

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ВОДЫ

Р.В. Якушин<sup>1</sup>

danchemist@yandex.ru

А.В. Чистолинов<sup>2</sup>

a-chi@yandex.ru

В.С. Болдырев<sup>3</sup>

boldyrev.v.s@bmstu.ru

Е.Н. Офицеров<sup>1</sup>

ofitser@mail.ru

И.Н. Соловьева<sup>1</sup>

solandsol@yandex.ru

А.В. Перфильева<sup>1</sup>

anjik-83@mail.ru

Н.Я. Подхалюзина<sup>1</sup>

podhaluzina.nat@yandex.ru

<sup>1</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup>ОИВТ РАН, Москва, Российская Федерация

<sup>3</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

---

### Аннотация

Плазмохимия является частью развития наукоемких технологий, отвечающих современным требованиям экологизации и ресурсосбережения. Изучение физико-химических закономерностей и процессов, протекающих в зоне действия электроразрядной плазмы вблизи поверхности жидкости, представляет большой научный и прикладной интерес. В исследовании применены разработанные и запатентованные коллективом авторов плазмохимические реакторы, реализующие обработку жидкости как барьерным, так и тлеющим разрядами вблизи поверхности жидкой фазы в проточном режиме. В качестве модельного объекта плазмохимической обработки использованы растворы первичных и вторичных алифатических спиртов. В результате проведенного исследования предложены механизмы жидкофазного окисления первичных и вторичных алифатических спиртов при плазмохимической обработке воды. Получены и проанализированы эмиссионные спектры электроразрядов на границе газ-жидкость в присутствии растворенных органических веществ. Спектральные исследования электроразрядной плазмы в прижидкостной зоне подтвердили различающийся состав неорганических продуктов окисления первичных и вторичных алифатических спиртов. При расшифровке спектров барьерного и тлеющего разрядов показаны ха-

### Ключевые слова

*Плазмохимия, спирты, радикальное окисление, барьерный разряд, тлеющий разряд*

рактерные полосы излучения азота N<sub>2</sub>, OH-радикалов и оксида азота, а также линий атомарного водорода H и кислорода O. Кроме того, показано влияние природы содержащихся в обрабатываемой воде органических веществ на характеристики электроразрядной плазмы

Поступила 13.09.2019

Принята 17.08.2020

© Автор(ы), 2021

---

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (проект FSSM-2020-0004)*

**Введение.** Одной из основных тенденций развития современной техники и технологий является разработка и широкое использование принципиально новых высокоэффективных методов переработки техногенных отходов, основанных на принципах «зеленой химии» — минимизации избыточного введения химических веществ, безреагентности и ресурсосбережения. Подобные задачи экологизации привели к возникновению отдельного направления в физической химии и химической технологии — исследованию химических процессов в электроразрядной плазме [1, 2].

Внедрение и промышленное применение плазмохимии является частью развития наукоемких технологий, отвечающих современным требованиям к защите экосистем и ресурсосбережения. Устройства по реализации плазменного воздействия широко используют на практике и составляют неотъемлемую часть технологических процессов в области создания микроэлектроники, находят применение в таких областях, как медицина, легкая промышленность, нанотехнологии, а также процессы модификации поверхностей [3–5].

Электроразрядная плазма может быть использована для проведения химических реакций в качестве источника концентрированной удельной энергии, в том числе положительных и отрицательных ионов и радикалов, способных инициировать ионные, ионно-молекулярные и радикальные реакции, а также источника УФ-излучения для фотохимических реакций.

Одним из перспективных направлений исследований в этой области является изучение процессов, протекающих в зоне действия электроразрядной плазмы вблизи поверхности жидкости на границе раздела газ–жидкость. Важная научная задача — определение закономерностей влияния электроразрядной плазмы на физико-химические свойства обрабатываемых жидкостей, содержащих вещества как органической, так и неорганической природы [6–10].

Проведенное исследование является продолжением исследований, опубликованных в более ранних работах авторов, поэтому следует отметить, что плазменное воздействие, реализуемое в плазмохимических ре-

акторах, оказывает влияние как на физико-химические характеристики обрабатываемых жидкостей, значение общей химической окисляемости растворов, жизнеспособность микроорганизмов, так и на валентное состояние атомов металлов переменной валентности [11, 12].

*Цель работы* — изучение механизма окисления органических веществ в водных растворах при плазмохимической обработке с применением современных спектральных методов исследования. Теоретические и прикладные результаты исследований могут быть использованы при решении задач экологизации некоторых технологических процессов, в том числе обезвреживания производственных стоков, а также при изучении гомолитических реакций в органическом синтезе.

