

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БЕЗРЕАГЕНТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ АНОДНЫМИ МИКРОРАЗРЯДАМИ

А.М. Бадалян, О.В. Поляков, Л.Ф. Бахтурова

*Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3. trend@che.nsk.su*

Радиационная очистка воды является одним из эффективных безреагентных методов деструкции растворенной органики по радикальному механизму химических реакций в конденсированной фазе. Преимущество метода состоит в том, что частицы-окислители органических молекул рождаются при радиолизе самой воды, поэтому не требуется внесения каких-либо химических реагентов. Недостатком метода является дорогостоящее и сложное оборудование для его реализации и радиационная опасность.

Недавно нами предложен новый "электрорадиационный" безреагентный метод уничтожения органических загрязнений [1], который обладает преимуществами классического радиолиза, но не имеет его недостатков. Сущность метода состоит в том, что растворенные в воде органические соединения подвергаются деструкции под воздействием активных частиц, образующихся в водной среде при возбуждении в ней короткоживущих анодных микроразрядов, возникающих на погруженных анодах из вентильных металлов при повышенных напряжениях. Анодный микроразряд представляет собой квазистационарный тлеющий разряд в парогазовом промежутке между металлическим анодом и жидким электролитным катодом. Нами показано, что анодные микроразряды в режиме "максимальных напряжений" действуют на водную среду подобно радиолизу [2]. Инициирование процесса электрорадиолиза в системе разряд – электролитный катод можно представить следующей гипотетической схемой:



Прикатодная область разряда (КПП), по существу, является ускорителем заряженных частиц. Положительные газовые ионы набирают в ней энергию до нескольких сотен электронвольт и внедряются в раствор. Ускоренный ион после внедрения в раствор продуцирует ряд характерных для классического радиолиза частиц, в том числе "водяную дырку" H_2O^+ , дающую при распаде радикал OH , и гидратированный электрон e^-_{aq} , а также продукты их квадратичной рекомбинации – H_2O_2 и H_2 . В указанных условиях радикалы OH являются основными окисляющими частицами. Они захватываются органическими акцепторами – уничтожаемой примесью и продуктами ее трансформации. Конкуренция рекомбинации и захвата радикалов OH из трековых областей акцептором S обуславливает характерную для радиолиза линейную зависимость выходов y продукта рекомбинации и разложения акцептора от $S^{1/3}$:

$y(\text{H}_2\text{O}_2) = y^0(\text{H}_2\text{O}_2) - q[\text{S}]^{1/3}$ и $y(-\text{S}) = y^0(-\text{S}) + 2q[\text{S}]^{1/3}$,
 причем параметр $Q = q/y^0(\text{H}_2\text{O}_2)$ пропорционален отношению $(k_{RS}/k_{RR})^{1/3}$ для констант скорости захвата акцепторами и рекомбинации радикалов OH , соответственно. Соответствующие зависимости, полученные при электрорадиационной обработке водных растворов модельных акцепторов, показаны на рис.1.

