

Особенности безэлектродных электрохимических реакций

С. В. Рзаева

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, 1010, Азербайджан
e-mail: soni_76@mail.ru*

Поступила в редакцию 11.08.2022

После доработки 16.12.2022

Принята к публикации 23.12.2022

Рассматриваются реакции, протекающие под действием активных частиц, образующихся при вспышке коронного электрического разряда между твердым электродом и поверхностью жидкости, – электрохимические реакции без электрода. Они протекают в тонком поверхностном слое воды, где отсутствуют электроды, и названы безэлектродными. Электроды используются для возбуждения реакционной зоны и не принимают непосредственного участия в реакции. Окисление органических соединений до углекислого газа и воды происходит во время безэлектродной реакции.

Ключевые слова: активные частицы, электрохимические реакции без электрода, R-радикалы, коронный электрический разряд

УДК 544.65

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.14>

ВВЕДЕНИЕ

Изучение химических реакций под воздействием электрического разряда ведется уже столетия во многих лабораториях мира, поэтому полный список даже самых важных обзоров занял бы слишком много места. Поэтому можно назвать лишь некоторые из них [1, 2]. Все исследования проводились при токе электрического разряда не менее нескольких миллиампер на электрод, так как ученые стремились быстро увидеть результат химической реакции. Однако они не учли, что образующиеся при электрическом разряде активные частицы могут взаимодействовать друг с другом (то есть погибать) или расходоваться в химических реакциях с веществами в газовой и жидкой фазах. С уменьшением разрядного тока и, следовательно, плотности генерируемых частиц будет уменьшаться вероятность гибели частиц при взаимодействии друг с другом.

В последние годы проведен ряд исследований, в которых изучался электрический разряд при силе тока 0,05–0,1 мА. Небольшой химический эффект, получаемый с одним электродом, компенсировали применением реакторов с большим количеством электродов. Было установлено, что выход активных частиц в этом типе разряда близок к выходу частиц под действием пучка ускоренных электронов. Поэтому интересно рассмотреть особенности химических превращений под действием слабого электрического разряда между твердым

электродом и поверхностью воды, а также возможности его практического применения.

Особенности реакций, происходящих под действием импульсного коронного электрического разряда, позволили назвать данный процесс «безэлектродными электрохимическими реакциями». Для получения энергии применяются электроды, а сами химические превращения происходят на поверхности жидкости и в верхнем слое, где электродов нет. Основные условия реакции, следующие:

1. Максимально допустимая напряженность электрического поля в зазоре между электродом и поверхностью жидкости (нужна для обеспечения высокой эффективности генерации радикалов ОН).

2. Импульсный характер электрического тока (нужен для обеспечения процесса перемешивания при реакции жидкого слоя).

3. Низкая насыщенность активных частиц в объеме (активные частицы не должны погибать при взаимодействии друг с другом, они должны расходоваться преимущественно в реакциях с водорастворимыми веществами).

ВЫБОР УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Максимальная насыщенность активных частиц. Пусть в объеме газа образуются активные R-радикалы, а в жидкости содержится вещество М, взаимодействие которого с R-радикалами нас интересует. Тогда скорость

