

О.В. Сергеева, А.А. Пивоваров, Л.А. Фролова, Т.Н. Дубовик

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ  
ОБРАБОТКИ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ**

*Аннотация.* Рассматривается модель процесса плазмохимической обработки жидких сред неравновесной плазмой при условии, что один из электродов (катод) находится в газовой фазе, а другой погружен в жидкость.

*Ключевые слова:* неравновесная плазма, заряженные частицы, ионы, радикалы, плазмохимическая обработка, жидкость.

**Введение**

В последнее время применение в различных технологиях процессов протекающих в системе газ – жидкость становится все более актуальной. Примером применения таких процессов являются методы извлечения металлов, основанные на действии контактной неравновесной плазмы на водные растворы [1-7], обеззараживание воды [8,9], очистка воды от ПАВ [10]. Они отличаются низкими удельными энергозатратами, возможностью полной автоматизации оборудования и высокой степенью извлечения. Для поиска путей более полного использования всех возможностей плазмохимической обработки растворов при пониженном давлении в системе неравновесная плазма – жидкость разрабатывалась представленная ниже математическая модель, учитывающая основные процессы, протекающих в системе.

Плазмохимический метод обработки растворов основан на осуществлении плазменного разряда над поверхностью жидкой фазы. Ключевую и инициирующую роль во всей цепи физико-химических процессов играют процессы с участием плазменных электронов: разогрев (ускорение) их во внешнем электрическом поле разряда, упругие и неупругие столкновения с газофазными молекулами воды, приводящие к потере энергии электронов, возбуждению внутренних (вращательных ( $e-R$  процессы), колебательных ( $e-V$  процессы) и электронных ( $e-E$  процессы)) степеней свободы, диссоциации, ионизации, прилипанию (в том числе диссоциативному прилипанию) к молекулам

$H_2O$ . Для получения наиболее полной информации о плазменных электронах и вышеуказанных процессах с их участием необходимо, в общем случае, решение кинетического уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ). Параметрами этого уравнения являются приведенное электрическое поле разряда  $E/N$ , концентрация электронов  $N_e$  и совокупность большого числа сечений столкновений для вышеуказанных процессов (здесь и далее  $E$  – напряженность внешнего электрического поля разряда,  $N$  – общая концентрация нейтральных частиц (молекул, атомов) газа). При малых степенях ионизации  $N_e/N < 10^{-3}$  (а именно такая степень ионизации, как показали предварительные оценки, имеет место в неравновесной плазме в плазмохимическом реакторе) ФРЭЭ, как решение уравнения Больцмана, не зависит от  $N_e$ . Тем не менее, остающееся большое число параметров (сечений разнообразных процессов столкновений электронов с нейтральными частицами) делает решение кинетического уравнения Больцмана трудоемкой дополнительной задачей моделирования. Однако, для плазменного разряда с малыми, не влияющими на ФРЭЭ примесями, ситуация существенно упрощается, так как в научной литературе имеется ряд данных, в основном экспериментальных. Эти данные использованы в кинетической модели. То есть, для описания характеристик электронов и констант скоростей процессов с их участием, входящих в кинетические уравнения модели, использованы полученные аналитические аппроксимации литературных данных, которые в первоисточниках представлены обычно в графическом виде как функции  $E/p$ ,  $E/N$  или в ряде случаев, как функции средней энергии электронов (электронной температуры). При температуре 273 К величины  $E/N$  и  $E/p$  связаны соотношением:  $E/p = 0,288 E/N$ .

Кроме того, действуют дополнительные факторы, зависящие от присутствующих в растворах примесей – термическое разложения в газовом разряде (плазменный пиролиз) и ионизация водного раствора ускоренными частицами (электрорадиолиз).

Диффузия нейтральных и заряженных частиц плазмы из объема к стенкам (электродам) реакционного пространства (РП) и последующая их гибель или поглощение этими стенками (в том числе и водой, покрывающей один из электродов РП) может существенно влиять на объемную концентрацию этих частиц и определять поток час-

тиц, поступающих из газовой фазы, где они рождаются, в водный раствор, то есть определять скорость его активации. Сечение столкновения ионов с молекулами  $H_2O$  определяется поляризационным взаимодействием. Для этих случаев использовали обычную при таком взаимодействии температурную зависимость и приближенное выражение для коэффициента диффузии. Для заряженных частиц плазмы (ионов и электронов) диффузия в условиях РП является амбиполярной. В уравнении, определяющем коэффициент амбиполярной диффузии  $D_a$ , для простоты предположено, что характеристическая температура электронов равна их температуре  $T_e$ .

