

Окисление примесей воды в больших объемах жидкости, инициированное электрическим разрядом

**Н.А.Аристова, А.З.Смелянский, А.А.Ходырев,
Д.И.Ермаков, И.М.Пискарев, В.А.Ушканов**

Рассмотрено применение электрического разряда (инициирования цепной реакции окисления загрязняющих примесей в воде) для решения проблемы очистки сильно загрязненных сточных вод. Электрический разряд может быть применен для первичной обработки воды, при этом разложение примесей происходит с высокой энергетической эффективностью, и обработанная вода будет легче очищаться традиционными биохимическими методами. Исследовано разложение растворов фенола и роданистого калия в объеме 11,5 дм³ под действием активных частиц, генерируемых вспышечным коронным электрическим разрядом между 110 электродами и поверхностью воды при суммарном токе разряда 6 мА и напряжении 10 кВ. Установлено, что при окислении фенола происходят цепные процессы, в то время как при окислении роданидов цепные процессы не имеют места. Обсуждается механизм цепного окисления, а также условия инициирования и поддержания цепной реакции. С увеличением объема обрабатываемой жидкости время жизни радикалов в воде и, соответственно, длина цепи окисления увеличиваются, что делает рассматриваемый метод перспективным для очистки больших объемов воды.

Введение

Применение улучшенных окислительных технологий, в которых активными частицами являются озон и гидроксильные радикалы, обеспечивает разрушение практически любых примесей воды, трудно разлагаемых биохимическими методами. Однако использование таких технологий связано с большими затратами энергии. Многие органические соединения на воздухе горят, то есть происходят цепные реакции, и при окислении выделяется энергия, поэтому процесс окисления мог бы быть самоподдерживающимся. Однако на практике имеется много причин, которые не позволяют развиваться цепным реакциям. Анализ условий инициирования и поддержания цепной реакции окисления органических примесей воды на примере фенольных сточных вод посвящена данная работа.

Экспериментальная установка

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Основными узлами установки

являются: резервуар с обрабатываемой жидкостью 1, водяной насос 2, реактор 3, эжекторный насос 7 и смеситель 8. Обрабатываемая жидкость помещается в резервуар 1, объем жидкости 11,5 дм³. С помощью насоса 2 жидкость подается в дренажную полость реактора 6 и на эжекторный насос 7. Реактор 3 представляет собой алюминиевый куб размерами 25×25×25 см с фторопластовой крышкой, на которой крепятся алюминиевые разрядные электроды 4 (110 электродов) и резисторная матрица 5, с которой высокое напряжение — 10 кВ подается на каждый электрод через отдельное балластное сопротивление 13,2 МОм. Слой жидкости в дренажной полости 6 толщиной 25 мм. Расстояние между электродами 4 и поверхностью жидкости 6 равно 6,5 мм. На каждом электроде зажигается вспышечный коронный электрический разряд. Суммарный ток разряда со всех 110 электродов составлял 6 мА. Условия инициирования химических реакций в жидкости под действием вспышечного коронного электрического разряда детально рассмотрены в работе [1]. Озоно-гидроксильная смесь, генерируемая в реакторе 3, высасывается эжекторным насосом 7 и насыщает

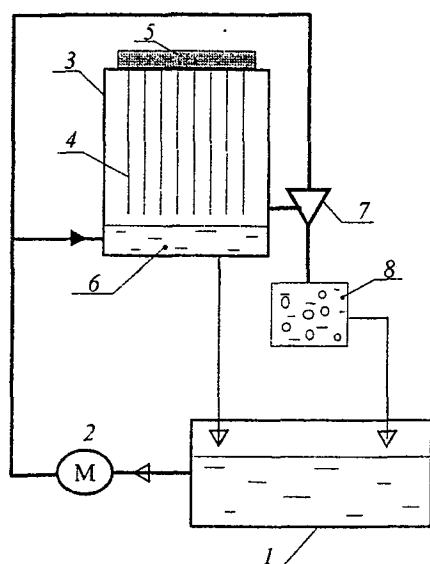


Рисунок Блок-схема экспериментальной установки. 1 — резервуар с обрабатываемой жидкостью, 2 — водяной насос; 3 — реактор; 4 — разрядный электрод; 5 — резисторная матрица; 6 — дренажная полость; 7 — эжекторный насос; 8 — смеситель.

обрабатываемую воду в смесителе 8. Часть жидкости взаимодействует с озоном и радикалами $\text{OH}^\bullet$ в дренажной полости 6 [2]. Жидкость из смесителя 8 и дренажной полости 6 поступает обратно в емкость 1. Поток жидкости через насос 2 составлял $6 \text{ дм}^3/\text{мин}$, поток газовой смеси, засасываемой эжектором 7, составлял $3 \text{ дм}^3/\text{мин}$. Аналогичные установки использовались для обработки объемов воды 20 дм^3 и 8 м^3 .

