

УДК 628.16.08/358.21

doi: 10.53816/20753608_2025_3_71

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ
ОТ БОЕВЫХ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ И ОКИСЛИТЕЛЯМИ
В ИНТЕРЕСАХ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СРЕДСТВ
ПОЛЕВОГО ВОДООБЕСПЕЧЕНИЯ**

**THEORETICAL FOUNDATIONS OF THE TECHNOLOGY OF WATER
PURIFICATION FROM CHEMICAL WARFARE AGENTS
BY ULTRAVIOLET RADIATION AND OXIDIZING AGENTS
IN THE INTERESTS OF CREATING PROMISING MEANS
OF FIELD WATER SUPPLY**

По представлению академика РАН Р.А. Дурнева

А.В. Шевченко

Военно-инженерная академия им. Д.М. Карбышева

A.V. Shevchenko

На основе экспериментальных исследований фотохимического разложения отравляющих веществ в воде, в присутствии окислителей, под действием ультрафиолетового излучения даются теоретическое и математическое описание фотохимических процессов детоксикации отравляющих веществ с учетом активных частиц, образующихся при фотохимическом распаде окислителей.

Ключевые слова: боевое отравляющее вещество, окислитель, соединения ксенона, фотохимический процесс.

Based on experimental studies of the photochemical decomposition of toxic substances in water in the presence of oxidizing agents under the influence of ultraviolet radiation, theoretical and mathematical descriptions of the photochemical processes of detoxification of toxic substances are given, taking into account the active particles formed during the photochemical decomposition of oxidizing agents.

Keywords: chemical warfare agent, oxidizer, xenon compounds, photochemical process.

Введение

Специальная военная операция на Украине показала, что, несмотря на международные обязательства по «Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения

химического оружия и его уничтожении», а также уничтожение всех своих запасов химического оружия Российской Федерацией в 2017 году и США в 2023 году, в Минобороны России все же не сбрасывают со счетов возможное открытое применение оружия массового уничтожения на

поле боя в случае неспособности противника добиться успеха обычными видами вооружений или скрытое использование компонентов химического оружия при совершении террористических актов (осуществлении химического терроризма) [1]. В этих случаях водоисточники могут быть заражены компонентами химического оружия — боевыми отравляющими веществами (ОВ). Поэтому для полевого водообеспечения войск потребуются детоксикация ОВ и удаление продуктов, образующихся при взаимодействии ОВ и реагентов, для получения питьевой воды, отвечающей тре-

бованиям ГОСТ РВ 9999-002-2009 «Вода питьевая, очищенная средствами полевого водообеспечения. Требования к качеству и контролю», а при ее консервировании желательны гигиеническим нормативам, приведенным в таблице.

Практика очистки воды от ОВ показала, что используемые в войсках технологии имеют ряд недостатков, которые связаны, в первую очередь, с необходимостью использования хлорактивных препаратов (при этом ухудшаются органолептические свойства очищенной воды), обеспечивающих снижение содержания ОВ

Таблица

Требования к качеству воды

Отравляющее вещество	Требования ГОСТ РВ 9999-002-2009 (значение показателей качества воды)			Требования гигиенического норматива	
	исходной (мг/дм ³)	очищенной средствами		ПДК* (мг/л)	номер норматива
		индивидуальными (мг/дм ³)	групповыми и коллективными (мг/дм ³)		
Вещества типа Vx, О-изобутил-β-N-диэтиламино- этанттиоловый эфир метилфос- фоновой кислоты	1,0	не более $4 \cdot 10^{-5}$	не более $2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	ГН 2.1.5.2036-05
Зоман, О-(1,2,2-триметилпропил) метилфторфосфонат	1,0	не более $1 \cdot 10^{-5}$	не более $1 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	ГН 2.1.5.2947-11
Зарин, О-изопропилметилфтор- фосфонат	1,0	не более $6 \cdot 10^{-4}$	не более $2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	ГН 2.1.5.2738-10
Иприт сернистый, 2,2'-дихлорэтилсульфид	1,0	не более $5 \cdot 10^{-3}$	не более $5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	ГН 2.1.5.2561-09
Люизит, 2-хлорвинилдихлорарсин	—	—	—	$2,0 \cdot 10^{-4}$	ГН 2.1.5.2122-06
Отравляющие вещества, входящие в состав ипритно- люизитной смеси: 2,2'-дихлорэтилсульфид (иприт) 2-хлорвинилдихлорарсин (люизит)	—	—	—	$1,0 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-4}$	ГН 2.1.5.2561-09
Вещества типа BZ	1,0	не более $1 \cdot 10^{-2}$	не более $1 \cdot 10^{-2}$	—	—
Вещества типа CR	1,0	не более $1 \cdot 10^{-2}$	не более $1 \cdot 10^{-2}$	—	—
Метилфосфоновая кислота	—	—	—	ОДУ** — 2,0	ГН 2.1.5.3225-14

