

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им. Д.В. СКОБЕЛЬЦЫНА

Н.А. Аристова, И.М. Пискарев

**ВСПЫШЕЧНЫЙ КОРОННЫЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РАЗРЯД
КАК ИСТОЧНИК ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ**

Препринт НИИЯФ МГУ 2003-13/726

УДК

ББК

Aristova N.A., Piskarev I.M.

Sparkling corona electric discharge as source of chemical active particles.

Preprint NPI MSU 2003-13/726

e-mail: piskarev@depni.sinp.msu.ru

Abstract

The sparkling corona electric discharge was analyzed at high voltage 10 kV, discharge current per one electrode not more than 100 μ A between hard electrode and water surface. The condition for active particles generation and their yields were studied, kinetic model of process was built and model was tested on examples several chemicals decomposition. The possibility for generation and conveyance of ozone-hydroxyl mixture outwards of reactor was analyzed, and using this mixture for chain reaction initiation of organic impurities of water.

Аристова Н.А., Пискарев И.М.

Вспышечный коронный электрический разряд как источник химически активных частиц.

Препринт НИИЯФ МГУ 2003-13/726

Аннотация.

Рассмотрен вспышечный коронный электрический разряд при напряжении 10 кВ. токе разряда с одного электрода не более 100 мкА между твердым электродом и поверхностью воды. Изучены условия образования активных частиц и их выход, построена кинетическая модель процесса, тестируемая на примере разложения конкретных веществ. Проанализирована возможность генерирования и транспортирования за пределы реактора озono-гидроксильной смеси, а также использование этой смеси для инициирования цепных реакций окисления органических примесей в воде.

© Аристова Н.А., 2003

© Пискарев И.М., 2003

© НИИЯФ МГУ, 2003

Введение. Исследования химических реакций под действием электрического разряда проводились в течение почти ста лет во многих лабораториях мира, так что полный список даже наиболее крупных обзоров занял бы слишком много места. Поэтому можно цитировать только некоторые из них [1, 2]. Все исследования выполнялись при токе электрического разряда не менее нескольких миллиампер на один электрод, так как исследователи стремились быстро увидеть результат химической реакции. Однако исследователи не учитывали, что активные частицы, образующиеся при электрическом разряде, могут взаимодействовать между собой (т.е. погибать), либо расходоваться в химических реакциях с веществами, находящимися в газовой и жидкой фазе. С уменьшением тока разряда, и, соответственно, плотности генерируемых частиц, вероятность гибели частиц во взаимодействиях между собой будет уменьшаться.

В последние годы была выполнена серия работ, в которых исследовался электрический разряд при токе 0,05 - 0,1 мА. Малый химический эффект, достигаемый с одним электродом, компенсировался тем, что использовались реакторы с большим числом электродов. Было установлено, что выход активных частиц при разряде этого типа по величине близок к выходу частиц под действием пучка ускоренных электронов. Поэтому представляет интерес рассмотреть особенности химических превращений под действием слаботочного электрического разряда между твердым электродом и поверхностью воды, а также возможности его практического применения.

Специфические особенности реакций под действием вспышечного коронного электрического разряда позволили авторам назвать этот процесс «безэлектродные электрохимические реакции». 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 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).

Выбор условий электрического разряда.

1.1. Максимальная концентрация активных частиц. 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: $w_1 = Ak_1[M][\text{R}^\bullet]$, где k_1 - константа скорости реакции; А – кинетический фактор, характеризующий поглощение активных частиц и перемешивание жидкости, [М] – концентрация вещества в жидкости; $[\text{R}^\bullet]$ - 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:

$$[R^\bullet] \ll A[M] \frac{k_1}{k_2} \quad (1)$$

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 [3], концентрация радикалов должна быть существенно меньше 10^{16} частиц в 1 см^3 .

1.2. Размер газовой полости.

Пусть в объеме газа при электрическом разряде образуется в единицу времени R_0^\bullet радикалов. Их концентрация будет R_0^\bullet/V_r , где V_r - объем газа. Гибель радикалов будет происходить со скоростью $k_2(R_0^\bullet/V_r)^2$, а расходование на реакции в жидкости со скоростью $Ak_1[M](R_0^\bullet/V_r)$.

Условие (1) примет вид:
$$V_r \gg \frac{R_0^\bullet \cdot k_2}{A \cdot [M] \cdot k_1} \quad (2)$$

Отсюда следует, что для предотвращения гибели активных частиц объем газовой фазы должен быть достаточно большим.

1.3. Полярность напряжения. Выход озона больше при положительной полярности напряжения на разрядном электроде, а выход радикалов (OH , HO_2) больше при отрицательном напряжении. Это может быть связано с наличием импульсов Тричела в отрицательной короне [4]. При положительном напряжении на электроде импульсы Тричела не возникают. Согласно оценкам [5], напряженность поля при появлении импульсов Тричела достигает 300 кВ/см . При более высокой напряженности электрического поля с большей вероятностью генерируются более высоко реакционно-способные частицы.

Детальные исследования позволили установить следующие особенности, которые нужно учитывать при конструировании реактора [6].

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. Оптимальным является зазор $6 - 7 \text{ мм}$.

3. Выход реакции, нормированный на один прошедший в цепи электрон, увеличивается при уменьшении тока разряда с одного электрода.

4. Существует минимальное расстояние, на котором можно располагать отдельные электроды друг от друга. Это расстояние порядка 25 мм . При сближении электродов меньше 25 мм выход активных частиц, генерируемых в электрическом разряде, уменьшается.

2. Экспериментальная часть.