Первичные акты ионизации, диссоциации и диссоциативного прилипания электронов плазмы к молекулам  $H_2O$ , а также термическая диссоциация и диссоциация через высоковозбужденные колебательные уровни молекул воды в столкновениях  $H_2O - H_2O$  (из-за высокой температуры газа и возбуждения колебаний молекул  $H_2O$  электронным ударом) приводят к образованию ионов, атомов и молекул, которые инициируют цепь химических ионно-молекулярных реакций, в результате которых образуется большое число новых компонент. Все эти компоненты диффундируют к стенке – электроду РП, омываемого раствором, и могут поглощаться. Таким образом, происходит процесс активации водного раствора и для кинетических подсистем воды, радикала ОН и избыточного электрона можно обоснованно считать, что основные превращения с участием первичных продуктов разложения воды определяются жидкой фазе [11-17].

#### Основная часть

При экспериментальных исследованиях использовались плазмохимические реакторы с водяной рубашкой охлаждения, поддерживающих температуру раствора ниже температуры кипения. Откачка газовой фазы из системы проводилась при помощи компрессора. Процесс плазмохимической обработки проводился при постоянном давлении  $P = 10-20$  кПа. Один из электродов (анод) располагался в газовой фазе, другой был погружен в жидкость. Расстояние между поверхностью жидкости и верхним электродам расстояние  $h$  составляло 5–7 мм.

Процесс плазмохимической обработки жидкости зависит от многих факторов: температуры раствора, давления, диффузионных процессов на границе раздела фаз, изменение объема системы вслед-

ствие уноса части вещества, присутствующих примесей. Учесть влияние всех факторов в реальных условиях практически невозможно, поэтому неизбежны некоторые упрощения.

При составлении модели учитывалось, что процесс контактного действия на жидкость включает в себя сочетание трех эффектов. Первый из них – УФ-излучение, которое способствует образованию гидратированных электронов, обладающих высокой реакционной способностью. Второй – химические превращения на поверхности раздела фаз газ – жидкость, вызванные массопереносом заряженных частиц из зоны разряда. Третий – электрохимические процессы, протекающие в слое жидкости, для которых электрохимическая стадия, в отличие от традиционных электропроцессов, протекает в более благоприятных условиях за счет снижения диффузионных ограничений и при меньших значениях энергии активации.

Таблица 1

Основные процессы, протекающие в системе газ-жидкость при плазموхимической обработке

Фаза	Основные процессы
Газ	Разряд
	Образование заряженных частиц
	Пиролиз
	Электрорадиолиз
	Диффузия заряженных частиц к стенкам реактора
	Массоперенос из жидкости в газ
	Ионизация
	Разогрев электронов во внешнем электрическом поле разряда,
	Столкновения с газофазными молекулами воды
	Возбуждение внутренних степеней свободы,
	Диссоциация
	Прилипание к газофазными молекулам $H_2O$ .
	УФ-излучение
Жидкость	Диффузия заряженных частиц в раствор
	Массоперенос из газовой фазы в жидкость
	Фотолиз
	Химические превращения
	Электролиз
	Упругие и неупругие столкновения с молекулами воды
	Возбуждение внутренних степеней свободы молекул
	Диссоциация
	Прилипание (в том числе диссоциативное прилипание) к молекулам $H_2O$ .

Модель, включающая в себя большинство указанных факторов, указанных в таблице 1., представлена в виде системы дифференциальных уравнений (1), учитывающих концентрационные изменения участников реакций (молекул, радикалов, частиц и т.п.)

В представленной модели исходными данными для расчетов служат:

- механизм процесса, заданный в виде совокупности элементарных реакций, и их кинетические параметры;
- состав реакционной смеси в начальный момент времени;
- параметры процесса обработки.

