

УДК 541.135

Н.А. Аристова, П.П. Лихачев, Т.С. Мысливец, И.М. Пискарев, В.А. Ушканов

Применение генераторов холодной плазмы в экологических задачах.

Рассмотрена возможность инициирования цепных радикальных реакций окисления органических примесей воды в больших объемах жидкости. Предложено использовать для этих целей генератор холодной плазмы серии "Пилимин". Оценки показывают, что окислительная способность предлагаемого метода очистки при расходуемой мощности ~ 110 Вт может быть того же порядка, что и окислительная способность естественных процессов.

За очень длительный период времени в природе установилось равновесие, обеспечивающее протекание жизни на Земле. Хозяйственная деятельность человека приводит к тому, что это равновесие смещается, создавая угрозу здоровью и жизни людей. Естественные процессы уже не справляются с утилизацией техногенных загрязнений. В связи с этим возникает необходимость не только ограничивать выбросы вредных веществ, но и ускорять утилизацию уже накопленных отходов.

Известно, что одним из механизмов самоочищения воды в открытых водоемах являются реакции окисления перекисью водорода. Перекись водорода образуется в открытых системах под действием различных природных процессов, например: при грозе, под действием космического излучения, в различных химических реакциях. Установлено, что концентрация перекиси водорода в природных водах $10^{-6} - 10^{-8}$ моль/л. До 30% перекиси водорода распадается с образованием радикалов. Концентрация радикалов OH^\bullet находится в пределах $10^{-16} - 10^{-19}$ моль/л, концентрация пероксидных радикалов ROO^\bullet в морской воде порядка $10^{-10} - 10^{-11}$ моль/л [1]. Кинетика и механизм окисления органических веществ, в том числе фенольных соединений, рассмотрены в работе [2]. Были проекты, в которых

предлагалось для очистки воды искусственно вырабатывать перекись водорода и сливать ее в водоем.

В данной работе рассмотрена возможность очистки воды путем инициирования цепных реакций с помощью гидроксильных радикалов. Для этого на берегу водоема предполагается установить генератор холодной плазмы, вырабатывающий озono-гидроксильную смесь. Загрязненная вода забирается с помощью насоса из водоема, обрабатывается озono-гидроксильной смесью и сбрасывается обратно в водоем. Такая обработка за длительное время позволяет окислить от 20 до 40% органических примесей. Оставшиеся примеси могут легче окисляться в естественных условиях.

Экспериментальная часть. Установка для инициирования цепной реакции окисления органических примесей в воде представлена на рисунке.

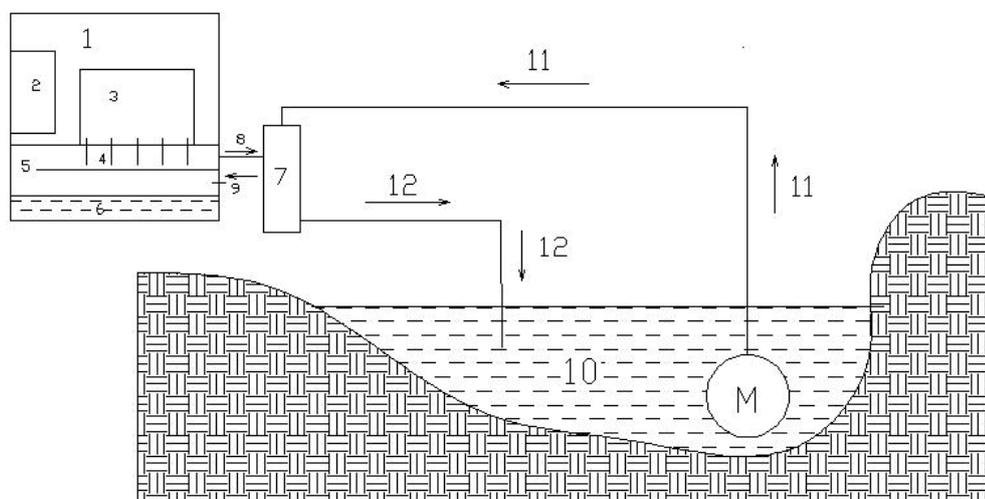


Рисунок. Очистка водоема с помощью генератора холодной плазмы. 1 - генератор холодной плазмы серии "Пилимин" марки БЭР-49-М; 2 - источник питания; 3 - резисторная матрица; 4 - разрядные электроды; 5 - заземлённый электрод; 6 - технологическая вода; 7 - эжектор; 8 - высасывание активных частиц; 9 - поступление свежего воздуха; 10 - обрабатываемая вода; М - водяной насос; 11 - подача воды на обработку; 12 - сброс обработанной воды.