2.1. Измерение выходов реакций. Блок-схема экспериментальной установки для исследования выходов реакций представлена на рис. 1. Разряд проводили в стеклянном цилиндрическом сосуде объемом 2,5 л с площадью основания 100 см^2 . Через отверстие в дне сосуда вводился электрод из платиновой проволоки диаметром 0,2 мм, имеющий контакт с жидкостью (контактный электрод 1). Сосуд закрывался тefлоновой пробкой (2), имеющей отверстия для ввода разрядных электродов (3), располагавшихся над поверхностью жидкости, и двух стеклянных трубок для продува воздуха. Продув воздуха осуществлялся для поддержания постоянного состава газа при длительной работе. Скорость продува составляла $\sim 0,5 \text{ см}^3/\text{мин}$. Толщина слоя жидкости в сосуде составляла 10 мм. На разрядные электроды через балластные сопротивления 11 Мом, включенные в цепь каждого электрода, подавалось напряжение до 12 кВ.

Величина среднего тока измерялась при помощи миллиамперметра, включенного в цепь контактного электрода. Регулировка тока разряда осуществлялась изменением сопротивления в цепи управляющей сетки 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.

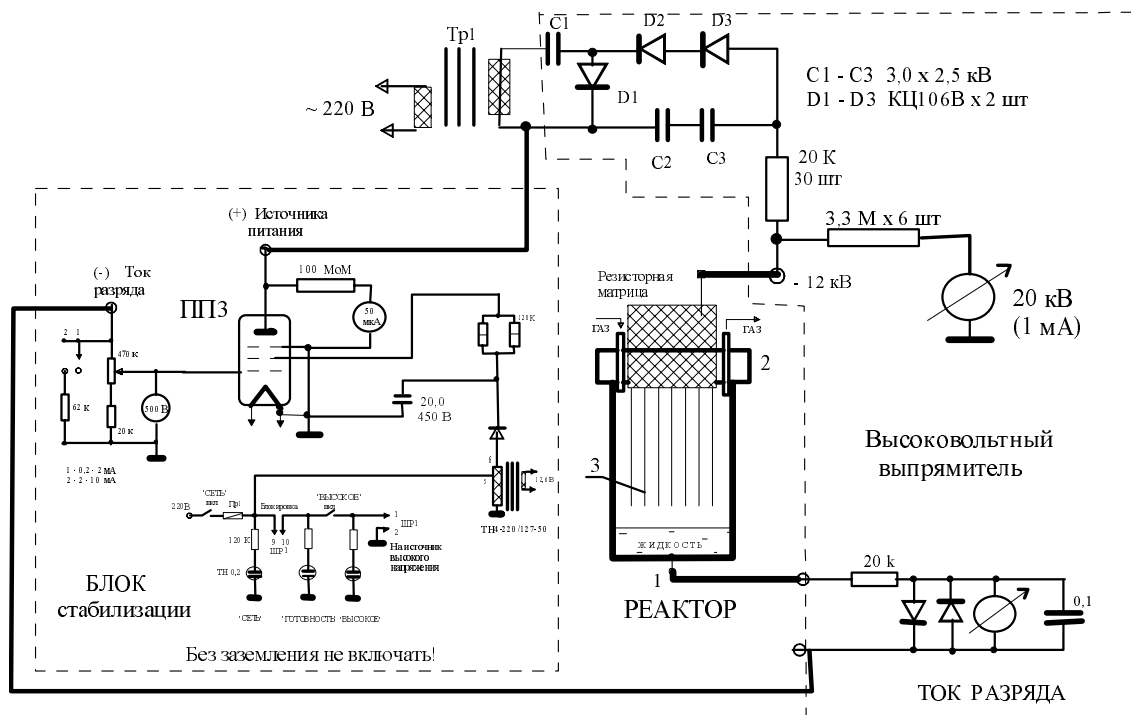


Рис. 1 Схема экспериментальной установки для исследования выходов реакций

2.2. Исследование цепных процессов.

Экспериментальная установка для изучения инициирования и поддержания цепных процессов представлена на рис. 2.

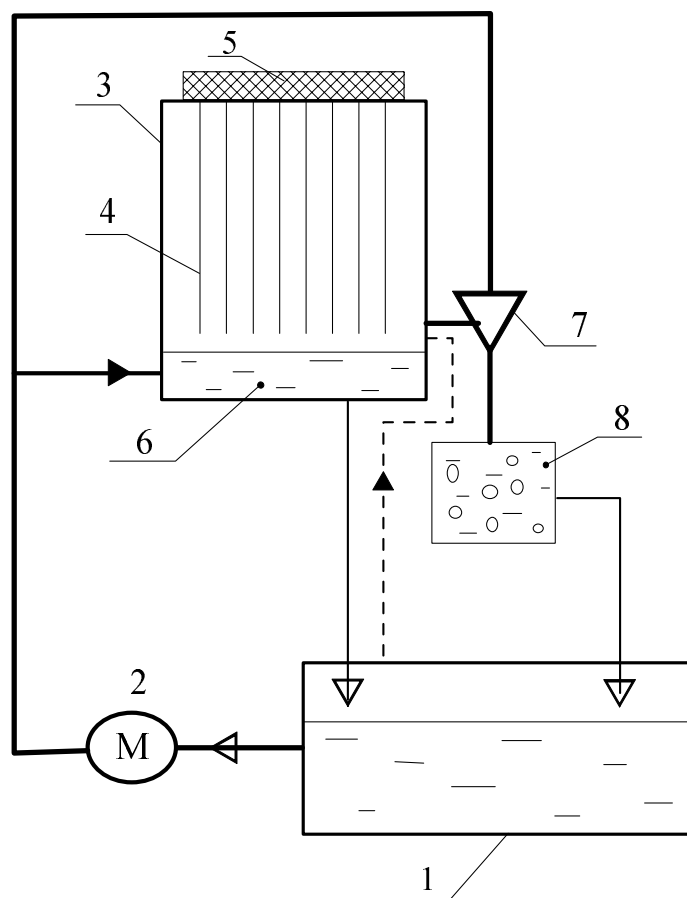


Рис. 2. Установка для инициирования и изучения цепных реакций.