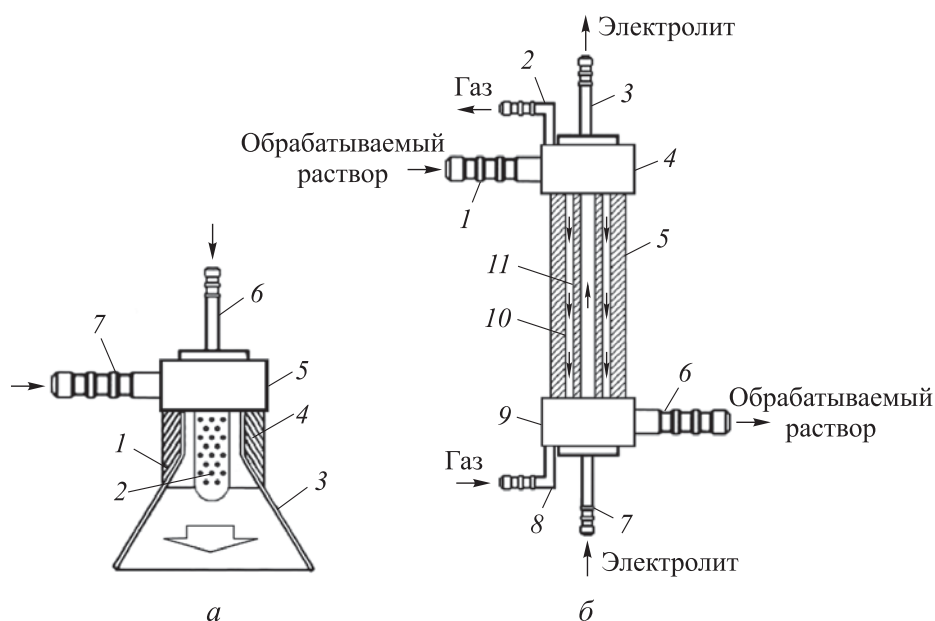
**Методика эксперимента.** Электроразрядная плазма может генерироваться в плазмохимических реакторах при подведении постоянного или переменного напряжения с КПД до 95 %. В работе рассмотрен метод обработки жидкости, основанный на воздействии электроразрядной плазмы (барьерный и тлеющий разряды) непосредственно на границе фаз газ–жидкость. Авторами разработаны плазмохимические реакторы, реализующие обработку жидкости как барьерным, так и тлеющим разрядами вблизи поверхности жидкой фазы в проточном режиме, что позволяет использовать метод не только в лабораторных исследованиях, но и на полупромышленных объектах [13–15].

Эксперимент проводили на лабораторной установке циклической электроразрядной обработки воды с использованием разработанных плазмохимических реакторов (рис. 1).

Модельный раствор поступал в реактор обработки жидкости тлеющим разрядом (рис. 1, а) через штуцер ввода обрабатываемой жидкости 2 и попадал в формирователь пленочного потока жидкости 5. Далее тонкая пленка обрабатываемой жидкости 3 проходила по внутренней поверхности корпуса реактора, являющегося внешним электродом 1. Тлеющий разряд возбуждался в газоразрядной камере 4 между внутренним перфорированным электродом 2, охлаждаемым газом-окислителем, ввод которого осуществлялся через штуцер ввода газа 6, и поверхностью пленки жидкости 3.

При использовании конструкции реактора обработки жидкости барьерным разрядом (рис. 1, б) модельный раствор подавался через штуцер ввода обрабатываемой жидкости 1 и попадал в формирователь пленочного потока жидкости 4. Далее тонкая пленка обрабатываемой жидкости 10 проходила по внутренней поверхности корпуса реактора, являющегося внешним электродом 5. Барьерный разряд возбуждался между внутренним диэлектрическим электродом 11 и поверхностью пленки жидкости.

Кроме тонкой пленки жидкости, межэлектродное пространство заполнялось газом-окислителем (кислород воздуха), который подавался через штуцер ввода газа 6 и выводился через штуцер вывода газа 2. В целях отведения теплоты из зоны возбуждения разряда внутри диэлектрического электрода предусмотрен проток охлаждающего электролита, который поступал через штуцер ввода электролита 7 и выводился через штуцер вывода электролита 3. Обработанная барьерным разрядом жидкость собиралась в коллекторе 9 и выводилась из реактора через штуцер вывода обработанной жидкости 6 [13–15].



**Рис. 1.** Схемы плазмохимических реакторов обработки жидкости тлеющим (а) и барьерным (б) разрядами

Модельные растворы загружались в накопительную емкость объемом 5 л и после обработки накапливались в емкости для обработанной жидкости. Подачу раствора в плазмохимические реакторы осуществляли насосом с расходом, при котором сохранялось ламинарное течение пленки жидкости по внутренней поверхности реакторов. Осуществлялось термостатирование модельных растворов; газ-окислитель подавался воздушным компрессором.

Для возбуждения барьерного разряда использовался высоковольтный источник напряжения со следующими характеристиками: частота переменного напряжения 45 кГц; амплитуда 6 кВ; средняя потребляемая мощность 0,1 кВт при энергозатраде около 200 эВ на молекулу.

Исследования в реакторе, реализующем возбуждение тлеющего разряда, проводились при напряжении до 2,5 кВ при средней потребляемой мощности 1,25 кВт.

В качестве модельных систем в работе взяты растворы алифатических спиртов этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, 1-бутанол в диапазоне концентраций 1...5 %. Контроль концентраций исходных веществ и продуктов плазмохимической обработки проводился методом газожидкостной хроматографии.

