

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Лобанова Г.Л., Шиян Л.Н., Юрмазова Т.А., Войно Д.А.

*ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, Томск, пр.Ленина, 30), e-mail:lshiyany@rambler.ru*

В статье приведены результаты исследования механизма химических реакций, развивающихся в электроэрозионных реакторах с алюминиевой и железной загрузкой. Исследования выполнены с помощью окрашенных водных растворов органических веществ с хорошо изученными свойствами: метиленовый голубой, фурацилин и эозин. Выбранные органические вещества позволяют продемонстрировать протекание окислительно-восстановительных реакций, деструкцию органических соединений и их адсорбцию. На примере раствора метиленового голубого определены условия и локализация окислительно-восстановительных реакций. Установлена определяющая роль свойств металла электродов и загрузки в развитии и поддержании окислительно-восстановительных реакций в этих системах. Фурацилин, необратимо окисляющийся в реакциях, эффективнее изменяет свои свойства при контакте с железной загрузкой, чем с алюминиевой. Это связано не только с разрывом фуранового кольца за счет высоких локальных температур и накоплением ионов  $\text{OH}^-$ , но и образованием нерастворимых соединений с ионами тяжелых металлов и удалением из раствора в виде осадка. На примере раствора эозина продемонстрировано протекание адсорбционных процессов на образующихся гидроксидах металлов, соответствующих материалу электродов и загрузки.

Ключевые слова: импульсный электрический разряд, эрозия, алюминий, железо, водный раствор, метиленовый голубой, эозин, фурацилин.

## STUDY OF THE MECHANISM REACTIONS OCCURRING DURING ELECTROPULSE AN AQUEOUS SOLUTION OF ORGANIC COMPOUNDS

Lobanova G.L., Shiyany L.N., Yurmasova T.A., Voyno D.A.

*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, (634050, Lenin str., 30), e-mail:lshiyany@rambler.ru*

The results of studies on the mechanism of chemical reactions in developing EDM reactors with aluminum and iron loading. Studies performed with a colored aqueous solutions of organic substances with well-studied properties: methylene blue, furatsilin and eosin. Selected organic matter allow to show the flow of redox reactions, degradation of organic compounds and their adsorption. Methylene blue solution on the conditions for the development and location of redox reactions in the systems "electrode-metal loading-aqueous-electric discharge." The role of the metal electrodes and loading in the development and maintenance of redox reactions in these systems. Furatsilin irreversibly oxidized in reactions effectively changes its properties when in contact with iron loading than with aluminum. This is due to rupture of the furan ring due to high local temperatures and the accumulation of  $\text{OH}^-$  ions. It is also associated with the formation of insoluble compounds with variable valency of metals, and removing from the solution as precipitate. On the example of the solution of eosin demonstrated flow adsorption processes for forming metal hydroxide corresponding electrode material and loading.

Keywords: pulsed electric discharge, erosion, aluminum, iron, an aqueous solution of methylene blue, eosin, furatsilin.

### Введение

В последнее время возобновились работы, посвященные использованию продуктов электрической эрозии металлов, образующихся при электроимпульсном воздействии на металлические загрузки в различных дисперсионных средах [3,4,6]. Например, при электроэрозии железа в среде гексана получают железоуглеродные магнитные материалы, исследуемые в медицине в качестве транспортного средства лекарственных препаратов [2,7]. В работе [10] получен волокнистый оксигидроксид алюминия, предлагаемый в

качестве сорбента с высокой удельной поверхностью и сорбционной емкостью. Механизм электроэрозии в водных растворах неорганических веществ был исследован и в работах [3,4], где подтверждена возможность использования этого метода для очистки водных сред от неорганических примесей. Авторы работ [3,6] отметили, что накапливающиеся за счет эрозии металлической загрузки тонкодисперсные металлические порошки имеют высокую реакционную способность. Они легко вступают во взаимодействие с водой с образованием гидроксидов, соответствующих металлу загрузки, и обеспечивают очистку воды от примесей за счет коагуляции, адсорбции или соосаждения тонкодисперсных или растворённых примесей. Таким образом, при электроимпульсном воздействии на металлическую загрузку в водной среде одновременно и последовательно развиваются различные физико-химические явления, механизм которых в настоящее время до конца не изучен и требует дополнительных исследований.

