

Энциклопедическая серия  
«Энциклопедия низкотемпературной плазмы»

Главный редактор энциклопедической серии  
«Энциклопедия низкотемпературной плазмы» – В.Е.ФОРТОВ

Научный совет энциклопедической серии «Энциклопедия низкотемпературной плазмы»

В.Е. Фортвов – председатель  
А.М. Дыхне  
А.В. Кириллин

Г.А. Месяц  
Ю.С. Протасов – зам. председателя

Редакционный совет тематических томов энциклопедической серии  
«Энциклопедия низкотемпературной плазмы»  
Серия Б «Справочные приложения, базы и банки данных»



---

Серия Б  
СПРАВОЧНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ,  
БАЗЫ И БАНКИ ДАННЫХ

Тематический том XI – 5  
Прикладная химия плазмы

Глава 4  
ВСПЫШЕЧНЫЙ КОРОННЫЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РАЗРЯД  
КАК ИСТОЧНИК ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

Введение.....	310	4.3. Химические процессы под действием вспышечного коронного электрического разряда .....	327
4.1. Сравнительная характеристика источников химически активных частиц.....	310	4.4. Генерирование озono-гидроксильной смеси и ее применение .....	334
4.2. Вспышечный коронный электрический разряд между твердым электродом и поверхностью жидкости.....	317	4.5. Выводы .....	341

Вспышечный коронный электрический разряд как источник химически  
активных частиц.

Н.А.Аристова, И.М.Пискарев

	Стр.
Введение	3
Часть I. Сравнительная характеристика источников химически активных частиц.	
1.1. Радиационно-химические процессы.	4
1.2. Процессы под действием УФ-излучения.	6
1.3. Химические реакции.	8
1.4. Электрохимические и сонохимические процессы.	11
1.5. Электрический разряд.	13
1.5.1. Барьерный разряд. Генерирование озона.	13
1.5.2. Электролиз в тлеющем разряде.	15
1.5.3. Контактный электролиз в тлеющем разряде (анодные микроразряды).	17
1.5.4. Наносекундный сильноточный стримерный коронный электрический разряд.	17
1.5.5. СВЧ-разряд.	20
2. Условия подобия электрического разряда и радиационно-химического процесса.	22
3. Сравнение выходов химически активных частиц при физических методах воздействия.	24
Часть II. Вспышечный коронный электрический разряд между твердым электродом и поверхностью жидкости.	
4. Характеристика разряда и полярность напряжения.	25
5. Вольт-амперная характеристика разряда.	26
6. Условия для осуществления химических реакций.	28
6.1. Максимальная концентрация активных частиц.	28
6.2. Размер и форма газовой полости.	28
6.3. Расстояние между электродами и электрод-жидкость.	31
6.4. Механизм перемешивания жидкости.	41
7. Экспериментальные установки для измерения выходов химических реакций и исследования цепных процессов.	47
8. Методы обнаружения химически активных частиц.	54
Часть III. Химические процессы под действием вспышечного коронного электрического разряда.	
9. Образование активных частиц.	57
10. Кинетическая модель реакций и выход активных частиц.	59
10.1. Выход радикалов $\text{OH}^\bullet$ и $\text{H}^\bullet$ и коэффициент поглощения радикалов $\text{OH}^\bullet$ .	59
10.2. Выход озона и коэффициент его поглощения в воде.	61
10.3. Направление окислительно-восстановительных процессов.	64

11.	Разложение конкретных веществ. Моделирование и эксперимент.	65
11.1.	Муравьиная и щавелевая кислота.	65
11.2.	Окисление фенола.	71
11.3.	Окисление хлорорганики.	73
11.4.	Окисление примесей воды сложного состава.	75
12.	Условия торможения окислительной реакции под действием электрического разряда.	76
12.1.	Уменьшение рН среды.	76
12.2.	Трансформация первичных радикалов в малоактивные вторичные.	79
12.3.	Протекание обратных реакций.	81
	Часть IV. Генерирование озono-гидроксильной смеси и ее применение.	
13.	Генерирование озono-гидроксильной смеси.	83
13.1.	Условия образования озono-гидроксильной смеси.	83
13.2.	Концентрация активных частиц.	83
13.3.	Скорость продува воздуха через реактор.	84
13.4.	Сравнение с экспериментом.	85
13.5.	Времена жизни озono-гидроксильной смеси.	85
14.	Инициирование и поддержание цепных реакций окисления органических веществ, растворенных в воде.	87
14.1.	Схема цепного окисления органических веществ.	87
14.2.	Условия развития цепной реакции.	88
14.2.1.	Соотношение концентрации радикалов (мощности генератора), потока жидкости через эжектор и концентрации примесей в воде.	88
14.2.2.	Насыщение воды кислородом.	89
14.2.3.	Длина цепи окисления (предотвращение гибели вторичных радикалов).	89
14.3.	Экспериментальное осуществление цепных реакций.	90
14.3.1.	Зависимость длины цепи от концентрации примеси.	90
14.3.2.	Зависимость длины цепи от объема системы.	91
15.	Результаты опытной эксплуатации генератора озono-гидроксильной смеси на биохимической установке (БХУ) коксохимического производства.	92
	Литература	100

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации НШ-1619.2003.2.

**Введение.**

Воздействие большинства физических факторов на химические превращения вещества носит косвенный характер [1, 2]. Непосредственно все физические факторы связаны с переносом энергии. Энергия поглощается атомами, молекулами или целыми надмолекулярными структурами, вызывая их возбуждение или ионизацию. При снятии возбуждения образуются частицы, обладающие повышенной реакционной способностью. К таким частицам относятся гидроксильные радикалы, атомы  $O^{\bullet}$  и  $H^{\bullet}$ , а также окислители и восстановители более сложного состава. Соотношение выхода окислителей и восстановителей зависит от индивидуальных особенностей процесса. Снятие возбуждения по-разному протекает в газе, жидкости и твердом теле. В данной работе ограничимся явлениями, происходящими в газе и жидкости. Поскольку вода является наиболее часто используемым растворителем, выход активных частиц оценим в первую очередь для воды или в присутствии паров воды. Рассмотрим использование активных частиц в реакциях окисления веществ, растворенных в воде. Источниками химически активных частиц может быть ионизирующее излучение (электроны и фотоны высокой энергии, УФ-излучение), ультразвук, электрический разряд и химические реакции. Основное внимание в данной работе будет уделено вспышечному коронному электрическому разряду.

## 1. Сравнительная характеристика источников химически активных частиц.

### 1.1. Радиационно-химические процессы.

К радиационно-химическим относятся процессы, происходящие под действием ионизирующего излучения высокой энергии. "Высокой" можно считать энергию, которая намного превышает энергию ионизации молекул вещества и для которой длина пробега излучения в веществе намного превышает размеры одной молекулы. Наиболее часто используемыми видами излучения высокой энергии являются фотоны и ускоренные электроны. Под действием излучения в веществе создается трек, состоящий из возбужденных атомов и молекул, ионов и вторичных электронов низкой энергии (до 10 эВ). Именно эти вторичные электроны в основном создают в веществе возбуждение и ионизацию молекул. Современное состояние радиационной химии и технологии проанализировано в работах [3,4].

В радиационно-химическом процессе образуются как окислители, так и восстановители. По закону сохранения заряда число окислителей равно числу восстановителей. При радиолизе воды образуются окислители: атомы  $O^{\bullet}$ , радикалы  $OH^{\bullet}$ , молекулы  $H_2O_2$ . Их суммарный выход  $\sim 3,5$  1/100 эВ (3,5 частицы на 100 эВ поглощенной в веществе энергии). Образующиеся восстановители: гидратированный электрон  $e_{aq}^-$ , атомарный и молекулярный водород ( $H^{\bullet}$  и  $H_2$ ). Их суммарный выход также равен  $\sim 3,5$  1/100 эВ. Наличие окислителей и восстановителей приводит в водных растворах к одновременному протеканию под действием ионизирующего излучения (электронного пучка) как окисления, так и восстановления. В результате конечными продуктами оказываются вещества как более простого, так и более сложного строения по сравнению с исходным [5, 6].

Сместить направление окислительно-восстановительных процессов можно, выбирая условия среды. Например, добавляя в систему кислород, мы будем превращать восстановители в нейтральные малоактивные продукты или в окислители, в результате чего основным процессом будет окисление. Наиболее ярким примером такого процесса является радиолиз в аэрозольном потоке (водо-воздушной смеси) [7]. Под действием электронного пучка в аэрозольной водо-воздушной смеси окисляются примеси, растворенные в воде. В результате с высокой эффективностью происходит очистка воды.

Выбирая для облучения среду, в которой окислители расходуются или преобразуются в малоактивные продукты, можно получить условия, когда в радиационно-химическом процессе будет преобладать восстановление.

Упрощенная схема обработки сточной воды электронным пучком представлена на рисунке 1. Поток обрабатываемой жидкости подается в реакционный сосуд. Энергия ускоренных электронов и толщина обрабатываемой жидкости связаны между собой: длина пробега электронов в воде должна быть не меньше толщины слоя жидкости. В частности, для слоя воды 20 мм энергия электронного пучка должна быть не меньше 2 МэВ. При обработке жидкости в аэрозольном потоке в реакционную камеру вводится водо-воздушная смесь. Толщина обрабатываемого слоя при этом намного больше, однако количество вещества на 1 см<sup>2</sup> пучка должно быть таким же, как в случае потока только жидкости. Имеется возможность существенно увеличить толщину обрабатываемой жидкости за счет ее перемешивания в импульсном

электрическом поле [8]. Для этого входное окно реакционной камеры делается из крупноячеистой металлической сетки. На сетку подается напряжение 2 - 3 кВ отрицательной полярности относительно земли. Дно камеры делается металлическим и заземляется. Переменное электрическое поле образуется благодаря сканированию электронного пучка по поверхности жидкости. За счет приложения дополнительного электрического поля в работе [8] наблюдалось увеличение выхода реакции окисления под действием электронного пучка примерно в 3 раза.

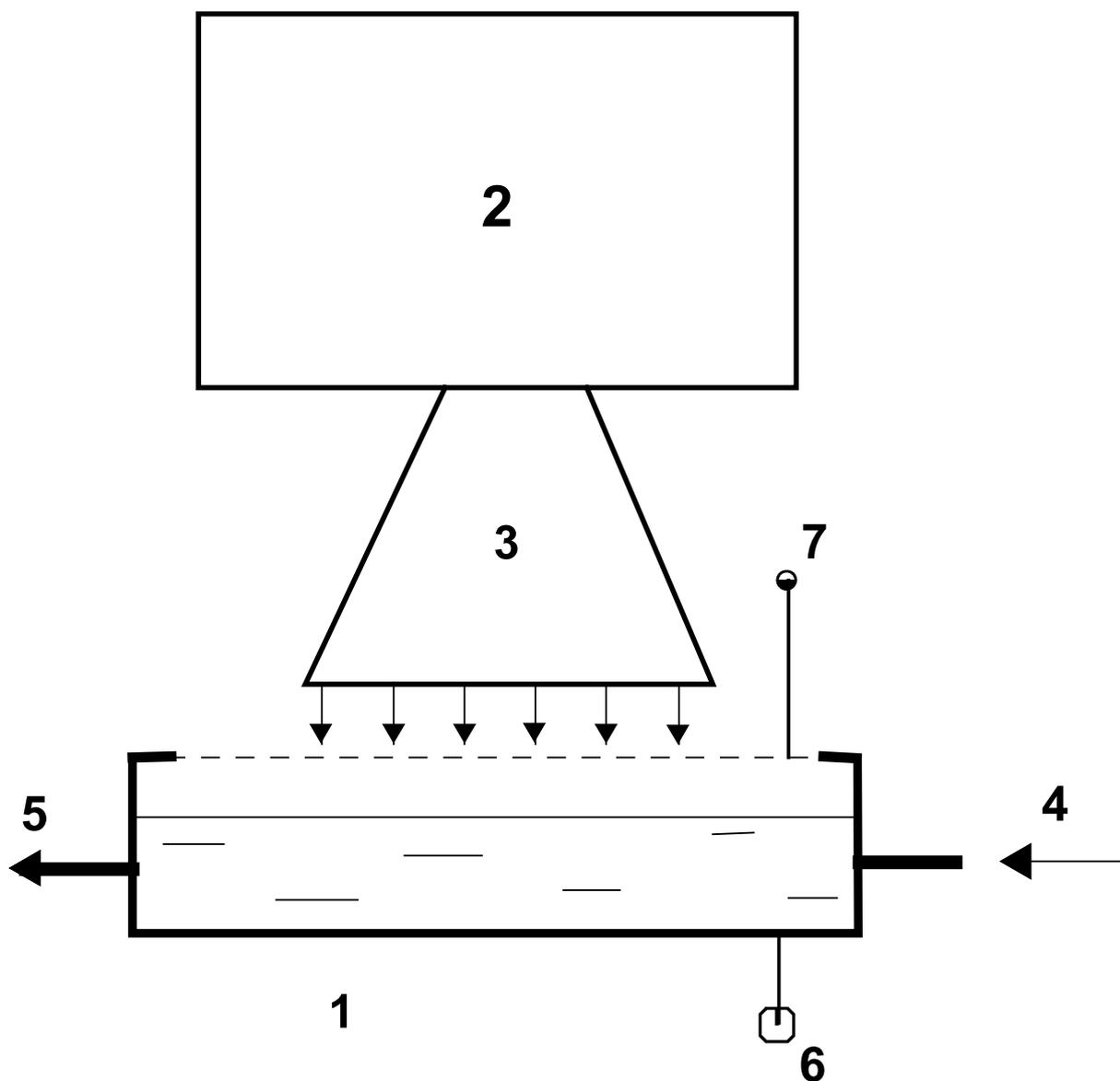


Рисунок 1. 1 - реакционный сосуд; 2 - ускоритель электронов; 3 - развертка пучка; 4 - вход обрабатываемой жидкости; 5 - выход обрабатываемой жидкости; 6 - заземление дна реакционного сосуда; 7 - подключение дополнительного напряжения, минус (2 - 3) кВ.

## 1.2. Процессы под действием УФ-излучения.

Ультрафиолетовое излучение, также как фотоны и электроны высокой энергии, является ионизирующим, однако энергия УФ-фотона не сильно превышает энергию ионизации, так что энергии хватает на возбуждение или ионизацию одной молекулы, хотя длина пробега излучения в слабо поглощающей среде может достигать 10 см и более. Энергии УФ-фотона хватает на возбуждение или даже разрушение различных молекул, однако для этого длина волны фотона должна точно совпадать с длиной волны линии поглощения в данном веществе. Если длина волны фотона сильно отличается от длины волны линии поглощения - заметных превращений в веществе под действием УФ-излучения не происходит.

Для того, чтобы заставить работать УФ-излучение как универсальный окислитель, нужно принимать дополнительные меры. Одна из таких мер - использование промежуточного реагента: перекиси водорода (УФ- $\text{H}_2\text{O}_2$  система). Схема фотохимического реактора для разложения растворенных в воде веществ в присутствии перекиси водорода под действием УФ-излучения представлена на рисунке 2. Пробег УФ-излучения с длиной волны 253,8 нм при концентрации в воде примесей порядка  $10^{-3}$  М достигает 10 см, поэтому толщина слоя жидкости в фотохимическом реакторе должна быть такого же порядка. В центр реакционного сосуда помещается УФ-лампа. Жидкость насыщается кислородом путем барботирования. Для поддержания заданной температуры реактор охлаждается водой.

Сама перекись водорода может быть окислителем, однако ее окислительная способность невелика. Под действием УФ-излучения перекись водорода распадается с образованием гидроксильных радикалов. Схема реакций разложения перекиси водорода и дальнейших взаимодействий активных частиц, образующихся при распаде перекиси водорода под действием УФ-излучения, представлена в таблице 1. При составлении таблицы использованы данные работ [9 – 10].

Таблица 1.

№	Реакции в жидкости	$k_i$ , л/(моль с)
1.	$2\text{H}_2\text{O}_2 + 2h\nu \rightarrow 2\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2$	*)
2.	$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5.5 \cdot 10^9$
3.	$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.4 \cdot 10^{10}$
4.	$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 \cdot 10^7$
5.	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3.7
6.	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8.3 \cdot 10^5$

$$*) \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = \phi \cdot \frac{I_a}{V} \quad \text{где:}$$

$\phi = 0.5$  квантовая эффективность;  $V$  = объем жидкости, л. Для цилиндрического сосуда, представленного на рисунке 2, количество поглощаемых фотонов определяется соотношением:  $I_a = I_0 \{1 - \exp(-2.3 \cdot \varepsilon \cdot L \cdot [\text{H}_2\text{O}_2])\}$

где:  $I_0$  = интенсивность УФ-лампы;

$\varepsilon = 18.6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  при  $\lambda = 253.8 \text{ nm}$  - коэффициент экстинкции для перекиси водорода ;

$L$  - толщина слоя жидкости.

Выход радикалов  $\text{OH}^\bullet$  зависит от концентрации перекиси водорода и может составлять от 2 до 20 1/100 эВ.

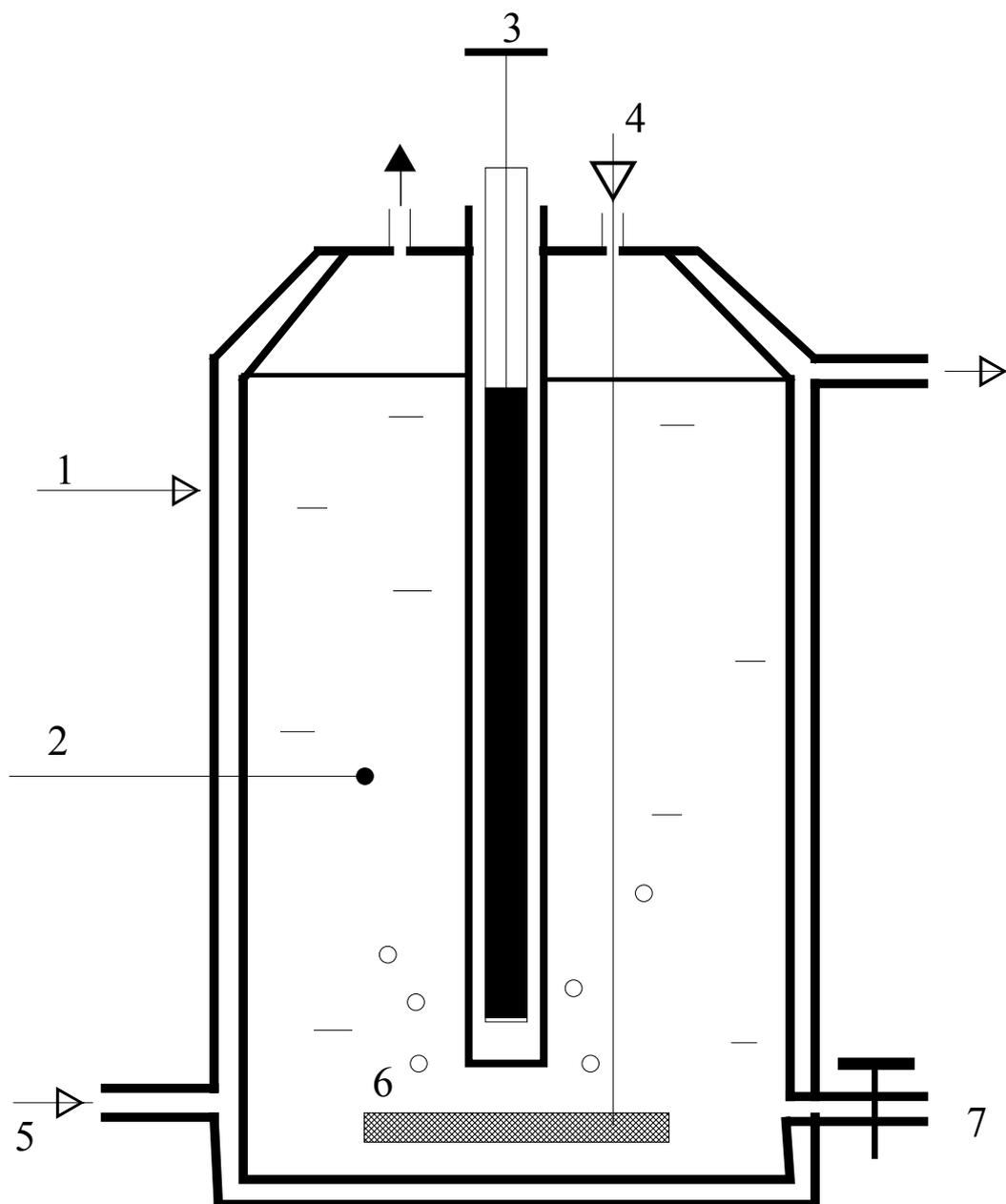
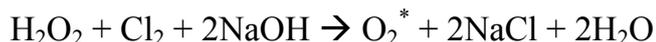


Рисунок 2. Фотохимический реактор. 1 - корпус; 2 - обрабатываемая жидкость; 3 - УФ-лампа; 4 - продув кислорода или воздуха; 5 - охлаждение реактора; 6 - барботаж; 7 - выход обработанной воды.

### 1.3. Химические реакции.

Химическая энергия, запасенная в различных веществах, может быть передана какой-либо частице, которая приобретает повышенную реакционную способность. Одной из таких частиц является синглетный кислород. Переход между основным и синглетным состояниями молекулы кислорода запрещен по трем правилам отбора: по спину, угловому моменту и по четности. Энергия возбуждения (энергия вертикального перехода) синглетного состояния 0,98 эВ, время жизни 45 минут. Образование и свойства синглетного кислорода рассмотрены в работах [11, 12].

Реакция получения синглетного кислорода в потоке газа описывается уравнением:



Устройство газогенератора синглетного кислорода представлено на рисунке 3 [12]. Газообразный хлор барботируется через водный раствор NaOH и перекиси водорода. Реакция сопровождается большим выделением тепла. Выходной поток газа содержит много жидкости, поэтому применяется ловушка капель жидкости.

Возможно получение синглетного кислорода при добавлении в раствор твердого вещества: гипохлорита натрия:



Синглетный кислород образуется при фотохимическом разложении озона УФ-излучением. Прямое заселения синглетного состояния кислорода фотонами невозможно по закону сохранения спина, однако сообщается о возможности получения синглетного кислорода при каскадном распаде более высоко расположенных состояний, возбуждаемых электронным ударом [13].

Образование радикалов  $\text{OH}^\bullet$  при взаимодействии перекиси водорода с ионами двухвалентного железа (реакция Фентона) давно известно и широко применяется на практике [14, 15]. Упрощенно реакция Фентона описывается следующим образом:



Реакция наиболее эффективно идет в кислой среде  $\text{pH} \sim 3$ . Соотношение концентраций ионов железа и перекиси водорода в растворе  $[\text{Fe}(\text{II})]_0/[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 0,2$ . Современное состояние представлений о реакции Фентона и ее применение для очистки сточных вод дается в работах [16, 17]. Устройство для осуществления реакции Фентона представлено на рисунке 4. Основным узлом является бак, наполненный железными опилками. Через бак пропускается очищаемая вода, в которую добавляется перекись водорода. Двухвалентное железо можно вводить в раствор в виде  $\text{FeSO}_4$ .

Свободные радикалы также могут образовываться в различных окислительно-восстановительных реакциях [18, 19].

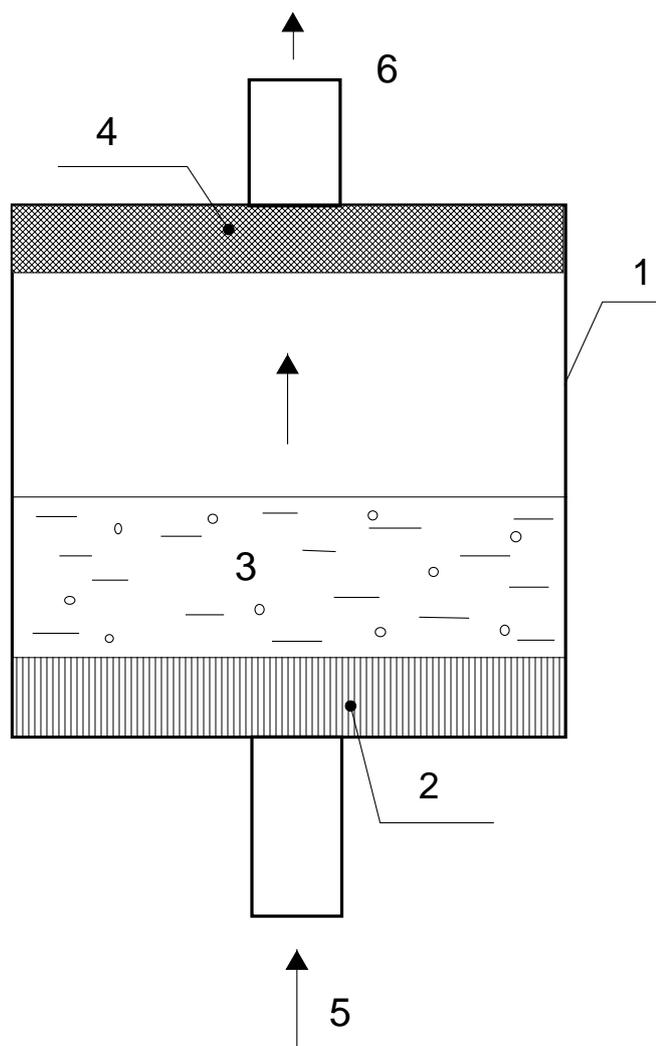


Рисунок 3. Схема генерации синглетного кислорода. 1 - корпус; 2 - барботер; 3 - водный раствор NaOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 4 - ловушка капель жидкости; 5 - дутье хлора; 6 - выход синглетного кислорода.

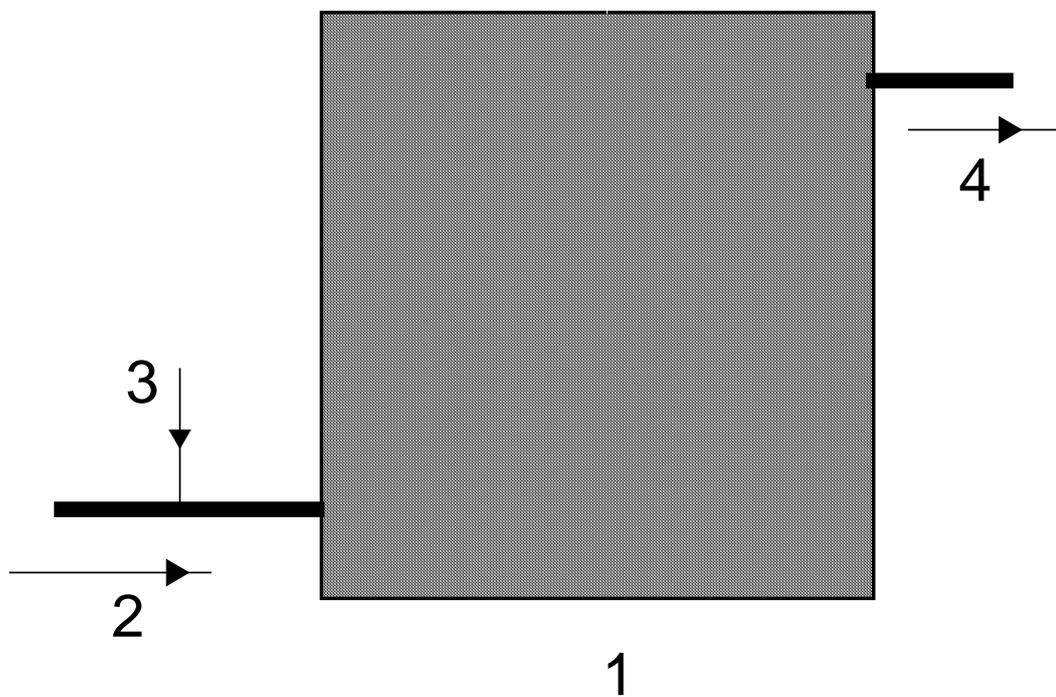


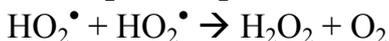
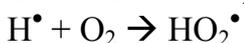
Рисунок 4. Схема осуществления реакции Фентона. 1 - бак с железными стружками. 2 - вход обрабатываемой воды. 3 - добавление перекиси водорода. 4 - выход обработанной воды.

#### 1.4. Электрохимические и сонохимические процессы.

Известно электровосстановление кислорода до перекиси водорода на катоде (в частности, на угольном электроде) в щелочной среде [20]. Падение напряжения на электроде около 2 В, расход энергии на получение перекиси водорода 4 кВт.ч/кг H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или 19,6 молекул на 100 эВ затраченной энергии. На аноде возможно получение озона [21]. Реально достигнутый уровень затрат энергии здесь составляет ~ 50 кВт.ч/кг озона (~ 1 1/100 эВ).

Чтобы получать перекись водорода в нейтральной воде без добавок, можно использовать электролиз под действием тлеющего разряда, где в качестве катода используется обрабатываемая жидкость (см. рисунок 5). На анод, расположенный над поверхностью воды, подается напряжение 2 кВ. Расстояние от поверхности жидкости до электрода 10 мм, ток разряда 200 мА. Разряд зажигается вспомогательным электродом. Максимальная концентрация перекиси водорода в воде ~ 3,6 мг/л. Расход энергии при этом будет больше, чем в предыдущем случае, и составит ~ 250 кВт.ч/кг H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или 0,32 1/100 эВ [22].

В сонохимических процессах звуковая энергия на частотах от 20 кГц до нескольких МГц прикладывается к водному раствору. Энергия акустической волны превращается в тепловую через образование и коллапс кавитационных пузырьков. Схлопывание пузырьков сопровождается световой вспышкой, что может свидетельствовать об электрическом разряде внутри пузырька. Высокая температура и давление, сопровождающие коллапс пузырька, приводят к диссоциации молекул воды на гидроксильные радикалы и атомы (радикалы) водорода. Процессы в пузырьках при наличии растворенного в воде кислорода могут быть описаны следующими реакциями [23, 24].



Скорость образования перекиси водорода сильно увеличивается с ростом частоты. Для частоты 354 кГц при подводимой мощности ~ 37 Вт в объеме 250 мл образовывалось ~ 5 · 10<sup>-6</sup> моль H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в минуту. Отсюда можно получить величину выхода Y ~ 0,02 1/100 эВ [25].

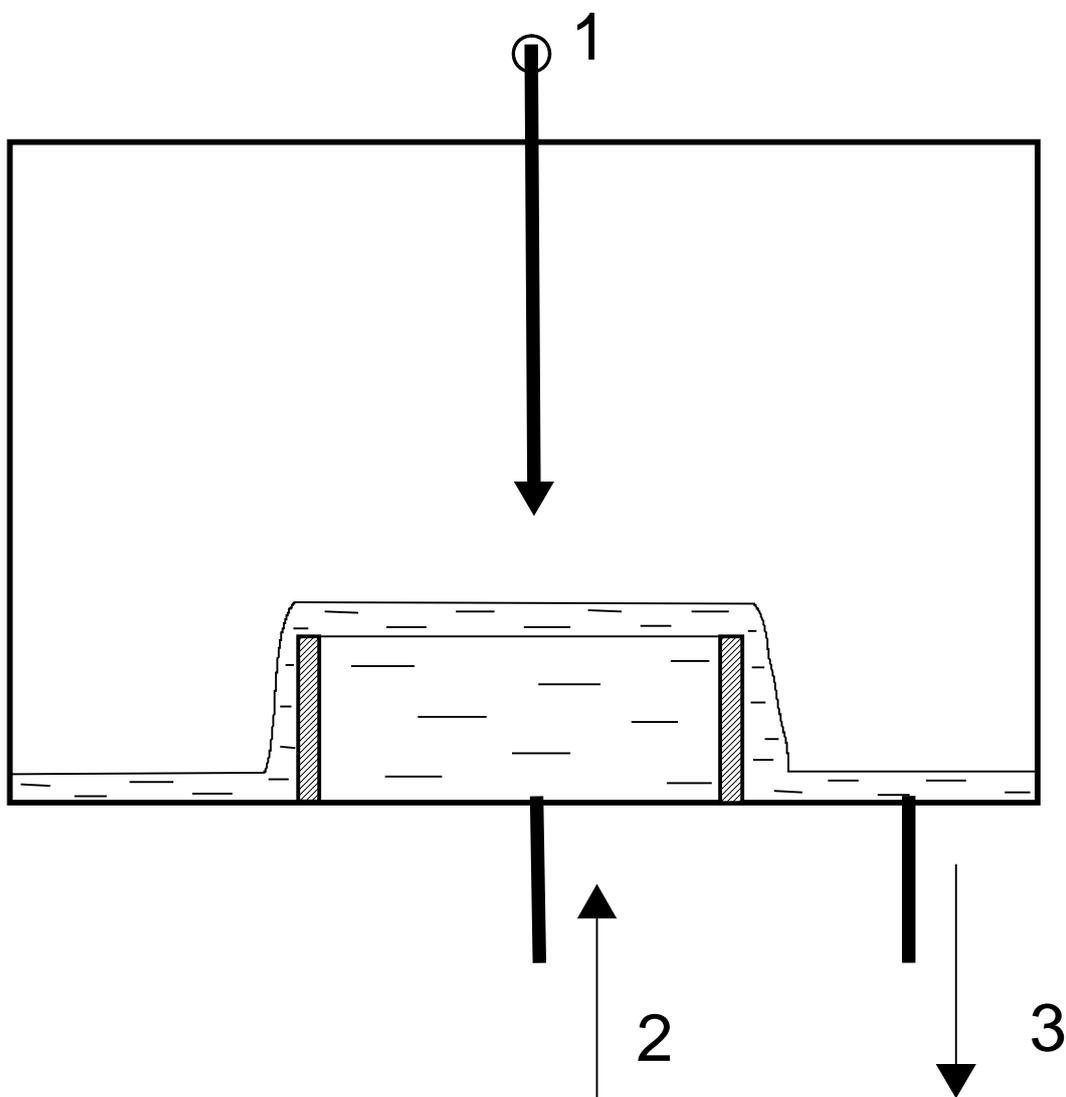


Рисунок 5. Получение перекиси водорода в тлеющем разряде. 1 - электрод, 2 - вход воды, 3 - выход обработанной воды (с перекисью водорода).

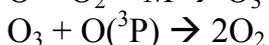
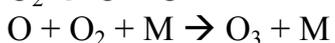
## 1.5. Электрический разряд.

Имеется много способов генерирования химически активных частиц под действием электрического разряда. В первую очередь следует указать генерирование озона, которое уже давно находит широкое применение. К процессам, в которых тоже генерируются активные частицы, относятся электролиз в тлеющем разряде, барьерный разряд над поверхностью жидкости, анодные микрозаряды в жидкости, высоковольтный сильноточный стримерный коронный электрический разряд. Обзор большого числа работ, посвященных процессам в газе и жидкости под действием электрического разряда, дается в работах [26, 27]. К электрическим явлениям также следует отнести генерирование активных частиц при кавитации [25]. Хотя образование газовых пузырьков в жидкости не связано с электрическими явлениями, "схлопывание" пузырьков сопровождается электрическим разрядом. Различные варианты осуществления разряда в газе и жидкости рассмотрены в работах [28 - 32].

Вспышечный коронный электрический разряд между твердым электродом и поверхностью жидкости является основным содержанием данного обзора и будет рассмотрен далее.

### 1.5.1. Барьерный разряд. Генерирование озона.

Наиболее часто для генерирования озона используется барьерный электрический разряд [33]. Барьерный разряд возникает в газе под действием переменного напряжения, приложенного к проводящим электродам при условии, что по крайней мере один электрод покрыт диэлектриком. Разряд можно проводить в среде чистого кислорода или на воздухе. Схема процесса представлена на рисунке 6. К электродам подводится напряжение частотой от 50 Гц до нескольких килогерц амплитудой 2 - 4 кВ. Разрядный промежуток составляет обычно 1 - 3 мм. Через трубку продувается кислород или воздух. Газ, продуваемый через трубку, должен быть тщательно осушен. В противном случае в парах воды образуются гидроксильные радикалы, которые расходуют часть озона, а на воздухе образуется азотная кислота, которая разрушает электроды. Процесс образования озона описывается реакциями:



Здесь М - любая частица. Характерная величина затрат энергии на синтез озона составляет 10 кВт.ч/кг озона (~ 6 1/100 эВ). Озон может вырабатываться в коронном или тлеющем разряде между острием, т.е. проводником, имеющим малый радиус кривизны (диаметр 0,1 мм или меньше) и плоским электродом при постоянном приложенном напряжении. Если на острие полярность положительная, расход энергии на синтез озона того же порядка, что и при барьерном разряде. При отрицательной полярности выход озона примерно в три раза меньше и составляет ~ 30 кВт.ч/кг озона.

Барьерный разряд можно проводить над поверхностью жидкости. Схема процесса в принципе такая же, как на на рис. 6, но по стенкам разрядной трубки внутри разрядного промежутка пропускается поток воды, содержащей растворенные вещества. В этом случае в разряде генерируется озон и гидроксильные радикалы. Под действием озono-гидроксильной смеси в жидкости происходит окисление растворенных в ней веществ [34]. На основании

приведенных в работе [34] кинетических параметров можно заключить, что выходы разложения могут составлять от 0,1 до 1 1/100 эВ.

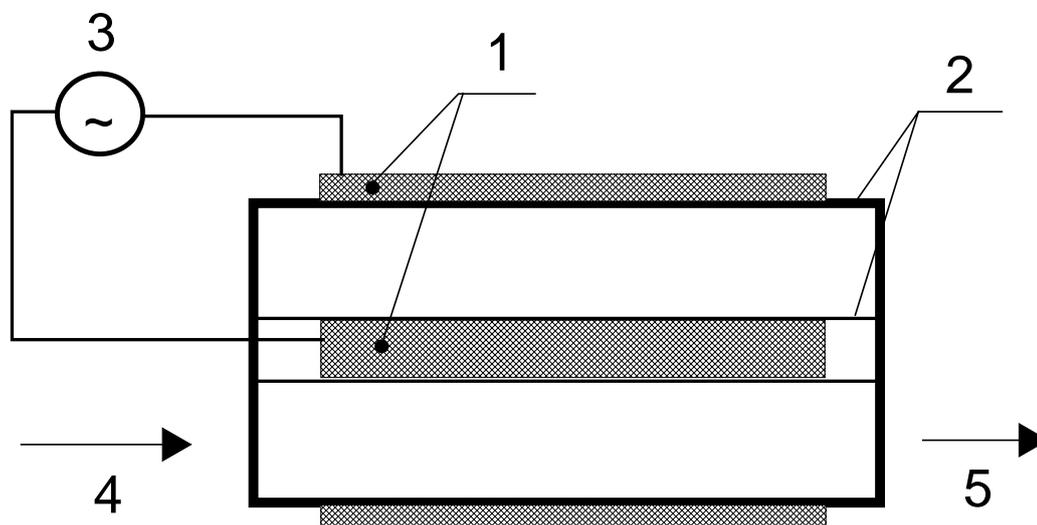


Рисунок 6. Схема генерации озона в барьерном разряде. 1 - цилиндрические электроды, 2 - трубчатые изоляторы, 3 - источник питания, 4 - входной поток кислорода, 5 - выходной поток озона и кислорода.

