

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ Плазмохимия

УДК 541.15

РАЗЛОЖЕНИЕ ДИХЛОРЕТАНА И ХЛОРБЕНЗОЛА, РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОЙ МОДЫ КОРОННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ГАЗЕ

© 1999 г. И. М. Пискарев

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
 Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
 119899, Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 20.07.98 г.

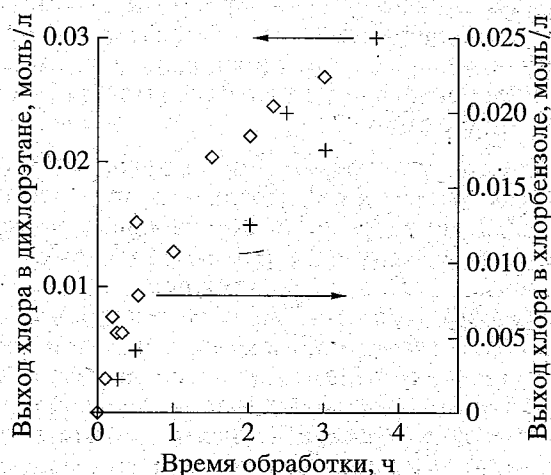
Разложение хлорсодержащих соединений физическими методами воздействия представляет интерес с точки зрения очистки загрязненных вод, так как разложение этих соединений биологическими методами проблематично [1]. В связи с этим исследовано разложение 1,2-дихлорэтана и хлорбензола, находящихся в водном растворе, концентрация растворов составляла 8×10^{-2} и 5×10^{-3} моль/л для дихлорэтана и хлорбензола соответственно. Использовались химически чистые реактивы и дистиллированная вода при температуре 25°C.

Реакцию осуществляли в стеклянном сосуде, закрытом тefлоновой пробкой. В пробке имелись отверстия для продува газа и для разрядного электрода. Контактный электрод вводился со стороны дна сосуда и оставался на дне. Разрядный электрод располагался над поверхностью жидкости на расстоянии 2.5–3 мм. В качестве электродов использовалась платиновая проволока диаметром 0.3 мм, впаянная в стеклянную трубку. Объем раствора в сосуде 20 мл, объем газа – 16 см³. Электрический разряд происходил между поверхностью жидкости и электродом над ней. Напряжение на этом электроде было отрицательной полярности, разность потенциалов электрод-жидкость составляла 9 кВ, средний ток разряда 0.1 мА. Обработка проводилась в атмосфере чистого кислорода, для этого через сосуд продувался кислород со скоростью ~1 см³/мин. Устанавливалась импульсная мода коронного разряда – вспышечный коронный разряд [2]. При этом амплитуда импульсов тока разряда составляла ~10 мА, длительность импульсов 0.1–0.5 мкс, частота повторения ~100 кГц. Для достижения такого режима разряда емкость разрядного электрода относительно земли должна быть не менее 40 пФ, балластное сопротивление в цепи 10 МОм. При меньшем значении емкости разряд легко переходит в тлеющий постоянный ток.

При разложении хлорсодержащего соединения в воде накапливаются ионы хлора. Содержание в растворе ионов хлора определялось мето-

дом, описанным в работе [3]. Зависимость содержания ионов хлора от времени обработки представлена на рисунке. Начальный выход ионов хлора в растворе дихлорэтана составляет в единицах фарадеевского выхода 39 ± 5 или 0.43 1/100 эВ. Та же зависимость для раствора хлорбензола имеет несколько другой характер: скорость накопления ионов хлора со временем заметно уменьшается. Это можно объяснить расходом исходного вещества в процессе реакции. Для дихлорэтана при максимальном времени обработки расходуется ~25% его исходного количества, а для хлорбензола ~50%. Начальный выход ионов хлора для раствора хлорбензола составляет в единицах фарадеевского выхода 11 ± 1 или 0.12 1/100 эВ.

Разложение дихлорэтана и хлорбензола в водном растворе под действием пучков ионизирующего излучения изучалось в работе [3]. Радиаци-



Зависимость от времени концентрации ионов хлора (моль/л), образующихся при обработке вспышечным коронным разрядом (ток 0.1 мА, напряжение 9 кВ) слоя жидкости толщиной 20 мм, содержащей растворенный 1,2-дихлорэтан (концентрация 8×10^{-2} моль/л (+)) и хлорбензол (концентрация 5×10^{-3} моль/л (◇)).

