практику и центром озонотерапии в нашей стране. С тех пор ВятГУ в тесном сотрудничестве с научными медицинскими учреждениями

принимает участие в проведении исследований по применению озона в медицине и занимается разработкой и изготовлением опытных образцов медицинских синтезаторов озона, а также подготовкой серийного производства медицинских синтезаторов озона.

В 1990 году в Нижнем Новгороде создается Межрегиональный центр озонотерапии, а в 1992 году - Ассоциация Российских озонотерапевтов. Врачи Нижнего Новгорода провели большой объем научных исследований по изучению механизмов действия озона на организм человека и животных и разработали научно обоснованные технологии использования озона в медицине, которые утверждены Минздравом РФ.

В Нижегородском НИИТО в течение многих лет велась разработка технологии применения кислородно-озоновых смесей для лечения пациентов с термической травмой и гнойными процессами опорно-двигательной системы. Результатом многолетних исследований Нижегородского НИИТО явилась разработка новой (впервые предлагаемой к использованию на территории РФ) технологии применения кислородно-озоновых смесей для местного и системного лечения. Разработанные НИИТО методические рекомендации «Применение кислородно-озоновой смеси в травматологии» (Рег. удостов. № ФС-2007/029-у от 28.02.2007) утверждены Федеральной службой по надзору в сфере здравоохранения и социального развития.

С 1998 г. по 2005 г. Вятским государственным университетом (ВятГУ) совместно с Военно-медицинским институтом Федеральной пограничной службы России проведена научно-исследовательская работа по изучению возможности клинического применения новых медицинских технологий с использованием озона для нужд военной медицины. По заказу Военно-медицинского института был разработан портативный синтезатор озона со встроенным кислородным баллоном для военно-полевых условий.

Разработанный портативный синтезатор озона «Озон-М-3» успешно прошел клинические испытания в военно-полевых условиях на базе 696 медицинского отряда специального назначения (г. Моздок, Чечня, 1995 г.). Результаты испытаний синтезатора «Озон-М-3» в военно-полевых условиях были использованы Военно-медицинским институтом Федеральной пограничной службы для разработки методических рекомендаций «Озонотерапия боевой хирургической травмы».

Методические рекомендации утверждены начальником Военно-медицинского управления ФПС России в 2002 году.

Среди методик, разработанных в последние годы российскими учеными и утвержденных Минздравом РФ, можно отметить «Применение кислородо-озоновой смеси в дерматологии и косметологии» (Методические рекомендации № 203/84), «Применение медицинского озона в акушерстве, гинекологии и неонатологии» (Рег.удостов.№ ФС-2007/14-у от 15.02.2007) .

Особенно эффективно и экономически оправдано применение озона в ветеринарии для лечения и защиты животных от вирусов и инфекций. Давно отмечено, что человеческая медицина спасает человека, а ветеринарная медицина спасает человечество. От качества продукции животноводства зависит здоровье и безопасность людей. В результате многолетних исследований ученых Кировской сельскохозяйственной академии с использованием медицинских синтезаторов озона, разработанных в ВятГУ, были разработаны методические рекомендации для ветеринарных специалистов сельскохозяйственных предприятий по применению озона для лечения животных.

Условием, обеспечивающим успешное применение технологии озонотерапии и озонпрофилактики, является серийный выпуск конкурентно способного медицинского озонаторного оборудования. Более 30 лет Вятский государственный университет совместно с Кировским машиностроительным заводом «Лепсе» ведет работы по организации промышленного производства медицинских синтезаторов озона.

При проведении первых экспериментов на животных и микроорганизмах еще на доклиническом этапе выяснилось, что необходимо проводить исследования влияния озона на биологические объекты как на малых (менее 1 мг/л), так и на больших (до 100 мг/л) концентрациях озона. Разработка медицинских озонаторов проводилась под идеологии. Разрабатывались озонаторы с малой и большой концентрациями озона на выходе синтезатора.

При проведении исследований очень важно измерять концентрацию озона в газовой и жидкой средах. В ВятГУ были разработаны оптические измерители концентрации озона в газовых средах (ИКО-5) и в жидких средах (ИКОЖ-5) , которые по результатам метрологической аттестации

ВНИИМ им. Д.И. Менделеева были сертифицированы и внесены в Государственный Реестр средств измерений.

На сегодняшний день разработана и научно обоснована методика определения индивидуальной и безопасной для конкретного пациента дозы озона при внутривенном введении озонированного физиологического раствора, которая определяется еще до проведения процедуры. Для этого в ВятГУ был разработан измеритель концентрации озона, позволяющий быстро и достаточно точно определять фактическую дозу озона, введенную в организм пациента за время процедуры (Патент РФ № 75469).

Разработанные ранее ВятГУ медицинские синтезаторы озона «Озон-М-5», «Озон-М-5-2», «Озон-М-50», «А-с-ГОКС-5-01-ОЗОН» и «А-с-ГОКС-5-02-ОЗОН» были доведены до серийного производства. Аппараты рекомендованы Минздравом РФ к серийному производству на ОАО «Электромашиностроительный завод «Лепсе» (г. Киров). Аппарат «Озон-М-50» сертифицирован Госстандартом России как средство измерения, аппарат «А-с-ГОКС-5-02-ОЗОН» имеет Сертификат соответствия и внесен в Государственный Реестр медицинской техники. На сегодняшний день имеются новые разработки.

За последние годы проведена работа по совершенствованию конструкции и разработке современных синтезаторов озона, в том числе портативных со встроенным кислородным баллоном, что позволяет использовать их в условиях, чрезвычайных ситуаций и в частной медицине.

Новая модель медицинского синтезатора озона «А-с-ГОКСф-5-05-ОЗОН» сконцентрировала в себе результаты многолетней работы в этой области. Отличительной особенностью новой разработки является получение чистейшего медицинского озона и наличие встроенного измерителя концентрации озона.

При разработке специального электрогазоразрядного реактора (озонатора) особое внимание было уделено требованиям надежности и безопасности. Был разработан специальный, именно медицинский двухбарьерный трубчатый озонатор (Патент РФ № 43171), позволяющий получить на выходе озонатора чистейшую озono-кислородную смесь, не содержащую ионов металла электродов и их окислов, которые образуются в плазме газового разряда классических озонаторах. В качестве

диэлектрического барьера в озонаторе использовано термостойкое кварцевое стекло. Конструкция озонатора исключает контакт кислорода с металлом электродов и позволяет избежать неблагоприятных эффектов при проведении процедур озонотерапии. Конструкция озонатора гарантирует отсутствие в озono-кислородной смеси посторонних токсичных примесей, которые могут попасть в организм больного при внутривенном введении озонированных физиологических растворов.

При разработке использованы хорошо проверенные технические и технологические решения. За счет использования простых технических решений, защищенных 8 патентами РФ, удалось значительно уменьшить габариты и стоимость синтезатора озона.

Возможности современной электроники позволили разработать компактный и надежный источник питания повышенной частоты, выполненный на биполярных транзисторах с изолированным затвором (IGBT) с микропроцессорной системой управления.

Для расширения функциональных возможностей синтезатора озона с целью использования всех медицинских методик, утвержденных Минздравом РФ, синтезатор озона укомплектован запатентованным оптическим блоком измерения концентрации озона, который по результатам метрологической аттестации ВНИИМ им. Д.И. Менделеева был сертифицирован и внесен в Государственный Реестр средств измерений.

Разработанные портативные синтезаторы озона нового поколения (модель А-с-ГОКСф-5-04-ОЗОН и модель А-с-ГОКСф-5-05-ОЗОН) имеют сертификат соответствия и включены в Государственный Реестр изделий медицинского назначения и медицинской техники. На шестом (2006 г.) и девятом (2009 г.) Московском Салоне Инноваций и инвестиций разработка отмечена серебряными медалями. С июня 2010 года в городе Кирове на ОАО «Электромашиностроительный завод «ЛЕПСЕ» организован серийный выпуск указанных выше моделей.

На синтезатор озона модели А-с-ГОКСф-5-05-ОЗОН по результатам испытаний на соответствие нормам Евросоюза сертификационным центром «SERTIKA» в апреле 2010 г. выдан европейский сертификат.

**Переносной кабинет озонотерапии**

- Аппарат выполнен в виде **переносного устройства со встроенным кислородным баллоном**, что позволяет его использовать в военно-полевых условиях, чрезвычайных ситуациях и в частной медицине.
- Имеет **встроенный измеритель концентрации озона**.
- Позволяет **плавно изменять концентрацию озона**.



**Технические характеристики**

- концентрация озона на выходе 0-70 мг/л
- емкость баллона 2 л
- электропитание 50 Гц, 220 В (или аккумулятор 12 В)
- габариты 350x220x110 мм
- масса с кислородным баллоном 7,0 кг

Россия, 610006, г. Киров, Октябрьский пр-т 24  
 тел. (8332) 23-28-17, факс (8332) 23-74-47, 8-922-669-61-20  
 e-mail: marketing@lerpae.kirov.ru, www.lerpae.com  
 E-mail: vira@kireyev@list.ru

**Оптические анализаторы концентрации озона ИКО и ИКОЖ**

**ОПТИЧЕСКИЕ ГАЗАНАЛИЗАТОРЫ ИКО**  
 Предназначены для измерения концентрации озона в газовых средах.

Сертификат соответствия РОСС RU. ME 48. B01785  
 Сертификат об утверждении типа средств измерения  
 PATTERN APPROVAL CERTIFICATE OF MEASURING  
 INSTRUMENTS RU.C.31.001A № 21459

Газоанализаторы озона «ИКО» зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений под № 29545-05.

**ИКО-5**  
 - позволяет измерять концентрацию озона с точностью до 0,01 мг/л  
 диапазон измеримой концентрации озона 0-9,99 мг/л.

**ИКО-50**  
 - позволяет измерять концентрацию озона с точностью до 0,1 мг/л  
 диапазон измеримой концентрации озона 0-99,9 мг/л.

Габариты, мм - 250x100x60  
 Масса, кг - не более 0,7

**ОПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ИКОЖ-5**  
 Предназначен для измерения концентрации озона в жидких средах, прозрачных для УФ-излучения (вода, физиологический и т.п.).  
 Сертификат соответствия РОСС RU. ME 48. B01825  
 Сертификат об утверждении типа средств измерения  
 PATTERN APPROVAL CERTIFICATE OF MEASURING  
 INSTRUMENTS RU.C.31.001A № 21424.

Анализатор озона в жидкой среде «ИКОЖ-5» зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 23708-05.

- диапазон измерения 0- 9,99 мг/л  
 Прибор снабжен наклонной ювелирной шкалой с длиной оптического пути 10 мм.  
 При использовании проточной ювелиры, через которую пропускается озонированный физиологический прибор позволяет непрерывно контролировать текущую концентрацию озона в физиологическом растворе в реальном времени, а так же время процедуры инфузии и дозу озона, вводимую в организм пациента с учетом разложения озона за время процедуры инфузии (патент РФ №75469 от 31.03.2008г).

Габариты, мм - 250x100x60  
 Масса, кг - не более 0,7



**ПОРТАТИВНЫЕ ОЗОНАТОРЫ  
 НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ!**



### Список литературы:

1. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. Электросинтез озона. Монография (учебное пособие для студентов, аспирантов и специалистов, работающих в области физической химии); Изд-во , МГУ. 1987 г.
2. В.И.Пантелеев, А.К.Пантелеева. Трубчатый озонатор. Патент СССР, №1608108, 1990 г.
3. В.И.Пантелеев, Ю.В.Кротов. Универсальные многофункциональные установки для медицины - постановка задачи, исследования, разработка. Сб.трудов. 4-я НТК «Медтех-2002», Изд. МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2002.
4. В.И.Пантелеев, Г.А.Мамаев. Медицинский озонатор с воздушным охлаждением. Патент РФ на полезную модель № 43171, 2005 г.
5. В.И.Пантелеев, Г.А.Мамаев. Портативная озонотерапевтическая установка. Патент РФ на полезную модель № 53569, 2006 г.
6. В.И.Пантелеев, В.В.Булавин, Г.А.Мамаев, В.Г.Косолапов Оборудование для новых технологий в медицине. Revista Ozonoterapia, 2009 г. Материалы VIII Всероссийской НПК с международным участием. Н.Новгород, 2009 г.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЗОНА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭДТА В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Ю.О.Лагунова, А.Ф.Селиверстов, А.Г.Басиев, Б.Г.Ершов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

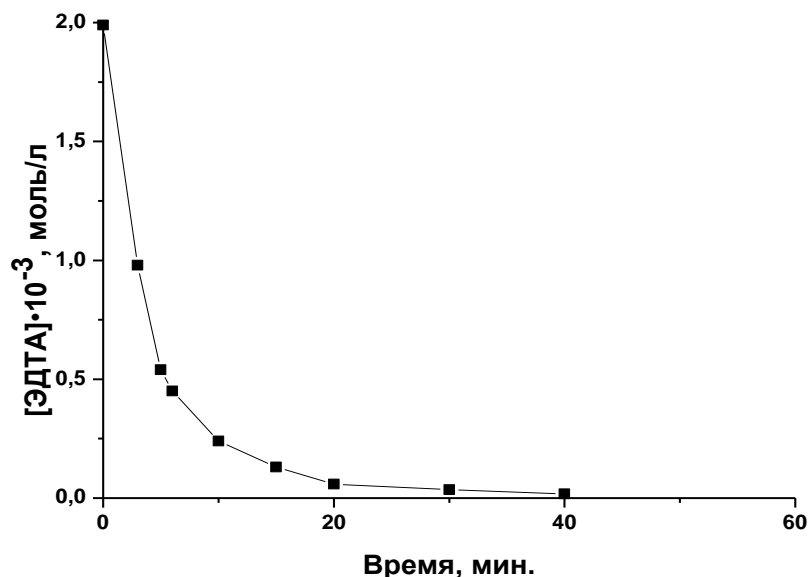
*e-mail:* [Ershov@ipc.rssi.ru](mailto:Ershov@ipc.rssi.ru)

При проведении работ по дезактивации оборудования, а также при работе спецпрачечных образуются значительные объемы растворов, загрязненных радиоактивными элементами. Локализация, концентрирование и переработка таких жидких радиоактивных отходов (ЖРО) значительно упрощается после удаления или разрушения содержащихся в отходах комплексонов (этилендиаминтетраацетата натрия – ЭДТА и щавелевой кислоты), которые связывают радионуклиды и затрудняют их выделение традиционными физико-химическими методами. Наиболее эффективным способом в настоящее время является их окислительное разложение. Предварительная очистка ЖРО от органических примесей позволит более эффективно и с меньшими капиталовложениями перерабатывать и хранить отходы на атомных станциях (АЭС).

Озон является одним из наиболее удобных окислительных агентов. Он имеет высокий окислительный потенциал, разлагается с образованием кислорода и его применение не приводит к образованию вторичных отходов. Однако, ему присущи и ряд недостатков, основными из которых являются: относительно низкое содержание озона в озono-кислородной смеси и относительно слабая растворимость в воде. Как следствие такой растворимости, скорость окислительного процесса ограничена концентрацией озона. Однако, в последние годы разработаны методы, позволяющие производить озон с его концентрацией в озono-кислородной

смеси в 2-3 раза выше, чем обычно, в такое же число раз увеличивая его содержание в воде, что изменило ситуацию в этом вопросе.

Разложение ЭДТА озоном представлено на рисунке 1. Можно видеть, что основная часть ЭДТА (примерно 95%) разлагается в течение первых 20 минут.

