

УДК 537.528+541.15

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРАЦЕТАМОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В КИСЛОРОДЕ

© 2023 г. А. А. Игнатьев^a, А. А. Гушин^a, В. И. Гриневич^a, Е. Ю. Квиткова^a,
А. А. Извекова^a, В. В. Рыбкин^{a, *}

^a Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: rybkin@isuct.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 12.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Исследована кинетика разложения парацетамола в его водном растворе под действием на него диэлектрического барьерного разряда (ДБР) атмосферного давления в кислороде. Определены константы скоростей разложения, энергетические выходы и степени разложения при различных мощностях разряда и концентрациях парацетамола. Показано, что продуктами разложения являются карбоновые кислоты, альдегиды и молекулы CO и CO₂.

Ключевые слова: разряд, парацетамол, водный раствор, разложение, кинетика

DOI: 10.31857/S0023119323060049, **EDN:** QPVZQP

ВВЕДЕНИЕ

Парацетамол (ПЦ) и его токсичные метаболиты присутствуют в поверхностных и сточных водах и питьевой воде. Его водные растворы обладают токсическим действием на микроорганизмы [1, 2]. Так, его содержание в сточных водах Европы составляло 11.3 мг/л [3], в США — до 150 мг/л [4], в Китае — до 218 мг/л [5]. Поэтому очистка воды от ПЦ является актуальной задачей. Использование неравновесной плазмы газовых разрядов в контакте с раствором является одним из самых эффективных методов, позволяющих разрушить любые органические загрязнения [6, 7]. Целью данной работы являлось определение эффективности применения ДБР (степень разложения, энергетические затраты, кинетика процессов) для разложения ПЦ в его водных растворах. Работ такого рода относительно немного и их результаты будут рассмотрены далее при анализе данных, полученных нами.

твором составлял ~5.5. Обработку водных растворов ПР проводили на установке ДБР с реактором коаксиального типа, схема которого детально описана в [8]. Корпус реактора представлял собой трубку из пирексового стекла с внутренним диаметром 22 мм, служившую диэлектрическим барьером. Внешний электрод длиной 12 см располагался на поверхности стеклянной трубки. Внутренний электрод диаметром 8 мм из алюминиевого сплава был покрыт гидрофильной стеклотканью толщиной около 1 мм. Обрабатываемый раствор протекал по стеклоткани в пленочном режиме. Объемная скорость потока раствора, поступающего в реактор, варьировалась в пределах 0.02–0.4 мл/с. В противоток раствору подавался технический кислород (99.8%). Расход газа составлял 3 см³/с при нормальных условиях. Время пребывания (контакта) раствора в зоне разряда (τ_R) рассчитывали следующим образом:

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили водные растворы парацетамола (ПЦ, пара-ацетиламинофенол, HO–C₆H₄–NH–CO–CH₃) (чистота по данным хромато-масс анализа 99.5%, Shimadzu GCMS-QP 2010) с концентрацией в диапазоне 6.3–31.5 мг/л (0.042–0.21 ммоль/л). pH приготовленного рас-

$$\tau_R = \frac{\pi D h L}{Q}, \quad (1)$$

где D — диаметр покрытия из стекловолокна, h — толщина пленки раствора, $L = 12$ см — длина зоны разряда, Q — расход раствора. Толщина пленки жидкости рассчитывалась по уравнению гладкого ламинарного течения из соотношения [9]:

Таблица 1. Параметры, характеризующие процесс разложения ПЦ

Концентрация, мг/л	Мощность, Вт	Константа скорости, с ⁻¹	Скорость, мг л ⁻¹ с ⁻¹	Выход, 10 ⁻³ мол/100 эВ	Степень разложения при $\tau_R = k^{-1}$, %	Степень разложения при $\tau_R = 6.2$ с, %
6.3	11.6	1.4 ± 0.04	8.8 ± 1.2	21.6	63.5 ± 1.5	100 ± 0.2
15.7		0.65 ± 0.1	10.2 ± 1.4	19.4	66.6 ± 6.0	100 ± 0.2
31.5		0.3 ± 0.05	9.5 ± 1.3	15.1	79.9 ± 15	98.8 ± 0.2
31.5	7	0.27 ± 0.04	8.5 ± 1.2	24	88.8 ± 25	95 ± 0.2
31.5	32.3	0.89 ± 0.13	28 ± 4	22.8	66.8 ± 6	100
31.5	57.4	1.19 ± 0.17	37.5 ± 5	20.6	69.8 ± 6	100

$$h = \left(\frac{3\nu Q}{g\pi D} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где ν — кинематическая вязкость, g — ускорение свободного падения.

Разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора промышленной частоты (50 Гц). Напряжение контролировалось с помощью высоковольтного зонда, а ток разряда определялся по падению напряжения на резисторе (100 Ом), последовательно включенном в цепь заземления. Оба сигнала одновременно контролировались цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2072 (Тайвань). Среднеквадратичное напряжение варьировалось в диапазоне от 10 до 29 кВ. При этом среднеквадратичное значение разрядного тока составляло 0.7–2.0 мА. Мощность, вводимая в разряд, определялась путем интегрирования произведения волновых форм тока и напряжения за период.

Концентрация ПЦ определялась спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-56, Россия) по поглощению на длине волны 242 нм (максимум полосы поглощения [10]). Общее количество карбоксильных групп (карбоновых кислот) определяли по поглощению на длине волны 500 нм соединения, образующегося при реакции карбоксильной группы с м-ванадатом аммония [11]. Калибровка проводилась по раствору уксусной кислоты. Суммарную концентрацию альдегидов измеряли люминесцентным методом (спектрофлуориметр Флюорат-02, Россия). Флуоресцентное вещество образовалось как продукт взаимодействия альдегида и 1,3-циклоксандиона в присутствии ионов аммония [12]. Калибровка проводилась по раствору формальдегида. Концентрацию CO_2 и CO в газовой фазе определяли хроматографически (газовый хроматограф Хроматех-5000, Россия). Система хроматографа включала метанатор (каталитическая конверсия CO в CH_4) и пламенно-ионизационный детектор. Калибровка прово-

дилась с использованием газов CO_2 и CO хроматографической чистоты. Концентрацию нитрат-ионов определяли спектрофотометрически. Для этого использовали реакцию нитрат-ионов с салициловой кислотой, приводящую к образованию соли нитросалициловой кислоты желтого цвета (максимум поглощения $\lambda = 410$ нм) [13]. Концентрацию нитрит-ионов определяли также по поглощению ($\lambda = 520$ нм) красно-фиолетового соединения, образующегося при взаимодействии нитрит-ионов с реактивом Грисса [13]. Для определения содержания ионов аммония использовалась его реакция с реактивом Нesslera с образованием желто-коричневого соединения с максимумом поглощения на $\lambda = 400$ нм [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оказалось, что кинетика разложения ПЦ хорошо описывается уравнением псевдо-первого кинетического порядка (коэффициент детерминации $R^2 > 0.96$, рис. 1).

$$n = n_{\text{in}} \exp(-k\tau_R), \quad (1)$$

где k — эффективная константа скорости разложения; n , n_{in} — концентрации ПЦ на выходе и входе в реактор.

Уравнение (1) получено в [14] для реактора идеального вытеснения в предположении необратимого разложения.

На рис. 1 представлены типичные зависимости концентраций (n), степеней (α) разложения для одинаковой мощности, вложенной в разряд, и разных концентрациях на входе в реактор. А в табл. 1 приведены параметры, характеризующие процесс разложения ПЦ. Величина α рассчитывалась по соотношению

$$\alpha(\%) = \frac{n_{\text{in}} - n}{n_{\text{in}}} \times 100. \quad (2)$$

Энергетические выходы разложения (ϕ , количество распавшихся молекул на 100 эВ вложенной энер-