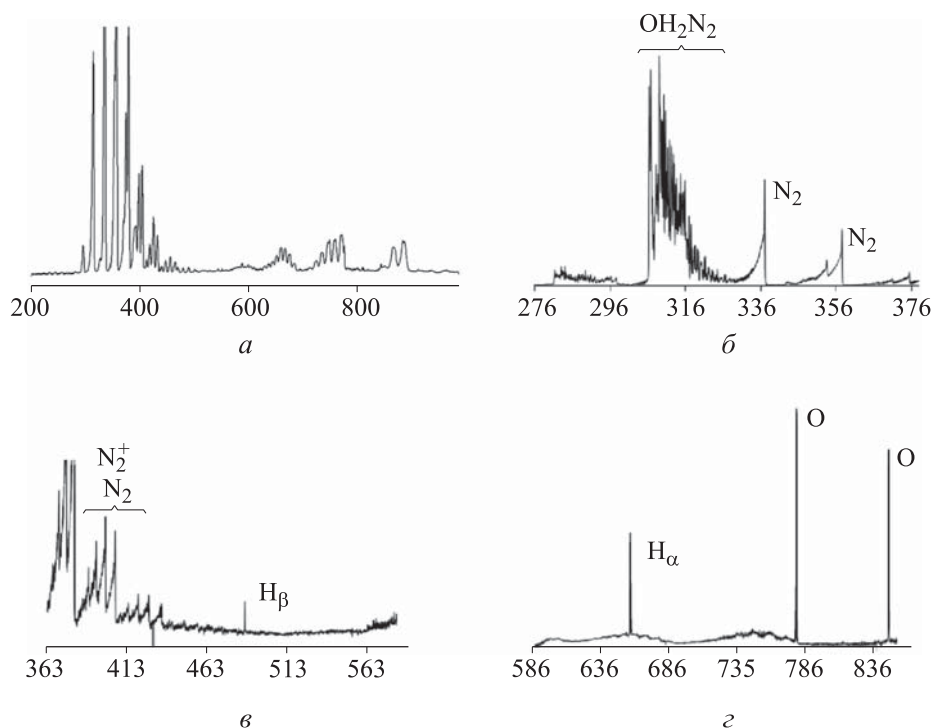
**Результаты и их обсуждение.** Принципиальная возможность плазмохимической обработки приводит к снижению показателя химического потребления кислорода модельных растворов, содержащих ряд алифатических и трудноокисляемых ароматических соединений, показана в [11, 12]. Это свидетельствовало в пользу протекания процессов окисления органических веществ в водных растворах.

В целях более детального изучения процесса окисления органических соединений в разрядные зоны реакторов был подведен оптоволоконный канал спектрометра, также позволяющего исследовать пространственное распределение спектров по всей длине микрозарядов. Подобный подход к исследованию спектров микрозарядов над поверхностью жидкости принципиально отличает это исследование от выполненных ранее работ, что определяет новизну исследования и дает возможность сделать обоснованные выводы о предполагаемом механизме окисления.

Интегральные эмиссионные спектры, снятые во время плазмохимической обработки модельных растворов органических веществ, приведены на рис. 2.

Наибольшая интенсивность излучения барьерного разряда (рис. 2, а) наблюдается в спектральном диапазоне 200...500 нм, что характерно для полос излучения азота  $N_2$ , гидроксил-радикалов ОН и оксида азота NO, присутствующих в прижидкостной зоне реактора.

Расшифровка спектров излучения тлеющего разряда показала наличие ОН-радикалов и молекулярного азота  $N_2$  (рис. 2, б), а также линий атомарного водорода Н и кислорода О (рис. 2, в, г). Кроме того, исследовано распределение интенсивности излучения отдельных линий и полос в зависимости от расстояния до поверхности жидкости. Установлено, что распределения интенсивности люминесценции полос молекулярного азота  $N_2$ , (2+) и  $N_2$ , (1+), а также линий атомарного водорода Н и кислорода О практически не зависят от тока разряда и органических примесей в растворе.



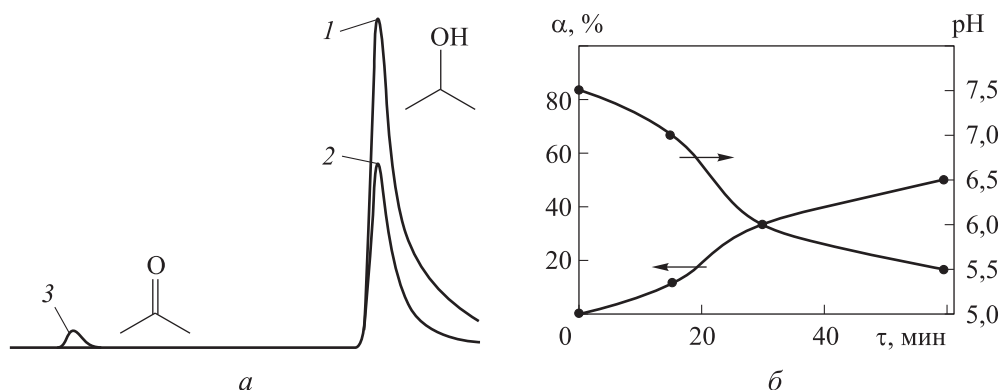
**Рис. 2.** Эмиссионные спектры барьерного (а) и тлеющего (б-з) разрядов в диапазоне значений длин волн 200...850 нм

Показано, что разработанные технические решения и процесс позволяют совместить производство активных частиц — атомарного кислорода (O), гидроксил-радикала (OH), и введение их непосредственно в обрабатываемый раствор, без введения дополнительных окислителей.

В результате обработки жидкости с использованием указанного метода в газовой фазе генерируется озон, а в результате процессов массопереноса и рекомбинации гидроксил-радикалов в жидкости накапливается пероксид водорода [1, 5, 7, 10, 12].

