

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОЗОНА В ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАХ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА.

А.Г. Бубнов, В.И. Гриневич, Н.А. Кувыкин, О.Н. Маслова

Ивановский государственный химико-технологический университет

153460, г. Иваново, пр. Фр. Энгельса, 7. bub@icti.ivanovo.su

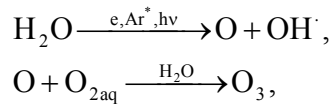
В целом ряде исследований показано, что при возбуждении барьерного разряда (БР) в сопряженной среде газ-жидкость концентрация растворенного в воде озона подчиняется закону Генри, то есть $C(\text{O}_3)_{\text{р-ор}} \sim k_{\text{Г}} \cdot P(\text{O}_3)_{\text{газ}}$. Измерения концентрации O_3 , представленные ниже, показывают, что данная закономерность не соблюдается. Причём, при определенных параметрах плазмы БР концентрации O_3 в газовой и жидкой фазах становятся соизмеримы.

Концентрация озона в газовой и жидкой фазах, образующегося в результате возбуждения разряда определялась методом абсорбционной спектроскопии по поглощению света на $\lambda = 253,7$ нм, приходящуюся на максимум сечения фотопоглощения O_3 ($\sigma = 7,8 \cdot 10^{-18}$ см²). Кроме этого проводился контроль за содержанием озона, растворённого в воде, йодометрическим методом, основанным на оттитровывании йода тиосульфатом натрия, выделяющегося при добавлении к обработанному в БР раствору фенола или дистиллированной воде йодида калия.

Для определения истинности получаемых результатов, то есть обоснования того факта, что в жидкой фазе концентрация озона может быть сравнима с его концентрацией газовой фазе, то есть для доказательства, что он образуется в растворе в сверхравновесных концентрациях или инициирование образования O_3 происходит не только в газовой, но и в жидкой фазах, были проведены опыты с использованием в качестве плазмообразующего газа аргона. В пределах чувствительности измерений обоими методами (химическим и спектрофотометрическим) озон в газовой фазе не был обнаружен, то есть концентрация озона в газовой фазе была менее 0,05 мкмоль/л или менее $3 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Результаты измерений, представленные на рис. 1, показывают, что увеличение времени контакта Аг с зоной плазмы сопровождается уменьшением концентрации O_3 в растворе, и, напротив, рост времени контакта раствора с зоной БР сопровождается увеличением концентрации растворенного O_3 . Таким образом, концентрация растворенного O_3 оказывается больше в 20-260 раз, чем его содержание в газовой фазе. Это подтверждает сделанное предположение об образовании O_3 непосредственно в жидкой фазе.

Максимальная концентрация растворенного O_3 , измеренная химическим методом, примерно в 4 раза выше (55 мкмоль/л), чем по данным спектрометрических измерений. Определение O_3 химическим методом осуществляется с КJ, то есть при этом регистрируются все окислители, включая перекиси, надперекиси и субперекиси, поэтому не удивительно, что этот метод дает завышенные результаты. Определение H_2O_2 производится перманганатным методом с нагревом раствора до 90 °С - для удаления всех летучих соединений, включая озона, то есть последний не мешает определению H_2O_2 . Отметим два факта: 1) за период обработки жидкости в среде Аг значение показателя рН увеличилось с 6,45 до 7,2 единиц (при возбуждении разряда в кислороде рН всегда уменьшается); 2) в растворе концентрация перекиси водорода не превышала предела чувствительности метода, то есть меньше 0,1 мг/л или менее 3 мкмоль/л.

Максимальная концентрация озона в воде в этих экспериментах составляет 55 мкмоль/л. По литературным данным минимальная растворимость озона в воде при 40 °С (температура воды на выходе из реактора не превышала 28 °С) составляет 0,27 г/л или 0,56 моль/л. Следовательно, измеряемые концентрации меньше предельно возможных в 10^5 раз. Образование растворенного озона в плазме Аг в обобщенном виде можно представить в следующей последовательности реакций:



то есть под действием активных частиц плазмы (электронов, метастабильных атомов аргона или квантов света) происходит диссоциация воды. Образующийся в растворе атомарный кислород взаимодействуя с растворенным в воде O_2 , приводит к появлению озона.