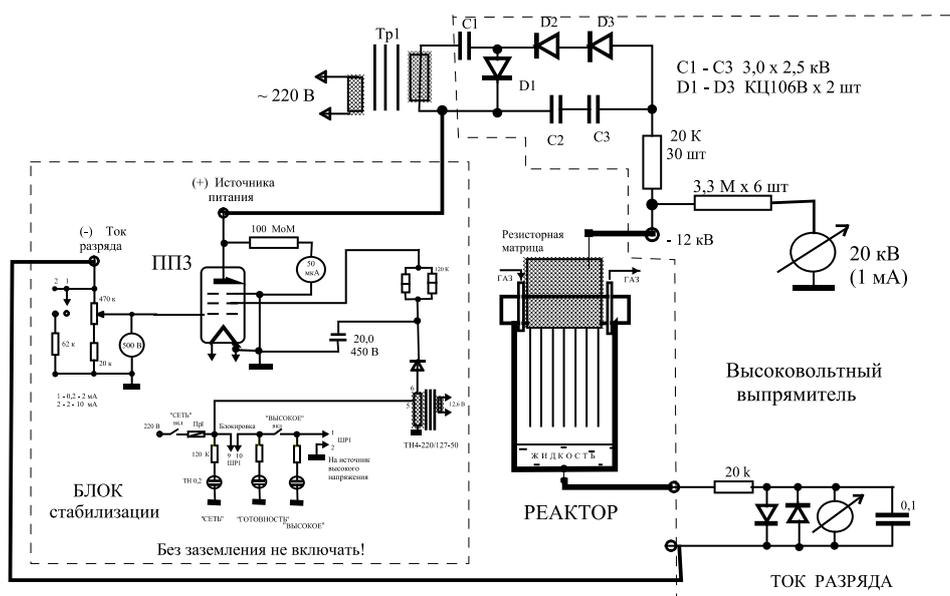


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения эффективности реакций.

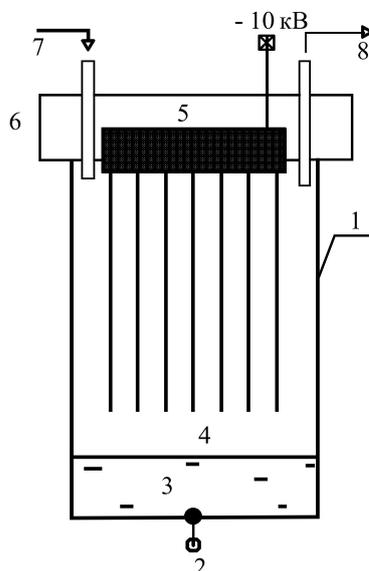


Рис. 2. Эскиз экспериментального реактора: 1 – корпус прибора; 2 – контактный электрод; 3 – обрабатываемая жидкость; 4 – разрядные электроды; 5 – резисторная матрица; 6 – фторопластовая пробка; 7, 8 – продув газом.

взаимодействия вещества M с R -радикалами будет определяться нижеследующим соотношением:

$$w_1 = Ak_1[M][R],$$

где A – кинематический коэффициент, характеризующий поглощение активных частиц и перемешивание жидкости; k_1 – постоянная скорости реакции; $[M]$ – насыщенность вещества в жидкости; $[R]$ – насыщенность R -радикалов в газовой фазе.

R -радикалы, образующиеся в газовой фазе, также могут расходоваться при взаимодействии друг с другом в соотношении $w_2 = k_2[R]^2$, образуя неактивные продукты. Во избежание существенной потери активных частиц нужно чтобы выполнялось условие $w_2 \ll w_1$ или

$$[R^{\bullet}] \ll A[M] \frac{k_1}{k_2}. \quad (1)$$

Это означает, что их насыщенность должна зависеть от концентрации примесей и быть довольно малой, чтобы активные радикалы могли взаимодействовать с примесями, которые содержатся в воде. Согласно расчетам [3], насыщенность радикалов должна быть намного меньше 10^{16} частиц на 1 см^3 .

Размер газовой полости. Пусть радикалы R_0 образуются в объеме газа при электрическом разряде в единицу времени. Самая высокая насыщенность будет R_0/V_r , где V_r – объем газа. Гибель радикалов происходит со скоростью $k_2(R_0/V_r)^2$, а расход реакции в жидкости будет протекать со скоростью $Ak_1[M](R_0/V_r)$. Тогда условие (1) примет вид:

$$V_r \gg \frac{R_0^* \times k_2}{A \times [M] \times k_1}. \quad (2)$$

Отсюда следует, что объем газовой фазы должен быть довольно большим, чтобы не допустить гибель активных частиц.

Полярность напряжения. На разрядном электроде производительность озона больше при положительной полярности напряжения, а при отрицательной – радикалов (ОН, НО₂). Это может быть связано с присутствием импульсов Тричела в отрицательной короне [4]. Импульсы Тричела не появляются при положительном напряжении на электроде. Согласно расчетам [5], во время возникновения импульса Тричела напряженность поля достигает 300 кВ/см. Чем выше напряженность электрического поля, тем больше вероятность образования высоко-реакционноспособных частиц.

