

УДК 541.135

## ОЧИСТКА ВОДЫ В БОЛЬШИХ ВОДОЕМАХ ЗА СЧЕТ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ, ИНИЦИИРОВАННЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Аристова Н.А., Пискарев И.М.

*Нижнетагильский технологический институт Уральского государственного технического университета*

*НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Москва*

Подробная информация об авторах размещена на сайте

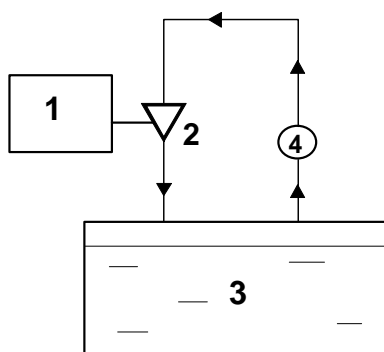
«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

**Рассмотрена возможность инициирования цепных радикальных реакций окисления органических примесей воды в больших объемах жидкости. Предложено использовать для этих целей генератор холодной плазмы. Оценки показывают, что окислительная способность предлагаемого метода очистки при расходуемой мощности ~ 110 Вт может быть того же порядка, что и окислительная способность естественных процессов.**

Известно, что одним из механизмов самоочищения воды в открытых водоемах являются реакции окисления перекисью водорода. Перекись водорода образуется в открытых системах под действием различных природных процессов, например: при грозе, под действием космического излучения, в различных химических реакциях. Установлено, что концентрация перекиси водорода в природных водах  $10^{-6}$  –  $10^{-8}$  моль/л. До 30% перекиси водорода распадается с образованием радикалов. Концентрация радикалов  $\text{OH}^\bullet$  находится в пределах  $10^{-16}$  –  $10^{-19}$  моль/л, концентрация пероксидных радикалов  $\text{ROO}^\bullet$  в морской воде порядка  $10^{-10}$  –  $10^{-11}$  моль/л [4]. Кинетика и механизм окисления органических веществ, в том числе фенольных соединений, рассмотрены в работе [3]. Были про-

екты, в которых предлагалось для очистки воды искусственно вырабатывать перекись водорода и сливать ее в водоем.

В данной работе рассмотрена возможность очистки воды путем инициирования цепных реакций с помощью гидроксильных радикалов. Для этого на берегу водоема предполагается установить генератор холодной плазмы, вырабатывающий озono-гидроксильную смесь. Загрязненная вода забирается с помощью насоса из водоема, обрабатывается озono-гидроксильной смесью и сбрасывается обратно в водоем. Такая обработка за длительное время позволяет окислить от 20 до 40% органических примесей. Оставшиеся примеси могут легче окисляться в естественных условиях.



**Рис. 1.** Блок-схема эксперимента. 1 - генератор холодной плазмы; 2 - эжектор; 3 - бассейн с обрабатываемой жидкостью; 4 - водяной насос.

**Экспериментальная часть** Установка для инициирования цепной реакции окисления органических примесей в воде представлена на рисунке.

Активные частицы (радикалы и озон) вырабатывались в генераторе под действием холодной плазмы [1]. В этом генераторе между электродами и поверхностью воды зажигался вспышечный коронный электрический разряд. Под действием разряда в парах воды образовывались радикалы и озон. Радикалы, взаимодействуя с озоном, превращаются из одного вида в другой:

$OH^{\bullet} \leftrightarrow HO_2^{\bullet}$ , сами радикалы не гибнут, на поддержание их «жизни» расходуется озон. Поэтому озонгидроксильная смесь может транспортироваться за пределы реактора [1]. Радикалы, образующиеся в области электрического разряда, уносятся из реактора потоком воздуха, всасываемого эжектором. В эжекторе жидкость смешивается с высасываемым из генератора газом, содержащим активные частицы, и после этого сбрасывается обратно в водоём. Эксперименты выполнены для бассейнов объемом 12 л; 40;  $8 \times 10^3$  и  $5 \times 10^6$  л. Использовался генератор с числом электродов 144, током разряда 10 мА. На электроды подавалось высокое напряжение – 11 кВ.