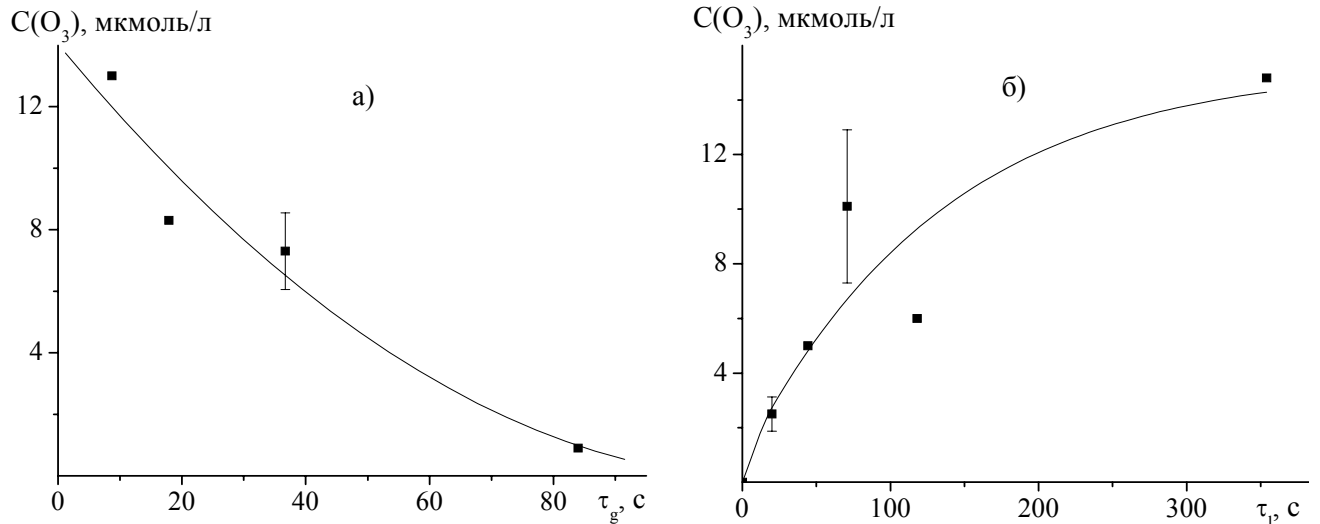


Рис. 1. Изменение концентрации O_3 в жидкой фазе (дистиллированная вода) в ПБР в среде Ar в зависимости от времени контакта газа (а) и жидкости (б) с зоной плазмы (спектрофотометрический метод измерения, $W=95 \text{ мВт/см}^3$).

При исследовании радиолиза жидкой воды образование озона рассматривают в аналогичной последовательности, но уже ион-молекулярных реакций. В аргоне в качестве примеси всегда содержится O_2 , максимальное содержание которого может достигать 0,1 %. При использовании в качестве плазмообразующего газа O_2 концентрация O_3 в газовой фазе в среднем в 10 раз больше, чем в жидкой (рис. 2,3). Независимо от того, в какой среде (газовой или жидкой) измерялся O_3 , его концентрация с увеличением времени контакта с зоной плазмы возрастала. В стационарных условиях скорость образования озона в газовой фазе изменялась от 28 мкмоль/(л·с) при $\tau_1 = 10,7 \text{ с}$ до 6,6 мкмоль/(л·с) при $\tau_1 = 256 \text{ с}$ (рис.2а).