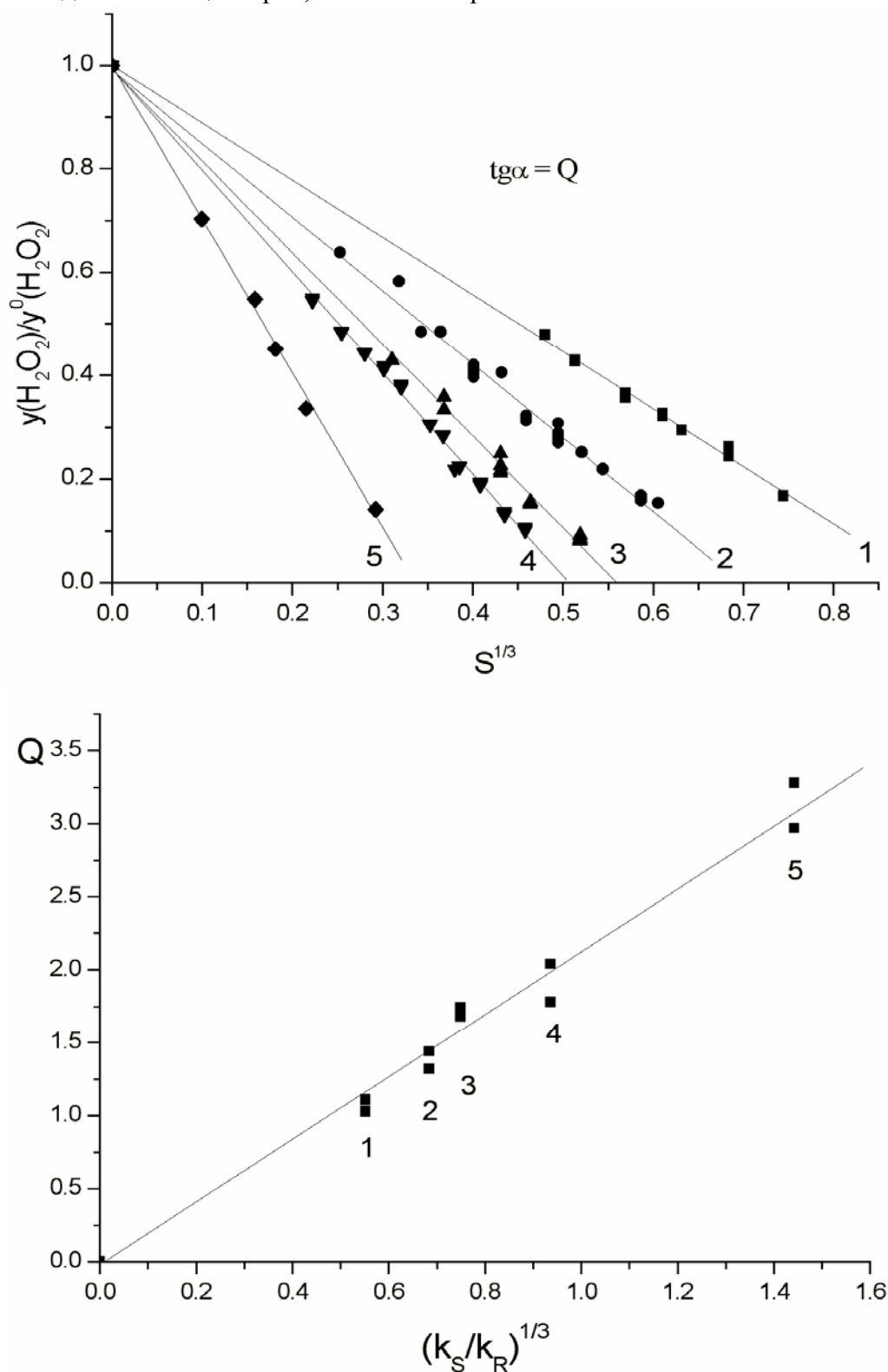


Рис.1. Корреляция параметра $Q = q/y^0(\text{H}_2\text{O}_2)$ с $(k_{RS}/k_{RR})^{1/3}$ для акцепторов OH :
 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – изопропанол, 4 – н-бутанол, 5 – фенол.

Наблюдаемое линейное падение выхода H_2O_2 с корнем кубическим из концентрации акцептора радикалов OH характерно только для трековых реакций в условиях радиолитического разложения воды анодными микроразрядами получил название "электрорадиолиз". Его достоинства – техническая простота и полное отсутствие радиационной опасности.