Производительность генератора радикалов определяется суммарным током электрического разряда. Выход радикалов  $OH^{\bullet}$  равен 32 моль/(моль электронов) или 32 радикала на один прошедший в цепи электрон [6]. Для генератора с током разряда 10 мА (мощностью 110 Вт) выход радикалов составляет  $N_0 \sim 3,4 \times 10^{-6}$  моль/с. Эффективность вывода радикалов, полу-

ченная экспериментально,  $\sim 1/3$ . Полный выход активных частиц (радикалы + озон) при разряде на воздухе составляет 150 моль/(моль электронов), однако озон не иницирует цепных реакций и в данном случае не играет решающей роли. Озон нужен в первую очередь для того, чтобы вывести радикалы из реактора. Практически все выведенные из генератора радикалы  $OH^{\bullet}$ , взаимодействуя с органическим веществом, образуют новые радикалы  $R^{\bullet}$ , поэтому полагаем, что  $[R^{\bullet}] = [OH^{\bullet}]$ .

В эжекторе жидкость смешивается с воздухом в соотношении 1:1. Максимальная концентрация кислорода в воде при комнатной температуре составляет  $2 \times 10^{-4}$  моль/л ( $\sim 7$  мг/л). Сильно загрязненная вода, поступающая на вход эжектора, полностью лишена кислорода. За короткое время контакта пузырьков воздуха с водой часть кислорода может диффундировать в воду. Для дальнейших оценок величину средней концентрации кислорода в воде принимаем равной  $[O_2] \sim 3 \times 10^{-6}$  моль/л.

**Результаты и обсуждение**

Для экспериментов использовалась фенольная сточная вода коксохимического производства, основными органическими компонентами которой являются фенолы и минеральные масла. Начальное значение химического поглощения кислорода ХПК = 2000 мг О/л. ХПК измеряли стандартным методом путем кипячения пробы в кислой среде с бихроматом калия и последующим титрованием солью Мора.

Результаты экспериментов для объемов обрабатываемой жидкости 12 л; 40;  $8 \times 10^3$  и  $5 \times 10^6$  л приведены в таблице.

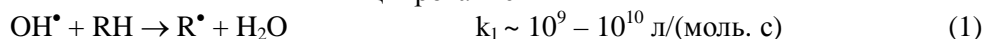
**Таблица 1.** Скорость окисления органических примесей и концентрация радикалов в воде при разных объемах замкнутого бассейна. Средняя концентрация кислорода в воде принята равной  $3 \times 10^{-6}$  моль/л

Объем бассейна, л	ΔХПК за 1 час во всем объеме, г О/ч		Концентрация радикалов, моль/л (расчет)
	эксперимент	расчет	
12	$1 \pm 0,5$	0,63	$9,4 \times 10^{-8}$
40	$2,5 \pm 0,5$	2,1	$5,1 \times 10^{-8}$
$8 \times 10^3$	$20 \pm 10$	16,3	$3,6 \times 10^{-9}$
$5 \times 10^6$	$500 \pm 200$	408	$1,4 \times 10^{-10}$
$10^9$	–	5770	$1 \times 10^{-11}$

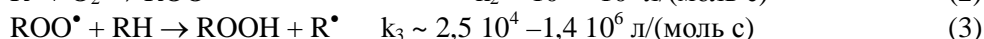
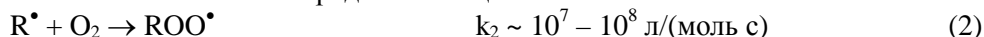
Окисление органических примесей в воде происходит по цепному механизму, поэтому оценка скорости окисления и концентрации радикалов в воде сделана на основе схемы цепного окисления [7]. Для

случая, когда окисление инициируется гидроксильными радикалами, схема процесса выглядит следующим образом (здесь  $R^\bullet$  - органический радикал).