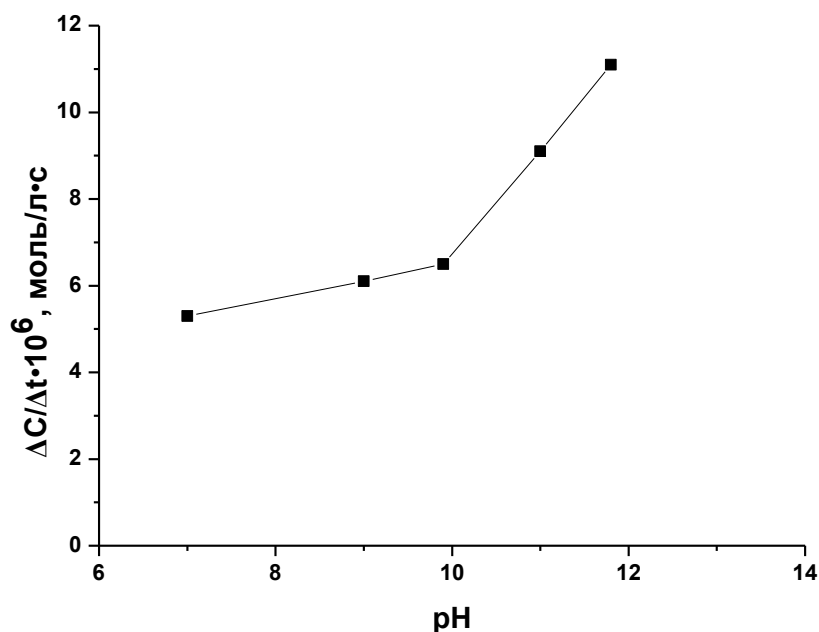


**Рис. 1. Разложение ЭДТА озоном ([ЭДТА]= $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, рН=10,0, расход ОКС 2,0 мл/с,  $[O_3]=3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, T=20°C).**

Количество озона, затраченное на разложение 1 моля ЭДТА, составляет  $10,5 \pm 0,5$  моль озона.

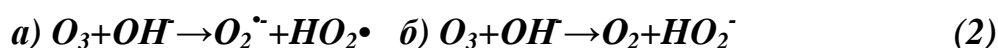
Одним из методов активации процессов окисления озоном является повышение рН раствора. На рисунке представлена зависимость скорости разложения ЭДТА озоном от величины рН раствора.



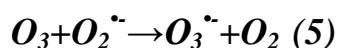


**Рис.2. Зависимость скорости разложения ЭДТА озоном ( $[ЭДТА]=2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, расход ОКС 2,0 мл/с,  $[O_3]=3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T=20^\circ C$ ) от величины pH растворов.**

Видно, что увеличение pH выше 10 заметно ускоряет разложение ЭДТА. По-видимому, это связано с тем, что повышение pH увеличивает образование гидроксильных радикалов в соответствии с реакциями 2-6:



и далее



Т.е. гидроксид-ион взаимодействует с озоном с образованием гидроксильного ( $\cdot OH$ ) и супероксидного ( $O_2^{\cdot -}$ ) радикалов. Эти радикалы вносят существенный вклад в последующее разложение ЭДТА. Известно,

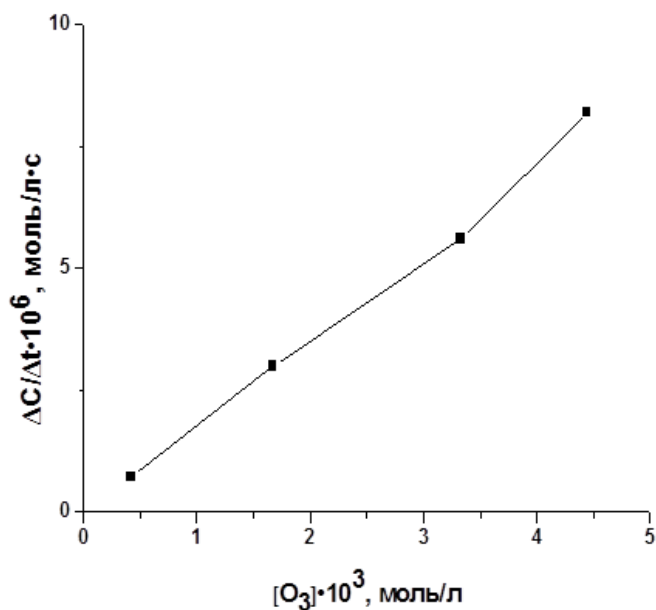
что при высоких рН гидроксид-ион взаимодействует с озоном с образованием менее реакционноспособного озонидного радикала по реакции 7:



Однако, мы наблюдаем, увеличение скорости процесса, откуда следует, что образовавшийся радикал достаточно активно разлагает ЭДТА.

Проведенные исследования показали, что наблюдаемая скорость окислительного процесса в диапазоне от 20 – 60 °С, практически не зависит от температуры. Поскольку константа скорости реакции озона с ЭДТА достаточно велика и составляет  $3,2 \cdot 10^6$  л/моль·с, то лимитирующей стадией процесса является насыщение раствора озоном, которое ограничено количеством озono-кислородной смеси, непрерывно подаваемой в реактор, что объясняет отсутствие температурной зависимости.

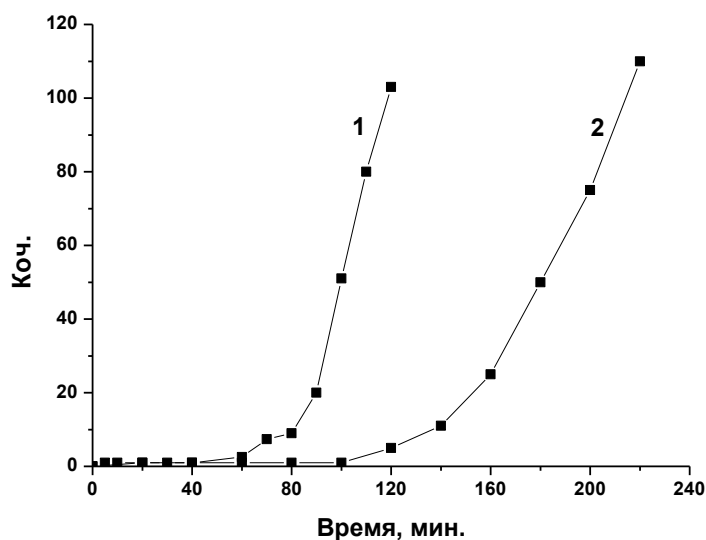
Одним из наиболее простых, но в тоже время эффективных способов ускорения комплексонов является увеличение концентрации окислителя. Скорость окислительного разложения ЭДТА возрастает прямо пропорционально с увеличением концентрации озона в 11 раз.



**Рис.3** Зависимость скорости разложения ЭДТА озоном ([ЭДТА]= $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, рН=10,0 расход ОКС 2,0 мл/с, Т=20°С) при различных концентрациях озона (моль/л).

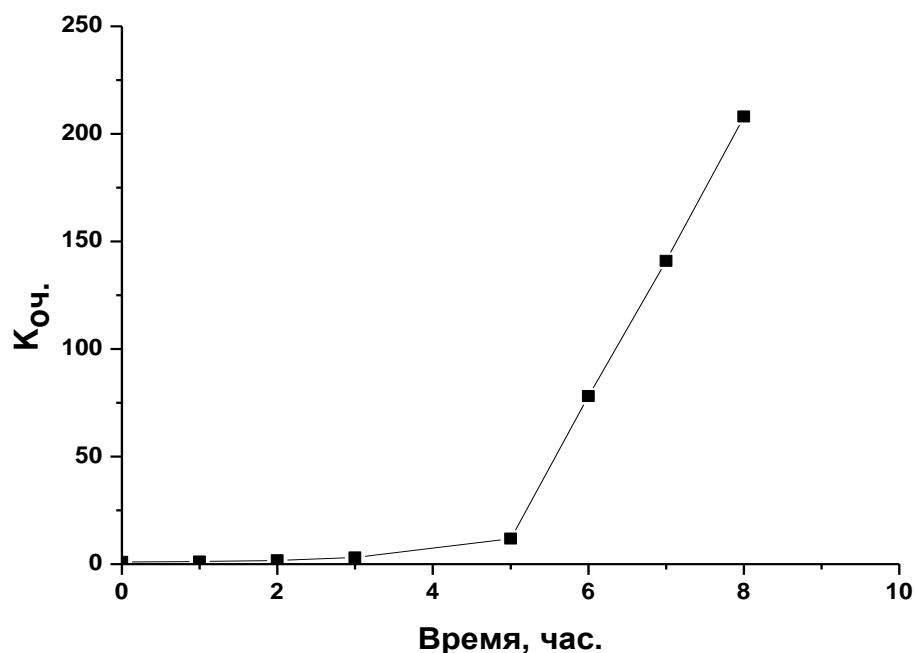
Зависимость коэффициента очистки раствора ЭДТА от  $^{60}\text{Co}$  от времени озонлиза при различных концентрациях озона представлена на рисунке.

Коэффициент очистки к моменту времени 120 минут составил  $105 \pm 5$ . Для достижения такого же коэффициента очистки при использовании более низкой концентрации озона потребовалось время 210 минут (кривая 2).



**Рис.4. Зависимость коэффициента очистки раствора ЭДТА от  $^{60}\text{Co}$  от времени озонирования ( $[\text{ЭДТА}] = 2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{Co}^{2+}] = 3,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, активность  $^{60}\text{Co}$  1000 Бк/л, расход ОКС 2,0 мл/с, pH=10,0 T=20°C) при различных концентрациях озона (моль/л): 1 –  $3,1 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $1,7 \cdot 10^{-3}$ .**

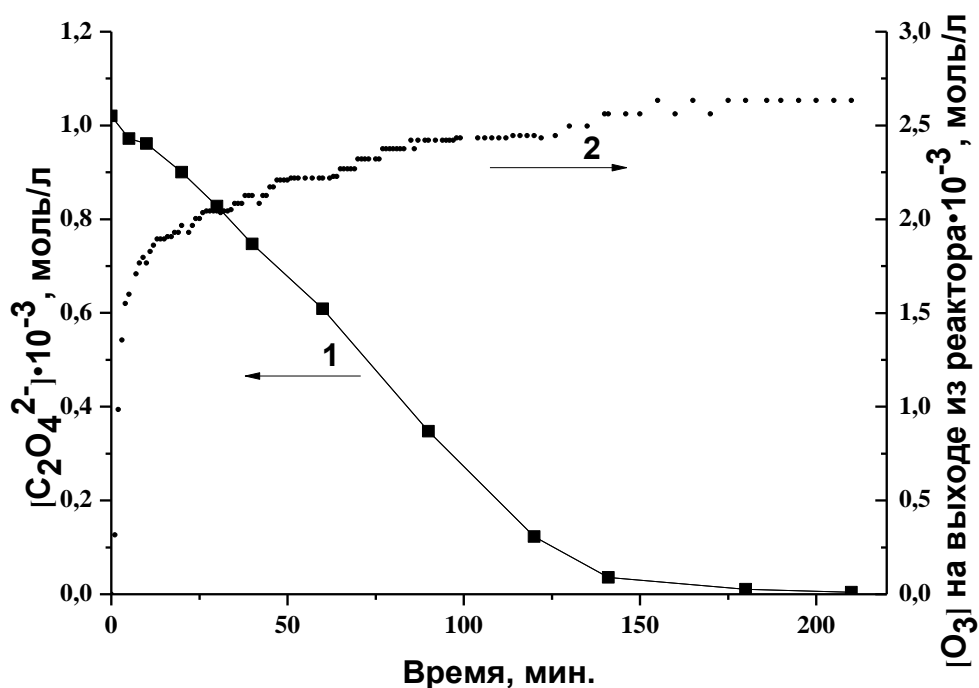
Поскольку одной из задач работы являлось изучение выделения кобальта из кубовых остатков, были проведены исследования окислительного разложения комплекса  $[\text{Co(II)-ЭДТА}]$  в растворе, имитирующем по составу кубовый остаток Курской АЭС с реактором типа ВВЭР. Результаты экспериментов по озонированию раствора, имитирующего по составу кубовый остаток Курской АЭС приведены на рисунке. Можно видеть, что практически полное разложение ЭДТА наступает после 8 часов озонирования. Количество озона на окислительное разложение составило  $30,0 \pm 2,0$  моль  $\text{O}_3$ /моль ЭДТА.



**Рис.5. Зависимость коэффициента очистки кубового остатка от  $^{60}\text{Co}$  от времени озонлиза ( $[\text{ЭДТА}] = 3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{NaNO}_3] = 3,5$  моль/л, активность  $^{60}\text{Co}$   $4,0 \cdot 10^5$  Бк/л, расход ОКС 2,0 мл/с,  $[\text{O}_3] = 3,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\text{pH} = 11,0$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).**

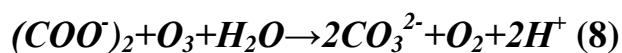
Щавелевая кислота широко используется в радиохимической практике, как для целей дезактивации оборудования, так и в разнообразных технологических процессах. Содержание кислоты в ЖРО обычно достигает сотен миллиграмм, а в ряде случаев (кубовые остатки) десятков грамм в литре. В связи с этим ее разрушение в растворе представляет важную практическую задачу.

На рисунке представлена зависимость изменения концентрации оксалат-ионов и озона на выходе из реактора от времени процесса. Видно, что оксалат-ион разлагается озоном на 95% в течение 150 минут.

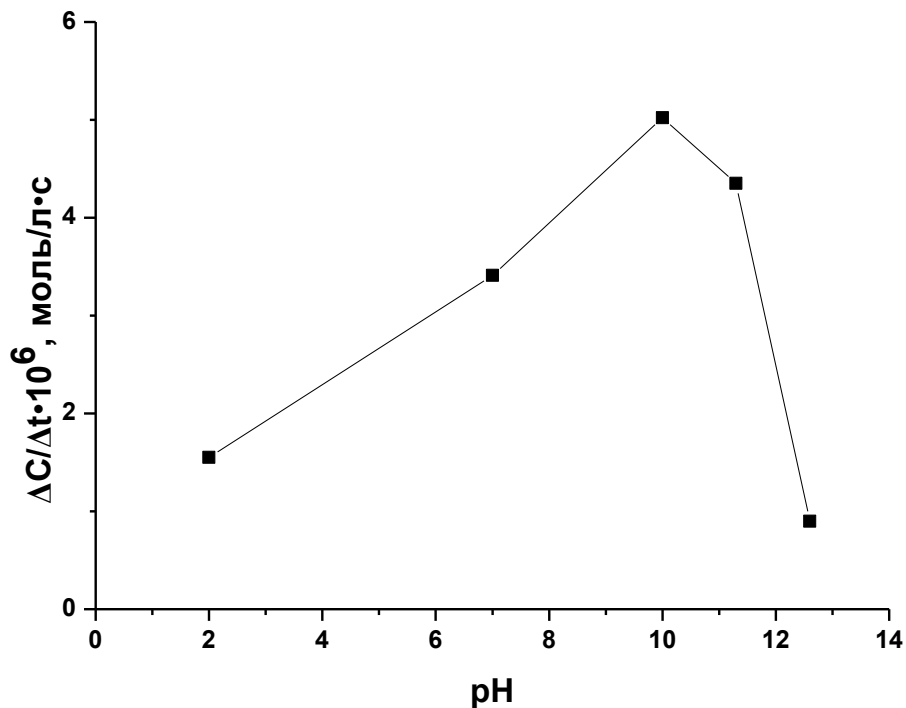


**Рис.6. Разложение оксалат-иона озонем (1) и озонограмма процесса окислительного разложения (2) ( $[C_2O_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $T = 20^\circ C$ ,  $pH = 10,0$ , расход ОКС 2,0 мл/с,  $C_{O_3} = 3,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л).**

Из сравнения представленных на графике данных можно видеть, что с окончанием окислительного разложения оксалат-ионов прекращается изменение концентрации озона в растворе. Данный факт, скорее всего, свидетельствует об одностадийности процесса разложения в соответствии с реакцией 8:

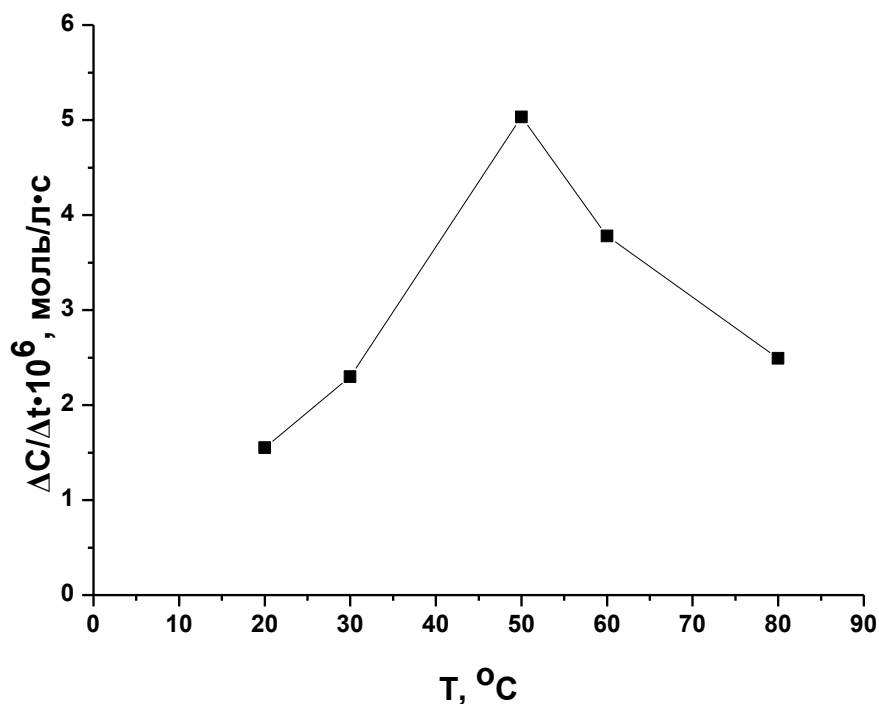


Зависимость разложения оксалат-ионов от величины pH раствора носит экстремальный характер. Это связано с тем, что при повышении pH активируется процесс образования гидроксильных радикалов. Однако, известно, что при высоких pH гидроксид-ион взаимодействует с озоном с образованием менее реакционноспособного озонидного радикала, который существенно медленнее разлагает оксалат-ион.