Так как процесс происходит в изотермических условиях, то

$$\frac{dy_i}{dt} = F_i(y_1, y_2 \dots y_N, \tau); \quad i = 1, 2 \dots N \quad (1)$$

где  $N$  – число участников реакции,  $y_i$  – их концентрации.

$$F_i = P(\tau) \cdot a \cdot \left( \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \cdot g_{i\alpha} \cdot y_{1\alpha} \right) + \left( \sum_{\beta} c_{i\beta} \cdot k_{\beta} \cdot y_{1\beta} \right) + \left( \sum_{\gamma} c_{i\gamma} \cdot k_{\gamma} \cdot y_{1\gamma} \cdot y_{2\gamma} \right) + \left( \sum_{\Delta} c_{i\Delta} \cdot f_{i\Delta} \right) + P(\tau) \cdot b \cdot \left( \sum_{F} c_F \cdot y_{1F} \cdot y_{2F} \right) \quad (2)$$

где  $P(\tau)$  – количество энергии, затрачиваемое на обработку жидкости;

$P(\tau) = (U_a - U_n) \cdot \eta \cdot I_a$ , где  $U_a$  – анодное напряжение,  $U_n$  – напряжение на поверхности раздела фаз газ – жидкость, найденные в результате зондовых измерений,  $\eta$  – коэффициент, учитывающий потери энергии,  $I_a$  – сила тока процесса;  $a$  – доля энергии, затрачиваемая на плазмохимические процессы,  $b$  – доля энергии, приходящаяся на УФ – излучение; коэффициенты  $\alpha, \beta, \gamma, \Delta$  – указывают на плазмохимические реакции 1-го порядка, химические реакции 1-го порядка, химические реакции 2-го порядка, электрохимические и фотохимические реакции соответственно;  $c_{i\alpha}, c_{i\beta}, c_{i\gamma}, c_{i\Delta}, c_{iF}$  – множители, учитывающие число взаимодействующих частиц;

$g_a = G_{\alpha} / y_{1\alpha 0}$  – константа скорости для плазмохимических реакций, где  $y_{1\alpha 0}$  – начальная концентрация вещества;  $k$  – константы скоростей соответствующих реакций;  $y_i$  – текущие концентрации веществ;

$f_{i\Delta}$  – выход по закону Фарадея,  $f_{i\Delta} = I_a \cdot At / (z \cdot F)$ , где  $At$  – коэффициент, учитывающий влияние материала электрода,  $z$  – количество электронов, участвующих в реакции,  $F = 96487$ .

### Выводы

Соответствие данных полученных расчетным путем для ряда модельных растворов и дистиллированной воды, подвергнутых плазмохимической обработке [18-19], с данными, полученными экспериментально, указывает на достоверность предложенного механизма химических реакций и допустимости предложенных упрощений.

На основании появившейся в результате расчетов информации, может быть реализован выбор стратегии оптимального управления процессами плазмохимической обработки, включающей как активацию водных растворов, так и получение оксидных и полиоксидных соединений металлов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Запольский, А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод [Текст]: Підручник /А.К. Запольский, Н.А. Мішикова-Кдименко, І.М. Астрелін, М.Т. Брик, П.І. Гвоздяк, Т.В. Князькова – К.:Лібра, 2000. –552с.
2. Черняк, В.Я. Удаление тяжелых металлов из водных растворов при обработке их плазмой несамостоятельного разряда [Текст] / В.Я Черняк, С.В. Ольшевский, Д.О. Лебедев, П.Н. Воронин, П.Н. Цыбулев // Плазмотехнология-97: сб.научн. тр.– Запорожье. – 1997 –. С.55-57.
3. Широков, Л.В. Очистка жидких радиоактивных отходов методом люминесцентного электролиза [Текст] / Л.В.Широков, И.И.Щербина, Я.В. Удод, В.М. Гулин, А.В Кравченко // Тезисы конференции «Вода – проблемы и решения».– Днепропетровск: Гамалия. –1998.–с.150–152.
4. Пивоваров, А.А. Очистка сточных вод в условиях электрохимической неравновесности [Текст] / А.А Пивоваров, Пархоменко В.Д., Кравченко А.В., Нестеренко А.Ф. // тез. докл. к зональн. научн. конф. «Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванике». – Пенза. –1990. – С.63-64.
5. Пивоваров, А.А. Энергосберегающая технология извлечения благородных металлов из промышленных отходов [Текст]/ А.А. Пивоваров, С.В. Сытник, Н. М. Пололий // Экология и теплотехника. –1996: Труды Международной конференции – Днепропетровск.-1996. –С.112.
6. Пивоваров, А.А. Извлечение ионов поливалентных металлов из сточных вод гальванических производств плазмохимическим методом [Текст] / А.А. Пивоваров, О.В.Сергеева // Вестник Национального технического университета «ХПИ». Сборник научных трудов. Тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология» . Харьков: НТУ «ХПИ». – 2003. – № 14. –С.77-84.
7. Кравченко, А.В. Применение низкотемпературного плазменного электролиза для очистки питьевых вод от тяжелых металлов [Текст]/ А.В.