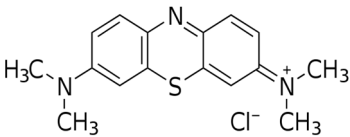
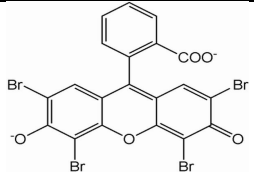
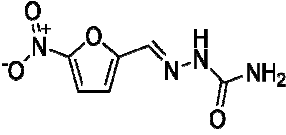
Целью настоящей работы является исследование механизма физико-химических процессов, развивающихся в электроэрозионных реакторах при действии импульсного электрического разряда на металлические загрузки с помощью водных растворов органических веществ.

#### **Материалы и методы исследования**

Экспериментальная установка состояла из реактора объемом 1,5 л со встроенными электродами, между которыми засыпали алюминиевые или железные гранулы, и генератора импульсного напряжения. Амплитуда напряжения составляла 500В, частота следования импульсов – 640 имп/с. Длительность импульса составляла 15 мкс, а энергия импульса – 0,5 Дж/имп. [4].

Для установления механизма физико-химических процессов, развивающихся в электроэрозионных реакторах, использовали окрашенные водные растворы органических веществ, химические формулы и свойства которых, согласно [1,9], приведены в табл. 1.

Таблица 1. Химические формулы и свойства органических веществ [1]

	Название	Формула	Свойства
1	Метиленовый голубой	 $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot HCl$	Обратимый окислительно-восстановительный и катионно-адсорбционный индикатор. При диссоциации образует катионную форму в виде $[C_{16}H_{18}ClN_3S]H^+$
2	Эозин	 $Na_2[C_{20}H_6O_5Br_4]$	Необратимый окислительно-восстановительный и анионно-адсорбционный индикатор. При диссоциации образует анионную форму в виде $[C_{20}H_6O_5Br_4]^{2-}$
3	Фурацилин	 $C_6H_6N_4O_4$	Участвует в окислительно-восстановительных процессах и окисляется с разложением

Концентрация органических веществ в растворе составляла от 20 до 80 мг/л, что определялось оптимальными значениями измеряемой оптической плотности растворов.

Обработка алюминиевых или железных гранул импульсными электрическими разрядами (ИЭР) в исследуемых растворах приводит к образованию серой для алюминия или чёрной для железа однородной суспензии. Концентрация твердой фазы в суспензиях зависит от длительности обработки металлической загрузки. Для разделения твердой фазы и исследуемого раствора использовали центрифугу «Allegra 64R» фирмы «Beckman-Coulter» США. Время центрифугирования составляло 10 мин при 20000 оборотов в минуту. Окраску растворов определяли измерением оптической плотности в максимуме полос поглощения в видимой области спектра спектрофотометре ApelPD-303UV, фирмы «ApelCo.,LTD», Япония. Для метиленового голубого при длине волны 590 нм, фурацилина – при 440 нм и эозина – при 490нм. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли через 15 минут после воздействия ИЭР, включая время центрифугирования.

### Результаты исследования и их обсуждение

При подаче напряжения на электроды происходят электрические пробои, наблюдаемые в виде множественного искрения в объёме загрузки. В локальных зонах формирования разрядов металл нагревается выше температуры плавления, выплёскивается в рабочую жидкость, охлаждается и застывает в виде шара или капли размером от десятка микрометров и менее [4]. В рабочем объеме одновременно происходит взаимодействие

водных растворов органических веществ с горячими продуктами эрозии металла, окисление продуктов эрозии и активация раствора с образованием окислителей в виде  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O_2$  и др. Механизм данных процессов, окисление металла и разложение воды, можно представить следующими реакциями, в которых  $Me_n$  – частицы диспергированного металла.