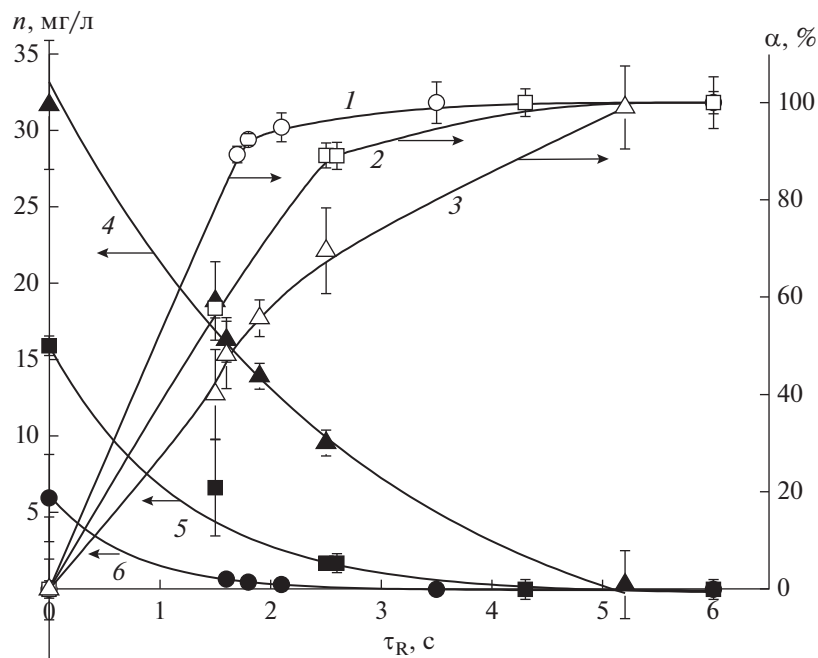


Рис. 1. Концентрации n и степени разложения α ПЦ как функции времени контакта. Мощность 11.6 Вт. Концентрации: 1, 6 – 6.3 мг/л, 2, 5 – 15.7 мг/л, 3, 6 – 31.5 мг/л. Точки – эксперимент. Линии 4, 5, 6 – расчет по формуле (1).

гии)) для времени пребывания в растворе $\tau_R = k^{-1}$, как это было предложено в исследовании [15], находились из

$$\phi = \frac{Q n_{in} \times 0.63 N_{AB} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 100}{P}, \quad (3)$$

где Q – расход раствора в л/с, n_i – молярная концентрация, моль/л, N_a – число Авогадро, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл – заряд электрона, P – вкладываемая мощность в разряд, Вт.

Рассчитывались также скорости деструкции (W_D), которые при времени контакта $\tau_R \rightarrow 0$, как это следует из (1), равны

$$W_D = k n_{in}. \quad (4)$$

Увеличение мощности, вкладываемой в разряд, при постоянной концентрации приводит к росту скоростей разложения ПЦ, эффективных констант скорости разложения и степеней разложения при мало изменяющихся энергетических выходах разложения (табл. 1). Отметим, что при максимальной мощности, используемой в работе, степень разложения достигает почти 100%. Такие зависимости связаны с тем, что рост мощности приводит к почти пропорциональному увеличению концентраций активных частиц, способных инициировать разложение ИБ (например, O_3 , OH , H_2O_2) [16]. Рост концентрации при постоянной мощности приводит к снижению эффективных констант скоростей. Это может быть связано с тем, что активные частицы реагируют не только с

ПЦ, но и продуктами его деструкции. Их концентрации, как будет показано, растут с ростом концентрации ПЦ.