Эксперименты по электрорадиационной обработке воды проведены в широком диапазоне концентраций акцепторов OH ($10^{-5} - 10^{-1}$ моль/л), электропроводностей электролита ($10^{-4} - 10^{-1}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$), а также pH раствора (2 – 10). Водный раствор органического компонента начальной концентрации C_0 прокачивался через металлический проточный реактор объемом ~ 10 мл, внутри которого располагался изготовленный из тантала или алюминия анод. Циклическая прокачка обрабатываемой воды со скоростью ~ 1 л/мин осуществлялась с помощью насоса из водоохлаждаемой смесительной емкости. Объем обрабатываемого раствора составлял 0,5 л. Рабочие параметры процесса: средний стабилизированный ток 0,1 А, падение напряжения на ячейке 500 – 1200 В, в зависимости от электропроводности раствора. Температура электролита не превышала 35°C. Остаточные концентрации фенола в растворах определялись по относительному изменению интегральной интенсивности спектральной полосы при 280 нм. Концентрации образовавшейся в ходе электрорадиолиза H_2O_2 определялись спектрофотометрически по интегральной интенсивности полосы титано-перекисного комплекса с максимумом поглощения при 406 нм. Для спиртов и ацетона регистрировалась убыль выхода H_2O_2 при добавлении акцепторов, а также наработка продукта захвата OH – ацетона в случае изопропанола.

Обнаружено, что брутто-закономерность убыли концентрации фенола от времени обработки приблизительно описывается кинетикой первого порядка по фенолу (рис. 2). Скорость окислительной деструкции уменьшается с ростом начальной концентрации фенола и увеличением дозы воздействия из-за накопления стабильных интермедиатов (дикарбоновых кислот) и их конкуренции с фенолом за радикалы OH . Важной чертой процесса является то, что его эффективность растет (а удельные энергозатраты падают) с уменьшением исходных концентраций органического компонента (рис.3). Таким образом, метод удобно использовать для глубокой очистки воды.

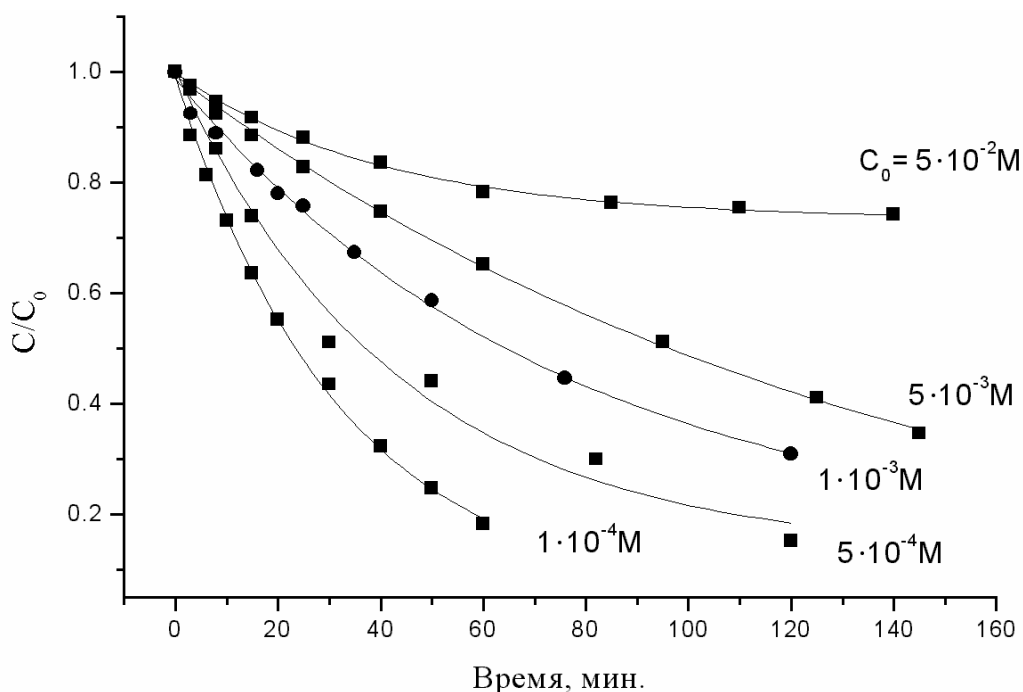


Рис.2. Изменение концентрации фенола в растворе в зависимости от времени обработки.