Как следует из уравнений 2–4, реакции начинаются на границе раздела фаз «металл раствор». Под действием гидравлических ударов, инициируемых электрическими разрядами, частицы металла распределяются в объеме с образованием суспензии, в которой интенсифицируются окислительно-восстановительные реакции. Этому способствуют и активные частицы, образующиеся под действием электрических разрядов на воду.

Воздействие ИЭР на раствор метиленового голубого приводит к его обесцвечиванию, вследствие образования восстановленной формы, которая согласно [9] является бесцветной.

После отключения источника напряжения частицы металла и твердые окисленные формы под действием силы тяжести оседают на дно реактора. При работе с алюминиевой загрузкой ионы алюминия, образующиеся по реакции (2), взаимодействуют с гидроксид-ионами ( $OH^-$ ) и удаляются из объема раствора в виде нерастворимого  $Al(OH)_3$ . Это приводит к прекращению окислительно-восстановительных реакций в объеме водной фазы суспензии и возвращению метиленового голубого в окисленную форму голубого цвета, табл. 2.

Таблица 2. Изменение оптической плотности раствора метиленового голубого после прекращения действия ИЭР

Время обработки раствора ИЭР, с	Значения оптической плотности ( $D_{отн.}$ ) от времени выдержки после отключения ИЭР		
	15 мин	30 мин	60 мин
0	0,80	0,80	0,80
15	0,75	0,75	0,75
30	0,72	0,72	0,72
60	0,72	0,72	0,72

Как видно из таблицы 2, незначительное изменение оптической плотности растворов метиленового голубого обусловлено постоянным соотношением окисленной и

восстановленной форм и не зависит ни от времени обработки ИЭР, ни от времени после обработки раствора.

Процесс обесцвечивания раствора метиленового голубого протекает и на железной загрузке. После окончания обработки раствора электрическими разрядами восстановление первоначальной окраски метиленового голубого занимает более продолжительный период времени, чем на алюминиевой загрузке, на которой время восстановления окраски составляет не более 15 мин, табл. 2.

На рис.1 приведена кинетика восстановления интенсивности окраски растворов метиленового голубого после прекращения воздействия ИЭР.

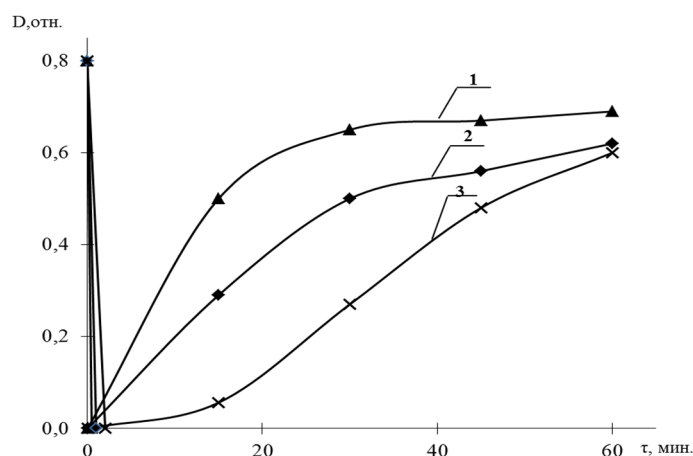


Рис.1. Восстановление интенсивности окраски раствора метиленового голубого после прекращения воздействия ИЭР на железную загрузку при различном времени обработки раствора разрядом (кривая 1 – 15 с., кривая 2 – 30 с., кривая 3 – 60 с.)

Несмотря на то, что при центрифугировании металлические частицы железа переведены в осадок, окислительные процессы в растворе продолжают. Из рис. 1 видно, что восстановление окраски метиленового голубого зависит от времени обработки разрядами. Это объясняется переменной валентностью железа и его окислением в две стадии. На первой стадии окислительно-восстановительных процессов железо окисляется до 2-х валентного состояния и накапливается в растворе пропорционально времени обработки разрядами. После отключения источника напряжения происходит дальнейшее окисление 2-х валентного железа в объеме раствора до 3-х валентного состояния, при этом замедляя переход метиленового голубого в окисленную форму синего цвета.

Таким образом, с помощью метиленового голубого было показано участие продуктов эрозии загрузки в протекании окислительно-восстановительных реакций на границе раздела фаз.

