

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ

Б.Ф. Гордиец<sup>1</sup>, А.Б. Зайка<sup>2</sup>, В.В. Кузнецов<sup>2</sup>, А.Г. Сокольский<sup>2</sup>

1-ФИАИ, 2-ЗАО "Техносистема-ЭКО"

127083, г.Москва, ул. 8 Марта, д.10, стр.1, оф.356. a-sokolsky@mtu-net.ru

**Abstract.** This paper "Modelling of plasma chemical processes for production of activated water" by B.F.Gordiets (PhIRAS), O.B.Zayika, V.V.Kuznetsov, A.G.Sokolsky (JSC "Technosystema-ECO Ltd"), contents the elaborate description of theoretical and computer results produced by mathematical modelling of basic processes in gas-plasma phase. The purpose is the calculation of the fluxes of gas phase chemical species to liquid water which is in contact with plasma. The project is supported by grant of *Russian Foundation for Basic Researches*.

**1. Принципы моделирования.** Актуальность рассматриваемой проблемы плазмохимии обоснована в [1]. Принципиальная схема используемого плазмохимического реактора (ПХР) описана нами в работе [2]. Данная статья, по-существу, является её развитием и детализацией. Целью этих работ является разработка **базовой** численной модели кинетических процессов в химически активной плазме несамостоятельного тлеющего разряда в парах воды и расчёт потоков образующихся в плазме газофазных химических веществ, поступающих в жидкофазную воду, которая находится в контакте с плазмой газового разряда и подвергается активации вследствие поглощения и растворения в ней этих веществ.

В кинетическую модель мы включили следующие физико-химические процессы, протекающие в газовой фазе в плазме разряда: а) столкновения плазменных электронов с молекулами  $H_2O$ , приводящие к ионизации, диссоциации, прилипанию электронов (в том числе диссоциативному), колебательному возбуждению молекул  $H_2O$ ; б) ионно-молекулярные реакции, процессы ион-ионной и электрон-ионной рекомбинации и прилипания электронов к малым газовым составляющим; в) релаксацию колебательной энергии молекул воды и химические реакции с участием этих колебательно-возбуждённых молекул; г) подвижность электронов, обуславливающую во внешнем электрическом поле ток разряда; д) диффузию нейтральных и заряженных компонент плазмы к стенкам (электродам) плазмохимического реактора; ж) поглощение различных компонент плазмы на поверхности ПХР (в том числе и поверхностью жидкофазной воды; з) нагрев газа за счёт выделения в нём энергии разряда и охлаждения газа вследствие теплопроводности к стенкам реактора. Модель является квазиодномерной, т.е. в ней рассматриваются средние (по поперечному сечению реактора) параметры модели, однако же учтены процессы диффузии и теплопроводности к стенкам реактора (электродам), что неявно подразумевает наличие градиентов концентраций компонент и температуры газа в поперечном сечении реактора. При этом проводится расчет изменений параметров модели (концентраций компонент и температуры газа) во времени в процессе возбуждения и поддержания разряда серией импульсов прикладываемой к электродам разности потенциалов.

Температура электронов, сталкивающихся с молекулами воды, их дрейфовая скорость, константа скорости упругих столкновений, константы скоростей ионизации, диссоциации, диссоциативного прилипания и возбуждения колебаний рассчитывались как функции важнейшего параметра разряда - приведённого электрического поля  $E/N$  - из полученных нами аналитических аппроксимаций литературных данных [3].

**2. Компоненты плазмы и реакции с их участием.** В данной работе изучались химические процессы, протекающие в плазме в парах дистиллированной воды с возможной дополнительной примесью кислорода. Анализ, основанный на изучении большого списка реакций [4], позволил для условий работы ПХР провести отбор и

