



А. В. Кондратюк,  
А. И. Кулак

---

## АКУСТО-ФОТОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ИНДУЦИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ ПРОВОДНИКОВ

**В** настоящее время проводятся многочисленные исследования по созданию систем фотокаталитической [1–4], фотохимической [5], ультразвуковой (сонохимической) [6–8] и других способов очистки воды от различных органических, бактериальных и неорганических загрязнителей с использованием светового, акустического, плазменного и других видов воздействий. Некоторые из таких систем, в частности фотокаталитические, базирующиеся преимущественно на использовании диоксид-титановых фотокатализаторов, продемонстрировали способность к разрушению ряда наиболее стойких хлор-, нитро-, полиароматических и других трудноудаляемых органических загрязнителей и рассматриваются как перспективные для практического использования [1].

В качестве источника энергии для функционирования таких систем может использоваться искусственное, как правило, ультрафиолетовое (УФ), облучение либо солнечный свет, что, однако, несколько менее эффективно из-за невысокой доли (несколько процентов) актиничной для диоксидтитановых фотокатализаторов УФ-компоненты в общем в спектре солнечного излучения. С другой стороны, при использовании источников искусственного УФ-излучения на первое место выходит проблема высоких энергетических затрат, ограничивающих широкое применение рассматриваемых методов на практике.

Аналогично проблема повышения эффективности использования подводимой энергии в системах очистки воды является ключевой и для сонохимических методов, которые, как правило, характеризуются еще меньшим коэффициентом полезного действия, чем фотокаталитические.

С целью поиска возможных путей повышения эффективности функционирования такого рода систем предпринимаются попытки комбинирования различных видов воздействий и поиска супераддитивных эффектов, например в результате одновременного действия УФ-излучения и ультразвуковой кавитации [8–12]. Было установлено, что совместное действие УФ-излучения и кавитации позволяет значительно повысить скорость деструкции различных органических соединений по сравнению со скоростью фотокаталитического разложения в отсутствие ультразвука, причем сонохимическое воздействие в этом процессе способствует более полному разрушению токсичных интермедиатов, которые в некоторых случаях могут образовываться в результате прямого фотолиза под действием УФ-облучения.

В целом основными причинами, ответственными за наличие суперрадикальных эффектов при совместном действии светового и акустического факторов, являются: фотогенерация интермедиатов, эффективно вовлекаемых в последующие сонохимические реакции; образование специфических продуктов и интермедиатов сонохимических реакций с последующим их эффективным вовлечением в фотохимические процессы; влияние на механизм фотолиза особых условий внутри кавитационной зоны [6] – высокого (до 200 МПа) давления и температуры (5000 К и выше), способствующих существенному повышению константы скорости электронного переноса (такого рода принципиальная возможность была показана нами ранее на основе общих подходов теории Маркуса [13]); дополнительное диспергирование фотокатализатора, увеличение проницаемости его пористой структуры, в частности за счет акустокапиллярного эффекта [14], и других факторов, связанных со значительными изменениями гидродинамических условий при действии кавитации на частицы дисперсного фотокатализатора. В то же время реализация на практике отмеченных достоинств метода совместного соно-, фотохимического разрушения органических соединений в водной среде затруднительна по причине высокого удельного энергопотребления, обусловленного достаточно низким коэффициентом полезного действия традиционных источников УФ-излучения и ультразвука, низким выходом сонохимических превращений, а также высокой технической сложностью применяемого оборудования.

С учетом вышеизложенного в рамках данной работы предложен новый подход к осуществлению комбинированного соно-, фотохимического (акусто-, фотоиндуцированного) разрушения органических соединений в водной среде, основанный на использовании энергетических факторов (кавитации, ударной волны и мощной световой вспышки) электрического взрыва проводника, погруженного в обрабатываемый раствор. Предполагалось, что в этом случае так же, как и при совместном действии ультразвуковой кавитации и УФ-облучения, возможно появление суперрадикальных эффектов, связанных с комбинированным действием излучения и импульсов давления, генерированных при взрыве проводника. Это предположение базировалось на результатах моделирования данного импульсного эффекта процессами, протекающими в квазистационарных условиях при совместном действии непрерывного УФ-излучения и ультразвука на электрохимические системы [15] с учетом детально изучавшихся ранее энергетических параметров электрического взрыва проводников в жидкой фазе [16].