Для экспериментов использовались химически чистые реактивы, растворенные в крановой воде. Анализ на химическое поглощение кислорода (ХПК) осуществлялся кипячением пробы в кислой среде с бихроматом калия и последующим титрованием раствором соли Мора в присутствии ферроина. Роданиды определялись колориметрически по оптической плотности полосы 440 нм , возникающей при наличии роданидов в растворе с азотной кислотой и хлорным железом.

Результаты эксперимента

Зависимость скорости окисления фенола от его концентрации представлена в табл.1. 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 (120 молекул озона и 32 радикала $\text{OH}^\bullet$) [3]. Отсюда при

условии, что каждая активная частица вызовет 1 акт окисления, уменьшение ХПК за 1 ч работы установки при токе 6 мА составит $45 (\text{мг О})/\text{дм}^3$. Из табл.1 видно, что при значении $\text{ХПК}_0 = 710 (\text{мг О})/\text{дм}^3$ экспериментально наблюдаемое значение $\Delta \text{ХПК}$ за 1 ч обработки электрическим разрядом существенно меньше этой величины, а при больших значениях ХПК_0 экспериментальный выход в 2-3 раза превышает максимально возможный без учета цепных процессов и составляет ~ 400 актов реакции на один прошедший в цепи электрон.

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

Таким образом из табл.1 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 имеет место, однако скорость такого процесса почти на порядок меньше.

Таблица 1

Зависимость уменьшения ХПК раствора фенола ($\Delta \text{ХПК}$) от концентрации фенола (начального значения $\text{ХПК}_{\text{исх}}$).

$\text{ХПК}_{\text{исх}}$ ($\text{мг О})/\text{дм}^3$	$\Delta \text{ХПК}, (\text{мг О})/\text{дм}^3$		
	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

1 — $\Delta \text{ХПК}$ за 1 ч работы установки при включенном электрическом разряде, ток 6 мА ; 2 — $\Delta \text{ХПК}$ после обработки разрядом только при включенном насосе за 6 часов работы (подача воздуха со скоростью $3 \text{ дм}^3/\text{мин}$); 3 — $\Delta \text{ХПК}$ за 6 часов работы только при продуве воздухом со скоростью $3 \text{ дм}^3/\text{мин}$ без предварительной обработки электрическим разрядом.

Для сравнения изучали окисление в тех же условиях неорганического соединения (роданистого калия при начальной концентрации $[\text{CNS}^-] = 259 \text{ мг}/\text{дм}^3$), слабо взаимодействующего с кислородом воздуха и озоном, и для которого известно, что механизм его окисления не может быть цепным. Результаты представлены в табл.2. Видно, что за 6 ч обработки концентрация роданидов сильно уменьшилась. Выход разложения CNS^- составляет 26 молекул на 1 прошедший в цепи электрон, что близко к

Таблица 2

Изменение концентрации роданидов при обработке электрическим разрядом, ток 6 мА	
Время обработки, ч	Концентрация роданидов, мг/дм ³
Исходный раствор	259 ± 5
1,0	241 ± 5
2,0	207 ± 5
3,0	155 ± 5
4,0	145 ± 5
6,0	112 ± 5

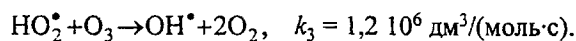
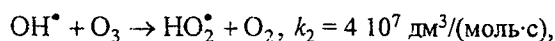
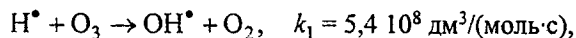
выходу радикалов $\text{OH}^\bullet$ при используемом электрическом разряде: 32 радикала на 1 электрон [3]. При продуве воздуха через раствор в течение 46 ч и пропускании жидкости через эжектор с выключенным разрядом изменение концентрации роданидов не обнаружено.

Таким образом, в случае, когда цепные реакции возможны, выход окисления на один прошедший в цепи электрон составляет ~400 актов реакции, что в 2-3 раза больше полного числа активных частиц, образующихся при электрическом разряде, а при отсутствии цепных процессов выход составляет ~26 актов, что примерно равно выходу радикалов $\text{OH}^\bullet$. С увеличением объема обрабатываемой жидкости выход окисления фенола увеличивается. Он составляет ~630 актов реакции для объема 20 дм³ и ~15000 актов реакции для объема 8 м³ на один прошедший в цепи электрон. Следует ожидать, что с увеличением объема жидкости выход окисления фенола будет расти.