### 1.5.2. Электролиз в тлеющем разряде.

Одним из наиболее исследованных процессов является электролиз в тлеющем разряде (Glow Discharge Electrolysis, GDE). Первых исследователей поразила необычный характер химических превращений, а также значительное превышение выхода процесса над Фарадеевским (выход оказался существенно больше 1 акта реакции на один прошедший в цепи электрон) [35, 36]. Схема осуществления процесса представлена на рисунке 7. Электрический разряд зажигался между анодом и электролитом. Расстояние от анода до поверхности жидкости составляло в разных экспериментах от 1 мм до 2 см. На анод подавалось постоянное напряжение  $1 \div 2$  кВ. Разряд зажигался с помощью вспомогательного электрода или подачей на анод импульса напряжения, превышающего по амплитуде напряжение пробоя газового промежутка. Для поддержания требуемой величины тока разряда в цепь анода включалось балластное сопротивление. Ток разряда в разных работах выбирался в пределах 10 - 200 мА. Температура реакционного сосуда поддерживалась в заданных пределах термостатом. Анодный и катодный отсеки были разделены мембраной для того, чтобы не допустить смешивания продуктов химических превращений на катоде и аноде. Через газовый кран в анодный объем подавался рабочий газ при требуемом давлении, либо отбирались пробы газообразных продуктов, образующихся в анодном пространстве при прохождении электрического тока. Процесс в большинстве случаев исследовался при пониженном давлении (50 - 150 Торр). Жидкость в анодном отсеке перемешивалась магнитной мешалкой.

Основными продуктами реакций в чистой воде являлись водород, кислород и перекись водорода [37]. Выход  $H_2O_2$  составлял 0,6 - 0,8 моль/(моль электронов) (или 0,6 - 0,8 молекул на один прошедший в цепи электрон). Отметим, что фарадеевский выход равен 0,5. Установлено, что выход перекиси водорода не зависит от тока разряда, давления и состава газа, объема анолита, от формы и материала анода, площади поверхности электролита, перемешивания электролита, от состава и концентрации электролита, если раствор в процессе обработки остается нейтральным или кислым. В щелочной среде перекись водорода не образуется. Указанные особенности позволили сделать вывод, что механизм химических превращений под действием тлеющего разряда связан с образованием радикалов  $OH^\bullet$  при распаде молекул воды в области катодного падения потенциала над поверхностью воды.

Механизм электролиза в тлеющем разряде, основанный на образовании радикалов, анализировался в работе [38]. Там же рассматривалось подобие электролиза и радиационно-химического процесса под действием пучка  $\alpha$ -частиц.

Установлено, что при подаче на металлический электрод отрицательного потенциала характер процесса остается таким же, как и при положительном потенциале, но выход был намного меньше. Это объясняется существенно меньшим падением потенциала над поверхностью воды в случае, когда вода является анодом (анодное падение потенциала намного меньше катодного).

Под действием тлеющего разряда возможна полимеризация. Радикальная модель электролиза применительно к процессу полимеризации акриламида рассмотрена в работе [39]. Детальный анализ работ, выполненных к 1970 году, дается в обзоре [40]. В дальнейшем проводились работы, связанные с уточнением механизма электролиза [41] и изучением возможности

практического применения процесса [42]. Характерная величина выхода химических превращений при электролизе в тлеющем разряде составляет 0,1 - 1,0 1/100 эВ [40].

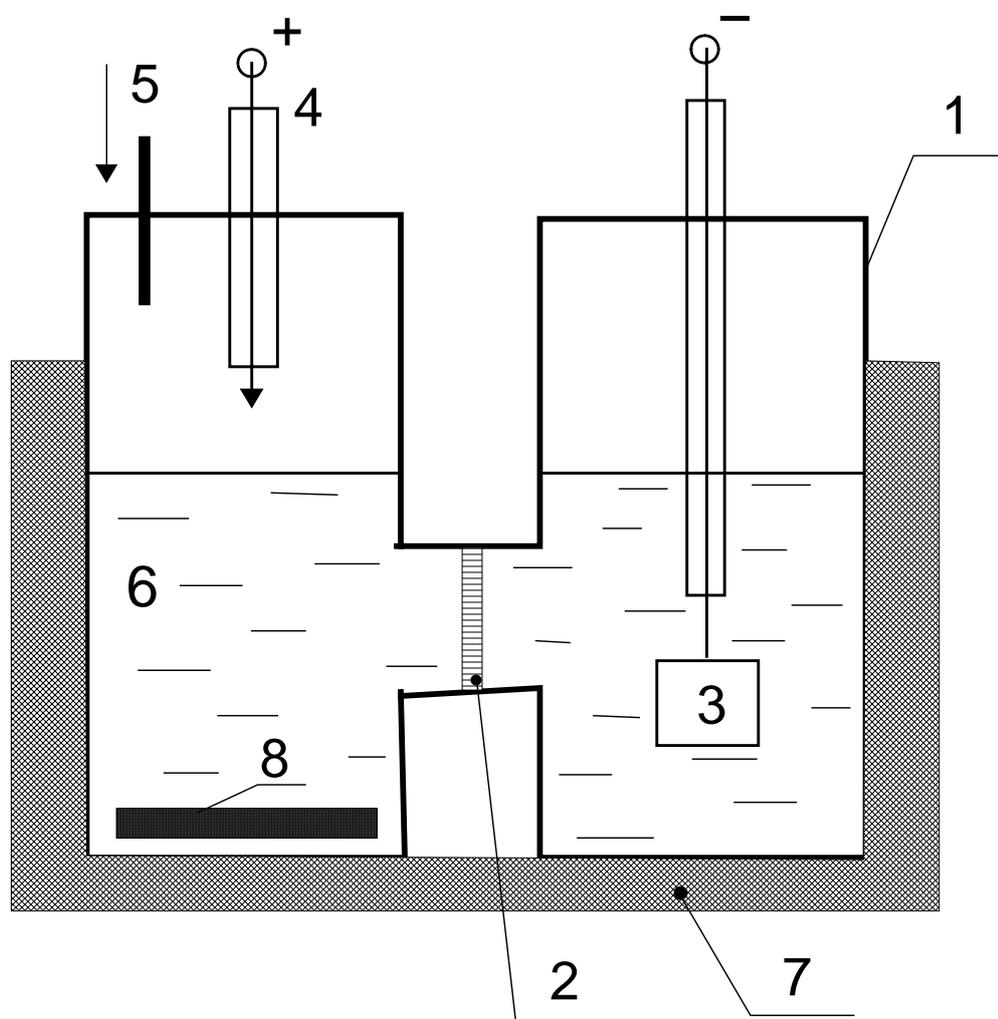


Рисунок 7. Эскиз ячейки для электролиза в тлеющем разряде (GDE).  
1 - реакционный сосуд, 2 - мембрана, 3 - катод, 4 - анод, 5 - подача газа, 6 - электролит, 7 - термостат, 8 - магнитная мешалка.

### 1.5.3. Контактный электролиз в тлеющем разряде (анодные микроразряды).

Разновидностью электролиза под действием электрического тока является контактный электролиз в тлеющем разряде (Contact Glow Discharge Electrolysis, CGDE) [40, 43]. В отечественной литературе этот процесс связывается в первую очередь с микроразрядами, наблюдаемыми на аноде [44]. Процесс отличается от рассмотренного выше электролиза в тлеющем разряде тем, что анод тоже погружен в жидкость. С ростом приложенного к электродам напряжения ток через раствор возрастает, однако при напряжении 40 - 50 В ток резко падает, потом снова медленно возрастает, достигая минимума при напряжении  $\sim 400$  В. С дальнейшим ростом напряжения ток увеличивается незначительно. На аноде появляются газовые пузырьки, в которых наблюдается свечение. Механизм процессов в анодных микроразрядах такой же, как при электролизе в тлеющем разряде, и связан с образованием свободных радикалов при разрушении молекулы воды  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet$  [45]. Выход образования перекиси водорода может составлять около  $1 \text{ } 1/100$  эВ [45], сообщалось о получении выхода радикалов  $\text{OH}^\bullet$  порядка  $3 \text{ } 1/100$  эВ [46], выходы разрушения углеводов достигают  $3 - 5 \text{ } 1/100$  эВ [47, 48].

### 1.5.4. Наносекундный сильноточный стримерный коронный электрический разряд.

Разряд возникает под действием импульса напряжения амплитудой не менее 25 кВ с длительностью переднего фронта  $\sim 50$  нсек. Схема осуществления разряда представлена на рисунке 8. Импульс высокого напряжения по кабелю подается на электрод, расположенный над поверхностью воды. Дно сосуда с водой электрически соединяется с оплеткой кабеля. Расстояние от электрода до поверхности воды достаточно велико. Например, при амплитуде высокого напряжения 75 кВ расстояние между электродом и поверхностью воды  $\sim 55$  мм. Под действием импульса высокого напряжения в газовой фазе в присутствии кислорода образуются те же активные частицы, что и в тлеющем разряде. Кроме того, дополнительно образуется озон. Выход озона и активных частиц зависит от полярности импульса высокого напряжения [49 - 51]. Выход озона больше для положительного импульса и достигает  $2,6 \text{ } 1/100$  эВ, выход радикалов  $\text{OH}^\bullet$  больше для отрицательного импульса и достигает  $1,4 \text{ } 1/100$  эВ [52]. Если в газовой фазе инертный газ, активные частицы не образуются.

Исследовался стримерный коронный разряд для случая, когда разрядный электрод был погружен в жидкость (разряд только в жидкости) [53, 54], а также в случае, когда оба электрода были металлическими и очистке подвергался воздух [55] (см. рисунок 9).

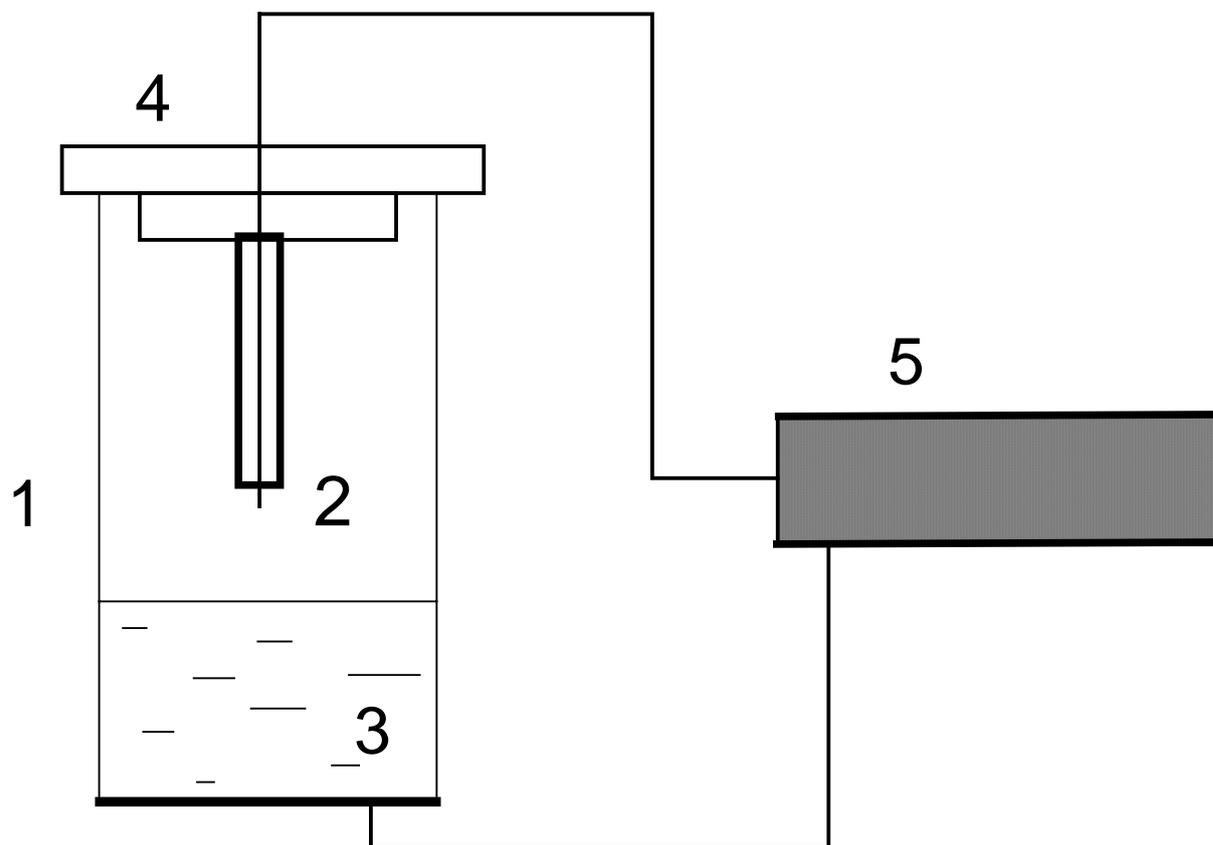


Рисунок 8. Схема осуществления сильноточного стримерного коронного электрического разряда при обработке жидкости, разряд в газовой фазе. 1 - реакционный сосуд, 2 - разрядный электрод, 3 - обрабатываемая жидкость, 4 - пробка, 5 - высоковольтный кабель.

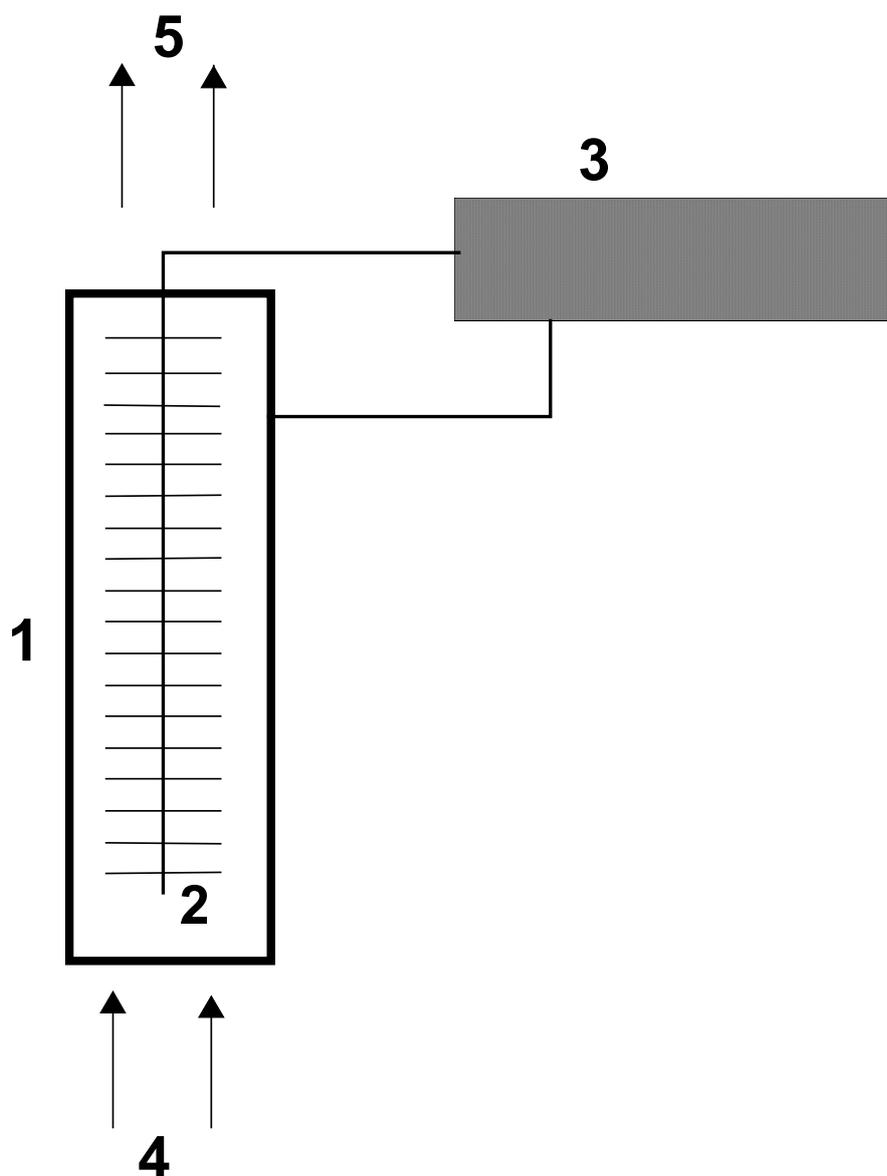


Рисунок 9. Схема осуществления сильноточного стримерного коронного электрического разряда при обработке жидкости или газа, разряд в самой обрабатываемой жидкости или в газе. 1 - реакционный сосуд, 2 - коронирующий электрод, 3 - высоковольтный кабель, 4, 5 - поток обрабатываемой жидкости или газа.

### 1.5.5. СВЧ-разряд.

При большой импульсной мощности СВЧ-излучения (порядка нескольких киловатт) в волноводе достигается напряженность поля  $E/N \sim 100 \text{ Td}$  ( $10^{-15} \text{ В.см}^2$ ), что достаточно для зажигания электрического разряда в газе. Этот тип разряда может быть использован для генерирования активных частиц на воздухе [56], а также в других газах [57]. Эскиз устройства для осуществления СВЧ-разряда представлен на рисунке 10. СВЧ-волна распространяется от источника колебаний 1 по волноводу через циркулятор 2 и детектирующую секцию 4, проходит реакционную секцию 6. Через реакционную секцию пропущена трубка, по которой продувается обрабатываемый газ. Для облегчения разряда стенки волновода сближаются (деформируются), либо в трубке с газом располагаются предметы с металлической поверхностью, например, проволочная сетка [58]. Неизрасходованная часть энергии СВЧ-волны поглощается в согласованной нагрузке 7. Разряд устойчивее горит при пониженном давлении  $(1,3 - 4) \cdot 10^3 \text{ Па}$ .

Выход озона при специально подобранных условиях может достигать величины предельно возможного выхода в озонаторах [59], т.е. до 30 1/100 эВ. В работе [60] исследовалось плазмохимическое образование водорода и перекиси водорода в сверхзвуковом потоке паров воды. Получен выход этих продуктов  $\sim 25 \text{ 1/100 эВ}$ , однако суммарный КПД процесса составлял  $\sim 1\%$ : 3% - эффективность поглощения СВЧ-энергии и  $\sim 30\%$  - КПД генератора СВЧ-колебаний. Таким образом, выход плазмохимических процессов под действием СВЧ-разряда высокий, однако мал коэффициент поглощения энергии СВЧ-излучения обрабатываемым газом.

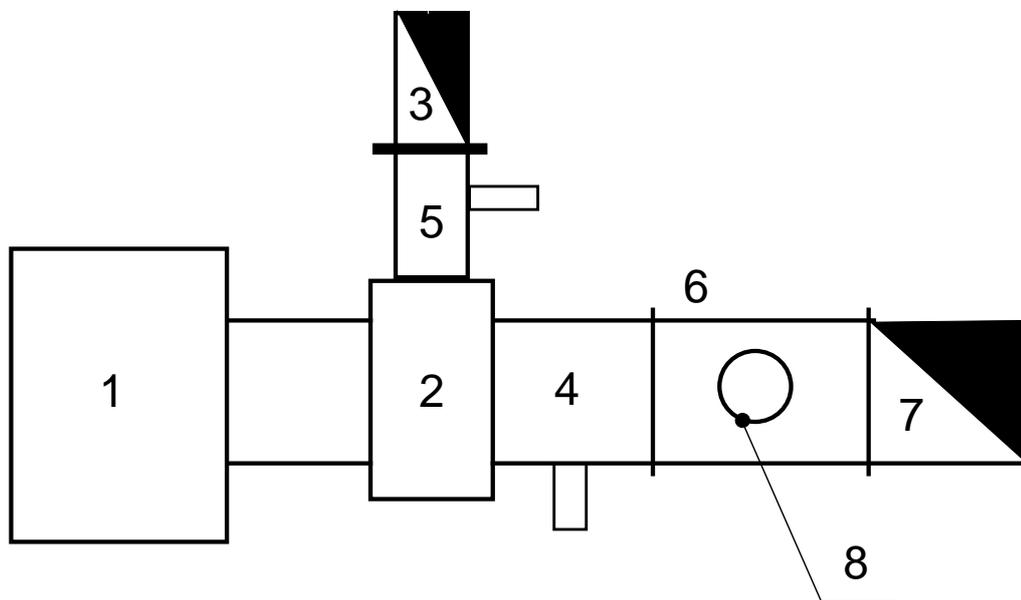


Рисунок 10. Устройство волноводного тракта для осуществления СВЧ-разряда. 1 - источник СВЧ-колебаний (магнетрон или клистрон); 2 - циркулятор; 3, 7 - согласованные нагрузки; 4, 5 - детекторные секции; 6 - реакторная секция; 8 - плазмохимический реактор.

## 2. Условия подобия электрического разряда и радиационно-химического процесса.

При электрическом разряде и в радиационно-химическом процессе все химически активные частицы образуются под действием вторичных электронов низкой энергии. Если энергетические спектры электронов в обоих случаях будут подобны, то химические эффекты будут также близки. Поэтому сравним функции распределения электронов по энергиям при малой плотности тока электрического разряда и деградационного спектра высокоэнергетичных электронов.

В случае, когда не образуется сплошной искровой канал и плотность тока мала (при коронном разряде), каждый электрон (или сгусток электронов) можно рассматривать как независимо движущийся в электрическом поле, получающий при этом энергию от поля и теряющий ее в столкновениях с молекулами газа. При движении электрона под действием внешнего электрического поля в упругих столкновениях с атомами и молекулами потеря энергии практически не происходит, поэтому электрон набирает энергию существенно большую, чем он может получить на длине свободного пробега. Сверху спектр электронов будет ограничен за счет открывания каналов неупругого рассеяния (ионизации и возбуждения молекул). Спектр электронов в электрическом разряде характеризуется функцией распределения по энергиям (ФРЭЭ). При больших значениях напряженности приведенного электрического поля ( $E/N \sim 10^{-15}$  В·см<sup>2</sup> и более) по крайней мере для части электронов может наблюдаться непрерывное ускорение электронов, движущихся в газе [60, 61].

При действии на газ источника ионизации в первичных актах взаимодействия происходит передача энергии от электронов молекулам газа, поэтому действие любого источника ионизации может быть сведено к действию высокоэнергетического пучка электронов - моноэнергетического или имеющего заданное распределение по энергиям. В процессах взаимодействия электронов с газом происходит потеря энергии первичными электронами и образование вторичных, т.е. процесс деградации энергии электронов. Распределение образующихся вторичных электронов по энергиям (деградационный спектр) является существенно немаксвелловским - для него характерно образование "хвоста", т.е. обогащение спектра высокоэнергетическими электронами.

При ионизации молекулы высокоэнергетичным электроном важными оказываются два обстоятельства: во-первых, образующийся вторичный электрон, как правило, обладает небольшой энергией - порядка энергии электронного возбуждения молекулы; во-вторых, энергия образующегося вторичного электрона практически не зависит от энергии первичного. Таким образом, высокоэнергетичные первичные электроны производят, главным образом, ионизацию и рождают вторичные электроны с невысокой энергией, которые в основном расходуют ее на возбуждение молекул и менее способны к ионизации. Независимость спектра энергии образующихся вторичных электронов от энергии первичных обуславливает универсальность деградационного спектра электронов в пороговой области энергий (до открытия каналов неупругого рассеяния). Вид энергетического спектра вторичных электронов определяет химические процессы в плазме.

Если деградационный спектр высокоэнергетичного электрона и ФРЭЭ в электрическом разряде будут подобны, то можно говорить о подобии химических процессов и одинаковом выходе химически активных частиц при электрическом разряде и движении электрона с начальной энергией, определяемой разностью потенциалов, которую будет проходить электрон в электрическом поле.

Сравним деградационный спектр электрона и ФРЭЭ. Вид деградационного спектра электронов с энергией  $\sim 10$  кэВ в азоте и кислороде рассматривался в работе [62]. Высокоэнергетический хвост спектра тянется до энергии, равной энергии первичного пучка, однако с ростом энергии вторичного электрона от 1 до 9 эВ плотность электронов на единичный энергетический интервал шириной  $\sim 0,1$  эВ уменьшается примерно в 1000 раз и продолжает падать с ростом энергии вторичного электрона. При малом токе первичного пучка влиянием высокоэнергетичного хвоста (больше 9 эВ) на химические эффекты можно пренебречь.

Данные по ФРЭЭ при электрическом разряде в чистом газе (азот, кислород) рассмотрены в работе [63]. Показано, что вид ФРЭЭ сильно зависит от приведенного электрического поля  $E/N$  и при значениях  $E/N \sim (5 - 10) \cdot 10^{-16}$  В·см<sup>2</sup> уменьшение спектральной плотности вторичных электронов на 3 порядка наблюдается для их энергии  $\sim 10$  эВ. Расчет ФРЭЭ для воздуха дает такую же картину [64]. В работе [65] был выполнен расчет эффективности генерации химически активных частиц в самостоятельном электрическом разряде в зависимости от  $E/N$ . Показано, что при значениях  $E/N \sim 10^{-15}$  В·см<sup>2</sup> выход активных частиц выходит на плато и не растет с дальнейшим увеличением  $E/N$ .

Таким образом, при большой напряженности электрического поля ( $E/N \sim (5 - 10) \cdot 10^{-16}$  В·см<sup>2</sup>) и малой плотности тока разряда, которой характеризуется коронный ( $I = 0,1$  мА) и слаботочный искровой ( $I = 0,5$  мА) разряд, можно говорить о подобии ФРЭЭ деградационному спектру электронов с начальной энергией, определяемой разностью потенциалов между электродами.

Если средняя плотность тока в канале разряда велика, так что отдельные носители заряда и сгустки зарядов экранируют поле в разрядном промежутке, то канал разряда ведет себя как нагретый проводник. При плотностях тока, характерных для дугового разряда, генерация химически активных частиц под действием электрического поля невозможна. Образование активных частиц становится возможным при нагреве плазмы до очень высокой температуры.

### 3. Сравнение выходов химически активных частиц при физических методах воздействия.

Ниже в таблице 2 приводятся сравнительные характеристики рассмотренных выше методов генерации химически активных частиц. Под толщиной обрабатываемой жидкости имеется в виду слой жидкости, в котором происходят химические реакции непосредственно под действием первичного фактора без применения дополнительного перемешивания. В тех случаях, когда без перемешивания заметный эффект не может быть достигнут, указывается, что применено перемешивание. Вспышечный коронный электрический разряд, свойства которого также приведены в таблице, детально будет рассмотрен ниже.

Таблица 2.

Метод	Первичные активные частицы	Выход активных частиц, 1/100 эВ	Толщина обрабатываемого слоя	КПД установок
Радиационно-химический	$e_{aq}^-$ , Н, Н <sub>2</sub> ОН, Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> , О	~ 3,5 ~ 3,5	10 - 20 мм	10 - 40 %
Озонирование	О <sub>3</sub>	~ 6 (10 кВт.ч/кг)	метры	30 - 40 %
Барьерный разряд над жидкостью	ОН, О <sub>3</sub>	0,1 - 1	до 1 мм	30 - 40 %
УФ + Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	ОН, Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	2 - 20	до 10 см	20 - 30 %
Сонохимические реакции	ОН	~ 0,02	метры	до 50%
Электрохимические реакции	Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	0,3 - 1	~ 10 см	80 - 90 %
Электролиз в тлеющем разряде	ОН, Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	0,1 - 1	до 10 см, с перемешиванием	~ 10 %
Анодные микроразряды (Контактный электролиз в тлеющем разряде)	ОН, Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	1 - 5	сантиметры, с перемешиванием	~ 50 %
СВЧ-разряд	О <sub>3</sub> , ОН, Н	~ 30	45 мм воздуха	~1 %
Вспышечный коронный разряд	ОН, О <sub>3</sub>	~ 2	20 мм	~ 90 %
Наносекундный стримерный коронный разряд	ОН, О <sub>3</sub> , Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	~ 3,5	не менее 10 см	~ 50 %

## II. Вспышечный коронный электрический разряд между твердым электродом и поверхностью жидкости.

### 4. Характеристика разряда и полярность напряжения.

Вспышечный коронный электрический разряд [66] имеет разный характер при положительном и отрицательном напряжении на острие. При положительном напряжении возникающие в результате ионизации электроны втекают в острие-анод, а вне узкой зоны, где разыгрываются процессы ионизации и появляются стримеры, накапливается пространственный заряд положительных ионов. Окружающий острие положительный слой создает поле, которое с внутренней стороны слоя направлено против внешнего, т.е. ослабляет поле острия, экранирует его. Это нарушает критерий самоподдержания разряда. Новые стримеры уже не образуются, ток падает. По мере вытягивания ионов к катоду сильное поле у острия восстанавливается. Появляются стримеры, новый всплеск ионизации, ток, и все начинается снова. Ток между пиками вспышечной короны падает не до нуля, он обладает и постоянной составляющей.

При отрицательном напряжении вспышечная корона существует в некотором интервале напряжений и токов, начиная от точки зажигания. Ток имеет импульсный характер. Частота импульсов порядка  $10^5$  Гц, длительность  $\sim 10^{-7}$  с, пиковый ток достигает 10 мА. Импульсы имеют очень регулярный характер, их называют импульсами Тричела. При повышении напряжения импульсы исчезают, возникает стационарная корона, которая существует до искрового пробоя промежутка. Согласно оценкам [67], напряженность поля при появлении импульсов Тричела достигает 300 кВ/см.

Возникновение импульсов Тричела связано с накоплением пространственного заряда отрицательных ионов вблизи острия. В электроотрицательных газах, по мере нарастания тока разряда, близи острия накапливаются отрицательные ионы, которые экранируют поле острия. Это нарушает условие самоподдержания разряда, новые стримеры уже не образуются, ток падает. По мере вытягивания ионов от катода к аноду сильное поле у острия восстанавливается, и создаются условия для возникновения нового импульса. В электроположительных газах (азот, аргон) импульсы Тричела не обнаруживаются. Дополнительным условием формирования и поддержания импульсного характера разряда является наличие RC - цепочки, образованной балластным сопротивлением, включенным в цепь электрода, и собственной емкостью электрода относительно земли. При возникновении тока емкость электрода начинает разряжаться, напряжение на ней падает, и условие поддержания разряда нарушается. Если за время, равное времени рассасывания заряда, напряжение на острие не успеет вырасти из-за заряда емкости через балластное сопротивление, ток сильно уменьшится, напряжение начнет расти и разряд снова повторится. Для формирования вспышечной короны при величине балластного сопротивления  $\sim 10^7$  Ом емкость электрода относительно земли должна составлять  $\sim 10$  пф.

**Вероятность генерации химически активных частиц, обладающих высокой реакционной способностью, повышается с ростом напряженности электрического поля в разрядном промежутке [65], поэтому в данной работе выбран вспышечный разряд при отрицательном напряжении на электроде.**

## 5. Вольт-амперная характеристика разряда.

Вольт-амперная характеристика разрядного промежутка электрод-жидкость величиной 5 мм представлена на рис. 11. Характеристика определена на воздухе путем измерения тока разряда одного электрода при значениях напряжения от 0 до 15 кВ и величинах балластного сопротивления от 0,5 до 20 Мом. Видно, что характеристика имеет три области: I – область коронного разряда, характеризующаяся максимальной напряженностью электрического поля в промежутке и дифференциальным сопротивлением  $R_d = dV/dI > 0$ , ток разряда до 0,12 мА; II – область искрового разряда, напряженность электрического поля в промежутке меньше, чем при коронном разряде и  $R_d < 0$ , ток разряда 0,12 – 1,5 мА; III – область дугового разряда, напряжение на промежутке около 400 В и практически не зависит от тока,  $R_d \sim 0$ , ток больше 1,5 мА. Такая система имеет гистерезис. После достижения режима дугового разряда при последующем уменьшении напряжения ток будет стремиться к нулю (в исходное состояние) по линии, почти параллельной оси абсцисс и нанесенной на графике пунктирной линией.

На том же графике нанесены вольт-амперные характеристики для балластных сопротивлений  $R = 11$  и  $5,5$  Мом. Ток, протекающий в системе балластное сопротивление – разрядный промежуток, будет определяться точкой пересечения вольт-амперных характеристик искрового промежутка и балластного сопротивления. Из рисунка видно, что для получения устойчивого режима коронного разряда величина балластного сопротивления должна быть не менее 11 Мом. При меньших значениях сопротивления, как например для  $R = 5,5$  Мом (см. рис. 11), возможны различные режимы разряда и разряд всегда будет неустойчивым. Однако даже при величине балластного сопротивления не менее 11 Мом возможны два режима разряда: коронный, точка А и дуговой, точка В. Режим дугового разряда может установиться после случайного пробоя промежутка, в результате к промежутку оказывается приложено напряжение  $\sim 400$  В, напряженность поля в промежутке мала и генерация активных частиц будет малоэффективна.

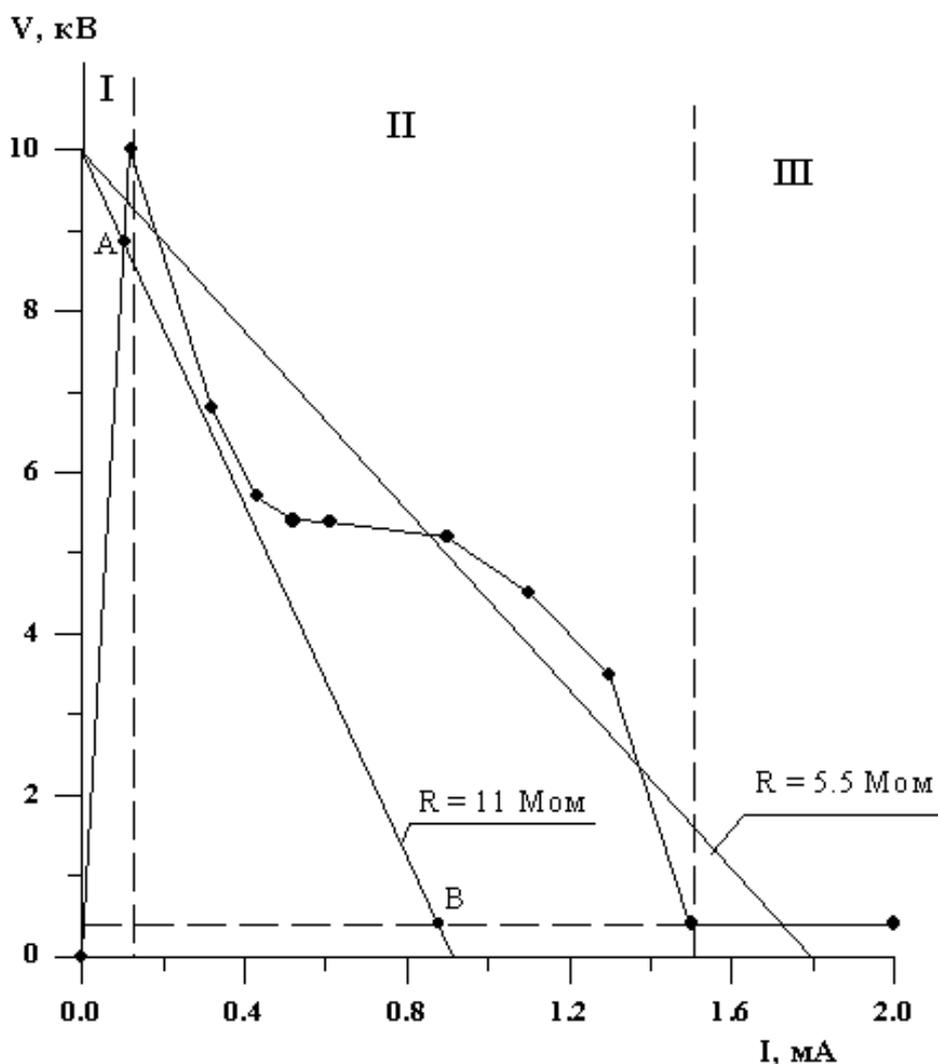


Рис. 11. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) разрядного промежутка электрод-жидкость шириной 5 мм в среде воздуха при атмосферном давлении (светлые ромбики, соединенные тонкой линией). Пояснения см. текст. Видно, что при величине балластного сопротивления 11 Мом после включения напряжения устанавливается коронный разряд ( $V \sim 9$  кВ,  $I \sim 0,1$  мА, однако от случайного пробоя может установиться режим дугового разряда,  $V \sim 400$  В,  $I \sim 0,9$  мА). При величине балластного сопротивления 5,5 Мом разряд неустойчив всегда, ток будет колебаться от 0,1 до 1,7 мА, потому что вольт-амперная характеристика балластного сопротивления пересекает ВАХ разрядного промежутка в нескольких точках.

## 6. Условия осуществления химических реакций.

### 6.1. Максимальная концентрация активных частиц.

Активные частицы могут расходоваться двумя способами: гибнуть во взаимодействиях между собой, либо участвовать в реакциях с растворенными в воде веществами. Рассмотрим условие, при котором частицы не будут бесполезно пропадать. Пусть в объеме газа генерируются активные радикалы  $R^\bullet$ , а в жидкости имеется вещество М, взаимодействие которого с радикалами  $R^\bullet$  нас интересует. Тогда скорость взаимодействия вещества М с радикалами будет определяться соотношением:  $w_1 = Ak_1[M][R^\bullet]$ , где  $k_1$  - константа скорости реакции; А – кинетический фактор, характеризующий поглощение активных частиц и перемешивание жидкости, [М] – концентрация вещества в жидкости;  $[R^\bullet]$  - концентрация радикалов в газовой фазе.

Радикалы  $R^\bullet$ , образующиеся в газовой фазе, могут также расходоваться при взаимодействиях между собой, образуя неактивные продукты, со скоростью:  $w_2 = k_2[R^\bullet]^2$ . Чтобы не допустить значительной потери активных частиц, необходимо выполнить условие  $w_2 \ll w_1$ , или:

$$[R^\bullet] \ll A[M] \frac{k_1}{k_2} \quad (A1)$$

Т.е. для того, чтобы активные радикалы расходовались в основном на взаимодействие с примесью, содержащейся в воде, их концентрация должна зависеть от концентрации примеси и быть достаточно малой. Согласно оценкам [8]<sub>3</sub>, концентрация радикалов должна быть существенно меньше  $10^{16}$  частиц в 1 см<sup>3</sup>. Такая плотность частиц характерна для слабоионизованной плазмы коронного или слаботочного искрового разряда (ток ~ 1 мА), либо, возникающей под действием пучка электронов с плотностью тока ~ 0,1 мА/см<sup>2</sup>. Конкретные условия разряда должны определяться конкретной реакцией, т.е. концентрацией примеси в воде, толщиной обрабатываемого слоя, константой скорости реакции. Здесь важно подчеркнуть, что при сильном увеличении тока разряда будет генерироваться слишком много активных частиц и эффективность реакции будет падать, а энергозатраты на ее осуществление - увеличиваться.

### 6.2. Размер и форма газовой полости.

Рассмотрим требования к объему газовой фазы и форме полости с газом. Пусть в объеме газа при электрическом разряде образуется в единицу времени  $R_0^\bullet$  радикалов. Их концентрация будет  $R_0^\bullet/V_\Gamma$ , где  $V_\Gamma$  - объем газа. Гибель радикалов будет происходить со скоростью  $k_2(R_0^\bullet/V_\Gamma)^2$ , а расходование на реакции в жидкости со скоростью  $Ak_1[B](R_0^\bullet/V_\Gamma)$ .