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 дм³, 20 дм³, 35 дм³ и 8 м³. 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 OH[•] 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.

3. Образование активных частиц.

3.1. Выход активных частиц.

Основными активными частицами, которые могут образовываться при электрическом разряде в кислороде в присутствии паров воды являются: радикалы OH^\bullet и H^\bullet , атомарный кислород, озон, перекись водорода. На воздухе (при наличии азота) дополнительно могут образовываться: атомарный азот, ионы NO_3^- , ионы аммония 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 в работе [7], 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 расчета 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. Были получены значения выходов $Y(\text{OH}^\bullet) = 0,144 \text{ 1/100 эВ}$, $Y(\text{H}^\bullet) = 0,18 \text{ 1/100 эВ}$, $Y(\text{O}^\bullet) = 0,025 \text{ 1/100 эВ}$.

Экспериментально активные частицы можно идентифицировать по их накоплению в воде (H_2O_2 , NO_3^- , NH_4^+), либо по специфическим реакциям. Для обнаружения радикалов OH^\bullet использовалась щавелевая кислота, которая практически не взаимодействует с окислителями, имеющими меньший окислительный потенциал, чем радикалы (в первую очередь она практически не взаимодействует с озоном), а также ионы Fe^{2+} , для которых константа скорости реакции с озоном в 10^7 раз меньше, чем с радикалами OH^\bullet . Взаимодействие щавелевой кислоты с радикалами носит цепной характер [8], соответствующая поправка учитывалась при оценке абсолютного выхода. Суммарный выход всех окислителей определялся по реакции $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$. Концентрация озона определялась иодометрическим методом по его содержанию в воде и в газовой фазе после выключения разряда.

3.2. Кинетическая модель процесса.

Схема химических реакций под действием вспышечного коронного электрического разряда представлена на рис. 3. 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.

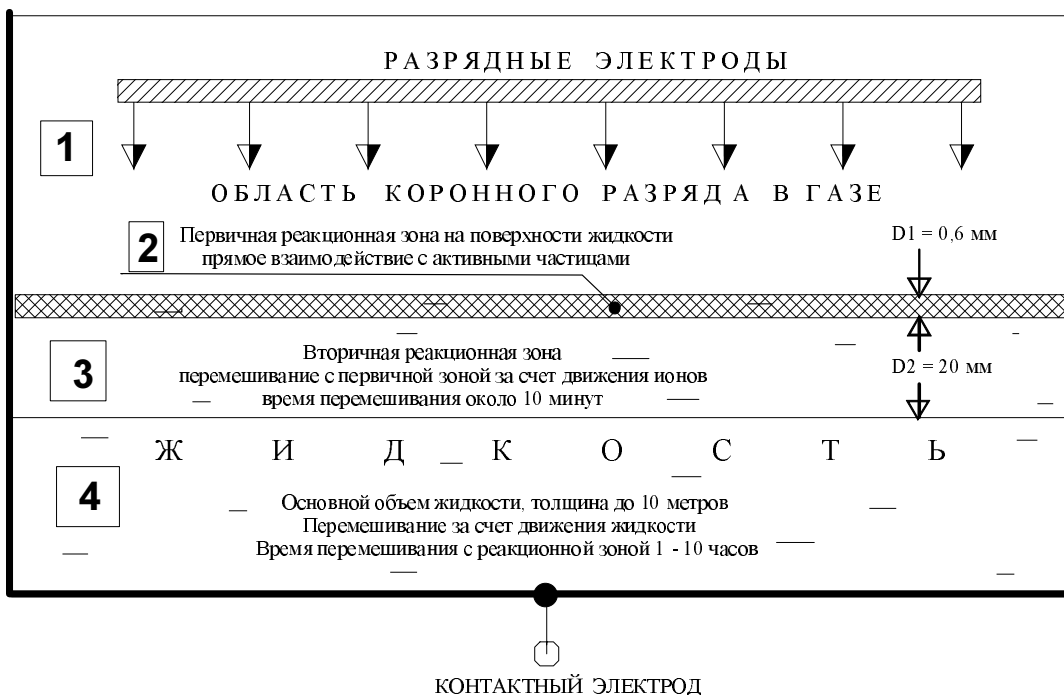


Рис. 3. Схема безэлектродной электрохимической реакции.

Кинетика образования и расходования активных частиц при вспышечном коронном электрическом разряде в кислороде и на воздухе детально рассмотрена в работах [9, 10]. Глубина перемешивания слоя жидкости, фактически участвующего в процессе реакции, учитывалась кинематическим коэффициентом, являющимся универсальной константой для всех реакций при электрическом разряде с заданными параметрами. Процесс описывался системой дифференциальных уравнений вида

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

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 [9] и еще 12 реакций в присутствии азота (на воздухе) [10]. 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.

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 1. Видно, что суммарный выход радикалов OH^* и H^* равен ожидаемому

на основании подобия электрического разряда и радиационно-химического процесса.