Метод электрического взрыва проводников основан на пропускании мощного высоковольтного электрического импульса, как правило, генерированного разрядом малоиндуктивной конденсаторной батареи, через тонкую металлическую проволоку либо фольгу [16, 17]. Быстрое испарение материала проволоки и импульсный нагрев окружающей среды вызывают образование плазмы с последующей ее сложной эволюцией, зависящей от условий взрыва, материала проводника, состояния среды и ряда других факторов. Этот метод уже давно привлекал внимание как источник высокоэнергетического (светового, УФ и рентгеновского) излучения, ударной волны и был апробирован для моделирования подводных ядерных взрывов и в качестве источника излучения при флеш-фотолизе [16]. Было установлено, что при электрическом взрыве проводников в условиях, подобных тем, которые

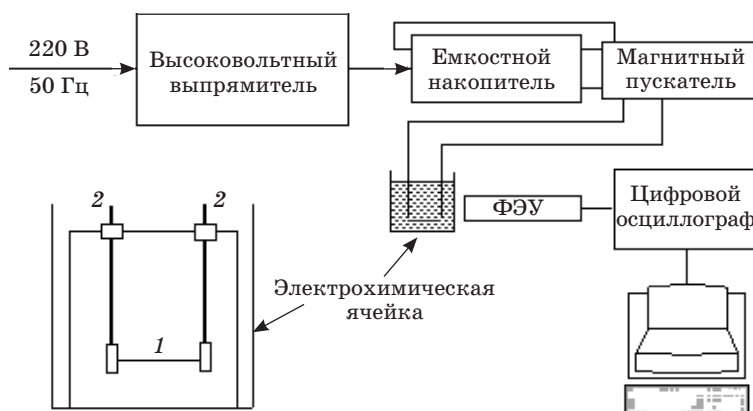


РИС. 1. Схема установки для обработки растворов методом электрического взрыва проводников:  
1 – взрывающийся проводник (углеродная нить); 2 – токоподводящие электроды

использовались и в наших экспериментах, не менее половины электрической энергии, переданной проволоке, переходит в ударную волну, а оставшаяся часть – в энергию электромагнитного излучения [16]. Это обстоятельство и явилось основанием рассматривать электрический взрыв проводника как высокоэффективный источник совместного фотохимического и импульсного сонохимического воздействия.

Эксперименты по электрическому взрыву проводников проводились на установке (рис. 1), включающей высоковольтный выпрямитель с регулируемым напряжением в диапазоне 500–1500 В, емкостной накопитель (малоиндуктивная батарея конденсаторов емкостью 700 мкФ), магнитный пускатель, через который подается импульс тока на разрядную ячейку, представляющую собой прочный полипропиленовый стакан, вставленный в стальную оболочку и содержащий два токоподвода, короткозамкнутых тонким проводником длиной 1,5 см. В качестве проводника использовалась нить из углеродного волокна диаметром 0,1–0,2 мм, с сопротивлением около 20 Ом.

Выбор углеродной нити в качестве взрывающегося проводника был вызван желанием минимизировать образование оксидов и частиц металла, диспергируемых при взрыве металлических проводников. Для регистрации оптических характеристик электрического взрыва использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-82, подключенный к цифровому запоминающему осциллографу С9-8 и компьютерной системе обработки выходного сигнала.

В исследованиях действия взрыва проводников на разложение органических веществ использовались красители – метилоранж ( $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$ ) и тионин ( $C_{14}H_{13}N_3SO_2$ ). Выбор красителей в качестве модельных органических соединений был обусловлен простотой контроля их концентрации с помощью спектрофотометрического метода (использовался спектрофотометр Specord M40), и, кроме того, поскольку эти красители использовались нами ранее при изучении процессов фотокаталитической деструкции органических соединений [10], имелась возможность сравнивать результаты, полученные этими методами. Кроме того, в

отдельных опытах в качестве модельного разрушаемого вещества использовался дихлорацетат натрия, часто применяющийся при тестировании фотокатализаторов, поскольку механизм процесса фотодеструкции дихлорацетат-ионов с образованием хлорид-ионов и воды достаточно прост [1, 2].

