

03:04

О фотолитических свойствах импульсного разряда в воде

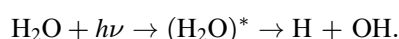
© В.Л. Горячев, Ф.Г. Рутберг, А.А. Уфимцев

Институт проблем электрофизики РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 18 августа 1997 г.

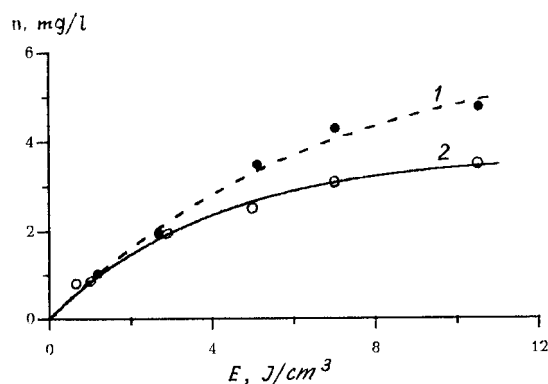
Представлены результаты экспериментального исследования фотолитических свойств импульсного разряда в воде. Предложена модель этого процесса, которая удовлетворительно описывает зависимость концентрации перекиси водорода от величины удельной энергии разряда.

Известно, что импульсные разряды в воде независимо от энергии одного импульса обладают свойством очищать воду от микробного и химического загрязнения [1–2]. В настоящее время эти свойства разряда начинают использовать в различных технологиях очистки воды в промышленных условиях. Однако физические механизмы воздействия разряда в воде на микроорганизмы и органические и неорганические вещества, находящиеся в воде, до конца не ясны. Это прежде всего относится к длительному сохранению бактерицидных свойств воды, обработанной электрическими разрядами. Поскольку плазменный столб импульсного разряда в воде имеет температуру $T = (10 - 20) \cdot 10^3$ К [3] и давление $P = 10^7 - 10^9$ Па, естественно предположить, что он является мощным импульсным излучателем УФ излучения. Причем доля излучения в диапазоне длин волн $\lambda = 100 - 200$ nm может быть весьма значительной. Именно этот участок спектра $\lambda = 100 - 200$ nm электромагнитного излучения, поглощаемого водой, вызывает реакцию фотолиза [4,5]:



Количественной мерой такой реакции может служить величина концентрации образовавшегося водорода или его перекиси (H_2O_2).

В настоящей работе интенсивность процесса фотолиза, вызываемого импульсным разрядом в воде, оценивалась по величине измеренной концентрации H_2O_2 в воде после обработки ее импульсно-периодическим разрядом.



Зависимость концентрации перекиси водорода от величины удельной энергии разряда: 1 — дистиллированная вода; 2 — водопроводная вода.

Исследование проводилось на установке, описанной в работе [6]. Разряд осуществлялся в кювете цилиндрического типа диаметром 50 mm. Использовались электроды типа острие–плоскость. В процессе исследований изменялась средняя величина вложенной удельной энергии. Это осуществлялось за счет изменения количества импульсных разрядов. При этом энергия в одном импульсе определялась из измерений напряжения и тока. Частота следования импульсов была 0.5 Hz. Такой режим воздействия позволял эффективно перемешивать воду импульсами давления, возбуждаемыми разрядом. Величина концентрации H_2O_2 определялась титрометрическим анализом в аналитической лаборатории РНЦ "Прикладная химия". Опыты проводились с использованием дистиллированной и обычной ("водопроводной") воды.

На рисунке представлены результаты измерений в виде зависимости массовой концентрации H_2O_2 от средней удельной энергии, вкладываемой в воду при воздействии электрического разряда. Качественное поведение для дистиллированной и водопроводной воды, как видно из рисунка, одинаковое. Аналогичный вид кривых был получен для концентрации водорода, образующегося в результате облучения воды УФ излучением, в работе [4]. В этой работе было установлено, что наличие примесей в воде существенным образом уменьшает концентрацию H_2O_2 , что и наблюдается в наших экспериментах — величины concentra-

ций H_2O_2 в водопроводной воде меньше, чем в дистиллированной. Полученный в эксперименте вид зависимости концентрации H_2O_2 от величины вложенной энергии отражает особенность фотолиза, вызываемого источником электромагнитного излучения, имеющего сплошной или близкий к сплошному спектр излучения абсолютно черного тела при $T = (1 - 2) \cdot 10^4$ К. При этих температурах интенсивность УФ излучения в диапазоне длин волн 100–300 нм имеет значительную долю от всего спектра. Поскольку УФ излучение в диапазоне 100–200 нм поглощается, приводя к образованию перекиси водорода [4,5], а кванты с длиной волны 200–300 нм интенсивно поглощаются молекулами H_2O_2 [7], то наряду с генерацией H_2O_2 при облучении воды плазмой импульсного разряда одновременно идет процесс ее разложения, что и отражается в характере полученной в эксперименте зависимости. Эту зависимость в первом приближении можно описать следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dn}{dE} = A - B \cdot n. \quad (1)$$

Здесь n — концентрация молекул H_2O_2 ; A — скорость генерации H_2O_2 при поглощении единичной энергии фотонов, имеющих наибольший энергетический выход; B — энергетический коэффициент поглощения одной молекулы H_2O_2 .