Примечание: * — Предельно допустимая концентрация в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования;

** — Ориентировочный допустимый уровень.

воде в 20–50 раз, а также с тем, что первые порции очищенной воды могут быть получены не ранее, чем через 2–3 часа после начала процесса очистки из-за конечной скорости протекающих химических процессов детоксикации ОВ. Особенно это ярко проявляется при температуре окружающей среды ниже 10 °С. Поэтому задача получения в полевых условиях в кратчайшие сроки питьевой воды улучшенного качества при значительном снижении потребления химических реагентов не теряет актуальности и в наши дни.

В настоящее время такая задача решается станциями (комплексами) очистки, опреснения и консервирования воды, принятых на снабжение инженерных войск. Однако в отношении ОВ основными дегазирующими веществами для обезвреживания воды все же остаются хлорактивные препараты.

Решение этой задачи возможно также на основе применения для очистки воды ультрафиолетового излучения в сочетании с веществами, обладающими сильным окислительным действием. При таком сочетании наблюдается синергетический эффект за счет одновременного протекания прямого фотолиза удаляемой примеси и процессов, при которых реакционноспособные частицы, образующиеся при фотораспаде специально добавленного реагента, вызывают разложение удаляемой примеси. В качестве удаляемой примеси в статье рассматриваются такие боевые отравляющие вещества как ви-экс и зоман, а качестве специально добавленного реагента такие сильные окислители как триоксид ксенона и дифторид ксенона [2]. В совокупно-

сти описанные в настоящей статье механизмы и кинетические закономерности процессов разложения ОВ составляют теоретические основы создания технологии очистки воды с использованием УФ излучения и реагентов на основе окислителей для перспективных средств полевого водообеспечения, в том числе и в арктическом исполнении. Изложение теоретических основ целесообразно начать с описания процессов, происходящих при фотолизе дифторида и триоксида ксенона, как соединений, генерирующих реакционноспособные частицы.

Фотолиз дифторида и триоксида ксенона

Из спектра поглощения триоксида ксенона, представленного на рис. 1, следует, что этому веществу характерно поглощение излучения с длинами волн короче 330 нм.

С уменьшением длины волны значение молярного коэффициента экстинкции монотонно возрастает и при 200 нм достигает значения $E = 1770$ л/(моль·см). В спектре не отмечаются дополнительные максимумы поглощения. Рассчитанное по уравнению [3, 4] значение силы осциллятора f , равное 0,034, свидетельствует о достаточной интенсивности электронных переходов в молекуле, а, следовательно, время жизни возбужденных состояний, должно быть невелико.

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot F \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_g d\lambda, \quad (1)$$

где F — поправочный множитель, близкий к 1, учитывающий влияние растворителя и зависящий

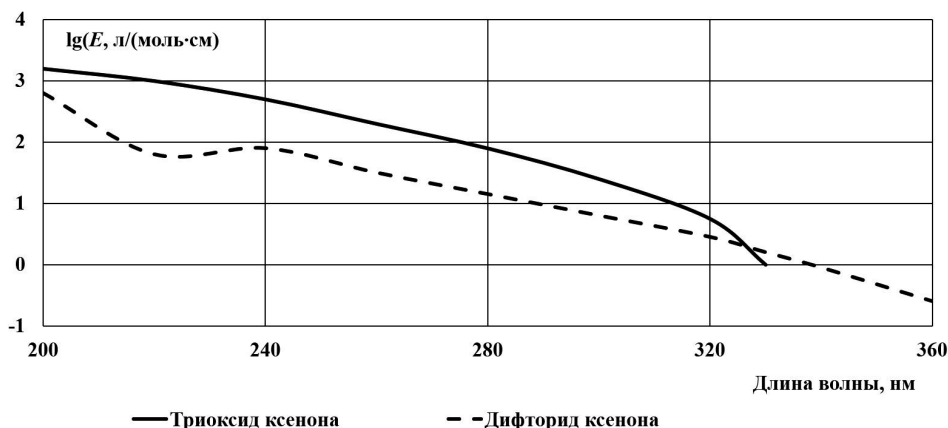


Рис. 1. Спектры поглощения соединений ксенона в воде

от показателя преломления среды; ϑ — волновое число, см^{-1} ; $\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} E_{\vartheta} d\vartheta$ — интегральный молярный коэффициент экстинкции, л/(моль·см).