Совокупность этих физико-химических факторов приводит к протеканию реакций окисления растворенных в жидкости органических веществ [1, 7, 8, 11]. Так, в результате плазмохимической обработки модельных растворов показано снижение концентраций алифатических спиртов и повышение концентрации соответствующих карбонильных и карбоксильных соединений — ацетальдегид, пропаналь, бутаналь, а также ацетон, что подтверждается методом газожидкостной хроматографии (рис. 3, а).

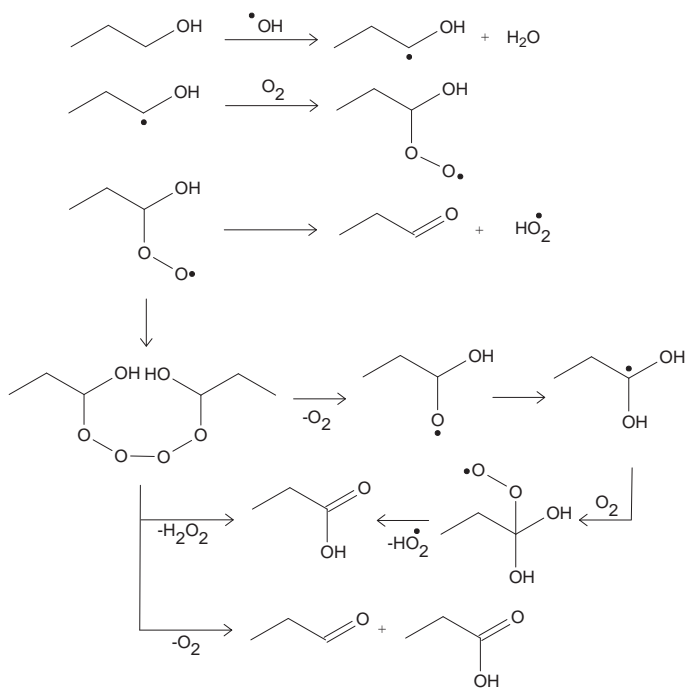
В процессе обработки также регистрируется снижение значения водородного показателя pH модельных растворов алифатических спиртов с увеличением эффективности конверсии  $\alpha$  (рис. 3, б).



**Рис. 3.** Результаты обработки жидкости с использованием метода газожидкостной хроматографии:

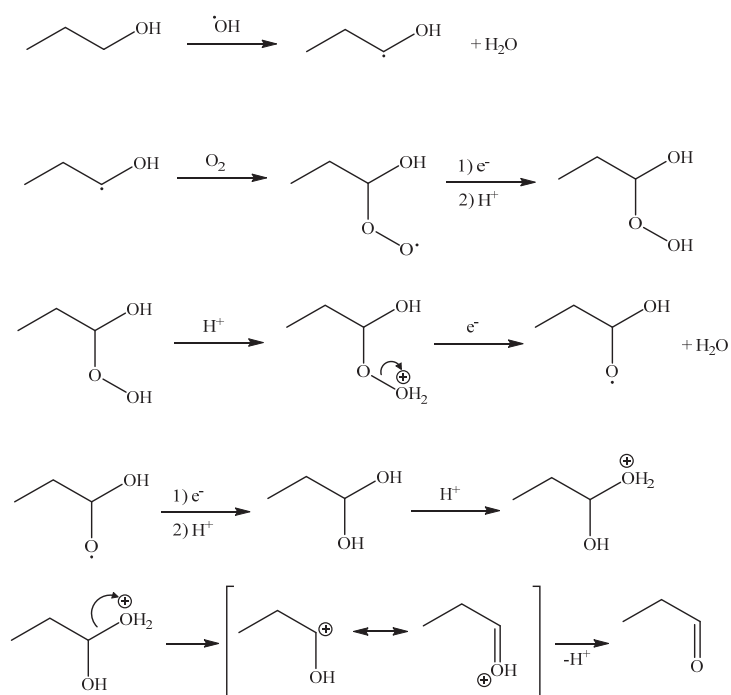
*a* — хроматограмма продуктов окисления изопропанола в водном растворе после 30 мин обработки (*1* — исходная концентрация изопропанола; *2* — концентрация изопропанола через 30 мин обработки; *3* — концентрация ацетона через 30 мин обработки исходного раствора); *б* — эффективность конверсии ( $\alpha = (C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{исх}}$ ) и pH водного раствора изопропанола в тлеющем разряде ( $U = 1850 \text{ В}$ ;  $I = 100 \text{ мА}$ ; скорость протока жидкости  $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ )

Этот факт хорошо согласуется с одной из известных схем окисления первичных алифатических спиртов, где атакующим агентом является гидроксил-радикал [16]. В предложенной схеме окисления 1-пропанола



выделено несколько процессов рекомбинации радикалов, что характерно для гомолитических реакций. Однако при плазмохимическом окислении дополнительным фактором, влияющим на механизм, является электронный удар, реализующийся в тлеющем разряде с жидким катодом.

По результатам исследования предложен предположительный механизм радикального окисления первичных алифатических спиртов в плазме тлеющего разряда при  $pH < 7$ . Принципиальным отличием предложенного механизма от ранее известных является присутствие стадий электронного удара в кислой среде, что является неотъемлемой составляющей, характерной для исследуемого метода плазмохимического окисления.