В первом приближении для коэффициентов A и B можно записать следующие выражения

$$A = (\gamma_1 \Phi_1) / (h\nu_1), \quad (2)$$

где γ_1 — коэффициент, определяющий долю электромагнитного излучения в диапазоне $\gamma_1 + \Delta\nu$, обладающего наибольшим квантовым выходом Φ_1 для реакции $\text{H}_2\text{O} + h\nu_1 \rightarrow \text{H} + \text{OH}$:

$$B = (\gamma_2 \Phi_2) / (h\nu_2 \sigma_{\text{abs}} d). \quad (3)$$

Здесь γ_2 и Φ_2 аналогичны γ_1 и Φ_1 , но только для реакции обратного типа $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu_2 = 2\text{OH}$; σ_{abs} — сечение поглощения; d — характерный размер кюветы, определяющий поглощение (в нашем случае — радиус кюветы). Величина квантовых выходов для реакций фотолитической генерации H_2O_2 содержится в работах [4,5,8]. Значение сечения поглощения для фотопроецессов, приводящих к разложению H_2O_2 , и величина

квантового выхода этого процесса приведены в монографии [7]. Эти значения в выражениях для коэффициентов A и B будем использовать для дальнейших оценок, записав в следующем виде:

$$B = 0.19\gamma_2\Phi_2 \text{ cm}^3/\text{J},$$

$$A/B = 2.0 \cdot 10^2(\gamma_1\Phi_1)/(\gamma_2\Phi_2) \text{ mg/l.} \quad (5)$$

Величины коэффициентов γ_1 и γ_2 определяют полную спектральную долю энергии излучения от энергии, вложенной электрическим разрядом. При этом коэффициент γ_1 учитывает участок спектра, соответствующий генерации H_2O_2 $\lambda = 100 - 200 \text{ nm}$, а коэффициент γ_2 — участок, соответствующий ее разложению $\lambda = 200 - 300 \text{ nm}$. Поскольку экспериментальное определение доли энергии, идущей в излучение, и определение ее степени черноты является достаточно сложной задачей, то можно в первом приближении ограничиться расчетной оценкой. Тем более, для оценки величины отношения A/B можно ограничиться оценкой температуры плазменного столба. Оценка была выполнена на основе использования уравнения сохранения энергии, усредненного за время действия разрядного импульса, полагая, что эта энергия расходуется на изменение внутренней энергии столба плазмы, механическую работу при расширении и потери в излучение. Эти оценки показали, что температура столба плазмы лежит в диапазоне $(10 - 12) \cdot 10^3 \text{ K}$.

Из сравнения оценочных значений величин B и n_∞ с экспериментальными, полученными на основе экстраполяции экспериментальных зависимостей решением уравнения (1):

$$n = n_\infty(1 - \exp(-BE)), \quad (6)$$

где $n_\infty = A/B$ — это предельное значение концентрации H_2O_2 , которое может быть получено при энергиях воздействия разряда: $E \gg 1/B$.

Из сравнения экспериментальных результатов с расчетными можно сделать следующие выводы. Значение коэффициента B , полученное экспериментально, почти на порядок больше расчетного значения. Очевидно, что это вызвано тем, что разложение H_2O_2 происходит не только в результате воздействия УФ излучения. Дополнительный вклад в процесс разложения вносят реакции с примесями, например ионами железа или меди, образующимися в результате эрозии электродов. Это подтверждается тем, что кривая для водопроводной воды расположена

ниже кривой для дистиллированной воды. В связи с этим и предельное значение концентрации H_2O_2 , полученное в эксперименте, оказывается значительно меньше расчетного значения. Наличием примесей объясняется также то, что полученная после воздействия разряда величина концентрации H_2O_2 , как показали измерения, быстро уменьшается со временем. Опыты показали, что снижение концентрации до практически нулевого уровня происходит в течение нескольких дней.

Основные выводы:

1. Установлено экспериментально и теоретически фотолитическое воздействие импульсного разряда в воде, приводящее к образованию перекиси водорода.

2. Стационарное значение величины концентрации перекиси водорода слабо зависит от величины удельной энергии разряда, начиная с удельных энергий: $w > 10 - 15 \text{ J/cm}^2$.

3. Существенное влияние на величину концентрации H_2O_2 оказывают примеси, содержащиеся в воде, в первую очередь продукты эрозии электродов.

Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 97-02-16022).

Список литературы

- [1] Жук Е.Г. // Электронная обработка материалов. 1971. № 1. С. 57–59.
- [2] Богомаз А.А., Горячев В.Л., Ременный А.С., Рутберг Ф.Г. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 15. С. 65–68.
- [3] Ушаков В.Я. Импульсный электрический пробой жидкостей. Томск, 1975. 255 с.
- [4] Sokolov V., Stein G. // The Journal of Chemical Physics. 1966. V. 44. N 5. P. 1546–1551.
- [5] Sokolov V., Stein G. // The Journal of Chemical Physics. 1966. V. 44. N 9. P. 3329–3337.
- [6] Горячев В.Л., Рутберг Ф.Г., Федюкович В.Н. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 5. С. 757–760.
- [7] Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М., 1958. 576 с.
- [8] Правиков А.М. Фотопроцессы в молекулярных газах. М., Энергоатомиздат, 1992. 350 с.