

На правах рукописи

БАХТУРОВА Людмила Федоровна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ  
ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ  
ПРИ РАЗРЯДАХ С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ**

02.00.04 — физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск 2005

Работа выполнена  
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель**  
кандидат химических наук О.В. Поляков

**Официальные оппоненты**  
доктор химических наук, профессор Н.М. Бажин  
кандидат химических наук В.В. Первухин

Ведущая организация  
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН

Защита состоится "15" июня 2005г. в 10. ч  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
по адресу:  
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан "6" мая 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Химические превращения в водном растворе, инициируемые разрядами, для которых этот раствор служит электролитным катодом, представляют фундаментальный интерес с физико-химической точки зрения. На сегодняшний день не существует сложившихся представлений о механизмах, описывающих совокупность физико-химических явлений в системе электрический газовый разряд - электролитный катод, а фундаментальные знания о природе этого процесса остаются фрагментарными. В таких системах существенным является целый ряд факторов, воздействующих на водный раствор, в том числе термические и нетермические процессы генерации окислительных и восстановительных радикалов - продуктов разложения воды (ОН, Н, гидратированный электрон), которые рождаются в электролите или поставляются из плазменной области разряда и которые аналогичны активным частицам, характерным для классического радиолиза. В связи с этим в последние годы возник интерес к применению разрядов с электролитным катодом вместо радиолиза для безреагентной очистки воды от органических примесей. Активные частицы, генерируемые в водном растворе, инициируют окислительные процессы деструкции растворенных органических токсикантов, что приводит к эффективной очистке воды. Исследование закономерностей химической трансформации растворенных в воде органических соединений в условиях воздействия анодных микрозарядов, по существу, закладывает физико-химические основы нового безреагентного метода очистки воды, что является актуальной научной и технической проблемой.

Цель работы. Выявление физико-химических закономерностей разложения воды, образования окислительных радикалов ОН в результате воздействия зарядов на электролит, являющийся катодом по отношению к зарядному промежутку, а также исследование закономерностей разложения растворенных органических компонентов, являющихся акцепторами радикалов ОН.

Сформулированная цель предполагает решение следующих задач:

- Установить количественные характеристики образования и пространственного распределения первичных продуктов разложения воды - радикалов ОН. Выявить область локализации и основной механизм процесса разложения воды, в результате которого происходит экспериментально регистрируемое образование радикалов ОН.

- Определить выходы устойчивых продуктов рекомбинации радикалов ОН и захвата их акцепторами в зависимости от параметров раствора: концентрация и вид акцепторов, концентрация электролита и электропроводность.
- Выявить закономерности процессов разложения растворенных органических компонентов, являющихся акцепторами окислительных радикалов ОН.

**Научная новизна.** В работе впервые:

- продемонстрировано подобие химических эффектов в водных растворах под действием квазистационарных анодных микрозарядов и стационарного тлеющего разряда с электролитным катодом;
- установлены область локализации и количественные характеристики образования первичных радикальных продуктов разложения воды - радикалов ОН в системе газовый разряд - электролитный катод;
- установлено соотношение вкладов основных действующих факторов при разложении растворенных веществ и при образовании первичных продуктов разложения воды;
- установлен немонотонный характер влияния концентрации электролита (электропроводности раствора) на образование пероксида водорода и окисление растворенной органической примеси;
- получены экспериментальные данные по очистке воды от растворенных органических примесей на примере фенолов и ряда других органических соединений. Показано, что эффективность очистки увеличивается со снижением начальной концентрации примеси в растворе, а энергозатраты в процессе очистки сравнимы с таковыми при классическом радиолизе.

**Практическая значимость.** Результаты выполненной работы, по существу, являются физико-химическим обоснованием для разработки нового метода безреагентной очистки воды от растворенных органических примесей. Выявленные механизмы химических превращений в воде и установленные общие закономерности для различных разновидностей зарядов с электролитным катодом позволяют прогнозировать и контролировать процессы разложения компонентов электролитных растворов, служат основой для обеспечения оптимальных условий окисления органических примесей в воде при инициировании анодными микрозарядами. Экспериментальные данные по очистке воды микрозарядами от растворенных органических токсикантов в широком диапазоне концентраций ( $10^{-5}$  -  $10^0$  М) показывают, что энергетическая эффектив-

ность очистки увеличивается со снижением концентрации разлагаемой примеси в растворе, а энергозатраты на снижение фенольного загрязнения воды от 1000 до 1 ПДК сравнимы с энергозатратами классического метода радиационной обработки при полном отсутствии радиационной опасности.