Условие (A1) примет вид: 
$$R_0^\bullet \ll A[B] \frac{k_1}{k_2} V_\Gamma \quad (A2)$$

Отсюда следует, что при определенной скорости образования активных радикалов всегда можно выбрать такой маленький объем газовой фазы, когда условие (A2) не может быть выполнено, и образующиеся радикалы будут погибать преимущественно при взаимодействиях между собой, т.е. объем газовой полости должен быть не слишком малым, и в конкретных случаях может возникать необходимость его увеличения.

Если частицы будут гибнуть на стенках (это относится в первую очередь к частицам в возбужденных состояниях), доля погибших частиц для случая газового объема в форме цилиндра с радиусом  $r$  и высотой  $h$  будет:

$$\frac{1}{2\left(1 + \frac{h}{r}\right)}$$

Отсюда видно, что объем газовой полости при необходимости следует увеличивать за счет радиуса, оставляя минимальной ее высоту. Газовая полость должна иметь большую площадь основания при минимальной высоте.

Исследовалась зависимость скорости реакции окисления примесей, растворенных в воде, под действием активных частиц, генерируемых в электрическом разряде, от объема газовой полости при постоянном объеме жидкости [68]. Эту зависимость изучали в стеклянном сосуде с основанием  $50 \text{ см}^2$  и высотой  $20 \text{ см}$ . Через отверстие в дне цилиндра вводился электрод из платиновой проволоки диаметром  $0,2 \text{ мм}$ , имеющий контакт с жидкостью (контактный электрод). В цилиндр вставлялась фторопластовая пробка, выполненная в виде поршня, и имеющая отверстия для ввода алюминиевого разрядного электрода и двух стеклянных трубок, через которые подавался воздух. Высота пробки над уровнем жидкости определяла объем газовой фазы. Расстояние между разрядным электродом и поверхностью жидкости составляло  $6 \text{ мм}$  независимо от положения пробки. В сосуд заливали  $40 \text{ мл}$  раствора оранжевого анилинового красителя (Оранже-1,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ ) концентрацией  $4,5 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$ . Содержание красителя определяли спектрофотометрически в видимой области спектра. Ток разряда составлял  $0,1 \text{ мА}$ .

Зависимость времени обесцвечивания красителя Оранже-1 от объема газовой фазы представлена на рис. 12. Зависимость состоит из двух участков: уменьшение (участок АВ) и увеличение (участок ВС) времени обесцвечивания. Минимальное время обесцвечивания  $\sim 10,5 \text{ минут}$  (точка В) получено при объеме газа  $600 \text{ см}^3$ . Наблюдаемую зависимость можно объяснить гибелью активных частиц во взаимодействиях между собой. Если в исходном состоянии концентрация частиц велика, так что заметная их часть гибнет во взаимодействиях между собой, то с увеличением объема газовой фазы концентрация частиц уменьшается и вероятность их гибели уменьшается. Поэтому большая доля генерируемых частиц расходуется на окисление, и время окисления будет уменьшаться. Когда практически все частицы будут расходоваться на окисление, (точка В) дальнейшее увеличение объема приведет к уменьшению концентрации активных частиц и к уменьшению скорости реакции. Поэтому время окисления снова начнет увеличиваться.

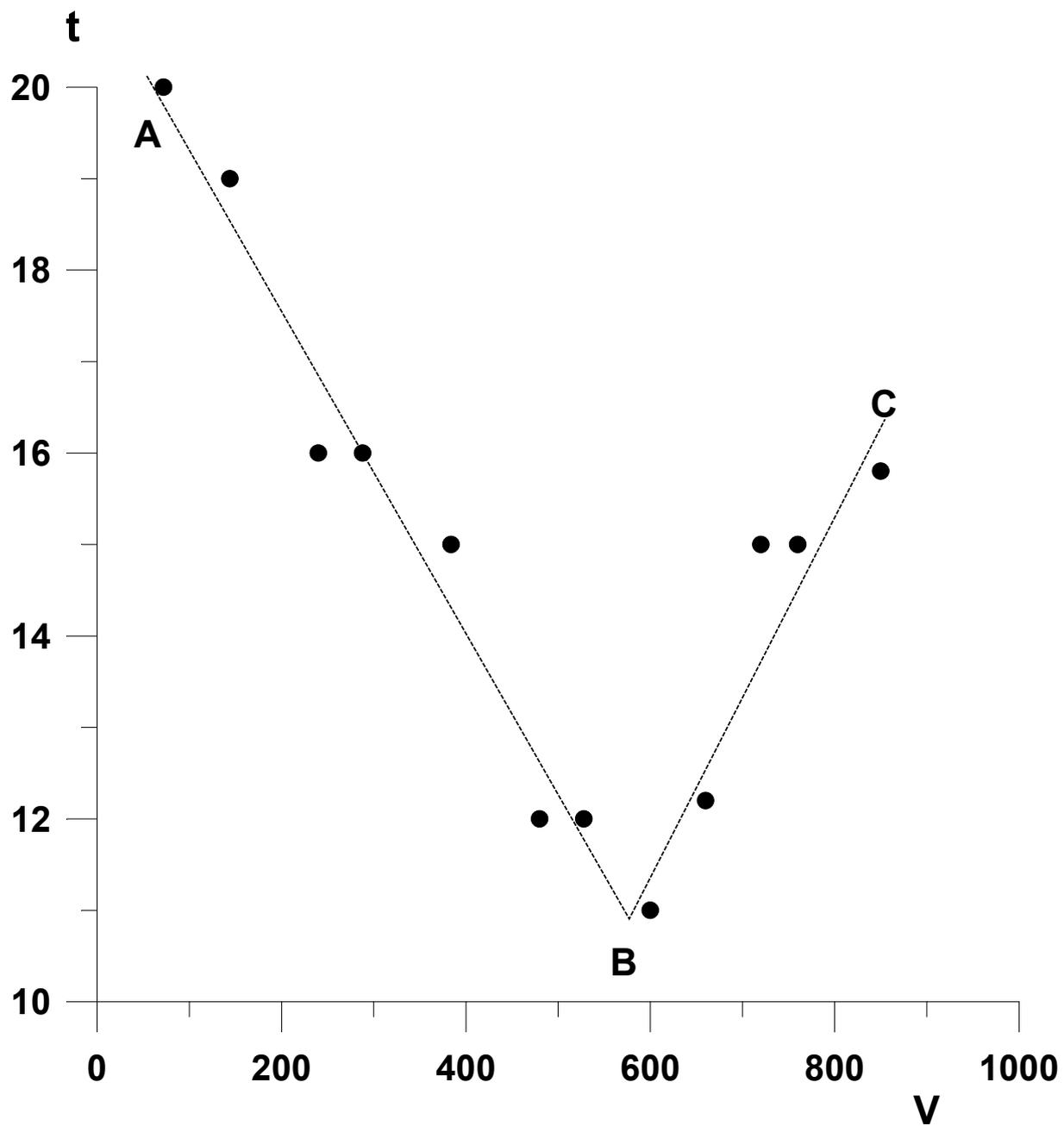


Рисунок 12. Зависимость времени обесцвечивания раствора красителя Оранж-1 ( $t$ , мин) от объема газовой фазы ( $V$ , см<sup>3</sup>).

### 6.3. Расстояние между электродами и электрод-жидкость.

Для нахождения оптимального расстояния электроды-жидкость был проведен дополнительный эксперимент [68] с блоком из 7 электродов. Расстояние между электродами составляло 50 мм. Напряжение отрицательной полярности величиной 8 – 18 кВ подавалось на каждый электрод через развязывающее сопротивление 11 Мом. Реакция осуществлялась в среде воздуха в стеклянном сосуде объемом 2,5 л. Расстояние электроды-жидкость регулировалось изменением объема жидкости, заливаемой в сосуд. Минимальное расстояние 5,1 мм соответствовало объему жидкости 230 мл, максимальное 17,1 мм – объему 80 мл. Величина минимального расстояния 5,1 мм определялась устойчивостью разряда, при меньшем расстоянии на одном из электродов с заметной вероятностью появлялся одиночный искровой пробой, что влияло на выход активных частиц. Измерялся выход молекулярного иода в 0,01 М (1,67 г/л) водном растворе KI. Использовалась дистиллированная вода и ЧДА KI. Время обработки раствора во всех экспериментах было одинаковым и составляло 15 мин. Это время определялось временем установления стационарной концентрации озона и других активных частиц (см. ниже раздел 10.2.).

Выход окисления ионов иода в зависимости от расстояния до электродов измерялся для токов системы электродов 0,2; 0,5 и 0,7 мА. При этом следили, чтобы разряд всегда оставался коронным и не переходил в искровой. Зависимость выхода окисления иода от тока системы электродов измерялась для расстояний до поверхности жидкости 7,5 и 13,1 мм. Для повышения точности измерений каждая серия многократно повторялась и результаты усреднялись. Итоговая среднеквадратичная ошибка не превышала 2,5%. Количество образовавшегося в процессе реакции молекулярного иода выражалось в единицах фарадеевского выхода:  $Y_1$  моль/(моль электронов), а также количеством актов реакции на 100 эВ выделившейся в разрядном промежутке энергии –  $Y_2$ .

Зависимость выходов  $Y_1$  и  $Y_2$  от расстояния электрод-жидкость для тока 0,5 мА представлена на рис. 13. Видно, что с увеличением расстояния примерно одинаково уменьшаются как полный выход реакции  $Y_1$  (рис. 13а), так и выход, нормированный на 100 эВ  $Y_2$  (рис. 13б).

Таким образом, увеличение расстояния приводит к сильному уменьшению выхода реакции. Поэтому блок электродов следует располагать на минимальном расстоянии от поверхности жидкости, так чтобы обеспечить устойчивый режим коронного разряда, не переходящего в тлеющий или искровой. На основании результатов эксперимента, устойчивый режим разряда удается получить при расстоянии электроды-жидкость ~ 6 мм.

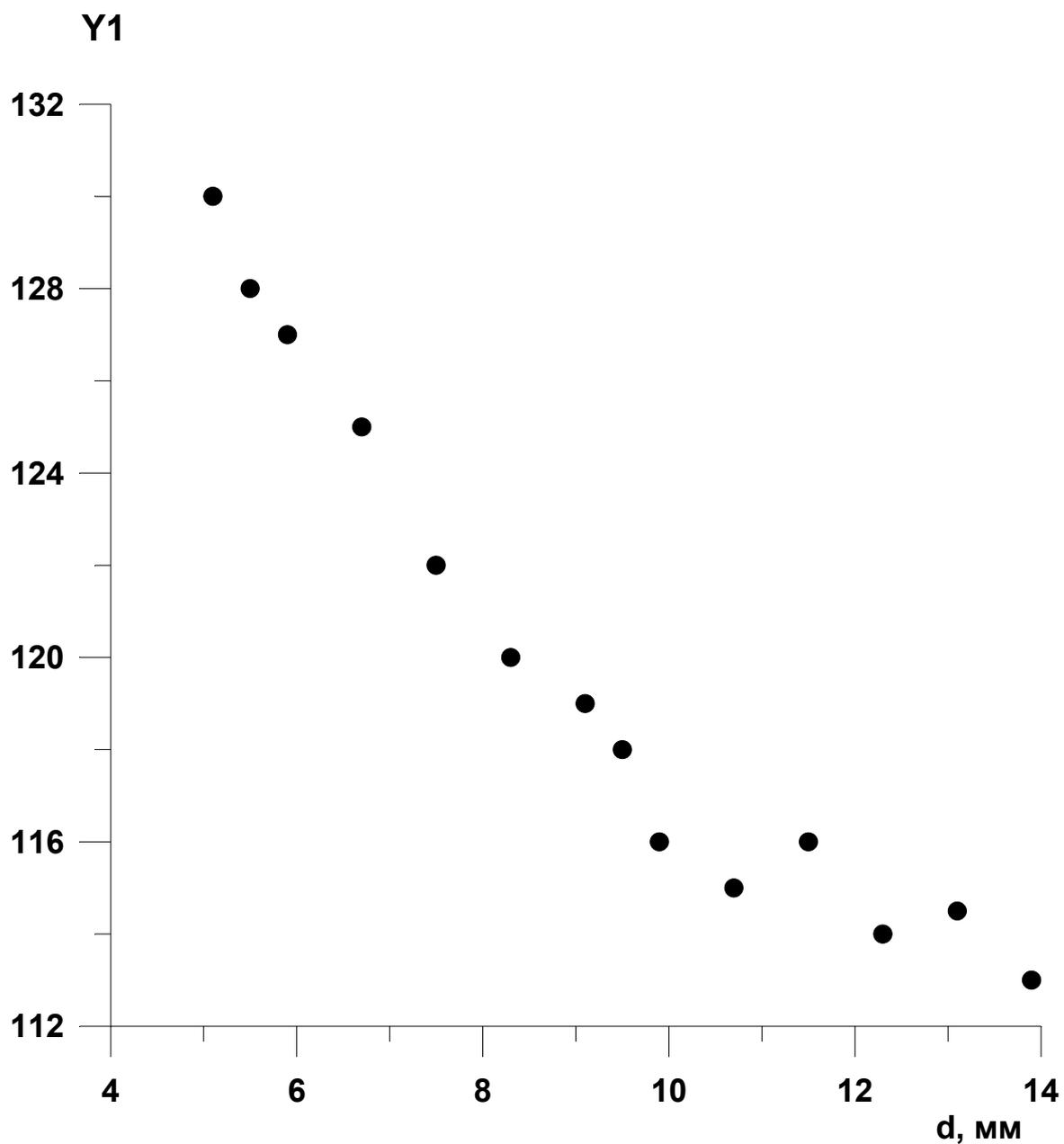


Рисунок 13а. Зависимость выхода  $Y_1$  окисления  $I^-$  в 0,01 моль/л растворе  $KI$  от расстояния электроды-жидкость при токе коронного разряда 0,5 мА. Выход выражен в единицах (моль продукта)/(моль электронов).

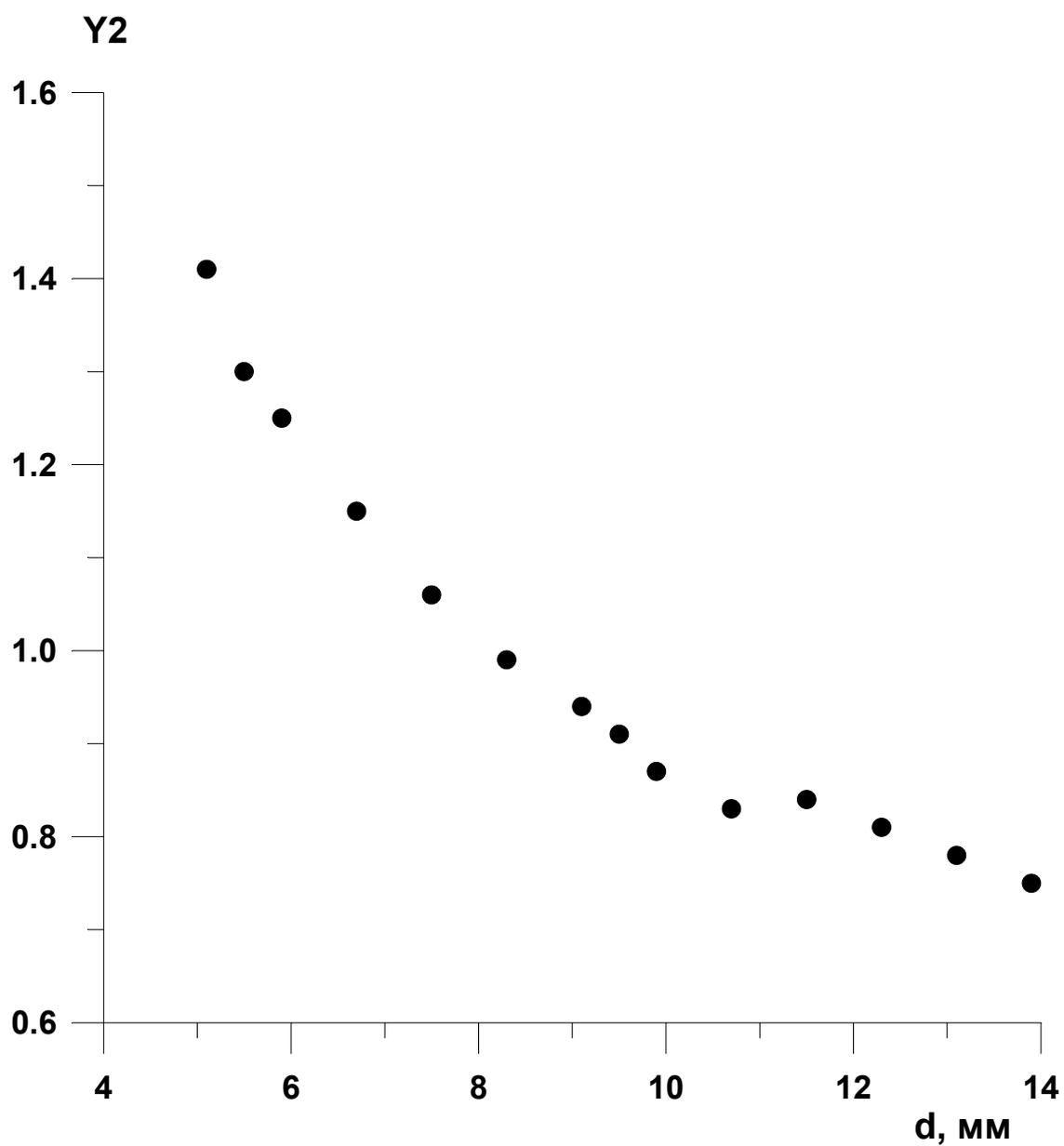


Рисунок 13б. Те же зависимости, что и на рис. 13а, но выход Y2 выражен в единицах  $1/(100 \text{ эВ})$ .

Зависимость выхода от тока разряда при фиксированном расстоянии электроды-жидкость представлена на рис. 14. Видно, что выход  $Y_1$  (рис. 14а) увеличивается с ростом тока. В то же время выход  $Y_2$  (рис. 14б) уменьшается с ростом тока. Увеличение тока разряда обеспечивается увеличением напряжения и напряженности электрического поля в разрядном промежутке. С ростом напряженности электрического поля выход всех активных частиц растет, однако напряжение также растет, при этом энергозатраты растут быстрее, чем выход. Поэтому с ростом тока затраты энергии на единичный акт реакции увеличиваются и выход  $Y_2$  уменьшается.

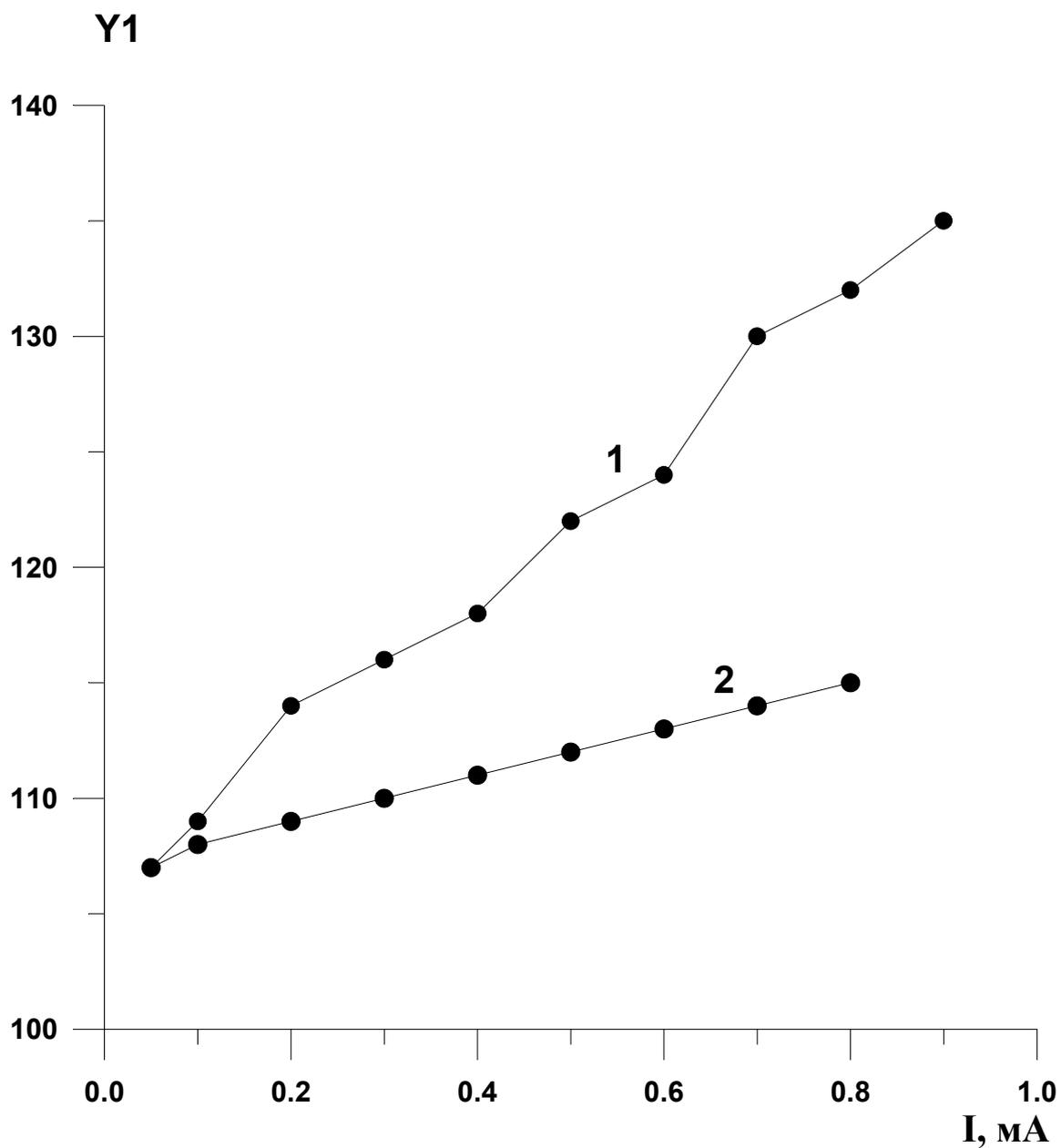


Рисунок 14а. Зависимость выхода активных частиц Y1 в единицах (моль)/(моль электронов) от суммарного тока системы из 7 электродов для расстояния электрод-жидкость: 1 - 7,5 мм; 2 - 13,1 мм.

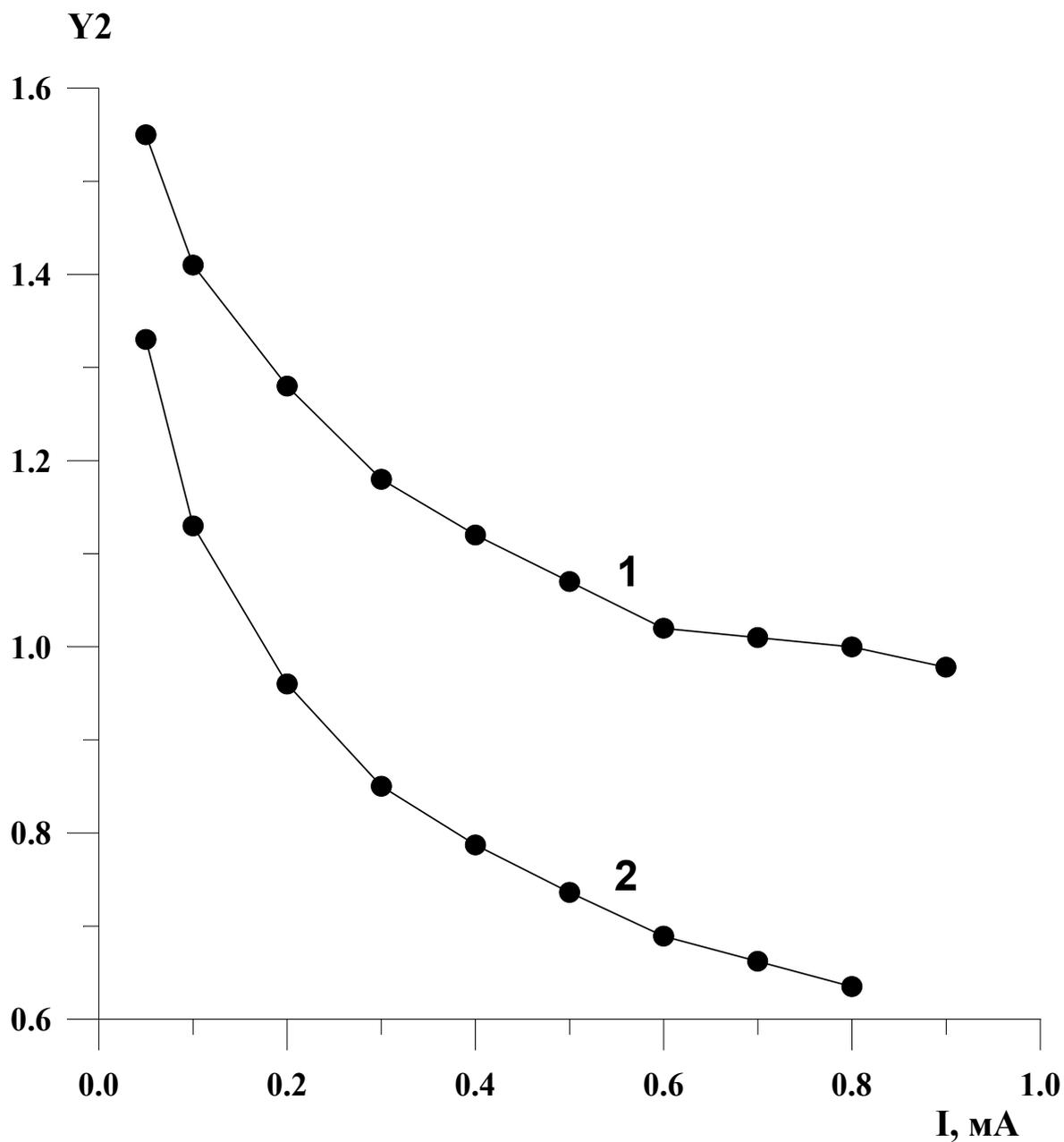


Рисунок 146. Зависимость выхода активных частиц  $Y_2$  в единицах  $1/100$  ЭВ от суммарного тока системы из 7 электродов для расстояния электрод-жидкость: 1 - 7,5 мм; 2 - 13,1 мм.

По условиям, сформулированным выше, необходимо обеспечить устойчивый режим вспышечного коронного электрического разряда. При этом на электроде должна быть максимально высокая напряженность электрического поля. Разряд на каждом электроде должен происходить независимо. В процессе разряда напротив каждого электрода на поверхности жидкости образуется воронка, обусловленная "электрическим ветром", диаметром 10 – 15 мм и глубиной ~ 5 мм. Если расстояние между электродами будет порядка 20 мм или меньше, воронки могут перекрываться, соседние электроды будут влиять друг на друга, приводя к изменению электрического поля и появлению искровых разрядов. Поэтому для получения устойчивого разряда расстояние между электродами должно быть не менее 25 мм.

Зависимость скорости окисления растворенных в воде веществ от плотности электродов в реакторе исследована в отдельном эксперименте. Для этого измерялась зависимость выхода окисления от числа электродов в реакционном сосуде с площадью основания 150 см<sup>2</sup>, объемом 2,5 дм<sup>3</sup>, объем обрабатываемой жидкости составлял 100 см<sup>3</sup>. В газовой фазе - чистый кислород.

Ток разряда с одного электрода составлял 70 мкА, в зависимости от числа электродов полный ток реактора определялся как  $I = 70N$  (мкА), где N - число электродов. Выход окисления на 100 эВ затраченной энергии определялся для двух растворов: 0,1 М KI и 0,1 М щавелевой кислоты. Результаты представлены на рис 15, где для удобства сравнения выход окисления щавелевой кислоты умножен на 10. Из рисунка 15 видно, что в случае раствора KI все активные частицы мгновенно поглощаются, не успевая погибнуть во взаимодействиях между собой, так как константа скорости реакции Г с озоном и радикалами OH<sup>•</sup> велика, более 10<sup>9</sup> л/(моль с). Поэтому выход реакции, нормированный на 100 эВ затраченной энергии, не зависит от числа электродов или количества активных частиц, генерируемых в данном объеме за единицу времени.

Щавелевая кислота окисляется в основном радикалами OH<sup>•</sup>, константа скорости реакции ее окисления озоном мала, ~ 0,01 л/(моль с). При количестве электродов  $N \leq 7$  выход окисления  $Y = 0,22$  л/(100 эВ). С увеличением числа электродов больше 7 выход падает (см. рис. 15). Это означает, что при числе электродов  $N \leq 7$  активные частицы расходуются в основном на окисление щавелевой кислоты. По мере увеличения числа электродов в том же объеме становится заметной гибель радикалов при взаимодействии между собой из-за роста их концентрации, и при большем числе электродов доля погибших радикалов возрастает. Поэтому выход окисления щавелевой кислоты падает.

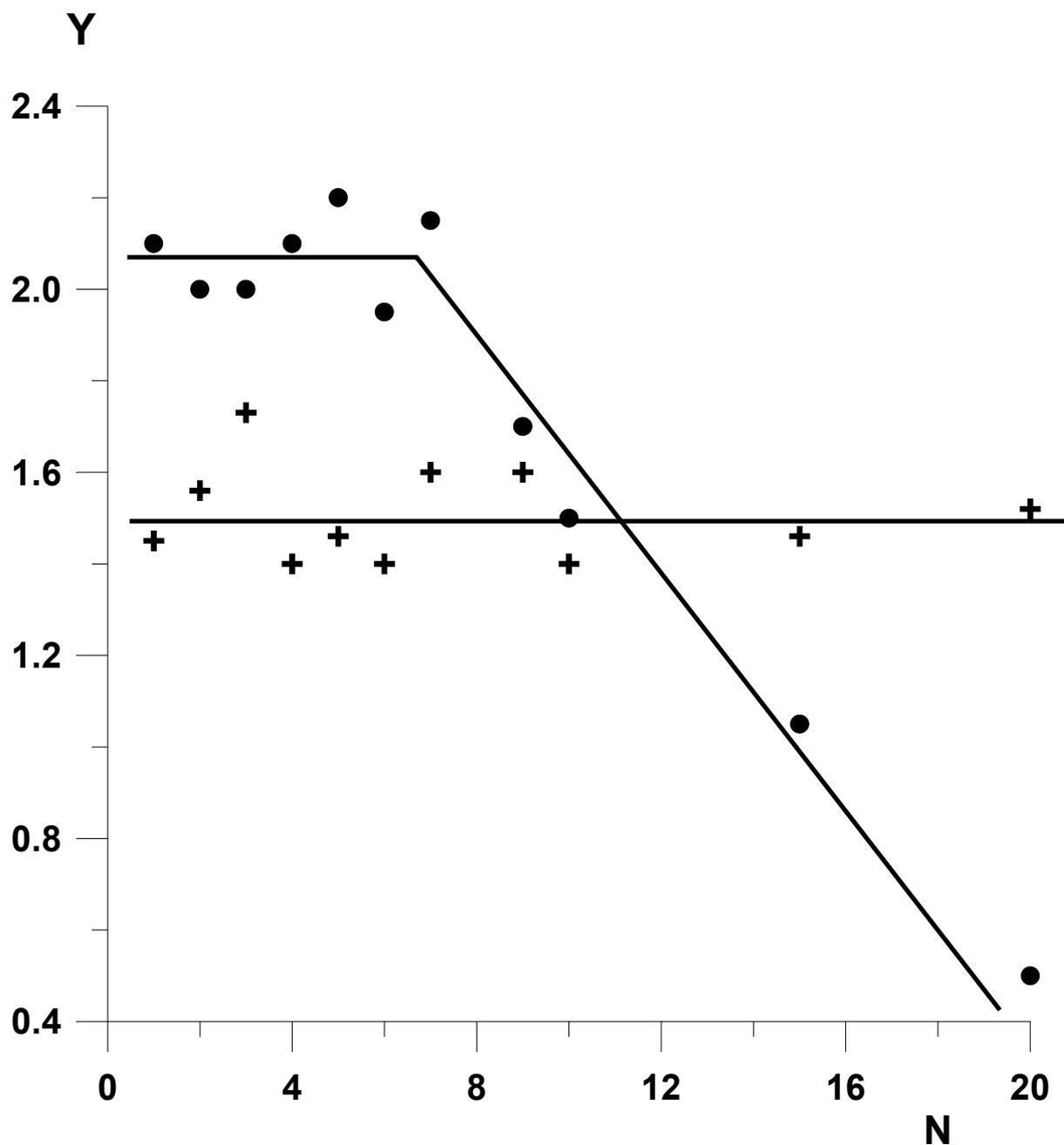


Рисунок 15. Зависимость выхода окисления растворенного в воде вещества ( $Y$ ,  $1/100$  эВ) от числа электродов  $N$  в реакторе объемом  $2,5 \text{ дм}^3$  с площадью основания  $150 \text{ см}^2$ . Ток разряда с каждого электрода  $70 \text{ мкА}$ . Крестики -  $0,1 \text{ М}$  раствор  $\text{KI}$ , точки ( $Y \times 10$ ) -  $0,1 \text{ М}$  щавелевая кислота.

Исследовалась зависимость времени окисления определенного объема жидкости от величины поверхности, контактирующей с областью электрического разряда. Эксперимент выполнен с одним электродом, ток разряда 0,1 мА, объем жидкости 40 см<sup>3</sup>, объем газовой полости 200 см<sup>3</sup>, максимальная поверхность 48 см<sup>2</sup>. Разряд осуществлялся на воздухе.

Наблюдалось время обесцвечивания красителя Оранжевый-1 (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S). Результаты эксперимента представлены на рис. 16. Там же нанесены результаты расчета, выполненного путем решения системы уравнений вида (А3) (см. раздел 10). Минимальная открытая поверхность жидкости соответствовала области непосредственно под разрядным электродом. По мере открывания поверхности контакта с газовой полостью время обесцвечивания раствора уменьшается. Это означает, что активные частицы распределены по всему объему газа далеко за пределами области электрического разряда. Расчет качественно описывает экспериментальные данные. Наблюдающиеся расхождения при частично открытой поверхности связаны с разными условиями перемешивания жидкости, осуществляющимися на опыте и заложенными в расчет. При расчете предполагалось полное перемешивание жидкости, в то время как фактически края обрабатываемого объема, закрытые сверху пленкой, перемешивались намного хуже.

Проведенные эксперименты позволяют сделать выводы о характере процессов под действием вспышечного коронного электрического разряда.

1. Существует оптимальный объем газовой фазы, при котором выход реакции максимален.

2. Выход реакции увеличивается с уменьшением расстояния электрод – поверхность жидкости. Однако при малых расстояниях разряд становится неустойчивым и легко переходит из коронного в искровой. В режиме искрового разряда выход реакции падает [69, 70].

3. Выход реакции, нормированный на 100 эВ затраченной энергии, увеличивается при уменьшении тока разряда с одного электрода.

4. В случае, когда в реакции окисления значительную роль играет озон и константы скорости реакций велики,  $\sim 10^9 - 10^{10}$  л/(моль с), почти все активные частицы мгновенно поглощаются на месте образования. Если озон играет малую роль и константа скорости реакции с радикалами  $\sim 10^7$  л/(моль с) либо менее, существует максимально допустимая плотность электродов на единицу поверхности жидкости. Если плотность электродов больше, выход реакции падает.

Таким образом, конструкция реактора, работающего на вспышечном коронном электрическом разряде, существенно влияет на выход процесса окисления примесей в воде. Следует подчеркнуть, что ни одна из описанных здесь особенностей не наблюдалась ранее в широко известном процессе, который получил название электролиз в тлеющем разряде [40].

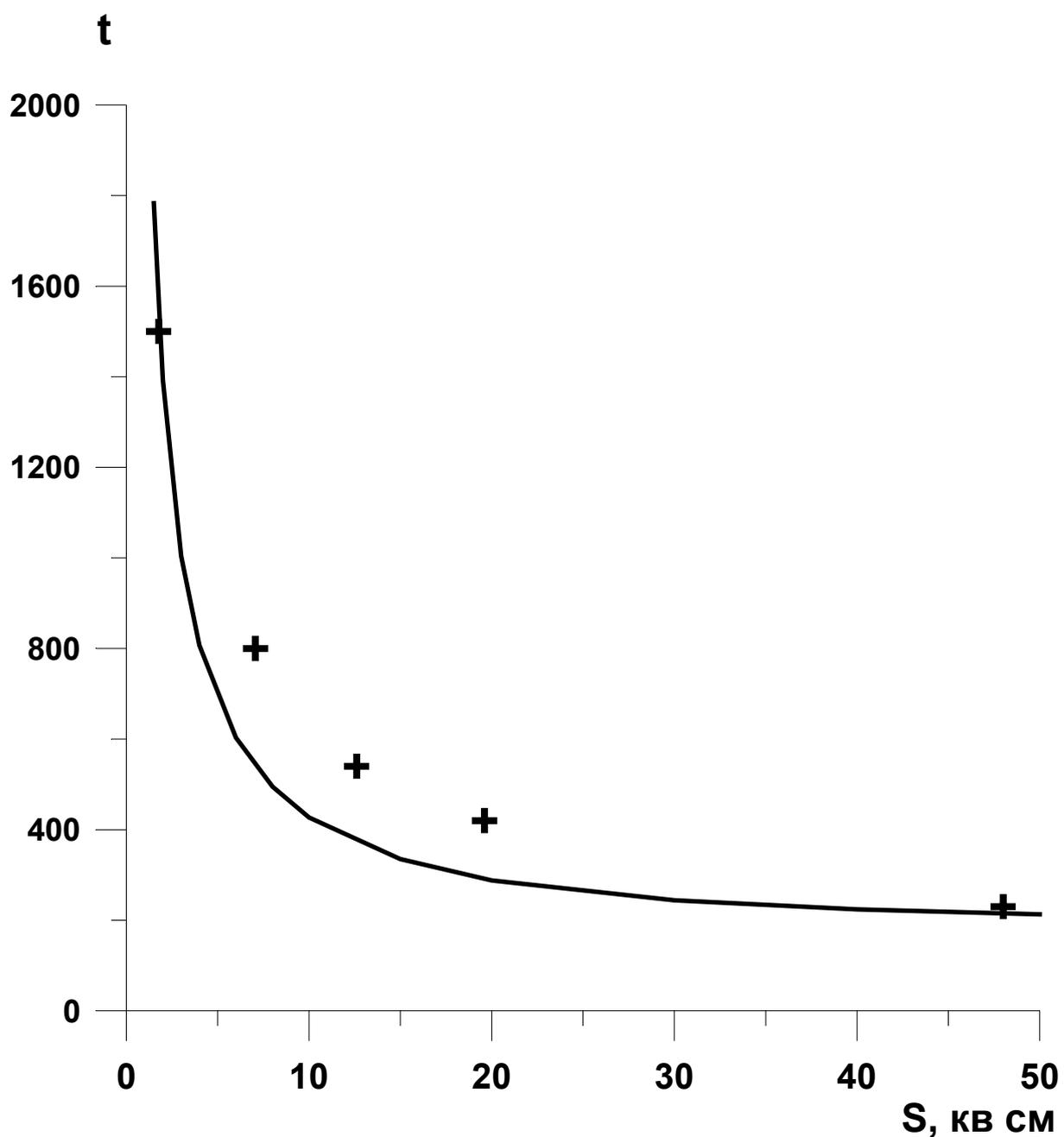


Рисунок 16. Зависимость времени обесцвечивания анилинового красителя ( $t$ , с) от размера открытой поверхности ( $S$ ,  $\text{см}^2$ ), объем жидкости 40 мл, объем газовой полости  $200 \text{ см}^3$ , максимальная поверхность  $48 \text{ см}^2$ . Содержание красителя Оранже-1 в воде  $4 \times 10^{-6}$  моль. Крестики - эксперимент, сплошная линия - расчет.