Сравнить полученные результаты с данными других работ корректным образом затруднительно, ввиду использования разных типов разрядов и конструкций реакторов [15]. В работе [17] исследовали разложение ПЦ под действием ДБР в воздухе (частота 0–20 кГц, мощность 500 Вт, расход раствора, циркулирующего по замкнутой системе объемом 1500 мл, был 0.84 мл/с). Было обнаружено, что кинетика разложения также подчиняется уравнению 1-го порядка, а константы скорости падают от 7.4×10^{-3} до $4.7 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ростом концентрации от 10 до 100 мг/л. Полное разложение при концентрации 10 мг/л достигалось за 10 мин, а при концентрации 100 мг/л – за 1 ч. В работе [18] разложение ПЦ изучалось в ДБР в воздухе (расход циркулирующего раствора 1.4 мл/с, частота и мощность не указаны, хотя мощность измерялась). Концентрация раствора составляла 20 мг/л. Максимальная степень разложения достигала 0.9 при времени обработки 18 мин и напряжении 24 кВ. Энергетическая эффективность составляла $\sim 1 \times 10^{-3}$ молекул на 100 эВ. Это примерно на один порядок величины меньше, чем была достигнута нами. Близкая по порядку величины к нашим результатам энергетическая эффективность ($\sim 8 \times 10^{-2}$ молекул на 100 эВ) была найдена в работе [10] для ДБР в смеси газов $O_2 : Ar = 1 : 9$ (частота 500–900 Гц, замкнутая по раствору система объе-

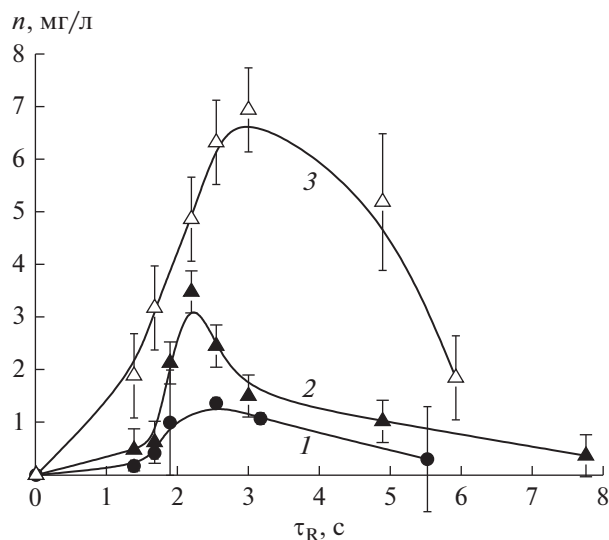


Рис. 2. Концентрации n нитрат ионов функции времени контакта. Мощность 11.6 Вт. Концентрации: 1 – 6.3 мг/л, 2 – 15.7 мг/л, 3 – 31.5 мг/л.

мом 40 мл, концентрация ПЦ 25 мг/л, мощность 0.06 Вт). ПЦ разлагался полностью за времена ~45 мин.

Наличие азота в молекуле ПЦ указывает на возможность образования азотсодержащих соединений в процессе разложения. Действительно, было обнаружено, что в растворе появляются нитрат (NO_3^-) и нитрит (NO_2^-) ионы, а также ионы аммония (NH_4^+). Зависимость концентрации ионов NO_3^- от времени обработки приведена на рис. 2. Кинетические зависимости для ионов NO_2^- подобны (проходящие через максимум), но концентрации примерно в 100 раз меньше. Зависимость концентрации ионов NH_4^+ от времени контакта демонстрирует практически линейный рост. И чем больше исходная концентрация ПЦ, тем концентрация NH_4^+ выше. При исходной концентрации ПЦ 31.5 мг/л, времени контакта 5.5 с и мощности 11.5 Вт содержание азота (в % от исходного) составляет: 0.15 ± 0.05 для NO_2^- , 62 ± 2 для NH_4^+ и 12 ± 2 для NO_3^- , что дает в сумме ~74%. Прохождение концентраций NO_3^- и NO_2^- через максимум говорит о том, что эти продукты являются промежуточными и претерпевают дальнейшие превращения. Несовпадение баланса по азоту может быть связано с тем, что продуктами превращений могут быть оксиды азота, концентрации которых не измерялись. Возможными реакциями могут быть реакции [19–22]: $\text{H} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}$, $\text{OH} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}_2$, $2\text{H}^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- \rightarrow$

