

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

doi: 10.51639/2713-0576_2023_3_2_69

УДК 628.316.6.094.3

ГРНТИ 61.01.94

ВАК 05.26.06

Кинетика разложения водных растворов парацетамола с использованием тлеющего разряда постоянного тока в среде воздуха

* Игнатъев А. А., Иванова П. А., Иванов А. Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Россия, г. Иваново, просп. Шереметевский, 7*

email: * ignadr@yandex.ru, poliv3@mail.ru, ivan100475@mail.ru

Проведены экспериментальные исследования по разрушению парацетамола из его водных растворов в тлеющем разряде постоянного тока в среде воздуха. В системе с металлическим анодом и жидким катодом происходит более активное образование окисляющих частиц и свободных радикалов, что сопровождается высокими скоростями реакции деструкции парацетамола. Представлены результаты, касающиеся степени конверсии целевого соединения и энергетической эффективности процесса его окисления, как в жидком катоде, так и в жидком аноде при токе разряда 5 мА. Независимо от начальной концентрации парацетамола степень его разрушения достигает 95 ± 5 % в ячейке жидкий катод (ЖК).

Ключевые слова: парацетамол, низкотемпературная неравновесная плазма, тлеющий разряд.

Теория и методы исследования

В последние годы все больший научно-исследовательский интерес вызывают газовые разряды, реализуемые в воздухе, в которых в качестве одного или сразу двух электродов выступает жидкость [1]. Диапазон использования данных устройств весьма велик, однако приоритетным направлением развития подобных технологий является применение низкотемпературной неравновесной плазмы для удаления различного рода органических веществ, в том числе лекарственного происхождения, из их водных растворов [2]. Парацетамол же представляет собой загрязняющее вещество искусственного происхождения с высокой устойчивостью к обычным методам обработки. Тем не менее, некоторые виды систем очистки для его удаления из водных растворов активно исследуются, среди них: химические и электрохимические процессы (в т. ч. озонирование), сонолиз, использование реактива Фентона и электрокатализа [3]. Однако ни один из методов не является общедоступным и универсальным с высокой степенью минерализации целевых органических соединений, в том числе фармацевтических. А использование усовершенствованных процессов окисления в системах защиты окружающей среды, является многообещающей технологией.

Исходя из этого, основной целью данной работы являлось изучение процессов разложения парацетамола в жидкой фазе в тлеющем разряде постоянного тока (ТРПТ) в среде воздуха при токе разряда 50 мА. Рабочие концентрации парацетамола составили от 6,29 до 37,05 мг/л ($\approx 0,04 \dots 0,208$ ммоль/л). Для лучшего растворения колба, с растворённой в дистиллированной воде навеской, подогревалась на плитке (70°C) в течение 10 мин.

Показатель рН, приготовленного раствора, находился в пределах 4,93...5,2, исходная проводимость раствора находилась за пределом чувствительности измерителя и стремилась к нулю. Эксперимент проводился на установке, схема которой представлена на рисунке 1. Разряд постоянного тока атмосферного давления в воздухе возбуждался приложением постоянного напряжения между металлическим титановым электродом и поверхностью обрабатываемой жидкости. Для разделения процессов, проходящих в растворе под действием тлеющего разряда в анодной и катодной областях, использовался Н-образный реакционный сосуд. В качестве жидкого электрода выступал водный раствор парацетамола. Ячейки были разделены плотной, прозрачной целлофановой перегородкой толщиной 5 мкм. Рабочий объём раствора парацетамола составлял 200 мл. Расстояние от электрода до поверхности раствора – 5 мм. Зажигание разряда осуществлялось непосредственно пробоем разрядного промежутка. Ток в цепи определялся стрелочным миллиамперметром, что позволяет выставлять ток разряда непосредственно при обработке растворов. Обработку проводили в среде воздуха при атмосферном давлении с разной длительностью горения разряда от 30 до 600 с соответственно. Сила тока разряда составляла 50 мА.