Активные частицы (радикалы и озон) вырабатывались под действием холодной плазмы в генераторе серии "Пилимин" марки БЭР-49-М [3]. На разрядные электроды 4 (см. рисунок) от источника питания 2 через резисторную матрицу 3 подавалось высокое напряжение 11 кВ отрицательной полярности. Между разрядными электродами 4 и заземлённым электродом 5 зажигался вспышечный коронный электрический разряд. Использовался генератор с числом электродов 144 и суммарным током электрического разряда 10 мА. На дно генератора наливали слой технологической воды 6, служащей источником паров воды. Эжектор 7 высасывал из разрядной полости активные частицы через трубку 8. Свежий воздух поступал в генератор через трубку 9. Технологическая вода 6 нагревалась за счёт тепла, выделяемого на электроде 5 при электрическом разряде. Воздух из трубки 9 проходил над поверхностью воды, насыщался парами воды и поступал в разрядную полость. За счёт уноса паров воды осуществлялось охлаждение генератора. По мере расходования, запас технологической воды пополнялся. При круглосуточной работе генератора уровень воды пополнялся раз в сутки.

Под действием разряда в парах воды образовывались радикалы и озон. Радикалы, взаимодействуя с озоном, превращаются из одного вида в другой: $\text{OH}^\bullet \leftrightarrow \text{HO}_2^\bullet$, сами радикалы не гибнут, на поддержание их «жизни» расходуется озон. Поэтому озono-гидроксильная смесь может транспортироваться за пределы реактора [3]. Радикалы, образующиеся в области электрического разряда, уносятся из реактора потоком воздуха, всасываемого эжектором.

Жидкость из резервуара 10 насосом М по трубе 11 подавалась под давлением 3 атм на вход эжектора 7. В эжекторе жидкость смешивается с высасываемым из генератора газом, содержащим активные частицы, и после этого сбрасывается обратно по трубе 12 в водоём. Эксперименты выполнены для бассейнов объёмом 12 л; 40; 8×10^3 и 5×10^6 л.

Производительность генератора радикалов определяется суммарным током электрического разряда. Выход радикалов OH^\bullet равен 32 моль/(моль электронов) или 32 радикала на один прошедший в цепи электрон [4]. Для

генератора с током разряда 10 мА (мощностью 110 Вт) выход радикалов составляет $N_0 \sim 3,4 \times 10^{-6}$ моль/с. Эффективность вывода радикалов, полученная экспериментально, $\sim 1/3$. Полный выход активных частиц (радикалы + озон) при разряде на воздухе составляет 150 моль/(моль электронов), однако озон не инициирует цепных реакций и в данном случае не играет решающей роли. Озон нужен в первую очередь для того, чтобы вывести радикалы из реактора. Практически все выведенные из генератора радикалы OH^\bullet , взаимодействуя с органическим веществом, образуют новые радикалы R^\bullet , поэтому полагаем, что $[\text{R}^\bullet] = [\text{OH}^\bullet]$.

В эжекторе жидкость смешивается с воздухом в соотношении 1:1. Максимальная концентрация кислорода в воде при комнатной температуре составляет 2×10^{-4} моль/л (~ 7 мг/л). Сильно загрязненная вода, поступающая на вход эжектора, полностью лишена кислорода. За короткое время контакта пузырьков воздуха с водой часть кислорода может диффундировать в воду. Для дальнейших оценок величину средней концентрации кислорода в воде принимаем равной $[\text{O}_2] \sim 3 \times 10^{-6}$ моль/л.

Результаты и обсуждение. Для экспериментов использовалась фенольная сточная вода коксохимического производства, основными органическими компонентами которой являются фенолы и минеральные масла. Начальное значение химического поглощения кислорода ХПК = 2000 мг О/л. ХПК измеряли стандартным методом путем кипячения пробы в кислой среде с бихроматом калия и последующим титрованием солью Мора.

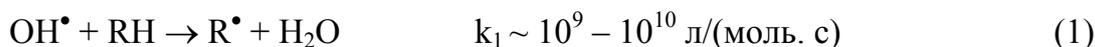
Результаты экспериментов для объемов обрабатываемой жидкости 12 л; 40; 8×10^3 и 5×10^6 л приведены в таблице.