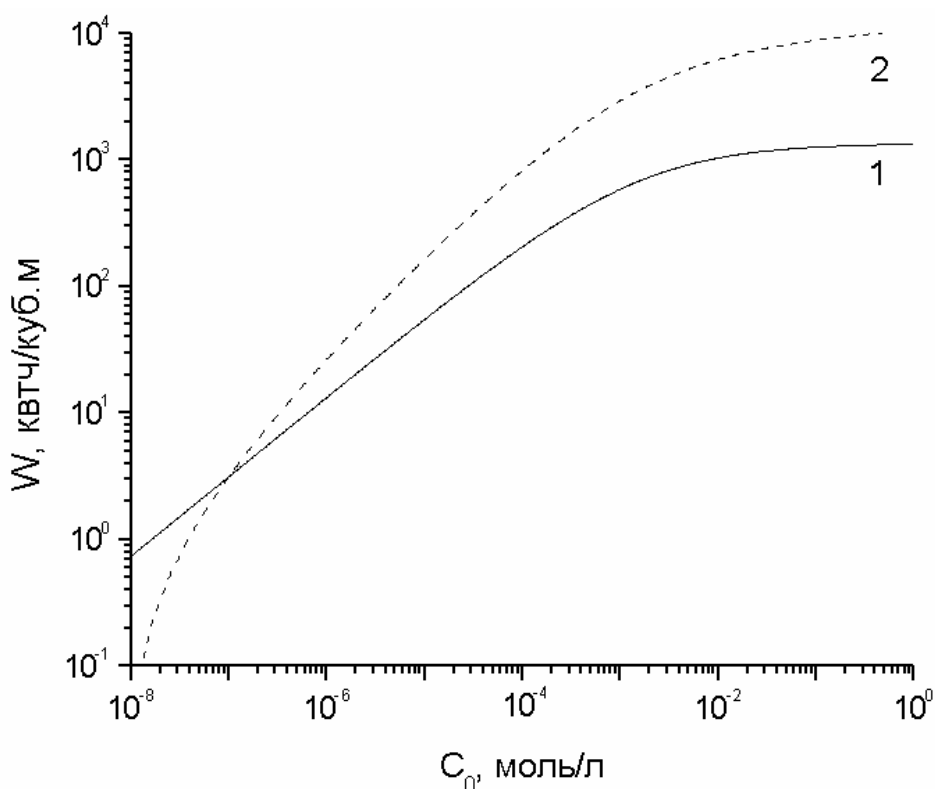


Рис.3. Расчетная зависимость от исходной концентрации энергозатрат на очистку 1 куб.м воды от фенола: 1 – на порядок, 2 – до уровня ПДК (10^{-8} М).

Особенность рассматриваемого процесса обусловлена обратной связью характеристик разряда с параметрами раствора, а также локализацией первичной реакционной зоны в узком приразрядном слое раствора в области высокого градиента электрического потенциала. При вариации ионной концентрации (электропроводности) электролита выходы рекомбинации и захвата ОН проходят через максимум. Это связано с конкурентными процессами ионизации воды и аниона при высоких электропроводностях, а также с уменьшением плотности тока на катодном пятне при низких электропроводностях. Существенное влияние на параметры процесса оказывает рН среды: его изменение модулирует диссоциацию и электромиграцию в приразрядную зону как дикарбоновых кислот, так и фенола в форме фенолят-иона. Поэтому при высоких степенях превращения кислотность среды увеличивает деструкцию фенола, а при малых – снижает.

Таким образом, в работе показано, что процессы, происходящие в приразрядной зоне раствора, характерны для трековых реакций в условиях радиолиза. Предшественником образования перекиси водорода и первичной атакующей частицей, инициирующей окислительные превращения органических акцепторов, как и в радиолизе, является радикал ОН. Основной вклад в воздействие разряда на раствор вносит процесс ионизации воды ускоренными в разряде частицами, т.е. так называемый электрорадиолиз. Продемонстрировано, что эффективность электрорадиолиза для разбавленных растворов фенола сравнима, либо превышает эффективность классического радиолиза, однако в первом полностью отсутствует какая-либо радиационная опасность, а оборудование для реализации метода представляется предельно простым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поляков О. В., Бадалян А. М., Сорокин А. М., Подгорная Е. К. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 15. С. 20.
2. Поляков О. В., Бадалян А. М., Бахтурова Л. Ф. // Химия высоких энергий. 2002. Т.36. № 4. С. 319.