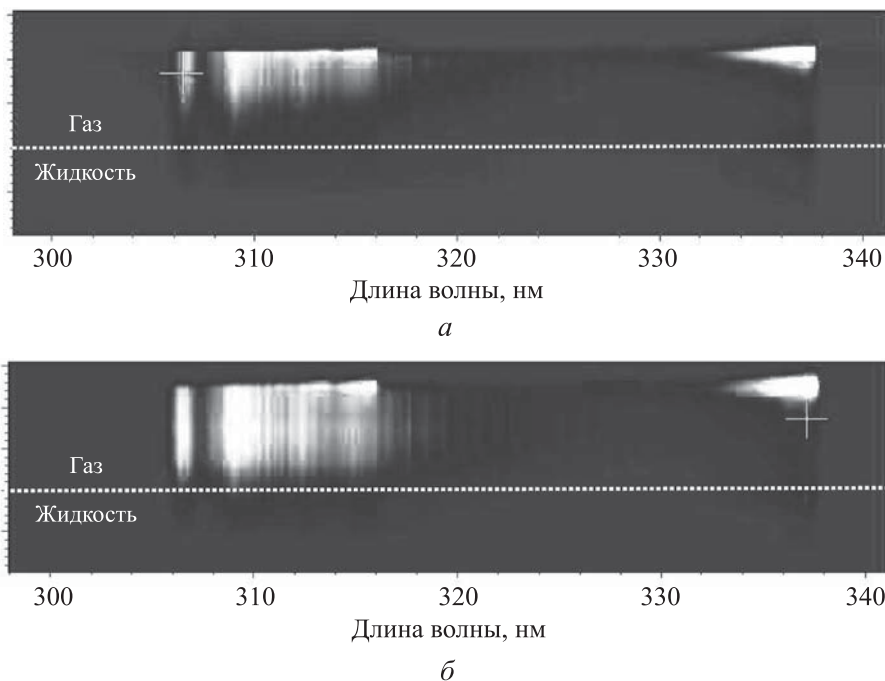


В соответствии с предложенной схемой атаке гидроксил-радикалов подвергается атом водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме первичного спирта. Поскольку плазмохимическое окисление проводится в среде воздуха, можно наблюдать присоединение молекулярного кислорода воздуха к образовавшемуся радикалу при  $\alpha$ -углеродном атоме спирта. Последующие стадии представляют собой результаты электронного удара и протонирования образующегося субстрата с отщеплением молекул воды.

Предложенный механизм позволяет описать один из множества вариантов путей жидкофазного окисления первичных алифатических спиртов, однако не может быть применен в случае окисления изопропанола. Это связано с тем, что в результате плазмохимической обработки модель-



ного раствора изопропанола в системе фиксировалась повышенная концентрация пероксида водорода по сравнению с первичными алифатическими спиртами. Указанный факт также подтверждается при измерении распределения интенсивности люминесценции полос ОН-радикалов в разряде при обработке систем первичных алифатических спиртов и изопропанола (рис. 4).



**Рис. 4.** Распределение интенсивности свечения полос ОН-радикалов и  $N_2$  (диапазон значений длин волн 300...340 нм; разрядный ток 100 мА) при обработке растворов первичных алифатических спиртов (а) и раствора вторичного спирта (изопропанола) (б)

Так, в исследуемом диапазоне значений токов (25...100 мА) зависимость распределения интенсивности люминесценции полос ОН-радикалов от органических примесей наиболее выражена при токе 100 мА. На спектре, демонстрирующем распределение интенсивности люминесценции полос ОН-радикалов по длине микроразряда при обработке первичных алифатических спиртов (рис. 4, а), яркость полос ОН-радикалов монотонно возрастает по мере ее перемещения от поверхности жидкости к электроду. Это может свидетельствовать в пользу сниженной концентрации ОН-радикалов в прижидкостном слое. В случае обработки модельного раствора изопропилового спирта при одинаковом токе и одинаковой проводимости раствора интенсивность люминесценции полос ОН-радикалов

остается практически постоянной на всем протяжении разрядного промежутка (рис. 4, б). Подобный эффект может быть объяснен продуцированием пероксида водорода в процессе реакции жидкофазного окисления изопропилового спирта. Электронный удар, выбивая молекулы воды с поверхности обрабатываемой жидкости в зону разряда, увлекает с водой дополнительные короткоживущие молекулы пероксида водорода, каждая из которых диссоциирует с образованием двух ОН-радикалов в прижидкостном слое разряда.

Наиболее вероятным механизмом, описывающим эту реакцию, может служить схема окисления изопропилового спирта, комбинированная с известным механизмом каталитического окисления изопропанола в соответствии с *Shell Process* [17]. Протекание реакции окисления изопропанола по такому механизму подразумевает образование в качестве побочного продукта пероксида водорода.

**Заключение.** Предложены механизмы жидкофазного окисления первичных и вторичных алифатических спиртов при плазмохимической обработке воды. Спектральные исследования электроразрядной плазмы в прижидкостной зоне подтверждают различающийся состав неорганических продуктов окисления первичных и вторичных алифатических спиртов. Однако для подтверждения предложенных механизмов требуется проведение более глубоких исследований с применением детектирующих методов определения интермедиатов, в том числе введение ловушек радикалов.