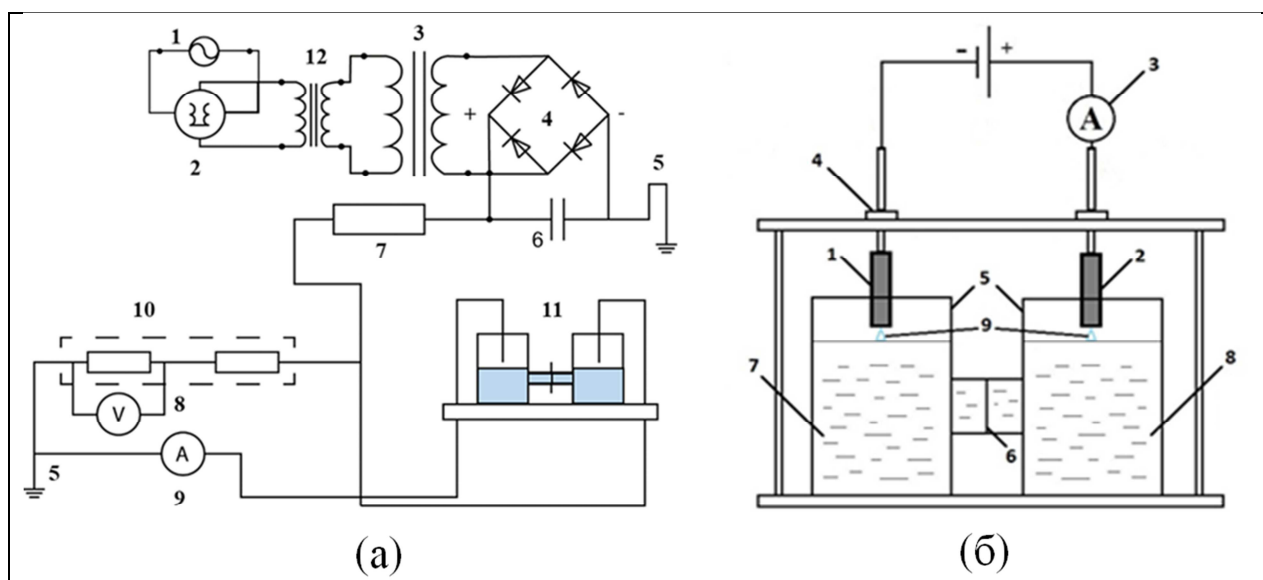


Рис. 1. Электрическая схема установки тлеющего разряда (а): 1 – Источник переменного тока; 2 – ЛАТР; 3 – повышающий трансформатор 100В/10КВ; 4 – диодный мост; 5 – заземление; 6 – ёмкостный фильтр; 7 – балласт; 8 – вольтметр; 9 – амперметр; 10 – делитель напряжения; 11 – рабочий объём; 12 – понижающий трансформатор 220/100 В. Схема тлеющего разряда постоянного тока (б): 1 – катод; 2 – анод; 3 – амперметр; 4 – механизм опускания электродов; 5 – Н-образная ячейка; 6 – целлофановая перегородка; 7 – ячейка с жидким анодом (ЖА); 8 – ячейка с жидким катодом (ЖК); 9 – разряд.

Измерения оптической плотности растворов осуществлялись на спектрофотометре СФ-56. Концентрацию парацетамола определяли стандартным спектрофотометрическим методом (с учётом вычета базовой линии ВЛ). Рабочая длина волны составила 242 нм [4]. Изменения рН среды и электропроводности раствора отслеживались при помощи рН-метра РНТ-028. Для каждого исследуемого компонента раствора определение концентрации проводили в независимых экспериментах не менее пяти раз для каждого времени обработки раствора. Полученные значения усреднялись и рассчитывалась абсолютная случайная погрешность определения концентрации с доверительной вероятностью 0,95.

Полученные результаты и их обсуждение

При обработке водных растворов парацетамола в тлеющем разряде постоянного тока, было установлено, что с увеличением времени контакта раствора с зоной разряда наблюдаются гипо- и батохромный эффекты (рис. 2). Эффективность разложения $95 \pm 5 \%$ (по кинетической реакции первого порядка) достигается для всех исследованных концентраций при силе тока разряда 50 мА и времени обработки в среднем 600 секунд только для системы с жидким катодом (рис. 3). Из представленных спектров видно, что на длине волны 210 ± 10 нм происходит значительное завышение полос поглощения, что связано с образованием пероксида водорода образующегося, также при воздействии тлеющего разряда на водные растворы.

Непосредственный контакт тлеющего разряда с раствором характеризуется наличием яркого свечения и зоны, охваченной разрядом на поверхности жидкого катода. Это явление по аналогии с привязкой существования вакуумно-дугового разряда, с интегрально-холодным катодом, называемое катодным пятном, обеспечивает интенсивное испарение раствора из ячейки [1].

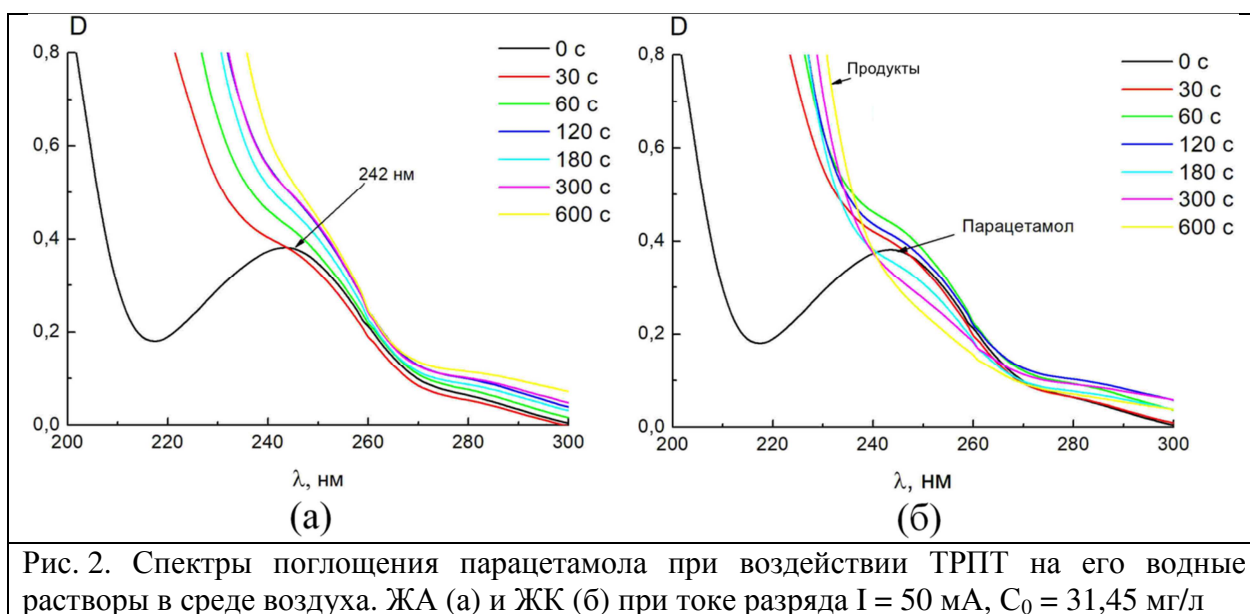
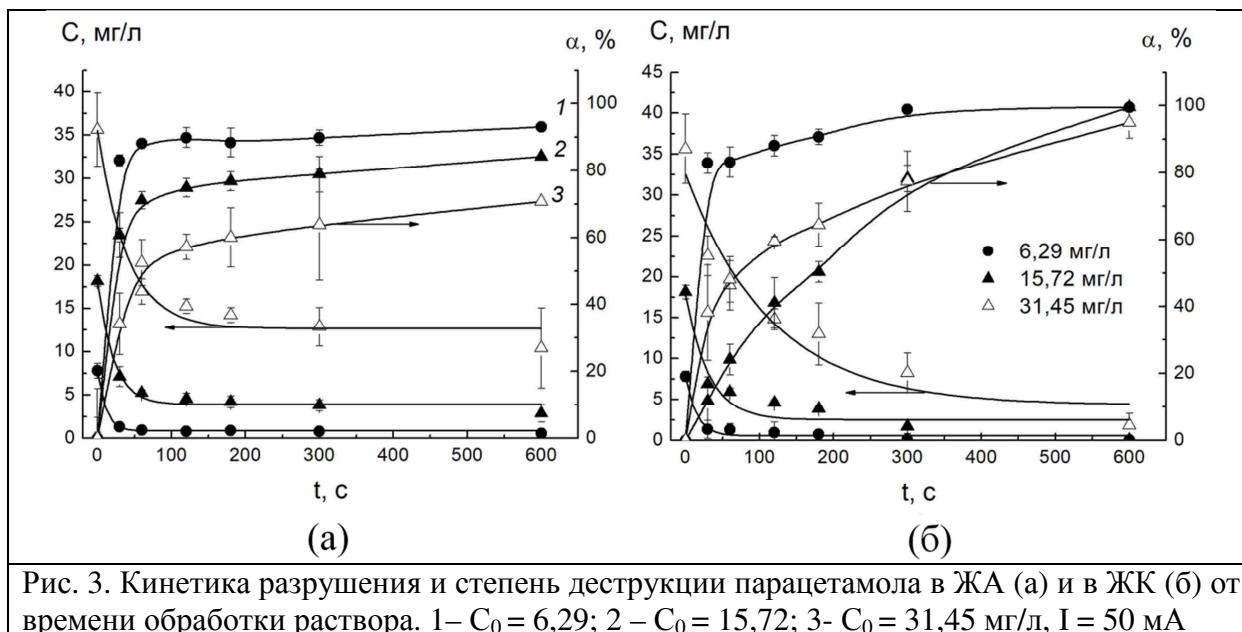
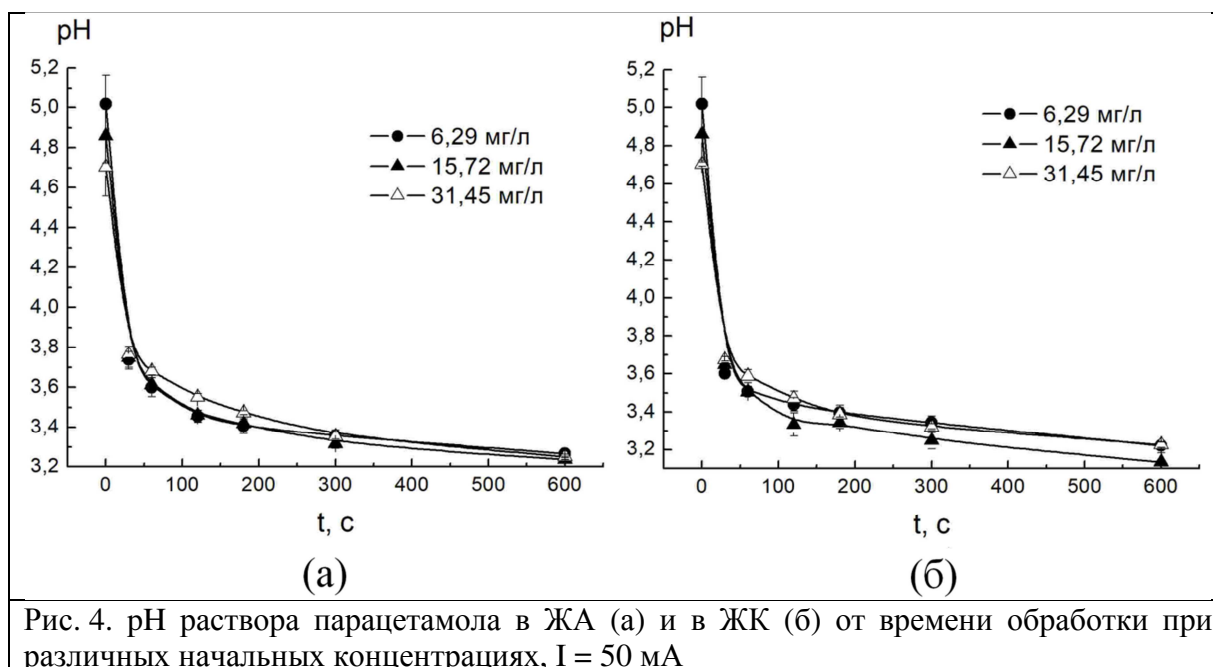


Рис. 2. Спектры поглощения парацетамола при воздействии ТРПТ на его водные растворы в среде воздуха. ЖА (а) и ЖК (б) при токе разряда $I = 50$ мА, $C_0 = 31,45$ мг/л

В рамках эксперимента при токе разряда 50 мА в системе ЖА по истечении 600 секунд испарилось порядка 6 мл. В ЖК объём жидкости снизился на 12 мл. Испарение в системе жидкого катода приводит к концентрированию исходного соединения в растворе, что снижает общую степень его деструкции (при 600 с) на 10...15 %. Эти изменения были учтены в конечном расчёте концентрации парацетамола в воде.



По мере увеличения времени обработки раствора величина рН значительно уменьшается для всех разрядных систем и начального содержания препарата в воде (рис. 4). Кислотность раствора изменяется в результате образования азотной кислоты под действием разряда, однако оценить влияние образования слабых органических кислот на таком уровне снижения величины рН пока не представляется возможным. В системе с металлическим анодом и жидким катодом происходит более активное образование окисляющих частиц и свободных радикалов, таких как: O_3 , H_2O_2 и OH^\bullet . Эта особенность способствует более активному разложению парацетамола в его водном растворе.



Полученные зависимости хорошо аппроксимируются падающей экспонентой первого порядка со свободным членом. Первый кинетический порядок брутто процессов деструкции парацетамола, в его водном растворе под действием тлеющего разряда, достигается лишь для

минимальной концентрации. В остальных случаях имеет место псевдо-первый кинетический порядок реакции разложения, как для ЖК, так и для ЖА.

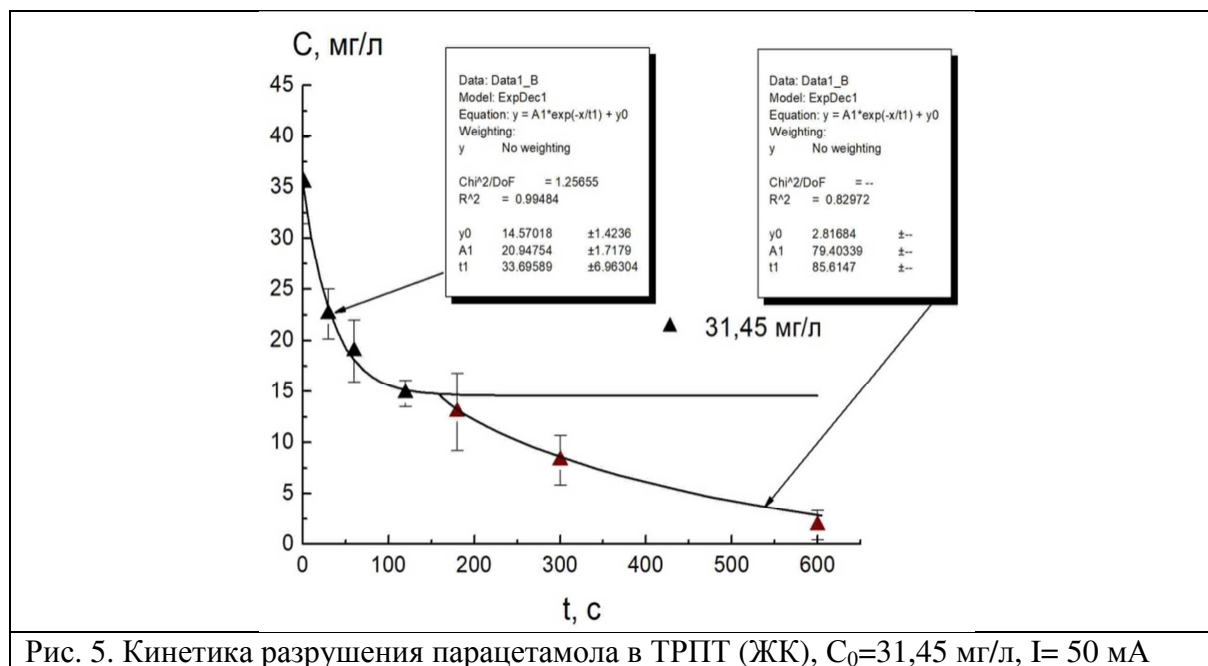


Рис. 5. Кинетика разрушения парацетамола в ТРПТ (ЖК), $C_0=31,45$ мг/л, $I= 50$ мА

Поскольку кинетика разрушения парацетамола при концентрациях выше 6 мг/л с трудом описывается одной падающей экспонентой первого порядка. Это связано с тем, что характерное время разложения парацетамола, в некоторых случаях значительно выше. Также можно отметить, что уменьшение концентрации парацетамола с увеличением времени обработки, может быть описано двумя экспонентами первого порядка с коэффициентом корреляции аппроксимации экспериментальных данных 0,99. Однако явление такой смены механизма разрушения объяснить сложно, и вероятно связан с неэффективным конвекционным перемешиванием горячей верхней зоны под разрядом и глубинными слоями раствора с низкой температурой (рис. 5).

Результаты оценки энергетической эффективности разложения парацетамола на единицу вкладываемой мощности в разряд показали, что данные величины практически не зависят от начальной концентрации препарата в воде, и находятся в диапазоне от 0,018 до 0,044 молекул/100 эВ (табл. 1). Измерение электропроводности (рис. 6), показало, что с увеличением времени обработки раствора в ТРПТ данный показатель значительно возрастает для всего диапазона концентраций и типа ячеек. Соответственно повышается способность водных растворов парацетамола пропускать электрический ток, что напрямую связано с уменьшением pH.

Эффективная константа скорости деструкции парацетамола, являясь обратной величиной характерному времени, значительно уменьшается с увеличением начальной концентрации, как для жидкого анода, так и для ЖК.

Таким образом, исследование влияния плазмы тлеющего разряда на деструкцию стойких загрязнений, находящихся в воде, в частности парацетамола, требуют дальнейшего изучения, и нахождения оптимальных условий проведения процесса полной его минерализации до более простых соединений. Дальнейшими этапами исследования является оценка баланса содержания общего углерода в продуктах плазмолиза и исходном веществе, при воздействии ТРПТ на раствор парацетамола и моделирование системы с определением скоростей образования и расходования промежуточных продуктов его деструкции.

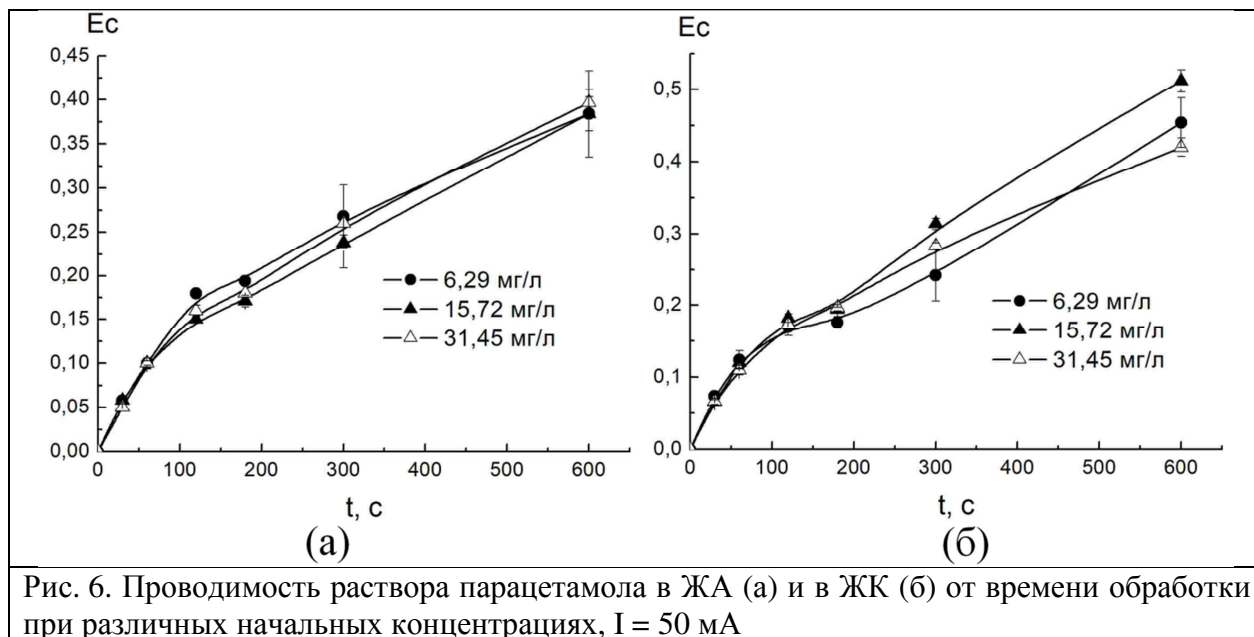


Таблица 1

Расчетные характеристики разрушения парацетамола ($I = 50$ мА)

Ячейка	C_0 , мг/л	τ , с	$\Delta\tau$, с	k , мс^{-1}	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$, мол./100 эВ	α при τ , %	α при 600 с, %
ЖА	6,29	11,86	$\pm 1,34$	84,32	37,1	55,29	93,08 $\pm 2,28$
ЖК		14,68	$\pm 4,36$	68,12	32,68	60,29	99,48 $\pm 0,05$
ЖА	15,72	21,27	$\pm 3,13$	47,01	44,82	51,52	84,22 $\pm 5,31$
ЖК		30,77	$\pm 10,47$	32,5	37,28	61,98	99,48 $\pm 0,01$
ЖА	31,45	40,1	$\pm 7,08$	24,94	37,48	41,37	70,81 $\pm 16,52$
ЖК		115,43	$\pm 39,17$	8,66	18,57	59,02	94,92 $\pm 4,63$

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

Список литературы

1. Рамазанов А. Н. и др. Тлеющий разряд на воздухе с жидким неметаллическим катодом // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2016. – №. 1. – С. 3.
2. С.-С. Su, L. M. Bellotindos, A.-Т. Chang, М.-С. Lu. Degradation of acetaminophen in an aerated Fenton reactor, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 44 (2013) 310–316
3. Slamani S. et al. Initiation of Fenton process by plasma gliding arc discharge for the degradation of paracetamol in water // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2018. – Т. 359. – С. 1–10.
4. Baloul Y. et al. Paracetamol degradation in aqueous solution by non-thermal plasma // The European Physical Journal Applied Physics. – 2017. – Т. 79. – №. 3. – С. 30802.

Kinetics of decomposition of aqueous solutions of paracetamol using a direct current glow discharge in air

Ignatev A. A., Ivanova P. A., Ivanov A. N.

*Ivanovo State University of Chemical Technology
153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevsky avenue, 7*

Experimental studies have been carried out on the destruction of paracetamol from its aqueous solutions in a direct current glow discharge in air. In a system with a metal anode and a liquid cathode, more active formation of oxidizing particles and free radicals occurs, which is accompanied by high rates of the degradation reaction of paracetamol. The results concerning the degree of conversion of the target compound and the energy efficiency of the process of its oxidation, both in the liquid cathode and in the liquid anode at a discharge current of 50 mA, are presented. Regardless of the initial concentration of paracetamol, the degree of its destruction reaches $95 \pm 5 \%$ in the liquid cathode.

Keywords: paracetamol, low-temperature nonequilibrium plasma, glow discharge.