- Кравченко, В.П. Пустовойтенко, А.А Пивоваров и др.// IV международная научная конференция «Современные достижения в науке и образовании»(11-18 сентября 2010): Сборник трудов конференции.– Будва, Черногория. – С. 202–205.
8. Lee, W.M. Metal / Water chemical reaction coupled pulsed electrical discharge [text]/ W.M. Lee // J. Prys. –1991. –V.69, №10. –P. 6945– 6951.
  9. Пивоваров, А.А.. Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов [Текст]: монография / А.А. Пивоваров, А.П. Тищенко//. Днепропетровск: Издательство DS-Print. 2006. – 221 с.
  10. Кравченко, А.В. Эффективность использования электрических методов деструкции неионогенных ПАВ – отходов производства[Текст] / А.В. Кравченко, А.Г Рудницкий, А.Ф. Нестеренко, В.С. Кублановский // Гальванотехника и обработка поверхности. –1996. –т.4, № 3. –С. 49-54.
  - 11.Двинин, С.А. Уравнение для плазмы и граничного слоя пространственного заряда с учетом столкновений ионов [Текст] / С.А. Двинин, В.А. Довженко, А.А. Кузовников // Вестник Московского университета. Сер. III, Физика, Астрономия. –1999. –Т. 40. –№5. –С. 13–15.
  12. Двинин, С.А.. К теории пристеночного слоя в плазме газового разряда [Текст] / С.А. Двинин, В.А. Довженко, А.А. Кузовников// Физика плазмы. – 1999. –Т. 25. – Вып. 11. – С. 882-892.
  13. Двинин, С.А.Функция распределения ионов по энергиям в положительном столбе газового разряда в чистых газах. [Текст]/ С.А. Двинин, В.А. Довженко, А.А. Кузовников // Вестник Московского университета. Сер. III, Физика, Астрономия. –2000. –Т. 41. – №1. – С. 18–21.
  - 14.Пикаев, А.К. Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. [Текст]/ А.К. Пикаев, С.А. Кабакчи, И.Е. Макаров //- М.: Энергоатомиздат, 1988.- 136с.
  - 15.Бугаенко, Л.Т.Химия высоких энергий. [Текст] / Л.Т.Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Поляк// – М.: Химия, –1988. –368с.
  - 16.Пикаев, А.К., Современная радиохимия. [Текст]/ А.К. Пикаев, С.А. Кабакчи //- том 2, -. М.: Энергоатомиздат, –1991. -480с.
  - 17.Сокольский, А.Г. Комплексное изучение фундаментальных физико-химических свойств и процессов плазмохимической активации водных растворов [Текст] / А.Г.Сокольский, Е.В. Исханов, В.В. Кузнецов // Семинар «Получение, исследование и применение низкотемпературной плазмы» Материалы семинара. – Москва. –2002. –С.338.
  - 18.Пивоваров, А.А.Кинетическая модель химических превращений в дистиллированной воде под действием контактной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда. [Текст]/ А.А. Пивоваров, О.В. Сергеева // Вопросы химии и химической технологии. –2001. – №5. – С.74 – 78.
  19. Сергеева, О.В. Пример решения прямой задачи химической кинетики с использованием средств Mathcad Professione [Текст]/ О.В. Сергеева, А.А. Пивоваров, О.В. Овчаренко// Вопросы химии и химической технологи. – 2009 – №5– С.166-170.