Основные защищаемые положения:

1. Закономерности разложения воды в условиях воздействия анодных микрозарядов на водный раствор электролита.
2. Подобие закономерностей образования и рекомбинации первичных радикалов ОН в присутствии акцепторов при воздействии на электролитный катод квазистационарных анодных микрозарядов и стационарных тлеющих зарядов.
3. Экспериментальные закономерности влияния концентрации электролита (электропроводности раствора) на образование пероксида водорода и окисление растворенных веществ.
4. Экспериментальные данные по очистке воды от растворенных органических примесей на примере фенола и ряда других органических соединений.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на: Международной конференции по социально-ориентированным экологическим проблемам сопредельных территорий Алтае-Саянского региона (Россия, Монголия, Казахстан, Китай) "Наш общий дом", Барнаул, 2000; XII Конкурсе-конференции ИНХ СО РАН им. акад. А.В. Николаева, Новосибирск, 2001; VI Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Processes, Novosibirsk, Russia, 2002; Всероссийских научных чтениях с международным участием, посвященных 70-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоева, Улан-Удэ, 2002; Всероссийском симпозиуме "Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование" - "ХИФПИ-02", 2002, Хабаровск; 3-ем Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии "ИТАРС-2002", Плёт, Россия, 2002; XIII конференции ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск, 2002.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 10 статей в рецензируемых журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация объемом 136 страницы, в том числе 33 рисунка и 7 таблиц, состоит из введения (1), обзора литературы (2), трех глав: описание экспериментальных систем и

методик (3), результаты экспериментов и их обсуждение (4), практика очистки воды анодными микроразрядами (5), а также выводов (6) и списка литературы, состоящего из 187 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**1. Введение.** Обоснована актуальность темы исследования, определена цель и основные задачи работы, сформулированы научная новизна, практическая значимость и основные защищаемые положения.

**2. Обзор литературы.** Проведен анализ имеющихся в литературе представлений о химических эффектах разрядов с электролитным катодом и реакциях с участием свободных радикалов, образующихся в процессе высокоэнергетических воздействий на водные растворы.

Основными разновидностями разрядов с электролитным катодом, которые большинство авторов относят к разрядам тлеющего типа, являются:

- разряд, возникающий между анодом, расположенным над поверхностью электролита, и самим электролитом;
- разряд в парогазовой оболочке вокруг погруженного в электролит проволочного анода;
- разряды на погруженном в раствор вентильном металле, покрытом слоем анодного оксида (так называемые анодные микроразряды), которые возникают в газовых пузырьках, расширяющихся из пор оксидного слоя.

Характерным для всех тлеющих разрядов является наличие области катодного падения потенциала (КПП), величина которого составляет несколько сотен вольт, что обуславливает наличие в этой области ускоренных заряженных частиц. Такие частицы, внедряясь в электролит, приводят к химическим превращениям, подобным радиолизу (Хиклинг, 1970). Химические реакции происходят в результате дополнительной к переносу заряда передачи энергии высокоэнергетичными частицами, вызывающими рождение в водном электролите активных частиц, таких как свободные радикалы, атомарные водород, кислород и т.д. Однако существует и иная точка зрения на причину возникновения дополнительных химических эффектов (Гюнтершульце, 1938), с которой образование  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в условиях газовых микроразрядов, на погруженном в водный электролит аноде, объясняется термическим разложением воды на радикалы и дальнейшей их рекомбинацией. Наряду с этим, при воздействии анодных микроразрядов на водные концентрированные растворы спиртов отмечается преобладающий вклад таких продуктов их

разложения, которые можно отнести скорее к реакциям пиролиза в плазме, чем к реакциям в жидкой фазе (Бугаенко, Вольф, 1990).

Таким образом, в литературе отсутствует единое мнение относительно того, что является основным действующим фактором: ионизация молекул жидкой воды ускоренными в разряде частицами с дальнейшим образованием в растворе радикалов ОН и гидратированных электронов, либо же плазменный пиролиз молекул воды и перенос продуктов диссоциации воды из плазмы разряда в жидкость.

Для количественной характеристики процессов разложения воды, образования свободных радикалов и реакций растворенных веществ используются понятия о выходах образования продуктов и выходах разложения веществ, как и в радиационной химии, но адаптированные к особенностям рассматриваемых процессов (Поляков, 1989). Для установления начального пространственного распределения свободных радикалов и механизма рождения первичных радикалов наиболее подходящим является метод акцепторов, селективных к тем или иным свободнорадикальным продуктам, константы скорости реакций которых надежно установлены.

В рамках представлений химии высоких энергий существует связь механизма рождения радикалов с наблюдаемыми закономерностями их рекомбинации и захвата акцептором. В случае локального распада нескольких молекул воды в одном акте энергопередачи от частицы водной среде наблюдаются химические трековые эффекты, описанные для радиолиза водных растворов (Бяков, Ничипоров, 1985). Экспериментальное проявление трековых эффектов характеризуется определенного рода зависимостями выходов рекомбинации и захвата первичных радикалов от концентрации акцептора. Формой этих зависимостей и численными значениями входящих в них параметров можно воспользоваться для определения начальных выходов радикалов и разложения воды, установления характера и параметров пространственного распределения первичных радикалов, их локальной концентрации, а также для выявления механизмов исследуемого воздействия.