**Рис.7** Зависимость скорости разложения оксалат-ионов озоном ( $[C_2O_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, расход ОКС 2,0 мл/с,  $[O_3] = 3,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 50^\circ C$ ) при различных pH раствора.

Зависимость разложения оксалат-ионов озоном от температуры имеет также экстремальный характер. До  $50^\circ C$  происходит заметное возрастание скорости разложения, однако, при дальнейшем повышении температуры обнаруживается снижение скорости процесса.

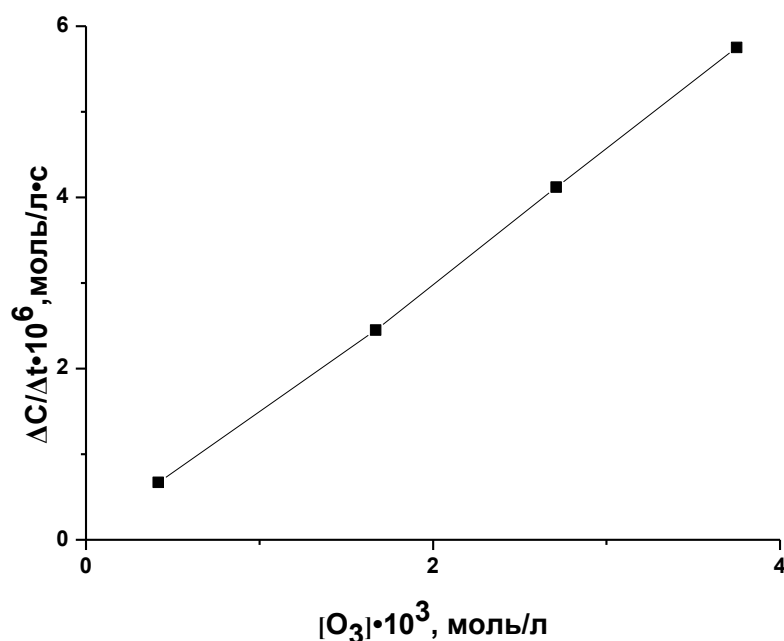


**Рис.8. Зависимость скорости разложения оксалат-ионов озонот ( $[C_2O_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, расход ОКС 2,0 мл/с,  $[O_3] = 3,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) от температуры.**

Экстремальный характер зависимости от температуры связан, по-видимому, с тем, что, несмотря на увеличение скорости реакции окисления, в соответствии с законом Аррениуса, стационарная концентрация озона в растворе убывает с ростом температуры, вследствие уменьшения его растворимости в водных растворах. Поэтому, повышение скорости реакции за счет роста температуры компенсируется уменьшением в 8 – 10 раз стационарной концентрации окислителя.

Из представленных на рисунке данных видно, что скорость разложения оксалат-ионов увеличивается прямо пропорционально в 8,6 раза при увеличении концентрации озона в 9 раз.

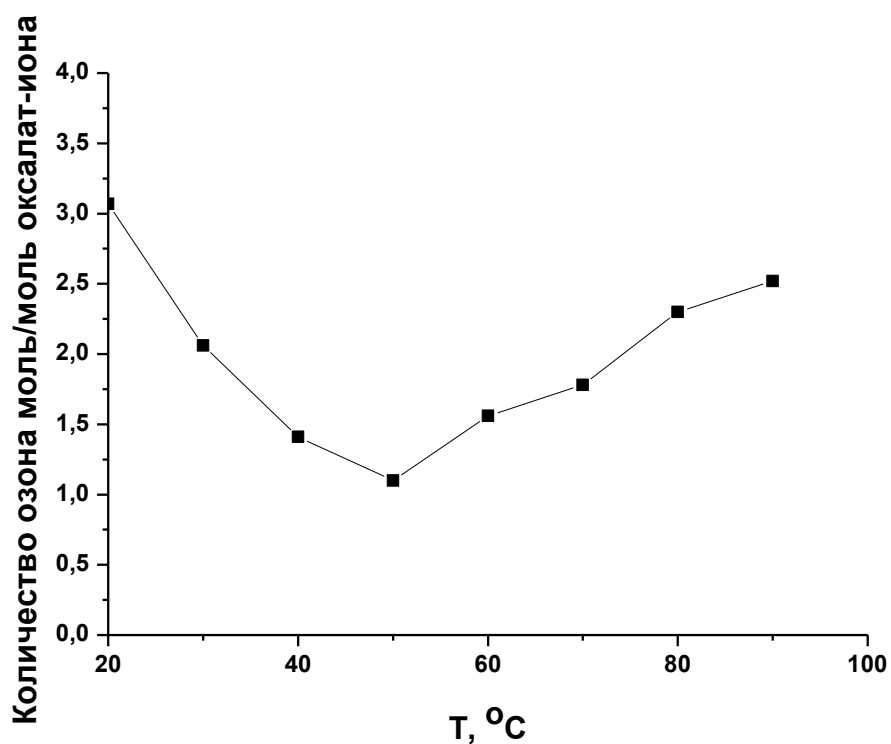




**Рис.9. Зависимость скорости разложения оксалат-иона озоном ( $[C_2O_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; pH=10,0; расход ОКС 2,0 мл/с, T=50°C) от содержания озона в ОКС (моль/л).**

Таким образом, как и в случае разложения ЭДТА, применение концентрированного озона позволяет значительно ускорить процесс разложения оксалат-ионов.

Представленная на рисунке зависимость количества озона на окислительное разложение оксалат-ионов от температуры имеет минимум при 50°C. Количество озона на разложение при этих условиях составляет  $1,1 \pm 0,1$  моль O<sub>3</sub>/моль оксалата, т.е. соответствует стехиометрии реакции 8, приведенной ранее.



**Рис.10.** Зависимость количества озона на разложение 1 моля оксалат-иона от температуры (рН=10,0, расход ОКС 2,0 мл/с,  $[O_3]=3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

Разработанные в процессе выполнения настоящей работы методы окислительного разложения органических комплексонов и выделения радиоактивных изотопов из водных сред были опробованы на «реальных» жидких радиоактивных растворах, полученных от ГУП МосНПО «Радон». Составы полученных объединенного регенерата ионнообменных колонн и концентрата с установки УРБ-8 представлены в таблице.

**Таблица.1. Паспортные характеристики ЖРО.**

Описание РАО	Радионуклидный состав и активность, Бк/л	Солесодержание, г/л
Объединенный регенерат	$^{137}\text{Cs} - 2,3 \cdot 10^3$ $^{60}\text{Co} - 2970$	46,5
Концентрат с установки УРБ-8	$^{137}\text{Cs} - 1,2 \cdot 10^5$ $^{60}\text{Co} - 1970$	230,0

После озонирования ЖРО, радиоактивный кобальт соосаждался с гидроксидом железа, и определялась активность раствора. Можно видеть, что для объединенного регенерата высокая степень очистки достигается после 20 минут озонирования.

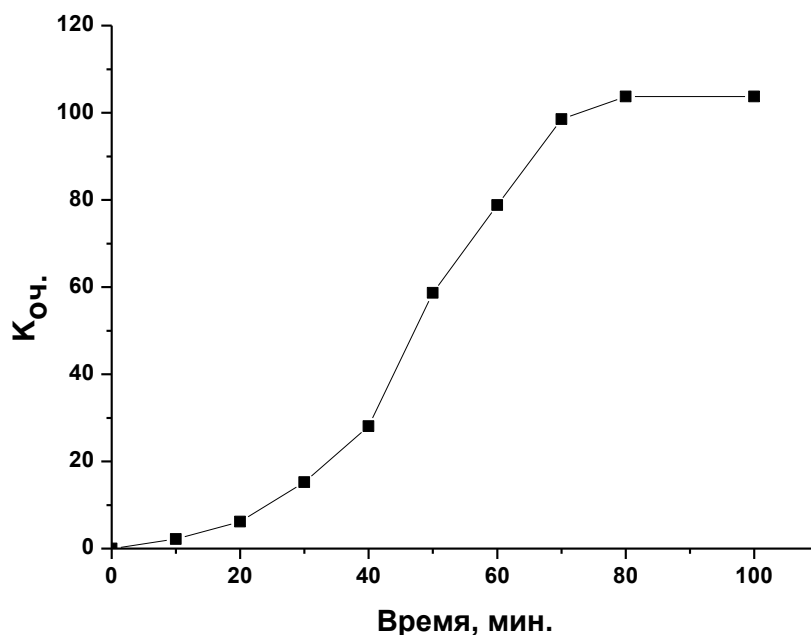
**Таблица.2. Изменение активности объединенного регенерата в зависимости от времени озонирования.**

Время озонирования, мин.	Активность $^{60}\text{Co}$ (А), Бк/л	Коэффициент очистки, $K_{оч}$
0	2970	1,0
10	11,0	270,0
20	5,0	594,0
30	<3,0	>990,0

Количество озона, расходуемое на окисление 1 л объединенного регенерата, составило  $8,3 \cdot 10^{-3}$  моль. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в объединенном регенерате содержится

незначительное количество комплексонов, которые легко разрушаются озоном.

Для концентрата с установки УРБ – 8 снижение активности  $^{60}\text{Co}$  с 1970 до примерно 19 – 20 Бк/л наблюдается через 70 минут. Количество озона, расходуемое на разложение 1 л раствора концентрата, составило  $3,3 \cdot 10^{-2}$  моль. Дальнейшая обработка озоном не приводит к каким-либо существенным изменениям активности раствора. Возможно, это связано с наличием трудноокисляемых компонентов, способных к комплексообразованию.



**Рис.11. Зависимость коэффициента очистки концентрата с установки УРБ-8 МосНПО «Радон» от  $^{60}\text{Co}$  от времени озонизации (активность  $^{60}\text{Co}$  1970 Бк/л, расход ОКС 2,0 мл/с,  $[\text{O}_3]=3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, рН=10,0 Т=20°С).**

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Разработаны научно-обоснованные методы использования озона для окислительного разложения органических комплексонов в процессах очистки жидких радиоактивных отходов.
2. ЭДТА и оксалат-ионы в водных растворах подвергаются эффективному окислительному разложению при использовании озона. Установлено, что количество озона на окислительное разложение ЭДТА составляет  $10,5 \pm 0,2$  моль, а на разложение оксалата  $1,1 \pm 0,1$  моль  $O_3$ . Показана возможность значительного ускорения разложения ЭДТА и ее комплексов с  $^{60}Co$  в растворах, моделирующих кубовые остатки АЭС, при использовании концентрированного озона. Коэффициент очистки раствора от радиоактивного кобальта составил 209.
3. Скорость процесса окислительного разложения ЭДТА в водных растворах лимитируется скоростью пропускания озono-кислородной смеси в реакторе, и практически не зависит от температуры. Лимитирующей стадией процесса окислительного разложения оксалат-ионов является его химическое взаимодействие с озоном. Установлен экстремальный характер зависимости окислительного разложения оксалат-ионов от температуры, с максимумом при  $50^\circ C$ .
4. Озонирование «реальных» ЖРО, предоставленных ГУП МосНПО «Радон», позволило устранить негативное влияние органических комплексообразующих на процессы выделения  $^{60}Co$  из растворов.

**ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ Fe-СОДЕРЖАЩЕГО  
СЫРЬЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ ВОД  
ОЗОНИРОВАНИЕМ.**

Егорова Г.В., Вобликова В.А., Сабитова Л.В., Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н.,  
Лунин В.В.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова*

*Синтезированы новые эффективные цементсодержащие многокомпонентные каталитические системы разложения остаточного озона и окисления метана на основе оксидов переходных металлов и Fe-содержащего сырья, получаемого при очистке природных вод озонированием. Определены их активность и кинетические параметры указанных процессов.*

Создание новых, экологически безопасных и недорогих катализаторов деструкции остаточного озона является актуальной задачей современных озонных технологий. При этом важна многофункциональность получаемых каталитических композиций, состоящая не только в каталитическом разложении остаточного озона, но и использование их при катализе в других химических процессах.

В лаборатории КГЭ химического факультета МГУ в последнее время ведутся работы по созданию новых эффективных катализаторов, в которых в качестве активного компонента используются оксиды железа, получаемые в качестве отхода при озонировании подземной воды на станциях водоподготовки [1]. Синтезированный на этом сырье катализатор, состава 65% Fe-содержащего компонента, 30% цемента - талюма и 5% глины, по своей активности близок к промышленному

катализатору ГТТ - одному из лучших катализаторов деструкции озона [2], при этом имея гораздо меньшую себестоимость.

Методом гидротермального синтеза нами была получена серия многокомпонентных каталитических систем на основе оксидов переходных металлов, талюма и вышеуказанного Fe-содержащего сырья. Катализатор формовался в виде экструдатов диаметром 2 мм.

Определены физико-химические характеристики синтезированных катализаторов: удельная поверхность (110-150 м<sup>2</sup>/г), пористость (~ 50%), механическая прочность (1,4-2,4 кг/мм). Методами РФА и Мессбауэровской спектроскопии установлена высокая дисперсность структуры катализатора, минимальный размер кристаллитов составлял 5-10 нм.

Реакция разложения озона на полученных катализаторах исследовалась на проточной озono-каталитической установке. Скорость потока озono-кислородной смеси составляла 100 л/час, концентрация озона не превышала 1 об.%, навеска катализатора – 2 грамма. Значение активности рассчитывалось из кинетических данных. Показано, что гетерогенно-каталитическое разложение озона на разработанных катализаторах протекает по кинетическому уравнению первого порядка. Определены макрокинетические особенности этой реакции. За величину активности катализаторов принимался коэффициент разложения озона  $\gamma$ , показывающий долю активных, то есть приводящих к разложению озона, столкновений молекул с поверхностью катализатора. Коэффициент разложения озона  $\gamma$  - пропорционален эффективной константе скорости реакции, протекающей по кинетическому уравнению первого порядка и может быть рассчитан по уравнению:

$$\gamma = 4w \frac{\ln \frac{C_0}{C}}{uS}$$

где  $C_0$  и  $C$  - соответственно концентрация озона на входе и выходе каталитического реактора, заполненного гранулами катализатора,  $w$  - объемная скорость газового потока,  $\text{см}^3/\text{с}$ ;  $u$  - тепловая скорость движения молекул озона,  $\text{см}/\text{с}$ ;  $S$  – внешняя геометрическая поверхность гранул катализатора,  $\text{см}^2$ .

В таблице 1 представлен состав полученных катализаторов и их активность в реакции разложения.

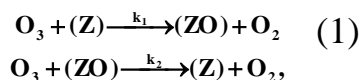
Таблица 1. Активность Fe-содержащих катализаторов в реакции разложения озона.