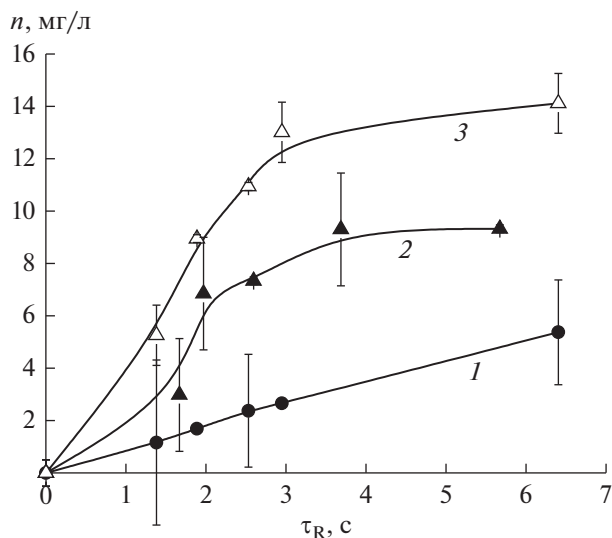
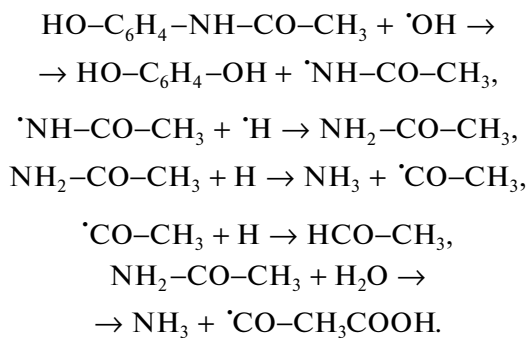


Рис. 3. Концентрации n карбоновых кислот как функции времени контакта. Мощность 11.6 Вт. Концентрации: 1 – 6.3 мг/л, 2 – 15.7 мг/л, 3 – 31.5 мг/л.

$\rightarrow \text{H}_2\text{O}^- + 2\text{NO}_2$, $\text{H} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}_2$. Константы скоростей этих реакций достаточно велики (10^7 – 10^9 моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$) и так, как показано в [23], они играют важную роль в реакциях образования-гибели NO_3^- и NO_2^- в разрядах с жидким катодом. Образование аммиака, как доминирующего азотсодержащего продукта, уксусной кислоты и альдегида может происходить в следующих процессах:



Действительно, образование 1,4-дигидроксibenзола ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$) наблюдали в работах [18, 24], а ацетамид ($\text{NH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$) был зафиксирован в работе [17]. В этих же работах также наблюдали образование карбоновых кислот. В нашем случае образуются не только кислоты, но и альдегиды (рис. 3, 4). В газовой фазе появляются также молекулы CO и CO_2 с максимальной концентрацией ~1.2 мг/л. Данные рис. 3, 4 позволяют грубо оценить баланс по углероду. Такой расчет для мощности 11.6 Вт, концентрации ПЦ 31.5 мг/л и времени контакта 5.5 с дает доли углерода в продуктах по отношению к исходному его содержанию:

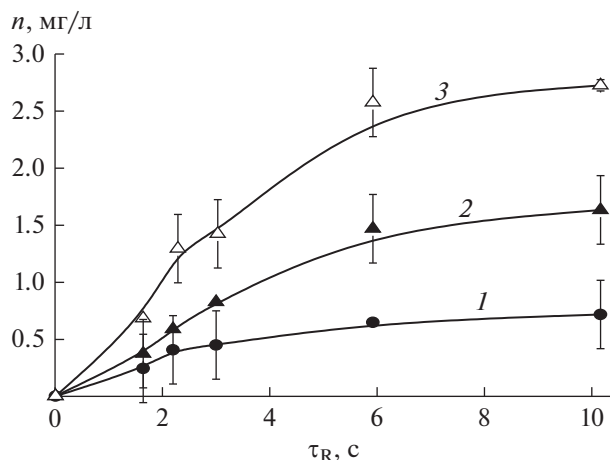


Рис. 4. Концентрации n альдегидов как функции времени контакта. Мощность 11.6 Вт. Концентрации: 1 — 6.3 мг/л, 2 — 15.7 мг/л, 3 — 31.5 мг/л.