По аналогии с применением диоксида титана в качестве гетерогенного катализатора фотоиндуцированных процессов была апробирована возможность его использования и в настоящей работе; кроме того, для сопоставления было проведено тестирование активности оксида алюминия как примера фотокаталитически неактивной дисперсной добавки. Использувавшиеся дисперсии не были оптимизированы по размерам частиц, поверхностным, полупроводниковым и другим свойствам, и представляли коммерческие порошкообразные реагенты квалификации «х. ч.». Для снижения степени влияния электрического взрыва на уровень кислотности, к которой чувствительны как спектры поглощения использовавшихся красителей, так и скорость их разрушения, величина pH растворов красителей, подвергавшихся электрическим взрывам, поддерживалась постоянной (на уровне 4,1–4,2) с помощью ацетатного буфера.

Как видно из рис. 2, длительность световой вспышки, генерируемой электрическим взрывом углеродной нити в водной среде, составляет ~1 мс, причем скорость нарастания интенсивности излучения на переднем фронте импульса заметно превышает скорость его спада.

Выполненное исследование показало, что после серии последовательных электрических взрывов происходит достаточно эффективное разрушение красителей (рис. 3). В частности, из рис. 3 видно, что уже после первых 4–6 взрывов концентрация тионина снижается практически наполовину.

Характерно, что введение дисперсных добавок существенно влияет на эффективность разрушения красителей, причем имеет место тенденция к тому, что для каждого из использовавшихся оксидов имеется свой собственный оптимальный диапазон концентраций, различный для различных красителей (табл.).

При рассмотрении этих результатов важно подчеркнуть, что такого рода экспериментальные данные подвержены сильному статистическому разбросу,

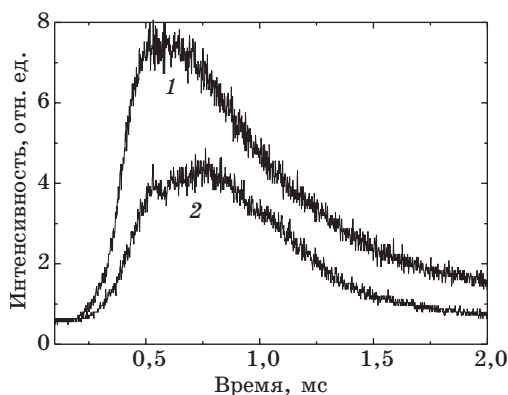


РИС. 2. Световой импульс, генерированный электрическим взрывом углеродной нити в водной среде при напряжении:  
 1 – 1500 В, 2 – 1000 В