№	Расчетный состав образцов, %					Активность $\gamma \cdot 10^4$
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{NiO}$	$\text{CuO}$	талюм	
1	60	-	-	-	40	1,7±0,1
2	40	20	-	-	40	1,6
3	40	12	-	8	40	1,5
4	40	12	8	-	40	2,2
5	55	-	-	10	35	1,3
6	45	-	-	20	35	1,8
7	25	-	-	40	35	1,7
ГТТ						2,4±0,2

Активность катализаторов на основе переходных металлов определяется электронодонорными свойствами поверхности, которые антибатны энергиям связи кислорода с поверхностью, значения которых определены экспериментально [3].



Одним из возможных механизмов разложения озона на поверхности катализатора является двухстадийный процесс [4]:



которому соответствует уравнение для скорости реакции разложения озона:

$$-\frac{d\text{O}_3}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{Z}_0]}{k_1k_2}[\text{O}_3] \quad (2)$$

где  $Z = Z_0 - (\text{ZO})$ ;  $Z_0$  – начальное число центров

Первая стадия состоит из нескольких элементарных стадий: хемосорбции озона с обрывом молекулярной и образованием новой Z-O связи и молекулярного кислорода. Перенос электронной плотности с

активных центров – ионов металла в молекуле оксида – на озон увеличивает его дипольный момент, делает молекулу неустойчивой; при достаточно низких температурах может образовываться ион-радикал  $\text{O}_3^-$ . Вторая стадия механизма подтверждается тем, что сигнал ЭПР от электрона, локализованного на атомном адсорбированном кислороде ZO, исчезает в результате реакции с озоном при введении в образец озонированного воздуха.

Из таблицы видно, что введение в состав катализаторов оксидов MnO и CuO из соответствующих гидрокарбонатов металлов не привело к заметному увеличению активности. Введение оксида никеля в состав Fe – содержащего катализатора повысило его активность и сделало близким катализатору ГТТ, в котором количество NiO не менее 10%. Заметим, что энергия связи кислорода с поверхностью NiO почти в 2 раза меньше чем у Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В том случае если предъявляются высокие требования к экологической безопасности процесса каталитической деструкции озона - вполне надежен катализатор состава 1. Этот катализатор прост по составу (содержит лишь железосодержащий компонент и талюм), дешев и экологически безопасен, так как входящее в его состав железо, относится к веществу 3 класса опасности.

Разработанные нами катализаторы были исследованы также в реакции полного окисления метана. Каталитическое сжигание метана представляет собой особый случай глубокого окисления метана на поверхности катализатора без образования пламени, так называемое каталитическое горение. При сжигании метана наиболее эффективными являются платиновые и палладиевые катализаторы, нанесенные на поверхность различных носителей. Однако их высокая стоимость и недостаточная термическая стабильность требует поиска оксидных катализаторов с сопоставимой активностью.

Процессы каталитического горения сопровождаются большими тепловыми эффектами, что создает жесткие условия эксплуатации катализаторов.

Проведенные нами ранее исследования [5] показали, что цементсодержащие катализаторы на основе талюма, обладающие высокой термической и механической прочностью, активны в реакции окисления метана.

Окисление метана изучалось импульсным микрокаталитическим методом при постоянной скорости потока газа 30 л/ч, массе катализатора и давлении. Продуктами реакции были  $\text{CO}_2$  и вода. Анализ продуктов осуществлялся хроматографически. Эффективные константы скорости рассчитывались по уравнению Хэбгуга-Бассета для гетерогенно-каталитического процесса [6]. Эффективная энергия активации

определялась из кинетических данных, полученных в широком диапазоне температур по уравнению Аррениуса.

На рис.1 приведены графики зависимости конверсии метана от температуры.

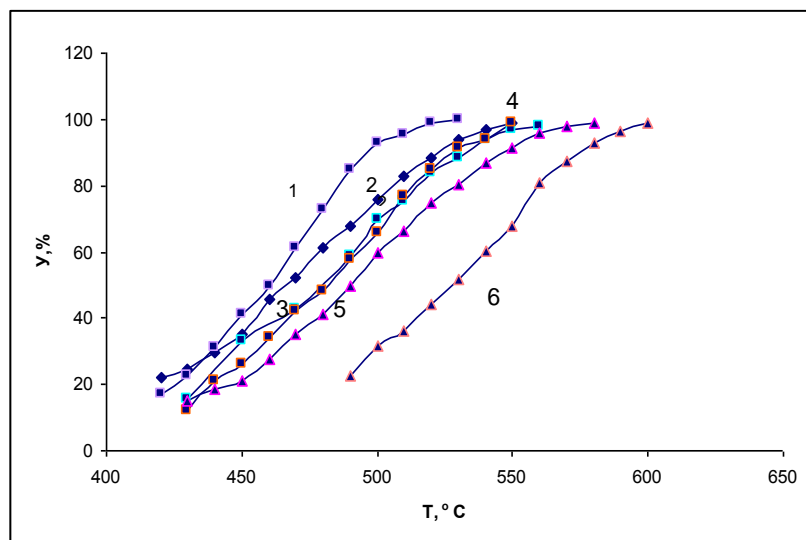


Рис1 . Окисление метана на катализаторах: 1- Fe-Mn-Ni; 2- Fe-Cu; 3- Fe-Mn-Cu; 4- Fe-Cu; 5 – Fe- Mn; 6-Fe

В таблице 2 приведены рассчитанные из кинетических характеристик константы скорости и энергии активации всех исследованных катализаторов.

Таблица 2. Кинетические характеристики катализаторов в реакции окисления метана.

Катализатор	$E_{эф}$ , кДж/моль	$K_{эф}$ , моль/г·ч·атм	$t_{\alpha=50\%}$ , °C
Mn	96±7	1,23±0,09 (500 °C)	460
ГТТ	117±8	1,15±0,09 (500 °C)	470
Fe-Mn	113±8	0,68±0,05 (500 °C)	490
Fe	170±10	0,07±0,01 (500 °C)	550

Fe-Cu (6)	113±8	0.74±0.05 (500°C)	480
Fe-Cu (7)	105±6	1.15±0.02 (500°C)	470
Fe-Cu-Ni	130±7	0,87±0,08 (500° C)	480
Fe-Mn-Ni	129±3	2.66±0.1 (500°C)	460

Приведенные результаты показали, что введение в состав железного катализатора оксидов марганца, меди и никеля способствует повышению активности катализатора. Самым активным является железо-марганец-никелевый катализатор. Железосодержащий катализатор, энергия активации которого значительно превышает все остальные образцы и имеющий наименьшую константу скорости реакции является и наименее активным в данном процессе. Это связано с большей энергией связи решеточного кислорода с поверхностью, а также отсутствием на ней дополнительных центров адсорбции, способствующих образованию ион-радикальных форм кислорода, ведущих в конечном итоге к окислению органических соединений. Указанные центры адсорбции были зафиксированы нами при исследовании Fe-Mn катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО.

Таким образом, созданные катализаторы на основе железосодержащего сырья и оксидов переходных металлов являются перспективными в процессах деструкции остаточного озона и окисления метана.

## Литература.

1. Залозная Л.А., Егорова Г.В., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С., Вобликова В.А., Лунин В.В. Экология и промышленность России, 2008, №10, с.28-31.
2. Залозная Л.А., Егорова Г.В., Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н., Лунин В.В. Вестник московского университета, Серия 2. Химия, 2008, т.49, №3, с.183-185
3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986, 300 с.
4. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона, 1998.
5. Вобликова В.А., Сабитова Л.В., Буренкова Л.Н., Егорова Г.В., Ткаченко С.Н., Лунин В.В., Зосимов А.В. Журнал катализ в промышленности, 2007, №1, с. 1.
6. J.Phys.Chem.v.64, №6, p.769-773, 1960

**КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЗОНА И УГЛЕРОДНЫХ  
АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Ткаченко С.Н., Лунин В.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва*

Изучены физико-химические аспекты комплексного использования озона и углеродных адсорбентов для очистки воды от токсичных органических соединений. В качестве адсорбентов использовали гранулированный активированный уголь (ГАУ) и волокнистый углеродный сорбент (УВС). Адсорбционные характеристики сорбентов, такие как величина удельной поверхности, адсорбционная емкость, адсорбционные коэффициенты близки между собой. Имеется различие в распределении пор по размерам: на УВС преобладают микропоры, на ГАУ - мезопоры. Первое благоприятно для адсорбции низкомолекулярных веществ, второе - более крупных молекул. Эффективность адсорбции на УВС, благодаря лучшим кинетическим характеристикам, значительно выше, чем на ГАУ.

На основании кинетического эксперимента и имеющихся литературных данных показано, что окисление фенола озоном в водном растворе в условиях полунепрерывного процесса (барботажный реактор) протекает в три стадии.

Первая - взаимодействие молекулы озона с фенолом, приводящая к разрыву ароматического кольца и образованию промежуточных малотоксичных продуктов (таких как пирокатехин, муконовая кислота, гидрохинон) протекает с высокой скоростью. Степень превращения фенола составляет ~ 90%. Вторая быстрая стадия – окисление

промежуточных продуктов при участии озона и образовавшихся радикалов (излом на кинетических кривых). Третья стадия – медленный процесс окисления образовавшихся кислот, альдегидов, перекисей. Скорость их окисления на 2-3 порядка ниже скорости окисления фенола. Кинетическая кривая при этом выходит на квазистационарный режим. РН раствора понижается до 2,5.

Расход озона (стехиометрический коэффициент  $\gamma$ , как отношение количества прореагировавшего озона к начальной концентрации фенола) на первом этапе равен  $\sim 1-1,5$  и возрастает до 2,5 при выходе кинетической кривой на стационарный режим. Расход озона в стационарной области составляет 16 - 30% в зависимости от полноты протекания реакции. Рост концентрации озона в смеси, увеличение времени контакта приводят к более глубокому окислению и уменьшению расхода озона в квазистационарной области.

Показано, что озонирование, как метод очистки воды от фенола (в отсутствие адсорбента), целесообразно использовать лишь при концентрациях фенола, не превышающих 0,5 мг/л, т.е. нескольких сот ПДК. При более высоких концентрациях требуется дополнительная очистка воды от остающихся в растворе низкомолекулярных соединений. Озонирование в этом случае нецелесообразно из-за высокого расхода озона.

Озонирование водных растворов фенола в присутствии адсорбентов УВС и ГАУ изучено двумя различными методами: озонирование без предварительной адсорбции фенола на адсорбенте и озонирование спустя сутки после адсорбции.

При озонировании без предварительной адсорбции не наблюдали заметных изменений в скорости процесса, однако, расход озона на начальном этапе снижался для обоих адсорбентов: коэффициент  $\gamma$

составлял 0,5 - 0,9. Анализ растворов после озонирования показал снижение концентрации фенола к моменту выхода на стационар до 5,0% и присутствие незначительных количеств, низкомолекулярных продуктов окисления.

Высокая эффективность очистки достигается при условии предварительной адсорбции фенола на угле. Стехиометрические коэффициенты равны 2,8 – 2,9. Анализ воды и экстракта с поверхности адсорбента после озонирования не обнаружил присутствия фенола и каких – либо продуктов его неполного окисления.

Полученные результаты позволили сделать вывод, что озонирование, как единственный метод очистки, приемлемо лишь при концентрациях фенола, не превышающих нескольких сот ПДК (~ 0,5 мг/л). При высоких концентрациях (100-300 мг/л) этот метод становится экономически невыгодным из-за низкой скорости окисления образующихся кислот и альдегидов.

Проведены предварительные испытания по озонированию растворов (без адсорбента), моделирующих состав нефтепродуктов в воде (бензол, изооктан, гексадекан). Скорость процесса на порядок ниже скорости окисления водных растворов фенола. Наиболее медленно окисляется бензол. Стехиометрический коэффициент окисления смеси равен 3,3.

Из двух изученных адсорбентов: промышленный ГАУ и новый адсорбент на основе волокна «мтилон», более перспективным является адсорбент УВС, обладающий лучшими кинетическими характеристиками.

В работе использованы методы УФ - спектроскопии, хромато - масс-спектрометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, элементоорганический и рентгенофазовый методы анализа.



## ВЕНТИЛЯТОР-ОЗОНАТОР КОРОННОГО РАЗРЯДА С ПРОКАЧКОЙ ВОЗДУХА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЕТРОМ

Королёв А.Е., Васильев В. В., Верещагин Н. М., Шемарин К. В.

*Рязанский государственный радиотехнический университет, г. Рязань*

*Приведены результаты исследования многоступенчатого вентилятора-озонатора коронного разряда с прокачкой газа электрическим ветром. Установлено, что увеличение количества ступеней в устройстве приводит к увеличению скорости воздушного потока и концентрации озона.*

Наиболее эффективными озонаторами являются озонаторы на основе барьерного разряда [1]. Однако они обладают низким ресурсом, который ограничен сроком службы диэлектрического барьера. Коронный разряд свободен от этого недостатка, кроме того, в озонаторах коронного разряда не требуется специальная подготовка воздуха [1,2].

Данная работа посвящена созданию устройства для вентиляции и очистки воздуха с помощью электрического ветра в коронном разряде.

В работе исследовались как положительная так и отрицательная короны. Эти виды коронного разряда имеют существенные различия. В отличие от ровного свечения отрицательной короны, в положительной наблюдается образование стримеров. Они проявляются как светящиеся нити, разбегающиеся от острия (рис.1).



Рис.1. Свечение отрицательного (а) и положительного (б) коронных разрядов

Отрицательная корона более стабильна, чем положительная и меньше подвержена пробоям. Скорость воздушного потока при использовании отрицательной короны больше чем при использовании положительной, но положительный коронный разряд позволяет получить более высокие концентрации озона, что важно для некоторых применений.

Для самостоятельной прокачки воздуха в устройстве используется эффект электрического (ионного) ветра в коронном разряде. Заряженные частицы ускоренные электрическим полем сталкиваются с молекулами газа и, передавая им часть своей кинетической энергии, создают направленный воздушный поток. Для достижения более высоких скоростей прокачиваемого воздуха в устройстве применяется принципиально новая электродная система, состоящая из нескольких ступеней ускорения потока газа (рис.2.)

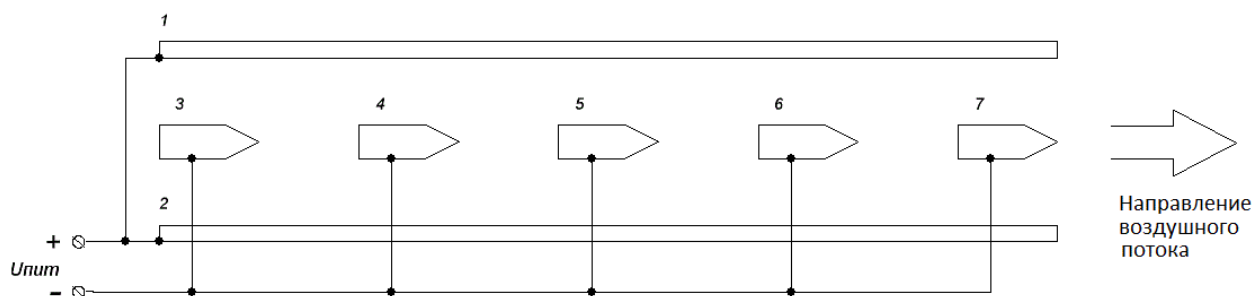


Рис.2. Структурная схема электродной системы озонатора (1,2-осадительные электроды, 3,4,5,6,7- коронирующие электроды )

Благодаря особому расположению коронирующих электродов формируется направленный поток газа, скорость которого можно регулировать.