Таблица. Скорость окисления органических примесей и концентрация радикалов в воде при разных объемах замкнутого бассейна. Средняя концентрация кислорода в воде принята равной $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

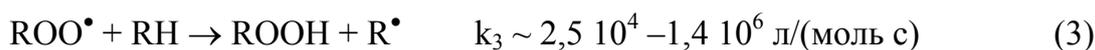
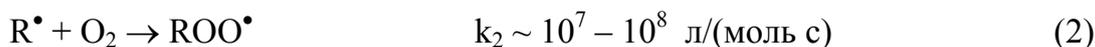
Объём бассейна, л	ΔХПК за 1 час во всём объёме, г О/ч		Концентрация радикалов, моль/л (расчёт)
	эксперимент	расчёт	
12	$1 \pm 0,5$	0,63	$9,4 \times 10^{-8}$
40	$2,5 \pm 0,5$	2,1	$5,1 \times 10^{-8}$
8×10^3	20 ± 10	16,3	$3,6 \times 10^{-9}$
5×10^6	500 ± 200	408	$1,4 \times 10^{-10}$
10^9	–	5770	1×10^{-11}

Окисление органических примесей в воде происходит по цепному механизму, поэтому оценка скорости окисления и концентрации радикалов в воде сделана на основе схемы цепного окисления [5]. Для случая, когда окисление инициируется гидроксильными радикалами, схема процесса выглядит следующим образом (здесь R^\bullet - органический радикал).

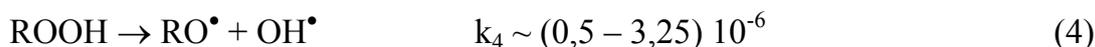
Инициирование



Продолжение цепи



Разветвление цепи



Обрыв цепи



В реакциях 5 – 7 образуются неактивные продукты, $k_5 - k_7 \sim 10^6 \text{ л/(моль с)}$.

Ингибирование процесса



Процесс сильно замедляется, если вторичный радикал X^\bullet , образующийся в реакции (8), окажется малоактивным. В малом объёме (~ 100

мл) и при постоянном воздействии окислителей (радикалов OH , генерируемых в электрическом разряде при наличии паров воды) вторично образовавшиеся радикалы будут взаимодействовать между собой (реакции 5 – 7), либо с радикалами-окислителями (OH^\bullet), и цепной процесс не наблюдается [6]. Однако с увеличением объема системы концентрация вторично образовавшихся радикалов становится мала и вероятность гибели радикалов сильно уменьшается.

Скорость процесса цепного окисления определяется скоростью реакций (2 – 3) и зависит от концентрации радикалов. Лимитирующей стадией цепного процесса является реакция (2), так как скорость поступления кислорода в воду ограничена, а концентрация исходного органического вещества в сильно загрязненной воде всегда велика. В процессе окисления радикалы не гибнут, их число сохраняется. Радикалы гибнут в реакциях рекомбинации (5 - 7) и становятся малоактивными, переставая давать заметный вклад, после реакции (8).

Рассмотрим условия протекания цепной реакции в трех случаях:

1. Замкнутый водоем (пруд). 2. Проточный водоем (бассейн очистного сооружения). 3. Открытая система (море, прибрежная зона).

Оценим концентрацию радикалов в обрабатываемом объеме при установлении стационарного состояния.

1. Замкнутый водоем.

Рассмотрим условия протекания цепной реакции в замкнутом водоеме (в пруду). Оценим концентрацию радикалов в обрабатываемом объеме при установлении стационарного состояния. Как упоминалось выше, эффективность вывода радикалов из генератора составляет $\sim 1/3$ [3]. Производительность генератора радикалов N_0 . Расходятся радикалы в реакциях обрыва цепи (5 – 7) и реакциях (8), продуктами которых являются малоактивные радикалы. Скорость реакции (8) может намного превышать скорость реакции обрыва цепи (5 – 7). Предположим, что она в 10 раз

превышает скорость гибели радикалов при взаимодействии их между собой (реакции 5 - 7). Для численных оценок примем, что $w_5 = w_6 = w_7$, а $w_8 = 10w_5$. Тогда уравнение баланса радикалов при стационарном состоянии в бассейне