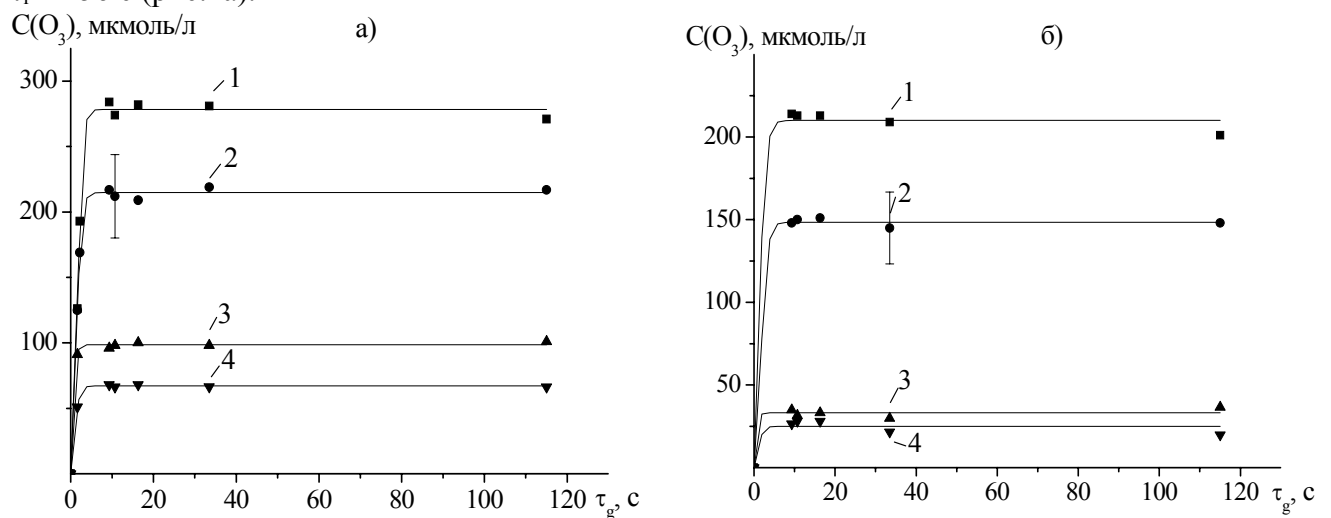


Рис. 2. Изменение концентрации озона в газовой фазе от времени контакта O_2 с зоной ПБР (а-дистиллированная вода; б-раствор фенола): 1- $\tau_1 = 10,7 \text{ с}$; 2- $\tau_1 = 32 \text{ с}$; 3- $\tau_1 = 71 \text{ с}$; 4-256 с.

При обработке раствора фенола в БР стационарные концентрации O_3 в газовой фазе снижаются в 1,3-3,0 раза, а скорости образования фенола изменяются от 21 до 3 мкмоль/л (рис. 2 б). В жидкой фазе стационарные концентрации O_3 в дистиллированной воде в 1,3

–2,3 раза выше, чем в растворе фенола. Скорости образования O_3 в жидкой фазе (рис. 3) в стационарных условиях в дистиллированной изменяются от 0,4 до 0,1 мкмоль/(л·с), а в растворе фенола - от 0,56 до 0,25 мкмоль/(л·с).

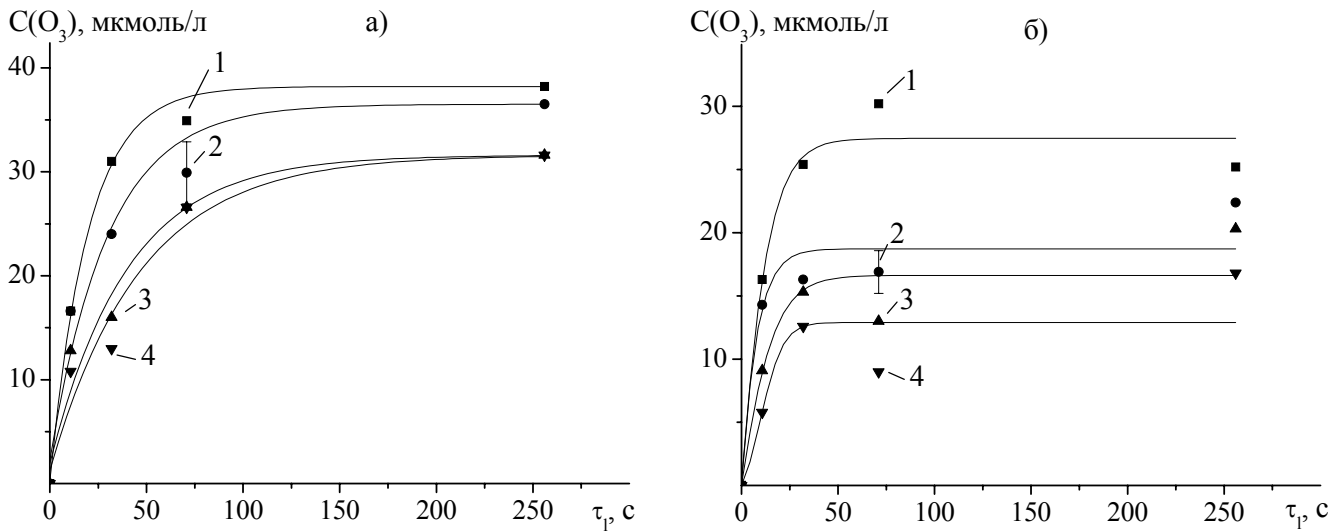


Рис. 3. Изменение концентрации O_3 в жидкой фазе в зависимости от времени контакта жидкости с ПБР (а – дистиллированная вода; б – раствор фенола): 1 - $\tau_g = 9,3$ с; 2 - $\tau_g = 16,3$ с; 3 - $\tau_g = 33,5$ с; 4 - $\tau_g = 115$ с.

