

03;04;12

Особенности осуществления реакций под действием вспышечного коронного электрического разряда

© Н.А. Аристова,¹ И.М. Пискарев²¹ Нижнетагильский технологический институт Уральского государственного технического университета (НТИ УГТУ), Нижний Тагил, Россия² Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 28 января 2002 г.)

Исследована зависимость скорости окисления веществ, растворенных в воде, под действием вспышечного коронного электрического разряда между твердым электродом и поверхностью воды от объема газовой фазы, расстояния электрод–жидкость, тока разряда и плотности расположения электродов. Существование этих зависимостей следует учитывать при конструировании реакторов, которые могут иметь практическое значение.

Химические реакции разложения примесей в воде, инициированные электрическим разрядом, по-прежнему привлекают внимание исследователей, так как для их реализации не требуется дорогостоящее оборудование, а энергетические затраты находятся на том же уровне, что и в других окислительных процессах [1,2]. В то же время электрический разряд практически не применяется на очистных сооружениях, так как этот процесс еще недостаточно изучен. В работе [3] были рассмотрены основные условия инициирования окислительных реакций в жидкости под действием определенного вида импульсного электрического разряда: вспышечного коронного. Существуют условия, когда эффективность этих реакций выше, чем озонирование [4]. Представляет интерес рассмотреть конструктивные особенности реактора, использующего режим вспышечного коронного электрического разряда с точки зрения кинетики процесса окисления. В работе для этого режима разряда изучены зависимость скорости разложения примесей в воде от объема газовой фазы, зависимости выхода окисления от тока разряда с одного электрода, а также от расстояния электрод–жидкость и плотности расположения электродов (числа электродов над определенной поверхностью).

Методика эксперимента

Зависимость скорости реакции от объема газовой фазы изучалась в стеклянном цилиндре с основанием 50 cm^2 и высотой 20 см. Через отверстие в дне цилиндра вводился электрод из платиновой проволоки диаметром 0.2 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 осуществлялся продув кислородом. Высота пробки над уровнем жидкости определяла объем газовой фазы. Рас-

стояние между контактным электродом и поверхностью жидкости составляло 6 мм независимо от положения пробки. В сосуд заливали 40 ml раствора оранжевого анилинового красителя (Оранже-1, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$) концентрацией $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. Использовался промышленный краситель и дистиллированная вода. Раствор красителя отфильтровывался. Содержание красителя определялось спектрофотометрически в видимой области спектра. Это давало возможность измерять уменьшение концентрации красителя до уровня 0.5% от исходной. Исследовалась зависимость времени обесцвечивания красителя от объема газовой фазы. Под обесцвечиванием подразумевалось уменьшение концентрации до уровня 1%, при этом на глаз окраска раствора пропадала.

Зависимость скорости реакции окисления I^- от тока электрода (при условии, что разряд остается вспышечным коронным) исследована в цилиндрическом стеклянном сосуде с основанием 100 cm^2 объемом 500 ml. В сосуд заливали 100 ml 0.01M (1.66 g/l) раствора KI. Расстояние электрод–жидкость составляло 7.5 мм. Ток разряда менялся от 7 до $125 \mu\text{A}$ регулировкой высокого напряжения на разрядном промежутке в пределах от 7 до 13.8 kV. Время реакции составляло 30 min.

Зависимость скорости реакции окисления I^- от расстояния между электродом и поверхностью жидкости исследована в том же сосуде и для того же раствора. Ток разряда составлял $70 \mu\text{A}$ и при изменении расстояния поддерживался за счет регулировки высокого напряжения. Расстояние меняли в пределах 5.1–13.9 мм. Высокое напряжение при этом составляло от 9.2 до 15 kV. Время обработки разрядом при каждом расстоянии 30 min.