Пластины электродов располагаются рядами параллельно потоку газа. Коронирующие электроды расположены между осадительных электродов друг за другом через фиксированное расстояние. Это приводит к тому, что в распределении электрического поля появляется составляющая, вектор которой направлен в сторону движения газа. За счет этой составляющей электрического поля ионы разгоняются и, соударяясь с

молекулами газа, создают поток газа вдоль пластин. Такое расположение пластин обеспечивает минимальное сопротивление газовому потоку и обеспечивает условие получения максимальной скорости ветра. Чем больше напряжение, поданное на электроды, тем больше скорость потока и выше концентрация озона рис.3

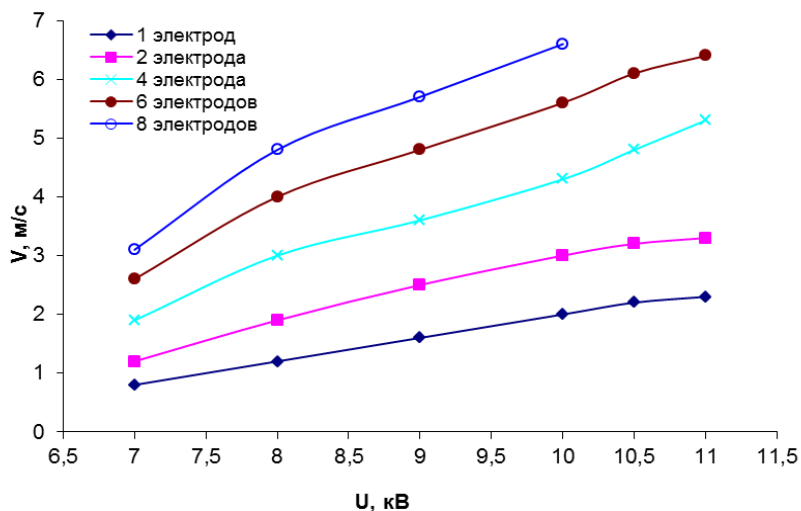


Рис.3. Зависимости скорости ветра от напряжения на электродах для различного числа коронирующих электродов

Скорость воздушного потока также возрастает при увеличении числа коронирующих электродов (рис.3), в отличие от установок с одноэлектродной системой, где скорость потока ограничена напряжением пробоя между электродами[3,4]. На рис.4 представлен график зависимости производительности системы по объёму прокачиваемого воздуха от потребляемой мощности.

При малых потребляемых мощностях наблюдается более высокая эффективность системы прокачки воздуха.

Установка может масштабироваться (как увеличением числа коронирующих электродов, так и осадительных) в зависимости от потребности объема прокачиваемого воздуха.

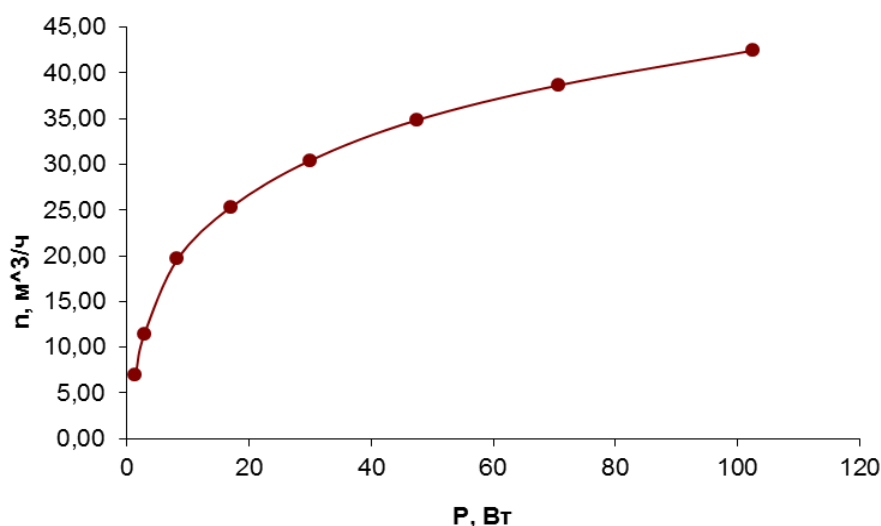


Рис.4. Зависимость производительности системы от потребляемой мощности.

Данное устройство может применяться также для очистки воздуха от мелких, твердых частиц. Очистка от пыли происходит за счет того, что твердые частицы, находящиеся в газе, заряжаются отрицательно в электрическом разряде и осаждаются на положительные электроды.

Концентрация озона возрастает при увеличении напряжения и числа коронирующих электродов. Максимальная концентрация озона, которая была получена на установке, составляет  $0,1 \text{ г/м}^3$ .

#### Литература

1. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. — М.: Изд-во МГУ, 1998. — 466 с
2. Коробцев С.В., Лебедев Д.Д., Ширяевский В.А.// "Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии", Материалы 25-го Всероссийского семинара, Москва, 2003
3. Верещагин И.П. Коронный разряд в аппаратах электронно-ионной технологии. М.: Энергоатомиздат. 1985. 160 с
4. Райзер Ю. П. Физика газового разряда: Учеб. Руководство.- М.: Наука. 1987.-592., ил.

**ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО БРОМА И БРОМАТА ПРИ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОЗОНА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ  
БРОМИДОМ КАЛИЯ**

Леванов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва*

В тропосфере основную роль в разрушении озона играет бром, важнейший источник которого – влажный или сухой морской аэрозоль. Считается, что определяющий вклад в выделение активного брома из аэрозоля вносит реакция с озоном. Однако образование активных форм галогенов при взаимодействии озона с сухой морской солью или её составляющими (в частности, бромидами) практически не изучено.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия озона с сухим поликристаллическим бромидом калия. Эта система была выбрана потому, что она моделирует образование активного брома при взаимодействии сухого морского аэрозоля с озоном. Цели работы:

А) Определение продуктов взаимодействия  $O_3(g)$  с  $KBr(тв.)$ , образующихся в твердой фазе, и выделяющихся в газовую фазу; Б) Изучение влияния значимых экспериментальных факторов на кинетику процесса, и выявление кинетических закономерностей реакции  $O_3(g)$  с  $KBr(тв.)$ .

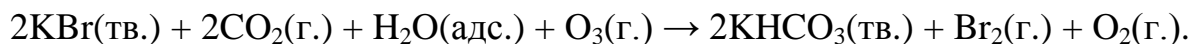
Качественный анализ продуктов, образующихся при обработке бромида калия озоном, выполняли методом ИК-спектроскопии (прибор

EQUINOX 55/S (Bruker)). Единственным продуктом взаимодействия является бромат калия  $\text{KBrO}_3$  (максимумы поглощения 425 и 790  $\text{см}^{-1}$ ).

Изучена кинетика образования бромата при взаимодействии озона с  $\text{KBr(тв.)}$ , и исследовано влияние влажности на этот процесс. Возрастание влажности приводит к увеличению скорости образования бромата. Это, по-видимому, обусловлено увеличением подвижности поверхностных бромид-ионов под действием адсорбированной воды. При влажности газовой смеси 0,15 об.%  $\text{H}_2\text{O}$ , зависимость эффективной константы скорости образования бромата от температуры очень хорошо подчиняется закону Аррениуса:

$k = 1,3 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-6390/T)$ ,  $\text{см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  ( $T = 20 - 60$  °C). При влажности 2 об.%  $\text{H}_2\text{O}$ , зависимость  $k(T)$  имеет сложный характер и не соответствует закону Аррениуса.

При взаимодействии  $\text{KBr(тв.)}$  с газовой смесью  $\text{O}_3 + \text{CO}_2$  (концентрация диоксида углерода ~ 50 об.%), в образце бромида калия образуется значительное количество гидрокарбоната, а в газовую фазу выделяется молекулярный бром  $\text{Br}_2$ .  $\text{Br}_2$  определен методом УФ и видимой спектроскопии на приборе Agilent 8453 (спектр с характерными максимумом при 416 нм и перегибом при ~500 нм). Реакция протекает согласно стехиометрическому уравнению



Бромат-ион образуется в твердом образце в качестве примеси.

Проведены кинетические исследования выделения молекулярного брома при взаимодействии поликристаллического  $\text{KBr}$  со смесью  $\text{O}_3 + \text{CO}_2$ . Зависимости скорости выделения  $\text{Br}_2$  от концентрации озона имеют вид возрастающих кривых с выходом на насыщение. Зависимости скорости выделения  $\text{Br}_2$  от температуры являются сложными и имеют максимум при

60 – 70 °С. Возрастание влажности приводит к значительному увеличению скорости выделения брома.

Предложена кинетическая схема, которая объясняет (на качественном уровне) все установленные закономерности изученных процессов. Схема основана на принципиальном допущении о том, что первичной стадией взаимодействия озона с бромид-ионом является образование поверхностного комплекса  $\text{Br}^- \cdot \cdot \text{O}_3$ , и что комплекс  $\text{Br}^- \cdot \cdot \text{O}_3$  может напрямую реагировать с диоксидом углерода (в присутствии адсорбированной воды).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-05-01136-а.

## **ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ ОЗОНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Леванов А.В.<sup>1</sup>, Исайкина О.Я.<sup>2</sup>, Антипенко Э.Е.<sup>1</sup>, Лунин В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, г. Москва.*

Как известно, молекулярный хлор  $Cl_2$  сильно влияет на концентрацию атмосферного озона, и, следовательно, на качество среды обитания человека. Основным природным резервуаром хлора является мировой океан. Выделение активных форм хлора в газовую фазу происходит за счет химических реакций хлорид-ионов морского аэрозоля со следовыми компонентами атмосферы. Этой проблеме посвящено множество работ. Несмотря на это, до сих пор окончательно не установлено, какие химические процессы на самом деле приводят к выделению галогенов в атмосферу.

Взаимодействие хлорид-ионов морского аэрозоля с окислительными компонентами тропосферы – гидроксильным радикалом ОН и озоном  $O_3$  – может быть важным источником активного хлора. При лабораторном изучении этого взаимодействия, радикалы ОН обычно генерируются путем фотолиза озона ультрафиолетовым излучением 254 нм в водном растворе. При этом основным продуктом фотолиза является перекись водорода  $H_2O_2$ . Она эффективно взаимодействует практически со всеми соединениями хлора в неотрицательных степенях окисления и восстанавливает их до хлорид-иона. Поэтому можно было бы ожидать, что при фотолизе озона в



растворе, содержащем  $\text{Cl}^-$ , продукты окисления хлорид-иона вообще не будут образовываться.

Согласно доступной нам информации, фотохимическое окисление хлорид-ионов озоном изучали только в работах В.Ж. Finlayson-Pitts и сотр. (1998 – 2008) с использованием аэрозольной камеры. Обнаружили образование молекулярного хлора, хотя, исходя из известных химических реакций, это не должно происходить. Считают, что образование  $\text{Cl}_2$  обусловлено аномальной реакционной способностью на поверхности раздела газ / жидкий аэрозоль. До настоящего времени, фотохимическое окисление хлорид-ионов озоном в водном растворе в обычных условиях не исследовалось. Не установлено, во-первых, может ли этот процесс проходить, и, во-вторых, если он идет, то обусловлено ли это протеканием новых, еще не известных химических реакций в объеме раствора, или ускорением реакций на поверхности раздела фаз.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование кинетики фотохимического окисления хлорид-ионов озоном в водном растворе, а именно: А) Выяснение, образуются ли продукты окисления хлорид-ионов, и определение этих продуктов. Б) Исследование зависимости скорости окисления хлорид-ионов от значимых экспериментальных факторов: концентрации исходных веществ ( $\text{O}_3$  и  $\text{Cl}^-$ ), рН реакционного раствора, наличия катализаторов.

Эксперименты проводили в барботажном реакторе при комнатной температуре, в кислой (рН 0 – 2) и щелочной (рН 8 – 12) среде. Концентрация  $\text{Cl}^-$  в реакционном растворе составляла, как правило, 1 М; рН настраивался с помощью  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$ . Рабочая часть реактора представляла собой трубку из кварцевого стекла. Для облучения использовалась трубчатая ртутно-амальгамная лампа низкого давления, расположенная на расстоянии 5 см от реактора. Длина волны излучения составляла 253,7 нм, более короткие длины волн отсутствовали.

При экспериментах в кислой среде, анализ выходящих из реактора газов осуществлялся методом прямой спектрофотометрии в УФ и видимой области на приборе Agilent 8453. Предварительно газы пропускали через трубчатую печь для разложения непрореагировавшего озона. В спектре имеется единственный сигнал с максимумом при 330 нм – линия молекулярного хлора Cl<sub>2</sub>. Зависимости скорости выделения хлора от концентрации исходных веществ имеют вид кривых, возрастающих и стремящихся к некоторому пределу, или проходящих через максимум и затем убывающих. Это свидетельствует о том, что изучаемая реакция является сложной; понятие кинетического порядка по O<sub>3</sub> и Cl<sup>-</sup> к ней неприменимо. Увеличение кислотности (изменение pH от 2 до 0) слабо влияет на скорость выделения хлора. Добавление в реакционный раствор 0,008 М Fe<sup>3+</sup> приводит к увеличению скорости выделения хлора на 20%. Можно показать, что либо во всех наших экспериментах, либо, по крайней мере, в экспериментах при pH 2, преобладающий вклад в окисление Cl<sup>-</sup> вносит фотохимический процесс; протеканием термической реакции между O<sub>3</sub> и Cl<sup>-</sup> можно пренебречь. При этом первичной стадией окисления хлорид-ионов является их взаимодействие с гидроксильными радикалами OH. Мы выполнили анализ материального баланса нашего проточного реактора и сопоставили количества выделяющегося хлора, поглощенного озона, и образующихся при фотолизе O<sub>3</sub> радикалов OH. Оказывается, что генерация при фотолизе озона одного радикала OH приводит к выделению в газовую фазу четырех или более молекул Cl<sub>2</sub>.

Это очень важный результат. Он свидетельствует о том, что в условиях наших экспериментов протекает новый и весьма эффективный процесс окисления хлорид-ионов. Он не сводится к реакции Cl<sup>-</sup> + OH → ½ Cl<sub>2</sub> + OH<sup>-</sup>. Вероятно, этот процесс идет по механизму разветвленной цепной реакции, и некоторые его стадии являются фотохимическими. При этом для выделения Cl<sub>2</sub>, необходимо наличие и радикалов OH, и молекул

$O_3$  в реакционном растворе. Вполне возможно, роль озона состоит во взаимодействии с частицами  $ClOH^\cdot$ ,  $Cl^\cdot$ , или  $Cl_2^\cdot$  – продуктами первичной реакции  $Cl^\cdot$  с радикалом  $OH^\cdot$ , с образованием радикала монооксида хлора  $ClO^\cdot$ .

В щелочной среде, продуктом фотохимического окисления хлорид-иона является хлорат-ион  $ClO_3^-$  (показано КР и ИК-спектроскопией порошка, полученного вакуумной отгонкой воды из реакционного раствора). Количественное определение  $ClO_3^-$  проводили по спектрофотометрической методике [1]. При увеличении pH от 8 до 12, скорость образования хлората сначала возрастает и достигает максимума при pH 9,6 – 9,7, а затем резко уменьшается. Можно показать, что такой характер зависимости определяется действием следующих факторов. 1) Окисление  $Cl^\cdot$  инициируется радикалами  $OH^\cdot$ . 2) В щелочной среде радикал  $OH^\cdot$  является промежуточным веществом цепной реакции разложения озона, инициируемой гидроксид-ионами  $OH^-$  (см. напр. [2]). 3) В сильнощелочной среде, протекание этой реакции приводит к очень сильному уменьшению концентрации растворенного озона [1].

Участие радикалов  $OH^\cdot$  в окислении хлорид-ионов в щелочной среде – важный вывод настоящей работы. Ранее считалось, что в щелочной среде окисление  $Cl^\cdot$  радикалами  $OH^\cdot$  практически незначимо [3].

Таким образом, в настоящей работе впервые исследовано фотохимическое окисление хлорид-ионов озоном в объеме водного раствора. Обнаружено, что конечным продуктом в кислой среде является молекулярный хлор  $Cl_2$ , в щелочной среде – хлорат-ион  $ClO_3^-$ . Изучены кинетические закономерности их образования. Показано, что в условиях наших экспериментов протекает новый эффективный процесс окисления хлорид-ионов. Он инициируется радикалами  $OH^\cdot$ , а в последующих стадиях участвует озон  $O_3$ . Этот процесс имеет черты разветвленной цепной реакции. Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-05-01136-а.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. *Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.* // Ж. физ. химии. 2008. Т.82. №12. С.2271-2276.
2. *Von Gunten U.* // Water Research. 2003. V.37. №7. P.1443-1467.
3. *Von Gunten U.* // Water Research. 2003. V.37. №7. P.1469-1487.

# МИНИМАЛЬНЫЕ ЭНЕРГОЗАТРАТЫ В РЕАЛЬНЫХ ОЗОНАТОРАХ С ОБЪЕМНЫМ И ПОВЕРХНОСТНЫМ БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ

Кокуркин М.П., Лысов Н.Ю., Пашин М.М.