включить в модель следующие компоненты: нейтральные атомы и молекулы  $H_2O$ ,  $OH$ ,  $O$ ,  $H$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ; положительные ионы:  $H_2O^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_3O^+(H_2O)_n$  ( $n=1-7$ ),  $O_2^+$ ,  $O_2^+(H_2O)$ ,  $H_3O^+(OH)$ ; отрицательные ионы  $H^-$ ,  $O^-$ ,  $OH^-$ ,  $O_2^-$ ,  $OH^-(H_2O)_m$  ( $m=1-5$ ),  $O_2^-(H_2O)_m$  ( $m=1-5$ ). С участием вышеуказанных компонент рассматривалось более 260 ионно-молекулярных реакций, включая процессы отрыва электрона от отрицательных ионов. Помимо процессов столкновения плазменных электронов с молекулами воды, учитывались также столкновения этих электронов с малыми составляющими. Всего в модели было учтено 9 процессов диссоциативной электрон-ионной рекомбинации и 6 процессов прилипания электронов. В предварительных расчетах исследовалась также колебательная релаксация молекул  $H_2O$  и влияние неравновесного колебательного возбуждения  $H_2O$  на константы скоростей эндотермических реакций с участием таких молекул.

**3. Параметры модели.** В качестве жестко фиксированных параметров конструкции ПХР использовались следующие параметры: внутренний радиус цилиндра-катода  $R_{catod}=3.95$  см; наружный радиус шайбы-анода  $R_{anod}=3.1$  см; высота одной секции анода  $H_{anod}=4$  см; расстояние между секциями разряда  $H_{sec}=4$  см; наружный радиус межсекционного изолятора  $R_{sec}=2.5$  см; число секций разряда  $K_{dis}=6$ .

Рабочими (входными) параметрами модели являлись: расход воды  $Q_{water}=0.1-1$  м<sup>3</sup>/час; толщина слоя воды на катоде  $h_{water}=(3-10)\times 10^{-2}$  см; давление газа в камере ПХР  $p=20-60$  тор; относительное содержание молекулярного кислорода  $Y_{O_2}$  в газовой смеси  $H_2O-O_2$  в разрядной камере ПХР  $Y_{O_2}=0-0.1$ ; электрическая ёмкость накопительного конденсатора в цепи поджига разряда  $C_{start}=(0.1-5)\times 10^{-9}$  фарад; начальное напряжение поджига  $U_{start}^0=8000-12000$  вольт; частота импульсов поджига  $\nu_{start}=(1-4)\times 10^4$  сек<sup>-1</sup>; рабочее напряжение  $U_{dis}^0=300-600$  вольт; частота рабочих импульсов  $\nu_{dis}=100-4000$  сек<sup>-1</sup>; скважность рабочих импульсов (отношение полной длительности импульса  $1/\nu_{dis}$  к времени  $\tau_{on}$  наличия в импульсе рабочего напряжения  $U_{dis}^0 > 0$ )  $s_{dis}=1-4$ ; температура катода ( $T_{catod}$ ) и анода ( $T_{anod}$ )  $T_{catod}=280-310$  К;  $T_{anod}=300-373$  К.

Высокое напряжение поджига  $U_{start}$  прилагается к разрядному промежутку лишь в течение весьма короткого времени, и необходимо оно, прежде всего, для пробоя газа и создания свободных электронов плазмы, которые обеспечивают её проводимость и ток разряда уже на основной стадии, когда  $U_{start}$  падает до очень малых значений и основным прикладываемым напряжением остаётся рабочее напряжение  $U_{dis}$ . В нашей модели предполагается, что временной профиль  $U_{dis}$  имеет вид прямоугольного импульса.

Важнейшей характеристикой разряда является усреднённый по времени ток разряда  $\langle I_{dis} \rangle$ . В нашей модели его значение получалось в результате расчёта с усреднением мгновенных (т.е. на текущий момент времени) величин тока на отрезке времени установления квазистационарных значений всех влияющих на ток характеристик разряда.