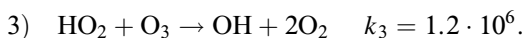
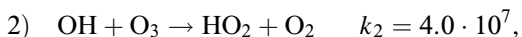
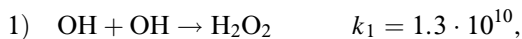
Зависимость выхода реакции от числа электродов исследована в стеклянном сосуде объемом 2.5 l с основанием 150 cm^2 . В сосуд заливали 100 ml жидкости. Через отверстия во фторопластовой пробке вводились 20 разрядных электродов. Контактный электрод помещался на дне сосуда. Высокое напряжение 10 kV отрицатель-

ной полярности подавалось на каждый электрод через отдельное балластное сопротивление $12\text{ M}\Omega$. Ток с каждого электрода составлял $70\text{ }\mu\text{A}$. Расстояние электрод-поверхность жидкости выбрано равным 6 mm . В процессе эксперимента питание подавалось на один электрод или группу электродов (от 2 до 20). Обработывались 0.1 M растворы KI и щавелевой кислоты. Концентрацию щавелевой кислоты определяли титрованием 0.05 M KI в кислой среде. Количество выделившегося иода во всех случаях определяли титрованием тиосульфатом натрия.

Результаты и обсуждение

Зависимость времени обесцвечивания красителя Оранжев-1 от объема газовой фазы представлена на рис. 1. Зависимость состоит из двух участков: уменьшение времени (участок AB) и увеличение времени (участок BC). Минимальное время обесцвечивания $\sim 10.5\text{ min}$ (точка B) получено при объеме газа 600 cm^3 . Наблюдаемую зависимость можно объяснить следующим образом. Количество активных частиц, генерируемых в электрическом разряде, определяется конструкцией электродов, током разряда и напряженностью электрического поля. Эти параметры в условиях эксперимента не менялись. При изменении газового объема меняется концентрация активных частиц. Активными частицами, генерируемыми в данных условиях, являются радикалы OH и озон [5].

Радикалы OH могут взаимодействовать между собой и с озоном



В реакции (1) они погибают, в реакции (2) превращаются в радикалы HO_2 , которые при взаимодействии с озоном снова превращаются в радикалы OH — реакция (3). Расчет на основе полной схемы взаимодействия активных частиц, а также эксперименты [5] дают значения стационарной концентрации озона $(0.4\text{--}3.4) \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$ в зависимости от тока разряда и количества электродов в реакционной камере. Стационарная концентрация радикалов OH при этом составляет $\sim 10^{-9}\text{ mol/l}$ [6]. В этих условиях будет преобладать реакция (2), радикалы OH не будут гибнуть на месте образования и распространятся по всему объему.

При малой концентрации озона, когда активные частицы гибнут в реакции второго порядка (1), уменьшение концентрации радикалов OH будет описываться выражением [7]

$$[\text{OH}] = \frac{[\text{OH}]_0}{1 + k_1[\text{OH}]_0 t}.$$

В данном случае при малой концентрации радикалов $[\text{OH}] \sim 10^{-9}\text{ mol/l}$ величина $k_1[\text{OH}]_0 \sim 10$ и радикалы,

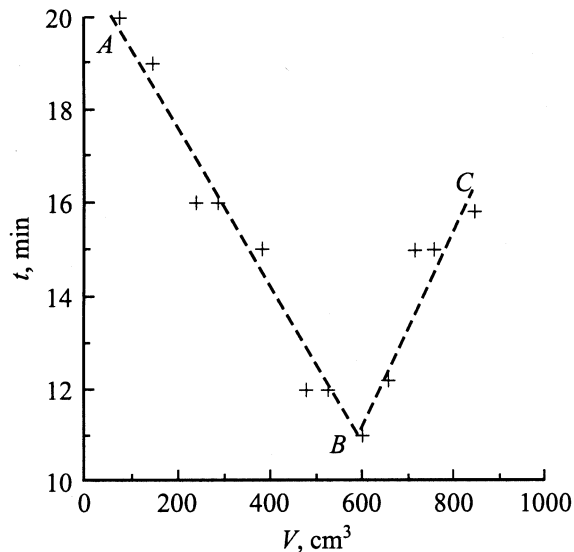


Рис. 1. Зависимость времени обесцвечивания раствора красителя Оранжев-1, t — от объема газовой фазы V .

двигаясь с тепловой скоростью, будут успевать распространиться по всему объему. Таким образом, концентрация всех активных частиц при увеличении объема уменьшается.