Таблица 1. 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 OH^\bullet , 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	$(5 \pm 1)10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
N^\bullet	$< 10^{-4}$	$0,06 \pm 0,005$	$0,06 \pm 0,005$	$< 10^{-4}$
NO_3^-	$< 10^{-4}$	$0,056 \pm 0,005$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
NH_4^+	$< 10^{-5}$	$(6,8 \pm 0,3)10^{-4}$	$(7,1 \pm 0,3)10^{-4}$	$< 10^{-5}$

Сравнительная характеристика энергетических затрат в различных физических методах генерации химически активных частиц, включая электрический разряд рассматриваемого типа, представлена в таблице 2. Из таблицы видно, что ни один из рассматриваемых методов не имеет явных преимуществ перед другими, их энергетическая эффективность с учетом КПД установок примерно одинакова. Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки, которые необходимо учитывать при выборе конкретного варианта их применения.

Таблица 2. Сравнение физических методов генерации активных частиц.

Метод	Активные частицы	Выход активных частиц, 1/100 эВ	Толщина Обрабатываемого слоя	КПД
Радиационно-Химический	e^-_{aq} , H , H_2 OH , H_2O_2 , O	~ 3.5 ~ 3.5	10 – 20 мм	10 – 40 %
Озонирование	O_3	~ 6 (10 кВт/кг)	Метры	30 – 40 %
УФ + H_2O_2	OH , H_2O_2	2 – 20	до 10 см	20 – 30 %
Вспышечный коронный электрический разряд	OH , O_3	~ 2	20 мм	~ 90 %

3.3. 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 OH^\bullet и восстановителей (атомов H^\bullet) [11]. В силу закона сохранения заряда количество окислительных эквивалентов должно быть равно количеству

восстановительных, в частности, при радиолизе 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 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 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.

4. Разложение конкретных веществ. Моделирование и эксперимент.

Для модельного описания окисления отдельных веществ нами использован подход, известный в химии высоких энергий [12], 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.

При окислении органических соединений происходит их разложение до уровня H_2O и CO_2 . Расчетные и экспериментальные зависимости уменьшения химического поглощения кислорода (ХПК) растворов муравьиной и щавелевой кислот, а также их солей [13] представлены на рис. 4, фенола [14] - на рис. 5. Из рисунков 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 3. 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 [14]. Из рисунков видно, расчеты хорошо описывают экспериментальные данные и поэтому могут быть использованы для моделирования процессов в сложных системах.

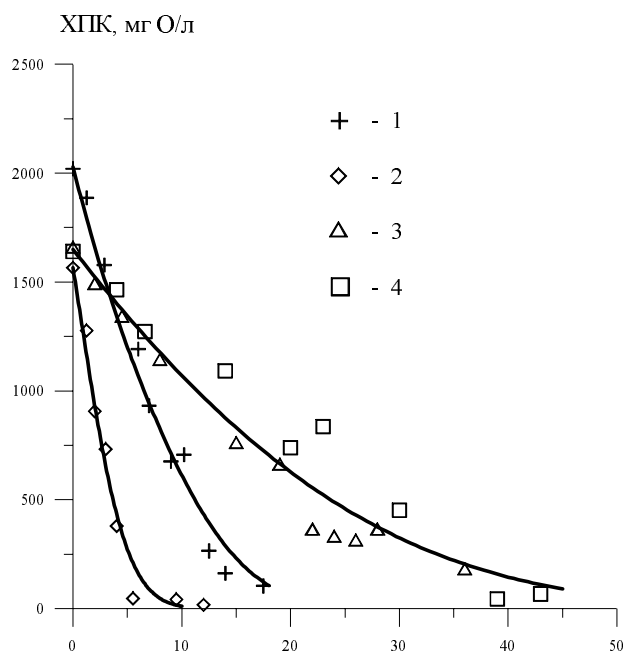


Рис. 4. Зависимость ХПК растворов муравьиной кислоты (1), формиата натрия (2), щавелевой кислоты (3) и оксалата натрия (4) от времени обработки под действием вспышечного коронного электрического разряда при токе 0,5 мА. Сплошная линия – расчет

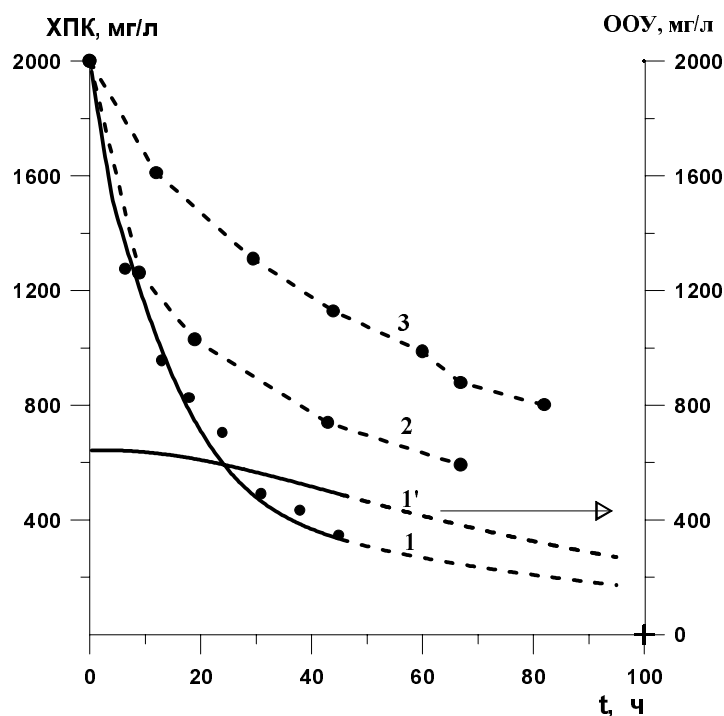


Рис. 5. Зависимость ХПК (1 – 3) и общего органического углерода ООУ (1') от времени обработки в объеме 3,5 л при суммарном токе разряда 3 мА. 1 – в среде кислорода с добавлением щелочи; 2 – в среде кислорода без добавления щелочи, 3 – на воздухе без добавления щелочи. Сплошные линии – расчет.