*ФГУП ВЭИ им. В.И. Ленина*

## *Аннотация*

*Представлено сравнение энергетической эффективности озонаторов с объемным и поверхностным барьерным разрядом. Показаны преимущества озонаторов с поверхностным барьерным разрядом при синтезе озона концентрацией до 50 г/м<sup>3</sup>. Дана оценка влияния конструктивных и технологических факторов на эффективность синтеза озона. Экспериментально показано, что технически достижимый минимум энергозатрат на синтез озона не зависит от вида барьерного разряда.*

На сегодняшний день для производства озона в основном используют озонаторы с объемным барьерным разрядом (ОБР), которые позволяют получать озон высоких (>100 г/м<sup>3</sup>) концентраций [1]. Однако стоит отметить, что изготовление таких озонаторов технически сложно и дорого. Также стоит сказать, что зачастую в технологических процессах не требуется наличие озона высокой концентрации, например в водоподготовке, медицине, сельском хозяйстве. Помимо озонаторов с объемным существуют также и озонаторы с поверхностным барьерным разрядом (ПБР). Озонаторы этого типа не позволяют получать озона высокой концентрации, но гораздо более просты и дешевы.

Целью данной работы является сравнение энергетических характеристик синтеза озона в генераторах озона (ГО) на основе объемного и поверхностного барьерного разряда и оценка влияния их

конструктивных и технологических параметров на эффективность синтеза озона.

В первой части работы проводилось сравнение энергозатрат ( $\mathcal{E}$ ) на синтез озона в ГО с ОБР и ПБР. Для этого были изготовлены 2 озонатора, ГО которых схематически изображены на рис. 1. В обоих случаях в качестве диэлектрического барьера использовалась стеклоэмаль толщиной 0,5 мм, нанесенная на электроды из нержавеющей стали. В ГО озона рис. 1 (а) был реализован ОБР. Системы охлаждения высоковольтного и заземленного электродов были независимы друг от друга. В ГО рис. 1 (б) синтез озона происходил в ПБР. Заземленный электрод, покрытый эмалью, имел точно такую же конструкцию, что высоковольтный электрод в случае ОБР. Напряжение подавалось на алюминиевую проволоку диаметром 0,5 мм, плотно намотанную на эмалированный электрод. Проток газа через зону разряда обеспечивался при помощи диэлектрического кожуха, внутренняя кромка которого отстояла от проволоки на 2,5 мм. «Активная» площадь ГО, т.е. площадь барьера, на которой возможно развитие разряда, в обоих случаях была одинакова.

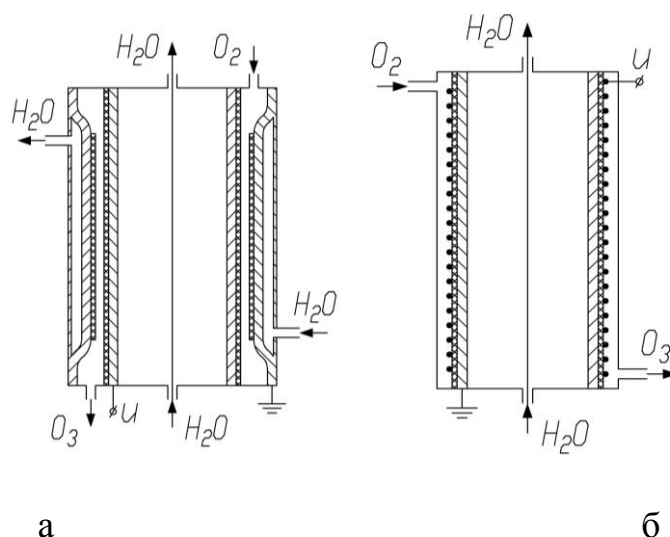


Рис. 1. Генераторы озона с объемным (а) и поверхностным (б) барьерным разрядом.

Рабочим газом на протяжении всех экспериментов был кислород от медицинского концентратора с точкой росы не выше  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Расход кислорода измерялся поплавковым ротаметром, а концентрация озона приборами ВМТ 961 фирмы Ozonia и 245/5 Медозон. Охлаждение осуществлялось водопроводной водой при ее расходе не менее 2 л/мин. Мощность, потребляемая ГО от источника питания (ИП) измерялась путем интегрирования произведения мгновенных значений тока через ГО и напряжения на его обкладках. Интегрирование осуществлялось на цифровом запоминающем осциллографе Tektronix TDS 3012. Напряжение и ток регистрировались с помощью специально изготовленных «безиндуктивных» измерительных элементов: емкостного делителя и активного шунта, соответственно.

На рис. 2 представлены зависимости энергозатрат на синтез озона от его концентрации для озонаторов с ПБР и ОБР. Для озонатора с ОБР зависимости получены для случаев охлаждения обоих электродов и только внутреннего (высоковольтного). Частота питающего напряжения в каждом случае равнялась 16 кГц, расход кислорода – 5 л/мин.

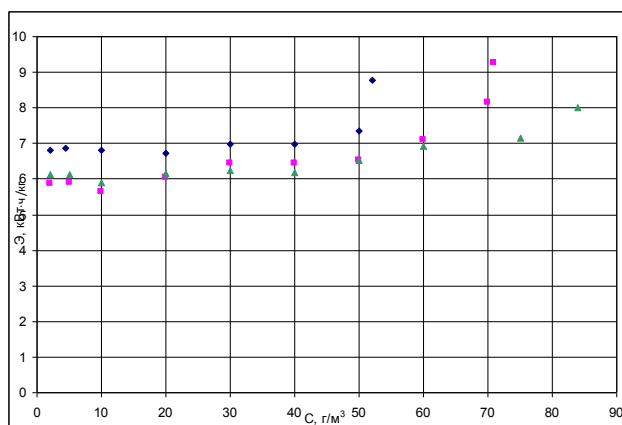


Рис. 2. Зависимость энергозатрат на синтез озона от его концентрации в генераторах озона с объемным и поверхностным барьерным разрядом.

◆ – ГО с ПБР, ■ – ГО с ОБР (одностороннее охлаждение),

▲ – ГО с ОБР (двустороннее охлаждение)

На рисунке видно, что зависимости имеют общий характер: энергозатраты практически неизменны до определенного значения концентрации ( $C_{кр}$ ), а затем начинают резко возрастать. Значение это для трех испытуемых образцов разное: для первого –  $50 \text{ г/м}^3$ , для второго –  $60 \text{ г/м}^3$ , для третьего –  $75 \text{ г/м}^3$ . Рост энергозатрат можно объяснить возрастающим влиянием тепловых процессов на разложение озона, что подтверждает разница в  $C_{кр}$  при отсутствии охлаждения внешнего электрода и при наличии его в ГО с ОБР.

При концентрации менее  $50 \text{ г/м}^3$  энергозатраты в ПБР и ОБР можно считать неизменными и близкими по значению. Это позволяет утверждать, что для получения озона в этом интервале концентраций ОБР и ПБР энергетически эквиваленты. Технологически же, как упоминалось выше, ГО с ПБР гораздо проще, а, следовательно, экономически выгоднее. Отсутствуют проблемы с равномерностью разрядного промежутка, с охлаждением водой элементов конструкции, находящихся под напряжением. Небольшую разницу в энергозатратах можно объяснить тем, что единичный барьерный микрозаряд состоит из двух стадий: канал в газе и ветвление по поверхности. В ОБР выражена более явно первая стадия, в ПБР – вторая, и в том, и в другом случае присутствуют обе. В [2, 3] показано существование двух стадий микрозаряда в ПБР теоретически, экспериментально и при помощи компьютерного моделирования.

Так как применение озонаторов на основе ПБР для получения озона с  $C < 50 \text{ г/м}^3$  оправдано и целесообразно, во второй части работы была проведена оценка влияния некоторых конструкционных и технологических параметров ГО на уровень эффективности синтеза озона.

Влияние диаметра проволоки оценивалось в ГО, изображенном на рис. 1б. Помимо испытанного ранее диаметра  $0,5 \text{ мм}$ , испытывались ГО с высоковольтным электродом из проволоки диаметром  $0,1$  и  $2 \text{ мм}$ . Все



прочие параметры оставались прежними. На рис. 3 показана зависимость  $\mathcal{E}$  ( $C$ ) для трех различных диаметров проволоки.

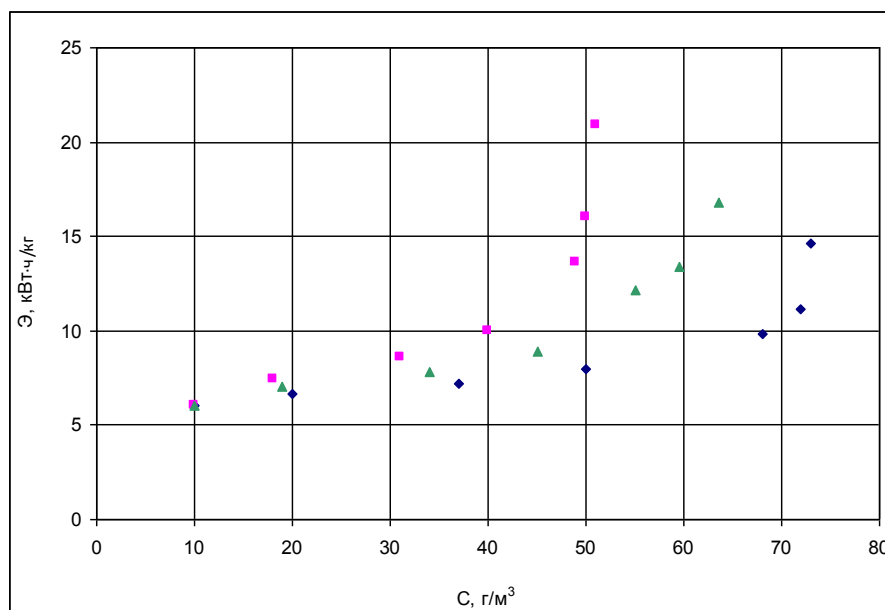


Рис. 3. Зависимость энергозатрат на синтез озона от его концентрации в генераторах озона с поверхностным барьерным разрядом при различных диаметрах высоковольтного электрода.

◆ – 2 мм, ■ – 0,5 мм, ▲ – 0,1 мм

Видно, что с увеличением диаметра, растет значение  $C_{кр}$  и снижаются  $\mathcal{E}$ . Это можно объяснить увеличением доли нормальной составляющей в векторе напряженности поля, следовательно, увеличением длины канала разряда в газе. То есть, можно считать, что с увеличением диаметра проволоки вид разряда приближается к ОБР. Это подтверждает след, оставленный на поверхности стекломали, рис. 4.

Влияние частоты питающего напряжения показано на рис 5. Кривые относятся к ГО, изображенному на рис. 1б, диаметр проволоки 2 мм. Видно, что  $\mathcal{E}$  слабо зависят от частоты питающего напряжения при ее значениях от 2 до 20 кГц. При частоте 30 кГц наблюдается резкий скачок в  $\mathcal{E}$ . Стоит сказать, что при расчете  $\mathcal{E}$  учитывались диэлектрические потери в барьере, поэтому скачок в  $\mathcal{E}$  объяснить их ростом нельзя.

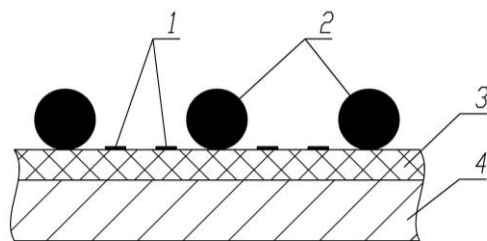


Рис. 4. Следы от разряда на поверхности стеклоэмали

1 – следы горения разряда, 2 – алюминиевая проволока,

3 – диэлектрический барьер, 4 – металлический электрод

Существует зона, свободная от следа около металла электрода, то есть зона, где разряд развивается в газе. При диаметре проволоки 2 мм длина этой зоны  $\approx 1$  мм, при 0,1 мм – 0,3 мм.

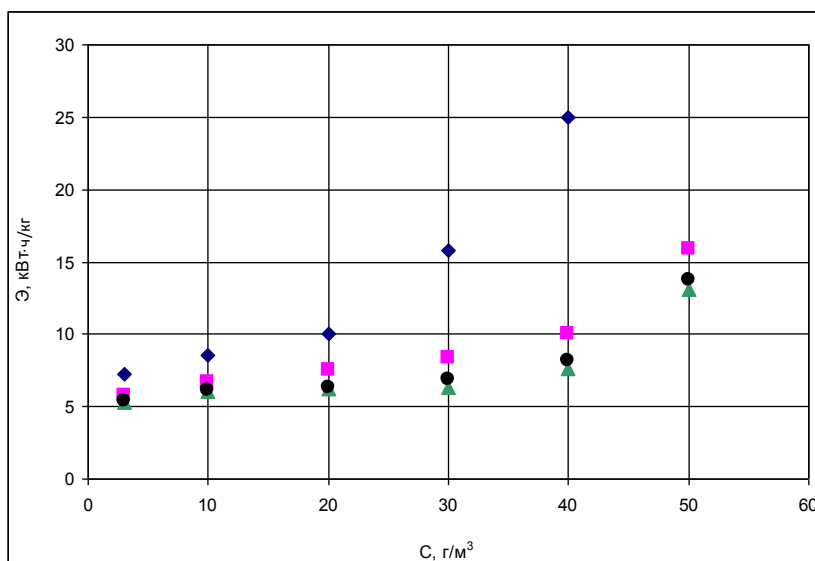


Рис. 5. Зависимость энергозатрат на синтез озона от его концентрации в генераторах озона с поверхностным барьерным разрядом при различных значениях частоты питающего напряжения.

◆ – 30 кГц, ■ – 15 кГц, ● – 5 кГц, ▲ – 2 кГц

Подобные результаты были получены и при изучении ОБР, где также наблюдалось заметное увеличение энергозатрат при достижении частоты питающего напряжения 30 кГц.

Влияние величины газового зазора оценивалось в ячейке, сделанной на основе керамических пластин (22ХС) толщиной 1 мм и размером 30х40 мм. На одну из них были нанесены электроды в виде тонкого металлического слоя толщиной 30-50 мкм, с которых развивался разряд. Рабочая площадь разряда составляла примерно 20 см<sup>2</sup>. Вторая пластина помещалась над первой и служила для образования канала для потока газа. Вторая пластина в ряде случаев была покрыта такими же электродами, что и первая, и на них тоже подавалось напряжение. Пластины охлаждались проточной водой. Результаты экспериментов приведены на рис. 6.

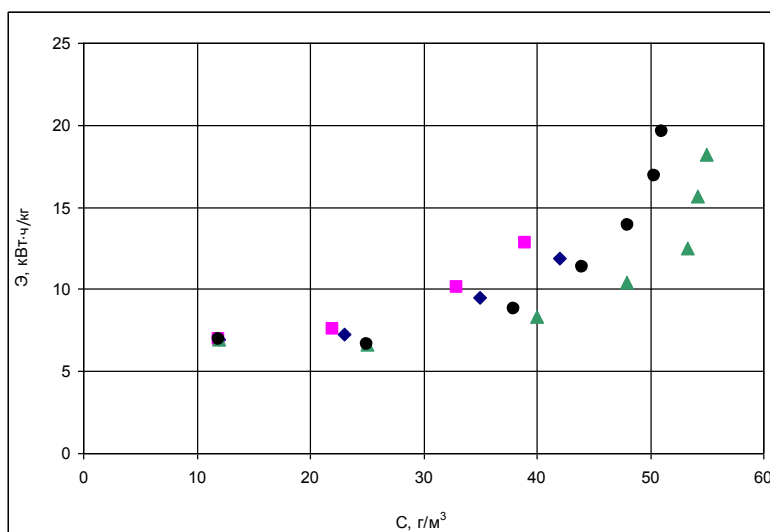


Рис. 6. Зависимость энергозатрат на синтез озона в ОБР при различных величинах газового промежутка.

1 пластина  $\blacklozenge$  – 10 мм,  $\blacksquare$  – 1 мм, 2 пластины  $\bullet$  – 4 мм,  $\blacktriangle$  – 10 мм

Видно, что увеличение зазора в 10 раз при том же объемном расходе газа, а следовательно – уменьшении скорости на порядок, не приводит к существенному изменению энергозатрат. Также стоит отметить, что использование пластин с электродами с двух сторон ведет к увеличению максимальной концентрации и производительности ГО, однако энергозатраты при этом сильно возрастают.