Исследования дали возможность определить следующие характеристики, которые нужно учитывать при проектировании реактора [6].

1. Существует оптимальный объем газовой фазы, при котором выход реакции максимальный.

2. По мере уменьшения расстояния между электродом и поверхностью жидкости выход реакции увеличивается. Однако на малых расстояниях разряд становится неустойчивым и легко переходит с короны на искру. Оптимальным является зазор в 6–7 мм.

3. Выход реакции, отнесенный к одному электроду, прошедшему через цепь, увеличивается с уменьшением тока разряда с одного электрода.

4. Существует минимальное расстояние между отдельными электродами. Это расстояние составляет около 25 мм. При сближении электродов менее чем на 25 мм выход активных частиц, образующихся в электрическом разряде, снижается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение выхода реакции. Блок-схема экспериментальной установки для изучения эффективности реакции представлена на рис. 1, а схема реактора — на рис. 2.

Разряд осуществлялся в 2,5-литровой стеклянной цилиндрической емкости с площадью основания 100 см² (рис. 2). Через отверстие, контактирующее с жидкостью на дне сосуда, вводили электрод из платиновой проволоки диаметром 0,2 мм (контактный электрод (2)). Сосуд закрывали тefлоновой пробкой (6), которая имеет отверстия для разрядных электродов (4), размещенных над поверхностью жидкости, и пару стеклянных

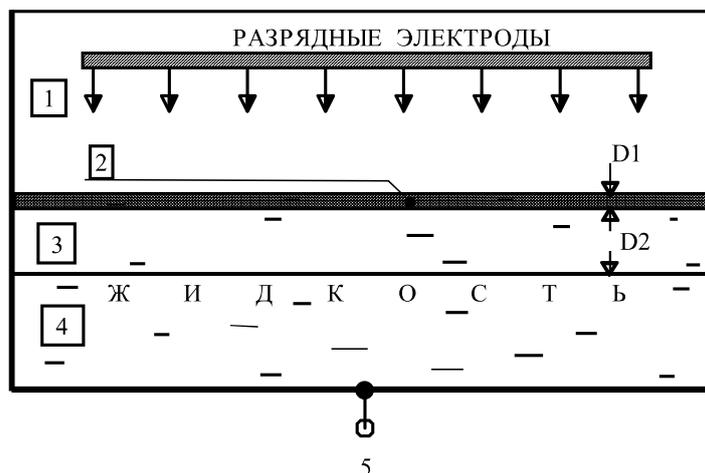
трубок для продувки воздухом 7 и 8. Воздух (или кислород) продували для поддержания постоянного содержания газа во время длительной работы. Скорость продувки составляла ~0,5 л/ч, а толщина слоя жидкости в сосуде 10 мм. Напряжение 1–12 кВ подавалось на разрядные электроды через балластные резисторы номиналом 11 МОм, включенные в цепь каждого электрода. Вспышечный коронный разряд на конце каждого электрода при напряжении ~ 10 кВ генерирует импульсы тока на этом электроде с амплитудой до 20 мА, продолжительностью меньше 0,1 мкс и частотой следования ~ 100 кГц. Средний ток разряда 50–100 мкА (с каждого электрода). Расстояние между электродами и поверхностью жидкости 5–7 мм. Количество разрядных электродов определяет режим работы установки. Контактный электрод, к которому подключен положительный полюс источника питания, располагается на дне сосуда и имеет электрический контакт с обрабатываемой жидкостью. При помощи миллиамперметра измерялась величина среднего тока, включенного в цепь контактного электрода.

ОБРАЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

При электрическом разряде в кислороде в присутствии паров воды образуются активные частицы, из них основными являются радикалы ОН и Н, атомарный кислород, озон и перекись водорода. На воздухе (в присутствии азота) могут дополнительно образовываться атомарный азот, ионы NO₃⁻ и ионы аммония NH₄⁺.