объемом V примет вид: $\frac{1}{3}N_0 = (w_5 + w_6 + w_7 + w_8) \cdot V \sim 13w_5V = 13k_5[R^\bullet]^2V$

$$\text{Откуда } [R^\bullet] = \sqrt{\frac{N_0}{39k_5 \cdot V}} \quad (9)$$

Оценим теперь скорость окисления в единице объёма:

$$w_2 = k_2[O_2][R^\bullet] = k_2[O_2] \sqrt{\frac{N_0}{39k_5V}} \quad (10)$$

Во всём объёме $\Delta\text{ХПК} = w_2 \cdot V$. Учтём, что выход активных частиц пропорционален току электрического разряда I , $N_0 \sim I$. Экспериментально установлено, что эффективная длина цепи в объёме жидкости 12 л составляет 2,7. Опираясь на эту цифру, была получена полуэмпирическая зависимость скорости окисления, или уменьшения ХПК во всём объёме жидкости, от тока разряда генератора и объёма обрабатываемой жидкости:

$$\Delta\text{ХПК (мг О/ч)} = w \cdot V = 200 \cdot \sqrt{I(\text{мА}) \cdot \frac{V(\text{л})}{12}} \quad (11)$$

По формулам (9) и (11) получены расчётные значения концентрации радикалов и скорости уменьшения ХПК во всём объёме жидкости, приведённые в таблице.

Предполагалось, что пруд мелкий, так как насыщение грязной воды кислородом за счет естественных процессов происходит на глубину порядка 1 м [7]. Концентрация кислорода в воде была взята на уровне 1% от максимально возможной. Если концентрацию кислорода удастся сделать больше – скорость окисления возрастет.

2. Проточный водоем. Радикалы поступают со скоростью $1/3N_0$, расходуются в реакциях ингибирования и обрыва цепи со скоростью $13w_5$ и уносятся из объема потоком жидкости со скоростью V_L . Тогда в

стационарном состоянии $\frac{1}{3}N_0 - 13k_5V[R^\bullet]^2 - [R^\bullet] \cdot V_L = 0$

отсюда стационарная концентрация радикалов

$$[R^\bullet] = \frac{-V_L \pm \sqrt{V_L^2 + \frac{52}{3}k_5 \cdot V \cdot N_0}}{26V \cdot k_5} \quad (10)$$

При малом потоке воды $V_L \ll V$ выражение (10) переходит в выражение (9).

3. Открытая система. Радикалы сбрасываются в море в одной точке. Вокруг этой точки образуется пятно, в пределах которого разбавлением морской водой можно пренебречь. В пределах пятна ситуация аналогична проточному водоему. Радикалы поступают в область пятна со скоростью $1/3N_0$, расходятся в реакции обрыва цепи со скоростью $13w_5$ и уносятся со скоростью, равной скорости течения воды из эжектора V_f . Объем пятна положим равным V_0 . В стационарном состоянии

$$\frac{1}{3}N_0 - 13k_5V[R^\bullet]^2 - V_f[R^\bullet] = 0$$

$$\text{Откуда } [R^\bullet] = \frac{-V_f \pm \sqrt{V_f^2 + \frac{52}{3}k_5V_0N_0}}{26V_0k_5} \quad (11)$$

За пределами пятна при $V > V_0$ имеет место разбавление морской водой, концентрация уменьшается обратно пропорционально объему:

$$[R^\bullet] = \frac{V_0}{V}[R^\bullet]_0 \quad (12)$$

Если унос радикалов на значительные расстояния, где их концентрация сильно убывает, происходит быстро, то гибелью радикалов при взаимодействиях между собой можно пренебречь.

В открытой системе скорость окисления в объеме dV будет определяться соотношением: $w_2dV = k_2[O_2]_0[R^\bullet]_0 \frac{V_0}{V}dV$

Интегрируя от V_0 до объема V_p , получим расходящуюся величину, если $V_p \rightarrow \infty$: $w_2 = k_2[O_2]_0[R^\bullet]_0 V_0 \ln \frac{V_p}{V_0} \rightarrow \infty$

Это означает, что установка небольшой мощности, генерирующая радикалы, может дать значительный эффект.

Численные расчёты показывают, что концентрация радикалов в проточном водоёме при условии, что скорость обмена воды не превышает 0,01 объёма в час, практически равна концентрации в замкнутом объёме. В открытой системе для объёма пятна не более 1000 м³ концентрация радикалов будет около 10⁻¹¹ моль/л, как и в замкнутом водоёме. Поэтому оценки концентрации радикалов в пруду можно использовать для анализа процессов в других системах.

Из таблицы видно, что расчётная концентрация радикалов в воде большого водоёма (10⁶ - 10⁹ - литров) при мощности генератора 110 Вт составляет 10⁻¹⁰ - 10⁻¹¹ моль/л, что того же порядка, как и в морской воде под действием солнца (10⁻¹⁰ - 10⁻¹¹ моль/л) [1]. Так как в средних широтах солнечных дней немного, скорость окисления под действием активных частиц, вырабатываемых генератором малой мощности, может превосходить скорость естественных процессов.