Активные частицы, образовавшиеся при разряде, расходуются на окисление примеси в воде со скоростью $w_A = k_A[\text{OH}][A]$, где $[A]$ — концентрация примеси, и гибнут во взаимодействиях между собой со скоростью $w_{\text{OH}} = k_{\text{OH}}[\text{OH}]^2$. Отношение

$$\frac{w_A}{w_{\text{OH}}} = \frac{k_A[A]}{k_{\text{OH}}[\text{OH}]} = \frac{k_A[A]V_r}{k_{\text{OH}}(\text{OH})},$$

где (OH) — количество радикалов OH, генерируемых в единицу времени.

Эта величина определяется условиями разряда и при изменении объема не меняется. V_r — объем газовой фазы. Отсюда видно, что при увеличении объема газа скорость окисления примеси в воде увеличивается и время обесцвечивания уменьшается. Максимальная скорость и минимальное время обесцвечивания будут достигнуты, если практически все частицы будут расходоваться на окисление примеси. При дальнейшем увеличении объема и уменьшении концентрации радикалов скорость окисления будет уменьшаться и время обесцвечивания данного объема красителя начнет возрастать.

Зависимость выхода окисления иода в 0.01 M растворе KI от расстояния электрод-поверхность жидкости d и тока разряда $70\text{ }\mu\text{A}$ представлена на рис. 2(1). Видно, что выход растет с уменьшением d . Это связано с увеличением напряженности электрического поля в искровом промежутке. Зависимость выхода окисления иода в 0.01 M растворе KI от тока электрода представлена на рис. 2(2). Расстояние электрод-поверхность жидкости составляло 7.5 mm . Видно, что выход реакции, нормиро-

ванный на 100 eV затрачиваемой энергии, увеличивается с уменьшением тока разряда. Это может быть обусловлено уменьшением доли активных частиц, погибших при взаимодействиях между собой (реакция (1)), так как с уменьшением тока уменьшается концентрация активных частиц.

Зависимость выхода окисления растворенных в воде веществ от числа электродов для разных растворов представлена на рис. 3: 1 — 0.1M раствор KI, 2 — 0.1M раствор щавелевой кислоты. В случае раствора KI все активные частицы мгновенно поглощаются, не успевая погибнуть во взаимодействиях между собой, так как константы скорости реакций Г с озоном и радикалами OH велики, более $10^9 \text{ l}(\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. Поэтому выход реакции, нормированный на 100 eV затрачиваемой энергии, не зависит от числа электродов или количества активных частиц, генерируемых в единицу времени.

Щавелевая кислота окисляется в основном радикалами OH, константа скорости ее окисления озоном мала, $\sim 0.01 \text{ l}(\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ [8,9]. Абсолютный выход реакции определяется выходом радикалов OH, который в условиях данного эксперимента составляет $0.32 (100 \text{ eV})^{-1}$ [5]. Стехиометрически на окисление одной молекулы щавелевой кислоты расходуются два радикала OH. Дополнительно вклад в окисление на промежуточных стадиях может дать растворенный в воде кислород [9]. Экспериментальное значение выхода окисления щавелевой кислоты при числе электродов $n \leq 7Y = 0.22 (100 \text{ eV})^{-1}$ (рис. 3) означает, что все образующиеся радикалы расходуются на окисление. Из рис. 3 видно, что когда число электродов больше 7, выход окисления щавелевой кислоты начинает