Таблица 3. Начальные выходы окисления фенола и некоторых продуктов его распада под действием вспышечного коронного электрического разряда.

Вещество	ХПК ₀ , мг О/л	Концентрация	Выход 1/100 эВ
Фенол [14]	2000	0,84 г/л	1,5
	200	0,1 г/л	0,8
Муравьиная кислота [8]	2020	0,13 моль/л	0,5
Щавелевая кислота [8]	1660	0,1 моль/л	1,0
Оксалат натрия [8]	1640	0,1 моль/л	1,0

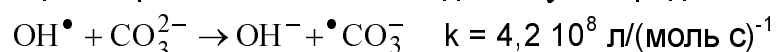
5. Условия ускорения и торможения окислительной реакции.

Как видно из рисунков 4 и 5, наибольшая скорость окисления достигается в начале реакции. Со временем скорость реакции уменьшается. Кроме тривиальной – зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, имеются и другие.

5.1. 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. 6, где представлены данные работы [15]. Величина pH менялась добавлением NaOH и серной кислоты.

5.2. 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 OH[•]:



Ион-радикалы $\bullet\text{CO}_3^{-}$ являются малоактивными окислителями. Роль этого процесса иллюстрируется данными работы [16], приведенными на рис. 7.

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 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.

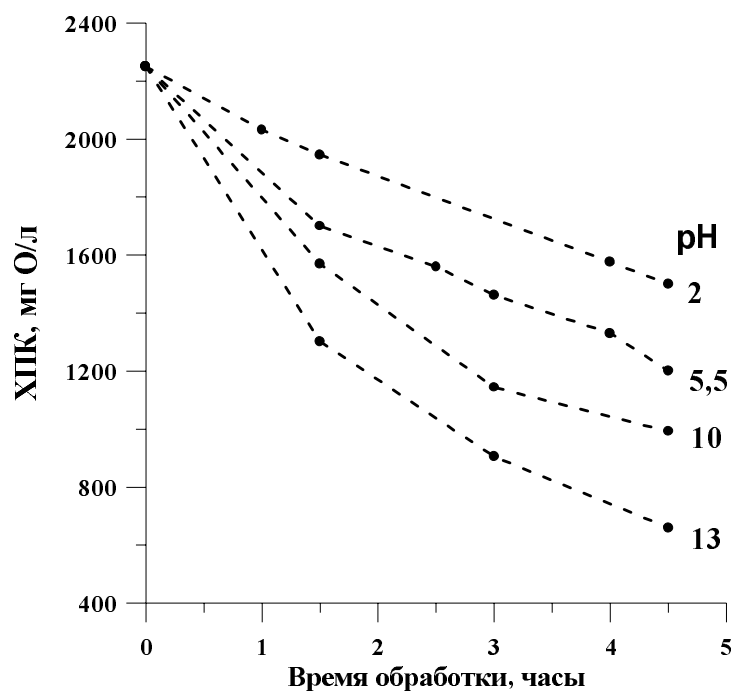


Рис. 6. Зависимость скорости окисления раствора фенола от величины рН.

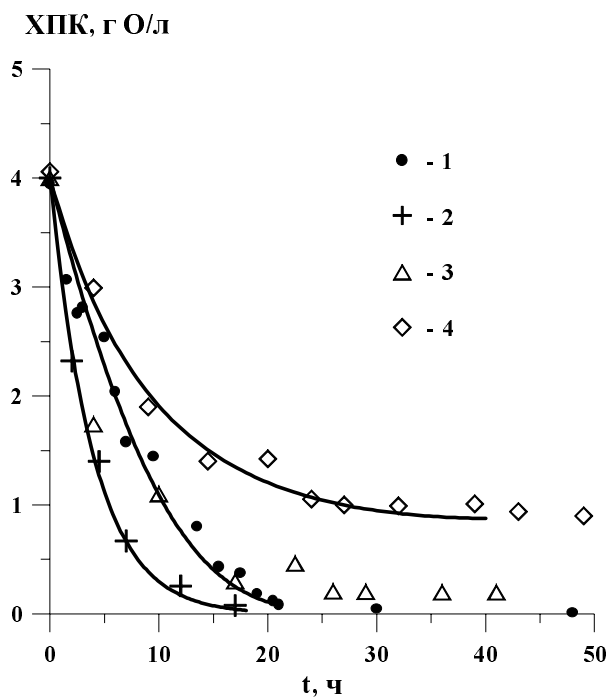
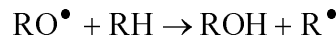
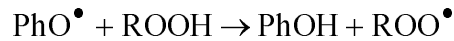


Рис. 7. Зависимость ХПК раствора Трилон-Б (6 г/л) от времени обработки в разных условиях. 1 – исходный раствор; 2 – добавка NaOH и натронной извести (соединения, содержащего CaOH); 3 – Добавка только NaOH; 4 – добавка Na₂CO₃

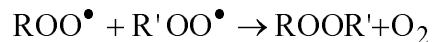
5.3. Протекание обратных реакций. Рассмотрим процесс на примере окисления органических соединений. При недостатке кислорода распад гидропероксида может сопровождаться увеличением ХПК раствора.