Появляющиеся в электролите активные частицы (ОН-радикал, перекисные соединения и др.) вызывают окислительную деструкцию растворенных органических соединений. Эти процессы лежат в основе разрабатываемых методов очистки воды.

### 3. Экспериментальные системы и методики.

Исследование процессов обработки модельных водных растворов анодными микроразрядами проводили на проточной установке (рис. 1), а эксперименты с анодными микроразрядами при пониженных концентрациях электролита и сравнительные опыты со стационарным тлеющим разрядом между вольфрамовым электродом и поверхностью электролита - в водоохлаждаемом пирексовом реакторе (рис. 2).

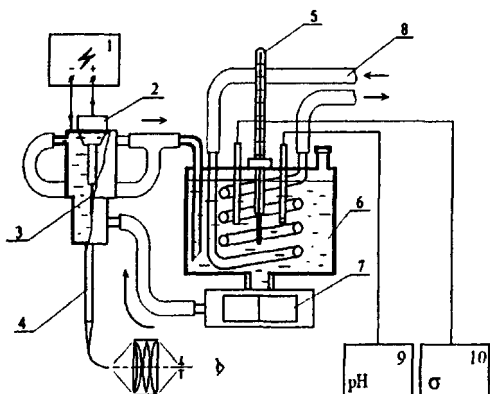


Рис. 1. Схема экспериментальной установки проточного типа.

1 - источник постоянного тока, 2 - изолятор, 3 - анод, 4 - световод, 5 - термометр, 6 - смеситель, 7 - насос, 8 - контур водяного охлаждения, 9 - датчик pH-метра, 10 - датчик кондуктометра.

утечки через сформованный слой не превышала 3 % по отношению к разрядному току. В качестве электролита использовали раствор тетрабората натрия в диапазоне концентраций до  $10^{-1}$  М, а для обеспечения более высоких концентраций аниона (вплоть до 0.5 М) - раствор тетрабората аммония. Удельная электропроводность растворов измерялась кондуктометром ОК-102/1 непосредственно в ячейке. Полный диапазон изменения концентрации электролита составлял  $(0.1 - 500) \cdot 10^{-3}$  моль/л, а концентраций вводимой органической примеси -  $10^{-5} - 10^{-1}$  моль/л. Выбор электролита продиктован его свойствами: устойчивость характеристик анодного оксида и микроразрядов, отсутствие у аниона акцепторных свойств по отношению к радикалам ОН и гидратированным

В проточной установке раствор из ресивера объемом 0.5 л циклически прокачивался со скоростью  $\sim 1$  л/мин через титановый реактор объемом  $\sim 10$  мл, внутри располагался анод (Al, Ta). Стенки реактора служили отрицательным привозелектродом ячейки. Для устойчивого режима микроразрядов предварительно формовали слой анодного оксида в растворе, совпадающем по составу с исследуемым.

Окончание формовки определялось выходом напряжения ячейки на стационарный уровень при условии, что доля токов



электронам. Выбор акцепторов ограничивался теми, которые не влияют на электропроводность раствора (алифатические спирты, ацетон, фенол). Учитывалась селективность в реакциях с радикалами и возможность надежного выделения характеристических полос при спектрофотометрической регистрации самих акцепторов или продуктов их реакций с радикалами на фоне других компонентов раствора.

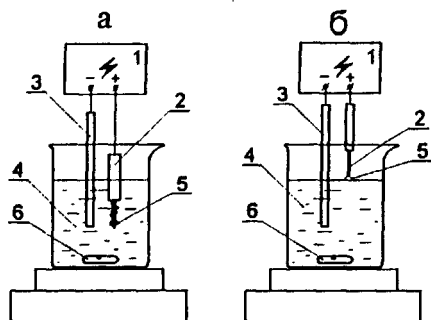


Рис. 2. Пирексовый реактор, а - анодные микроразряды, б - стационарный тлеющий разряд.

1 - источник постоянного тока, 2 - анод с изолятором, 3 - противозлектрод, 4 - реактор, 5 - газовый разряд, 6 - магнитная мешалка.

Источник выпрямленного тока с пассивной стабилизацией был собран из сетевого трансформатора, автотрансформатора и диодного моста, а также содержал сглаживающие емкости и стандартные элементы для измерения постоянной составляющей напряжения на аноде и среднего тока в цепи. Напряжение холостого хода  $U_{xx} = 2$  кВ, ток короткого замыкания  $I_{кз} = 180$  мА. Рабочие параметры процесса были следующими: средний стабилизированный ток  $100 \pm 2$  мА, падение напряжения на ячейке 500 - 1500 В (в зависимости от электропроводности раствора).

Температура раствора не превышала  $25^\circ \text{C}$ .