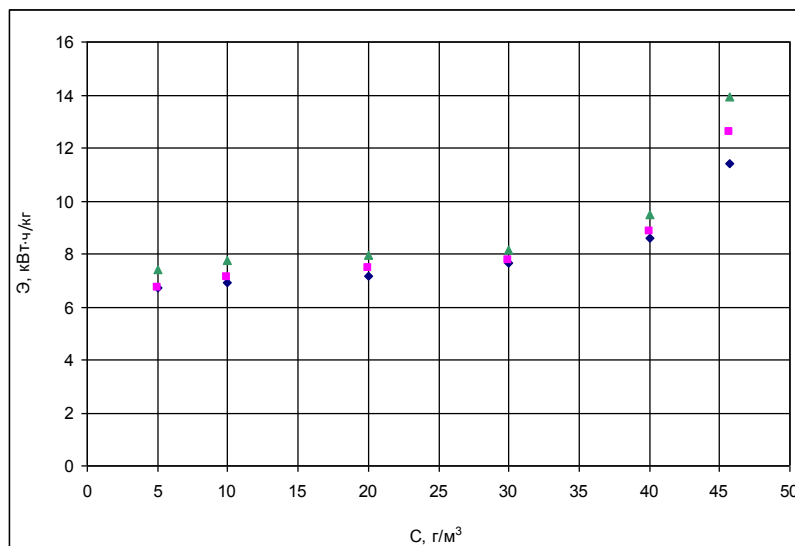


Рис. 7. Зависимость энергозатрат на синтез озона в ОБР и ПБР при различной температуре охлаждающей воды.

◆ – 4 °C, ■ – 9 °C, ▲ – 25 °C

Зачастую по умолчанию считается, что температура охлаждающей воды должна быть минимально возможной. Некоторые производители даже используют специальные хладагенты для отвода тепла из зоны разряда. Действительно, известно, что разложение озона при высокой температуре окружающей его среды интенсифицируется, а при достижении  $200^{\circ}\text{C}$  [4] озон разлагается полностью. Понятно, что превышение этой температуры приводит к отсутствию озона на выходе из ГО, но насколько влияет захлаживание воды в диапазоне  $4\div 30^{\circ}\text{C}$  (диапазоне возможных температур водопроводной воды) на эффективность синтеза озона достоверно неизвестно. Различные работы

приводят взаимоисключающие данные [4]. На рис. 7а и 7б показаны зависимости  $\dot{E}$  (С) для ГО с рис. 1а и 1б при различной температуре охлаждающей воды.

Видно, что влияние температуры воды в испытанном диапазоне практически отсутствует. То есть можно утверждать, что для получения озона концентрацией до  $50 \text{ г/м}^3$  можно использовать обычную водопроводную воду.

На рисунках 2-3 и 5-7 видно, что вне зависимости от конфигурации системы ГО и режима работы всего озонатора, при малых концентрациях озона ( $C \rightarrow 0$ ) энергозатраты стремятся к общему минимуму, равному примерно  $6 \text{ Вт}\cdot\text{ч/г}$ . При исследовании влияния конструктивных и энергетических параметров ГО с ОБР [5] авторами были получены подобные по величине минимальные энергозатраты, также не зависящие от условий эксплуатации озонатора.

Выводы: Для получения озона концентрацией до  $50 \text{ г/м}^3$  озонаторы на ОБР и ПБР энергетически идентичны, а вторые даже предпочтительнее за счет простоты конструкции. Для эффективного синтеза озона в описанной конструкции целесообразно выбирать частоту питающего напряжения  $2 \div 20 \text{ кГц}$ , диаметр высоковольтного электрода (проволоки)  $1 \div 2 \text{ мм}$ . Величина газового зазора и температура охлаждающей воды при ПБР не играют заметной роли в диапазонах  $1 \div 10 \text{ мм}$  и  $4 \div 30^\circ \text{ С}$ , соответственно. Величина минимальных энергозатрат не зависит как от конструктивных и эксплуатационных особенностей ГО, так и от вида применяемого барьерного разряда.

## Список литературы.

1. В.В. Лунин, Н.В. Карягин, С.Н. Ткаченко, В.Г. Самойлович. – Способы получения озона и современные конструкции озонаторов. Изд. МАКС Пресс. 2008. - 216 с.
2. М.А. Аронов, М.П. Кокуркин. Определение начальных напряжений поверхностного разряда в воздухе. – Сб. Материалы Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков и перспективы ее развития», т.2, Л.:1972. – с. 204-206.
3. В.Р. Соловьев, А.М. Кончаков, В.М. Кривцов, Н.Л. Александров. Численное моделирование поверхностного барьерного разряда в воздухе. – Физика плазмы, т.34 №7, с. 648-662, 2008.
4. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. Электросинтез озона. – М. Изд-во Моск. ун-та, 1987.
5. Пашин М.М., Лысов Н.Ю. Измерение энергозатрат в озонаторах с объемным барьерным разрядом. – Электричество, №12, 2011.

## ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ОЗОНАТОРНОЙ КАМЕРЫ С ВЫСОКООМНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Пичугин Ю.П., Матюнин А.Н.

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары.*

*Существующий уровень понимания барьерного микроразряда, а также исследование геометрии микроразряда позволили создать генератор озона с игольчатым электродом для регулирования параметров барьерного микроразряда. Применение в качестве электрода композиции на основе графита и других «высокоомных» веществ позволило создать технологичную исследуемую конструкцию озонатора. Проведены осциллографические исследования барьерного микроразряда в озонаторе с игольчатым электродом. Проведены сравнительные исследования озонаторов с различным активным сопротивлением электродов.*

При разряде в озонаторе значительная часть энергии превращается в тепло, нагревая как озоносодержащий газ, так и диэлектрические барьеры, что приводит к снижению выработки озона за счёт его разложения при повышенной температуре. Использование активного воздушного или водяного охлаждения озонатора позволяет повысить производительность, однако непосредственное тепловое воздействие самого разряда на озон остаётся неизменным, так как параметры разряда, в том числе и температура, не зависят от эффективности охлаждения.

Задачей данных исследований является изменение параметров разряда в озонаторе с целью повышения эффективности синтеза озона. В результате исследований было найдено одно из решений поставленной задачи — применение в качестве электродов озонатора материалов с повышенным электрическим сопротивлением (рис. 1).

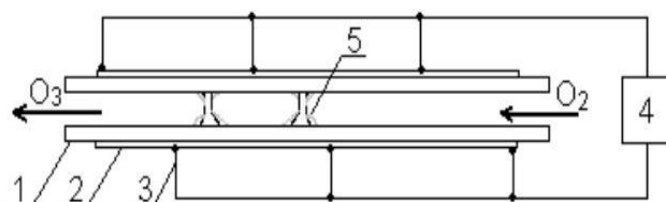


Рис. 1 – Озонатор с высокоомными электродами.

Озонатор состоит из двух диэлектрических барьеров 1, за которыми размещены высокоомные электроды 2, подключённые через токоподводы 3 к источнику высокого переменного напряжения 4; в рабочем зазоре изображены микроразряды 5. Высокоомные электроды имеют повышенное активное сопротивление и сделаны в виде слоя, нанесённого на поверхность диэлектрика. Слой изготовлен на основе порошка графита, в качестве связующего кремнеорганический лак.

На рисунке 2 представлены временные формы импульса тока микроразряда: кривая 1 – для озонатора с обычными металлическими электродами, кривая 2 – для озонатора с высокоомными электродами.

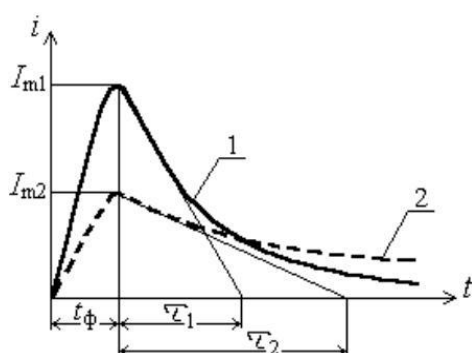


Рис. 2 – Временные формы импульса тока микроразряда.

В озонаторе с высокоомными электродами уменьшается нагрев самого барьерного разряда, что при одинаковом охлаждении снижает температуру озоносодержащего газа. В итоге меньшее количество озона подвергается разложению. При одинаковом начальном уровне синтеза озона производительность озонатора увеличивается.

При использовании в озонаторе электродов с повышенным сопротивлением (рисунок 2, кривая 2), амплитуда тока микроразряда  $I_{m2}$  уменьшается, а постоянная времени  $\tau_2$  увеличивается в  $k$  раз:

$$k = \frac{r_p + r_3}{r_p}, \quad (1)$$

здесь  $r_p$  – сопротивление столба микроразряда;

$r_3$  – сопротивление, вносимое высокоомными электродами.



В связи с этим, приборное выделение тепла и переносимый заряд остаются неизменными, а джоулево выделение тепла уменьшается в  $k$  раз. Поэтому начальный уровень синтеза озона остаётся неизменным из-за неизменности заряда  $q$ , а нагрев разряда, барьеров и озонгазовой смеси уменьшается, и скорость разложения озона падает. В итоге, выход озона от отдельного микрозаряда и, соответственно, озонатора с увеличенным сопротивлением электродов растёт [1].

Другой задачей исследований являлось создание конструкции озонатора, позволяющей осуществлять изменение параметров электрической цепи отдельного микрозаряда. Такая конструкция была создана в виде разрядной ячейки с плоскими электродами, но, в отличие от обычной конструкции, разрядная ячейка с игольчатым электродом, позволяющим физически моделировать микрозаряды в озонаторах с высокоомными электродами и проводить осциллографические исследования (рис. 3). Разрядный промежуток 1 мм, толщина диэлектрика 1 мм. Напряжение на разрядной ячейке  $U_2=9$  кВ.

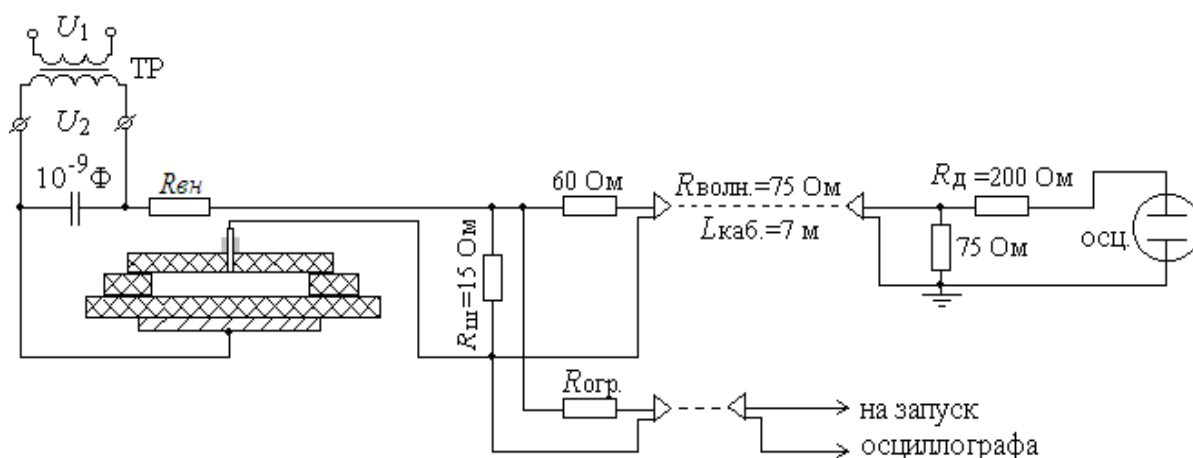


Рис. 3 – Измерительная схема для снятия осциллограмм тока микрозаряда.

Чтобы сделать характер процесса соответствующим реальным условиям (достаточно большой площади электродов), для увеличения ёмкости микрозаряда параллельно с разрядной ячейкой была включена добавочная ёмкость  $C_{д}=1000$  пФ. В результате была получена серия осциллограмм, имеющих апериодический характер переходного процесса микрозаряда:

- амплитуда микроразряда  $i_m^{м.р.} \approx 220$  мА (к-т отклонения 110 мА/дел.);
- время разряда  $T_p \approx 50$  нс (к-т развёртки 10 нс/дел.) (рис. 4).



Рис. 4 – Кривая тока микроразряда с обычными параметрами и добавочной ёмкостью.

При добавлении последовательно в цепь микроразряда вносимого сопротивления  $R_{вн}$  порядка кОм усилился аperiodический характер переходного процесса микроразряда. При этом по сравнению с микроразрядом с обычными параметрами, время разряда  $T_p$  увеличилось примерно в 2 раза, а амплитуда тока микроразряда уменьшилась примерно в 2 раза (рис. 5).



Рис. 5 – Кривая тока микроразряда с увеличенным активным сопротивлением.

Кроме этого, в разрядную цепь с игольчатым электродом включалась и сосредоточенная индуктивность. При добавлении последовательно в цепь микроразряда индуктивности характер переходного процесса микроразряда изменился с аperiodического на колебательный.

Следующим этапом стало создание проточно-вытяжной конструкции озонатора с плоскими электродами с достаточно большой площадью электродов ( $480 \text{ см}^2$ ), позволяющей измерить и сравнить концентрацию озона на выходе. Были изготовлены три озонаторных камеры,

отличающиеся только сопротивлением электродов: одна с фольговыми электродами (~10 Ом), две с электродами на основе графита (1 кОм и 3 кОм).

Для сравнения характеристик исследуемых озонаторов были взяты показатели, соответствующие работе озонаторов в течение 10 минут и близкие к установившемуся режиму. Охлаждение озонаторов активное воздушное. Важным условием являлся постоянный контроль и поддержание одинакового среднего тока в исследуемых озонаторах ( $I_{\text{ср}} = 14 \text{ мА}$ ). Выход озона озонаторной камеры с высокоомными электродами примерно на 30% выше, чем озонаторной камеры с электродами обычного сопротивления.

### Литература

1. Патент РФ №2427528 кл. С 01 В 13/11.



## ПРИЛОЖЕНИЕ



**ПРИГЛАШЕНИЕ И ПРОГРАММА ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА  
«ОЗОН И ДРУГИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ.  
НАУКА И ТЕХНОЛОГИИ»**

*Московский государственный университет  
имени М.В.Ломоносова  
химический факультет*

**(32-е заседание)**

**Москва**

**20 июня 2012 г.**

**ГЛУБОКОУВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!**

**Химический факультет Московского государственного университета**

**имени М.В.Ломоносова и Научно-Внедренческая фирма «Тимис»**

**приглашают ВАС принять участие во**

**Всероссийском научно-практическом семинаре**

**«ОЗОН И ДРУГИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ. НАУКА И ТЕХНОЛОГИИ».**

В программе семинара:

О деятельности «Озонного общества»; устные и стендовые доклады;  
дискуссии; выставка озонаторного оборудования.

**32-е заседание семинара состоится**

**20 июня 2012 г. в 10.00**

**в Большой химической аудитории (БХА)**

**химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова**

**Адрес: г. Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет**

**Проезд: метро «Университет»,**

**троллейбус 34, автобусы: 1,49,67,103,119,130,187,260 до остановки «Библиотека»**

**автобусы: 119, 661 до остановки « ДК МГУ».**

**ОРГАНИЗАТОРЫ:**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

**Научно-Внедренческая фирма «ТИМИС»**

*По организационным вопросам обращаться:*

*к ученому секретарю семинара с.н.с., к.х.н.*

*Вобликовой Валентине Андреевне:*

*тел. (495)939-16-28 (служ.); 89162499526 (моб.),*

*E-mail: vob@kge.msu.ru;*

*заместителям председателя семинара:*

*с.н.с., к.х.н. Самойловичу Вадиму Георгиевичу: тел. (495) 939-33-44(служ.);*

*дом.тел./факс (495) 8499-199-69-45 ; E-mail: vadim113@mail.ru;*

*профессору, д.х.н. Ткаченко Сергею Николаевичу:*

*служ. тел.(495)939-19-56, дом.тел. (495)421-13-70 (78);*

*E-mail: timis@timis.ru*

**Факс лаборатории КГЭ химического факультета МГУ:**

**(495) 939-19-56.**

**Информация на сайтах: <http://www.kge.msu.ru/ozone>**

**<http://www.timis.ru>**

**20 июня 2012 г.**

## УТРЕННЕЕ ЗАСЕДАНИЕ

10<sup>00</sup> Регистрация

10<sup>30</sup> Вступительное слово председателя оргкомитета, руководителя семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии», декана химического факультета МГУ, академика РАН, профессора Лунина В.В.