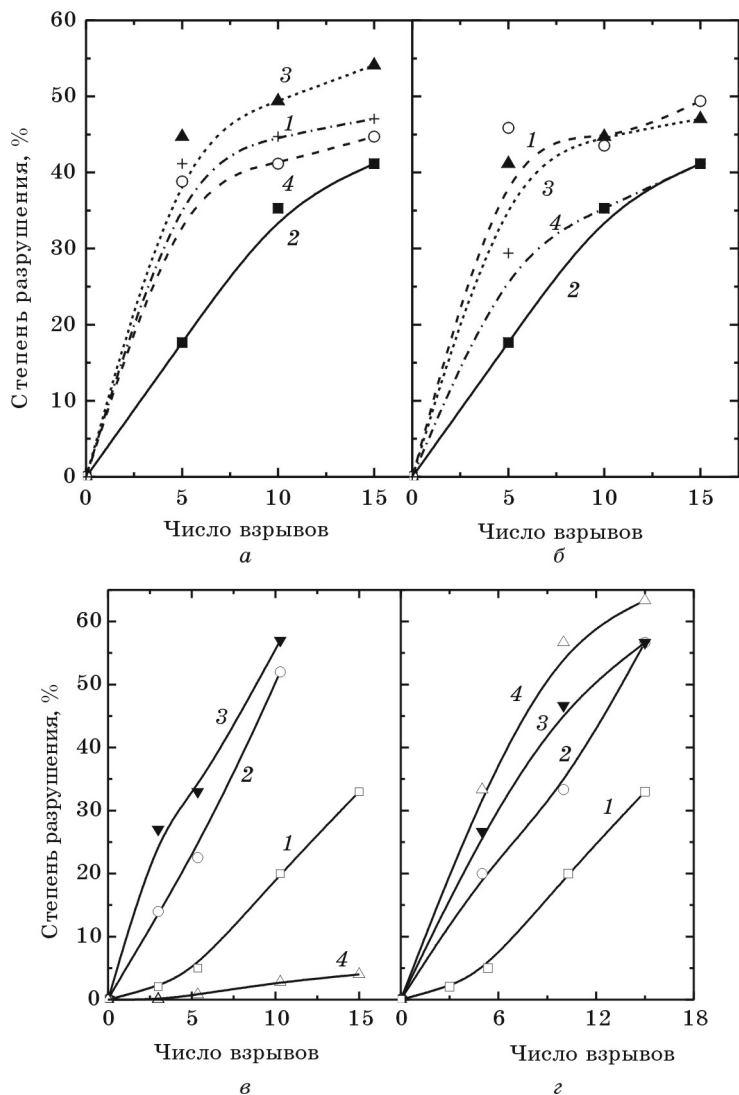


РИС. 3. Зависимость степени разрушения тионина (а, б) и метилового оранжевого (в, г) от числа последовательных электрических взрывов в присутствии диспергированного диоксида титана (а, в) и оксида алюминия (б, г). Концентрация оксида – 0 (кривая 1), 2 г/л (кривая 2), 6 г/л (кривая 3), 10 г/л (кривая 4)

связанному с нестабильностью процесса электрического взрыва, обусловленной его природой, а также с трудностью создания воспроизводимых условий коммутации при подаче импульса тока в разрядный контур. В связи с этим на данном этапе исследования логично акцентировать внимание не на количественных показателях, а в большей мере на некоторых общих тенденциях, отражающих принципиальные особенности процесса деструкции.

Таблица

Зависимость степени разрушения красителей  
 от концентрации диспергированного оксида

Концентрация оксида, г/л	0	2		6		10	
		TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Степень разрушения красителя, %							
Метилоранж	20	52	33	56	46	2	57
Тионин	35	49	47	41	49	44,5	54

В частности, анализ данных, усредненных по всей совокупности кривых, приведенных на рис. 3, свидетельствует о том, что зависимость степени разрушения красителя от числа взрывов с достаточно высокой степенью точности описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка, типичным также и в случае отдельно протекающих соно- и фотохимических процессов.

Для выяснения роли разных факторов, действующих на молекулы красителя при электровзрывной обработке, и в частности для устранения действия ударной волны, взрывааемый проводник был отделен от обрабатываемого раствора путем помещения проводника внутрь оптически прозрачной кварцевой трубки. Оказалось, что в этих условиях эффективность разрушения метилоранжа снижалась в 3–5 раз, хотя не исключено, что это могло быть связано не только с исключением ударно-волнового фактора, но и с различиями в условиях при осуществлении электрического взрыва проводника на воздухе (в кварцевой трубке) и в водной среде.

Несмотря на указанные различия в понимании роли каждого из факторов действия электрических взрывов, полученные результаты в целом свидетельствуют о высокой эффективности данного процесса, в рассматриваемых примерах заметно превышающей эффективность традиционных соно- и фотохимических процессов. Этот вывод количественно может быть проиллюстрирован на примере разрушения дихлорацетат-ионов. Так, в результате действия единичного электрического взрыва на раствор дихлорацетата натрия с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л генерировались хлорид-ионы с концентрацией  $1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, что соответствует снижению содержания дихлорацетата примерно на 5 %. Введение в обрабатываемый раствор дисперсии диоксид-титанового фотокатализатора Nombikat UV100 приводило к заметному снижению эффективности разрушения дихлорацетата – концентрация хлорид-ионов после взрыва была  $4,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Характерно, что при действии на раствор дихлорацетата натрия УФ-излучения (ртутно-кварцевой лампы высокого давления ДРТ-120 с потребляемой электрической мощностью 120 Вт) в присутствии диоксид-титанового фотокатализатора снижение концентрации дихлорацетата на 5 % происходит за 16 мин. Расход электрической энергии на поддержание работы УФ-лампы в этом процессе составляет 32 Вт·ч, что с учетом доли света, которая попадает непосредственно на фотохимическую ячейку, составляет около 6–8 Вт·ч. В то же время расход энергии для достижения аналогичного эффекта при действии электрического взрыва проводника, рассчитанный с учетом к.п.д. источника тока не превышает 1–2 Вт·ч. Действие ультразвуковой кавитации оказывается еще более энергоемким – для разрушения 5 % дихлорацетата потребовалось озвучивание генерато-

ром ультразвука (частота 44 КГц с потребляемой мощностью 110 Вт) в течение 1 ч. Таким образом, при использовании стандартных систем УФ-облучения, источников тока и других фотокаталитическое разрушение дихлорацетат-ионов требует примерно в 7 раз, а сонохимическое – в 16 раз больших энергетических затрат, чем метод электрического взрыва проводников.