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.

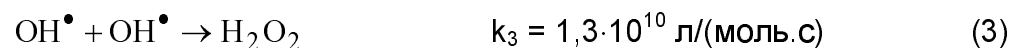
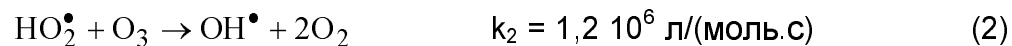
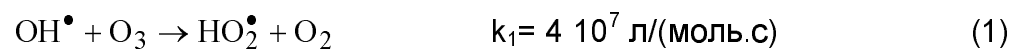
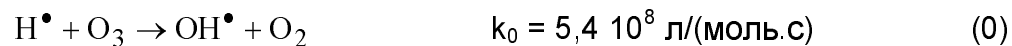


Для предотвращения обратных реакций раствор должен хорошо насыщаться кислородом и скорость образования вторичных радикалов должна быть ограниченной.

6. Генерирование озono-гидроксильной смеси.

6.1. Условия образования озono-гидроксильной смеси.

При электрическом разряде в среде паров воды и кислорода образуются радикалы OH^\bullet и 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) H^\bullet превращаются в радикалы OH^\bullet , в газовой фазе остаются радикалы OH^\bullet и 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 HO_2^\bullet являются малоактивными, их роль заключается в том, что они «консервируют» радикалы 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.

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

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

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

Здесь (OH) , (HO_2) и (O_3) – полное содержание указанных частиц в реакторе; k_{OH}, k_{O_3} – скорости образования в электрическом разряде радикалов OH и озона; V_r – объем газовой фазы; W – скорость продува реактора воздухом.

6.2. Концентрация активных частиц.

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

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

Находя из уравнения (F2) выражение для члена $\frac{k_2}{V_r}(HO_2)(O_3)$ и подставляя его в уравнение (F3) получим

$$(F3') \quad k_{O_3} - \frac{2k_1}{V_r}(OH)(O_3) - \frac{(O_3 + HO_2)}{V_r} W = 0$$

Отсюда мы видим, что расходование озона определяется реакцией с радикалами OH , а унос активных частиц осуществляется озоном и малоактивными радикалами HO_2 . Унесенные вместе с озоном, радикалы HO_2 могут взаимодействовать с растворенными в воде веществами сами (хотя их окислительная способность намного меньше, чем у радикалов OH), либо они конвертируются в присутствии озона в радикалы OH согласно реакции (2). Содержание озона в реакторе в стационарном состоянии при отсутствии продува воздухом найдем из уравнения (F3'), полагая $W = 0$.

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

6.3. 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
$$W = \frac{k_{O_3} V_r}{(O_3 + HO_2)} \quad (6)$$

Для численных оценок величины W можно пренебречь вкладом радикалов HO_2 , 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 (OH) , выражение (4), получим

$$W = \frac{k_{O_3} V_r}{(O_3 + HO_2)} \approx \frac{k_{O_3} V_r}{(O_3)} = \frac{k_{O_3} V_r}{k_{O_3} V_r} 2k_1(OH) = 2k_1 \sqrt{\frac{V_r k_{OH}}{2k_3}} \quad (7)$$

Величины k_{OH} и k_{O_3} определяется током разряда и выходом радикалов:

$$k_{OH} = 3,32 \cdot 10^{-4} \cdot I, \quad k_{O_3} = 1,34 \cdot 10^{-3} \cdot I \quad \text{моль/с}$$

Тогда скорость продува воздухом

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

Здесь W – скорость продува воздухом, л/сек; V_{Γ} – объем газовой фазы, л; I – суммарный ток разряда, А.

Мы получили завышенное на 20% значение W , так как ранее пренебрегли содержанием радикалов HO_2 . Введем поправку:

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

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.

6.4. 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.

$$\text{Концентрация радикалов ОН: } \frac{(\text{OH})}{V_{\Gamma}} = 3,57 \cdot 10^{-9} \text{ моль/с.}$$

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

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.

6.5. Времена жизни озono-гидроксильной смеси.

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

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

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

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 значительная доля первично образовавшихся частиц успеет уже израсходоваться. При времени транспортировки меньше 0,06 сек возможен унос из реактора практически всех радикалов, генерируемых в разряде.

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

7.1. 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 OH^\bullet . Кинетика окисления органических примесей в воде может быть описана последовательностью цепных реакций.

Инициирование радикалами 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

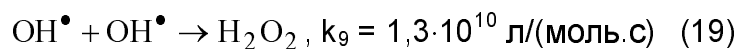


Обрыв цепи, если $[\text{R}^\bullet], [\text{R}'^\bullet] > [\text{O}_2], [\text{RH}], [\text{R}'\text{H}]$





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



Подобная схема была детально изучена на примере окисления полимеров как в твердой фазе, так и в жидкости [17]. Цепное окисление осуществляется протеканием реакций (12) и (13). Под обратными реакциями здесь имеются в виду процессы, в которых ХПК увеличивается, а не уменьшается.

7. 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.

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

Скорость расходования радикалов OH^{\bullet} при взаимодействиях между собой

$$\text{См. реакцию (19): } w_{19} = k_{19} \frac{(OH^{\bullet})}{V_{\Gamma}} \frac{(OH^{\bullet})}{V_{\Gamma}}$$

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

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

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

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

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

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

7.2.2. Насыщение воды кислородом.