Обсуждение результатов

Образование и реакции первичных радикалов

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 озоном, 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 окисления органических примесей в воде является цепной реакцией. Инициирование цепной реакции с малой скоростью может осуществляться кислородом воздуха и озоном. При этом для окисления озоном одного моля такого органического соединения, как например, фенол, расходуется 5-6 молей озона (или 2-3 молекулы озона на присоединение одного атома кислорода). Иными словами, на окисление используется не более половины общего числа активных частиц (молекул озона), и признаки цепной реакции при озонировании фактически не наблюдаются. Цепная реакция с высокой скоростью иницируется радикалами $\text{OH}^\bullet$. Кинетика окисления органических примесей в воде может быть описана последовательностью цепных реакций, включающих следующие стадии.

1) Иницирование радикалами $\text{OH}^\bullet$, озоном или кислородом воздуха. Скорость иницирования радикалами на 5-6 порядков больше, чем другими окислителями.

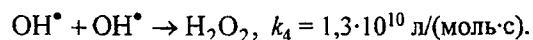
2) Продолжение цепи окисления в присутствии кислорода с образованием радикалов $\text{ROO}^\bullet$ и гидропероксида ROOH , если жидкость хорошо насыщается кислородом воздуха, так что концентрация органических радикалов $[\text{RH}]$ меньше концентрации кислорода: $[\text{RH}] < [\text{O}_2]$.

3) Зацикливание цепи, если кислорода недостаточно, $[\text{RH}] > [\text{O}_2]$. При этом химические превращения происходят, появляются новые соединения, однако окисления не происходит, химическое поглощение кислорода не меняется.

4) Распад гидропероксида и протекание обратных реакций, в которых ХПК может увеличиваться, а исходные вещества восстанавливаться (в частности, может восстанавливаться фенол). Этот процесс возможен при недостатке кислорода.

5) Обрыв цепи, если свободных радикалов накопилось слишком много, а кислорода недостаточно: $[\text{R}^\bullet], [\text{R}'^\bullet] > [\text{O}_2], [\text{RH}], [\text{R}'\text{H}]$.

6) Гибель первичных радикалов, если концентрация примесей в воде не достаточно велика (при $[\text{OH}^\bullet] > [\text{RH}]$), происходит реакция:



Подобная схема была детально изучена на примере окисления полимеров как в твердой фазе, так и в жидкости [4].

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.

1) *Соотношение концентрации радикалов (мощности генератора) потока жидкости через эжектор и концентрации примесей в воде*

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

$$w_{OH} = k_{OH} \frac{(OH^\bullet)}{V_r} \frac{(OH^\bullet)}{V_r}$$

Здесь $(OH^\bullet)$ — 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:

$$w_{RH} = k_{RH} \frac{(OH^\bullet)}{V_r} \frac{(RH)}{V_{ж}}$$

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

$$\frac{w_{OH}}{w_{RH}} = \frac{k_{OH}}{k_{RH}} \frac{(OH^\bullet)}{(RH)} \frac{V_{ж}}{V_r}$$

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

$$\frac{w_{OH}}{w_{RH}} = \frac{k_{OH}}{k_{RH}} \frac{(OH^\bullet)}{[RH]} \frac{V_{ж}}{V_r} \quad (1)$$

В рассматриваемом эксперименте $V_{ж}/V_r = 2$, $V_{ж} = 360$ дм³/ч. Проанализируем соотношение (1) на примере фенола ($M=94$), растворенного в воде. Стехиометрически для окисления 1 г фенола нужно ~2,4 г кислорода. Тогда для фенольной сточной воды с $XPK_{исх} = 700$ (мг О)/дм³ и 3900 (мг О)/дм³ концентрация фенола будет соответственно равна $3,1 \cdot 10^{-3}$

и $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Производительность реактора при токе 6 мА и выходе активных частиц ~150 на один прошедший в цепи электрон будет 0,033 моль/ч. Предположим, что все активные частицы могут в той или иной форме инициировать цепную реакцию, то есть $(OH^\bullet) = 0,033$ моль/ч и положим $k_{RH} = k_{OH}$. Отношение скоростей (1) будет равно 0,06 для $XPK_{исх} = 700$ (мг О)/дм³ и 0,011 для $XPK_{исх} = 3900$ (мг О)/дм³. Отсюда следует, что при малом значении XPK потери активных частиц могут быть заметными.

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, либо они будут взаимодействовать с другими органическими молекулами, что приведет к изменениям состава обрабатываемых веществ, однако не вызовет их окисления.

При $XPK \sim 3000$ мг О/л концентрация фенольной примеси $\sim 1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В 1 литре воздуха содержится кислорода $\sim 10^{-2}$ моль/дм³. Таким образом, для обеспечения насыщения кислородом необходимо смешивать воду с воздухом в соотношении 1:1 (либо воздуха должно быть больше). В проведенном эксперименте при объеме жидкости 11,5 дм³ это условие не выполнялось, гибель радикалов была заметной.