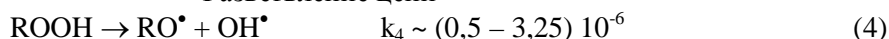
Инициирование



Продолжение цепи



Разветвление цепи



Обрыв цепи



В реакциях 5 – 7 образуются неактивные продукты,  $k_5 - k_7 \sim 10^6$  л/(моль с).

Ингибирование процесса



Процесс сильно замедляется, если вторичный радикал  $X^\bullet$ , образующийся в реакции (8), окажется малоактивным. В малом объеме (~ 100 мл) и при постоянном воздействии окислителей (радикалов  $OH^\bullet$ , генерируемых в электрическом разряде при наличии паров воды) вторично образовавшиеся радикалы будут взаимодействовать между собой (реакции 5 – 7), либо с радикалами-окислителями ( $OH^\bullet$ ), и цепной процесс не наблюдается [5]. Однако с увеличением объема системы концентрация вторично образовавшихся радикалов становится мала и вероятность гибели радикалов сильно уменьшается.

Скорость процесса цепного окисления определяется скоростью реакций (2 – 3) и зависит от концентрации радикалов. Лимитирующей стадией цепного процесса является реакция (2), так как скорость поступления кислорода в воду ограничена, а концентрация исходного органического вещества в сильно загрязненной воде всегда велика. В процессе окисления радикалы не гибнут, их число сохраняется. Радикалы гибнут в реакциях рекомбинации (5 -

7) и становятся малоактивными, переставая давать заметный вклад, после реакции (8).

Рассмотрим условия протекания цепной реакции в замкнутом водоеме (в пруду). Оценим концентрацию радикалов в обрабатываемом объеме при установлении стационарного состояния. Как упоминалось выше, эффективность вывода радикалов из генератора составляет ~ 1/3 [1]. Производительность генератора радикалов  $N_0$ . Расходятся радикалы в реакциях обрыва цепи (5 – 7) и реакциях (8), продуктами которых являются малоактивные радикалы. Скорость реакции (8) может намного превышать скорость реакции обрыва цепи (5 – 7). Предположим, что она в 10 раз превышает скорость гибели радикалов при взаимодействии их между собой (реакции 5 - 7). Для численных оценок примем, что  $w_5 = w_6 = w_7$ , а  $w_8 = 10w_5$ . Тогда уравнение баланса радикалов при стационарном состоянии в бассейне объемом  $V$  примет вид:

$$\frac{1}{3} N_0 = (w_5 + w_6 + w_7 + w_8) \cdot V \sim 13w_5 V = 13k_5 [R^\bullet]^2 V$$

откуда

$$[R^{\bullet}] = \sqrt{\frac{N_0}{39k_5 \cdot V}} \quad (9)$$

Оценим теперь скорость окисления в единице объёма:

$$w_2 = k_2 [O_2] [R^{\bullet}] = k_2 [O_2] \sqrt{\frac{N_0}{39k_5 V}} \quad (10)$$

Во всём объёме  $\Delta XPK = w_2 \cdot V$ . Учтём, что выход активных частиц пропорционален току электрического разряда  $I$ ,  $N_0 \sim I$ . Экспериментально установлено, что эффективная длина цепи в объёме жидкости 12 л составляет 2,7. Опираясь на эту

цифру, была получена полуэмпирическая зависимость скорости окисления, или уменьшения ХПК во всём объёме жидкости, от тока разряда генератора и объёма обрабатываемой жидкости:

$$\Delta XPK \text{ (мг О/ч)} = w_2 \cdot V = 200 \cdot \sqrt{I \text{ (мА)} \cdot \frac{V \text{ (л)}}{12}} \quad (11)$$

По формулам (9) и (11) получены расчётные значения концентрации радикалов и скорости уменьшения ХПК во всём объёме жидкости, приведённые в таблице. Предполагалось, что пруд мелкий, так как насыщение грязной воды кислородом за счет естественных процессов происходит на глубину порядка 1 м [8]. При концентрации радикалов  $10^{-11}$  моль/л и содержании кислорода в воде  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/л скорость окисления во всём пруду объёмом  $10^9$  л составит  $\Delta XPK = k_2 \cdot [O_2] \cdot [R^{\bullet}] \cdot V_0 = 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-11} \cdot 10^9 = 0,3$  моль О/с, что соответствует 35 кг О/ч. Концентрация кислорода в воде была взята на уровне 1% от максимально возможной. Если концентрацию кислорода удастся сделать больше – скорость окисления возрастет.