Сопоставление функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) со спектром деградации ускоренных электронов, проведенное в [7], показывает, что ФРЭЭ аналогична при высокой напряженности электрического поля и низкой плотности тока разряда к спектру деградации электронов с исходной энергией, определяемой разностью потенциалов между электродами. Тогда для расчета выхода химически активных частиц в электрическом разряде можно применять данные о выходе этих частиц под действием пучка ускоренных электронов. Исходная оценка эффективности активных частиц проводилась в предположении подобия по уровню создаваемой ионизации электрона с начальной энергией 10 кэВ и электрона, вылетевшего из острия короны и прошедшего разность потенциалов 10 кВ. Были получены значения выходов Y(ОН) = 0,144 1/100 эВ, Y(Н) = 0,18 1/100 эВ, Y(О) = 0,025 1/100 эВ.

Экспериментально активные частицы можно определить по накоплению в воде (Н₂О₂, NO₃⁻, NH₄⁺), либо специфическими реакциями.



5

Рис. 3. Схема безэлектродной электрохимической реакции: 1 – область вспыхивающего коронного электроразряда; 2 – первичная реакционная зона на поверхности жидкости, здесь происходит прямое взаимодействие с активными частицами; 3 – вторичная реакционная зона, за счет движения ионов происходит перемешивание с первичной зоной, время перемешивания приблизительно 10 мин; 4 – основной объем жидкости, толщина до 10 м, перемешивание с третичной зоной за счет движения самой жидкости (1–10 ч); 5 – контактный электрод.

Таблица 1. Выход активных частиц на 100 эВ энергии, выделяющейся в разрядном зазоре при вспыхивающем коронном электроразряде (напряжение на разрядном электроде – 10 кВ, ток разряда с одного электрода – 70 мкА)

Активные частицы	Выход в газовой среде, 1/100эВ			
	Кислород	Воздух	Азот	Аргон
Радикалы OH^\bullet , H^\bullet	$0,32 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,03$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
Озон	$1,8 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
Перекись водорода	$(5 \pm 1) \times 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
N^\bullet	$< 10^{-4}$	$0,06 \pm 0,005$	$0,06 \pm 0,005$	$< 10^{-4}$
NO_3^-	$< 10^{-4}$	$0,056 \pm 0,005$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
	$< 10^{-5}$	$(6,8 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(7,1 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$< 10^{-5}$

Таблица 2. Выходы активных частиц при физических методах воздействия

Метод	Активные частицы	Выход активных частиц, 1/100 эВ	Толщина обрабатываемого слоя	КПД
Радиационно-химический	e_{aq}^- , H , H_2 OH , H_2 , O_2 , O	$\sim 3,5$ $\sim 3,5$	10–20 мм	(10–40) %
Озонирование	O_3	~ 6 (10 кВт/кг)	метры	(30–90) %
УФ+ H_2O_2	OH , H_2O_2	2 – 20	до 10 см	(20–30) %
Безэлектродные реакции	OH , O_3	~ 2	20 мм	$\sim 90\%$

Для выявления радикалов OH применяли щавелевую кислоту, не взаимодействующую с окислителями, имеющими более низкий окислительный потенциал, чем радикалы, (в первую очередь, фактически не взаимодействующую с озоном), а также с ионами Fe^{2+} , (константа реакции с озоном в 10^7 раз ниже, чем с радикалами OH). Взаимодействие радикалов со щавелевой кислотой носит цепной характер [8], при оценке абсолютного выхода необходимо учитывать соответствующую поправку. Суммарный выход всех окислителей определялся по реакции $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$. Концентрацию озона определяли йодометрическим способом по его количеству в воде и в газовой фазе после выключения разряда.

Схема химической реакции, протекающей без электрода, показана на рис. 3. В газовой фазе создается электрический разряд. Радикалы OH и

озон образуются под действием электрического разряда в кислороде в присутствии паров воды.

Кинетика генерации и расхода активных частиц при вспыхивающем коронном разряде в кислороде и на воздухе подробно рассмотрена в [9, 10]. Глубина перемешивания фактически участвующего в реакционном процессе слоя жидкости учитывалась кинематическим коэффициентом, который является универсальной константой для всех реакций при электрическом разряде с рассматриваемыми в данной работе параметрами. Процесс описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dX_i}{dt} = \sum X_{ij(\text{обр.})} - \sum X_{ij(\text{рас.})},$$

где X_i – содержание активных частиц, молекулярных продуктов или примесей в определенном

типе воды; $\sum X_{ij(\text{обр.})}$ – скорость образования продукта X_i ; $\sum X_{ij(\text{расх.})}$ – скорость расходования продукта X_i .