**4. Уравнения модели.** Концентрации  $[H_2O]$ ,  $[O_2]$  основных компонент рассчитывались из уравнения состояния идеального газа, а для нахождения концентраций  $[X]$  остальных малых составляющих  $X$  (электронов, молекул, атомов, положительных и отрицательных ионов) в плазме импульсного разряда в смеси газов  $H_2O-O_2$  решалась система дифференциальных уравнений химической кинетики. При этом в уравнениях учитывалась “гибель” компонент (атомов, молекул, ионов) на стенках (электродах) разрядной камеры, причем “гибель” частиц на катоде в нашей модели играет особую роль, ибо фактически описывает поглощение этих частиц слоем воды на катоде, что как раз и обуславливает активацию воды. Для расчета вероятностей гибели  $W_X$  на стенках использовался приближенный метод, в котором  $W_X$  выражается через вероятность гибели

за счёт прямого столкновения со стенкой (катодом или анодом) и вероятность диффузионных потерь, которая фактически контролирует скорость “доставки” частиц сорта  $X$  из объёма к стенкам сосуда за счёт молекулярной диффузии [4]. Она определяется коэффициентом диффузии  $D_X$  (в  $\text{см}^2/\text{сек}$ ) компоненты  $X$  и характеристической длиной  $\Lambda$  (в  $\text{см}$ ). Для всех заряженных частиц использовались модифицированные значения коэффициентов диффузии. Модификация заключалась в учёте возникающего в разряде объёмного заряда и электрического поля этого заряда, существенно влияющего на дрейф и диффузию всех ионов и электронов плазмы. При наличии внешнего электрического поля мы считали, что потоки положительных ионов на анод и отрицательных ионов на катод близки к нулю.

Для нахождения температуры газа использовалось дифференциальное уравнение баланса тепловой энергии газа. В модель было также включено дифференциальное уравнение, описывающее временной ход напряжения поджига. Оно было получено из анализа уменьшения со временем электрического заряда конденсатора, включённого в простейшую электрическую цепь, состоящую из этого конденсатора и газового разрядного промежутка. При расчете напряжённости поля в основном объёме разряда мы учли катодное падение напряжения и приняли для него и для размера прикатодной области в качестве оценочных типичные значения.

### **5. Степени обогащения жидкой воды продуктами плазмохимических реакций.**

Вероятности гибели газовых компонент на катоде разрядной камеры ПХР определяют потоки  $F_X$  этих компонент, поглощающиеся в слое жидкой воды. Эти потоки как функции  $W_X^{catod}$  легко вычисляются. Для наглядности, в предположении об отсутствии потерь компонент в водном растворе, рассчитывались также относительные содержания  $c_X$  компонент в воде после выхода её из реактора.

В прикатодном слое разряда положительные ионы приобретают значительную энергию  $\langle \varepsilon_{ion} \rangle$ . Эта энергия рассчитывалась и было найдено, что и при столкновении этих ионов с молекулами воды последние могут диссоциировать на фрагменты  $\text{OH}+\text{H}$ . Собственно, именно поэтому и осуществляется диссоциация молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в поверхностном слое жидкой воды на катоде при бомбардировке её быстрыми ионами из прикатодной области разряда. Ясно, однако, что такой процесс будет происходить и в газе в катодном слое. Образующиеся при такой диссоциации фрагменты  $\text{OH}$  и  $\text{H}$  будут быстро диффундировать из катодного слоя и достигать катода. Последующее поглощение продуктов диссоциации жидкой водой на катоде будет приводить фактически к обогащению воды этими продуктами. Этот дополнительный механизм являться очень важным источником первичного обогащения воды компонентами  $\text{OH}$  и  $\text{H}$ . Чтобы оценить его количественно, мы учли, что в прикатодном слое ток разряда обусловлен, в основном, движением быстрых положительных ионов к катоду, а диссипация энергии разряда здесь обуславливается столкновениями этих ионов с нейтралами.