Из таблицы видно, что расчётная концентрация радикалов в воде большого водоёма ( $10^6 - 10^9$  - литров) составляет  $10^{-10} - 10^{-11}$  моль/л, что того же порядка, как и в морской воде под действием солнца ( $10^{-10} - 10^{-11}$  моль/л) [4]. Так как в средних широтах солнечных дней немного, скорость окисления под действием активных частиц, вырабатываемых генератором мощностью 110 Вт, может превосходить скорость естественных процессов.

Степень окисления сложных органических соединений зависит от их состава. В случае фенола [5] при непродолжительной обработке (часы) степень окисления фенола при объёме обрабатываемой жидкости порядка десятков литров и кон-

центрации фенола около 1 г/л невелика (5 – 10%). Спектрофотометрически идентифицировано образование гидрохинона. При более длительной обработке образуются карбоновые кислоты, рН фенольной сточной воды за сутки уменьшается от 7,5 до 5. При этом наблюдалось уменьшение ХПК до 20%. При окислении до карбоновых кислот ХПК может уменьшиться на ~ 40%.

В случае хорошего насыщения воды кислородом фенол окисляется до углекислого газа и воды [5, 2]. При этом через воду в бассейне продували чистый кислород и реакция протекала в среде кислорода. Эксперимент, выполненный в бассейне объёмом 40 л на воздухе показал, что при недостатке кислорода (без дополнительного продува воздуха через жидкость в бассейне) фенол и ему подобные органические соединения полимеризуются, образуя каменноугольные смолы большой молекулярной массы, обладающие малой токсичностью, плохо растворимые в воде и выпадающие в осадок.

#### Вывод

Рассмотрена возможность использования цепных радикальных реакций для очистки воды в больших объёмах жидкости. Генератор холодной плазмы, вырабатывающий озono-гидроксильную смесь, смонтированный на берегу водоёма (пруда, озера) и работающий непрерывно, может при малом расходе энергии существенно улучшить степень чистоты воды,

достижимую под действием естественных процессов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Генерирование озono-гидроксильной смеси в коронном электрическом разряде. // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. №5. с. 813 – 816.

2. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Окисление фенола под действием электрического разряда. // Химия и технология воды. 2001. Т. 23. № 5. С. 510 – 519.

3. Кисленко В.Н., Берлин Ад. А. Кинетика и механизм окисления органических веществ пероксидом водорода. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 5. С. 949 – 981.

4. Штамм Е.В., Пурмаль А.П., Скурлатов Ю.И. Роль пероксида водорода в

природной водной среде. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 11. С. 2373 – 2411.

5. Пискарев И.М. Окисление фенола частицами  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}$  и  $\text{O}_3$ , образующимися в электрическом разряде. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. с. 505 – 511.

6. 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 – 551.

7. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука. 1965.

8. K. Cameron, C. Madramootoo, A. Crolla, C. Kinsley. Pollutant removal from municipal sewage lagoon effluents with a free-surface wetland. // Water Research. 2003. V. 37. № 12. P. 2803 – 2812.

### **PURIFICATION OF WATER IN LARGE VOLUMES BY MEANS OF CHAIN REACTIONS, INITIATED WITH HYDROXIL RADICALS**

Aristova N.A., Piskarev I.M.

*Nizhny Taghil Technology Institute (branch of) Ural State Technical University-UPI  
Lomonosov Moscow State University, D.V. Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics*

The possibility to initiate the chain reactions of water organic contaminants oxydation in large volumes of liquid was discussed. Utilization for these purposes the cold plasma generator was proposed. It was shown the oxidative possibility of proposed method for water purification at generator power ~ 110 W may be the same, as that of natural oxydation processes under solar irradiation.