онный выход при разных концентрациях растворов составил 1.7–5.4 ионов хлора на 100 эВ поглощенной энергии в растворе дихлорэтана и 0.5–1.9 в растворе хлорбензола. Величина радиационного выхода, найденная в работе [3] и цитируемых авторами этой работы источниках, близка к радиационному выходу активных частиц при радиоллизе воды, поэтому она свидетельствует об отсутствии цепных процессов при разложении хлорсодержащих органических соединений. Обнаруженная в [3] небольшая зависимость выхода от мощности дозы – уменьшение выхода на ~30% при увеличении мощности дозы в $\sim 10^6$ раз – не может быть объяснена проявлением цепных процессов.

В ряде работ, например [4, 5], было предположено, что нефарадеевский выход реакций под действием электрического разряда связан с образованием активных частиц в газовой фазе, однако численных оценок не проводилось. Основными активными частицами, образующимися при электрическом разряде, могут быть молекулы озона, атомы водорода и кислорода и радикалы ОН [6]. Суммарный выход активных частиц был определен экспериментально для раствора КJ концентрацией 1 моль/л. Выход окисления иода составил 30 ± 5 (в единицах фарадеевского выхода). На основании данных расчета [6] можно оценить выход активных частиц при напряженности электрического поля, используемой в настоящей работе (27–29 кВ/см). Этот выход составляет 30–40 в единицах фарадеевского и близок к полученному экспериментально выходу окисления иода.

Рассмотрим, как связан выход ионов хлора с выходом активных частиц. Активные частицы имеют высокую реакционную способность и могут расходоваться как в реакциях с примесью, так и в реакциях с продуктами превращения примеси. Следует подчеркнуть, что константы реакций молекул озона примерно одинаковы для дихлорэтана и хлорбензола [7]. То же относится и к реакциям с радикалами ОН [8].

Важным условием осуществления наблюдаемой реакции является импульсный характер электрического разряда. В контрольном эксперименте емкость разрядного электрода относительно земли делалась минимальной (несколько пикофарад). При этом заряд переходил в режим тлеющего разряда постоянного тока. При постоянном (не импульсном) характере разряда накопление в растворе ионов хлора не превышало 5% от его выхода за такое же время при импульсной моде коронного разряда и при том же среднем напряжении и токе разряда. Этот эффект указывает на причину, заставляющую реакцию разложения соединений происходить во всем объеме жидкости. Импульсы тока вызывают импульсы напряжения, приложенного к слою обрабатываемой жидкости, с амплитудой до 200 В (на-

пряженность электрического поля в жидкости ~ 100 В/см). В режиме разряда постоянного тока к слою жидкости прикладывается напряжение порядка 1–2 В и напряженность электрического поля примерно в 100 раз меньше. На основании данных о подвижности ионов в электрическом поле [9] можно оценить, что под действием импульсов напряжения время перемешивания слоя жидкости толщиной 20 мм, используемой в данной работе, составит минуты, а при постоянном токе однократное перемешивание произойдет за 1–2 ч.

Таким образом, экспериментально подтверждено, что в изучаемых растворах под действием импульсной моды электрического коронного разряда между электродом и поверхностью жидкости в самой жидкости происходят химические реакции с выходом, определяемым числом активных частиц, образующихся при разряде в газовой фазе. Часть активных частиц гибнет во взаимодействиях между собой, однако при достаточно большой концентрации активных частиц почти все они расходуются на инициирование реакций в жидкости [10]. В случае генерирования активных частиц электрическим разрядом в газовой фазе затраты энергии на образование одной частицы довольно велики и составляют 250–300 эВ. Однако существуют более эффективные способы генерирования активных частиц [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Калицин В.И. Водоотведение и очистка сточных вод. М.: Стройиздат, 1996.
2. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 536 с.
3. Карташева Л.И., Жесткова Т.П., Чулков В.Н., Диденко О.А., Пикаев А.К. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 3. С. 230.
4. Hickling A. Modern Aspects of Electrochemistry. № 6. London: Butterworths, 1971. P. 329.
5. Sengupta S.K., Singh O.P. // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 369. P. 113.
6. Акишев Ю.С., Дерюгин А.А., Кочетов И.В., Нартрович А.П., Трушкин Н.И. // Физика плазмы. 1994. Т. 20. № 6. С. 585.
7. Hoigné J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J. // Water Research. 1985. V. 19. № 8. P. 993.
8. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1982. 201 с.
9. Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1959. С. 87.
10. Пискарев И.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1976.
11. Пискарев И.М., Севастьянов А.И., Рылова А.Е., Харитоновна Г.С., Гумаргалиева К.З., Далинkevич А.А., Ланская Н.Г., Денисов С.С., Жуков А.И., Князев Н.Н., Моллаков А.Б. // Инженерная экология. 1995. № 6. С. 80.