В то же время сопоставительные количественные оценки энергетической эффективности данного подхода и методов фотокаталитического и сонолитического разложения являются в определенной мере условными ввиду их зависимости от химической природы разрушаемого вещества.

Для обоснования принципиальной возможности увеличения скорости фотоиндуцированных процессов под действием ударной волны рассмотрим ее влияние на одну из основных характеристик процесса – константу скорости электронного переноса в реакции фотодеструкции органического вещества. По аналогии с ранее предложенным нами подходом [13, 18] учет ударно-волнового фактора можно осуществить в рамках континуальной модели [19, 20] путем рассмотрения влияния импульсов давления на энергию реорганизации среды.

В рамках данного приближения константа скорости мономолекулярной окислительно-восстановительной реакции может быть выражена в виде [20]:

$$k_e \approx \kappa \frac{k_B T}{2m}^{\frac{1}{2}} \exp \frac{E_r - \Delta G_0}{4k_B T E_r}, \quad (1)$$

где  $\kappa$  – трансмиссионный коэффициент;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $m$  – эффективная масса;  $\Delta G_0$  – стандартная энергия Гиббса реакции;  $E_r$  – энергия реорганизации растворителя, определяемая выражением [19, 20]:

$$E_r = g \frac{1}{\epsilon_{оп}} \frac{1}{\epsilon_{ст}}, \quad (2)$$

где  $g$  – величина изменения индукции электрического поля, создаваемого в среде ионом, при возникновении флуктуации поляризации среды, зависящая от размеров и зарядов реагирующих ионов;  $\epsilon_{оп}$  и  $\epsilon_{ст}$  – оптическая и статическая диэлектрическая проницаемость среды соответственно.

Введем коэффициент  $g$ , характеризующий степень повышения константы скорости  $k_e$  под действием ударной волны:

$$\frac{k_e^*}{k_e} = \exp \frac{E_r - E_r^*}{4k_B T}, \quad (3)$$

где  $k_e^*$  и  $E_r^*$  – значения переменных  $k_e$  и  $E_r$  в условиях ударно-волнового воздействия. Выражение (3) получено в пренебрежении слабо зависящими от импульса давления параметрами предэкспоненциального множителя в уравнении (1) и при  $E_r > \Delta G_0$ , не накладывающего существенных ограничений на общность сделанных выводов.



Учитывая, что для водных растворов  $\epsilon_{оп} \approx \epsilon_{ст}$ , в (2) можно пренебречь статической диэлектрической проницаемостью среды и записать зависимость (3) как функцию  $\epsilon_{оп}^*$ :

$$\exp \frac{g \epsilon_{оп}^* \epsilon_{оп}}{4k_B T \epsilon_{оп}^* \epsilon_{оп}} .$$

Воспользовавшись ранее рассмотренным подходом [13, 18] изменение диэлектрической проницаемости в результате воздействия ударной волны выразим через импульсное изменение плотности среды  $\Delta\rho$ :

$$\epsilon_{оп}^* \approx \epsilon_{оп} \left. \frac{\epsilon_{оп}}{\rho} \right|_{\rho, \rho_0} \Delta\rho,$$

и, соответственно,

$$\exp \frac{g \frac{\epsilon_{оп}}{\rho} \Delta\rho}{4k_B T \epsilon_{оп}^* \epsilon_{оп}} . \quad (4)$$

С другой стороны, для небольших степеней сжатия ( $\rho^*/\rho \leq 1,3$ ) взаимосвязь между давлением и плотностью среды в ударной волне может быть описана ударной адиабатой вида:

$$P = A \frac{\rho^*}{\rho}^n ,$$

причем для водных растворов  $A = 300$  МПа,  $n \approx 7-8$ .

Подставляя это выражение в уравнение (4), получаем:

$$\exp \frac{g \frac{\epsilon_{оп}}{\rho} \rho^n \sqrt{1 - P/A}}{4k_B T \epsilon_{оп}^* \epsilon_{оп}} . \quad (5)$$

Из (5) видно, что увеличение скорости процесса электронного переноса действительно может быть следствием импульсного изменения энергии реорганизации среды, подвергаемой ударно-волновому воздействию. Ориентировочные количественные оценки данного эффекта на основании уравнения (5) показывают, что при давлении во фронте ударной волны  $\sim 0,3-0,6$  ГПа величина  $k_e$  возрастает приблизительно в 4–9 раз (рис. 4).