Таким образом, скорости генерации O_3 в стационарных условиях в плазме БР в газовой фазе больше чем в жидкой фазе в 66-70 раз в дистиллированной воде, а в растворе фенола – в 11-38 раз.

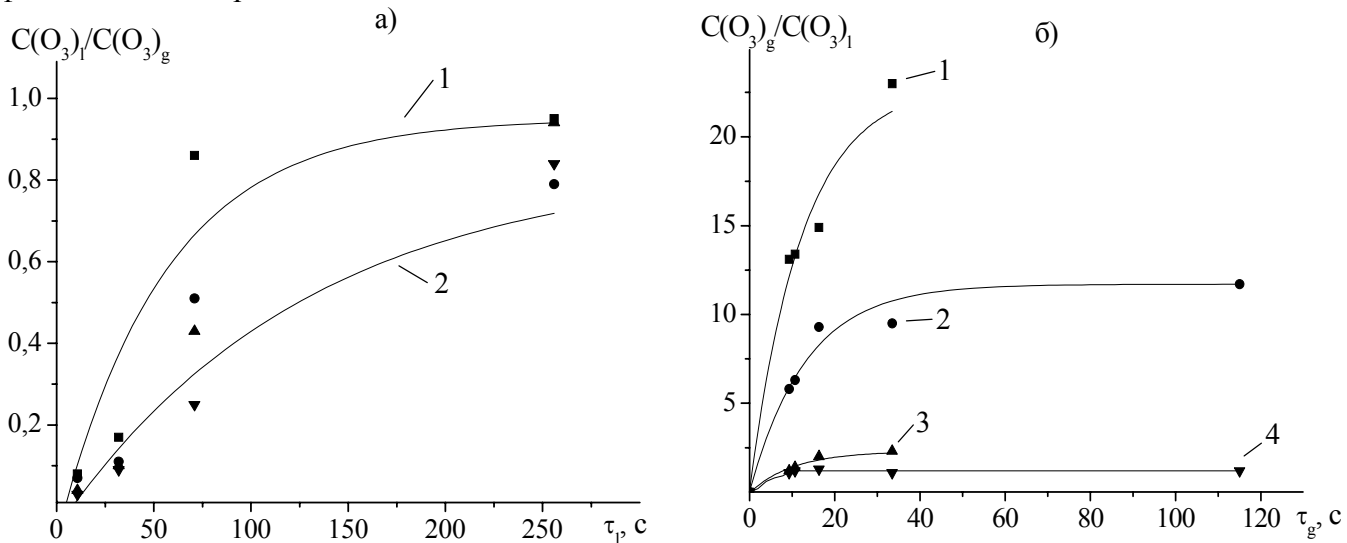


Рис 4. а) отношение концентрации O_3 в растворе фенола к концентрации O_3 в газовой фазе в зависимости от времени контакта раствора с ПБР : 1- $\tau_g = 9,3$ с; 2 - $\tau_g = 115$ с.
б) отношение концентрации O_3 в газовой фазе к концентрации O_3 в растворе фенола: 1- $\tau_l = 10,7$ с; 2 - $\tau_l = 32$ с; 3 - $\tau_l = 71$ с; 4 - $\tau_l = 256$ с.

Измерения показали, что отношение стационарных концентраций O_3 в газовой фазе к стационарным концентрациям его в жидкой фазе изменяется от 2 до 25 раз при воздействии БР на дистиллированную воду (от 1,3 раза до 22 раз при воздействии БР на раствор фенола) в зависимости от условий проведения эксперимента (рис. 3).

Представленные результаты измерений показывают, что в условиях низкотемпературной плазмы БР, возбуждаемой в сопряженной среде: газ-жидкость, при интерпретации получаемых результатов необходимо измерения концентрации O_3 как в газовой, так и жидкой фазах. Ограничиваться измерениями содержания O_3 только в газовой или жидкой фазах с последующим расчетом неизвестной концентрации нельзя.