В экспериментах со стационарным разрядом длину разрядного промежутка задавали равной  $1 \pm 0.05$  мм. Поджиг "надповерхностного" разряда производили при  $U = U_{xx}$  источника питания путем сближения анода с поверхностью раствора с помощью микрометрического винта.

Анализ пробы проводили по спектрам поглощения в области 200 - 800 нм с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-2201 Shimadzu. Концентрацию  $\text{H}_2\text{O}_2$  определяли по интегральной интенсивности полосы титано-перекисного комплекса с максимумом поглощения в области 406 нм при калибровке по результатам йодометрического титрования. Концентрацию фенола определяли по интегральной интенсивности полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 280$  нм ( $\epsilon = 1450 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), а ацетона - по полосе с  $\lambda_{\text{max}} = 270$  нм ( $\epsilon = 17.6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Фарадеевский выход (выход по току) образования или разложения веществ определяли, исходя из наклона начальных линейных участков кривых накопления продуктов или

расходования реагентов. Выходы разложения воды  $y_{H_2O}$  определяли несколькими способами: по сумме выхода рекомбинации  $2y(H_2O_2)$  и выхода продукта захвата  $y_R$  радикалов OH акцептором, по тангенсу угла наклона экспериментального графика в координатах  $y_R[S] - [S]$ , а также путем решения системы нелинейных алгебраических уравнений диффузионно-рекомбинационной модели внутритрековых химических процессов для области больших и средних концентраций акцептора.

#### 4. Результаты экспериментов и их обсуждение.

4.1. Образование пероксида водорода и его предшественников - радикалов OH в присутствии растворенных акцепторов в водном растворе электролита исследовано для ансамблей анодных микроразрядов (А) и стационарного тлеющего разряда над электролитом - с электролитным катодом (Б) и с электролитным анодом (В). В системах А и Б после первых секунд действия регистрируется образование  $H_2O_2$  и продуктов захвата радикалов. В системе (В) ни  $H_2O_2$ , ни продуктов захвата не обнаружено даже после длительного воздействия порядка нескольких часов.

Для разрядов с электролитным катодом кривые накопления продуктов воздействия линейны вплоть до значений интегральной токовой дозы (нормированной на объем раствора)  $\sim 0,1 \text{ Ас/см}^3$ . Концентрация  $H_2O_2$  быстро достигает стационарного значения. Для всех исследованных акцепторов S (ацетон, метанол, этанол, изопропанол, н-бутанол, фенол) при не слишком высоких концентрациях наблюдаемый фарадеевский выход рекомбинации  $y_{(OH+OH)} = 2y(H_2O_2)$  уменьшается линейно с корнем кубическим из концентрации акцептора S в соответствии с соотношением  $y(H_2O_2) = y^0(H_2O_2) - q[S]^{1/3}$ , где  $y^0(H_2O_2)$  - отсекаемый на оси ординат отрезок при экстраполяции [S] к нулю, q - наклон линейного участка экспериментальной зависимости. Это классический "закон корня кубического", изначально обнаруженный для радиолиза воды. Он описывается в рамках диффузионно-рекомбинационной модели внутритрековых химических реакций, согласно которой

$$Q = q/y^0(H_2O_2) = \{[y^0_R/y_{H_2O}]^2(k_{RS}/k_{RR})(V_0/n_0)\}^{1/3} \quad (1)$$

Здесь  $y_{H_2O}$  - выход разложения воды без учета процессов ее регенерации,  $(n_0/V_0)$  - локальная концентрация  $C_{loc}$  радикалов в треках в момент образования,  $y^0_R$  - выход радикалов OH, избежавших квадратичной рекомбинации в отсутствие акцептора,  $y^0_R = y_{H_2O} - 2y^0(H_2O_2)$ . Соотношение (1) выполняется в пределах  $(k_{RS}/k_{RR})[S] = 310^{-3} - 510^{-2} \text{ М}$ . Здесь

$k_{RS}$  - константы скорости захвата радикалов OH акцепторами, а  $k_{RR}$  - удвоенная константа скорости их рекомбинации,  $k_{RR} = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ , взятые из литературы. Среднее по всем акцепторам значение предельного выхода рекомбинации  $2y^0(\text{H}_2\text{O}_2) = 3.3 \pm 0.3$  (для микроразрядов) и  $3.5 \pm 0.6$  (для стационарного разряда). Экспериментальные закономерности рекомбинации радикалов OH в присутствии акцептора для обеих систем сопоставлены на рис. 3.