Получены и проанализированы эмиссионные спектры барьерного и тлеющего электроразрядов на границе газ–жидкость в присутствии растворенных органических веществ. Подтверждено присутствие в зоне разряда высокоактивных частиц-окислителей (атомарный кислород, ОН-радикалы), а также впервые показано влияние природы содержащихся в обрабатываемой воде органических веществ на интегральные спектры интенсивности люминесценции высокоактивных частиц в прижидкостном слое.

Примененные в работе методы плазмохимического воздействия на растворенные в воде органические соединения с их последующим окислением могут быть использованы при проведении лабораторных исследований гомолитических реакций и в работах с органическими пероксидами. Кроме того, прикладным аспектом результатов исследования может являться подтверждение эффективности устройств генерации электроразрядной плазмы (барьерный и тлеющий разряды). В общем случае при использовании метода в процессах обработки воды процесс может быть разделен на три основные стадии:

- 1) образование высокоактивных ОН-радикалов, атомарного кислорода и озона в газовой фазе;
- 2) трансфер активных частиц к органическому субстрату, растворенному в воде;
- 3) протекание окислительно-восстановительных реакций высокоактивных частиц с субстратом.

Следует отметить, что степень токсичности органических веществ напрямую связана со способностью к биodeградации. Наиболее трудно-окисляемыми соединениями являются ароматические соединения, а также вещества алифатического ряда, в структуре которых присутствуют третичные и четвертичные атомы углерода. В случае объектов, использованных в настоящем исследовании, необходимо отметить, что продуктами плазмохимического окисления первичных и вторичных алифатических спиртов являются альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, в том числе так называемые осколки — соединения, подвергшиеся разрыву С–С-связи в результате окислительной деструкции. Таким образом, формирующиеся вещества обладают большей способностью к биоокисляемости, чем исходные, так как включают в себя больший процент окисленных атомов углерода. Однако состав продуктов зависит от особенностей конструкции реактора, времени экспозиции обрабатываемого раствора, введения катализатора окисления в плазмохимический реактор, что необходимо учитывать при расчете, оптимизации и масштабировании процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mahyar A., Miessner H., Mueller S., et al. Development and application of different non-thermal plasma reactors for the removal of perfluorosurfactants in water: a comparative study. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2019, vol. 39, no. 3, pp. 531–544. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-019-09977-6>
- [2] Kolb V.M. Green organic chemistry and its interdisciplinary applications. CRC Press, 2016.
- [3] Bekeschus S., Favia P., Robert E., et al. White paper on plasma for medicine and hygiene: future in plasma health sciences. *Plasma Process. Polym.*, 2019, vol. 16, iss. 1, special issue: The Future of Plasma Science, art. 1800033. DOI: <https://doi.org/10.1002/ppap.201800033>
- [4] Zhang W., Cue B.W., eds. Green techniques for organic synthesis and medicinal chemistry. Wiley, 2012.
- [5] Lu X., Reuter S., Laroussi M., et al. Nonequilibrium atmospheric pressure plasma jets. CRC Press, 2019.

- [6] Shutov D.A., Sungurova A.V., Choukourov A., et al. Kinetics and mechanism of Cr(VI) reduction in a water cathode induced by atmospheric pressure DC discharge in air. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2016, vol. 36, no. 5, pp. 1253–1269. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-016-9725-2>
- [7] Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., et al. The destruction of carbon tetrachloride dissolved in water in a dielectric barrier discharge in oxygen. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2019, vol. 39, no. 2, pp. 461–473. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-019-09958-9>
- [8] Шутов Д.А., Сунгурова А.В., Смирнова К.В. и др. Кинетические закономерности восстановления Cr(VI) и деградации фенола в водном растворе под действием разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе. *Химия высоких энергий*, 2018, т. 52, № 1, с. 79–82. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0023119718010131>
- [9] Шутов Д.А., Сунгурова А.В., Манукян А.С. и др. Восстановление–окисление ионов хрома в водном растворе под действием разряда постоянного тока атмосферного давления в аргоне. *Химия высоких энергий*, 2018, т. 52, № 5, с. 415–418. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0023119318050145>
- [10] Ivanov A.N., Shutov D.A., Manukyan A.S., et al. Influence of non-uniformity of generation of active particles on deposition processes and redox reactions in a glow discharge in contact with water. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2019, vol. 39, no. 1, pp. 63–73. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-018-9936-9>
- [11] Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А. и др. Исследование деструкции органических веществ в водных растворах под воздействием импульсных высоковольтных разрядов. *Журнал прикладной химии*, 2015, т. 88, № 8, с. 1221–1226.
- [12] Канделаки Г.И., Колесников В.А., Бродский В.А. и др. Исследование влияния неравновесной плазмы барьерного разряда на валентное состояние переходных металлов в водных растворах. *Химия высоких энергий*, 2018, т. 52, № 2, с. 165–170. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0023119718020126>
- [13] Якушин Р.В., Чистилинов А.В., Колесников В.А. и др. Плазмохимический реактор обработки жидкости барьерным разрядом. Патент РФ 173849. Заявл. 18.04.2016, опубл. 14.09.2017.
- [14] Якушин Р.В., Чистилинов А.В., Колесников В.А. и др. Устройство обработки жидкостей барьерным разрядом. Патент РФ 161968. Заявл. 22.09.2015, опубл. 20.05.2016.
- [15] Якушин Р.В., Чистилинов А.В., Колесников В.А. и др. Плазмогазокаталитический реактор обработки жидкости. Патент РФ 189390. Заявл. 30.01.2019, опубл. 21.05.2019.
- [16] Reisz E., Tekle-Röttering A., Naumov S., et al. Reaction of 1-propanol with ozone in aqueous media. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol. 20, iss. 17, special issue: The Structure and Function of the Second Phase of Liquid Water, pp. 4165–4185. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms20174165>
- [17] Wittcoff H.A., Reuben B.G., Plotkin J.S. *Industrial organic chemicals*. Wiley, 2012.