Кинетическая модель процесса состоит из 26 химических реакций в кислороде [9], а также 12 реакций в присутствии азота (воздуха) [10]. Полная система уравнений, описывающая процесс, решалась для определения выхода активных частиц каждого типа с конечной концентрацией молекулярного продукта или скорости и выхода химической реакции активной частицы с определенным веществом. В качестве параметра задается выход активной частицы, ее коэффициент водопоглощения находится полуэмпирическим путем по известному значению коэффициента Генри.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 1 представлены результаты обнаружения вспышечного коронного электрического разряда между твердым электродом и поверхностью жидкости с отрицательной полярностью напряжения активных частиц указанным выше методом при электрическом разряде в воздухе, кислороде, азоте и аргоне. Из табл. 1 видно, что суммарное произведение радикалов ОН и Н равно ожидаемому произведению, исходя из подобия электрического разряда и радиационно-химического процесса.

Сравнительная характеристика энергозатрат различных усовершенствованных физических способов генерации химически активных частиц, в том числе электрического разряда рассматриваемого типа, представлена в табл. 2. Из табл. 2 видно, что ни один из рассмотренных способов с точки зрения энергозатрат не имеет явных преимуществ перед другими, их энергоэффективность с учетом КПД установок примерно одинакова. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки, которые необходимо учитывать при выборе конкретного технического решения.

ВЫВОДЫ

Основную роль в окислении примесей в воде играют радикалы ОН, реакционная способность которых в миллион раз выше, чем у озона. Радикалы могут инициировать цепные реакции окисления водорастворимых органических примесей. Побочным продуктом, при выбранном режиме электрического разряда является озон, выход которого приблизительно равен тому, что образуется в современных озонаторах.

Не имеется пагубных для здоровья промежуточных продуктов окисления (есть вероятность накопления таких веществ при озонировании).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Hickling, A., Electrochemical processes in glow discharge at the gas-solution interface, *Modern Aspects of Electrochemistry*, № 6. London: Butterworths, 1971, p. 329.
- Muhammad Arif Malik, Abdul Ghaffar and Salman Akbar Malik, Water purification by electrical discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2001, vol. 10, p. 82.
- Пискарев, И.М., Условия иницирования активными частицами из газовой фазы реакций в жидкости, *Журнал физической химии*, 1998, т. 72, № 11, с. 1976.
- Trichel, G.W., *Phys. Rev.*, 1938, vol. 54, p. 1078.
- Акишев, Ю.С., Кочетов, И.В., Лобойко, А.И., Напартович, А.П., Результаты численного моделирования импульсов Тричела в отрицательной короне в воздухе, *Физика плазмы*, 2002, т. 28, № 12, с. 1136.
- Аристова, Н.А., Пискарев, И.М., Особенности осуществления реакций под действием вспышечного коронного электрического разряда, *ЖТФ*, 2002, т. 72, вып. 10, с. 41.
- Пискарев, И.М., Окисление фенола частицами ОН, Н, О и О₃, образующимися в электрическом разряде, *Кинетика и катализ*, 1999, т. 40, № 4, с. 505.
- Аристова, Н.А., Карпель Вель, Л.Н., Пискарев, И.М., Разложение муравьиной кислоты в различных окислительных процессах, *Химия высоких энергий*, 2002, т. 36, № 3, с. 228.
- Пискарев, И.М., Модель реакций при коронном разряде в системе О₂(г)-Н₂О, *Журнал физической химии*, 2000, т. 74, № 3, с. 546.
- 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.

Summary

The article deals with reactions occurring under the action of active particles formed during the flash of a corona electric discharge between a solid electrode and the surface of a liquid – electrochemical reactions without an electrode. Reactions take place in a thin surface layer of water, where there are no electrodes, so the reactions are called electrodeless. The electrodes are used only to excite the reaction zone and do not directly participate in the reaction. The oxidation of organic compounds to carbon dioxide and water occurs in an electrodeless reaction.

Keywords: active particles, electrodeless electrochemical reactions, R-radicals, corona electric discharge