Концентрация кислорода должна быть больше концентрации радикалов и не меньше концентрации примесей в воде. В противном случае радикалы 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/дм³. Таким образом, для обеспечения насыщения кислородом необходимо смешивать воду с воздухом в соотношении 1:1 (либо воздуха должно быть больше).

7.2.3. 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_ж будет [RH]·W_ж. Скорость реакции

окисления (13) $w_{13} = k_{13} \frac{(ROO^{\bullet})}{W_{ж}} [RH]$. Скорость гибели радикалов в реакции

(18) $w_{18} = k_{18} \left(\frac{(ROO^{\bullet})}{W_{ж}} \right)^2$. Для осуществления цепной реакции отношение этих

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

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

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 [RH] > [O₂], 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.

7.3. Экспериментальное осуществление цепных реакций.

Эксперименты выполнялись на установке, блок-схема которой представлена на рис. 2. 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 м³ выполнялись с реактором размерами 30x60x25 см, имеющим 510 электродов, суммарный ток электрического разряда составлял 35 мА.

7.3.1. 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 4.

Таблица 4. Зависимость уменьшения ХПК раствора фенола (Δ ХПК) от концентрации фенола (начального значения ХПК₀). 1 – Δ ХПК за 1 час работы установки при включенном электрическом разряде, ток 6 мА; 2 – Δ ХПК после обработки разрядом только при включенном насосе за 6 часов работы (подача воздуха со скоростью 3 дм³/мин); 3 – Δ ХПК за 6 часов работы только при продуве воздухом со скоростью 3 дм³/мин без предварительной обработки электрическим разрядом.

ХПК ₀ , мг/дм ³	Δ ХПК, мг/дм ³		
	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 ~ 150 на один прошедший в цепи электрон (130 молекул озона и 32 радикала OH^{*}) [10]. Отсюда при условии, что каждая активная частица вызовет 1 акт окисления, уменьшение ХПК за 1 час работы установки при токе 6 мА составит 45 мг/дм³. Из таблицы 1 видно, что при значении ХПК₀ = 710 мг/дм³ экспериментально наблюдаемое значение Δ ХПК за 1 час обработки электрическим разрядом существенно меньше этой величины, а при больших значениях ХПК₀ экспериментальный выход в 2 – 3 раза превышает максимально возможный без учета цепных процессов и составляет ~ 400 актов реакции окисления на один прошедший в цепи электрон.

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

Таким образом из таблицы 4 видно, что при окислении фенола в объеме 11,5 дм³ наблюдается цепной процесс, он продолжается после выключения электрического разряда. Окисление фенола при тех же условиях смешивания жидкости с кислородом воздуха 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 [CNS⁻] = 259 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 CNS⁻ составляет 26 молекул на 1 прошедший в

цепи электрон, что близко к выходу радикалов OH^\bullet при используемом электрическом разряде: 32 радикала на 1 электрон [10]. При продуве воздуха через раствор в течение 46 часов и пропускании жидкости через эжектор с выключенным разрядом изменение концентрации роданидов не обнаружено.

7.3.2. Зависимость длины цепи от объема системы.

Зависимость начального выхода окисления фенола от объема обрабатываемой жидкости при ХПК ~ 2000 мг/л представлена в таблице 5.

Таблица 5. 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 $\text{ХПК}_0 \sim 2000$ мг/л и энергозатрат на 1 акт окисления E_Y (эВ).

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

* - Время обработки электрическим разрядом при токе 6 мА 1 час, продув воздуха через сосуд с жидкостью со скоростью 3 дм³/мин в течение 20 часов.

** - Время обработки электрическим разрядом при токе 35 мА 8 часов, продув воздуха через сосуд с жидкостью со скоростью 20 дм³/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 м³, что соответствует длине цепи ~ 100 на одну активную частицу. Значение рН промышленной фенольной сточной воды в объеме 8 м³ 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 3 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 CNS^-) выход окисления примерно равен выходу радикалов OH^\bullet .

7.3.3. Пример протекания обратных реакций.

Пример неэффективного окисления фенола и протекания обратной реакции приведен на рис. 8. Объем жидкости в резервуаре 1 составлял 35 дм^3 . В этом эксперименте отработанный газ из резервуара 1 (см. рис. 2) поступал обратно в реактор по трубке, обозначенной на рисунке пунктиром. Доступ свежего воздуха был сильно ограничен. Из рис. 8 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 pH 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.

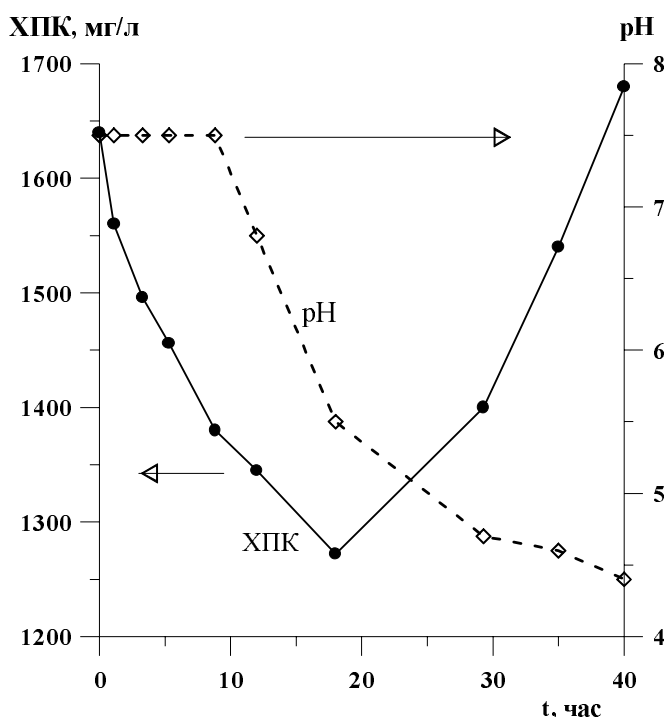


Рис. 8. Зависимость ХПК раствора фенола в водопроводной воде (объем жидкости 35 дм^3) и pH от времени обработки. Ток разряда 6 мА, поток жидкости $15 \text{ дм}^3/\text{мин}$, поток газа $15 \text{ дм}^3/\text{мин}$.