**Якушин Роман Владимирович** — канд. техн. наук, декан факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Чистолоинов Андрей Владимирович** — старший научный сотрудник ОИВТ РАН (Российская Федерация, 125412, Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2).

**Болдырев Вениамин Станиславович** — канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана, ведущий инженер инженерингового центра «Автоматика и робототехника» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

**Офицеров Евгений Николаевич** — д-р хим. наук, профессор кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Соловьева Инна Николаевна** — доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Перфильева Анна Владимировна** — канд. техн. наук, научный сотрудник технопарка РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Подхалюзина Наталья Яковлевна** — канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Якушин Р.В., Чистолоинов А.В., Болдырев В.С. и др. Исследование жидкофазного окисления алифатических спиртов при плазмохимической обработке воды. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2021, № 1 (94), с. 92–108. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-1-92-108>

## RESEARCH OF LIQUID PHASE OXIDATION OF ALIPHATIC ALCOHOLS IN PLASMA CHEMICAL WATER TREATMENT

R.V. Yakushin <sup>1</sup>	danchemist@yandex.ru
A.V. Chistolinov <sup>2</sup>	a-chi@yandex.ru
V.S. Boldyrev <sup>3</sup>	boldyrev.v.s@bmstu.ru
E.N. Ofitserov <sup>1</sup>	ofitser@mail.ru
I.N. Solovieva <sup>1</sup>	solandsol@yandex.ru
A.V. Perfilieva <sup>1</sup>	anjik-83@mail.ru
N.Ya. Podhaluzina <sup>1</sup>	podhaluzina.nat@yandex.ru

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,  
Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

---

### Abstract

Plasma chemistry is part of the development of high technology that meets the modern requirements of greening and resource conservation. The study of physic-chemical laws and processes occurring in the zone of action of electric discharge plasma near the surface of a liquid is of high scientific and applied interest. In the study, developed and patented by a team of authors, plasma-chemical reactors were used, which implement the treatment of a liquid with both barrier and glow discharges near the surface of the liquid phase in a flow-through mode. Solutions of primary and secondary aliphatic alcohols were used as a model object of plasma-chemical treatment. As a result of the study, the mechanisms of liquid-phase oxidation of primary and secondary aliphatic alcohols during plasma-chemical treatment of water were proposed. The emission spectra of electric discharges at the gas-liquid interface in the presence of dissolved organic substances were obtained and analyzed. Spectral studies of electrodischarge plasma in the liquid-liquid zone confirmed the differing composition of the inorganic oxidation products of primary and secondary aliphatic alcohols. When deciphering the spectra of barrier and glow discharges, the characteristic emission bands of nitrogen N<sub>2</sub>, OH-radicals and nitric oxide,

### Keywords

*Plasma chemistry, alcohols,  
radical oxidation, barrier  
discharge, glow discharge*

as well as lines of atomic hydrogen H and oxygen O were shown. In addition, the effect of the nature of the organic substances contained in the treated water on the characteristics of the electric discharge plasma was shown

Received 13.09.2019

Accepted 17.08.2020

© Author(s), 2021

*The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as a part of a state assignment (project FSSM-2020-0004)*

## REFERENCES

- [1] Mahyar A., Miessner H., Mueller S., et al. Development and application of different non-thermal plasma reactors for the removal of perfluorosurfactants in water: a comparative study. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2019, vol. 39, no. 3, pp. 531–544. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-019-09977-6>
- [2] Kolb V.M. Green organic chemistry and its interdisciplinary applications. CRC Press, 2016.
- [3] Bekeschus S., Favia P., Robert E., et al. White paper on plasma for medicine and hygiene: future in plasma health sciences. *Plasma Process. Polym.*, 2019, vol. 16, iss. 1, special issue: The Future of Plasma Science, art. 1800033. DOI: <https://doi.org/10.1002/ppap.201800033>
- [4] Zhang W., Cue B.W., eds. Green techniques for organic synthesis and medicinal chemistry. Wiley, 2012.
- [5] Lu X., Reuter S., Laroussi M., et al. Nonequilibrium atmospheric pressure plasma jets. CRC Press, 2019.
- [6] Shutov D.A., Sungurova A.V., Choukourov A., et al. Kinetics and mechanism of Cr(VI) reduction in a water cathode induced by atmospheric pressure DC discharge in air. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2016, vol. 36, no. 5, pp. 1253–1269. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-016-9725-2>
- [7] Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., et al. The destruction of carbon tetrachloride dissolved in water in a dielectric barrier discharge in oxygen. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2019, vol. 39, no. 2, pp. 461–473. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-019-09958-9>
- [8] Shutov D.A., Sungurova A.V., Smirnova K.V., et al. Kinetic features of chromium(VI) reduction and phenol degradation in aqueous solution by treatment in atmospheric-pressure air direct-current discharge. *High Energy Chem.*, 2018, vol. 52, no. 1, pp. 95–98. <https://doi.org/10.1134/S0018143918010125>
- [9] Shutov D.A., Sungurova A.V., Manukyan A.S., et al. Reduction–oxidation of chromium ions in aqueous solution by treatment with atmospheric-pressure direct-current discharge in argon. *High Energy Chem.*, 2018, vol. 52, no. 5, pp. 429–432. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0018143918050144>
- [10] Ivanov A.N., Shutov D.A., Manukyan A.S., et al. Influence of non-uniformity of generation of active particles on deposition processes and redox reactions in a glow discharge in contact with water. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2019, vol. 39, no. 1, pp. 63–73. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-018-9936-9>