кислоты ~ 0.3 , альдегиды ~ 0.06 , CO и CO₂ ~ 0.04 . Эта оценка является оценкой снизу, т.к. калибровки проводились по уксусной кислоте. При наличии в продуктах кислот с большей массой найденное значение 0.3 является заниженным. Так, в работе [10] наряду с уксусной кислотой были также обнаружены кротоновая, малоновая, малеиновая и муконовая кислоты (FIA качественный анализ). Эти кислоты, исходя из их строения, являются продуктами разрушения бензольного кольца. Действительно, в работах [25, 26] показано, что под действием разряда на растворы гидроксипроизводных бензола образуются карбоновые кислоты и альдегиды. По-видимому, в данном случае, указанные кислоты являются продуктами разложения 1,4-дигидроксibenзола.

Таким образом, ДБР в кислороде является эффективным инструментом очистки воды от ПЦ. Его применение позволяет достичь высокой степени разложения ПЦ за относительно короткие времена и с хорошей энергетической эффективностью.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ, проект No. FZZW-2023-0010 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение No 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antunes S.C., Freitas R., Figueira E., Gonçalves F., Nunes B. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. P. 6658.

2. López Zavala M.A., Estrada E.E. // Water. 2016. V. 8. P. 383.
3. Roberts P.H., Thomas K.V. // Sci. Total Environ. 2006. V. 356. P. 143.
4. Blair B.D., Crago J.P., Hedman C.J., Treguer R.J.F., Magruder C., Royer L.S., Klaper R.D. // Sci. Total Environ. 2013. V. 444. P. 515.
5. Yu Y., Wu L., Chang A.C. Sci. // Total Environ. 2013. V. 442. P. 310.
6. Ansari M., Moussavi G., Ehrampoosh M.H., Giannakis S. // J. Water Process Eng. 2023. V. 51. P. 103371.
7. Magureanu M., Bilea F., Bradu C., Hong D. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 417. P. 125481.
8. Grinevich V.I., Kvirkova E.Y., Plastinina N.A., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. № 4. P. 573.
9. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport phenomena. New York, Wiley. 1960. 895 p.
10. Baloul Y., Aubry O., Rabat H., Colas C., Maunit B., Hong D. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2017. V. 79. № 3. P. 30802.
11. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984, 448 с.
12. ГОСТ Р 55227-2012. Вода. Методы определения содержания формальдегида.
13. Wang Q.H., Li J.Y., Liu Y., Lin L., Ri G.L., Zhu J.P., He L., Zhong L.L. // Talanta. 2017. V. 165. P. 709.
14. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Ya., Kvirkova E.Y., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2018. V. 38. № 1. P. 123.
15. Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. № 1. P. 133.
16. Bobkova E.S., Khodor Ya.V., Kornilova O.N., Rybkin V.V. // High Temp. 2014. V. 52. № 4. P. 511.
17. Xiao-Y. P., Xiu-Ch. Q. // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. V. 180. P. 610.
18. Zhang G., Sun Y., Zhang C., Yu Z. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 323. P. 719.
19. Loegager T., Sehested K. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 39. P. 10047.
20. Goldstein S., Squadrito G.L., Pryor W.A., Czapski G. // Free Radic. Biol. Med. 1996. V. 21. № 7. P. 965.
21. Van Gils C.A.J., Hofmann S., Boekema B.K.H.L., Brandenburg R., Bruggeman P.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46 № 17. P. 175203.
22. Daito S., Tochikubo F., Watanabe T. // Jap. J. Appl. Phys. 2000. 39 № 8R. P. 4914.
23. Shutov D.A., Batova N.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. № 34. P. 345206.
24. Slamani S., Abdelmalek F., Ghezzer M.R., Addou A. // J. Photochem. Photobiol. A. 2018. V. 359. P. 1.
25. Bobkova E.S., Krasnov D.S., Sungurova A.V., Rybkin V.V., Choi H.-S. // Korean J. Chem. Eng. 2016. V. 33. № 5. P. 1620.
26. Бобкова Е.С., Краснов Д.С., Сунгурова А.В., Шишукна А.И., Шикова Т.Г. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 2. С. 142.