Изменение интенсивности окраски раствора фурацилина при действии импульсных электрических разрядов связано с его разложением в окислительно-восстановительных

процессах. На рис. 2 приведена зависимость изменения интенсивности окраски раствора фурацилина от времени воздействия ИЭР.

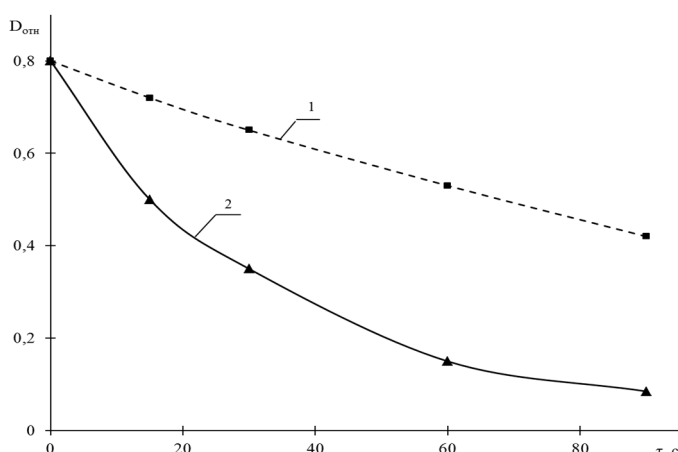
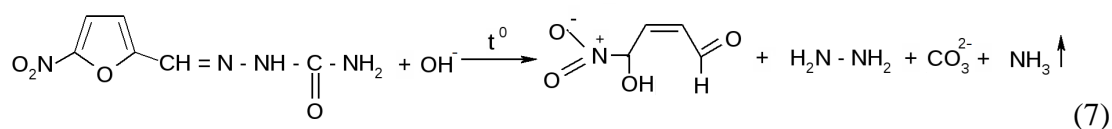


Рис. 2. Изменение интенсивности окраски фурацилина от времени воздействия ИЭР.

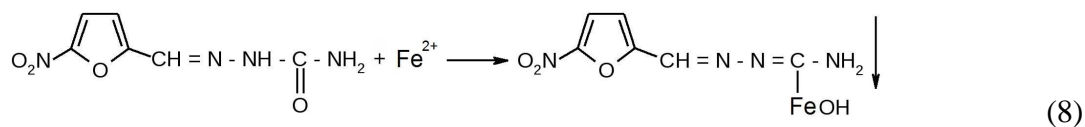
Кривая 1 – на алюминиевой загрузке, кривая 2 – на железной загрузке

Вид кинетических зависимостей указывает, что окисление фурацилина на алюминиевой и железной загрузке протекает по разным механизмам.

Окисление фурацилина на алюминиевой загрузке происходит пропорционально времени обработки. Наличие гидроксид-ионов, образующихся по реакции (5), и высоких локальных температур, инициируемых электрическими разрядами, позволяют предположить протекание реакции, сопровождающейся разрывом фуранового цикла по реакции (7).



Более интенсивное снижение окраски раствора фурацилина на железной загрузке можно объяснить не только протеканием реакции (7), но и его взаимодействием с ионами железа по реакции (8) с образованием нерастворимых соединений [1].



Установленные факты подтверждают важную роль материала загрузки в окислительно-восстановительных реакциях при обработке веществ, склонных к окислению в электроэрозионных реакторах.

Адсорбционные процессы, протекающие на поверхности твердой фазы, образующейся при электрической эрозии металлов, были исследованы на растворе адсорбционного индикатора эозина. Результаты исследований приведены на рис. 3.