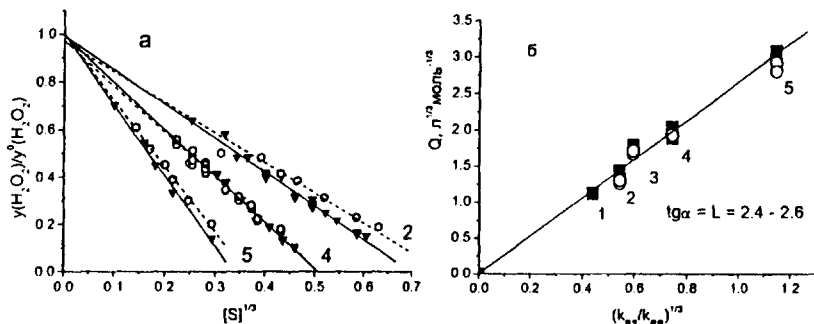


Рис. 3. Влияние акцепторов радикала OH на выход рекомбинации при умеренных концентрациях  $[S]$  акцептора в двух системах: а - сопоставление зависимостей приведенного выхода рекомбинации  $y(\text{H}_2\text{O}_2)/y^0(\text{H}_2\text{O}_2)$  радикалов OH от  $[S]^{1/3}$ , б - корреляция параметра микрогетерогенности  $Q = q/y^0(\text{H}_2\text{O}_2)$  с  $(k_{RS}/k_{RR})^{1/3}$  для стационарного разряда и квазистационарных микроразрядов. Символы  $\blacktriangledown$ ,  $\blacksquare$  и сплошные линии - анодные микроразряды (система А); символы  $\circ$  и пунктирные линии - стационарный разряд над электролитным катодом (система Б).

Акцепторы: 1 - метанол, 2 - этанол, 3 - изопропанол, 4 - н-бутанол, 5 - фенол.

Значения  $y(\text{H}_2\text{O}_2)/y^0(\text{H}_2\text{O}_2)$  в координатах  $[S]^{1/3}$  для одних и тех же акцепторов для микроразрядов (А) и для разряда над электролитным катодом (Б) ложатся на прямые с незначительным отличием в наклоне. Экспериментальные значения  $Q = q/y^0(\text{H}_2\text{O}_2)$  для разных акцепторов в обеих разрядных системах пропорциональны  $(k_{RS}/k_{RR})^{1/3}$  с одним и тем же коэффициентом пропорциональности  $L = 2.4 - 2.6$  (моль/л) $^{-1/3}$ . Соотношение  $Q = L(k_{RS}/k_{RR})^{1/3}$  означает, что для данных систем справедлива диффузионно-рекомбинационная модель внутритрековых реакции. Основываясь на общей закономерности для всех акцепторов резонно принять модель рекомбинации радикалов в треках, которые можно считать изолированными друг от друга. Это качественно согласуется с описани-

ем внутритрековых химических процессов. Также обнаруженное совпадение для систем А и Б указывает на качественное подобие трековых форм и близкие количественные параметры распределения радикалов в обоих случаях разрядов с электролитным катодом и свидетельствует об одинаковом механизме генерации радикальных продуктов разложения воды. Оценка локальной концентрации ОН в треках составляет величину порядка  $10^{-2}$  М. При этом центральные "окислительные" области с основным содержанием радикалов ОН (сердцевины треков) можно рассматривать как изолированные. Однако, из-за высокой локальной мощности дозы  $P_{\text{loc}} \approx 2 \cdot 10^{26} - 2 \cdot 10^{27}$  эВ/см<sup>2</sup>с в приразрядном слое раствора, их периферийные "восстановительные" области могут перекрываться. Следствием этого становится повышенная плотность **Н** и  $\epsilon_{\text{aq}}$  в межтрековом пространстве, а также сильное влияние обратных реакций восстановления окисленных промежуточных продуктов.

**4.2. Закономерности разложения воды** в отсутствие и в присутствии акцепторов первичных радикалов изучены для анодных микро-разрядов в модельном 0,013 М растворе тетрабората натрия. Усредненный по 10 измерениям выход газа из электролита без добавления акцепторов составлял  $3,43 \pm 0,06$  моль/фарадей, а усредненный по тем же опытам выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  равнялся  $1,25 \pm 0,05$  моль/фарадей. Электролиз воды на отрицательном противэлектроде ячейки в соответствии с законом Фарадея дает 0,5 моль/фарадей  $\text{H}_2$ , которые вычитали из количества выделившегося газа. Анодное выделение кислорода на границе разряд -

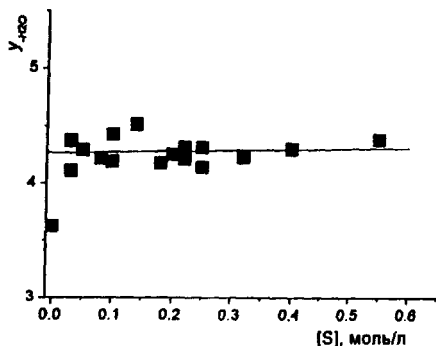


Рис. 4. Зависимость выхода разложения воды, определяемого по сумме выходов рекомбинации и захвата ОН, от концентрации изопропанола [S].