3) Длина цепи окисления (предотвращение гибели вторичных радикалов)

Рассмотрим, от чего будет зависеть длина цепи окисления. Концентрация примесей в воде будет $[RH]$, полное содержание примесей в обрабатываемом объеме $W_{ж}$ будет $[RH] \cdot W_{ж}$. Количество радикалов, генерируемых в реакторе, $(ROO^\bullet)$. Скорость

реакции окисления $w_{ок} = k_{ок} \frac{(ROO^\bullet)}{W_{ж}} [RH]$, где

$k_{ок}$ — константа скорости реакции окисления примесей. Скорость гибели радикалов в реакции

$w_r = k_r \left(\frac{(ROO^\bullet)}{W_{ж}} \right)^2$, где k_r — константа скорости

реакции гибели радикалов. Для осуществления цепной реакции отношение этих скоростей должно быть больше единицы. Величина этого отношения будет определять длину цепи:

$$\frac{w_{ок}}{w_r} = \frac{k_{ок}}{k_r} \frac{[RH] \cdot W_{ж}}{(ROO^\bullet)} > 1. \quad (2)$$

Проанализируем качественно это условие.

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 ($[RH] > [O_2]$) продолжение цепи будет маловероятным, радикалы будут взаимодействовать с органическими молекулами, 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.

Оценим выполнение условия (2) в данном эксперименте. В первом приближении примем, что все генерируемые радикалы превращаются в радикалы $ROO^\bullet$. Тогда за 1 ч в системе будет 0,033 моля этих радикалов. Объем системы $V_{ж} = 11,5 \text{ дм}^3$. Положим $k_{ок} = k_r$. При $XPK_{исх} = 700 \text{ (мг О)/дм}^3$ соотношение (2) будет равно $w_{ок}/w_r = 1,08$, а при $XPK_{исх} = 3900 \text{ (мг О)/дм}^3$ $w_{ок}/w_r = 5,9$. Отсюда видно, что при малом значении ХПК цепные процессы маловероятны. С увеличением ХПК и объема жидкости вклад цепных процессов должен быть более заметным, что и следует из эксперимента.

Выводы

1. Показана возможность инициирования электрическим разрядом цепных реакций окисления органических веществ, растворенных в воде.

2. Экспериментально обнаружено цепное окисление фенола, растворенного в воде, при $XPK = 1600 \text{ (мг О)/дм}^3$ и более.

3. Экспериментально установлено, что длина цепи окисления фенола увеличивается при увеличении объема обрабатываемой жидкости.

4. Основные условия инициирования и поддержания цепной реакции окисления органических соединений следующие: 1) Содержание примесей в воде должно быть достаточно большим. 2) Концентрация кислорода в воде должна быть больше концентрации окисляемой примеси. 3) Объем системы должен быть большим.

5. Результаты, полученные в работе, являются перспективными для использования в задачах очистки больших сильно загрязненных водоемов, для предварительной очистки фенольных сточных вод (например, в коксохимическом производстве). Показано, что свободные радикалы, заселяемые в большие объемы жидкости, при определенных условиях могут длительное время "жить" и разрушать примеси воды.

Литература

1. Пискарев И.М. Условия инициирования активными частицами из газовой фазы реакций в жидкости. Журнал физической химии, 1998, т.72, №11, с.1976-1983.
2. Пискарев И.М. Модель реакций при коронном разряде в системе $O_2(g) - H_2O$. Журнал физической химии, 2000, т.74, №3, с.546-551.
3. 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.1997-2001.
4. Далинkevич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. Радиационное окисление и изменение прочности высокоориентированных полиэтиленовых волокон в присутствии антиоксиданта. Высокомолекулярные соединения, Серия А, 1997, т.39, №2, с.222-230.

Аристовa Наталья Алексеевна — Нижнетагильский институт Уральского государственного технического университета (УПИ), кандидат технических наук, заместитель заведующего кафедрой. Специалист в области химической технологии.

Смелянский Аркадий Зиновьевич — Нижнетагильский институт Уральского государственного технического университета (УПИ), кандидат технических наук, заведующий кафедрой химии. Специалист в области твердого топлива.

Ходырев Александр Анатольевич — Нижнетагильский институт Уральского государственного технического университета (УПИ), ассистент.

Ермаков Дмитрий Игоревич — НИИЯФ МГУ, ведущий инженер. Специалист в области ускорителей заряженных частиц.

Пискарев Игорь Михайлович — НИИЯФ МГУ, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области химической физики

Ушканов Вячеслав Александрович — НИИЯФ МГУ, ведущий инженер. Специалист в области электроники.