[11] Yakushin R.V., Kolesnikov V.A., Brodskii V.A., et al. Degradation of organic substances in aqueous solutions under the action of pulsed high-voltage discharges. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, no. 8, pp. 1338–1342.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427215080182>

[12] Kandelaki G.I., Kolesnikov V.A., Brodskiy V.A., et al. Study of the influence of nonequilibrium dielectric-barrier discharge plasma on the valence state of transition metals in aqueous solutions. *High Energy Chem.*, 2018, vol. 52, no. 2, pp. 183–188.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S0018143918020157>

[13] Yakushin R.V., Chistolinov A.V., Kolesnikov V.A., et al. Plazmokhimicheskiy reaktor obrabotki zhidkosti bar'yernym razryadom [Barrier discharge plasma chemical reactor for liquids]. Patent RU 173849. Appl. 18.04.2016, publ. 14.09.2017 (in Russ.).

[14] Yakushin R.V., Chistolinov A.V., Kolesnikov V.A., et al. Ustroystvo obrabotki zhidkostey bar'yernym razryadom [Barrier discharge device for treatment of liquids]. Patent RU 161968. Appl. 22.09.2015, publ. 20.05.2016 (in Russ.).

[15] Yakushin R.V., Chistolinov A.V., Kolesnikov V.A., et al. Plazmogazokataliticheskiy reaktor obrabotki zhidkosti [Plasma-gas-catalytic reactor for treatment of liquids]. Patent RU 189390. Appl. 30.01.2019, publ. 21.05.2019 (in Russ.).

[16] Reisz E., Tekle-Röttering A., Naumov S., et al. Reaction of 1-propanol with ozone in aqueous media. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol. 20, iss. 17, special issue: The Structure and Function of the Second Phase of Liquid Water, pp. 4165–4185.

DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms20174165>

[17] Wittcoff H.A., Reuben B.G., Plotkin J.S. *Industrial organic chemicals*. Wiley, 2012.

**Yakushin R.V.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Dean of the Faculty of Chemical Pharmaceutical Technologies and Biomedical Preparations, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Chistolinov A.V.** — Senior Researcher, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (Izhorskaya ul. 13, str. 2, Moscow, 125412 Russian Federation).

**Boldyrev V.S.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University; Leading Engineer, Engineering Center Automation and Robotics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

**Ofitserov E.N.** — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of Chemistry and Technology of Biomedical Preparations, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Solovieva I.N.** — Assoc. Professor, Department of Chemistry and Technology of Biomedical Preparations, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).



**Perfilieva A.V.** — Cand. Sc. (Eng.), Researcher of Technopark, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

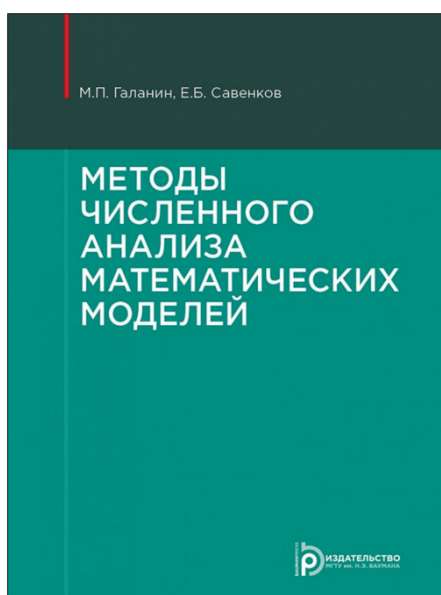
**Podhaluzina N.Ya.** — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Organic Chemistry, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miusskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Yakushin R.V., Chistolinov A.V., Boldyrev V.S., et al. Research of liquid phase oxidation of aliphatic alcohols in plasma chemical water treatment. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2021, no. 1 (94), pp. 92–108 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2021-1-92-108>

В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана  
вышла в свет монография авторов  
**М.П. Галанина, Е.Б. Савенкова**

**«Методы численного анализа  
математических моделей»**



Изложены методы решения задач линейной алгебры, систем нелинейных алгебраических уравнений, интерполяция функций, методы численного интегрирования и дифференцирования, численные методы решения задачи Коши и краевых задач для систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Приведены основы общей теории разностных схем и ее применение к построению и анализу методов численного решения эллиптических, параболических и гиперболических уравнений, а также численные методы решения интегральных уравнений. Представлены методы генерации сеток для многомерных задач математической физики, многосеточные методы решения, численные методы для решения уравнения переноса и уравнений газовой динамики, алгоритмические основы метода конечных элементов.

**По вопросам приобретения обращайтесь:**

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1  
+7 (499) 263-60-45  
[press@bmstu.ru](mailto:press@bmstu.ru)  
<https://bmstu.press>