Оцененная по уравнению [5] теоретическая верхняя граница жизни возбужденных состояний τ^0 , составляет величину порядка $3 \cdot 10^{-8}$ с.

$$\tau^0 = \frac{3,5 \cdot 10^8 \cdot q}{\vartheta_{\text{ср}}^2 \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} E_{\vartheta} d\vartheta}, \quad (2)$$

где q — степень вырождения (мультиплетность) данного состояния.

Сопоставление полученной величины со скоростями возможных реакций в воде показывает, что для триоксида ксенона, находящегося в растворе в молекулярной недиссоциированной форме [6], при поглощении квантов света будут характерны в основном лишь мономолекулярные реакции, например, распада. При этом, если принять во внимание схему разложения триоксида ксенона в воде, приведенную в [2], то можно предположить, что при облучении триоксид ксенона будет распадаться с образованием радикальных частиц окислительного характера, могущих быть ответственными, в конечном итоге, за эффективное разложение находящихся в воде различных органических веществ.

Рассмотрим закономерности разложения триоксида ксенона под действием излучения импульсной ксеноновой лампы низкого давления ИНП 3/250. В спектре испускания этой лампы до 15% от всей испускаемой световой энергии приходится на область 190–300 нм, максимум излучения приходится на длину вол-

ны 218 нм. Экспериментальные данные свидетельствуют, что разложение триоксида ксенона наблюдается при действии света короче 330 нм, что согласуется со спектром его поглощения. Это приводит к выводу об инициировании разложения триоксида ксенона в результате прямого поглощения кванта света молекулой с последующими превращениями, приводящими к продуктам реакции. При этом сенсibilизированные реакции не наблюдаются. Построенный по экспериментальным данным нормированный спектральный интеграл квантового выхода (рис. 2) описывается уравнением прямой линии, результат дифференцирования которого дает значение квантового выхода, равное $0,31 \pm 0,02$ (при температуре 10 °C).

Независимость квантового выхода от длины волны излучения и его величина, меньшая единицы, говорит о том, что системе не характерны цепные разветвленные радикальные реакции. Этот факт подтверждается и в экспериментах по изучению влияния интенсивности излучения на скорость фотолиза триоксида ксенона. На рис. 3 показаны кинетические линии фотолиза триоксида ксенона при различной интенсивности излучения, приходящегося на полюсу поглощения вещества.

Как видно (прямые линии), фотолиз триоксида ксенона математически описывается в рамках уравнения реакции первого порядка. Построенная на основании этого графическая зависимость константы скорости фотолиза от интенсивности излучения, показанная на рис. 4, убедительно свидетельствует, что скорость

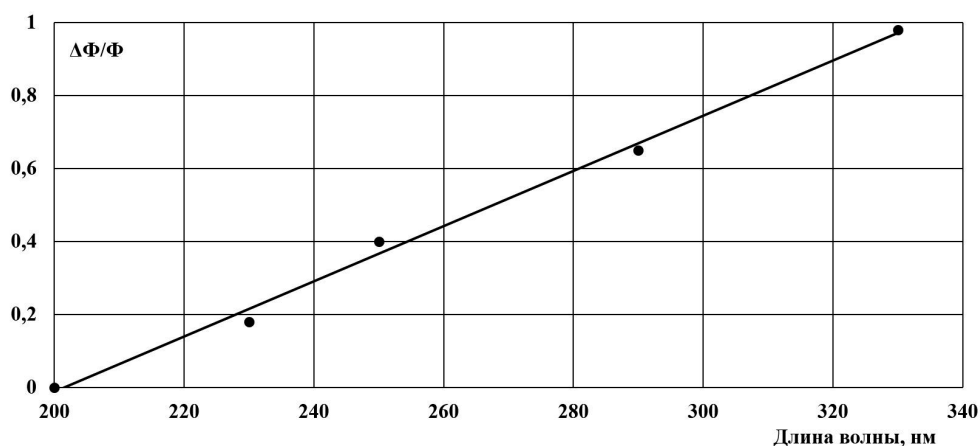


Рис. 2. Нормированный спектральный интеграл квантового выхода Φ разложения триоксида ксенона: $\Delta\Phi$ — приращение квантового выхода