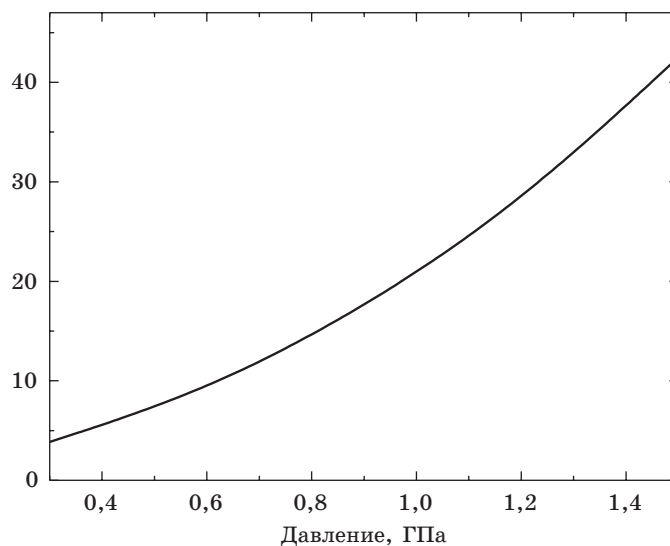


РИС. 4. Влияние давления во фронте ударной волны на степень ускорения процесса электронного переноса

Подытоживая изложенное, следует отметить, что метод электрического взрыва проводников обеспечивает высокую эффективность процесса разрушения органических соединений, которой можно управлять введением твердых дисперсных добавок. Полученные нами экспериментальные результаты и выявленные тенденции свидетельствуют о целесообразности проведения дальнейших исследований, направленных на определение уровня перспективности этого метода и его конкурентоспособности по сравнению с фото-, сонохимическим, фотокаталитическим и другими методами разрушения органических веществ в водных растворах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 69.
2. Bahnemann D. W., Kholuiskaya S. N., Dillert R. et al. // Appl. Catal. 2002. Vol. 36, № 2. P. 161.
3. Shchukin D. G., Sviridov D. V., Kulak A. I. // Int. J. Photoenergy. 1999, Vol. 1, № 1. P. 65.
4. Shchukin D. G., Kulak A. I., Sviridov D. V. // Photochem. Photobiol. Sci. 2002. Vol. 1, № 10. P. 742.
5. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M. // Chem. Rev. 1993. Vol. 93. P. 671.
6. Ultrasound: Its chemical, physical, and biological effects / Ed. K. S. Suslick. New York. 1988. 336 p.
7. Petrier C., Y. Jiang Y., Lamy M-F. // Environ. Sci. and Technol. 1998. Vol. 32. P. 1316.
8. Naffrechoux E., Chanoux S., Petrier C., Suptil J. // Ultrasonics Sonochemistry. 2000. Vol. 7. P. 255.

9. *Kulak A. I., Sviridov D. V.* // Abstr. of the 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Solar Energy Storage and Applied Photochemistry. Egypt. 1999. P. 53.
10. *Кулак А. И., Свиридов Д. В.* // Конверсия научных исследований в Беларуси в рамках деятельности МНТЦ: Сб. трудов Междунар. семинара. Мн., 1999. С. 230.
11. *Gaplovsky A., Donovalova J., Toma S., Kubinec R.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1998. Vol. 115, № 1. P. 13.
12. *Johnston A., Hocking P.* // ACS Symp. Ser. 1993. Vol. 518. P. 106.
13. *Кондратюк А.В., Кулак А. И.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1996. № 2. С. 12.
14. *Дежкунов Н. В., Прохоренко П. П.* // Инж.-физ. журн. 1981. Т. 3, № 1. С. 513.
15. *Кондратюк А. В., Кулак А. И.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2002. № 4. С. 16.
16. *Chase W. G., Moore H. E.* Exploding Wires. New York., 1959. 355 p.
17. *Бурцев В., Калинин Н., Лучинский А.* Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М., 1990. 215 с.
18. *Dezhkunov N. V., Kulak A. I., Francescutto A.* // Ultrasonic Sonochemistry. 1996. Vol. 34. P. 551.
19. *Marcus R. A.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43, № 2. P. 679.
20. *Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М.* Итоги науки и техники. Сер. физ. химия. Кинетика. М., 1973. Т. 2. 203 с.
21. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1966. 420 с.