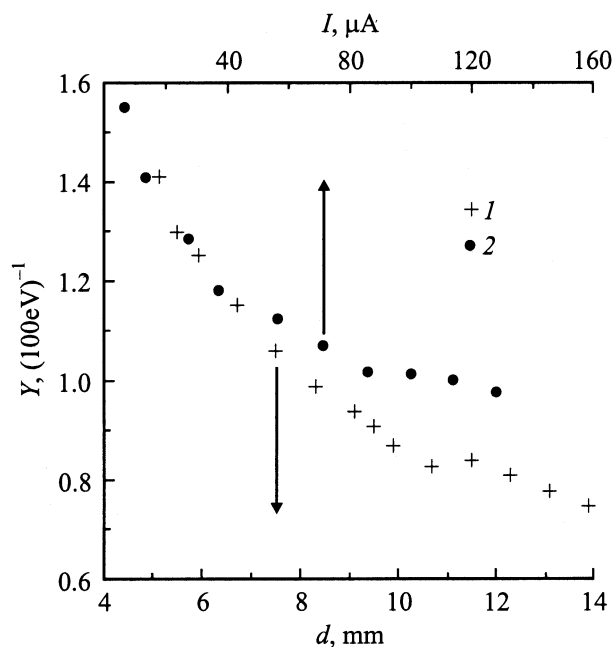


Рис. 2. Зависимость выхода окисления (Y) иода в 0.01M растворе KI от расстояния электрод–поверхность жидкости d (1), зависимость выхода окисления иода в 0.01M растворе KI от тока разряда I (2).

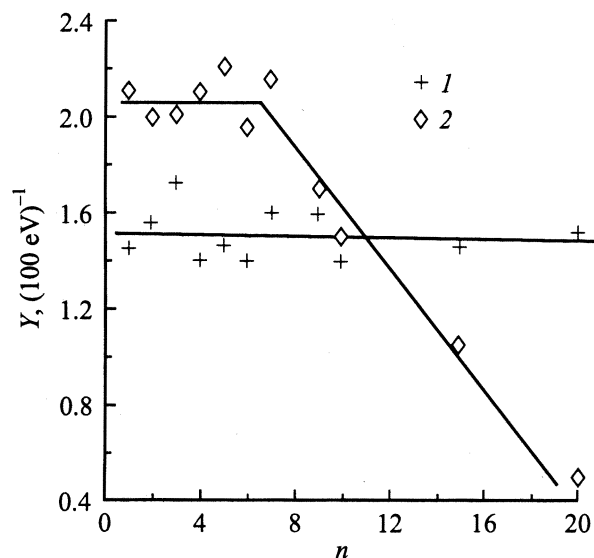


Рис. 3. Зависимость выхода окисления растворенного в воде вещества от числа электродов n в реакторе объемом 2.5l с площадью основания 150 cm^2 . Ток разряда с каждого электрода $70 \mu\text{A}$: 1 — 0.1M раствор KI, 2 — 0.1M щавелевая кислота ($Y \cdot 10$).

падать. Так же как и в предыдущих случаях, это можно объяснить изменением концентрации активных частиц. Концентрация радикалов OH увеличивается с ростом числа электродов. Начиная с определенной концентрации становится заметной гибель радикалов при взаимодействии между собой, и с дальнейшим ростом числа электродов доля погибших радикалов возрастает. Поэтому выход окисления щавелевой кислоты падает.

1. Выводы

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 [4,10].
3. Выход реакции увеличивается при уменьшении тока разряда с одного электрода.
4. В случае, когда в реакции окисления значительную роль играет озон и константы скорости реакций велики $\sim 10^9 - 10^{10} \text{ l}(\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, почти все активные частицы мгновенно поглощаются на месте образования. Если озон играет малую роль и константа скорости реакции с радикалами $\sim 10^7 \text{ l}(\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 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, суще-

ственно 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 [11].

Список литературы

- [1] *Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.* // Теоретические основы химической технологии. 2000. Т. 34. № 1. С. 76–81.
- [2] *Карпель Вель Лейтнер Н., Аристова Н.А., Мокина Т.С., Пискарев И.М.* Физические методы генерации химически активных частиц и их применение в экологии. Препринт НИИЯФ. М., 2001. № МГУ-2001-16/656. 19 с.
- [3] *Пискарев И.М.* // Журнал физической химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1976.
- [4] *Пискарев И.М.* // Теоретические основы химической технологии. 2000. Т. 34. № 3. С. 333.
- [5] *Пискарев И.М.* // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 546.
- [6] *Пискарев И.М.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. С. 505.
- [7] *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962. С. 169.
- [8] *Hoigne J., Bader H.* // Water Research. 1983. Vol. 17. N 1. P. 185.
- [9] *Karpel Vel Leitner N., Dore M.* // Water Research. Vol. 31. N 6. P. 1383.
- [10] *Пискарев И.М., Рылова А.Е., Севастьянов А.И.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 7. С. 895.
- [11] *Hickling A.* // Modern Aspects of Electrochemistry. Butterworths, 1971. Vol. 6. P. 329.