раствор не происходило из-за низкой граничной напряженности поля на плазменном электроде. Таким образом, в отсутствие акцепторов наблюдаемый выход разложения воды  $y(-\text{H}_2\text{O})$  за счет воздействия разряда на электролитный катод, согласно материальному балансу, составляет  $3,62 \pm 0,11$ . В присутствии акцептора выход разложения воды  $Y_{\text{H}_2\text{O}}$  независимо от принятой модели пространственного

распределения радикалов

оценивается по средней сумме выходов рекомбинации и захвата ОН. При изменении концентрации акцептора сумма сохраняется приблизительно постоянной (рис. 4) и  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 4,27 \pm 0,07$ . В присутствии акцепторов подавляются обратные реакции рекомбинации в воду и, в конечном счете, разлагается большее количество воды. Разность между выходами разложения в присутствии и в отсутствие акцепторов ОН соответствует выходу регенерации воды  $y(+\text{H}_2\text{O}) = 0,7 \pm 0,2$ .

Выход регенерации воды в отсутствие акцепторов составляет около 30% выхода прорекомбинировавших радикалов ОН и не превышает 20% от  $y_{\text{H}_2\text{O}}$ . Это указывает на значительное различие в пространственном распределении окислительных и восстановительных первичных продуктов разложения воды в приэлектродном объеме раствора, также как и при ионизации воды ускоренными частицами. Таким образом, на основе экспериментов п.4.1., п.4.2. выявлена преобладающая локализация в жидкой фазе и доминирующий механизм разложения воды с образованием первичных окислительных радикалов.

#### 4.3. Образование $\text{H}_2\text{O}_2$ и продуктов захвата ОН акцептором.

В зависимости от минерализации раствора (электропроводности электролита  $\alpha$ ) выходы имеют широкие максимумы (рис. 5), причем для выхода

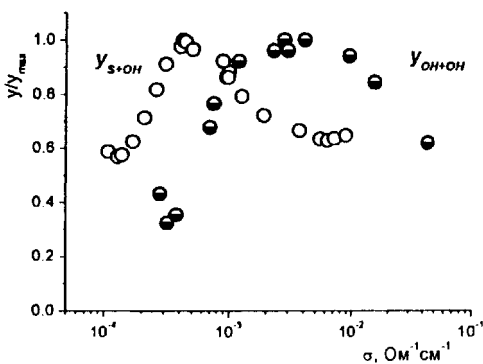


Рис. 5. Зависимости нормированных выходов образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  и захвата радикалов ОН (по образованию ацетона и разложению фенола) от электропроводности раствора.

захвата радикала ОН максимум более узок и смещен в сторону меньших значений  $\alpha$ . Такое поведение можно объяснить как вариацией средней энергии ускоренных частиц совместно с конкуренцией рекомбинации и захвата ОН при изменении плотности тока с электропроводностью, так и увеличением доли анионного тока через межфазную границу плазма - раствор при высоких концентрациях электролита.

4.4. **Выходы разложения растворенной примеси** в зависимости от ее концентрации  $y(-S)^{зкп}$  исследованы на основе экспериментов по воздействию микроразрядов на растворы фенола. Рассмотрено соотношение плазменного пиролиза и жидкостных реакций разложения слаболетучей органической примеси. Максимально возможный выход разложения в плазме  $y_F(-S)^{max}$  для не слишком концентрированного раствора примеси S рассчитывается как произведение мольной доли  $x_S \approx [S]/[H_2O]$  на максимальный фарадеевский выход испарения воды  $y_{vap}(H_2O) = F\Delta U / (\Delta H_{vap} + C_p\Delta T)$ . Здесь  $\Delta H_{vap}$  и  $C_p$  - мольные теплота испарения воды и ее теплоемкость,  $\Delta T$  - разность температур в глубине раствора и на межфазной границе,  $\Delta U$  - полное падение напряжения на разрядном промежутке, F - число Фарадея. Если температуру в глубине раствора считать комнатной, а на границе с плазмой  $\approx 100$  С, то  $y_F(-S)^{max}$  численно равен  $2x_S \Delta U$ , где U выражено в вольтах. Доля жидкостной реакции  $\eta_L^{min} = 1 - [y_F(-S)^{max} / y(-S)^{зкп}]$  при исходной концентрации фенола  $[S]_0 < 1$  мМ всегда преобладает. Вклад плазменного пиролиза хотя и увеличивается с ростом концентрации раствора, но в диапазоне концентраций от  $10^{15}$  до 0.1 М существенно меньше или, по крайней мере, не превышает половины от выхода разложения фенола в водном растворе.

## 5. Практика очистки воды анодными микроразрядами.

Опыты по очистке воды анодными микроразрядами от растворенных органических токсикантов проводили с модельными растворами ряда органических соединений: фенолов, бензола, алифатических спиртов, метиленового голубого и др. в широком диапазоне исходных концентраций. Типичные качественные и количественные характеристики процессов окислительной деструкции растворенных токсикантов приведены на рис. 6. На примере фенола обнаруживается, что в области низких концентраций процесс разложения описывается кинетикой первого порядка по фенолу. При высоких концентрациях и высоких степенях превращения процесс более сложен из-за конкуренции исходного вещества и продуктов его деструкции за радикалы гидроксила. В связи с этим, энергетическая эффективность очистки увеличивается со снижением концентрации разлагаемой примеси в растворе, а энергозатраты на снижение фенольного загрязнения воды от 1000 до 1 ПДК сравнимы с энергозатратами классического метода радиационной обработки.