#### 6.4. Механизм перемешивания жидкости.

Первичное взаимодействие активных частиц, генерируемых в газовой фазе, с веществами, растворенными в воде, может происходить только на поверхности жидкости. Для распространения реакции на весь объем необходимо обеспечить перемешивание жидкости. За счет только диффузии перемешивание жидкости будет происходить медленно. Для ускорения перемешивания жидкости использовано электрическое поле. Для этого на дне сосуда находится второй электрод. Электрическое поле, создаваемое за счет протекания постоянного тока разряда силой 0,1 мА может создать в жидкости напряженность поля не более 1 в/см. При такой напряженности поля скорость движения ионов составляет  $\sim 0,3$  мм/мин [71], т.е. однократное перемешивание слоя раствора толщиной  $\sim 10$  мм произойдет за время порядка 30 минут. Поэтому для достижения заметной скорости перемешивания напряженность электрического поля в жидкости должна составлять не менее 100 В/см. Толщина слоя жидкости, который можно эффективно перемешивать, будет зависеть от распределения потенциала внутри жидкости и времени реакции.

В случае, когда инициирование реакции осуществляется с помощью электрического разряда, исходя из условий, что: 1) средняя плотность активных частиц должна быть мала; 2) напряженность электрического поля в жидкости не менее 100 В/см (что возможно при токе не менее десяти миллиампер) можно сделать вывод, что разряд должен быть импульсным. Для наблюдения и контроля формы тока при электрическом разряде использовался делитель на сопротивлениях и осциллограф (см. рис. 21 в разделе 7). При коронном разряде на поверхности жидкости создавались импульсы напряжения амплитудой 100 - 200 В с частотой повторения  $\sim 100$  кГц и при искровом разряде - до 8,5 кВ с частотой повторения 100 - 1000 Гц. Максимально достижимая величина напряженности электрического поля при коронном разряде составляла: в жидкости  $\sim 100$  В/см, в газе  $\sim 5 \cdot 10^{-16}$  В/см<sup>2</sup> (50 Td); при искровом разряде напряженность поля в жидкости и газе составляла соответственно  $\sim 4$  кВ/см и  $\sim 2,5 \cdot 10^{-16}$  В/см<sup>2</sup>. При искровом разряде меньше зазор электрод-жидкость и меньше напряжение, когда происходит пробой.

Были выполнены эксперименты, позволившие определить толщину слоя жидкости, обрабатываемого в условиях перемешивания импульсным электрическим разрядом. Влияние характеристик разряда на особенности протекания реакции в жидкости изучалось для процесса обесцвечивания водного раствора перманганата калия. Реакция проводилась при закрытом газовом объеме в среде воздуха. Возможным механизмом реакции является взаимодействие перманганата калия с перекисью водорода и азотной кислотой, образующимися в газовой фазе. Не обсуждая детально механизма реакции, который всегда оставался одним и тем же, обсудим зависимости времени обесцвечивания от толщины слоя жидкости (толщина будет ограничена диффузией частиц и эффективностью перемешивания раствора) и параметров разряда, которые определяют выход активных частиц, участвующих в данном процессе. В процессе реакции раствор полностью обесцвечивался, притом образование осадка не наблюдалось. В контрольном эксперименте было установлено, что полное обесцвечивание соответствует разложению более 99% исходного  $\text{KMnO}_4$ . Измерялось время полного обесцвечивания раствора  $\text{KMnO}_4$  до исчезновения признаков окраски и пропадания осадка. Ошибка определения

времени обесцвечивания не превышала 10%. На рис. 17 представлена зависимость времени обесцвечивания от толщины слоя жидкости для концентрации  $[KMnO_4] = 3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Толщина слоя регулировалась добавлением новой порции раствора. Измерения выполнены в сосуде цилиндрической формы, поверхность жидкости  $10 \text{ см}^2$ . Из рисунка видно, что при толщине слоя 20 - 25 мм время обесцвечивания жидкости, содержащей  $3,8 \cdot 10^{-6}$  моль  $KMnO_4$  начинает увеличиваться. Отсюда следует, что за время реакции успевает эффективно перемешиваться слой  $\sim 20$  мм. Если тот же разряд проводить, когда оба электрода расположены над поверхностью жидкости или полностью погружены в раствор, то за время 20 минут никаких заметных изменений окраски раствора не видно. При переходе разряда из импульсного режима в режим постоянного тлеющего разряда изменение цвета раствора за 20 минут также не наблюдалось.

На рис. 18 представлена зависимость времени обесцвечивания растворов с толщиной слоя 10 и 20 мм при  $V = 12,5 \text{ кВ}$ , среднем токе  $= 0,5 \text{ мА}$ , ток в импульсе  $0,2 \text{ А}$ , от количества содержащегося в нем  $KMnO_4$ . Видно, что время обесцвечивания линейно зависит от содержания  $KMnO_4$  остается постоянным при добавлении к 10 мл раствора, содержащего от  $1,9 \cdot 10^{-6}$  до  $\sim 2,3 \cdot 10^{-5}$  моль  $KMnO_4$  такого же количества воды, что свидетельствует об одинаковой эффективности перемешивания слоев раствора толщиной 10 и 20 мм за время реакции.

Толщина перемешиваемого слоя зависит от параметров импульса. На рисунке 19а представлен вид раствора марганцевокислого калия после обработки импульсами с амплитудой 6 кВ, при токе 0,1 А. Толщина обесцвеченного (окисленного) слоя составляет 10 - 11 мм. На рисунке 19б приведена фотография раствора иодистого калия после обработки наносекундным стримерным коронным электрическим разрядом. Амплитуда напряжения 75 кВ, амплитуда тока 80 А, длительность импульса 60 нс. Видно, что в этом случае толщина окрашенного (окисленного) слоя составляет  $\sim 60$  мм.

Электрический разряд во всех случаях носит локальный характер, искра попадает на поверхность жидкости в одной точке. На рис. 19а использовался один электрод, на рис. 19б - 30 электродов. Однако во всех случаях граница окисленного и не окисленного слоя отчетливо проявляется как линия, параллельная горизонту.

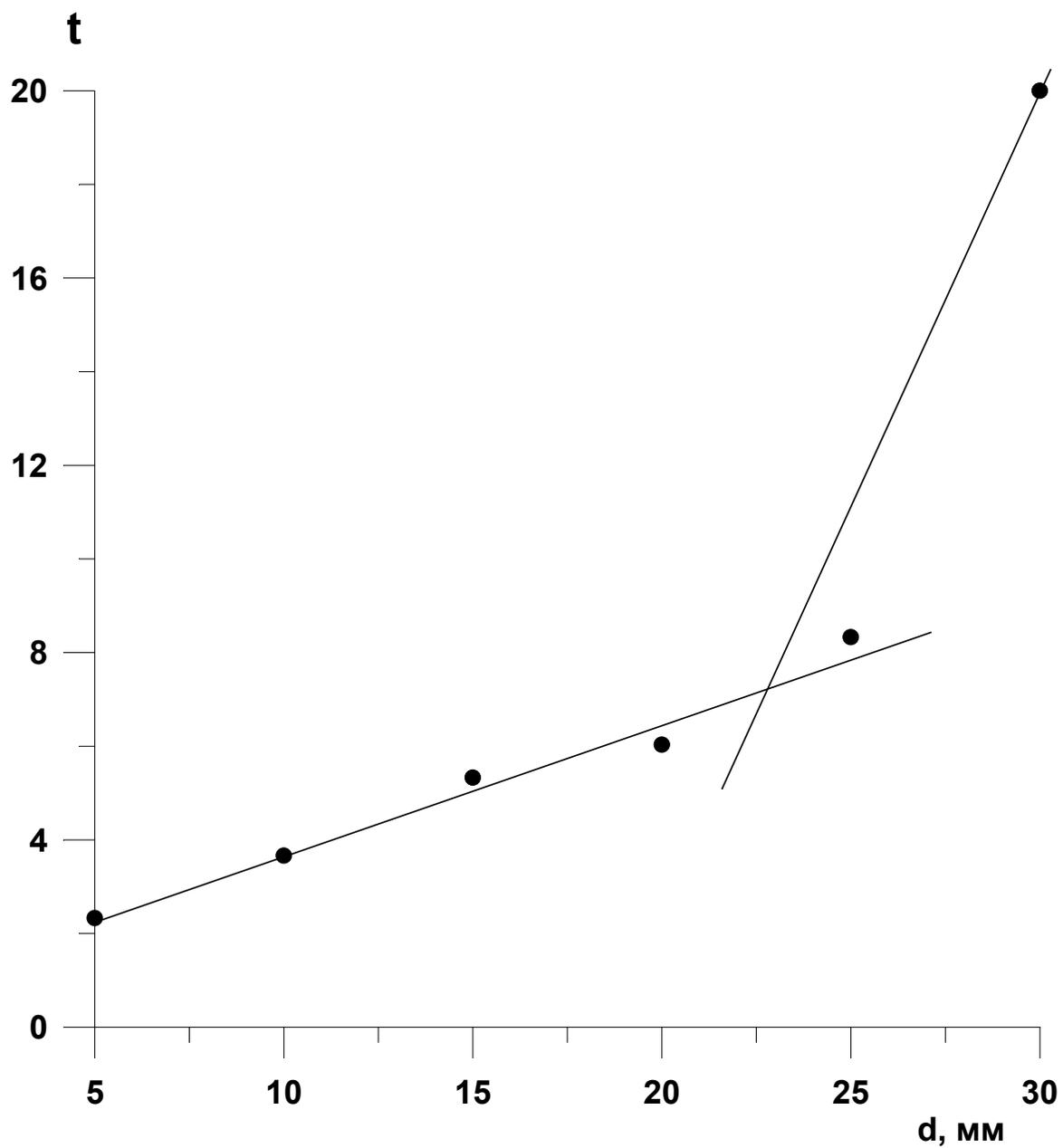


Рисунок 17. Зависимость времени обесцвечивания растворов (t, минуты) раствора  $\text{KMnO}_4$  концентрацией  $3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л от толщины слоя жидкости (d, мм).

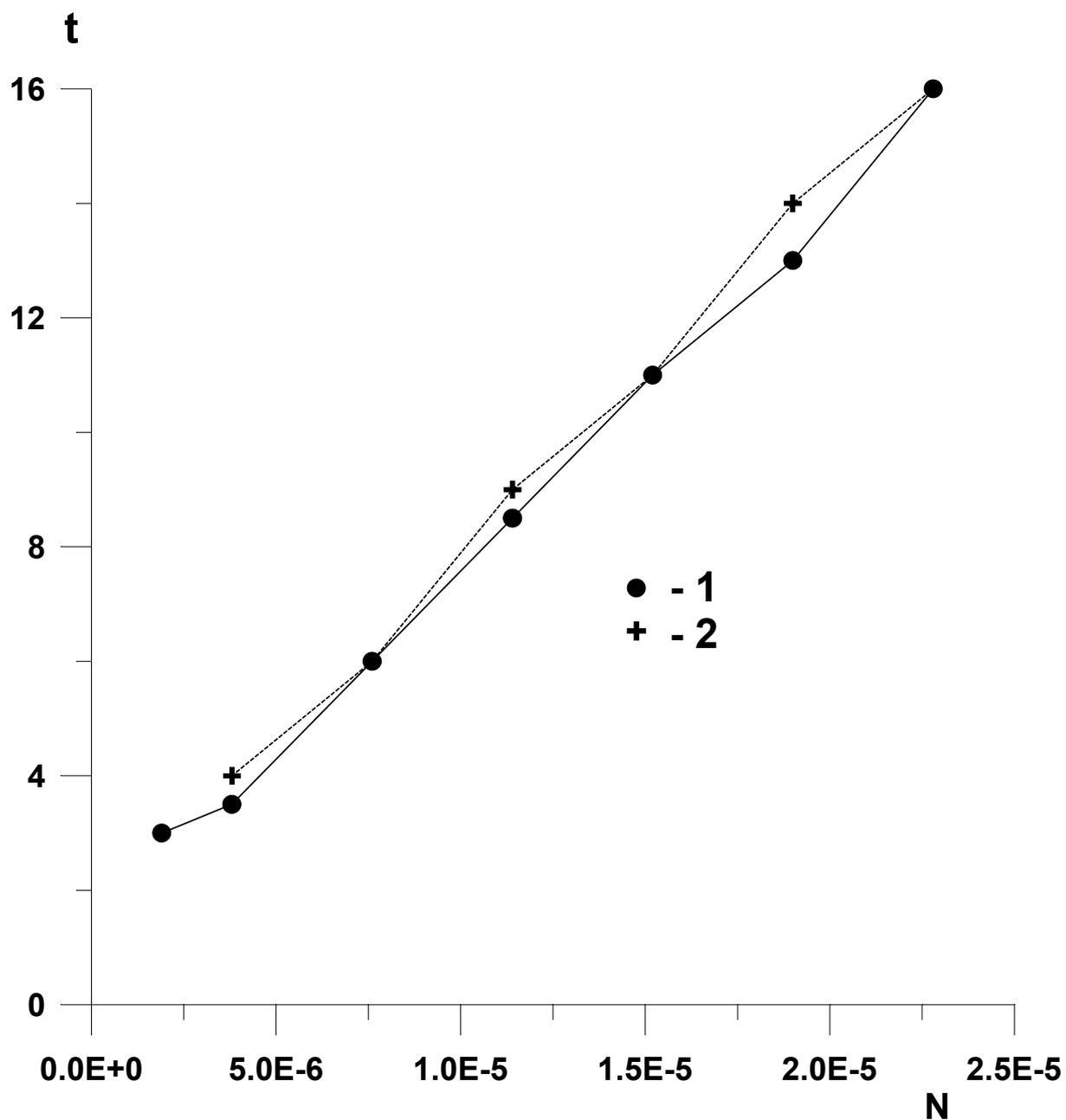


Рисунок 18. Зависимость времени обесцвечивания растворов ( $t$ , минуты) объемом 10 (1) и 20 мл (2) от содержания в растворе  $\text{KMnO}_4$  ( $N$ , моль). Толщина слоя: 1 - 10 мм и 2 - 20 мм.



Рисунок 19а. Обесцвечивание верхнего слоя жидкости (раствор  $\text{KMnO}_4$ ) искровым разрядом при напряжении 10 кВ. Амплитуда импульса 6 кВ, амплитуда импульса тока  $\sim 0,1$  А, длительность импульса  $\sim 0,1$  мкс. Диаметр сосуда 90 мм. Наблюдаемая толщина обесцвеченного слоя 10 мм.



Рисунок 196. Окрашивание верхнего слоя раствора KI под действием импульсного коронного разряда при амплитуде импульса 75 кВ, длительности импульса 60 нс, амплитуде импульса тока 80 А. Диаметр сосуда 150 мм. Наблюдаемая толщина окрашенного слоя ~ 60 мм.

## 7. Экспериментальные установки для измерения выходов химических реакций и исследования цепных процессов.

Блок-схема экспериментального реактора представлена на рис. 20. Использовались реакционные сосуды двух типов: цилиндрический стеклянный сосуд, на дне которого располагался контактный электрод из платины или алюминия; 2) прямоугольный сосуд со стеклянными стенками и дном из алюминия. Объем используемых цилиндрических стеклянных сосудов составлял от 36 мл до 3 л, прямоугольных сосудов – 8 л и 50 л. Во всех случаях сосуды закрывались фторопластовой пробкой, в которой имелись отверстия для ввода электродов и продува через сосуд газа. На каждый электрод через отдельное балластное сопротивление  $\sim 11$  Мом подавалось высокое напряжение отрицательной полярности. Имелась возможность регулировать напряжение в пределах от 0 до 15 кВ.

Блок-схема эксперимента для измерения характеристик разряда представлена на рис. 21. Величина среднего тока разряда измерялась с помощью миллиамперметра, включенного в цепь контактного электрода. Для наблюдения формы тока в цепь контактного электрода включался резисторный делитель и осциллограф.

Схема включения реакционного сосуда для экспериментов при токе электрического разряда 0,5 – 1 мА (число электродов до 10) показана на рис. 22.

Величина среднего тока измерялась при помощи миллиамперметра, включенного в цепь контактного электрода. Регулировка тока разряда осуществлялась изменением сопротивления в цепи управляющей сетки лампы ППЗ. В рабочем режиме часть напряжения источника питания падало на регулирующей лампе ППЗ и на разрядных электродах реактора напряжение оказывалось меньше на величину этого напряжения. При увеличении тока разряда лампа ППЗ запирается больше, падение напряжения на ней увеличивается (при уменьшении тока – наоборот), тем самым осуществляется поддержание тока разряда на заданном уровне. В предельном случае при замыкании электродов в реакторе все напряжение источника питания будет падать на управляющей лампе, а ток останется равным заданному.

Экспериментальная установка для изучения инициирования и поддержания цепных процессов представлена на рис. 23. Основными узлами установки являются: резервуар с обрабатываемой жидкостью 1, водяной насос 2, реактор 3, эжекторный насос 7 и смеситель 8. Обрабатываемая жидкость помещалась в резервуар 1. Использовались резервуары с объемом жидкости 11,5 дм<sup>3</sup>, 20 дм<sup>3</sup>, 35 дм<sup>3</sup> и 8 м<sup>3</sup>. С помощью насоса 2 жидкость подавалась в дренажную полость реактора 6 и на эжекторный насос 7. Реактор 3 представлял собой алюминиевый ящик с фторопластовой крышкой, на которой крепились алюминиевые разрядные электроды 4 и резисторная матрица 5, через которую высокое напряжение – 10 кВ подавалось на каждый электрод через резистор 13,2 МОм. Слой жидкости в дренажной полости 6 толщиной 25 мм. Расстояние между электродами 4 и поверхностью жидкости 6 равно 6,5 мм. Озоно-гидроксильная смесь, генерируемая в реакторе 3, высасывалась эжекторным насосом 7 и насыщала обрабатываемую воду в смесителе 8. Часть жидкости взаимодействовала с озоном и радикалами ОН<sup>•</sup> в дренажной полости 6. Жидкость из смесителя 8 и дренажной полости 6 поступала обратно в емкость 1. Поток жидкости через насос 2 составлял 6 - 20 л/мин. Была предусмотрена возможность подачи отработанного газа из резервуара с обрабатываемой жидкостью 1 в газовую

полость генератора. Для этого резервуар 1 закрывали крышкой, а газовые полости резервуара и генератора соединялись трубой (показана на рисунке пунктиром).

Внешний вид генератора мощностью 150 Вт, использованного в опытно-промышленных экспериментах, а также разряд на электродах генератора показаны на рисунках 24 и 25.

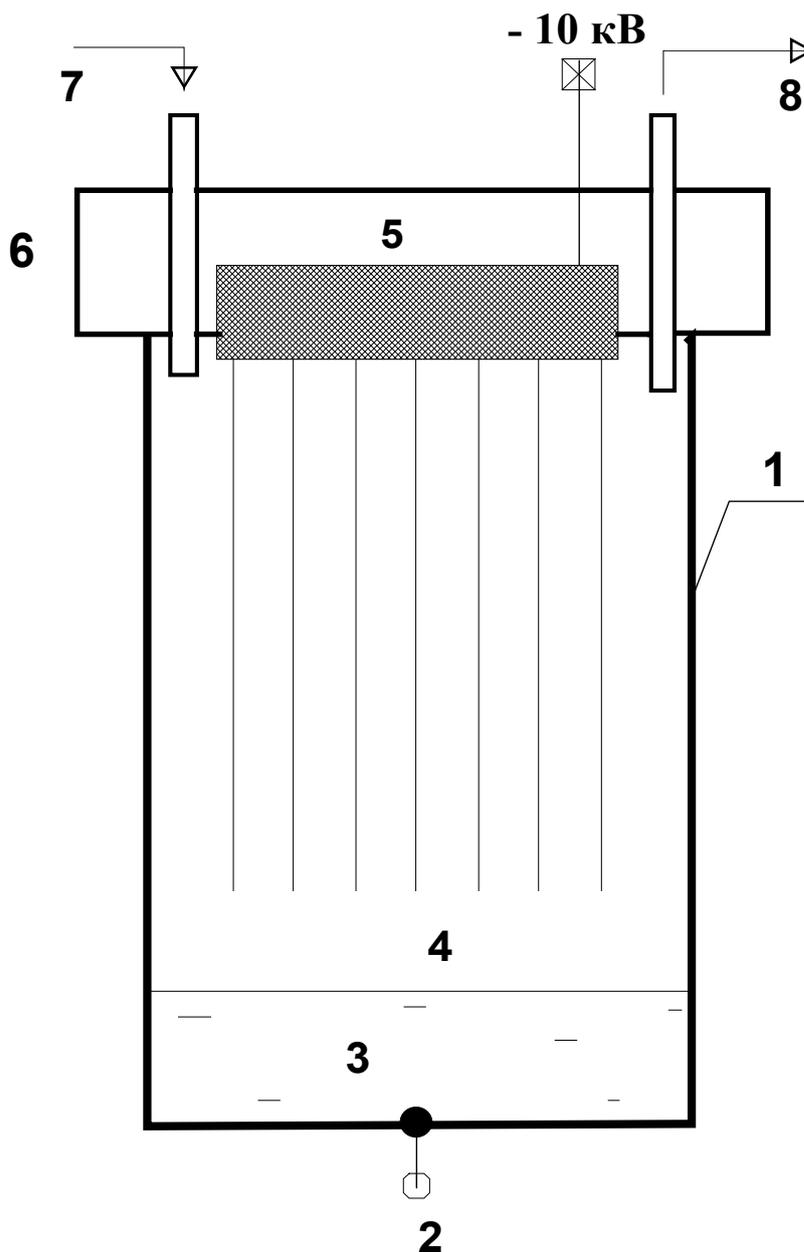


Рисунок 20. Эскиз экспериментального реактора. 1 - корпус прибора; 2 - контактный электрод; 3 - обрабатываемая жидкость; 4 - разрядные электроды; 5 - резисторная матрица; 6 - фторопластовая пробка; 7, 8 - продув газом.

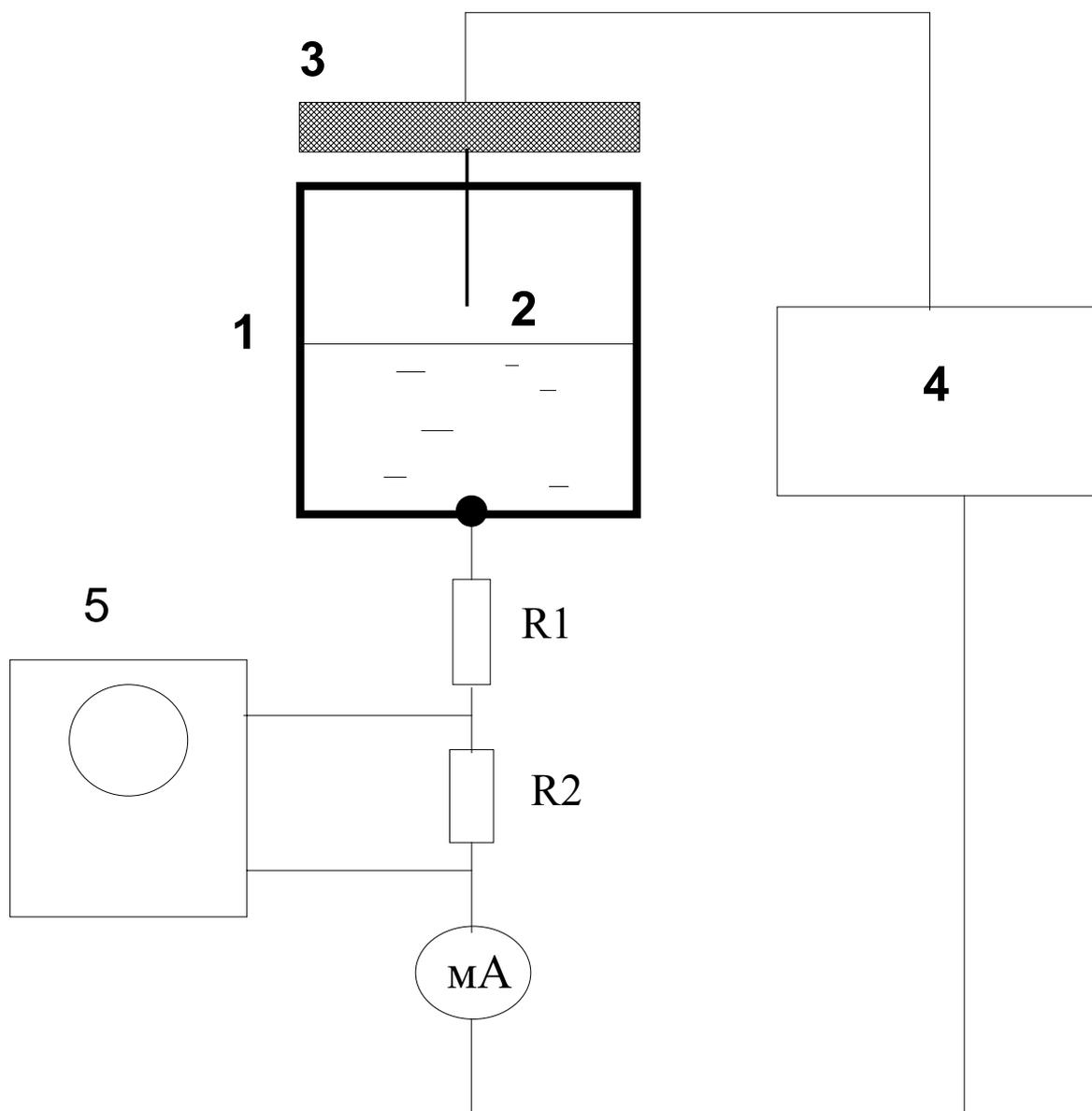


Рисунок 21. Блок-схема измерения характеристик разряда. 1 - корпус реактора; 2 - разрядный электрод; 3 - фторопластовая пробка; 4 - источник питания; 5 - осциллограф.

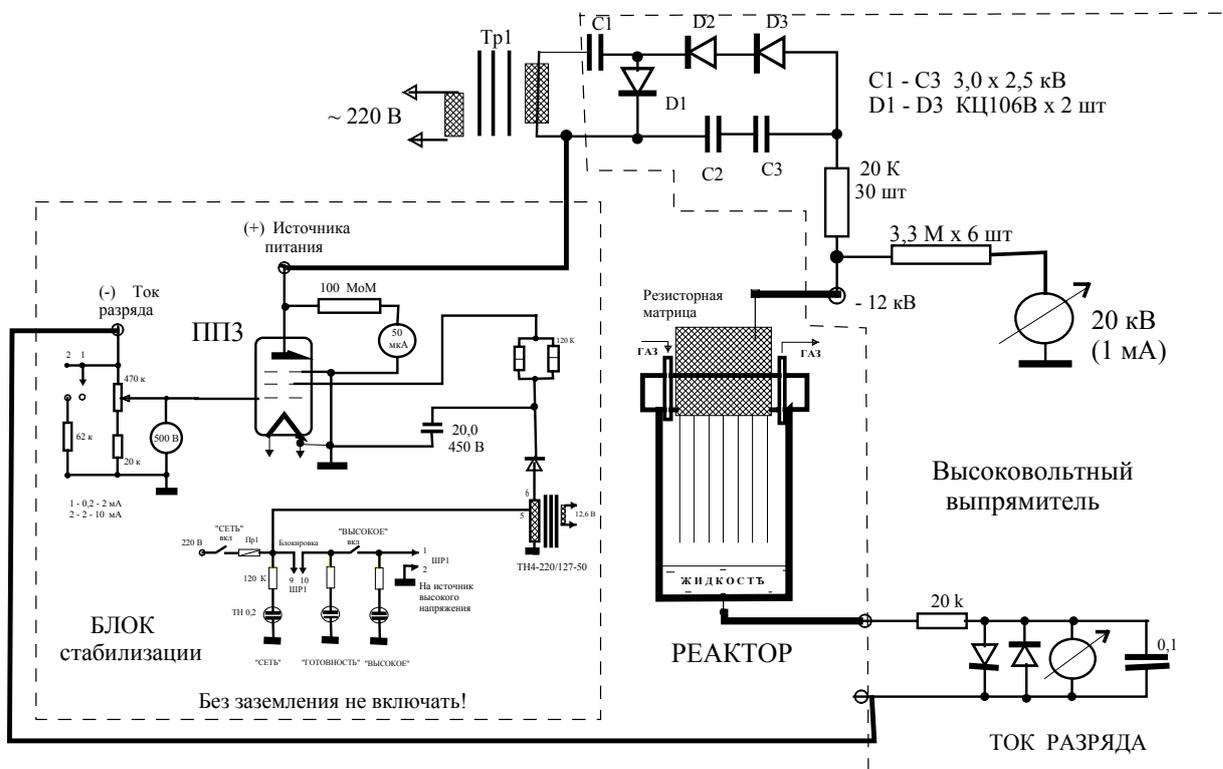


Рисунок 22. Схема экспериментальной установки для исследования выходов реакций.

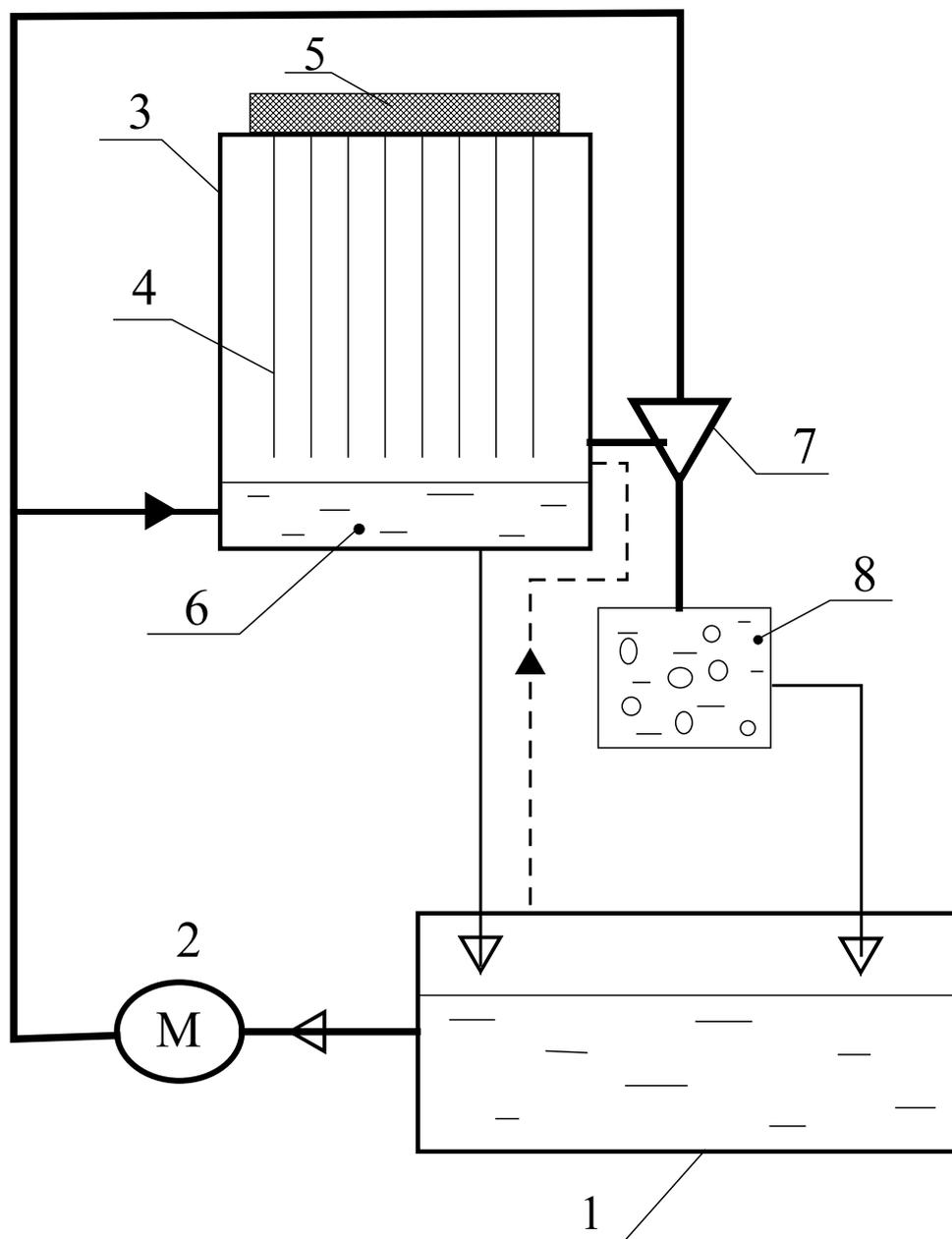


Рисунок 23. Установка для инициирования и изучения цепных реакций.  
 1 - резервуар с обрабатываемой жидкостью; 2 - водяной насос; 3 - корпус реактора; 4 - разрядные электроды; 5 - резисторная матрица; 6 - дренажная полость реактора; 7 - эжекторный насос; 8 - смеситель.

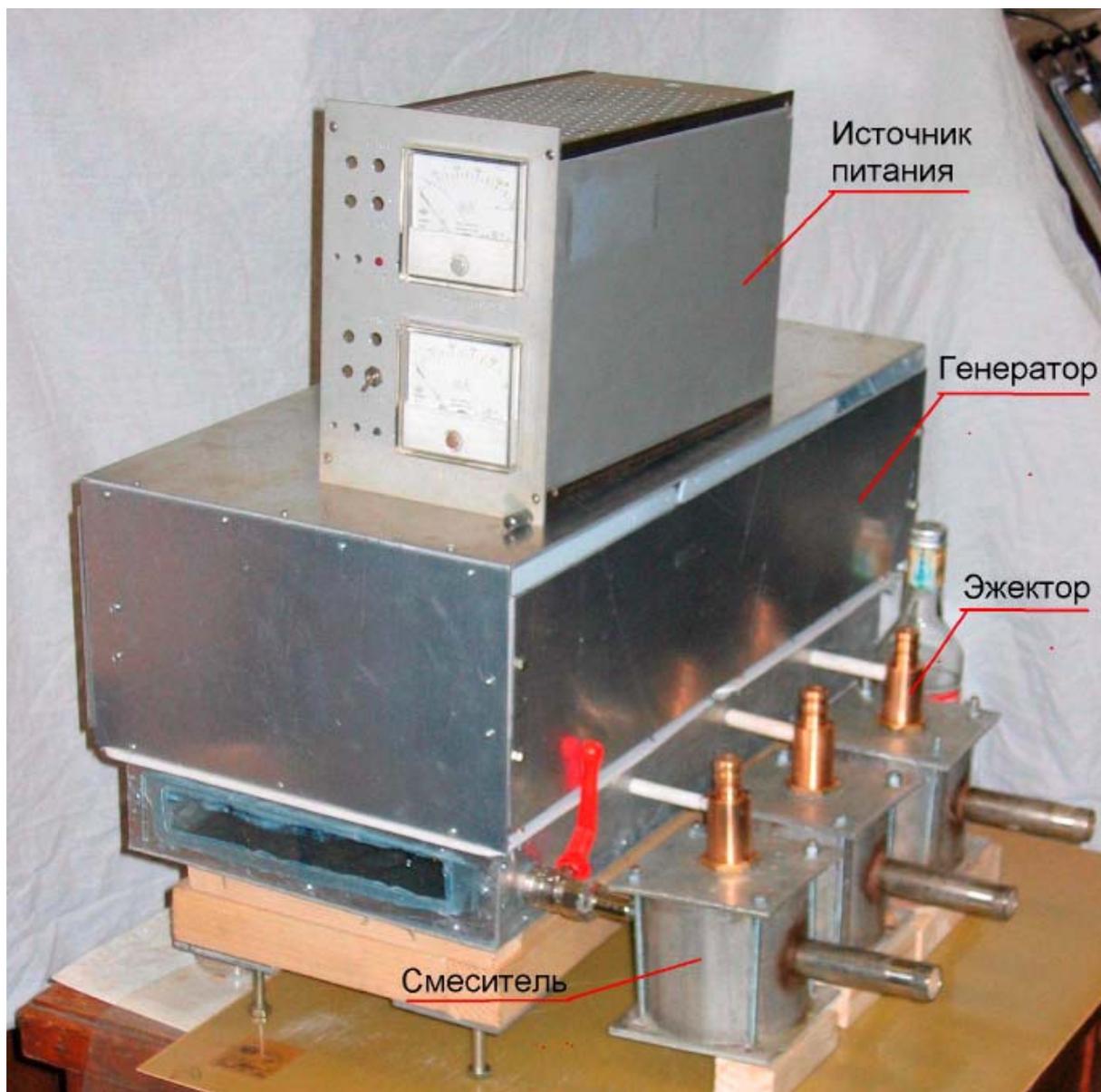


Рисунок 24. Внешний вид генератора озono-гидроксильной смеси мощностью 150 Вт.

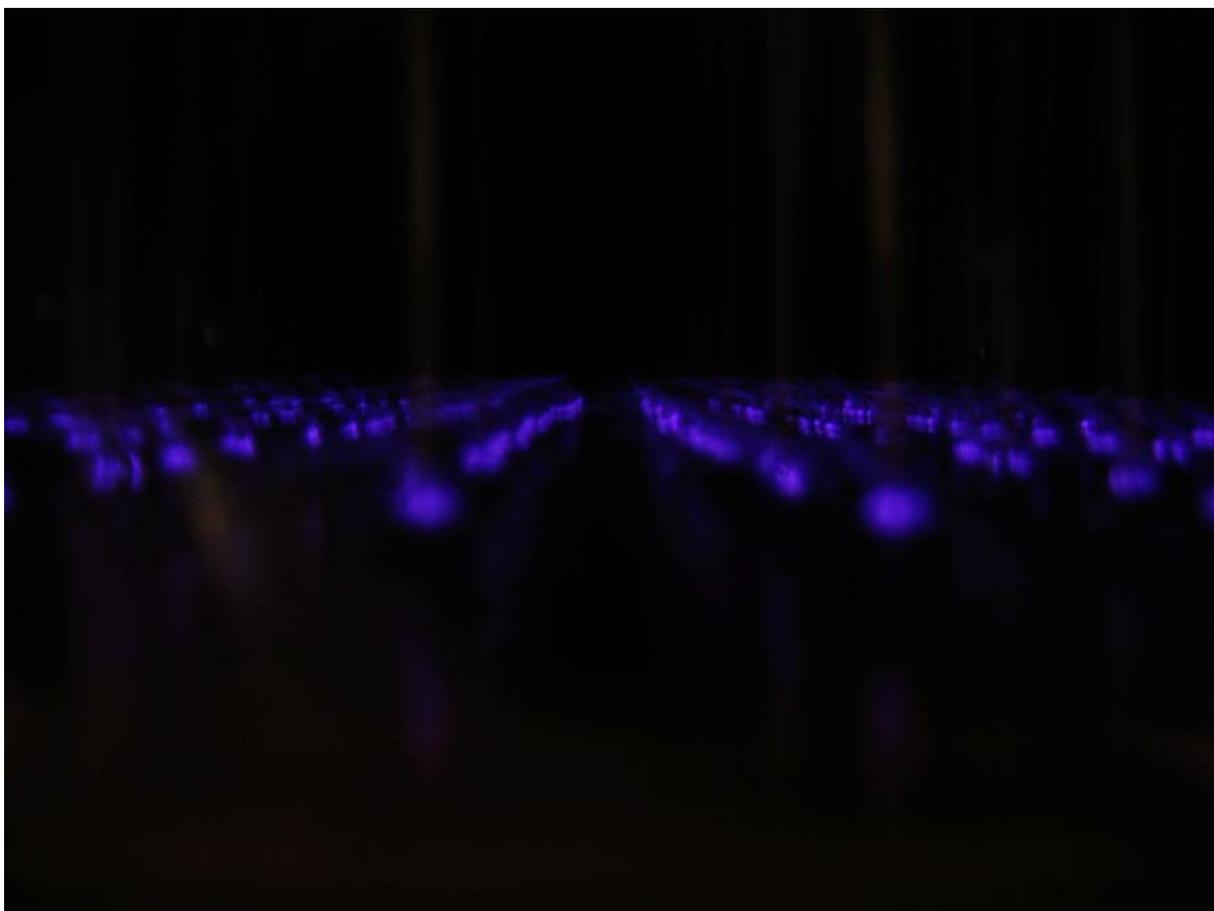


Рис. 25. Вспышечный коронный электрический разряд на электродах в генераторе озono-гидроксилдальной смеси.