10<sup>35</sup> О деятельности Озонного общества-ассоциации « Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». О 20-ом Мировом Конгрессе Международной Ассоциации по озону и 6-ом Мировом Конгрессе Международной ассоциации по ультрафиолету. Париж. Франция. 2011 г. Общая информация.

Ткаченко С.Н.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва.*

10<sup>45</sup> 20-ый Мировой Конгресс Международной Ассоциации по озону и 6-ой Мировой Конгресс Международной ассоциации по ультрафиолету. Париж. Франция. 2011 г. Краткий обзор научных докладов.

Самойлович В.Г.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва*

11<sup>00</sup> ОБ УСЛОВИЯХ ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОЗОНА В ОЗОНАТОРАХ С БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ.

Гордеева Е.А., Назаров Ю.А., Пуресев Н.И., Тарасов Ю.В.

*ООО «Истра-Озон», г. Истра, Московская область*

11<sup>25</sup> ГЕНЕРАТОР ОЗОНА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ.

Сторчай Е.И.<sup>1</sup>, Смородин А.И.<sup>1</sup>, Лантушенко Л.С.<sup>1</sup>, Пашин М.М.<sup>2</sup>, Лантушенко Ю.Н.<sup>1</sup>, Скольцова М.К.<sup>1</sup>, Голубева И. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО « Криогенмаш» », г. Балашиха, Московская область.

<sup>2</sup>ФГУП ВЭИ, г. Москва



## **11<sup>50</sup> СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ОЗОНА**

**Чепурнов А.В.<sup>1</sup>, Паолини Б.**<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>ООО «Озония», г. Н.Новгород

<sup>2</sup>Дегремон Технолоджиз - Озония, г. Дюбендорф, Швейцария.

## **12<sup>15</sup> ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИЯ СТАНЦИИ ВОДОПОДГОТОВКИ ОАО «ВИММ-БИЛЛЬ-ДАНН» ДЛЯ ОЧИСТКИ ОЗОНИРОВАНИЕМ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА**

**Ткаченко С.Н.<sup>1</sup>, Ткаченко И.С.<sup>2</sup>, Свердлик А.А.<sup>3</sup>, Пузенков Е.М.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>ООО НВФ «ТИМИС», г. Москва ООО «НПО ОСМО», г. Москва

<sup>3</sup>ООО «НПО ОСМО», г. Москва

<sup>4</sup>ОАО «Вимм-Билль-Данн», г.Москва

## **12<sup>40</sup> ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ОЗОНАТОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ БОЛЬШОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ НА ЗАПАДНОЙ СТАНЦИИ ВОДОПОДГОТОВКИ**

**Шмелёв А. Я., Пузенков М. И.**

ЗАО «Московские озонаторы», г.Москва

## **13<sup>05</sup> НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ГЕНЕРАТОРОВ ОЗОНА WEDECO evo**

**Кузьминкин А.Л., Попов А.В.**

ООО «ВЕДЕКО Центр», г. Москва

## **13<sup>30</sup> Фотографирование, реклама и объявления**

**13<sup>45</sup> Заседание Совета Озонного общества-ассоциации «Озон и другие экологически чистые окислители».**

**14<sup>00</sup> - 15<sup>00</sup> Обеденный перерыв**

**14<sup>00</sup> -15<sup>00</sup> Оформление командировок - комната № 224.**

**15<sup>00</sup> – 16<sup>00</sup> Стендовые доклады\*, выставка озонаторного оборудования.**

## **ВЕЧЕРНЕЕ ЗАСЕДАНИЕ**

### **16<sup>00</sup> ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЙ БЕЗБАРЬЕРНЫЙ ОЗОНАТОРНЫЙ КОМПЛЕКС.**

Пичугин Ю.П.

*Чувашский государственный университет, г. Чебоксары*

### **16<sup>25</sup> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ТЕТРА-И ТРИ-ХЛОРЭТИЛЕНОВ ОЗОНО-СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ.**

**Ткаченко И.С.<sup>1</sup>, Ткаченко С.Н.<sup>2</sup>, Свердлов А.А.<sup>3</sup>, Семин М.М.<sup>4</sup>, Лунин В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

<sup>2</sup>*ООО НВФ «ТИМИС», г. Москва*

<sup>3</sup>*ООО «НПО ОСМО», г. Москва*

<sup>4</sup>*МУП «Водоканал», г. Подольск, Московская область*

### **16<sup>50</sup> ОСОБЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ TiO<sub>2</sub> НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ**

**Челибанов В.П., Маругин А.М., Домнин П.И., Кудрявцев, В.В., Исаев Л.Н.**

*Приборостроительное предприятие ЗАО ОПТЭК, г. Санкт-Петербург.*

### **17<sup>15</sup> ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ В РЕАКЦИЯХ ОЗОНА. НОВЫЕ РЕШЕНИЯ В ЗАЩИТЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РЕЗИНЫ ОТ ДЕЙСТВИЯ АТМОСФЕРНОГО ОЗОНА**

**Подмастерьев В.В.<sup>1</sup>, Разумовский С.Д.<sup>1</sup>, Константинова М.Л.<sup>1</sup>, Земский Д.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук, г.Москва*

<sup>2</sup>*Нижекамский химико-технологический институт, г.Нижекамск*

### **17<sup>40</sup> ОБРАБОТКА ЗЕРНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ОЗОНОМ В СТАЦИОНАРНОМ СЛОЕ**

**Першин А.Ф., Богданов К.В., Смирнов А.А.**

*Всероссийский институт электрификации сельского хозяйства, г.Москва*

## **18<sup>30</sup> БАНКЕТ**

## **\* СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

### **1. КОМПЛЕКТНАЯ ОЗОНАТОРНАЯ УСТАНОВКА ОУ-100/150**

**Гордеева Е.А., Исаев М.А., Назаров Ю.А., Крылов Н.В., Пуресев Н.И.**

ООО «Истра-Озон», г. Истра, Московская область

### **2. МИНИМАЛЬНЫЕ ЭНЕРГОЗАТРАТЫ В РЕАЛЬНЫХ ОЗОНАТОРАХ С ОБЪЕМНЫМ**

#### **И ПОВЕРХНОСТНЫМ БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ**

**Кокуркин М.П., Лысов Н.Ю., Пашин М.М.**

*ФГУП ВЭИ им. В.И. Ленина, г. Москва*

### **3. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ОЗОНАТОРНОЙ КАМЕРЫ С ВЫСОКООМНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ**

**Пичугин Ю.П., Матюнин А.Н.**

*Электротехнический факультет ЧГУ им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары.*

### **4. ВЕНТИЛЯТОР-ОЗОНАТОР КОРОННОГО РАЗРЯДА С ПРОКАЧКОЙ ВОЗДУХА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЕТРОМ**

**Королёв А.Е., Васильев В. В., Верещагин Н. М., Шемарин К. В.**

*Рязанский государственный радиотехнический университет, г. Рязань*

### **5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЗОНА ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭДТА В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

**Ю.О.Лагунова, А.Ф.Селиверстов, А.Г.Басиев, Б.Г.Ершов**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва*

### **6. ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО БРОМА И БРОМАТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОЗОНА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ БРОМИДОМ КАЛИЯ**

**Леванов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.**

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва*

## **7. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ ОЗОНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

**Леванов А.В.<sup>1</sup>, Исайкина О.Я.<sup>2</sup>, Антипенко Э.Е.<sup>1</sup>, Лунин В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, г. Москва.*

## **8. КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЗОНА И УГЛЕРОДНЫХ АДсорбентов для очистки воды от токсичных органических соединений**

**Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Ткаченко С.Н., Лунин В.В.**

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва*

## **9. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ РЕГЕНЕРАЦИИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНА И АОР - ТЕХНОЛОГИЙ**

**Якубов С.И., Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н.**

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва*

## **10. ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ Fe-СОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ ВОД ОЗОНИРОВАНИЕМ**

**Егорова Г.В.<sup>1</sup>, Вобликова В.А.<sup>1</sup>, Сабитова Л.В.<sup>1</sup>, Ткаченко И.С.<sup>2</sup>, Ткаченко С.Н.<sup>2</sup>,**

**Лунин В.В.<sup>1</sup>, Голосман Е.З.<sup>3</sup>, Раковски С. К.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва*

<sup>2</sup>*ООО НВФ «ТИМИС», г. Москва*

<sup>3</sup>*ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», г. Новомосковск, Тульская область*

<sup>4</sup>*Институт катализа Болгарской АН, г. София*

## **11. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ОТВЕДЕНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ ОСТАТОЧНОГО ОЗОНА**

**Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н., Ткаченко М.С.**

*ООО НВФ «ТИМИС», г. Москва*

**Состав Совета Озонного общества – ассоциации «Озон и другие экологически чистые окислители» и оргкомитета  
32- Всероссийского семинара по озону**

Председателем Совета (Президентом ассоциации) является академик РАН, профессор, д.х.н. Лунин Валерий Васильевич.

В состав Совета (Президиума) ассоциации входят:

Заместители председателя Совета:

профессор, д.х.н. Разумовский С.Д.;

профессор, д.х.н. Ткаченко С. Н.; с.н.с.,

к.х.н. Самойлович В.Г.;

ученый секретарь с.н.с., к.х.н. Вобликова В.А.;

председатель КРК с.н.с., к.х.н. Тимофеев В.В.

Члены Совета:

к.х.н. Зайцев В.Я.; к.т.н. Челибанов В.П.; Семенов В.И.;

Хмара В.Ф.; Чистов Е.К.; Чепурнов А.В.; к.т.н. Пашин М.М.,

к.т.н. Кокуркин М.П.; к.т.н. Бударин М.В.; к.т.н. Медведев Д.Д.

профессор, д.т.н. Смородин А.И.; ;

профессор, д.т.н. Пантелеев В. И.;

к.т.н. Пуресев Н. И.

На 31- м семинаре 2-3 июня 2008 г. в состав Совета избраны:

Генеральный директор ЗАО «Московские озонаторы» :

Корса-Вавилова Елена Викторовна

В рамках деятельности ассоциации «Озон и другие экологически

чистые окислители» химическим факультетом

МГУ имени М.В.Ломоносова

совместно с научно – внедренческой фирмой «Тимис» проводится традиционный Всероссийский научно – практический семинар по озону.

Семинар постоянно действующий.

Руководитель семинара:

декан химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,

академик РАН, профессор

Лунин Валерий Васильевич

Заместители руководителя семинара:

к.х.н., с.н.с. Самойлович В.Г.; профессор, д.х.н. Ткаченко С.Н.

Ученый секретарь:

к.х.н., с.н.с. Вобликова В.А.

Члены оргкомитета:

к.х.н., с.н.с. Мамлеева Н.Н.; к.х.н., с.н.с. Егорова Г.В.; н.с. Ткаченко И.С.;

к.х.н., н.с. Харланов А.Н., к.х.н., с.н.с. Бенько Е.М., Митрофанова А.Н.

Рабочая группа семинара:

к.х.н., с.н.с. Горленко Л.Е.; к.х.н., н.с. Сабитова Л.В.;

студенты: Якубов С., Проскурин Г.

## **РЕКЛАМНО – ИНФОРМАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

## **ЗАО «МОСКОВСКИЕ ОЗОНАТОРЫ»**

ЗАО “Московские озонаторы” образовано в 2001 году.

Основные направления деятельности:

- разработка и изготовление комплектного озонаторного оборудования любой производительности в модульно-контейнерном, стационарном и мобильном исполнении;
- разработка технологий и устройств ввода озона в обрабатываемую среду;
- проектные, инженеринговые, шеф-монтажные, пуско-наладочные работы.

Оборудование построено по модульному принципу и легко может быть адаптировано к условиям любого предприятия.

ЗАО “Московские озонаторы” является изготовителем оборудования озонаторных комплексов на 50 и 75 кг озона в час для озono-сорбционных блоков Западной и Рублевской станций водоподготовки МГУП “Мосводоканал”.

ЗАО “Московские озонаторы” разрабатывают и изготавливают озонаторное оборудование для внедрения озонных технологий в агропромышленном комплексе. Совместно с учеными ГНУ ВНИИ Зерна, Тимирязевской сельскохозяйственной академии разработан и испытан на действующих зерноперерабатывающих предприятиях новый альтернативный способ борьбы с вредителями зерна и зернопродуктов, основанный на использовании озона взамен традиционных инсектицидов. Разработан и апробирован в условиях реального производства метод озонной обработки помещений животноводческих комплексов, позволяющий в кратчайшие сроки снизить до безопасного уровня микробиологическое загрязнение воздуха и элементов конструкций. Для этих целей с успехом используется установка “Мобильный озонный комплекс (МОК)”.

Сайт фирмы: <http://www.mozon.ru/> , Телефон/факс: **(495) 402 9204**

## **ООО НВФ «ТИМИС». Краткая информация**

Общество с ограниченной ответственностью Научно-внедренческая фирма «ТИМИС» (Технология и Модернизация Исследуемых Систем) основано в 1993 г., перерегистрировано в 2000 и 2010 гг.

Возможными видами деятельности Общества являются

(выписка из устава п.2.2., стр.2-3):

- технологии и модернизация исследуемых систем;
- промоторская (экспертная) и консультационная деятельность;
- озонные технологии водоподготовки и очистки газов;
- монтаж, пуско-наладка, ремонт, сервисное обслуживание электро- и озонаторного оборудования;
- проведение рекламно-информационной и посреднической деятельности;
- оказание научных, технических и методологических услуг предприятиям и организациям;
- приобретение и реализация интеллектуальной собственности;
- научные поисковые и прикладные, опытно-конструкторские, проектные и технологические исследования и разработки;
- приобретение и реализация продуктов промышленных производств, в том числе химической промышленности, предметов бытовой химии;
- осуществление закупок и реализация оборудования, техники, технологий, ноу-хау;
- разработка, внедрение и реализация программных средств и других продуктов научно-технической деятельности;
- участие в разработке и реализации российских и региональных научно-исследовательских программ;
- разработка и внедрение в производство малоотходных экологически чистых и ресурсосберегающих технологий.

В области науки и технологии озона и других экологически чистых



окислителей НВФ "ТИМИС" эффективно использует более чем полувековой опыт, достижения, международные и российские связи научной школы

Теории и практики получения и применения озона, созданной на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова профессорами Н.И. Кобозевым, Ю.В. Филипповым, Е.Н. Ереминым, академиком РАН, профессором В.В. Луниным, их учениками и коллегами.

Научно-Внедренческая Фирма "ТИМИС" готова сотрудничать с Вами, быстро и эффективно отвечать на поставленные вопросы, находить оптимальные решения имеющихся проблем.

Наши реквизиты: ИНН 7728041140 КПП 772801001  
Юридический адрес: 117574, Москва, Вильнюсская ул., д.4, п. 328.  
р/с 40702810838280102793 в Донском ОСБ 7813  
к/с 30101810400000000225 ОАО «Сбербанк России» г. Москва  
БИК 044525225 ОКНО - 17751785; ОКОГУ - 49013; ОКАТО - 45293598000  
ОКВЭД 72.20 72.40 73.10 74.13.1 74.84 29.24.1 29.24.9 24.66.4 41.00.1  
74.20. 74.20.14 74.30.1 74.40 80.22.2 80.30.3 80.22.1 91.12 92.40 92.51  
ОКФС- 16;ОКОПФ-65.)

Наши контактные координаты.  
Почтовый адрес: 117574, Москва, Вильнюсская ул., д.4, п. 328.  
Тел./факс 8- 495- 421-13-70, тел/факс 8-495-421-13-78,  
Тел. вМГУ 8-495-939-19-56.

E-mail: [timis@timis.ru](mailto:timis@timis.ru), [tcorporation79@mail.ru](mailto:tcorporation79@mail.ru),  
Web: [www.timis.ru](http://www.timis.ru)

Генеральный директор,  
профессор, д.х.н.