Следует учесть, что, в отличие от классического радиолитического, при электрорадиолитическом имеют место побочные процессы, снижающие его эффективность. Это, например, протекание обратных реакций регенера-

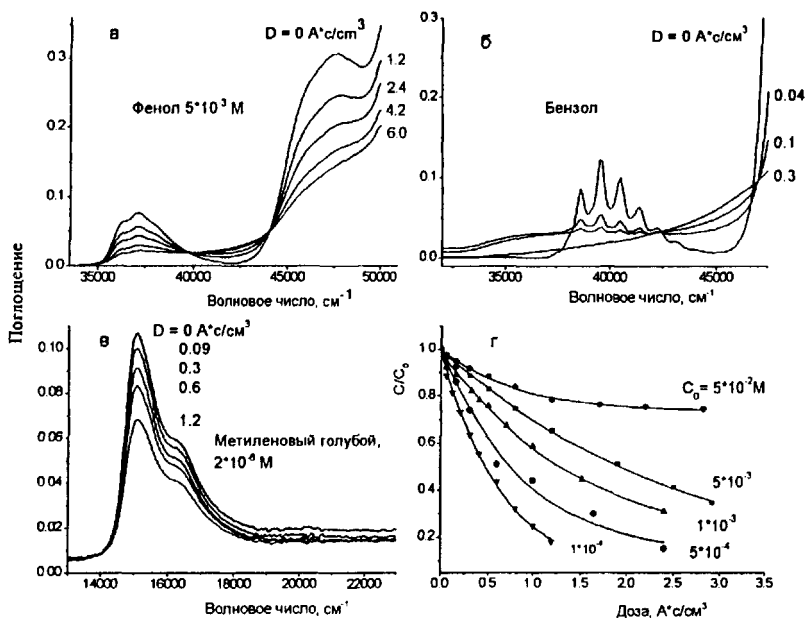


Рис. 6. Качественные (а-в) и количественные (г) характеристики процесса обработки водных растворов органических токсикантов анодными микроразрядами: трансформация УФ-спектров поглощения фенола (а), бензола (б) и метиленового голубого (в); изменение содержания фенола в растворе в зависимости от дозы обработки (г).

ции фенола, электромиграции заряженных конкурентов, в том числе предконечных продуктов разложения, и т.п. Большинство из таких препятствий могут быть преодолены при комбинации электрорадиационного метода обработки воды с другими известными методами.

Таким образом, разрабатываемый процесс, благодаря простоте и безопасности, может быть весьма эффективно использован для очистки вод с относительно низким содержанием сильно токсичных органических загрязнений, а также для глубокой очистки воды от остаточной органики в электронной промышленности.

## Выводы

1. Продемонстрировано, что химические эффекты в водных растворах под действием анодных микрозарядов в режиме максимального напряжения и стационарного тлеющего разряда над электролитным катодом однотипны и могут быть описаны с единых позиций.
2. Показано, что процесс образования радикальных продуктов распада воды в условиях действия анодных микрозарядов на водные растворы локализуется преимущественно в жидкой фазе приразрядного объема электролитного катода, и при этом наиболее вероятно ионизационное разложение воды в треках ускоренных частиц, внедряющихся в раствор из газоразрядной плазмы.
3. Определено соотношение вкладов плазменно-пиролитического и жидкофазного разложения растворенных органических акцепторов на основе экспериментов по воздействию анодных микрозарядов на водные растворы фенола. Установлено, что в диапазоне концентраций от  $10^{-5}$  до 0.1 М вклад плазменного пиролиза существенно меньше или, по крайней мере, не превышает половины от выхода разложения микрозарядами фенола в водном растворе.
4. Выявлены закономерности влияния концентрации электролита (электропроводности раствора) на образование пероксида водорода и окисление примеси. С ростом электропроводности раствора выходы рекомбинации и захвата радикалов ОН акцептором проходят через взаимно смещенные максимумы. Это обусловлено увеличением энергии ускоренных частиц и конкуренцией рекомбинации и захвата ОН, а также возрастанием доли анионного тока через межфазную границу плазма - раствор при высоких концентрациях электролита.
5. Получены экспериментальные данные по очистке воды от растворенных органических токсикантов. На примере фенола установлено, что разложение примеси преимущественно инициируется радикалами ОН. В области низких концентраций процесс описывается кинетикой первого порядка по фенолу, но более сложен при повышенных концентрациях и высоких степенях превращения из-за конкуренции исходного вещества и продуктов его деструкции за радикалы гидроксила.
6. На примере модельных растворов фенола показано, что энергетическая эффективность очистки увеличивается со снижением концентрации разлагаемой примеси в растворе, а энергозатраты на снижение фенольного загрязнения воды от 1000 до 1 ПДК сравнимы с энергозатра-