## 8. Методы обнаружения химически активных частиц.

### 8.1. Раствор иодистого калия.

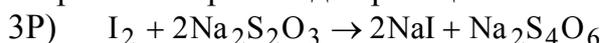
Взаимодействует с окислителями. Метод детектирования раствором иодистого калия основан на том, что при взаимодействии с активными частицами ионы иода легко окисляются, образуя молекулярный иод:  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ . Молекулярный иод окрашивает раствор в желтовато-красный (до коричневого) цвет. Густота окраски пропорциональна количеству образовавшегося иода. Исходный раствор  $\text{KI}$  – бесцветный. Для повышения чувствительности в раствор добавляют крахмал. В присутствии иода крахмал окрашивается в синий цвет. При взаимодействии с озоном происходит реакция:



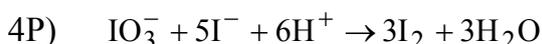
Ионы  $\text{I}^-$  хорошо окисляются радикалами.



Для количественного определения образовавшегося иода раствор сначала подкисляют серной кислотой, затем титруют тиосульфатом натрия до обесцвечивания. Для более точного анализа перед концом титрования, когда раствор становится бледно-розовым, добавляют крахмал и раствор в присутствии иода приобретает густую, хорошо видную, синюю окраску. При титровании происходит реакция:



Иод, образующийся в реакции (1P) при взаимодействии раствора  $\text{KI}$  с озоном, может снова взаимодействовать с озоном, окисляясь далее до ионов  $\text{IO}_3^-$ . Такой процесс будет иметь место, если все ионы  $\text{I}^-$ , находящиеся в зоне контакта озона с жидкостью, израсходуются. Ионы  $\text{IO}_3^-$  бесцветны, поэтому на глаз в зоне контакта озона с жидкостью раствор сначала начнет краснеть (коричневеть), затем может обесцветиться. В кислой среде (при добавлении кислоты) ионы  $\text{IO}_3^-$  в присутствии ионов  $\text{I}^-$  восстанавливаются до молекулярного иода (раствор из бесцветного или слабо окрашенного станет густо коричневым), и выпадет в осадок свободный иод.



Если обработка раствора производится в кислой среде в присутствии крахмала, в месте, где происходит реакция окисления ионов  $\text{I}^-$ , раствор синееет. При этом ионы  $\text{I}^-$  связываются крахмалом и окисление  $\text{I}^-$  до уровня  $\text{IO}_3^-$ , по-видимому, не происходит.

### 8.2. Раствор соли Мора.

Взаимодействует с окислителями. Соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  содержит двухвалентное железо, которое в растворе под действием окислителей легко превращается в трехвалентное, поэтому она может быть использована для детектирования окислителей. Содержание двухвалентного железа в чистой соли Мора определяется титрованием раствором перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ). Образующееся при окислении трехвалентное железо кроме того может быть обнаружено по УФ-спектру поглощения раствора (максимум спектра

поглощения ионов трехвалентного железа находится при длине волны 300 нм). Соль Мора окисляется с большой скоростью радикалами  $\text{OH}^\bullet$ ,  $k_{\text{OH}} = 2 \cdot 10^9$  л/(моль·с), и сравнительно медленно – озоном:  $k_{\text{O}_3} = 250$  л/(моль·с). Таким образом, соль Мора в первую очередь взаимодействует с радикалами, и может заметно взаимодействовать с озоном, если концентрация озона будет велика.

### 8.3. Раствор бихромата калия.

Взаимодействует с восстановителями. Бихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  является сильным окислителем. Ионы шестивалентного хрома в присутствии активных частиц-восстановителей (например, гидратированный электрон или атомарный водород) восстанавливаются до трехвалентных. Содержание шестивалентного хрома определяется титрованием солью Мора в присутствии индикатора (ферроина). В присутствии шестивалентного хрома раствор имеет зеленоватый оттенок. Как только все ионы шестивалентного хрома израсходуются, раствор становится коричневым. Константа скорости реакции ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  с гидратированным электроном равна  $4,7 \cdot 10^{10}$  л/(моль·с).

### 8.4. Раствор щавелевой кислоты или ее соединений.

Взаимодействует с окислителями. Щавелевая кислота  $(\text{COOH})_2$  или ее натриевая соль окисляется радикалами  $\text{OH}^\bullet$ . Константа скорости такой реакции равна  $k_{\text{OH}} = 7,7 \cdot 10^6$  л/(моль·с). С озоном ионы щавелевой кислоты практически не взаимодействуют, константа скорости реакции с озоном меньше 0,01 л/(моль·с). В отличие от соли Мора, щавелевая кислота медленнее взаимодействует с радикалами, зато практически совсем не взаимодействует с озоном. Содержание щавелевой кислоты определяется титрованием в кислой среде раствором перманганата калия при температуре  $\sim 80^\circ\text{C}$ .

### 8.5. Дистиллированная вода.

Дистиллированная вода непосредственно не взаимодействует с активными частицами, однако она накапливает растворимые продукты, в частности, перекись водорода, образующуюся при реакции активных частиц между собой:



Перекись водорода может быть обнаружена титрованием перманганатом калия. Пока в растворе есть перекись водорода,  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Когда вся перекись израсходуется на окисление перманганата, вода начинает розоветь. Перекись водорода также может быть обнаружена добавлением в воду раствора  $\text{KI}$ . Перекись водорода окисляет ионы  $\text{I}^-$ , вода желтеет. Образовавшийся иод оттитровывается тиосульфатом натрия. Рассчитывая выход  $\text{H}_2\text{O}_2$ , следует помнить, что перекись водорода двухнормальна, и нормальность раствора, полученную титрованием, для получения молярной концентрации нужно делить на 2.

Для определения перекиси водорода применяется также четыреххлористый титан  $\text{TiCl}_4$ . С этим реактивом вода при наличии перекиси водорода синее.

При электрическом разряде на воздухе, когда в газовой фазе присутствуют азот и кислород, может образовываться азотная кислота и ионы аммония, которые также будут поглощаться водой. Наличие кислоты определяется по изменению величины рН, а также по другим характерным реакциям. Анализ ионов аммония осуществляется с помощью реактива Несслера.

#### **8.6. Окрашенный раствор любого состава.**

Можно подобрать окрашенный раствор, обесцвечивание которого должно происходить под действием того вида активных частиц, которые исследователь хотел бы наблюдать. Содержание окрашивающих раствор молекул в обрабатываемой пробе должно быть того же порядка, что и ожидаемый выход активных частиц интересующего сорта за время эксперимента. Изменение окраски можно наблюдать визуально, количественно расходование красителя можно измерять спектрофотометрически. Отсутствие каких-либо изменений будет означать, что активных частиц в пределах чувствительности эксперимента нет.

Примером таких жидкостей, окраска которых хорошо заметна и может пропадать за разумное время обработки раствора (15 – 30 минут) является раствор марганцевки или анилинового красителя.

### III. Химические процессы под действием вспышечного коронного электрического разряда.

#### 9. Образование активных частиц.

Специфические особенности реакций под действием вспышечного коронного электрического разряда позволили авторам назвать этот процесс «безэлектродные электрохимические реакции» [69]. Электроды используются для подвода энергии, а сами химические превращения происходят на поверхности и в верхнем слое жидкости, где электродов нет. Основные условия для осуществления реакции следующие.

1. Максимально высокая напряженность электрического поля в зазоре электрод – поверхность жидкости (необходимо для обеспечения высокой эффективности генерирования радикалов  $\text{OH}^\bullet$ ).
2. Импульсный характер электрического тока (необходимо для обеспечения перемешивания в процессе реакции слоя жидкости).
3. Малая концентрация активных частиц в объеме (необходимо для того, чтобы активные частицы не погибали во взаимодействиях между собой, а расходовались преимущественно в реакциях с веществами, растворенными в воде).

Основными активными частицами, которые могут образовываться при электрическом разряде в кислороде в присутствии паров воды являются: радикалы  $\text{OH}^\bullet$  и  $\text{H}^\bullet$ , атомарный кислород, озон, перекись водорода. На воздухе (при наличии азота) дополнительно могут образовываться: атомарный азот, ионы  $\text{NO}_3^-$ , ионы аммония  $\text{NH}_4^+$ . Образование синглетного кислорода при электрическом разряде маловероятно в связи с запретом по спину.

Сравнение деградационного спектра ускоренных электронов и функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ), проведенное выше, показало, что при большой напряженности электрического поля и малой плотности тока разряда можно говорить о подобии ФРЭЭ деградационному спектру электронов с начальной энергией, определяемой разностью потенциалов между электродами. Тогда для оценки выхода химически активных частиц в электрическом разряде можно использовать данные по выходу этих частиц под действием пучка ускоренных электронов. Первичная оценка выхода активных частиц была сделана в предположении о подобии (с точки зрения создаваемой ионизации) электрона с начальной энергией 10 кэВ и электрона, испущенного с коронирующего острия и прошедшего разность потенциалов 10 кВ [72]. Были получены значения выходов  $Y(\text{OH}^\bullet) = 0,144 \text{ 1/100 эВ}$ ,  $Y(\text{H}^\bullet) = 0,18 \text{ 1/100 эВ}$ ,  $Y(\text{O}^\bullet) = 0,025 \text{ 1/100 эВ}$ .

Схема процессов под действием вспышечного коронного электрического разряда представлена на рис. 26. Активные частицы образуются в области электрического разряда (зона 1). Они взаимодействуют с примесями воды в тонком поверхностном слое толщиной порядка 0,6 мм (зона 2). Импульсный характер тока электрического разряда обеспечивает перемешивание слоя жидкости толщиной ~ 20 мм и таким образом образуется вторичная реакционная зона (зона 3). Следует подчеркнуть, что при изменении характеристик электрического разряда толщина зоны перемешивания меняется. Взаимодействия в слое жидкости свыше 20 мм (зона 4) при параметрах разряда, рассматриваемых в настоящей работе, не происходят.

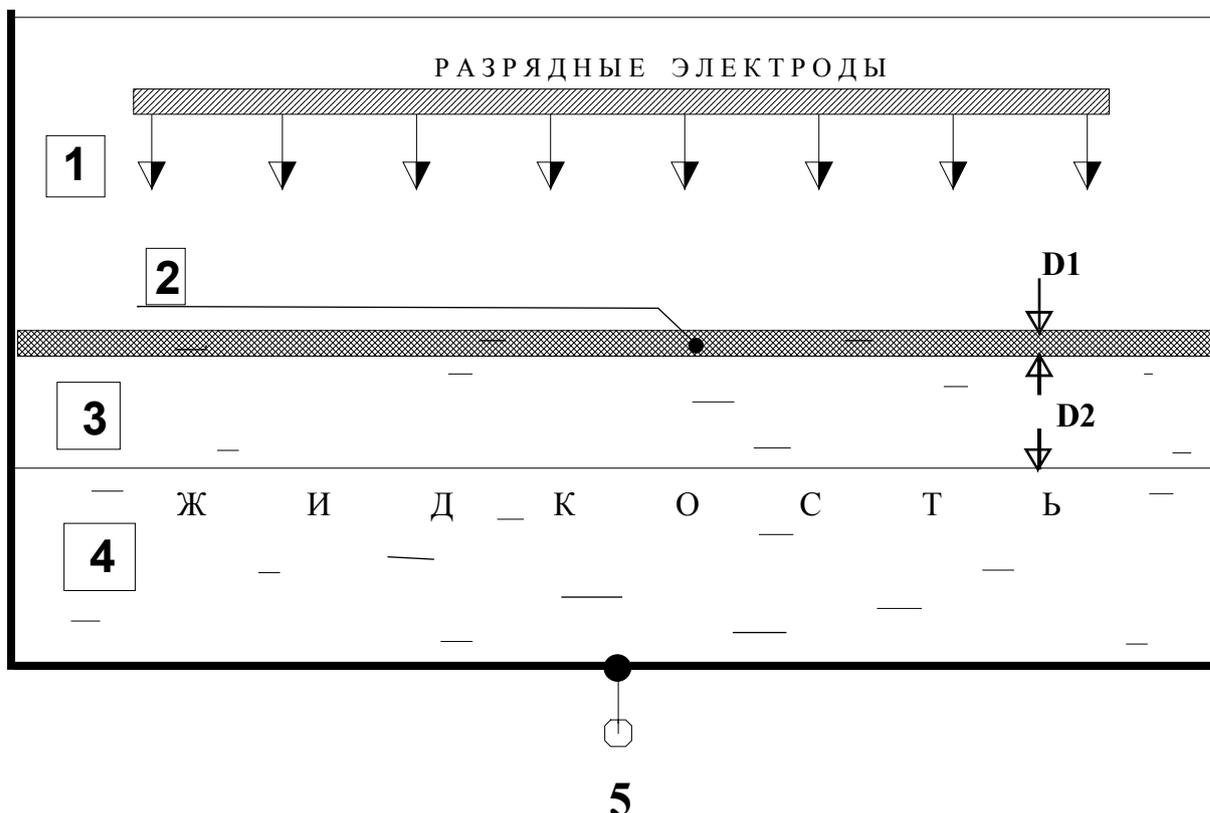


Рисунок 26. Схема безэлектродной электрохимической реакции.  
 1 - область вспышечного коронного электрического разряда; 2 - первичная реакционная зона на поверхности жидкости, где происходит прямое взаимодействие с активными частицами; 3 - вторичная реакционная зона, перемешивание с первичной зоной происходит за счет движения ионов, время перемешивания около 10 минут; 4 - основной объем жидкости, толщина до 10 метров, перемешивание с зоной 3 за счет движения самой жидкости, время перемешивания 1 - 10 часов; 5 - контактный электрод.

### 10. Кинетическая модель реакций и выход активных частиц.

Кинетика образования и расходования активных частиц при вспышечном коронном электрическом разряде в кислороде и на воздухе детально рассмотрена в работах [73, 74]. Глубина перемешивания слоя жидкости, фактически участвующего в процессе реакции, учитывалась кинематическим коэффициентом  $A_0$ , являющимся универсальной константой для всех реакций при электрическом разряде с заданными параметрами. При составлении системы уравнений использованы данные работы [75] по диффузии и поглощению активных частиц жидкостью. Процесс описывался системой дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dX_i}{dt} = \sum X_{i,j}(\text{обр}) - \sum X_{i,k}(\text{расх}) \quad (\text{A3})$$

где  $X_i$  - содержание активной частицы, молекулярного продукта или примеси в воде данного вида;

$\sum X_{i,j}(\text{обр})$  - скорость образования продукта  $X_i$

$\sum X_{i,k}(\text{расх})$  - скорость расходования продукта  $X_i$ .

Кинетическая модель процесса включала 26 химических реакций в среде кислорода [73] и еще 12 реакций в присутствии азота (на воздухе) [74]. Для определения выхода активных частиц каждого типа по конечной концентрации молекулярного продукта или по скорости химической реакции активной частицы с конкретным веществом решалась полная система уравнений, описывающих процесс. Выход активной частицы задавался как параметр, коэффициент ее поглощения водой находился полуэмпирически по известному значению коэффициента Генри.

#### 10.1. Выход радикалов $\text{OH}^\bullet$ и $\text{H}^\bullet$ и коэффициент поглощения радикалов $\text{OH}^\bullet$ .

Для определения этих характеристик измерялся выход окисления  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  при токе разряда 0,1 мА в сосуде объемом 30 см<sup>3</sup>. Окисление может происходить в реакции с радикалами, перекисью водорода и озоном. Прямые измерения показали, что выход перекиси водорода в условиях настоящего эксперимента мал. Константа скорости реакции  $\text{Fe}^{2+}$  с озоном мала и составляет ~250 л/(моль·с). К тому же за время эксперимента (до 5 минут) в системе, как будет показано ниже, еще не успевает установиться стационарная концентрация озона, концентрация озона в воде будет мала и выход реакции с озоном будет пренебрежимо мал. В кислой среде озон стабилен и не инициирует образование радикалов  $\text{OH}^\bullet$  [76].

Таким образом, основной вклад в окисление  $\text{Fe}^{2+}$  будут давать радикалы  $\text{OH}^\bullet$ , образовавшиеся непосредственно в разряде. Зависимость выхода  $\text{Fe}^{3+}$  от концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  представлена на рис. 27. Видно, что экспериментальная зависимость выходит на плато, величина выхода в районе плато составляет  $34 \pm 2$  моль/(моль электронов). Первичная оценка выхода активных частиц была сделана выше на основе предположения о подобии электрона с начальной энергией 10 кэВ и электрона, испущенного с коронирующего острия и прошедшего разность потенциалов 10 кВ, с точки зрения создаваемой ими ионизации. Были получены значения выходов в пересчете на энергию электрона 10 кэВ:  $Y(\text{OH}^\bullet) = 14,4$ ;  $Y(\text{H}^\bullet) = 18,0$  и  $Y(\text{O}^\bullet) = 2,5$  моль/(моль электронов) [72]. Суммарный выход активных частиц равен 34,9. Это в пределах ошибок

соответствует экспериментально наблюдаемому максимальному выходу реакции при условии расходования всех образующихся радикалов в реакции с примесью.

Результаты этого эксперимента использованы для определения коэффициента поглощения радикалов  $\text{OH}^\bullet$ . Для этого рассчитывалась зависимость выхода  $\text{Fe}^{3+}$  от концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  при разных значениях коэффициента поглощения  $A_0$ , имеющего физический смысл доли примесей (на  $1 \text{ см}^2$  поверхности), находящейся в слое жидкости, с которым непосредственно реагируют радикалы. При этом решалась система уравнений вида (A3), описывающая возникновение и расходование активных частиц  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{O}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и озона в реакциях между собой и для радикалов  $\text{OH}^\bullet$  с  $\text{Fe}^{2+}$ . Константа скорости реакции  $k_{\text{OH},\text{Fe}(2+)} = 2 \cdot 10^9 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$  [77]. Результаты расчета представлены на рис. 27. Видно, что большинство экспериментальных точек лежит между кривыми для значений  $A_0$  от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$ , хотя они ближе к кривой  $A_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$ . Поэтому коэффициент  $A_0$  можно принять равным  $(2-3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2}$ .

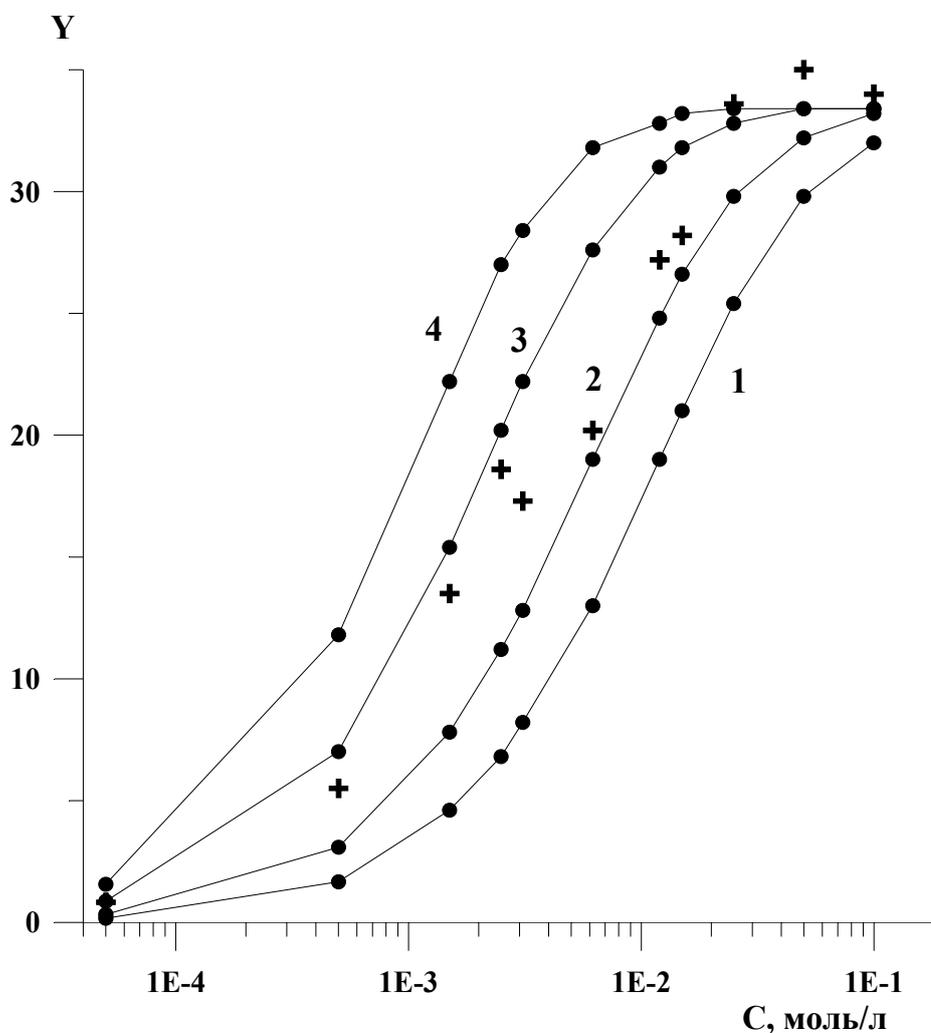


Рис. 27. Зависимость выхода  $\text{Fe}^{3+}$ , моль/(моль электронов)  $Y$  от концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе  $C$ , моль/л. Крестики - экспериментальные значения, точки - расчет. Расчетные выходы для одного значения коэффициента

поглощения  $A_0$  соединены прямыми линиями:  $A_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  (1);  $1 \cdot 10^{-4}$  (2);  $3 \cdot 10^{-4}$  (3) и  $7 \cdot 10^{-4}$  (4).

## 10.2. Выход озона и коэффициент его поглощения в воде.

Динамика установления равновесного содержания озона в используемых сосудах с водой рассчитывалось и измерялось экспериментально при токе разряда 0,1 мА. На рис. 28 представлены результаты для сосуда 0,5 л. Видно, что время установления стационарного состояния составляет около 15 минут. Содержание озона в сосуде рассчитывалось путем решения системы уравнений типа (А3). Выход озона в электрическом разряде  $(O_3)_0$  задавался при этом как параметр. В стационарном режиме распределение концентрации озона между жидкой и газообразной фазами определяется только константой Генри и геометрическими факторами, поэтому, сравнивая экспериментально определенное и рассчитанное содержание озона в реакционном сосуде, можно было определить выход озона в данных условиях электрического разряда. Установлено, что выход озона  $k_{O_3} = 180$  моль/(моль электронов), что соответствует затратам энергии 31 Вт на образование 1 г озона (~30 г озона на 1 кВт·ч). В среде воздуха выход озона меньше и составляет 130 моль/(моль электронов) [74].

Для расчета реакций с участием озона необходимо знать коэффициент его диффузии в воде при данных условиях эксперимента. Для этого измерялся выход иода для раствора KI в зависимости от времени реакции. Реакцию проводили в сосуде объемом 0,5 л. Выбор концентрации KI в данном случае имеет существенное значение. Время установления стационарной концентрации озона, найденное экспериментально и согласующееся с расчетом, составляет ~15 минут, поэтому время измерения выхода иода должно превышать это значение. Механизм реакций в растворе достаточно сложный, образующиеся продукты окисления I могут взаимодействовать с озоном и радикалами  $OH^\bullet$ , усложняя картину. При концентрациях KI от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  моль/л за время 0,5 - час расходуется почти весь исходный I и начинает играть основную роль взаимодействие продуктов его окисления, что усложняет расчет процесса и вносит неопределенности, связанные с механизмом процесса окисления и константами отдельных реакций. При  $[KI] \sim 0,1$  моль/л практически весь озон будет взаимодействовать с иодом на поверхности, не успевая смешиваться с водой. В этих условиях определить коэффициент диффузии будет невозможно. Поэтому была выбрана концентрация  $[KI] = 10^{-2}$  моль/л.

Сравнение расчетной зависимости выхода  $1/2 I_2$  от времени реакции при  $[KI] = 10^{-2}$  моль/л с экспериментом позволило определить величину, характеризующую диффузию и перемешивание,  $a_2 \cdot \sqrt{D_{O_3}} = (3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$  1/см<sup>2</sup> [73].

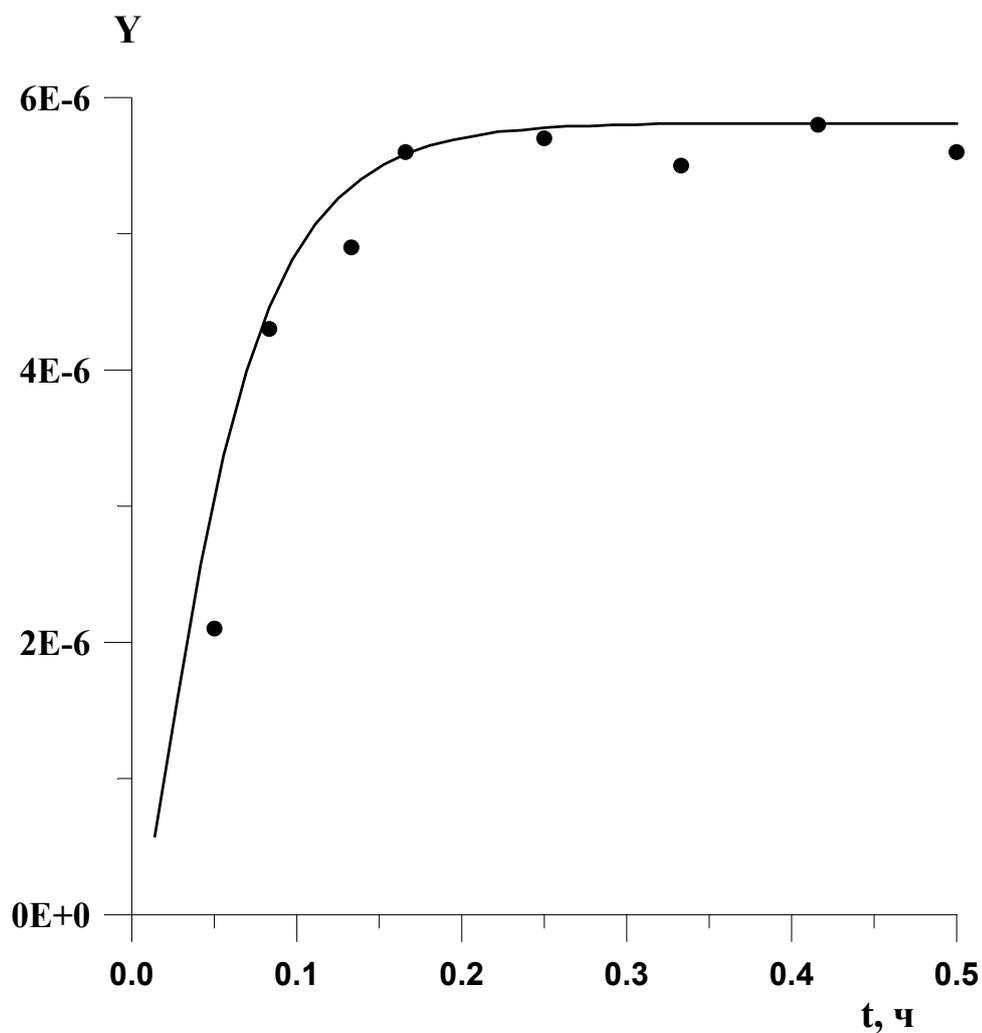


Рисунок 28. Установление стационарной концентрации озона в сосуде с полным объемом 0,5 л (объем жидкости 0,1 л) при токе разряда 0,1 мА в среде кислорода. Здесь  $Y$  - суммарное содержание озона (моль) в жидкой и газовой фазе,  $t$  - время обработки разрядом (ч). Точки - эксперимент, сплошная линия - расчет для выхода озона 180 моль/(моль электронов).

Найденные таким образом выходы активных частиц при электрическом разряде на воздухе, в кислороде, азоте и аргоне для вспышечного коронного электрического разряда между твердым электродом и поверхностью жидкости при отрицательной полярности напряжения на электроде представлены в таблице 3. Видно, что суммарный выход радикалов  $\text{OH}^\bullet$  и  $\text{H}^\bullet$  равен ожидаемому на основании подобия электрического разряда и радиационно-химического процесса.

Таблица 3. Выход активных частиц на 100 эВ выделившейся в разрядном промежутке энергии при вспышечном коронном электрическом разряде (напряжение на разрядном электроде –10 кВ, ток разряда с одного электрода 70 мкА).

Активные Частицы	Выход в газовой среде, 1/100 эВ			
	Кислород	Воздух	Азот	Аргон
Радикалы $\text{OH}^\bullet$ , $\text{H}^\bullet$	$0,32 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,03$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
Озон	$1,8 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
Перекись водорода	$(5 \pm 1)10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
$\text{N}^\bullet$	$< 10^{-4}$	$0,06 \pm 0,005$	$0,06 \pm 0,005$	$< 10^{-4}$
$\text{NO}_3^-$	$< 10^{-4}$	$0,056 \pm 0,005$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
$\text{NH}_4^+$	$< 10^{-5}$	$(6,8 \pm 0,3)10^{-4}$	$(7,1 \pm 0,3)10^{-4}$	$< 10^{-5}$

### 10.3. Направление окислительно-восстановительных процессов.

Модели процессов под действием электрического разряда предполагают распад молекул воды  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet$ , т.е. образование окислителей (радикалов  $\text{OH}^\bullet$ ) и восстановителей (атомов  $\text{H}^\bullet$ ) [78]. В силу закона сохранения заряда количество окислительных эквивалентов должно быть равно количеству восстановительных, в частности, при радиоллизе воды такое соотношение имеет место.

При электрическом разряде в среде кислорода или на воздухе в газовой фазе создается большая концентрация озона, так что активные частицы, образующиеся при электрическом разряде, будут взаимодействовать в первую очередь с ним. При взаимодействии атомов водорода с озоном образуются радикалы  $\text{OH}^\bullet$  ( $\text{H}^\bullet + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$ ). Поэтому в присутствии кислорода в разряде образуются только окислительные частицы.

Для сравнения роли окислителей и восстановителей, образующихся при вспышечном коронном электрическом разряде, проводился эксперимент. Электрический разряд указанного типа осуществлялся над поверхностью водных растворов дихромата калия (вещества, способного восстанавливаться) и соли Мора (вещества, способного окисляться). Было установлено, что в среде воздуха и кислорода выход восстановления дихромата калия не превышает фарадеевский (не более 1 акта реакции на один прошедший в цепи электрон), а выход окисления  $\text{Fe}^{2+}$  в соли Мора при тех же условиях разряда намного больше и составляет ~190 актов реакции на 1 прошедший в цепи электрон). В случае электрического разряда в среде азота выход окисления и восстановления не превышает фарадеевский. Это означает, что в присутствии кислорода при вспышечном коронном электрическом разряде происходят только окислительные процессы.

## 11. Разложение конкретных веществ. Моделирование и эксперимент.

### 11.1. Муравьиная и щавелевая кислота.

Зависимость химического поглощения кислорода для водных растворов муравьиной и щавелевой кислот, а также их натриевых солей представлена на рис. 29. Исходные концентрации веществ  $\sim 0,1$  моль/л [79, 80]. Обработка проводилась при токе разряда 0,5 мА в сосуде объемом 2,5 л. Объем обрабатываемой пробы жидкости 100 мл. Из рисунка видно, что время уменьшения ХПК в  $\sim 50$  раз составляет  $\sim 14,5$  час для муравьиной кислоты и  $\sim 5,5$  часов для формиата натрия, и  $\sim 45$  часов для щавелевой кислоты и оксалата натрия. Конечными продуктами окисления являются углекислый газ и вода.

Для модельного описания окисления отдельных веществ нами использован подход, известный в химии высоких энергий [1], основанный на анализе двух последовательных стадий: (1) генерирование активных частиц и их взаимодействие между собой; (2) реакции активных частиц с веществами, растворенными в воде. Такой подход предполагает использование одной (общей) схемы реакций на первой стадии и различных схем, учитывающих особенности данного процесса, на второй стадии. Для расчета кинетики процесса численно решают систему уравнений, описывающих реакции на первой и второй стадиях. При таком подходе несложно сравнить энергетические характеристики различных процессов и их эффективность на заключительной стадии.

Результаты расчета уменьшения ХПК, полученные решением системы уравнений вида (А3) нанесены на рис. 29 сплошными линиями. Наблюдаемая разница в скоростях окисления рассматриваемых веществ может быть объяснена разницей констант скорости реакций взаимодействия с гидроксильными радикалами и с озоном, а также зависимостью скорости реакции от рН среды.

Хорошо наблюдаемой активной частицей, образующейся при электрическом разряде, является озон. Для оценки роли озона проводился эксперимент, в котором через реакционный сосуд во время разряда продувался кислород со скоростью 0,6 л/ч, выходной поток газа пропускаться через поглотитель с раствором KI. Концентрация озона в газовой фазе реакционного сосуда оценивалась по количеству молекулярного иода, образовавшегося в поглотителе. Вклад реакций под действием озона характеризуется данными рис. 30. При обработке дистиллированной воды, когда озон не расходуется на окисление примесей воды, устанавливается стационарная концентрация  $(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  моль/л. В начальной стадии окисления щавелевой кислоты, отраженной на графике, концентрация озона меньше и равна  $(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  моль/л, что свидетельствует о расходовании озона, в то время как при окислении оксалата натрия озон практически не расходуется, его концентрация та же, что и для дистиллированной воды. При обработке муравьиной кислоты в начальный период  $[O_3] = (1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  моль/л, и по мере расходовании муравьиной кислоты концентрация озона растет. При окислении формиата натрия озона расходуется больше, его концентрация в сосуде меньше, однако после окисления всех формиат-ионов (время обработки больше 5.5 ч) озон перестает расходоваться, его концентрация возрастает до уровня, достигнутого в дистиллированной воде.

В щелочной среде озон при взаимодействии с ионами гидроксила превращается в радикалы  $OH^\bullet$ , константа скорости такой реакции 210 л/(моль·с)

[81]. Этот процесс мог бы ускорять разложение оксалата и формиата, однако образующиеся дополнительно радикалы  $\text{OH}^\bullet$  могут поглощаться карбонат-ионами  $\text{CO}_3^{2-}$ , константа скорости такой реакции  $4.2 \cdot 10^8$  л/(моль·с) [81].