**6. Результаты расчета.** Расчёт первичных степеней обогащения воды  $c_X$  продуктами плазмохимических реакций мы провели при следующих значениях входных (рабочих) параметров модели: давление газа  $p = 40$  тор; состав основных компонент  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 0.95, \delta_{\text{O}_2} = 0.05, \delta_{\text{N}_2} = 0$ ; температура катода  $T_{catod} = 307\text{K}$ ; температура анода  $T_{anod} = 373\text{ K}$ ; расход воды  $Q_{water} = 0.75\text{ м}^3/\text{час}$ ; толщина слоя воды на катоде  $h_{water} = 0.065\text{ см}$ ; напряжение поджига  $U_{start}^0 = 10000$  вольт; частота импульсов поджига  $\nu_{start} = 4 \times 10^4$  1/сек; рабочее напряжение  $U_{dis}^0 = 450$  вольт; частота рабочих импульсов  $\nu_{dis} = 10^3$  1/сек; скважность рабочего напряжения в импульсе  $s_{dis} = 2$ . Расчеты выполнены при разных средних токах разряда  $\langle I_{dis} \rangle$  и значении падения напряжения в катодном слое  $U_{catod} = 250$  вольт. Некоторые результаты для степеней обогащения приведены в таблице

$\langle I_{dis} \rangle$ [ампер]	1.04	1.79	4.88	6.58	9.44
$C_{OH}$ (из катодного слоя)	44	76	208	280	402
$C_{OH}$ (из зоны разряда)	3.8	7.5	27.	47	102
$C_{OH}$ (ионный ток на катод)	5.9	10	28	38	54
$C_{H_2O_2}$ (из зоны разряда)	3	3.3	3.3	2.5	2.2
$C_{OH} + C_{H_2O_2}$ (все потоки)	57	97	266	367	560
$C_{M^+}$ (из зоны разряда)	0.018	0.031	0.15	0.32	0.83
$C_{M^-}$ (из зоны разряда)	0.00018	0.00019	0.001	0.00079	0.0015

В эксперименте при аналогичных рабочих параметрах разряда было найдено, что  $c_{H_2O_2}$  в  $40 \div 70$  раз больше полученной в расчёте. Такое расхождение, однако, устраняется на основе современных представлений об образовании перекиси водорода в воде при обработке её высоковольтным тлеющим газовым разрядом с жидким катодом [1]. Согласно этим представлениям, образование молекул  $H_2O_2$  в жидкой воде происходит за счёт брутто-реакции в жидкой фазе  $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ . Если принять, как один из возможных, механизм образования  $H_2O_2$  в жидкой воде по этой схеме, то расхождение между нашими расчётами и экспериментом устраняется. При этом главный вклад в образование  $H_2O_2$  в жидкой воде вносит поток на катод газофазных молекул  $OH$  - продуктов плазмохимических реакций. Основным положительным ионом, поступающим в жидкую воду, является ион гидрооксония  $H_3O^+$ , причём обогащение воды им осуществляется в основном на активной стадии разряда (на отрезках времени  $\tau_{on}$ , когда  $U_{dis} > 0$ ,  $I_{dis} > 0$ ) за счёт ионного тока из прикатодного слоя на катод. Интересно отметить, что если представить ион  $M^+ \equiv H_3O^+$  в виде  $H^+(H_2O)$ , то степень обогащения воды "протонной компонентой"  $H^+$  будет составлять величину  $\sim \frac{1}{19} \times c_{M^+}$  (здесь 19 – это молекулярный вес иона гидрооксония  $H_3O^+$  в атомных единицах). Это значение может обеспечить повышение массовой концентрации протонов в жидкой воде до  $\sim 10^{-2}$ , т.е. привести к уменьшению показателя рН до  $\sim 2$ . Именно до такого значения, как показывают измерения, может уменьшаться показатель рН при активации дистиллированной воды в нашем ПХР.

Работа поддержана грантом РФФИ № 02-03-32883.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. //ДАН, 1997, Т.357, № 6, с.782-786.
2. Сокольский А.Г., Заика А.Б., Кузнецов В.В., Гордиец Б.Ф. Базовая математическая модель физико-химических процессов активации водных растворов низкотемпературной плазмой. //Труды 6-й Межд. научн. конф. "Молекулярная биология, химия и физика неравновесных систем", Иваново, Изд-во ИвГХТУ, 27.05-02.06.2002, с.137-143.
3. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. //М. Наука, 1984.
4. M.Capitelli, C.M.Ferreira, B.F.Gordiets and A.I.Osipov. Plasma Kinetics in Atmospheric Gases. //Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Springer, 2000.