тами классического метода радиационной обработки при полном отсутствии радиационной опасности.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Бадалян А.М., Поляков О.В., Бахтурова Л.Ф. Электрорадиационный процесс очистки воды от растворенных органических примесей // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8, № 3. С. 339-346.
2. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Исследование механизма электрорадиолиза водных растворов фенола // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8, № 6. С. 855-863.
3. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Электрорадиационная очистка воды от органических примесей // Материалы Международной конференции по социально-ориентированным экологическим проблемам сопредельных территорий Алтае-Саянского региона (Россия, Монголия, Казахстан, Китай) "Наш общий дом", Алтай, 3-7 июля 2000 г., Барнаул, 2000. С. 48-49.
4. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Исследование строения первичной реакционной зоны раствора в условиях воздействия анодных микроразрядов // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9, № 6. С. 749-757.
5. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Электрорадиолиз водных растворов органических соединений // Тезисы 12-го Конференции ИХХ СО РАН им. акад. А. В. Николаева, 26-28 марта 2001. Новосибирск. С. 133-135.
6. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Выход разложения воды и пространственное распределение первичных радикалов в приразрядном объеме электролитного катода // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36, № 4. С. 315-319.
7. Polyakov O.V., Badalian A.M., Bakhturova L.F. Track Effects and the Mechanism of Hydroxyl Radical Formation in the System of Gas Discharge with Aqueous Cathode. // VI Voevodsky Conference Physics and Chemistry of Elementary Processes. July 21-25, 2002. Akademgorodok, Novosibirsk. Russia. Book of Abstracts. EPL 19. P.137.
8. Бахтурова Л.Ф., Поляков О.В., Бадалян А.М. Разработка основ безреагентной технологии очистки воды от органических загрязнений посредством разряда с электролитным катодом // Всероссийские научные чтения с международным участием, посвященные 70-летию со дня рождения чл.-корр. А.Н СССР М.В. Мохосоева. 27-30 июня 2002 г., Улан-Удэ. Тезисы докладов. С. 115-116.

9. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Разработка способа очистки воды от органических примесей разрядом с электролитным катодом // Материалы Всероссийского симпозиума "Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование" - "ХИФПИ-02", 24 июня 2002 г. В 2-ух томах. Хабаровск. Дальнаука. 2002. Т. 2. С. 63-65.
10. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Выходы радикальных продуктов разложения воды при разрядах с электролитными электродами // Сборник материалов. 3-ий Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии "ИТАРС-2002". (16-21 сентября 2002 г. Плёс, Россия). Т. 1. - Иваново: Ивановский гос.хим.-техн. университет. 2002. С. 129-132.
11. Бадалян А.М., Поляков О.В., Бахтурова Л.Ф. Физико-химические основы безреагентной технологии очистки воды анодными микроразрядами // Сборник материалов. 3-ий Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии "ИТАРС-2002". (16-21 сентября 2002 г. Плёс, Россия). Т. 2. - Иваново: Ивановский гос. хим.-техн. университет. 2002. С. 452-455.
12. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Разложение воды при разрядах с электролитными электродами // XIII конференция им. академика А.В. Николаева. Новосибирск. 3-6 декабря 2002 г. Тезисы докладов. Новосибирск. 2002. С. 137-138.
13. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Выходы радикальных продуктов разложения воды при разрядах с электролитными электродами // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37, № 5. С. 367-372.
14. Бадалян А.М., Поляков О.В., Бахтурова Л.Ф. Физико-химические основы безреагентной технологии очистки воды анодными микроразрядами // Горение и плазмохимия. 2003. Т. 1, № 2. С. 187-197.
15. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Электрорадиол из воды и ее очистка от органических токсикантов" // Исследование и применение низкотемпературной плазмы (2002 г.). Научный Совет РАН по проблеме "Физика низкотемпературной плазмы". М: Изд-во РАН, 2003. С. 44-47.
16. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Соотношение вкладов плазменно-пиролитических и жидкофазных реакций при действии анодных микроразрядов на водные растворы фенола // ХВЭ. 2004. Т. 38, № 2. С. 158-160.
17. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Анионный перенос отрицательного заряда из электролитного катода в газоразрядную плазму // Электронный журнал "Исследовано в России", 2004. 222, 2352-2361. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/222.pdf>

18. Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Роль концентрации электролита при разложении воды и генерации электронов в условиях анодных микроразрядов // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39, № 2. С. 140-142.



Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 20.04.2005.

Формат 60x84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать офсетная. Печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 0,85. Тираж 100. Заказ № 46.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.

02.00

19 МАЙ 2005