Промежуточным продуктом окисления муравьиной и щавелевой кислот является пероксид водорода [82]. Концентрации пероксида водорода в растворах в процессе обработки этих кислот представлены на рис. 31. В то же время при разложении оксалата и формиата натрия образование пероксида водорода не наблюдалось, возможная концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  не более  $10^{-6}$  моль/л. При окислении муравьиной кислоты, кроме того, может образовываться щавелевая кислота, однако в настоящей работе она не обнаружена, ее концентрация не более  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

**Величины рН растворов в зависимости от времени обработки приведены на рис. 32. Исходные значения рН составляют: для щавелевой кислоты рН 1.6 и для муравьиной рН 2.4; растворы оксалата и формиата нейтральны, рН ~7. При разложении кислот величина рН их растворов увеличивается, достигая в обоих случаях рН 4.4. Дальнейшего увеличения рН не происходит, что связано, по-видимому, с накоплением в растворе угольной кислоты. Наличие угольной кислоты качественно подтверждается "вскипанием" раствора, обильным образованием пузырьков газа при добавлении 1 М. серной кислоты. Известно, что при рН ниже 4.0 угольная кислота разлагается на углекислый газ и воду [83]. Значения рН растворов оксалата и формиата увеличиваются за время не более 1 ч до рН 9.2 для оксалата и рН 9.7 для формиата натрия и далее не меняются. В обоих случаях в растворе после разложения кислотных остатков образуются карбонат и гидроксид натрия. Разницу в значениях рН после обработки можно объяснить тем, что при одинаковых молярных концентрациях формиата и оксалата после разложения оксалата в растворе образуется больше карбоната натрия.**

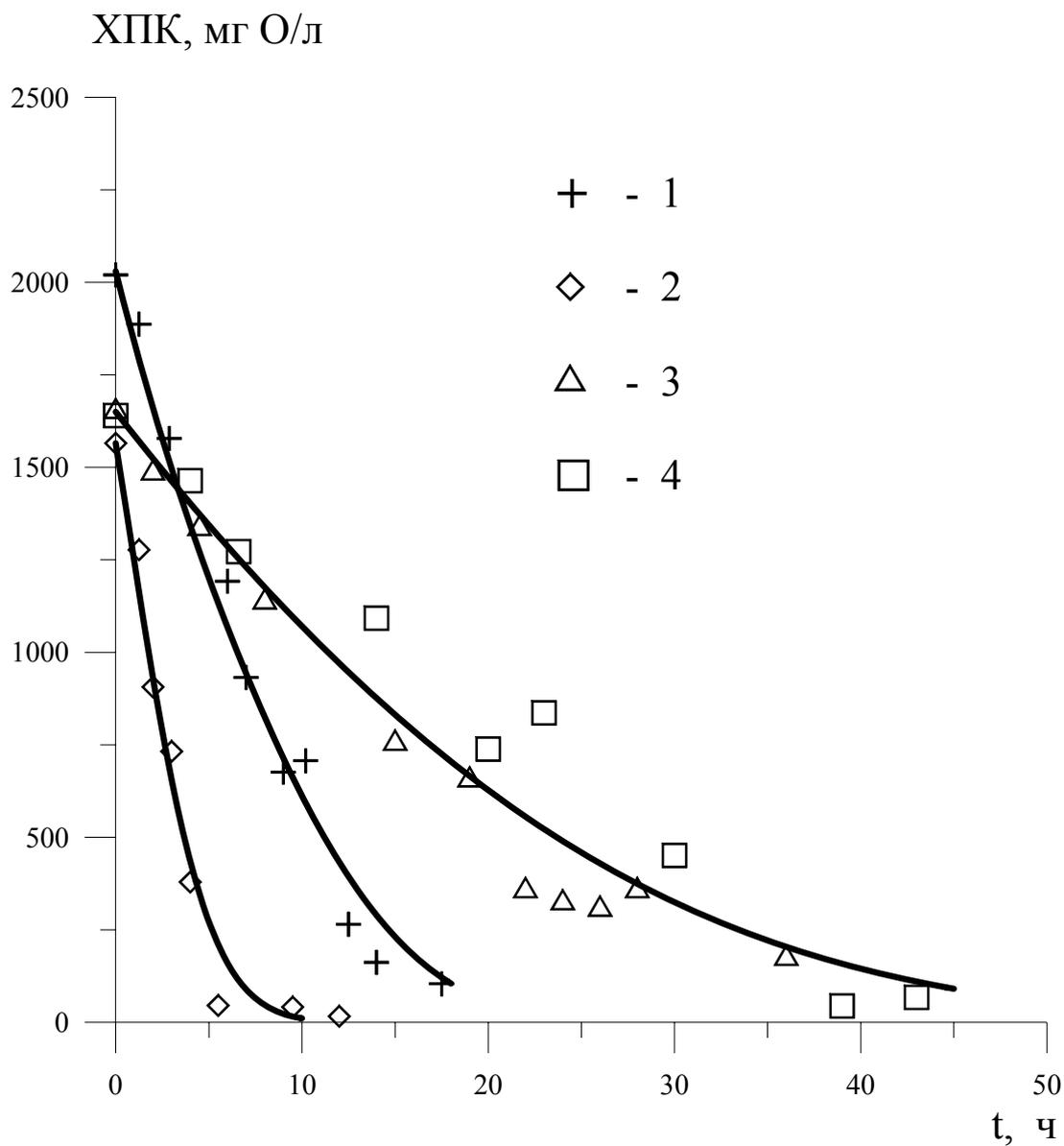


Рисунок 29. Зависимость ХПК растворов муравьиной кислоты (1), формиата натрия (2), щавелевой кислоты (3) и оксалата натрия (4) от времени обработки под действием вспышечного коронного электрического разряда при токе 0,5 мА. Сплошные линии – расчет

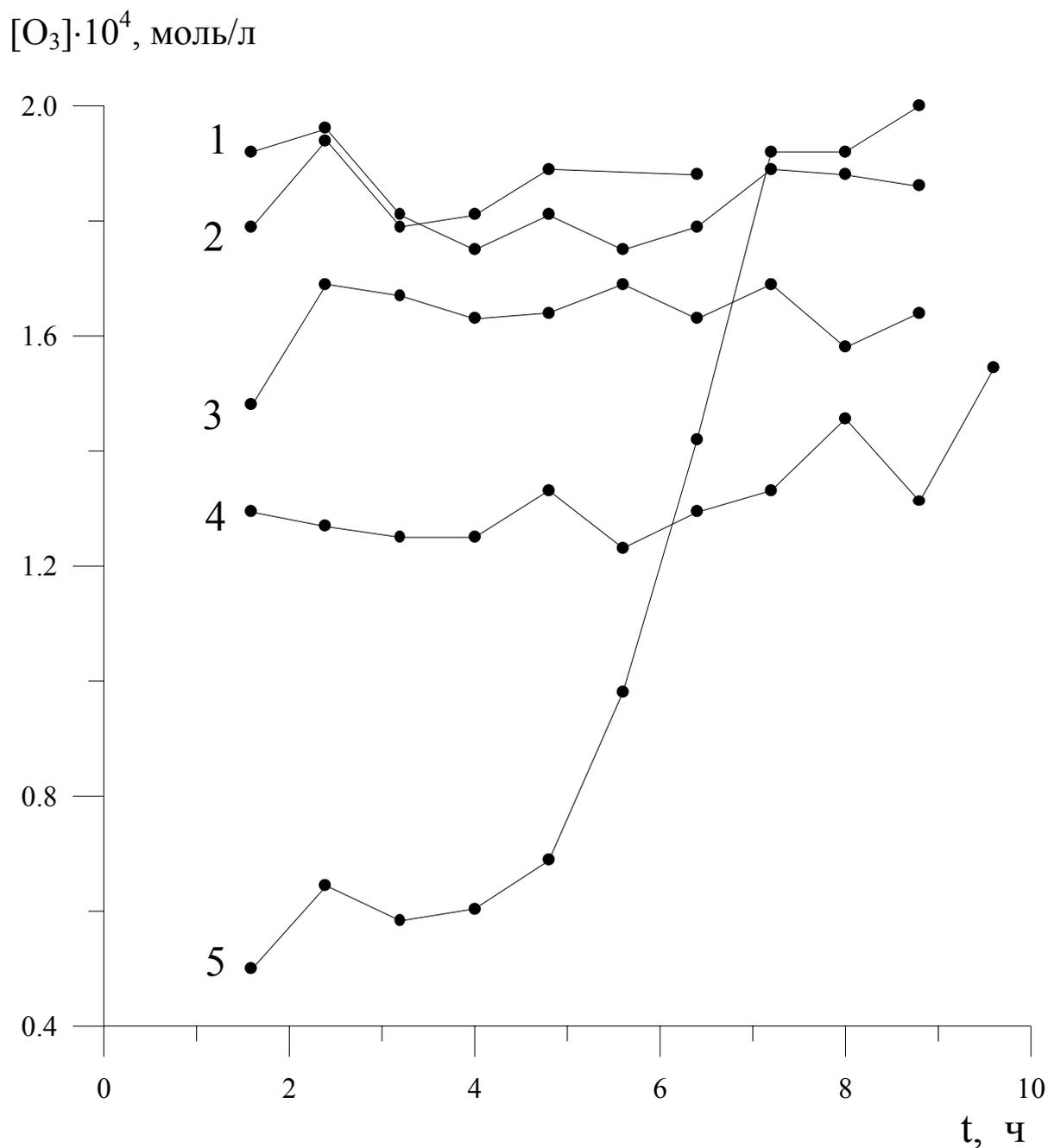


Рисунок 30. Концентрация озона в газовой фазе реакционного сосуда при обработке растворов: 1 – дистиллированная вода, 2 – оксалат натрия, 3 – щавелевая кислота, 4 – муравьиная кислота, 5 – формиат натрия.

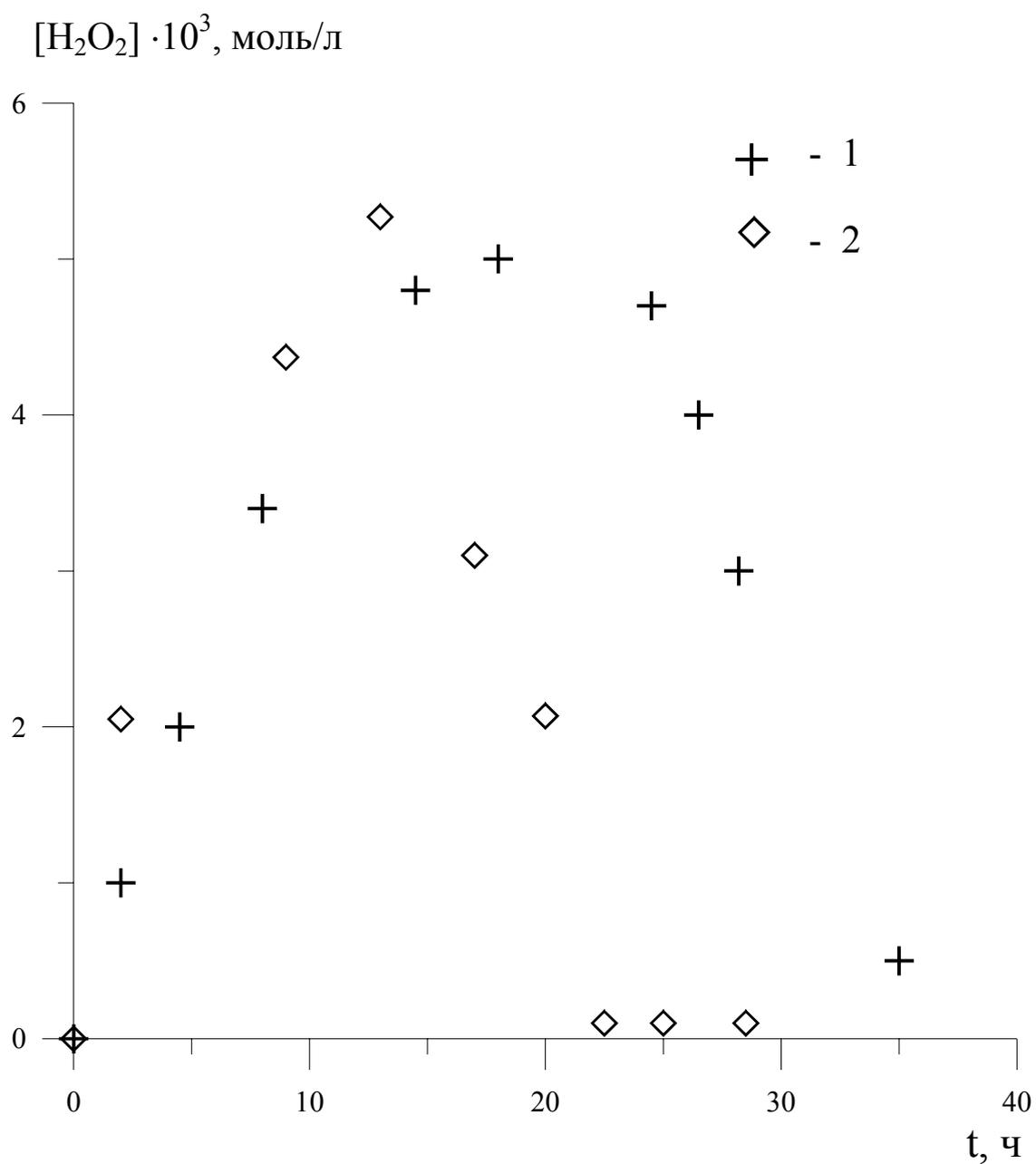


Рисунок 31. Концентрация пероксида водорода в растворе при обработке щавелевой (1) и муравьиной (2) кислот.

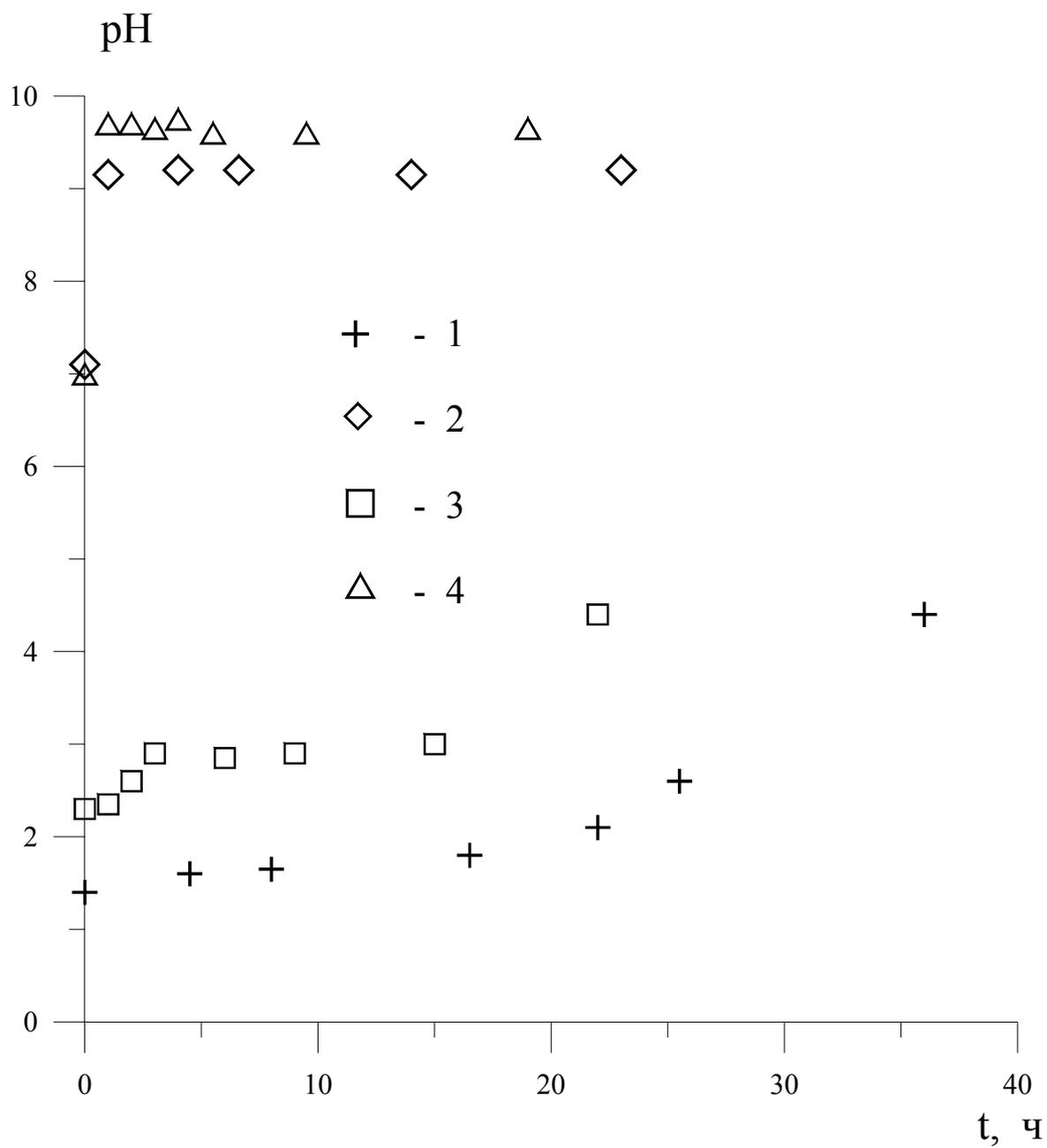


Рисунок 32. Зависимость рН растворов от времени обработки в безэлектродной реакции: 1 – щавелевая кислота, 2 – оксалат натрия, 3 – муравьиная кислота, 4 – формиат натрия.

**11.2. Окисление фенола.** Исследовалось уменьшение химического поглощения кислорода (ХПК) в бассейне объемом 50 л с раствором фенола в следующих условиях: эксперимент 1 – в среде кислорода, в раствор в процессе обработки разрядом добавлялась щелочь NaOH для поддержания pH в пределах от 6 до 7; эксперимент 2 – в среде кислорода без добавления щелочи; эксперимент 3 - на воздухе без добавления щелочи. Для всех растворов исходное значение ХПК = 2000 мг О/л. Расход щелочи для поддержания pH в эксперименте 1 составил 14 (моль NaOH)/(моль электронов). Выполнен расчет кинетики реакции окисления фенола и уменьшения ХПК в среде кислорода при постоянном значении pH. Результаты приведены на рис. 33 [84]. Видно, что величина ХПК в процессе обработки разрядом сильно уменьшается, в то время как общий органический углерод расходуется медленно. Это является следствием накопления при обработке большого объема раствора вторичных низкомолекулярных продуктов окисления фенола, для которых константы скорости реакций с гидроксильными радикалами на несколько порядков меньше, чем с исходным фенолом.

Из рисунка 33 видно, что расчеты хорошо описывают экспериментальные данные. Начальные выходы окисления фенола и некоторых продуктов его распада под действием вспышечного коронного электрического разряда приведены в таблице 4. Для сравнения укажем, что выходы окисления фенола под действием импульсного высоковольтного (25 – 30 кВ) коронного разряда, озонирования и каталитического озонирования составляют соответственно 0,2 : 0,5 и 1,1 1/100 эВ [85].

Таблица 4. Начальные выходы окисления фенола и некоторых продуктов его распада под действием вспышечного коронного электрического разряда.

Вещество	ХПК <sub>0</sub> , мг О/л	Концентрация	Выход 1/100 эВ
Фенол	2000	0,84 г/л	1,5
	200	0,1 г/л	0,8
Муравьиная кислота	2020	0,13 моль/л	0,5
Щавелевая кислота	1660	0,1 моль/л	1,0
Оксалат натрия	1640	0,1 моль/л	1,0

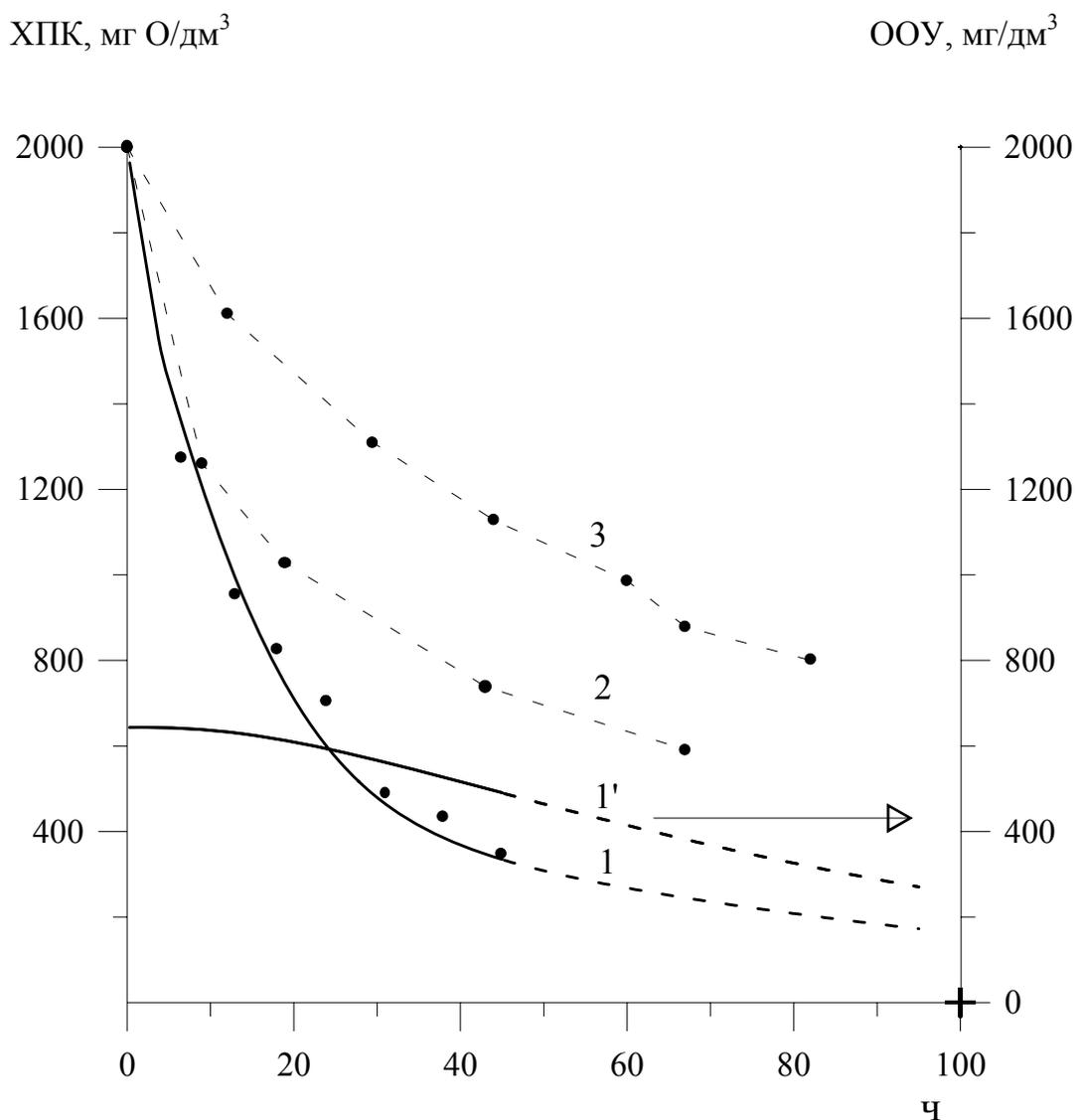


Рисунок 33. Зависимость ХПК раствора фенола с концентрацией 0.84 г/л ( $XPK_0 = 2000$  мг О/л) от времени обработки в бассейне при токе разряда 3 мА: 1 – в среде кислорода, добавлялась щелочь (эксперимент 1); 2 – в среде кислорода, щелочь не добавлялась (эксперимент 2); 3 – на воздухе, щелочь не добавлялась (эксперимент 3); 1' - содержание общего органического углерода (ООУ) для эксперимента 1, расчет.

### 11.3. Окисление хлорорганики.

Разложение хлорсодержащих соединений физическими методами воздействия представляет интерес с точки зрения очистки загрязненных вод, т.к. разложение этих соединений биологическими методами проблематично. В связи с этим исследовано разложение 1,2-дихлорэтана и хлорбензола, находящихся в водном растворе, концентрация растворов составляла  $8 \cdot 10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л для дихлорэтана и хлорбензола соответственно. Использовались химически чистые реактивы и дистиллированная вода при температуре 25 °С [86].

При разложении хлорсодержащего соединения в воде должны накапливаться ионы хлора. Зависимость содержания ионов хлора от времени обработки представлена на рисунке 34. Для приведения к одному масштабу концентрации ионов хлора, полученные в растворе хлорбензола, увеличены в 10 раз. Видно, что для дихлорэтана эта зависимость близка к линейной. Выход ионов хлора в растворе дихлорэтана составляет  $0,43 \pm 0,04$  1/100 эВ. Та же зависимость для раствора хлорбензола имеет другой характер: скорость накопления ионов хлора со временем заметно уменьшается. Это можно объяснить расходом исходного вещества в процессе реакции. Для дихлорэтана при максимальном времени обработки расходуется ~10% его исходного количества, а для хлорбензола ~50%. Начальный выход ионов хлора для раствора хлорбензола составляет  $0,12 \pm 0,01$  1/100 эВ.

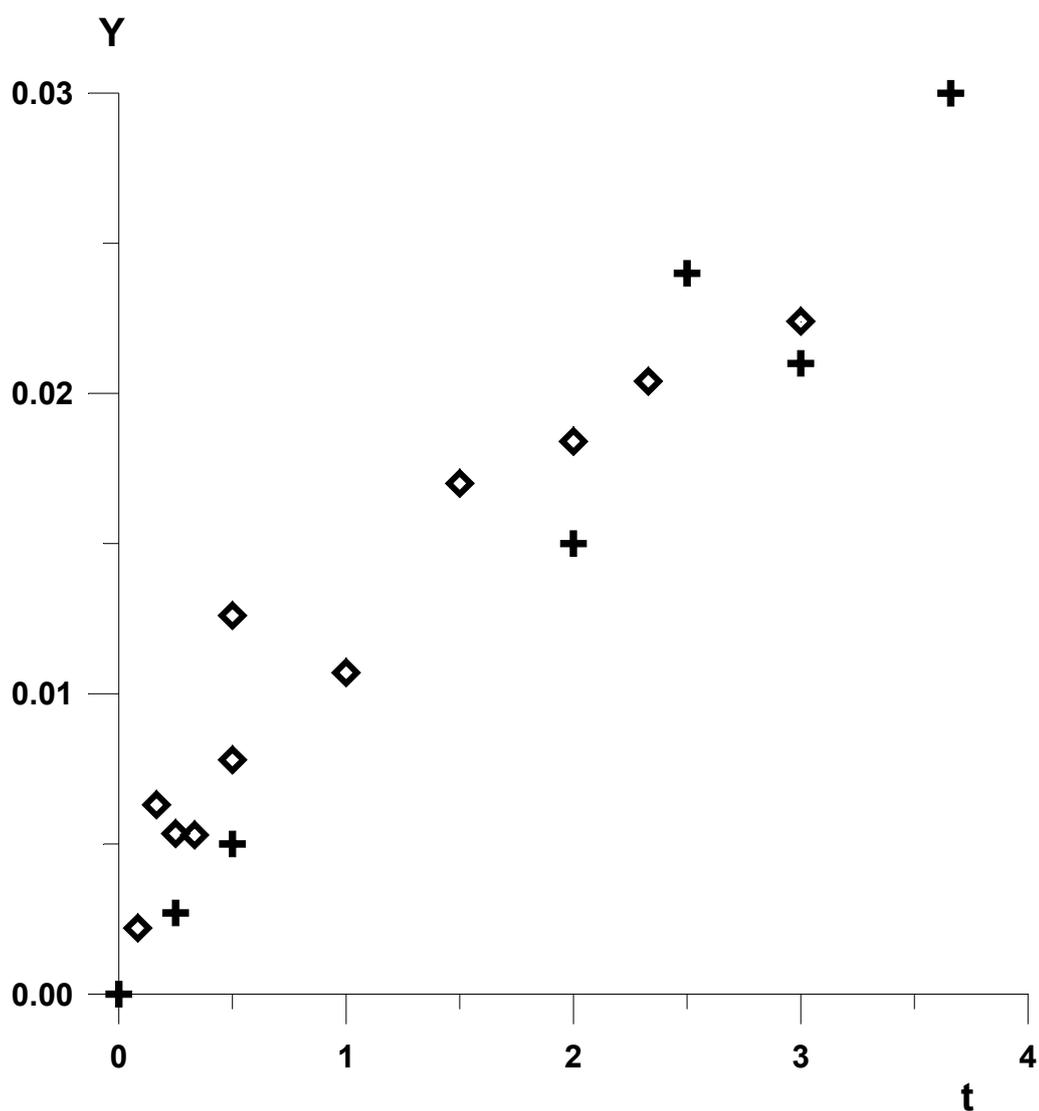


Рисунок 34. Зависимость от времени ( $t$ , ч) концентрации ионов хлора ( $Y$ , моль/л), образующихся при обработке вспышечным коронным разрядом (ток 0,1 мА, напряжение 9 кВ) слоя жидкости толщиной 20 мм, содержащей растворенный 1,2-дихлорэтан концентрацией  $8 \cdot 10^{-2}$  моль/л (+); и хлорбензол концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (◊),  $Y \times 10$ .

#### 11.4. Окисление примесей воды сложного состава.

В качестве примера рассмотрено окисление сточных вод коксохимического производства, содержащих органические соединения ( $XPK_0 = 600$  мг/л) и ионы аммония  $[NH_4^+]_0 = 280$  мг/л. Обработка разрядом проводилась при  $pH = 9$ . Результаты представлены на рис. 35 [87]. Как видно из рисунка, в первую очередь окисляются органические соединения, так как константы скоростей реакций этих соединений с озоном и радикалами намного больше, чем с аммиаком. Следует подчеркнуть, что разложение аммония возможно только в щелочной среде, при  $pH > 7$ .

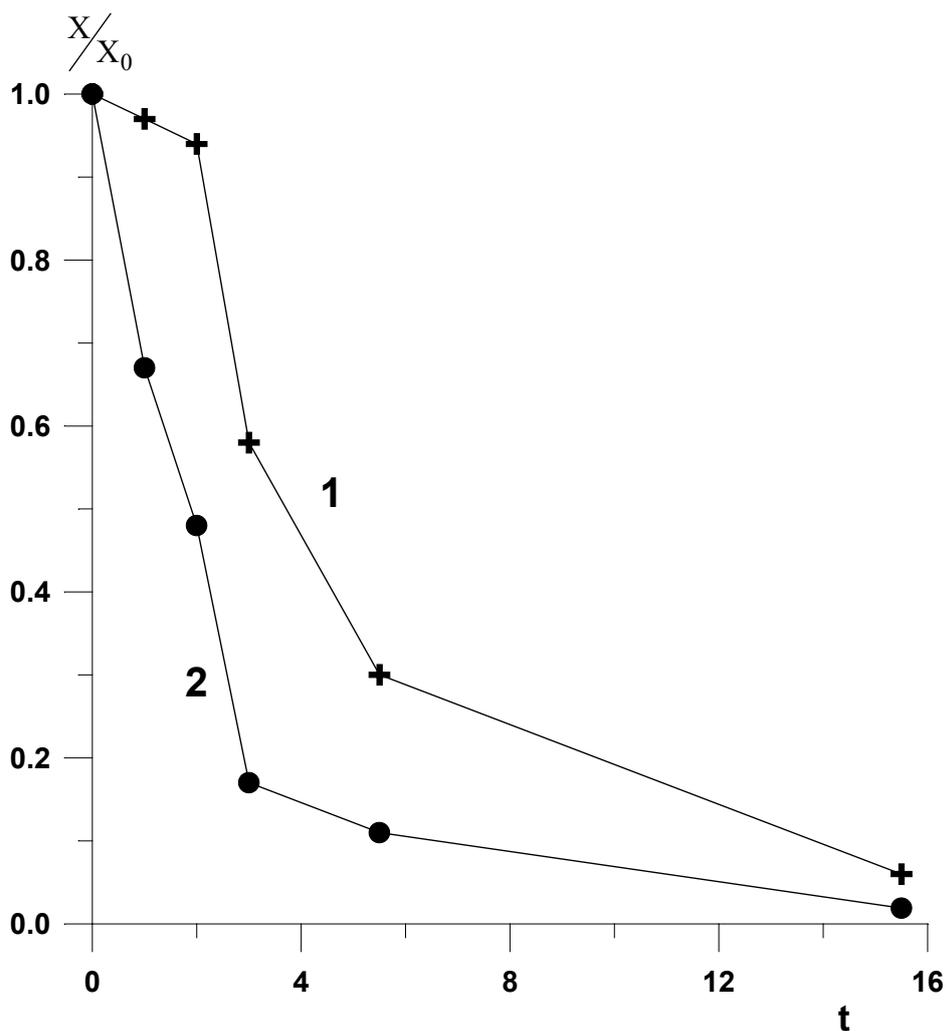


Рисунок 35. Очистка сточной воды КХП с выхода БХУ, зависимость относительного изменения ХПК и концентрации аммония  $X/X_0$ , где  $X$  и  $X_0$  - текущее и исходное значения измеряемой величины от времени обработки разрядом,  $t$  (ч). Ионы аммония,  $[NH_4^+]_0 = 280$  мг (1); органические соединения,  $XPK_0 = 600$  мг  $O_2$ /л (2).

## 12. Условия торможения окислительных реакций под действием электрического разряда.

Как видно из рисунков 29, 33, 35, наибольшая скорость окисления (расходования исходного вещества) достигается в начале реакции. Со временем скорость реакции уменьшается. Кроме тривиальной причины этого явления - зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, имеются и другие.

**12.1. Уменьшение pH среды.** При разложении сложных органических соединений образуются органические кислоты. При этом pH раствора уменьшается. Кроме того, образующийся углекислый газ поглощается водой, что также приводит к уменьшению pH. Константа скорости многих реакций уменьшается с уменьшением pH, поэтому процесс окисления тормозится. Зависимость скорости окисления фенола от исходного значения pH раствора видна из рис. 36а, где представлены данные работы [88]. Начальная концентрация фенола была 1 г/л, ХПК<sub>0</sub> = 2250 мг О/л. Величина pH менялась добавлением NaOH и серной кислоты. Видно, что скорость уменьшения ХПК сильно зависит от величины pH раствора. Это может быть обусловлено зависимостью константы скорости реакции от величины pH раствора: с ростом pH константа скорости для фенола и многих продуктов его последовательного окисления увеличивается.

Кроме того, в щелочной среде озон конвертируется в радикалы OH<sup>•</sup>, что увеличивает суммарную реакционную способность генерируемых частиц. На рис. 36б представлены значения pH для тех же растворов в процессе обработки. Видно, что pH практически не уменьшается только в сильно кислом растворе при pH = 2.

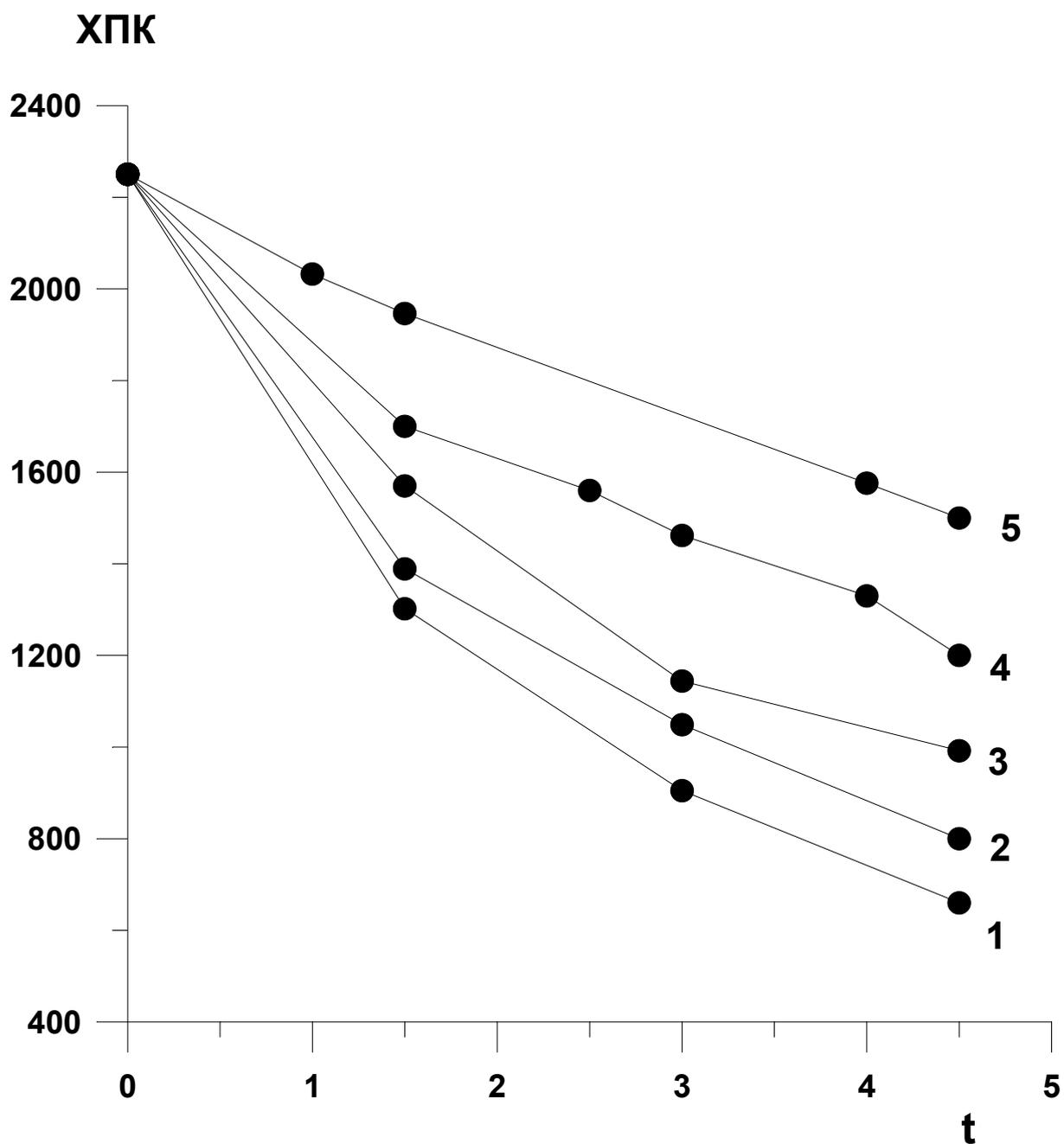


Рисунок 36а. Изменение ХПК раствора фенола с концентрацией 1 г/л при обработке электрическим разрядом для разных значений рН исходного раствора: 1) рН = 13; 2) рН = 11; 3) рН = 10; 4) рН = 5,5 (чистый фенол без добавок); 5) рН = 2. Создание начальной кислотности среды - см. текст.

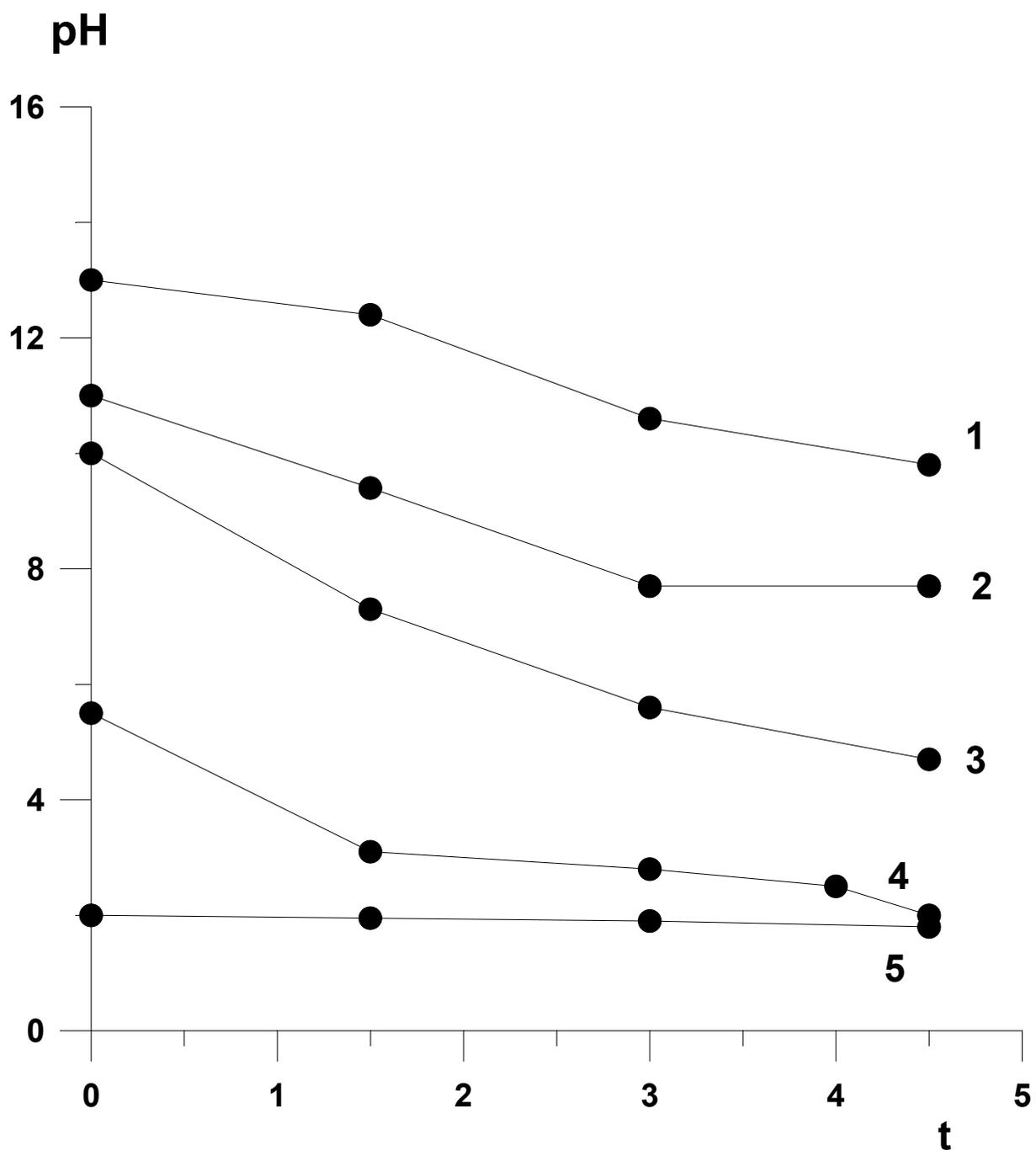
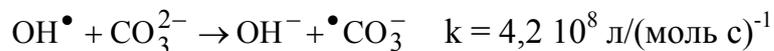


Рисунок 36б. Изменение рН тех же растворов, что и на рис. 36а. Исходные значения: 1) рН = 13; 2) рН = 11; 3) рН = 10; 4) рН = 5,5 (чистый фенол); 5) рН = 2.

## 12.2. Трансформация первичных радикалов в малоактивные вторичные.

При окислении органических соединений в растворе может накапливаться угольная кислота, образующаяся при поглощении углекислого газа – продукта реакции. Карбонат-ионы взаимодействуют с радикалами  $\text{OH}^\bullet$ :



Ион-радикалы  $\bullet\text{CO}_3^-$  являются малоактивными окислителями. Роль этого процесса иллюстрируется данными работы [89], приведенными на рис. 37.

Из рисунка видно, что когда в раствор добавлены карбонат-ионы (4), реакция тормозится. В щелочной среде, в которой полностью поглощается углекислый газ, образующийся в реакции, на конечной стадии после 20 часов обработки реакция тоже тормозится (3). При добавлении  $\text{CaOH}$  (2) карбонат-ионы взаимодействуют с кальцием, образуя углекислый кальций, который нерастворим и выпадает в осадок. За счет этого карбонат-ионы в растворе не накапливаются и окисление происходит быстрее, чем в нейтральной (1) и щелочной (3) среде.

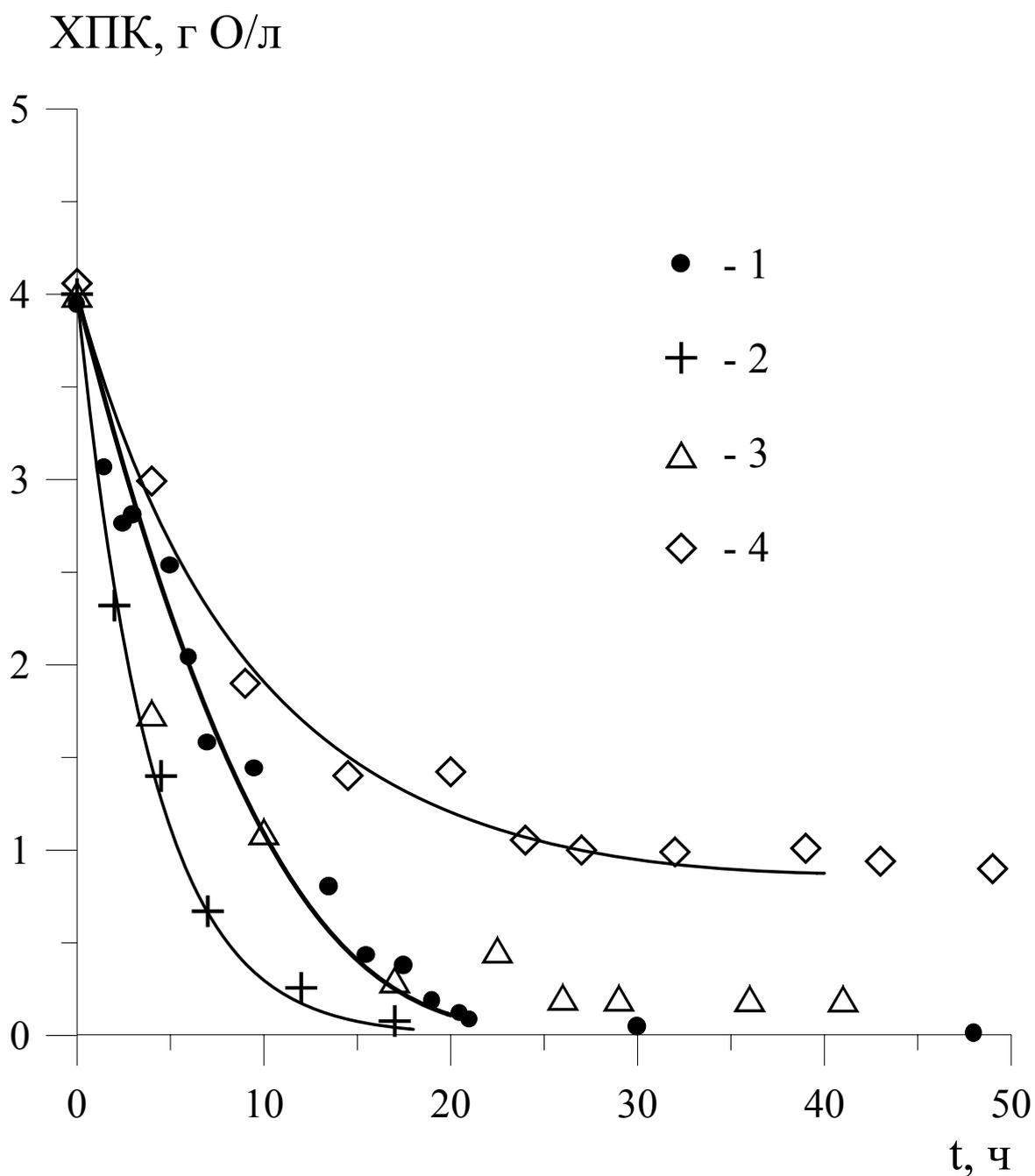
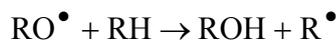
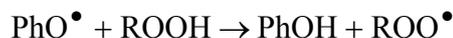


Рисунок 37. Зависимость ХПК растворов ( $XPK_0 = 4$  г О/л) от времени обработки. 1 – исходный раствор Трилон-Б (6 г/л); 2 – Трилон-Б (6 г/л), NaOH (5 г/л) и натронная известь (2 г на пробу 100 мл); 3 – Трилон-Б (6 г/л) и NaOH (5 г/л); 4 – Трилон-Б (6 г/л) и  $Na_2CO_3$  (200 г/л).

**12.3. Протекание обратных реакций.** Рассмотрим процесс на примере окисления органических соединений. При недостатке кислорода распад гидропероксида может сопровождаться увеличением ХПК раствора.



В частности, может происходить восстановление фенола



При слишком интенсивном воздействии на раствор вторичные гидропероксидные радикалы могут взаимодействовать между собой с выделением кислорода и увеличением ХПК раствора.



Для предотвращения обратных реакций раствор должен хорошо насыщаться кислородом и скорость образования вторичных радикалов должна быть ограниченной.

Пример неэффективного окисления фенола и протекания обратной реакции приведен на рис. 38. Эксперимент проводился по схеме, представленной на рис. 29 в разделе 7. Объем жидкости в резервуаре 1 составлял 35 дм<sup>3</sup>. В этом эксперименте отработанный газ из резервуара 1 (см. рис. 29) поступал обратно в реактор по трубке, обозначенной на рисунке пунктиром. Доступ свежего воздуха был сильно ограничен. Из рис. 38 видно, что в начале обработки происходит окисление, величина ХПК уменьшается. Когда запас кислорода воздуха в реакторе оказался израсходованным (количество израсходованного кислорода можно оценить по изменению ХПК) и его место занял отработанный газ, ХПК начинает увеличиваться, притом рост (восстановление) происходит примерно с той же скоростью, с которой происходило окисление. Величина рН при времени обработки больше 10 часов сильно падает, что свидетельствует о изменениях состава жидкости, однако эти изменения при  $t > 18$  часов не связаны с окислением, так как величина ХПК не уменьшается.

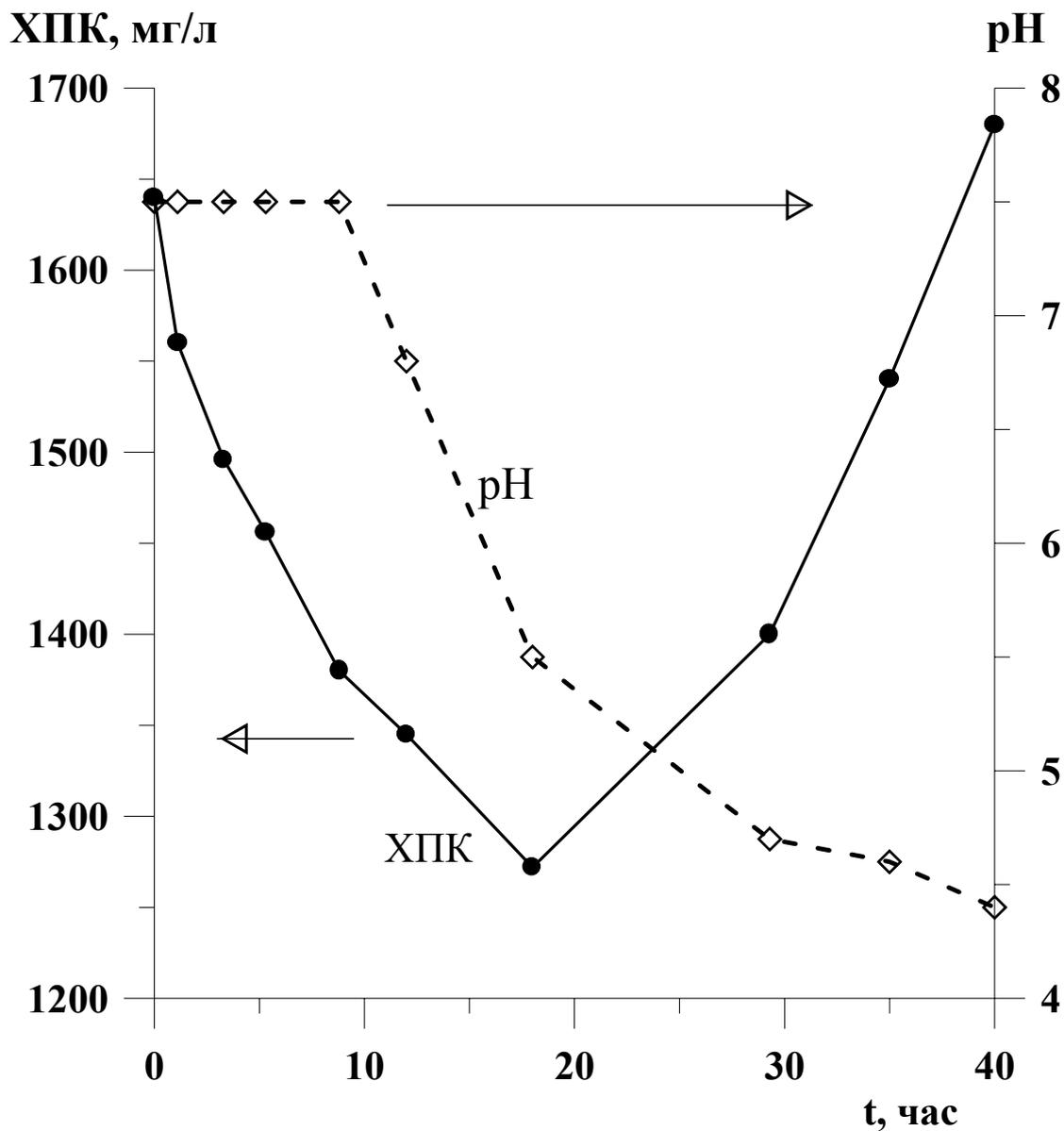


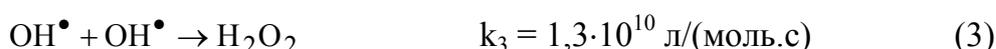
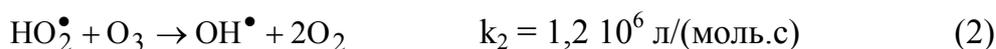
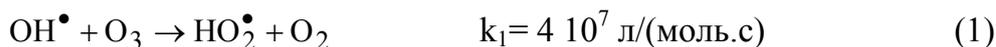
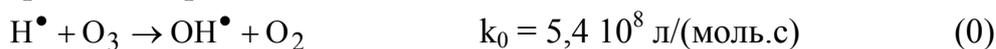
Рисунок 38. Зависимость ХПК раствора фенола в водопроводной воде (объем жидкости  $35 \text{ дм}^3$ ) и pH от времени обработки. Ток разряда 6 мА, поток жидкости  $15 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , поток газа  $15 \text{ дм}^3/\text{мин}$ .

## Часть IV. Генерирование озono-гидроксильной смеси и ее применение.

### 13. Генерирование озono-гидроксильной смеси.

#### 13.1. Условия образования озono-гидроксильной смеси.

При электрическом разряде в среде паров воды и кислорода образуются радикалы  $\text{OH}^\bullet$  и  $\text{H}^\bullet$ , а также озон. В присутствии большого количества озона, генерируемого при электрическом разряде, если  $[\text{O}_3] \gg [\text{H}^\bullet], [\text{OH}^\bullet], [\text{HO}_2^\bullet]$  происходят реакции:



Атомы (радикалы)  $\text{H}^\bullet$  превращаются в радикалы  $\text{OH}^\bullet$ , в газовой фазе остаются радикалы  $\text{OH}^\bullet$  и  $\text{HO}_2^\bullet$ , которые не погибают, а взаимодействуя с озонem, превращаются один в другой:  $\text{OH}^\bullet \leftrightarrow \text{HO}_2^\bullet$ . Наличие большого количества озона дает возможность сохранить радикалы в динамике и транспортировать озono-гидроксильную смесь за пределы реактора. Радикалы  $\text{HO}_2^\bullet$  являются малоактивными, их роль заключается в том, что они «консервируют» радикалы  $\text{OH}^\bullet$ . Основную роль при взаимодействиях с примесями воды играют гидроксильные радикалы.

Процесс образования и расходования активных частиц описывается системой дифференциальных уравнений, однако в стационарном состоянии дифференциальные уравнения можно свести к алгебраическим.

$$(F1) \quad k_{\text{OH}} - \frac{k_1}{V_r} (\text{OH})(\text{O}_3) + \frac{k_2}{V_r} (\text{HO}_2)(\text{O}_3) - \frac{2k_3}{V_r} (\text{OH})^2 - \frac{(\text{OH})}{V_r} W = 0$$

$$(F2) \quad \frac{k_1}{V_r} (\text{OH})(\text{O}_3) - \frac{k_2}{V_r} (\text{HO}_2)(\text{O}_3) - \frac{(\text{HO}_2)}{V_r} W = 0$$

$$(F3) \quad k_{\text{O}_3} - \frac{k_1}{V_r} (\text{OH})(\text{O}_3) - \frac{k_2}{V_r} (\text{HO}_2)(\text{O}_3) - \frac{(\text{O}_3)}{V_r} W = 0$$

Здесь  $(\text{OH})$ ,  $(\text{HO}_2)$  и  $(\text{O}_3)$  – полное содержание указанных частиц в реакторе;  $k_{\text{OH}}, k_{\text{O}_3}$  – скорости образования в электрическом разряде радикалов  $\text{OH}^\bullet$  и озона;  $V_r$  – объем газовой фазы;  $W$  – скорость продува реактора воздухом.

#### 13.2. Концентрация активных частиц.

Учитывая, что реакция (3) быстрая, пренебрежем влиянием уноса радикалов на установление стационарной концентрации, т.е. положим  $W = 0$ . Тогда содержание радикалов  $\text{OH}^\bullet$  в объеме реактора

$$(\text{OH}) = \sqrt{\frac{V_r k_{\text{OH}}}{2k_3}} \quad (4)$$

Находя из уравнения (F2) выражение для члена  $\frac{k_2}{V_r} (\text{HO}_2)(\text{O}_3)$  и подставляя его в уравнение (F3) получим

$$(F3') \quad k_{O_3} - \frac{2k_1}{V_r}(\text{OH})(O_3) - \frac{(O_3 + \text{HO}_2)}{V_r} W = 0$$

Отсюда мы видим, что расходование озона определяется реакцией с радикалами  $\text{OH}^\bullet$ , а унос активных частиц осуществляется озоном и малоактивными радикалами  $\text{HO}_2^\bullet$ . Унесенные вместе с озоном, радикалы  $\text{HO}_2^\bullet$  могут взаимодействовать с растворенными в воде веществами сами (хотя их окислительная способность намного меньше, чем у радикалов  $\text{OH}^\bullet$ ), либо они конвертируются в присутствии озона в радикалы  $\text{OH}^\bullet$  согласно реакции (2). Содержание озона в реакторе в стационарном состоянии при отсутствии продува воздухом найдем из уравнения (F3'), полагая  $W = 0$ .

$$(O_3) = \frac{V_r k_{O_3}}{2k_1(\text{OH})} \quad (5)$$

### 13.3. Скорость продува воздуха через реактор.

Далее оценим скорость продува реактора воздухом, при которой расходование озона будет происходить преимущественно за счет уноса его потоком воздуха. Для этого в соотношении (F3') предположим, что скорость уноса озона и радикалов много больше скорости расходования озона в реакциях с радикалами и ими (реакциями с радикалами) можно пренебречь. Получим соотношение

$$W = \frac{k_{O_3} V_r}{(O_3 + \text{HO}_2)} \quad (6)$$

Для численных оценок величины  $W$  можно пренебречь вкладом радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$ , не забывая, что он составляет примерно 20% и мы при этом завышаем значение  $W$ . Подставляя в выражение (6) значение  $(O_3)$  из соотношения (5), а затем выражение для содержания радикалов  $(\text{OH})$ , выражение (4), получим

$$W = \frac{k_{O_3} V_r}{(O_3 + \text{HO}_2)} \approx \frac{k_{O_3} V_r}{(O_3)} = \frac{k_{O_3} V_r}{k_{O_3} V_r} 2k_1(\text{OH}) = 2k_1 \sqrt{\frac{V_r k_{\text{OH}}}{2k_3}} \quad (7)$$

Величины  $k_{\text{OH}}$  и  $k_{O_3}$  определяется током разряда и выходом радикалов:  $k_{\text{OH}} = 3,32 \cdot 10^{-4} \cdot I$ ,  $k_{O_3} = 1,34 \cdot 10^{-3} \cdot I$  моль/с. Выход активных частиц принят здесь равным  $Y(\text{OH}) = 32$ ,  $Y(O_3) = 130$  моль/(моль электронов).

Тогда скорость продува воздухом

$$W = 2k_1 \sqrt{\frac{V_r k_{\text{OH}}}{2k_3}} = 8 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{\frac{3,32 \cdot 10^{-4}}{2,6 \cdot 10^{10}}} \cdot \sqrt{V_r \cdot I} = 9 \cdot \sqrt{V_r \cdot I} \quad (8)$$

Здесь  $W$  – скорость продува воздухом, л/сек;  $V_r$  – объем газовой фазы, л;  $I$  – суммарный ток разряда, А.

Мы получили завышенное на 20% значение  $W$ , так как ранее пренебрегли содержанием радикалов  $\text{HO}_2$ . Введем поправку:

$$W = 9 \cdot \sqrt{V_r \cdot I} \cdot 0,8 \sim 7 \cdot \sqrt{V_r \cdot I} \quad (9)$$

Сделаем оценку скорости продува реактора с рабочим током 20 мА, полным внутренним объемом 45 литров, и объемом газовой полости, в которой происходит разряд, и отгороженной от остального объема перегородкой, равным 4,5 литра.

$$W(45\text{л}) = 7 \sqrt{45 \cdot 0,02} = 6,64 \text{ л/с или } \sim 400 \text{ л/мин}$$

$$W(4,5\text{л}) = 7 \cdot \sqrt{4,5 \cdot 0,02} = 2,1 \text{ л/с или } 126 \text{ л/мин}$$

Мы видим, что перегородка, отделяющая разрядную полость от остального объема, имеет большое значение.

При меньшей скорости потока воздуха унос активных частиц должен линейно падать. Однако неоднородности потока воздуха и уменьшение среднего времени пребывания активных частиц в реакторе по сравнению со стационарным состоянием, когда продува нет, приводят к уменьшению вероятности гибели активных частиц, и реально унос практически всех активных частиц произойдет при меньшей скорости продува. В связи с тем, что трудно обеспечить очень высокую скорость продува воздухом, выгодно делать реакторы с малым внутренним объемом и малым током разряда. При этом количество образующихся активных частиц уменьшается, однако увеличивается доля частиц, уносимых из реактора, и КПД установки увеличивается.

#### 13.4. Сравнение с экспериментом.

Сравним расчетные характеристики с экспериментальными, полученными для конкретного реактора. Детальные измерения выхода активных частиц были выполнены для реактора с 10 разрядными электродами, суммарным током разряда 0,7 мА, объемом газовой фазы 0,7 л, потоком воздуха через реактор 3 л/мин [90]. Эскиз экспериментальной установки представлен на рисунке 39. В поглотители, через которые продувался газ из реактора, заливали по 100 мл растворов KI или тетраоксалата натрия. Раствор KI поглощал озон и радикалы  $\text{OH}^\bullet$ , тетраоксалат натрия - только радикалы  $\text{OH}^\bullet$ .

$$\text{Расчетная концентрация радикалов } \text{OH}^\bullet: \frac{(\text{OH})}{V_{\Gamma}} = 3,57 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Экспериментальное значение концентрации радикалов  $\text{OH}^\bullet$  в этом реакторе составило  $4,2 \cdot 10^{-9}$  моль/л [90], что хорошо согласуется с расчетом.

### Расчетная концентрация озона в стационарном состоянии без продува

$$\frac{(\text{O}_3)}{V_{\Gamma}} = 4,72 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Экспериментальное значение концентрации озона в выходном потоке газа  $1,08 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Оно больше расчетного, так как часть частиц уносились из реактора и попадали в детектирующую жидкость до того, как установилось стационарное состояние, и они не успели погибнуть.

Максимальная скорость продува воздуха через такой реактор должна составлять  $W = 7 \cdot \sqrt{V_{\Gamma} \cdot I} = 7 \cdot \sqrt{0,7 \cdot 0,0007} = 0,154 \text{ л/с или } 9,3 \text{ л/мин}$

Реально поток воздуха составлял 3 л/мин, т.е. примерно 1/3 от максимальной. При этом унос активных частиц из реактора, определенный экспериментально, составил 50 – 60% их полного числа, генерируемого в разряде.

#### 13.5. Времена жизни озono-гидроксильной смеси.

Время установления стационарной концентрации определяется скоростью реакции (3). Расходование радикалов в этой реакции второго порядка описывается соотношением:

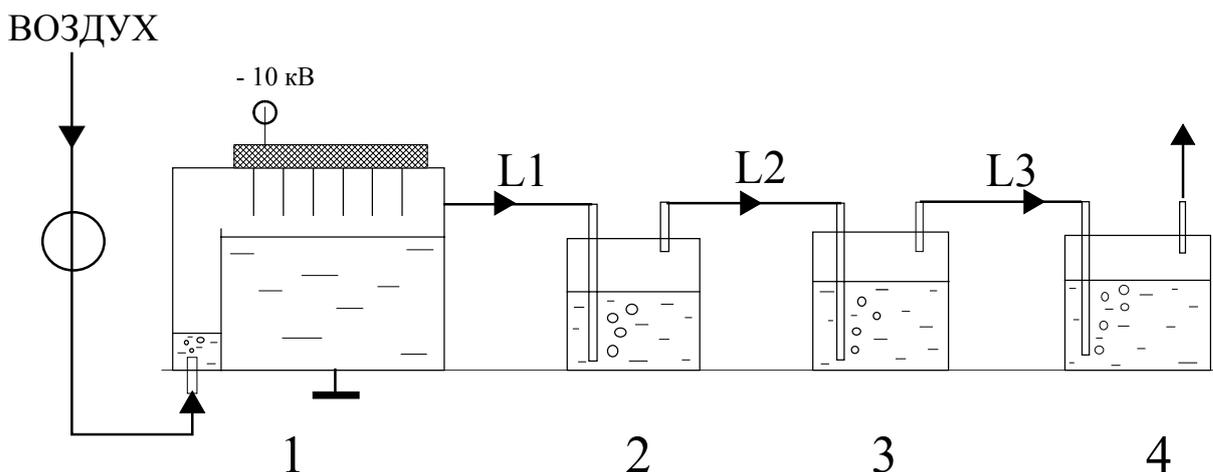
$$[\text{OH}^\bullet] = [\text{OH}^\bullet]_0 / (1 + k_3 [\text{OH}^\bullet]_0 t) \quad (10)$$

Отсюда время уменьшения  $[\text{OH}^\bullet]$  в три раза будет равно  $t_{1/3} \sim 0,06 \text{ с.}$

Скорость расходования озона в реакциях с радикалами (1) и (2) для условий эксперимента, описанного выше,  $w = 2 \cdot 1,2 \cdot 10^6 \cdot 1,4 \cdot 10^{-7} \cdot 1,08 \cdot 10^{-5} = 3,62 \cdot 10^{-6}$  моль(л·с)<sup>-1</sup>.

При такой скорости расходования в потоке время уменьшения исходной концентрации озона  $1,08 \cdot 10^{-5}$  моль/л в три раза будет порядка  $\tau_2 \sim 1 - 2$  с.

Таким образом, озono-гидроксильную смесь при стационарной концентрации активных частиц можно транспортировать на значительные расстояния и время жизни такой смеси порядка секунды. Однако в такой смеси заметная доля первично образовавшихся частиц успеет уже израсходоваться. При времени транспортировки меньше 0,06 сек возможен унос из реактора практически всех радикалов, генерируемых в разряде.



**Рисунок 39.** Экспериментальная установка для исследования транспортировки озono-гидроксильной смеси из реактора: 1 - реактор;

2, 3, 4 - поглотители.

## 14. Инициирование и поддержание цепных реакций окисления органических веществ, растворенных в воде.

**14.1. Схема цепного окисления органических веществ.** Процесс окисления органических примесей в воде является цепной реакцией. Инициирование цепной реакции с малой скоростью может осуществляться кислородом воздуха и озоном. С высокой скоростью цепная реакция иницируется радикалами  $\text{OH}^\bullet$ . Кинетика окисления органических примесей в воде может быть описана последовательностью реакций.

Инициирование радикалами  $\text{OH}^\bullet$



Инициирование кислородом или озоном



Продолжение цепи в присутствии кислорода, если  $[\text{RH}], [\text{R}'\text{H}] < [\text{O}_2]$



Защелкивание цепи, если  $[\text{RH}], [\text{R}'\text{H}] > [\text{O}_2]$  (недостаток кислорода)



Распад гидропероксида. Обратные реакции.



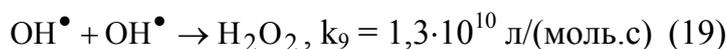
Восстановление фенола



Обрыв цепи, если  $[\text{R}^\bullet], [\text{R}'^\bullet] > [\text{O}_2], [\text{RH}], [\text{R}'\text{H}]$



Гибель первичных радикалов, если  $[\text{OH}^\bullet] > [\text{RH}]$



## Ингибирование процесса



Процесс сильно замедляется, если радикал  $\text{X}^\bullet$  окажется малоактивным. В малом объеме ( $\sim 100$  мл) и при постоянном воздействии окислителей вторично образовавшиеся радикалы будут взаимодействовать между собой (реакции 16 – 18), либо с радикалами-окислителями  $\text{OH}^\bullet$ , и цепной процесс не наблюдается [72]. Однако с увеличением объема системы концентрация вторично образовавшихся радикалов становится мала и вероятность гибели радикалов сильно уменьшается. Подобная схема была детально изучена на примере окисления полимеров как в твердой фазе, так и в жидкости [91]. Цепное

окисление осуществляется протеканием реакций (12) и (13). Под обратными реакциями здесь имеются в виду процессы, в которых ХПК увеличивается, а не уменьшается.

Лимитирующей стадией цепного процесса является реакция (12), 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 (16 - 18) и становятся малоактивными, переставая давать заметный вклад после реакции (19').

Степень окисления сложных органических соединений изучалась на примере фенола [72]. При непродолжительной обработке (часы) степень окисления фенола в объеме 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 за сутки уменьшается от 7,5 до 5, происходит уменьшение ХПК на 20% и более. Окисление до уровня карбоновых кислот сопровождается уменьшением скорости процесса, так как константы скорости реакций этих соединений с гидроксильными радикалами на несколько порядков меньше, чем с фенолом [77].

В случае хорошего насыщения воды кислородом фенол окисляется до углекислого газа и воды [72, 84]. При этом через воду в бассейне продували чистый кислород и реакция протекала в среде кислорода. Эксперимент, выполненный в бассейне объемом 50 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 и плохо растворимые в воде.

## 14. 2. Условия развития цепной реакции.

Для осуществления цепной реакции, инициируемой радикалами, нужно выполнить условия:

1) в процессе инициирования радикалы должны расходоваться на реакции с примесями в воде, а не погибать при взаимодействиях между собой;

2) насыщение воды кислородом должно быть достаточно хорошим, чтобы радикалы  $R^\bullet$  взаимодействовали преимущественно с ним;

3) радикалы  $R^\bullet$  и  $ROO^\bullet$  не должны взаимодействовать между собой. Рассмотрим количественные соотношения, обеспечивающие выполнение этих условий.

### 14.2.1. Соотношение концентрации радикалов (мощности генератора) потока жидкости через эжектор и концентрации примесей в воде.

Скорость расходования радикалов  $OH^\bullet$  при взаимодействиях между собой

$$\text{См. реакцию (19): } w_{19} = k_{19} \frac{(OH)}{V_r} \frac{(OH)}{V_r}$$

Здесь (OH) – полное количество радикалов, генерируемых и уносимых из реактора в единицу времени,  $V_r$  – объем газа, откачиваемого эжектором из реактора в единицу времени. Скорость расходования радикалов  $OH^\bullet$  при

взаимодействии с органическими примесями воды:  $w_{11} = k_{11} \frac{(\text{OH})}{V_{\Gamma}} \frac{(\text{RH})}{V_{\text{ж}}}$ . Здесь

(RH) – полное количество примесей в воде, прошедшей за единицу времени через эжектор,  $V_{\text{ж}}$  – объем жидкости, прокачиваемой через эжектор в единицу времени. Отношение скоростей

$$\frac{w_{19}}{w_{11}} = \frac{k_{19}}{k_{11}} \frac{(\text{OH})}{(\text{RH})} \frac{V_{\text{ж}}}{V_{\Gamma}} \quad (20)$$

Величину (RH) можно представить в виде произведения концентрации примесей [RH] и расхода воды в эжекторном контуре  $V_{\text{ж}}$ : (RH) = [RH] $V_{\text{ж}}$ . Тогда соотношение (20) можно переписать

$$\frac{w_{19}}{w_{11}} = \frac{k_{19}}{k_{11}} \frac{(\text{OH}^{\bullet})}{[\text{RH}]} \frac{1}{V_{\Gamma}} \quad (21)$$

Для того, чтобы радикалы не гибли, эта величина должна быть много меньше единицы.

#### 14.2.2. Насыщение воды кислородом.

Концентрация кислорода должна быть больше концентрации радикалов и не меньше концентрации примесей в воде. В противном случае радикалы  $\text{R}^{\bullet}$  будут взаимодействовать между собой, что приведет к их гибели (реакция 16), либо с другими органическими молекулами (реакция 12'), что будет приводить к изменениям состава обрабатываемых веществ, однако не вызовет их окисления. При ХПК ~ 3000 мг О/л концентрация фенольной примеси ~  $1,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л. В 1 литре воздуха содержится кислорода ~  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Таким образом, для обеспечения насыщения кислородом необходимо смешивать воду с воздухом в соотношении 1:1 (либо воздуха должно быть больше).

**14.2.3. Длина цепи окисления (предотвращение гибели вторичных радикалов).** Рассмотрим, от чего будет зависеть длина цепи окисления. Установка определенной мощности создает в воде количество радикалов (ROO). Концентрация примесей в воде будет [RH], полное содержание примесей в обрабатываемом объеме  $W_{\text{ж}}$  будет [RH]· $W_{\text{ж}}$ . Скорость реакции окисления (13)  $w_{13} = k_{13} \frac{(\text{ROO})}{W_{\text{ж}}} [\text{RH}]$ . Скорость гибели радикалов в реакции (18)

$$w_{18} = k_{18} \left( \frac{(\text{ROO})}{W_{\text{ж}}} \right)^2$$

Для осуществления цепной реакции отношение этих

скоростей должно быть больше единицы. Величина отношения будет определять длину цепи.

$$\frac{w_{13}}{w_{18}} = \frac{k_{13}}{k_{18}} \frac{[\text{RH}] \cdot W_{\text{ж}}}{(\text{ROO})} > 1 \quad (22)$$

Проанализируем качественно условие (22). 1) При малых концентрациях примесей [RH] приведенное выше соотношение может оказаться меньше единицы. Тогда протекание цепной реакции будет невозможно, выход окисления резко упадет. Для поддержания цепи можно уменьшить мощность установки, генерирующей радикалы. Однако в этом случае даже при заметной длине цепи выход окисления все равно останется малым. 2) При больших концентрациях, таких, что  $[\text{RH}] > [\text{O}_2]$ , продолжение цепи в реакции (12) будет маловероятным,

радикалы будут взаимодействовать с органическими молекулами (реакция 12'), свободная валентность будет путешествовать по молекулам примесей, не вызывая их окисление. Таким образом, при малых концентрациях примесей в воде цепная реакция не будет развиваться. При слишком больших концентрациях примеси цепная реакция не будет приводить к окислению растворенных веществ, если концентрация кислорода в воде недостаточна. Существует оптимальное соотношение между содержанием примесей в обрабатываемом объеме и производительностью генератора активных частиц. При всех условиях вероятность цепного процесса увеличивается с увеличением объема системы. Основными условиями поддержания цепной реакции является большой объем системы и хорошее насыщение жидкости воздухом.

### 14.3. Экспериментальное осуществление цепных реакций.

Эксперименты выполнялись на установке, блок-схема которой представлена на рис. 23, раздел 7. Для экспериментов с объемами жидкости 11,5 л, 20 л и 35 л использовался реактор размерами 25x25x25 см, имеющий 110 электродов, суммарный ток разряда всех электродов составлял 6 мА. Эксперименты для объема жидкости 8 м<sup>3</sup> выполнялись с реактором размерами 30x60x25 см, имеющим 510 электродов, суммарный ток электрического разряда составлял 35 мА [92].

#### 14.3.1. Зависимость длины цепи от концентрации примеси.

Зависимость начальной скорости окисления фенола от его концентрации, полученная при объеме обрабатываемой жидкости 11,5 л, потоке жидкости  $V_{ж} = 6$  л/мин, потоке газа 3 л/мин представлена в таблице 5.

Таблица 5. Зависимость уменьшения ХПК раствора фенола ( $\Delta$ ХПК) от концентрации фенола (начального значения ХПК<sub>0</sub>). 1 –  $\Delta$ ХПК за 1 час работы установки при включенном электрическом разряде, ток 6 мА; 2 –  $\Delta$ ХПК после обработки разрядом только при включенном насосе за 6 часов работы (подача воздуха со скоростью 3 дм<sup>3</sup>/мин); 3 –  $\Delta$ ХПК за 6 часов работы только при продуве воздухом со скоростью 3 дм<sup>3</sup>/мин без предварительной обработки электрическим разрядом.

ХПК <sub>0</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	$\Delta$ ХПК, мг/дм <sup>3</sup>		
	1	2	3
710 ± 20	7 ± 5	12 ± 5	< 5
1600 ± 30	120 ± 20	130 ± 30	15 ± 5
2100 ± 50	100 ± 30	100 ± 30	15 ± 5
2900 ± 50	120 ± 30	100 ± 30	15 ± 5
3900 ± 50	190 ± 30	140 ± 30	20 ± 5

Согласно данным по образованию активных частиц при электрическом разряде используемого типа в среде воздуха, суммарный выход активных частиц составляет ~ 160 на один прошедший в цепи электрон (130 молекул озона и 32 радикала ОН<sup>•</sup>) [74]. Отсюда при условии, что каждая активная частица вызовет 1 акт окисления, уменьшение ХПК за 1 час работы установки при токе 6 мА

составит  $45 \text{ мг/дм}^3$ . Из таблицы 5 видно, что при значении  $\text{ХПК}_0 = 710 \text{ мг/дм}^3$  экспериментально наблюдаемое значение  $\Delta\text{ХПК}$  за 1 час обработки электрическим разрядом существенно меньше этой величины, а при больших значениях  $\text{ХПК}_0$  экспериментальный выход в 2 – 3 раза превышает максимально возможный без учета цепных процессов и составляет  $\sim 400$  актов реакции окисления на один прошедший в цепи электрон.

Если выключить разряд и продолжать смешивать раствор с воздухом, пропуская раствор через эжектор, то за 6 часов работы  $\Delta\text{ХПК}$  оказывается того же порядка, что и за 1 час обработки разрядом. Только при продуве воздухом без предварительной обработки электрическим разрядом  $\Delta\text{ХПК}$  за 6 часов обработки почти на порядок меньше.

Таким образом из таблицы 5 видно, что при окислении фенола в объеме  $11,5 \text{ дм}^3$  наблюдается цепной процесс, он продолжается после выключения электрического разряда. Окисление фенола при тех же условиях смешивания жидкости с кислородом воздуха без воздействия электрического разряда имеет место, однако скорость такого процесса почти на порядок меньше.

Для сравнения изучалось окисление в тех же условиях неорганического соединения, слабо взаимодействующего с кислородом воздуха и озоном (роданистого калия при начальной концентрации  $[\text{CNS}^-] = 259 \text{ мг/л}$ ) и для которого известно, что механизм его окисления не может быть цепным. За 6 часов обработки концентрация роданидов уменьшилась от 259 до 112 мг/л. Начальный выход разложения  $\text{CNS}^-$  составляет 26 молекул на 1 прошедший в цепи электрон, что близко к выходу радикалов  $\text{OH}^\bullet$  при используемом электрическом разряде: 32 радикала на 1 электрон [73]. При продуве воздуха через раствор в течение 46 часов и пропускании жидкости через эжектор с выключенным разрядом изменение концентрации роданидов не обнаружено.

#### 14.3.2. Зависимость длины цепи от объема системы.

Зависимость начального выхода окисления фенола от объема обрабатываемой жидкости при  $\text{ХПК} \sim 2000 \text{ мг/л}$  представлена в таблице 6.

Таблица 6. Зависимость от объема обрабатываемой жидкости  $W_{\text{ж}}$  начального выхода окисления фенола  $Y$  (количества актов окисления на один прошедший в цепи электрон) и длины цепи окисления ( $N$ ) при  $\text{ХПК}_0 \sim 2000 \text{ мг/л}$  и энергозатрат на 1 акт окисления  $E_Y$  (эВ),  $V_{\text{ж}}$  - поток жидкости,  $V_{\text{г}}$  - поток газа.

$W_{\text{ж}}$	$Y$	$N$	$V_{\text{ж}} (\text{дм}^3/\text{мин})$	$V_{\text{г}} (\text{дм}^3/\text{мин})$	$E_Y$ (эВ)
$11,5 \text{ дм}^3$ *	400	2,7	6	3	25
$20 \text{ дм}^3$ *	630	4,2	10	10	15,8
$35 \text{ дм}^3$ *	720	4,8	15	15	13,8
$8 \text{ м}^3$ **	15000	100	20	20	0,66

\* - Время обработки электрическим разрядом при токе 6 мА было 1 час, продув воздуха через сосуд с жидкостью со скоростью  $3 \text{ дм}^3/\text{мин}$  в течение 20 часов.

\*\* - Время обработки электрическим разрядом при токе 35 мА - 8 часов, продув воздуха через сосуд с жидкостью со скоростью  $20 \text{ дм}^3/\text{мин}$  в течение 16 часов.

Видно, что выход растет с увеличением объема системы и достигает 15000 на один прошедший в цепи электрон при объеме жидкости  $8 \text{ м}^3$ , что соответствует длине цепи  $\sim 100$  на одну активную частицу. Значение рН промышленной фенольной сточной воды в объеме  $8 \text{ м}^3$  после обработки уменьшилось с 7,5 до 5. Для малых объемов изменение рН не было заметным. В этой же таблице приведены значения энергозатрат на 1 акт окисления. Из сравнения с таблицей 4 (раздел 11.2.) видно, что энергозатраты при иницированном разрядом цепном окислении на воздухе почти в 100 раз меньше, чем затраты на окисление фенола только электрическим разрядом в среде кислорода. Достижимая при этом степень очистки не глубокая, окисление происходит до уровня гидрохинона и, частично, до карбоновых кислот, что подтверждается уменьшением рН промышленной сточной воды от 7,5 до 5. Таким образом, в случае, когда цепные реакции возможны, выход окисления намного превышает число активных частиц, образующихся при электрическом разряде, а при отсутствии цепных процессов и для трудно окисляемого неорганического вещества (как в случае  $\text{CNS}^-$ ) выход окисления примерно равен выходу радикалов  $\text{OH}^\bullet$ .

#### **15. Результаты опытной эксплуатации генератора озono-гидроксильной смеси на биохимической установке (БХУ) коксохимического производства.**

На биохимической установке (БХУ) коксохимического производства Нижнетагильского металлургического комбината (КХП НТМК) были установлены два генератора размерами  $30 \times 40 \times 60 \text{ см}$ , количество электродов в каждом - 180. Суммарный ток электрического разряда каждого генератора составлял 15 мА. Газовую смесь из каждого генератора высасывали 3 эжекторных насоса, поток жидкости через каждый насос  $1,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Жидкость насыщалась высасываемым из генератора газом в смесителе, установленным сразу после эжектора. Полный поток газа через генератор составлял  $4,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Обработанная жидкость сбрасывалась в общий поток сточной воды.

Схема расположения генераторов представлена на рис. 40. Поток сточных вод коксохимического производства последовательно проходил следующие резервуары: фенольный отстойник, усреднитель, окситенк, бассейн второй ступени. Емкость каждого резервуара указана на рисунке. Полный расход сточной воды составлял  $240 \text{ м}^3/\text{ч}$ , температура воды в пределах  $40 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Генератор 1 располагался возле усреднителя. Часть воды с выхода усреднителя ( $4,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) обрабатывали озono-гидроксильной смесью и сбрасывали обратно в усреднитель. Аналогично часть воды с выхода фенольного отстойника обрабатывали с помощью генератора 2 и сбрасывали в фенольный отстойник. Характеристика фенольных сточных вод коксохимического производства приведена в таблице 7.

**Таблица 7. Состав сточных вод на биохимической установке (БХУ) Нижнетагильского металлургического комбината (НТМК).**

Фенолы	200 - 500 мг/л
Роданиды	150 - 400 мг/л
Цианиды	10 - 150 мг/л
Аммиак	300 - 500 мг/л
Масла	до 150 мг/л
рН	7,5 - 8
ХПК	1600 - 2100 мг О/л

В условиях производства наблюдаются сильные колебания состава сточной воды. Усреднитель предназначен как раз для выравнивания характеристик воды. Для частичного разложения примесей в бассейн усреднителя подается воздух, барботируемый через воду. Это позволяет окислить часть примесей воды (обычно около 20%).

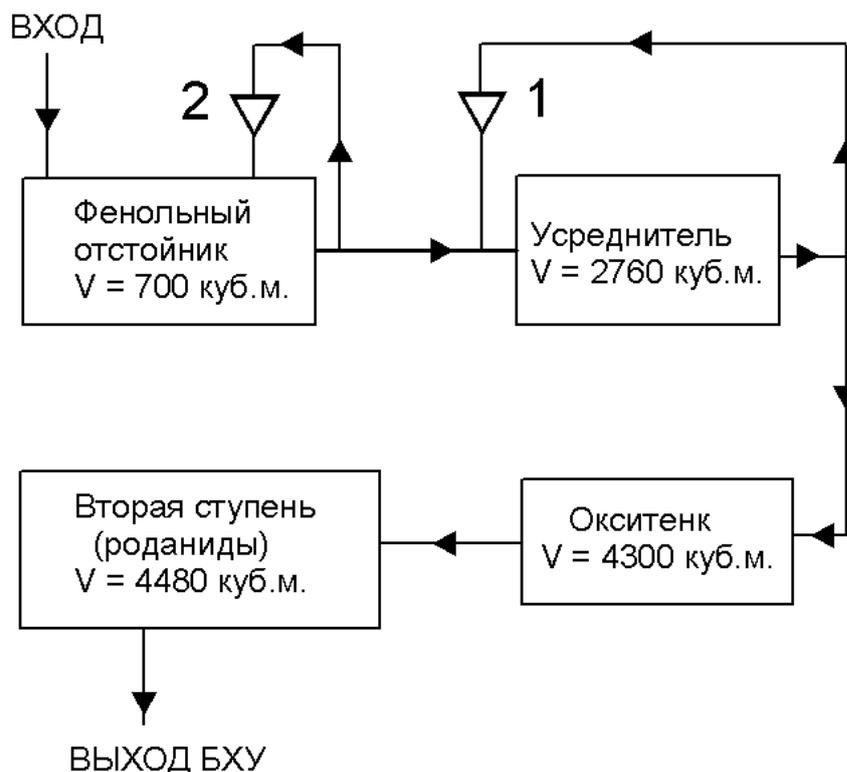


Рисунок 40. Схема расположения генераторов озono-гидроксильной смеси 1 и 2 на биохимической установке КХП НТМК.

Сильным критерием появления цепных реакций может служить зависимость доли вещества, израсходованного в реакции, от концентрации этого вещества (фенола). В случае, если происходит только унос и окисление фенола потоком воздуха, барботируемого в усреднителе, то отношение концентраций фенола в усреднителе, где происходит выдувание и окисление фенола, к его концентрации в отстойнике, не должно зависеть от концентрации фенола. Согласно закону Генри, соотношение концентраций вещества в газе над поверхностью жидкости и в самой жидкости – величина постоянная. Поэтому при постоянной скорости продува воздухом всегда будет расходоваться количество вещества, пропорциональное его концентрации в жидкости. Однако если будут происходить другие процессы, вероятность которых в свою очередь тоже пропорциональна концентрации вещества, доля израсходованного вещества будет расти с ростом его концентрации.

Зависимость отношения концентраций в усреднителе и отстойнике  $N_y$  от концентрации фенола в течение 2002 – 2003 года (когда генераторы не работали) для усредненных по месяцам концентраций представлена на рис. 41. Видно, что это отношение постоянно и равно  $0,808 \pm 0,032$ . Исключение составляет одна точка, появление которой связано с нештатным режимом работы БХУ. При подключении генератора ситуация меняется.

При включении первого генератора на выходе усреднителя начинает проявляться зависимость величины  $N_y$  от входной концентрации фенола (концентрации фенола в фенольном отстойнике), см. рис. 42, где приведены данные за апрель 2003 года. В июне (см. рис. 43), после того, как установка проработала больше месяца, эта зависимость проявляется более отчетливо. Зависимость доли фенола, израсходованного в усреднителе, от его концентрации (чем больше концентрация, тем большая часть фенола расходуется) можно считать указанием на протекание цепных реакций, скорость которых увеличивается с ростом концентрации исходного вещества.

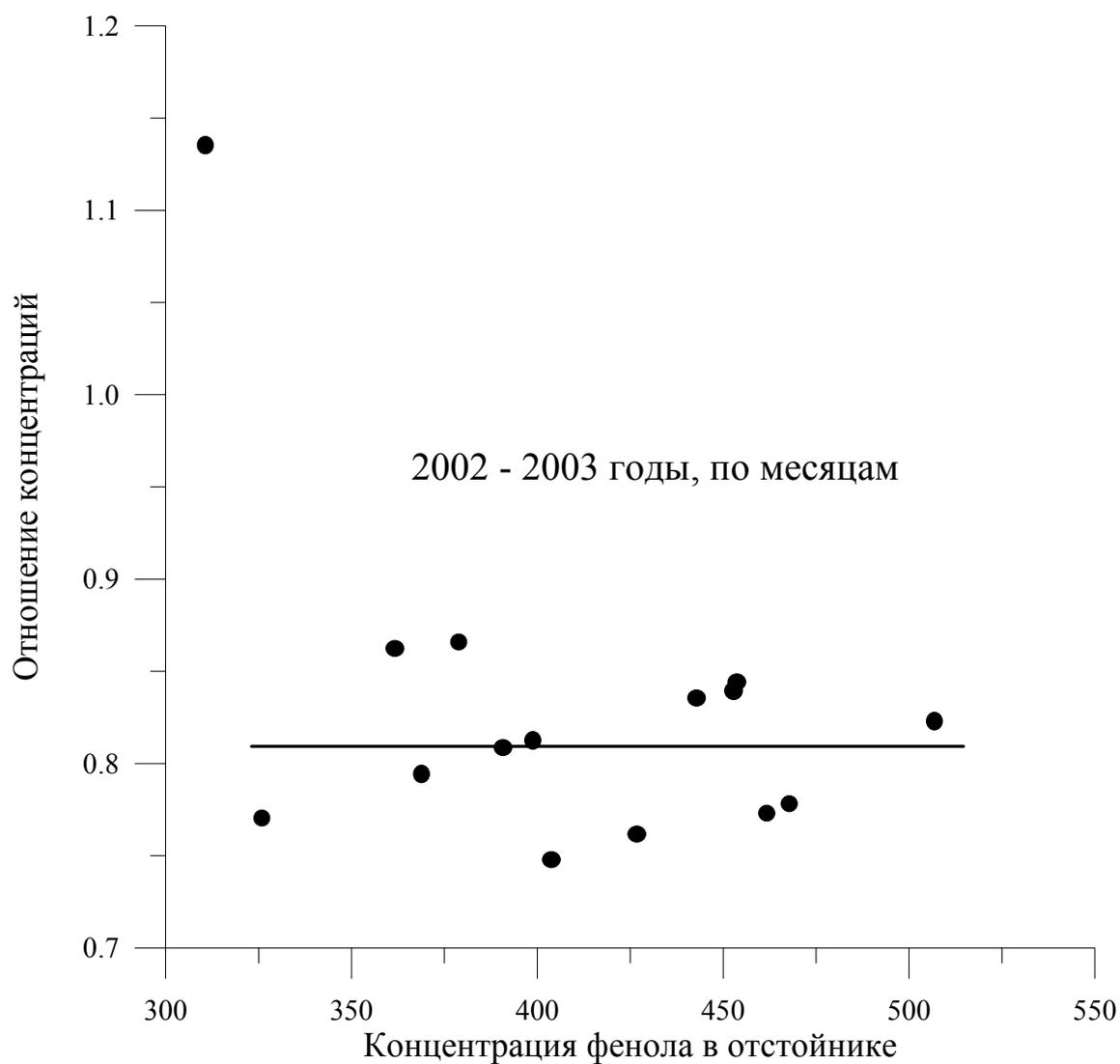


Рисунок 41. Усредненная по месяцу зависимость отношения концентраций фенола в усреднителе и фенольном отстойнике от концентрации фенола в отстойнике (мг/л) за период с января 2002 г по февраль 2003 г.

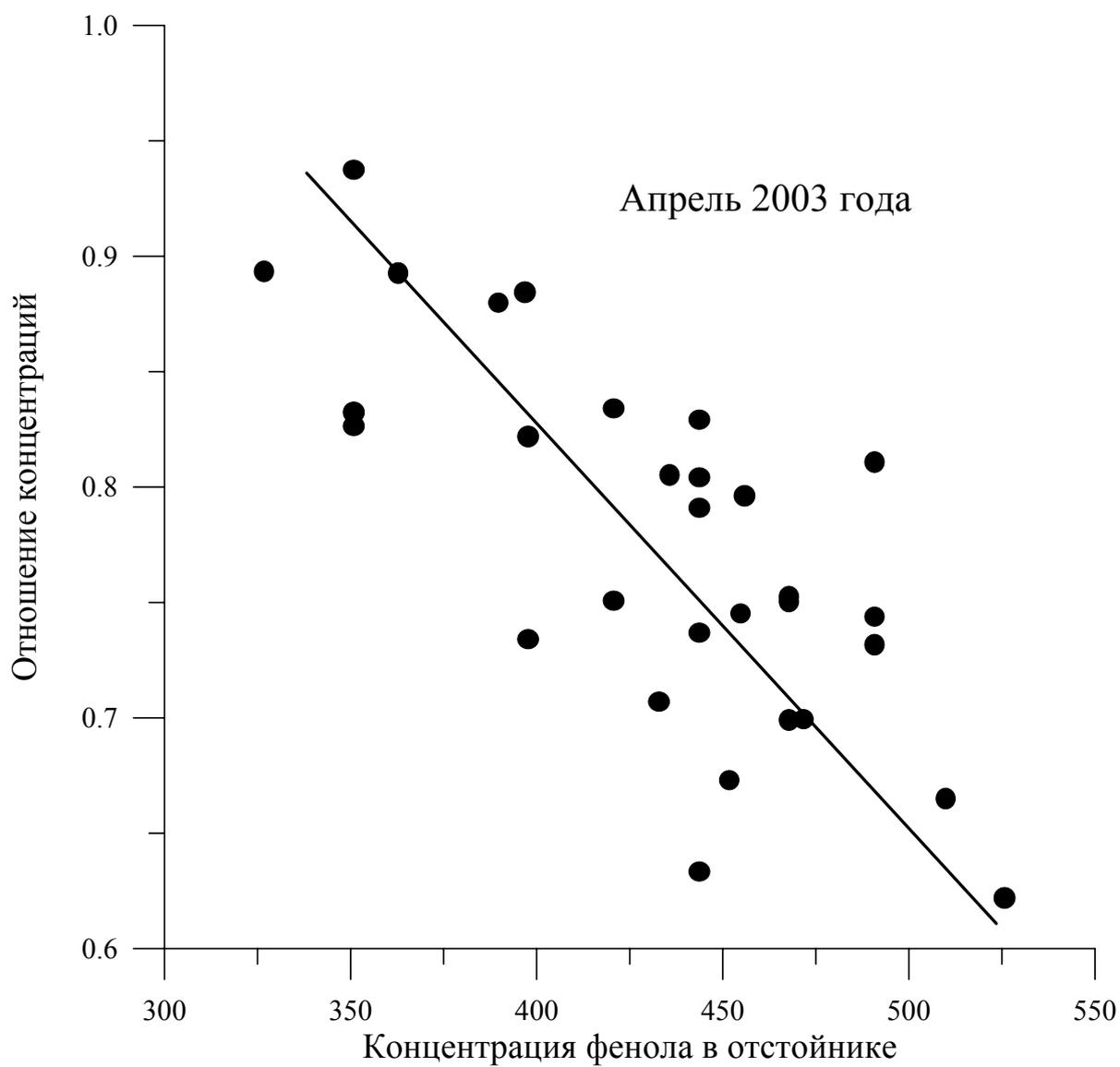


Рисунок 42. Зависимость отношения концентраций фенола в усреднителе и фенольном отстойнике от концентрации фенола в отстойнике (мг/л) за апрель 2003 г.

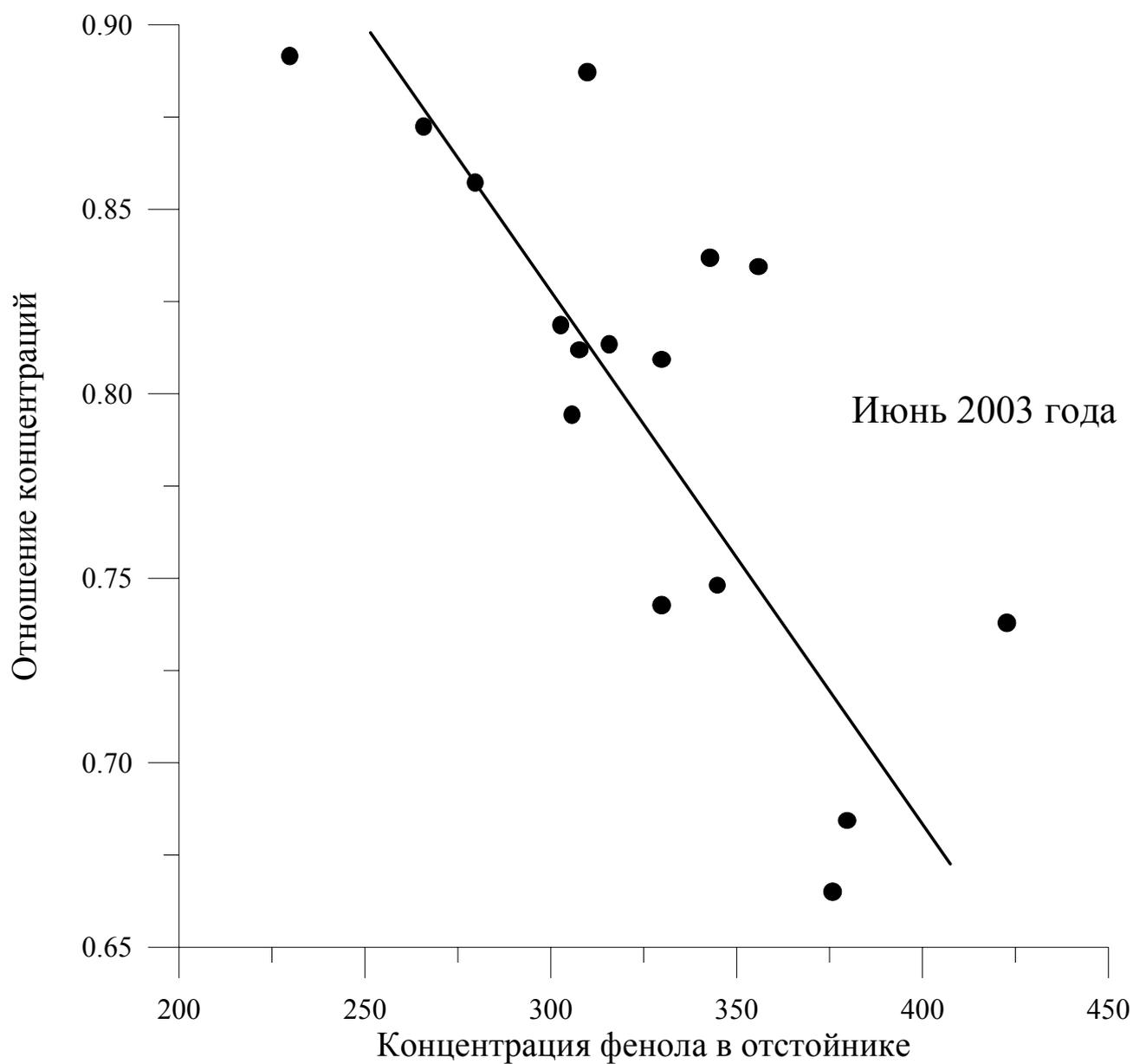


Рисунок 43. Зависимость отношения концентраций фенола в усреднителе и фенольном отстойнике от концентрации фенола в отстойнике (мг/л) за июнь 2003 г.

Результаты совместной работы двух установок видны на рис. 44, где представлены данные по величине ХПК (химического поглощения кислорода) на выходе БХУ за период с октября 2003 г по январь 2004 года (включительно). В этот период два генератора работали одновременно с 27 ноября 2003 года по 4 января 2004 года, генератор 1 работал постоянно.

В сентябре - октябре - ноябре 2003 года до включения второй установки значения ХПК колебались от 300 до 450 – 550 мг О/л, среднее значение 345 мг О/л. При включении второй установки среднее значение ХПК уменьшилось до 267 мг О/л. В самом декабре ХПК на выходе фактически принимало 2 значения: около 230 и около 320 мг О/л (видимо, с такой дискретностью делался анализ). Исключение только в одной точке. Когда вторая установка была выключена, ХПК начало сильно колебаться в сторону больших значений и достигало ~ 550 мг О/л, среднее значение ХПК выросло до 322 мг О/л.

Уменьшение среднего значения ХПК при работе двух установок составило ~22%, что хорошо видно без специальной статистической обработки. При работе одной установки эффект составлял 7 - 10 % и был едва заметен на фоне естественной нестабильности параметров БХУ.

Основной эффект, который мы получили, заключался в том, что появилась сильная зависимость доли разложившейся в усреднителе органики от ее входной концентрации: чем больше концентрация, тем большая часть ХПК теряется. Это должно приводить к эффекту стабилизации ХПК на выходе, что мы и наблюдаем фактически.

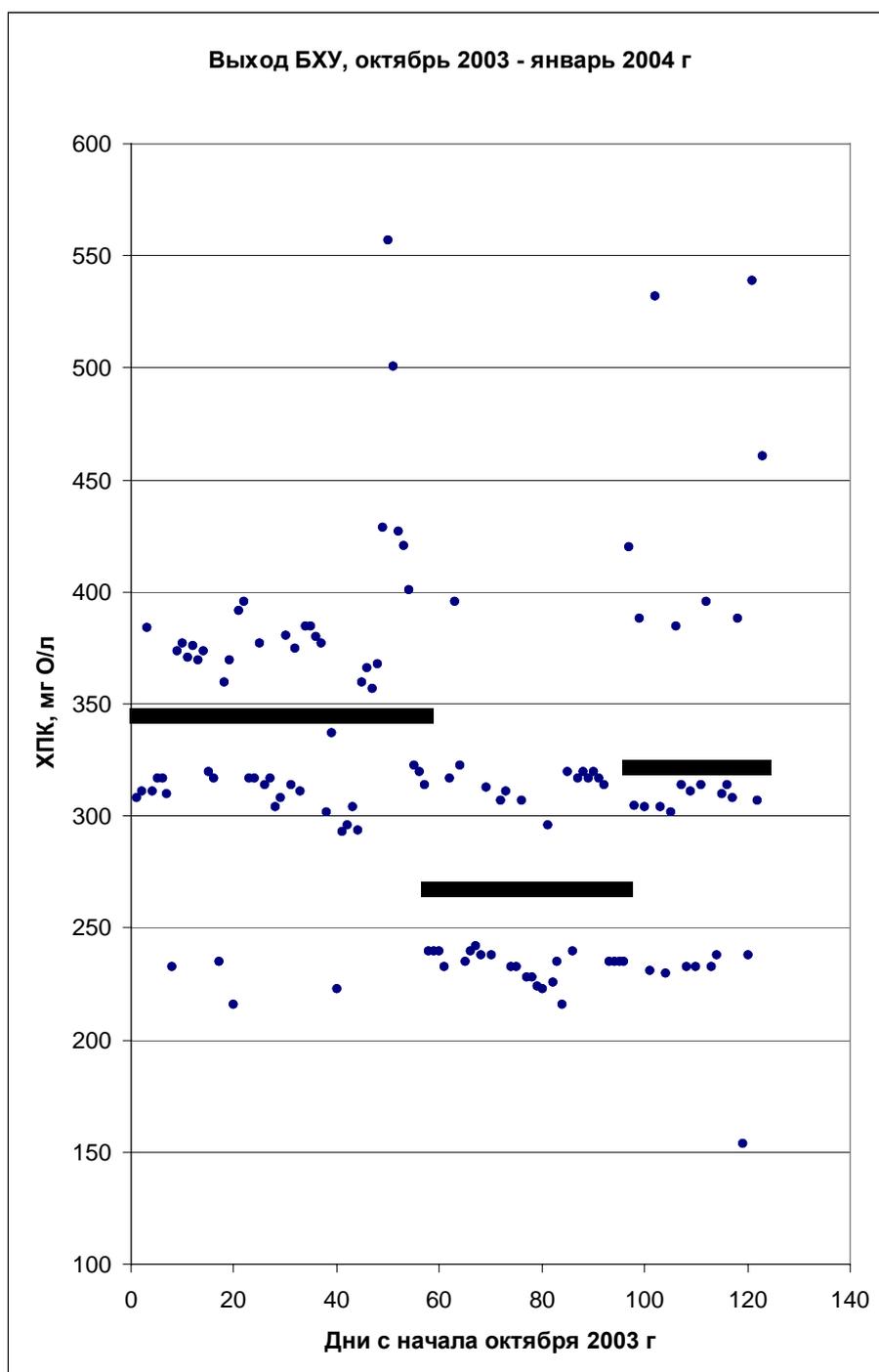


Рисунок 44. Величина ХПК (мг О/л) на выходе биохимической установки КХП. Прямые линии - усредненные значения ХПК за периоды, когда работала только одна и одновременно две установки. Отсчет дней с 1 октября 2003 года. Окончание наблюдений - 31 января 2003 г.

## Литература.

1. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. - М.: Химия. 1988. 365с.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. - М.: Наука. 1986. 439с.
3. Пикаев А.К. Современное состояние радиационной технологии. // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 609.
4. Пикаев А.К. Радиационная химия и технология на рубеже веков. Современное состояние и перспективы развития. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 6. С. 403.
5. Подзорова Е.А., Пикаев А.А., Буряк А.К., Ульянов А.В., Пикаев А.К. Хромато-масс-спектрометрическое исследование радиационно-химической очистки воды от нефтепродуктов. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 2. С. 83.
6. Ким Дже Чул, Ким Донг Хюн, Ким Дук Кюн, Ким Юри, Макаров И.Е., Пикаев А.К., Пономарев А.В., Сео Ёу Тэк, Хан Бумсоо. Глубокое разложение муравьиной кислоты в водных растворах при электронно-лучевом воздействии. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 6. С. 413.
7. Подзорова Е.А., Пикаев А.К., Бельшев В.А., Лысенко С.Л. Удаление загрязняющих веществ из бытовой сточной воды электронно-лучевой обработкой в аэрозольном потоке. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 5. С. 332.
8. Пискарев И.М. Условия инициирования активными частицами из газовой фазы реакций в жидкости. // Журнал физической химии. 1998. Т. 72. №11. С. 1976.
9. Karpel Vel Leitner N., Dore M. Role de l'oxygene dissous dans le mecanisme de decomposition de l'acide formique en solution aqueuse par irradiation UV en presence de peroxide d'hydrogene. // J. Chim. Phys. 1994. V. 91/ P. 503.
10. Nicole I., De Laat J., Duguet J.P., Bonnel C. Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. // Water Research. 1990. V. 24. No. 2. P. 157.
11. Дидюков А.И., Кулагин Ю.А., Решетняк С.А., Шелепин Л.А. Метастабильные электронные состояния и кинетика активных сред. // Труды ФИАН им. П.Н.Лебедева. 1984. Т. 144. С. 67.
12. Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А., Ярыга В.Н. Кинетика процессов в газовых средах, содержащих метастабильный кислород. // Труды ФИАН им. П.Н.Лебедева. 1994. Т. 218. С. 166.
13. Велихов Е.П., Клоповский К.С., Ковалев А.С., Осипов А.П., Персианцев И.Г., Письменный В.Д., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В. Возбуждение метастабильных состояний молекул кислорода в газовом разряде. // ДАН СССР. 1983. Т. 273. № 3. С. 600.
14. Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I - The ferrous ion reaction. // Trans. Faraday Soc. 1951. V. 47. P. 462.
15. Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II - The ferric ion reaction. // Trans. Faraday Soc. 1951. V. 47. P. 591.

16. Sheng H. Lin, Cho C. Lo. Fenton process for treatment of desizing wastewater. // *Water Research*. 1997. V. 31. № 8. P. 2050.
17. Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodrigues M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. // *Water Research*. 2002. V. 36. № 4. P. 1034.
18. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука. 1972. 240 с.
19. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука. 1982. 252 с.
20. Berl E. A new cathodic process for the production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. // *Trans. Electrochem. Soc.* 1939. V. 139. P. 359.
21. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. Электросинтез озона. 1987. М.: Издательство Московского университета. С. 23.
22. Иванников А.А., Лелевкин В.М., Токарев А.В., Юданов В.А. Воздействием тлеющего разряда атмосферного давления на воду. // *Химия высоких энергий*. 2003. Т. 37. № 2. С. 148.
23. Kontronarou A., Mils G., Hoffmann M.R. Ultrasonic irradiation of p-nitriphenol in aqueous solution. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 3630.
24. Petrier C., Lamy M-F., Francony A., Benahcene A., David B. Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rate at 20 and 487 kHz. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 10514.
25. Frim J.A., Rathman J.F., Weavers L.K. Sonochemical destruction of free and metal-binding ethylenediaminetetraacetic acid. // *Water Research*. 2003. V/ 37. № 13. P. 3155.
26. Malik M.A., Graffar A., Malik S.A. Water purification by electrical discharges. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2001. V. 10. P. 82.
27. Malik M.A. Synergistic effect of plasmacatalyst and ozone in a pulsed corona discharge reactor on the decomposition of organic pollutants in water. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003. V. 12. P. S26.
28. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. Возникновение и развитие объемного разряда между твердыми и жидкими электродами. // *Физика плазмы*. / Под ред. Б.М. Смирнова. - М.: Энергоатомиздат. 1990. Вып. 16. С. 120.
29. Malik M.A. Applications of cold plasma techniques for toxic VOCs destruction. // *The Nucleus*. 1999. V. 36. № 1 - 2. P. 69.
30. Malik M.A., Malik S.A. Pulsed corona discharges and their applications in toxic VOCs abatement. // *Chinese J. of Chem. Eng.* 1999. V. 7. № 4. P. 351.
31. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Физико-химические свойства системы плазма-раствор. // *Теоретические основы химической технологии*. 1999. Т. 33. № 4. С. 357.
32. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Химические процессы, инициируемые неравновесной плазмой в растворах. // *Теоретические основы химической технологии*. 2000. Т. 34. № 1. С. 76.
33. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.П. Физическая химия озона. 1998. - М.: Издательство Московского университета. 480 с.
34. Бубнов А.Г., Гриневич В.И., Кувыкин Н.А., Маслова О.Н. Кинетика плазмохимической деструкции органических соединений, содержащихся в сточных водах. // *Химия высоких энергий*. 2004. Т. 38. № 1. С. 44.

35. Павлов В.И., Залесский Н.А., Еремеев М.А., Шифрин Х.В. Электролиз при последовательном прохождении тока через газовую и жидкую фазы. // Известия академии наук СССР. Отделение химических наук. 1944. № 5. С. 309.
36. Denaro A.R., Hickling A. Glow-discharge electrolysis in aqueous solutions. // J. of the Electrochemical Society. 1958. V. 105. № 6. P. 265.
37. Devies R.A., Hickling A. Glow-discharge electrolysis. Part I. The anodic formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes. // J. Chem. Soc. 1952. P. 3595.
38. Hickling A., Ingram M.D. Glow-discharge electrolysis. // J. Electroanal. Chem. 1964. V. 8. P. 65.
39. Denaro A.R. A model for glow discharge electrolysis. // Electrochimica Acta. 1976. V. 20. P. 669.
40. Hickling A. Electrochemical processes in glow discharge at the gas-solution interface. // Modern aspects of electrochemistry. / Ed. J. O'M Bockris and B.E. Conway. London.: Butterworths. 1971. V. 6. P. 329.
41. Кравченко А.В., Нестеренко А.Ф. Особенности протекания электрохимических реакций на границе раздела газ-жидкость. // Украинский химический журнал. 1994. Т. 60. № 3-4. С. 289.
42. Кравченко А.В., Подгорный О.А., Царенко В.В., Нестеренко А.Ф., Рахманин Ю.А., Кублановский В.С. Физико-химический состав и органолептические свойства воды, обработанной тлеющим разрядом. // Химия и технология воды. 1997. Т. 19. № 1. С. 102.
43. Sengupta S.K., Singh O.P. Contact glow discharge electrolysis: a study of its chemical yields in aqueous inert-type electrolytes. // J. of Electroanalytical Chemistry. 1994. V/ 369. P. 113/
44. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. - Новосибирск.: Наука. Сибирское отделение. 1991. 164 с.
45. Sen Gupta S.K., Singh R., Srivastava A.K. Chemical effects of anodic contact glow discharge electrolysis in aqueous formic acid solutions: formation of oxalic acid. // Indian Journal of Chemistry. 1995. V. 34A. June. P. 459.
46. Поляков О.В., Баковец В.В. Некоторые закономерности воздействия микрозарядов на электролит. // Химия высоких энергий. 1983. Т.17. № 4. С. 291.
47. Бугаенко Л.Т., Калинина Т.А., Ковалев Г.В., Сизиков А.М. О возможности использования анодного микрозаряда для очистки воды от органических примесей. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 5. С. 397.
48. Калинина Т.А., Бугаенко Л.Т., Ковалев Г.В., Сизиков А.М. Разрушение водной эмульсии пентадекана анодным микрозарядом. V. Сравнение с другими алканами. // Химия высоких энергий. 2004. № 2. Т. 38. С. 147.
49. Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. // J. Hazzard. Mat. 1995. V. 41. P. 3.

50. Šunka P., Babický V., Člupek M., Lukeš P., Šimek M., Schmidt J., Černák M. Generation of chemically active species by electrical discharges in water. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999. V. 8. P. 258.

51. Hoeben W.F.L.M., Van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R., Kroesen G.M.W. Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1999. V. 32. P. L133.

52. Аристова Н.А., Пискарев И.М., Ивановский А.В., Селемир В.Д., Спириков Г.М., Шлепкин С.И. Инициирование химических реакций под действием электрического разряда в системе твердый диэлектрик - газ - жидкость. // *Журнал физической химии.* 2004. Т. 78. № 7. С. 1326.

53. Шведчиков А.П., Белоусова Э.В., Полякова А.В., Понизовский А.З., Гончаров В.А. Удаление органических примесей в водных растворах под действием импульсного разряда. // *Химия высоких энергий.* 1993. Т. 27. № 1. С. 63.

54. Malik M.A., Ubaid-ur-Rehman, Ghaffar A., Ahmed K. Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decolorization of methylene blue in water. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2002. V. 11. P. 236.

55. Шведчиков А.П., Белоусова Э.В., Полякова А.В., Понизовский А.З., Гончаров В.А. Очистка атмосферного воздуха от экологически вредных примесей с помощью стримерного коронного разряда и УФ-излучения. // *Химия высоких энергий.* 1992. Т. 26. № 4. С. 317.

56. Попов Н.А. Моделирование плазмохимических процессов, иницируемых мощным СВЧ-разрядом в воздухе. // *Физика плазмы.* 1994. Т. 20. № 3. С. 335.

57. Баранов И.Е., Животов В.К., Русанов В.Д.Д Федотов Н.Г. Гетерогенные процессы конверсии метана под действием импульсного СВЧ-разряда вблизи металлической поверхности. // *Химия высоких энергий.* 2003. Т. 37. № 4. С. 300.

58. Лебедев Ю.А., Мокеев М.В., Татаринцев А.В. Пространственная структура излучения электродного СВЧ-разряда в водороде. // *Физика плазмы.* 2000. Т. 26. № 3. С. 293.

59. Быков Ю.В. Диссоциация кислорода и образование озона в самостоятельном СВЧ-разряде. // *Химия высоких энергий.* 1984. Т. 18. № 4. С. 347.

60. Королев Ю.Д., Месяц Г.А. Физика импульсного пробоя газов. - М.: Наука. 1991. С. 71.

61. Демкин В.П., Королев Б.В., Мельничук С.В. Расчет функции распределения электронов в сильных электрических полях. // *Физика плазмы.* 1995. Т. 21. № 1. С. 81.

62. Коновалов В.П., Сон Э.Е. Деградиционные спектры электронов в газах. // *Химия плазмы.* / под ред. Б.М.Смирнова. - М.: Энергоатомиздат. 1987. Вып. 14. С. 194.

63. Александров Н.Л., Сон Э.Е. Энергетическое распределение и кинетические коэффициенты электронов в газах в электрическом поле. // *Химия плазмы.* / под ред. Б.М.Смирнова. - М.: Энергоатомиздат. 1980. Вып. 7. С. 35.

64. Александров Н.Л., Высикайло Ф.И., Исламов Р.Ш., Кочетов И.В., Напартович А.П., Певгов В.Г. Функция распределения электронов в смеси  $N_2 : O_2 = 4 : 1$ . // Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19. № 1. С. 22.
65. Акишев Ю.С., Дерюгин А.А., Кочетов И.В., Напартович А.П., Трушкин Н.И. Эффективность генерации химически активных частиц в самостоятельном тлеющем разряде. // Физика плазмы. 1994. Т. 20. № 6. С. 585.
66. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. - М.: Наука. 1987. С. 511.
67. Акишев Ю.С., Кочетов И.В., Лобойко А.И., Напартович А.П. Результаты численного моделирования импульсов Тричела в отрицательной короне в воздухе. // Физика плазмы. 2002. Т. 28. № 12. С. 1136.
68. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Особенности осуществления реакций под действием вспышечного коронного электрического разряда. // Журнал технической физики. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 41.
69. Пискарев И.М. Безэлектродные электрохимические реакции окисления как способ очистки воды от загрязнений. // Теоретические основы химической технологии. 2000. Т. 34. № 3. С. 333.
70. Пискарев И.М., Рылова А.Е., Севастьянов А.И. Образование озона и пероксида водорода в электрическом разряде с системе раствор-газ. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 7. С. 895.
71. Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. - Л.: ГНТИХЛ. 1959. С. 87.
72. Пискарев И.М. Окисление фенола частицами  $OH^\bullet$ ,  $H$ ,  $O$  и  $O_3$ , образующимися в электрическом разряде. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. С. 505.
73. Пискарев И.М. Модель реакций при коронном разряде в системе  $O_2(g) - H_2O$ . // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 546.
74. Пискарев И.М. Реакции в воздухе и азоте в плазме коронного разряда между поверхностью воды и электродом. // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 1997.
75. Данквертс П.В. Газо-жидкостные реакции. - М.: Химия. 1973. С. 100.
76. Hoigné J., Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. // Water Research. 1976. V. 10. P. 377.
77. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М.: Энергоатомиздат. 1982. С. 201.
78. Пискарев И.М. Окислительно-восстановительные процессы в воде, инициированные электрическим разрядом над ее поверхностью. // Журнал общей химии. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 1622.
79. Аристова Н.А., Карпель Вель Лейтнер Н., Пискарев И.М. Разложение муравьиной кислоты в различных окислительных процессах. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 3. С. 228.
80. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Сравнение окислительных методов очистки сточных вод. // Теоретические основы химической технологии. 2003. Т. 37. № 2. С. 197.

81. Staehelin J., Hoigné J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. //Environ. Sci. Technol. 1982. V. 16. № 3. P. 676.
82. Karpel Vel Leitner N., Doré M. Mechanism of the reaction between hydroxyl radicals and glycolic, glyoxylic, acetic and oxalic acids in aqueous solution: consequence on hydrogen peroxide consumption in the  $H_2O_2/UV$  and  $O_3/H_2O_2$  systems. //Water Research. 1997. V. 31. № 6. P. 1383.
83. Шарло Г. Методы аналитической химии. - М.: Химия. 1969. Ч. 2. С. 1050. Charlot G. Les methods de la chimie analytique. - Paris.: Masson 1961.
84. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Окисление фенола под действием электрического разряда. //Химия и технология воды. 2001. Т. 23. № 5. С. 510.
85. Hoeben W.F.L.M., VanVeldhuizen E.M., Rutgers W.R., Kroesen G.M.W. Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution. //J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. L133.
86. Пискарев И.М. Разложение дихлорэтана и хлорбензола, растворенных в воде, под действием импульсной моды коронного электрического разряда в газе. //Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 4. С. 319.
87. Аристова Н.А., Беркутов Н.А., Корчаков С.А., Пискарев И.М., Рачкова Е.А. Глубокая очистка сточных вод коксохимического производства. //Кокс и химия. 2000. № 5. С. 44.
88. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Изменение рН среды и скорости уменьшения химического поглощения кислорода при разложении фенола под действием электрического разряда. //Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. Вып. 10. С. 1670.
89. Пискарев И.М. Разложение высококонцентрированного водного раствора натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты под действием электрического разряда. //Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 5. С. 397.
90. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Генерирование озонгидроксильной смеси в коронном электрическом разряде. //Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 813.
91. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. - М.: Наука. 1965. 374 с.
92. Аристова Н.А., Смелянский А.З., Ходырев А.А., Ермаков Д.И., Пискарев И.М., Ушканов В.А. Окисление примесей воды в больших объемах жидкости, инициированное электрическим разрядом. //Перспективные материалы. 2003. № 2. С. 37.