Степень окисления сложных органических соединений зависит от их состава. В случае фенола [6] при непродолжительной обработке (часы) степень окисления фенола при объёме обрабатываемой жидкости порядка десятков литров и концентрации фенола около 1 г/л невелика (5 – 10%). Спектрофотометрически идентифицировано образование гидрохинона. При более длительной обработке образуются карбоновые кислоты, рН фенольной сточной воды в объёме 8 м³ за сутки уменьшается от 7,5 до 5. При этом наблюдалось уменьшение ХПК до 20%. При окислении до карбоновых кислот ХПК может уменьшиться на ~ 40%.

В случае хорошего насыщения воды кислородом фенол окисляется до углекислого газа и воды [6, 8]. При этом через воду в бассейне продували чистый кислород и реакция протекала в среде кислорода. Эксперимент, выполненный в бассейне объёмом 40 л на воздухе показал, что при недостатке кислорода (без дополнительного продува воздуха через жидкость в бассейне) фенол и ему подобные органические соединения полимеризуются, образуя каменноугольные смолы большой молекулярной массы, обладающие малой токсичностью, плохо растворимые в воде и выпадающие в осадок.

Обзор работ авторов, посвящённых научным основам генерирования активных частиц и реакциям под действием озono-гидроксильной смеси, дан в работе [9].

Биологические аспекты применения обработки холодной плазмой.

Приборы для очистки питьевой и сточной воды серии "Пилимин" сертифицированы в РФ, имеют санитарно-эпидемиологическое заключение. Наблюдения авторов, позволяют сделать следующие заключения.

1) Обработанная в генераторе холодной плазмы питьевая вода имеет вкус талой или родниковой, благотворно влияет на здоровье. Об этом свидетельствуют отзывы большого числа потребителей обработанной на установках серии "Пилимин" питьевой воды, помещенные на сайте [10], в которых отмечаются целебные свойства воды и хорошие вкусовые качества.

2) В плавательном бассейне обеспечивается качественная очистка и обеззараживание воды [11].

3) Обработанная холодной плазмой вода применялась в аквариуме с домашними рыбками. При добавлении свежей воды рыбки оживляются, стремятся попасть в свежие струи. Рыбки перестали болеть и лучше размножаются.

4) Комнатные растения, начинающие засыхать, после полива этой водой оживают и дают новые листья.

Вывод.

1. Рассмотрена возможность использования цепных радикальных реакций для очистки воды в больших объемах жидкости. Генератор холодной плазмы серии "Пилимин", вырабатывающий озono-гидроксильную смесь, смонтированный на берегу водоема (пруда, озера) и работающий непрерывно, может при малом расходе энергии существенно улучшить степень чистоты воды, достижимую под действием естественных процессов. Метод безоговорочно применим для сильно загрязненных водоемов, где никакой живности и растительности нет.

Литература.

1. Штамм Е.В., Пурмаль А.П., Скурлатов Ю.И. Роль пероксида водорода в природной водной среде. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 11. С. 2373 – 2411.
2. Кисленко В.Н., Берлин Ад. А. Кинетика и механизм окисления органических веществ пероксидом водорода. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 5. С. 949 – 981.
3. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Генерирование озono-гидроксильной смеси в коронном электрическом разряде. // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. №5. с. 813 – 816.
4. Пискарев И.М. Модель реакций при коронном разряде в системе $O_2(g) - H_2O$. // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. №3. с. 546 – 551.
5. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука. 1965.
6. Пискарев И.М. Окисление фенола частицами OH^\bullet , H и O_3 , образующимися в электрическом разряде. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. с. 505 – 511.
7. K. Cameron, C. Madramootoo, A. Crolla, C. Kinsley. Pollutant removal from municipal sewage lagoon effluents with a free-surface wetland. // Water Research. 2003. V. 37. № 12. P. 2803 – 2812.
8. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Окисление фенола под действием электрического разряда. // Химия и технология воды. 2001. Т. 23. № 5. С. 510 – 519.
9. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Вспышечный коронный электрический разряд как источник химически активных частиц. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: ЯНУС-К. 2006. Серия Б. Т. XI-5. С. 310 -344.
10. Сайт консультационного инженерного центра по проблемам очистки промышленных (сильно загрязнённых) сточных вод.
<http://depni.sinp.msu.ru/~piskarev>

11. Аристова Н.А., Воронцов Ю.В., Пискарев И.М., Ушканов В.А. Очистка воды плавательных бассейнов. // С.О.К. (Сантехника. Отопление. Кондиционирование). 2006, № 7. С. 16-18.