Литература.

1. Hickling A. Electrochemical processes in glow discharge at the gas-solution interface. // *Modern Aspects of Electrochemistry*. London: Butterworths, 1971. № 6. P. 329.
2. Muhammad Arif Malik, Abdul Ghaffar and Salman Akbar Malik. Water purification by electrical discharges. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2001. V. 10. P. 82.
3. Пискарев И.М. Условия иницирования активными частицами из газовой фазы реакций в жидкости. // *Журнал физической химии*. 1998. Т. 72. № 11. С. 1976.
4. Trichel G.W. // *Phys. Rev.* 1938. V. 54. P. 1078.
5. 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.
6. 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.
7. Пискарев И.М. Окисление фенола частицами OH^* , H , O и O_3 , образующимися в электрическом разряде. // *Кинетика и катализ*. 1999. Т. 40. № 4. С. 505.
8. 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.
9. Пискарев И.М. Модель реакций при коронном разряде в системе $\text{O}_2(\text{г})-\text{H}_2\text{O}$. // *Журнал физической химии*. 2000. Т. 74. № 3. С. 546.
10. 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.
11. Пискарев И.М. Окислительно-восстановительные процессы в воде, иницированные электрическим разрядом над ее поверхностью. // *Журнал общей химии*. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 1622.
12. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. *Химия высоких энергий*. М.: Химия. 1988. С. 257.
13. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Сравнение окислительных методов очистки сточных вод. // *Теоретические основы химической технологии*. 2003. Т. 37. № 2. С. 197.
14. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Окисление фенола под действием электрического разряда. // *Химия и технология воды*. 2001. Т. 23. № 3. С. 510.
15. 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.
16. Пискарев И.М. Разложение высококонцентрированного водного раствора натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты под действием электрического разряда. // *Химия высоких энергий*. 2002. Т. 36. № 5. С. 397.
17. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*. М.: Наука. 1965.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	3
1. Выбор условий электрического разряда	
1.1. Максимальная концентрация активных частиц	3
1.2. Размер газовой полости	4
1.3. Полярность напряжения	4
2. Экспериментальная часть	
2.1. Измерение выходов реакций	5
2.2. Исследование цепных процессов	6
3. Образование активных частиц	
3.1. Выход активных частиц	7
3.2. Кинетическая модель процесса	7
3.3. Направление окислительно-восстановительных процессов	9
4. Разложение конкретных веществ. Моделирование и эксперимент.	10
5. Причины ускорения и торможения окислительной реакции	
5.1. Уменьшение pH среды	12
5.2. Трансформация первичных радикалов в малоактивные вторичные.	12
5.3. Протекание обратных реакций.	14
6. Генерирование озono-гидроксильной смеси	
6.1. Условия образования озono-гидроксильной смеси	14
6.2. Концентрация активных частиц	15
6.3. Скорость продува воздуха через реактор	15
6.4. Сравнение с экспериментом	16
6.5. Времена жизни озono-гидроксильной смеси	17
7. Инициирование и поддержание цепных реакций окисления органических веществ, растворенных в воде	
7.1. Схема цепного окисления органических веществ	17
7.2. Условия развития цепной реакции	18
7.2.1. Соотношение концентрации радикалов (мощности генератора), потока жидкости через эжектор и концентрации примесей в воде	18
7.2.2. Насыщение воды кислородом	18
7.2.3. Длина цепи окисления (предотвращение гибели вторичных радикалов)	19
7.3. Экспериментальное осуществление цепных реакций	19
7.3.1. Зависимость длины цепи от концентрации примеси	20
7.3.2. Зависимость длины цепи от объема системы	21
7.3.3. Пример протекания обратных реакций	22
Литература	23

Наталья Алексеевна Аристова

Игорь Михайлович Пискарев

Вспышечный коронный электрический разряд как источник химически активных частиц.

Препринт НИИЯФ МГУ 2003-13/726

Работа поступила в ОНТИ __18.06__ 2003 г.

ИД № 00545 от 06.12.1999

Издательский отдел

Учебно-научного центра довузовского образования

117246, Москва, ул. Обручева, 55А
119992, Москва, Ленинские горы, ГЗ МГУ, Ж-105а
Тел/факс (095) 718-6966, 939-3934
e-mail: izdat@abiturcenter.ru
<http://www.abiturcenter.ru>

Гигиенический сертификат № 77.99.2.925.П.9139.2.00 от 24.02.2000
Налоговые льготы – Общероссийский классификатор продукции
ОК-005-93, том 1 – 953000

Заказное. Подписано в печать __18.06__ 2003 г. Формат 60x90/16
Бумага офсетная №2. Усл. Печ. Л. ____
Тираж 60 экз. Заказ № 384

Отпечатано в Мини-типографии УНЦДО