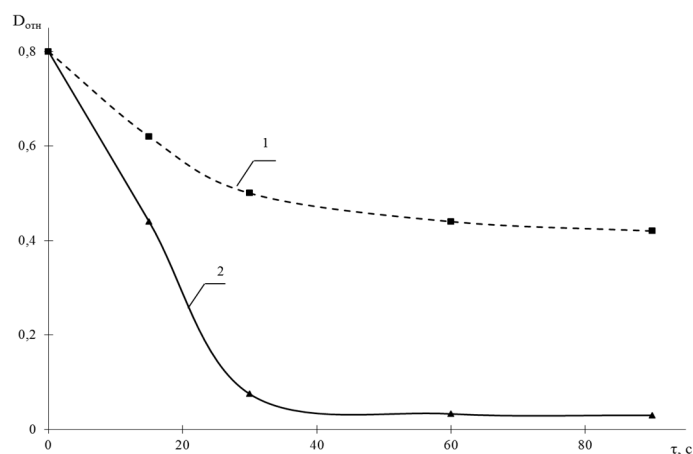


Рис. 3. Изменение интенсивности окраски эозина от времени воздействия ИЭР.

Кривая 1 – на алюминиевой загрузке, кривая 2 – нажелезной загрузке

Сравнение эффективности изменения окраски эозина в начальный момент времени воздействия импульсов нельзя объяснить только адсорбционными процессами в виду незначительного количества образующейся твердой фазы. Можно предположить влияние окислительно-восстановительных процессов на свойства эозина, однако данное предположение требует дополнительных исследований.

Тем не менее, как видно из рисунка 3, сорбционные свойства продуктов эрозии железной загрузки значительно эффективнее алюминиевой. Это связано с положительным зарядом поверхности гидроксида железа, имеющего наиболее ярко выраженные основные свойства [8]. Гидроксид алюминия, являясь амфотерным, может содержать на поверхности оба типа ионов –  $H^+$  и  $OH^-$ , снижая эффективность сорбционных процессов.

Таким образом, выполненные эксперименты показывают, что основным процессом в электроэрозионных реакторах являются окислительно-восстановительные реакции, развивающиеся при действии импульсного электрического разряда, и зависят от материала загрузки. На примере метиленового голубого было показано, что органические вещества участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, но при этом не разрушаются при действии ИЭР и не удаляются из растворов. На примере фурацилина было продемонстрировано одновременное протекание двух процессов – деструкции органических веществ за счет высоких локальных температур и образования нерастворимых соединений с ионами тяжелых металлов. На примере раствора эозина показано протекание адсорбционных процессов, эффективность которых определяется зарядом поверхности гидроксидов, соответствующих металлу загрузки.

На основании полученных результатов показана возможность экспериментального моделирования процессов очистки воды от органических примесей при использовании электроимпульсных технологий.

### Список литературы

1. Беликов В.Г. Учебное пособие по фармацевтической химии. – М.: Медицина, 1979. – С.251.
2. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Митькина В.А., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. Исследование механизма адсорбции противоопухолевых лекарств на железокарбидных наночастицах // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С.29-33.
3. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Балухтин П.В. Изучение состава и кинетики образования продуктов эрозии металлической загрузки электроразрядного реактора // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 9. – С. 1463-1468.
4. Даниленко Н.Б., Галанов А.И., Корнев Я.И., Балухтин П.В., Юрмазова Т.А. Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды // Нанотехника. – 2006. – № 4. – С.81-91.
5. Даниленко Н. Б., Савельев Г. Г., Юрмазова Т. А., Яворовский Н.А. Химические реакции, протекающие при электроимпульсном диспергировании железа в водных растворах // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 5. – С. 767-772.
6. Левченко Ю.В., Левченко В.Ф. Электроимпульсный способ очистки воды // Патент России № 2220110 2003. Бюл. № 13.
7. Митькина В.А., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. Адсорбция органических ионов на железоуглеродном сорбенте // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №2URL: [www.science-education.ru/102-5890](http://www.science-education.ru/102-5890).
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
9. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1998. – Т.3. – 1220 с.
10. Яворовский Н.А., Савельев Г.Г., Галанов А.И., Шиян Л.Н., Юрмазова Т.А. Получение нановолокон оксигидроксидов алюминия из порошков металлического алюминия // Журнал Перспективные материалы. – 2008. – № 7. – С.74-80.

### Рецензенты:

Сечин А. И., д.т.н., профессор, Федеральное агентство по образованию, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Хан В.А., д.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории оптической локации, Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск.