

УДК 631.417: 548.3: 535.37

*О.Н. ЧАЙКОВСКАЯ, И.В. СОКОЛОВА***ФОТОРЕАКТОРЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ, СВЯЗАННЫХ С ЗАГРЯЗНЕНИЕМ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ<sup>1</sup>**

Обсуждены конструкции и физические аспекты фотореакторов, их возможности в изучении кинетики и механизмов процессов, происходящих под действием света, а также использование фотореакторов при решении различных прикладных задач.

**Ключевые слова:** источники излучения, спектральные свойства, типы фотореакторов, фотопроцессы.

**Введение**

Вовлечение в производственную сферу огромного количества природных ресурсов, синтез новых материалов и веществ, неудержимый рост количества и объемов выпускаемой продукции привели к появлению глобальной проблемы, связанной с утилизацией и захоронением отходов производства и потребления. Загрязнению подвергаются атмосфера, гидросфера и литосфера Земли. Атмосфера – гигантский открытый безстеночный реактор, где при разных локальных температурах и общем давлении, различных концентрациях веществ и интенсивностях облучения с разными длинами волн протекают сотни фотохимических и темновых, газо- и жидкофазных, гомо- и гетерогенных реакций с участием всех типов частиц. Гидроксильные радикалы преобладают в химии тропосферы так же, как атомы кислорода и озона – в химии стратосферы. Кроме того, фотохимические процессы происходят и в поверхностных водах, и в литосфере в верхних слоях почв [1, 2]. Антропогенное давление на природу уже приводит к необратимым последствиям. В результате человеческой деятельности в окружающую среду попадает много типов загрязнителей. Химия загрязненных атмосфер городов по необходимости включает фотохимические процессы. Характерными загрязнителями, присутствующими в фотохимическом (или лос-анджелесском) смоге, являются озон и диоксид азота в сочетании со множеством органических соединений. Концентрации  $O_3$  и  $NO_2$  бывают столь велики, что озон легко чувствуется по запаху, а большое скопление аэрозольных частиц вызывает появление бурой дымки в воздухе. Загрязнение приводит к таким последствиям, как деструкция материалов, например резины, подавление растительности, уменьшение видимости и возрастание количеств респираторных заболеваний. Наиболее очевидным, сразу проявляющимся следствием фотохимического смога является раздражение глаз, вызываемое такими соединениями, как формальдегид, акролеин и пероксиацетилнитрат.

Поверхность твердых и внутренний объем жидко-капельных аэрозолей также может служить ареной различного рода темновых и фотостимулированных химических реакций, скорости которых во многом определяются каталитическими свойствами поверхности и образующих частицы компонентов. В составе аэрозолей обнаружены многие токсичные примеси: соединения тяжелых металлов, канцерогенные полиядерные ароматические углеводороды, полихлорированные соединения различных классов – пестициды, бифенилы, дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны. Наибольшие количества многих из этих токсикантов содержатся в самых мелких фракциях аэрозолей, способных проникать глубоко в дыхательный тракт и далее в кровеносную систему.

Широкое использование пестицидов и гербицидов в сельском хозяйстве в течение прошлых нескольких десятилетий привело к значительному увеличению числа устойчивых органических соединений в природной воде и почве [3–5].

Появилась необходимость в пересмотре старых и разработке новых технологий, направленных на сбережение ресурсов и охрану окружающей среды. Экспериментальное изучение вышепе-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (задание № 2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части госзадания Минобрнауки России), код проекта 1766.

речисленных процессов в окружающей среде связано с большими трудностями, для преодоления которых создаются фотореакторы и другие специальные реакторы.

## Основная часть

### Типы фотореакторов

Фотореактор – аппарат, в котором осуществляют фотохимические реакции. В них не только совершаются превращения, но и протекают сопутствующие процессы массо- и теплообмена и интенсивное движение среды. От правильности выбора типа и конструкции реактора и режима его работы в наибольшей степени зависит эффективность и безопасность процесса в целом. К фотохимическим реакторам предъявляются следующие требования [6]:

- эффективному облучению в них должны подвергаться большие объемы реагентов;
- расположение источника излучения по отношению к реагентам должно обеспечивать максимальную вероятность поглощения ими света;
- конструкционные материалы должны пропускать свет требуемого диапазона;
- избыточное тепло должно отводиться;
- перемешивание смеси должно быть достаточно интенсивным, особенно при работе с концентрированными растворами, когда свет не может проникать через всю толщину раствора.

Для достижения при фотохимической реакции высокой степени превращения вещества необходимо, чтобы свет, являющийся участником реакции, возможно полнее поглощался фотохимически активным исходным соединением. Этим определяются особенности конструкции аппаратов и методов проведения реакций.

Выбор наиболее подходящего источника излучения для данной фотохимической реакции начинают с изучения спектров поглощения реагентов и растворителя в том фазовом состоянии, в котором они будут участвовать в фотохимической реакции. Затем подбирают источник излучения, дающий максимальную энергию при длине волны найденной полосы поглощения. Длины волн полос излучения источника и поглощения реагентов должны совпадать. Все излучение, испускаемое помимо этого, приводит к побочным фотохимическим реакциям. Чтобы получить более чистый продукт, часто бывает достаточно установить нужный светофильтр.

Свет, попадающий в реактор через входное окно, обычно полностью поглощается в тонком слое непосредственно вблизи этого окна. В соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера, интенсивность параллельного пучка света, падающего на образец, экспоненциально уменьшается с увеличением толщины образца [7]. Для поглощения 90 % (оптическая плотность  $D = 1$ ) толщина слоя составляет  $d_{90} = 1/\epsilon c$ , где  $\epsilon$  – молярный коэффициент экстинкции;  $c$  – концентрация поглощающего вещества. Раствор вещества с  $\epsilon = 10^4$  при концентрации  $10^{-3}$  моль/л поглощает 90 % света уже в слое толщиной 1 мм. Поэтому в статических условиях в тонком слое, где происходит реакция, исходное вещество очень быстро расходуется, и слой необходимо обновлять. Так при интенсивности облучения  $0.01$  эйнштейн/(ч·см<sup>2</sup>) и квантовой эффективности, равной 1, запас вещества в слое  $d_{90}$  израсходуется уже через 0.017 с. Кроме того, безызлучательные процессы дезактивации и поглощение ИК-составляющей светового потока вызывают значительное выделение тепла, которое может привести к локальному повышению температуры. Поэтому необходимо очень эффективное перемешивание реакционной массы (мешалки, встряхивание, барботирование газа). Выход реакции уменьшается, если в реакторе кроме фотохимически активного вещества присутствуют другие, которые могут поглощать возбуждающий свет (реагенты, продукты реакции, растворитель, примеси). Необходимо применять растворители и исходные вещества высокой чистоты и быстро выводить из реактора поглощающие свет продукты реакции и неактивные вещества.

Этим определяются различия и конструктивные особенности фотореакторов. В *фотохимических иммерсионных реакторах* источник излучения погружен в сосуд с реагентами, поэтому такие реакторы называют также реакторами с погружными лампами. Такие реакторы очень эффективны, так как в них используется почти все излучение источника света. Для этих реакторов необходимо компактное объединение источника света, фильтрующего устройства и охлаждения. Так как корпус погружной лампы находится в непосредственном контакте с реакционной массой, большое значение имеет регулирование температуры. При этом вблизи лампы поддерживается температура, оптимальная для ее работы, и одновременно в реакционном объеме – температура, выбранная для реакционной массы. В простейшем фотореакторе излучатель погружают в коаксиально расположенные цилиндрические сосуды, один из которых является охлаждающей рубашкой, а другой –

фотохимическим реактором. Охлаждающая рубашка предотвращает непосредственный контакт нагретой поверхности излучателя с поверхностью реактора; она особенно сильно охлаждает ближайший слой реакционной массы, где скорость реакции максимальна. Очень мощные лампы заранее оборудуются воздушным или водяным охлаждением для отвода тепла при работе лампы. Иногда вместо охлаждающей воды в рубашку подают из термостата окрашенный раствор, выполняющий одновременно функции хладагента и цветного светофильтра, отсекающего свет нежелательного диапазона длин волн. Для выполнения роли хладагента температуру раствора регулируют, перекачивая через термостат.

Кинетику фотореакций в реакторах с погружными лампами контролировать очень трудно, так как нельзя точно определить квантовую интенсивность и степень превращения из-за плохой монохроматичности и трудностей непрерывного определения концентраций [7].

Для постоянного обновления слоя в непосредственной близости от погружной лампы необходимо очень интенсивное перемешивание. Магнитная мешалка пригодна для этого лишь при достаточно больших размерах. Так как рабочий объем реактора имеет форму полого цилиндра, то движение жидкости только у дна малоэффективно для перемешивания всей реакционной массы. Этот недостаток устраняется, если перемешивание производить струей газа, который вводится в нижнюю часть реактора.

В *проточных реакторах* достигается наилучшее перемешивание и постоянное обновление реагирующего слоя при рециркуляции реакционной массы. При этом «мертвый объем», в котором реакция не протекает, получается относительно небольшим.

Лабораторный макет проточного кольцевого реактора представлен на рис. 1. В состав комплекса входят системы контроля и регистрации убыли токсичных веществ после УФ-обработки (рис. 1, б). С помощью спектрометра регистрируются спектры поглощения и флуоресценции, по которым можно судить о процессах, происходящих в основном и возбужденных состояниях исследуемых молекул и их фотопродуктах. Центральное место в реакторе занимает КгСl-эксиллампа с длиной волны излучения 222 нм, имеется также ХеСl-эксиллампа с длиной волны 308 нм. Кроме того, к установке можно подключать вакуумноультрафиолетовую (ВУФ) эксиллампу. Для сбора диоксида углерода, образование которого указывает на степень эффективности утилизации токсичных соединений, служит стеклянный сосуд 7. Энергопотребление не превышает 100 Вт. Реактор разработан для учебных целей, однако его можно применять при создании промышленных реакторов [8]. Возможно дополнение системы блоком для фотокаталитической деградации (частицы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ ). Описанный проточный реактор удобен и прост в эксплуатации и может быть использован для учебных целей, а также в длительных экспериментах для изучения механизмов воздействия УФ-излучения различной длины волны и мощности на органические устойчивые токсичные соединения. Реактор может быть адаптирован для работы по исследованию влияния УФ-излучения на последующую биотрансформацию органических соединений.

Возможно использование нескольких связанных между собой реакторов, в этом случае можно говорить о каскадных схемах облучения. Использование проточных реакторов и дает наилучшие результаты либо когда концентрация растворенного органического вещества невелика, либо когда применяется каскад из нескольких фотореакторов. Применение рециркуляции позволяет, во-первых, быстрее осуществлять минерализацию, а во-вторых, приводит к образованию значительно меньшего количества недоокисленных и, возможно, токсичных продуктов [9].

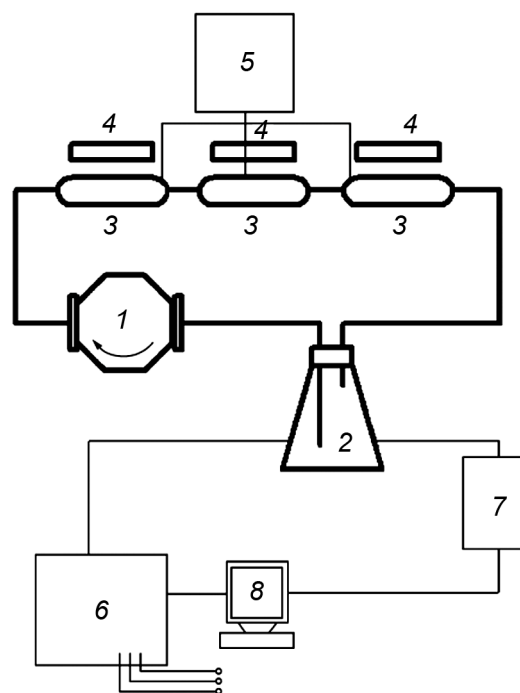


Рис. 1. Схема проточного реактора [8]: 1 – перистальтический насос; 2 – стеклянный сосуд с исследуемым раствором; 3 – эксиллампы; 4 – вентиляторы; 5 – блок питания эксиллампы; 6 – система диагностики; 7 – сосуд для сбора  $\text{CO}_2$ ; 8 – компьютер

В классических фотореакторах (иммерсионных или с внешним расположением источника излучения), несмотря на энергичное перемешивание реакционной смеси, может происходить осаждение продуктов на стенках реакторов.

Образующиеся при этом пленки или слои фотопродуктов поглощают или рассеивают свет, что может существенно уменьшать выход фотохимической реакции [6]. Одним из возможных способов борьбы с этой проблемой является применение *реакторов, построенных на принципе падающей пленки*. Реакционная смесь со дна фотореактора накачивается в верхний отсек, откуда падает вниз вдоль стенок в виде жидкой пленки. Фотореакторы, построенные на принципе падающей пленки, могут работать как с иммерсионными, так и с внутренними флуоресцентными источниками излучения. Для того чтобы предотвратить адгезию продуктов фотореакций и других осадков на внутренних стенках реакторов, можно в ряде случаев наносить на эти стенки тонкий слой силиконового покрытия. Фотохимические реакторы, работающие на принципе падающей пленки, во многих случаях предназначены для облучения малых объемов реагентов, а также облучения концентрированных растворов, в которых излучение может проникать только на глубину 1 мм. Раствор реагентов накачивается в реактор из специального резервуара через стеклянную форсунку, а затем тонкая пленка жидкости под действием силы тяжести падает вниз вдоль полых стенок сосуда из кварца или боросиликатного стекла. Внутри сосуда находится ртутная лампа низкого давления, люминесцентная лампа или какая-либо другая лампа, которая обеспечивает равномерное освещение падающей пленки. Путем обращения направления циркуляции жидкости устройство можно превратить в обычный проточный реактор для облучения растворов в слое толщиной 5 мм. В тонких пленках взаимодействие с газами протекает очень эффективно и без образования пузырьков в жидкости. Концентрацию активного вещества нужно выбирать такой, чтобы в тонком слое происходило полное поглощение.

Необходимо отметить еще одну появившуюся разновидность реакторов, построенных на принципе падающей пленки. Это так называемые *микроструктурные реакторы*, известные также как микроканальные или просто микрореакторы. Они стали применяться и в фотохимических исследованиях [10]. На рис. 2 приведен внешний вид цилиндрического микрореактора с падающей пленкой и стандартной версии такого устройства.

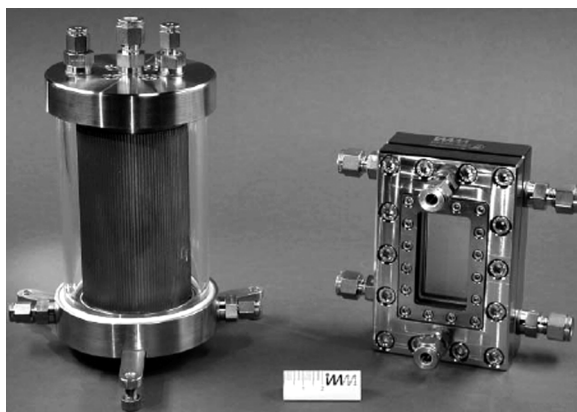


Рис. 2. Внешний вид цилиндрического микрореактора с падающей пленкой и его стандартной версии

Фотохимия в микрореакторах вызывает все возрастающий интерес и является полезным дополнением к традиционным фотохимическим методам.

#### Фотореакторы для решения задач, связанных с загрязнением окружающей среды

Фотореакторы, предназначенные для исследования фотохимических реакций, протекающих в загрязненной атмосфере, состоят из двух частей: 1) излучателя, моделирующего солнечный свет; 2) камеры, моделирующей окружающую среду) [6]. Свет от 25 кВт ксеноновой лампы собирается параболическим вогнутым зеркалом и с помощью плоского зеркала, расположенного под углом 45°, подается на оптический интегратор. Перед интегратором можно установить специальный фильтр, поглощающий излучение ближнего инфракрасного диапазона, и тем самым сделать спектр излучения системы более приближенным к спектру солнечного света. Оптический интегра-

тор проектирует свет на сферическое вторичное зеркало коллимирующей системы, в состав которой входит первичное параболическое зеркало. На поверхности вторичного зеркала имеется область суперпозиции каналов интегратора. С помощью первичного параболического зеркала изображение этой области переносится на исследуемую плоскость, расположенную на расстоянии 4 м от вторичного экрана.

Камера, моделирующая окружающую атмосферу, или фотореактор, состоит из цилиндрического корпуса с прозрачными окнами на концах. Путем соответствующего подбора поперечного сечения камеры можно добиться равномерного освещения ее внутреннего объема. Из камеры можно откачивать воздух и вводить туда контролируемые порциями или непрерывным потоком исследуемые вещества (например, вещества, загрязняющие атмосферу). Можно также моделировать изменения погодных условий, связанные с изменением интенсивности света, относительной влажности и температуры. Такие эксперименты могут продолжаться в течение многих дней.

Кроме использования источника, моделирующего солнечный свет, возможен и другой подход: изучение атмосферных процессов под влиянием естественного солнечного света. В рамках научного международного сотрудничества создан большой наружный Европейский фотореактор (EUPHORE) в испанской провинции Валенсия [11], позволяющий исследовать фотопревращения в тропосфере (рис. 3).

Солнце до сих пор является наиболее привлекательным источником энергии. В течение светового времени дня в солнечных районах на поверхность Земли попадает огромное количество солнечной энергии. Эту энергию мы получаем свободной, незагрязненной и бесконечно возобновляемой для различных практических целей. Однако она находится в очень рассеянном состоянии, поэтому ее концентрирование и превращение в полезную форму является трудным и дорогим [1].



Рис. 3. Наружный фотореактор в Валенсии (Испания) [11]

Однако есть уже примеры использования естественного солнечного света для дезинфекции воды [12]. Создан, например, фотореактор с параболическим концентратором солнечной энергии, применяемый для очистки воды (рис. 4), загрязненной спорами хламидий *Fusarium*, в качестве дополнительного реагента используется перекись водорода.

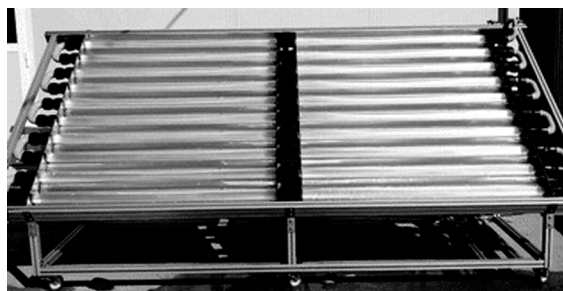


Рис. 4. Фотореактор для дезинфекции воды [12]

### Заключение

При подборе подходящего источника оптического излучения для фотохимических исследований необходимо учитывать: спектральные характеристики исследуемого объекта (спектр поглощения); спектральные характеристики источника света: в области поглощения изучаемого объекта источник должен иметь достаточную излучательную мощность; для повышения точности и чувствительности фотохимических и люминесцентных измерений большое значение имеет стабильность работы источника. Особое внимание уделяется в последнее время эксилампам в качестве источников света. Быстрый прогресс в создании недорогих светоизлучающих диодов поставил вопрос и о создании фотореакторов, использующих их в качестве источников излучения. Их преимущества для фотохимии: новый источник «перестраиваемого» монохроматического света; большое время жизни; малый нагрев. Для решения различных прикладных задач высокотехнологические фотореакторы должны удовлетворять следующим требованиям: эффективному облучению в них должны подвергаться большие объемы реагентов; расположение источника излучения по отношению к реагентам должно обеспечивать максимальную вероятность поглощения ими света; конструкционные материалы должны пропускать свет требуемого диапазона; избыточное тепло должно отводиться; перемешивание смеси должно быть достаточно интенсивным.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джирард Дж. Е. Основы химии окружающей среды: пер. с англ. под ред. В.А. Иванова. – М.: Физматлит, 2008. – 640 с.
2. The Handbook of Environmental Chemistry. V. 2. Environmental Photochemistry. – Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 2005. – 481 p.
3. Елин Е. С. Фенольные соединения в биосфере. – Новосибирск: СО РАН, 2001. – 392 с.
4. Tchaikovskaya O., Karetnikova E., Murcia M.D., et al. // Desalin. Water Treat. – 2014. – V. 52. – No. 1. – P. 1–10. doi: 10.1080/19443994.2014.891079
5. Чайковская О.Н., Каретникова Е.А., Соколова И.В., Майер Г.В. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 3–8.
6. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. Т. 2. – М.: Мир, 1985. – 544 с.
7. Введение в фотохимию органических соединений / под ред. проф. Г.О. Беккера и проф. А.В. Ельцова. – Л.: Химия, 1976. – 384 с.
8. Чайковская О.Н., Соколова И.В., Артюшин В.Р. и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2011. – № 6. – С. 100–104.
9. Бойченко А.М., Ломаев М.И., Панченко А.Н. и др. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения. – Томск: STT, 2011. – 512 с.
10. Coyle E.E. and Oelgemeoller M. // Photochem. Photobiol. Sci. – 2008. – V. 7. – P. 1313–1322.
11. Clifford G.V., Hadj-Aïssa A., Healy R.M., et al. // Environ. Sci. Technol. – 2011. – V. 45. – P. 9649–9657.
12. Polo-Lopez M.I., Garcia-Fernandez I., Oller I., and Fernandez-Ibanez P. // Photochem. Photobiol. Sci. – 2011. – V. 10. – P. 381–388.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
г. Томск, Россия  
E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Поступила в редакцию 01.10.14.