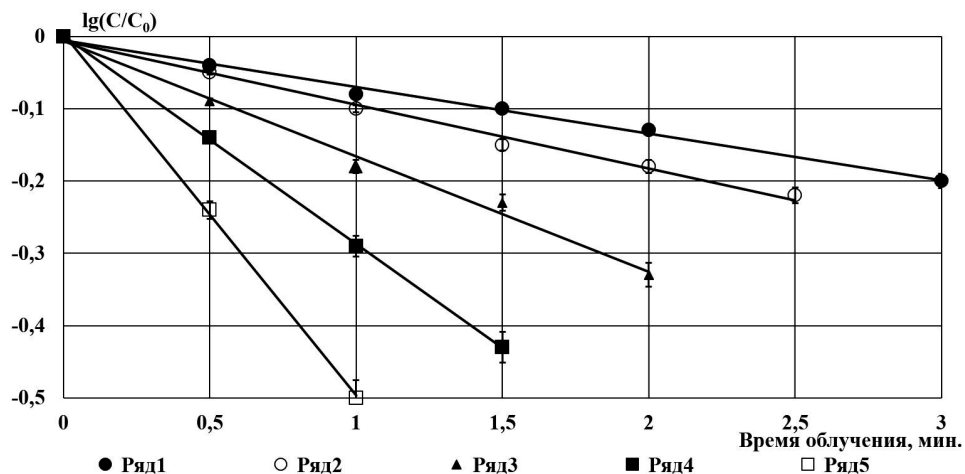


Рис. 3. Кинетика фотолиза триоксида ксенона при температуре воды $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, частоте импульсов УФ-излучения $\varphi = 4\text{ Гц}$ и различной интенсивности УФ излучения (I , кв./ $(\text{см}^3\cdot\text{имп.})$): ряд 1 — $0,6\cdot 10^{16}$, ряд 2 — $0,77\cdot 10^{16}$, ряд 3 — $1,1\cdot 10^{16}$, ряд 4 — $2,1\cdot 10^{16}$, ряд 5 — $3\cdot 10^{16}$; C_0 и C — начальная и текущая концентрации триоксида ксенона

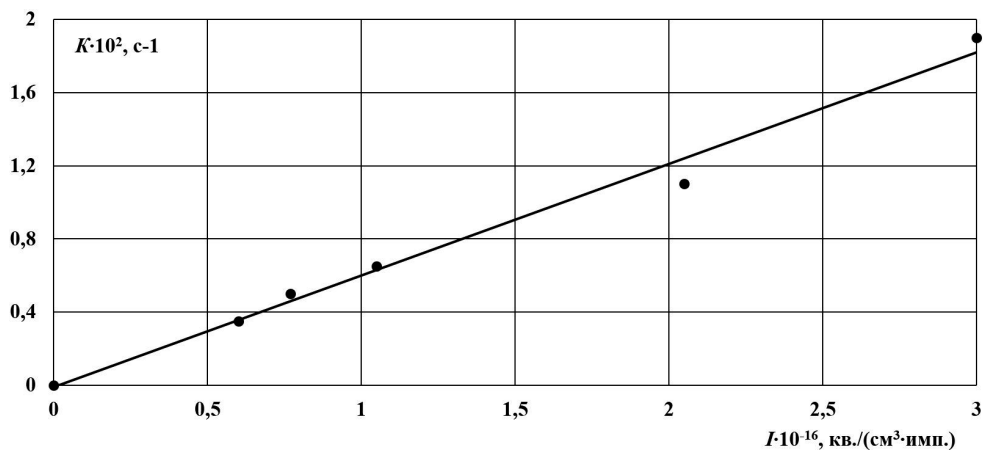


Рис. 4. Зависимость константы скорости K фотолиза триоксида ксенона от интенсивности УФ-излучения I

фотолиза зависит от интенсивности излучения в первой степени, а, следовательно, для распада триоксида ксенона цепные радикальные реакции не характерны.

При этом само значение квантового выхода не зависит от интенсивности светового излучения. Эти факты приводят нас к пониманию, что разложение триоксида ксенона происходит преимущественно в результате мономолекулярного распада молекулы, поглотившей квант излучения. Так как молекула, согласно работам [7, 8], при этом находится в клетке растворителя, то эффективность первоначального процесса распада триоксида ксенона можно оценить при изучении влияния температуры на фотолиз триоксида ксенона.

Исследование кинетики фотолиза триоксида ксенона при различных температурах показало, что в диапазоне $10\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ фотолиз описывается уравнением реакции первого порядка. Определенный вид Аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры свидетельствует, что в указанном интервале рассчитанное значение энергии активации составляет величину 4 кДж/моль , и поэтому температурной зависимостью энергии активации можно пренебречь. Столь малое значение энергии активации говорит о незначительном влиянии на скорость фотолиза температуры. Сравнивая полученное значение со значением энергии активации реакций, контролируемых диффузией в воде (равной 20 кДж/моль), можно отметить, что

диффузионные процессы при фотолизе триоксида ксенона не являются главными и эффективность необратимого распада возбужденной молекулы уже в клетке растворителя очень велика. Все эти факты позволяют заключить о приоритетности первичных фотохимических процессов при фотолизе триоксида ксенона. К этому также надо присовокупить факт независимости квантового выхода фотолиза от концентрации самого триоксида ксенона при его содержании не выше 1000 мг/л.

Обобщая представленный материал, можно сделать вывод, что распад триоксида ксенона идет по механизму необратимой изомеризации синглетного или триплетного состояний возбужденной молекулы на частицы окислительного характера. Наиболее вероятными продуктами фотолиза являются газ ксенон и пероксид водорода.

Анализируя спектр дифторида ксенона (рис. 1), находящегося в воде также в недиссоциированной форме, отметим, что этому веществу, как и триоксиду ксенона, свойственно поглощение УФ-излучения с длинами волн короче 360 нм. При этом с уменьшением длины волны излучения возрастает значение молярного коэффициента экстинкции. Однако поглощение излучения дифторидом ксенона менее интенсивно, чем в случае триоксида ксенона. При 200 нм значение молярного коэффициента экстинкции составляет 480 л/(моль·см), что приблизительно в 4 раза меньше, чем у триоксида ксенона. В спектре отмечается дополнительный максимум поглощения, приходящийся на длину волны 242 нм, которому соответствует значение молярного коэффициента экстинкции, равное 82 л/(моль·см). Рассчитанные по выражениям (1) и (2) значения силы осциллятора, равное 0,005, и времени жизни возбужденных состояний — $2 \cdot 10^{-7}$ с в сопоставлении со скоростями возможных реакций в воде свидетельствуют, что дифториду ксенона в равной степени могут быть присущи как мономолекулярные, так и бимолекулярные реакции. При этом, как и в случае с триоксидом ксенона, следует ожидать, что при распаде под действием УФ-излучения в воде также будут образовываться радикальные частицы окислительного характера.

Приступая к рассмотрению фотолиза дифторида ксенона, отметим, что он в отличие от триоксида ксенона в воде сам уже подвергается

разложению при отсутствии излучения [2]. Это затрудняет рассмотрение собственно самой картины фотолиза дифторида ксенона, а при высоких температурах и продолжительном облучении приводит к неоднозначной интерпретации получаемых результатов. Поэтому количественную оценку проводили лишь в опытах, сочетающих невысокую температуру с непродолжительным облучением. При этом удавалось отделить существенность вклада гидролиза дифторида ксенона в общий процесс его распада под действием УФ-излучения, так как ожидаемая константа скорости фотолиза более чем в 10 раз превышала наблюдаемую константу скорости гидролиза дифторида ксенона, равную $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 10 °С.

Исследование кинетики фотолиза дифторида ксенона при различных температурах (рис. 5) свидетельствует, что в диапазоне температур 10–45 °С фотолиз дифторида ксенона подчиняется уравнению реакции первого порядка. Рассчитанное значение энергии активации составляет величину 10 кДж/моль.

Найденное значение энергии активации фотолиза меньше значения для гидролиза дифторида ксенона (28 кДж/моль), но больше, чем для фотолиза триоксида ксенона, который разлагается по механизму внутримолекулярного распада. Согласно работе [9], полученное значение энергии активации может быть отнесено за счет протекающих в системе различных реакций с участием радикалов. Действительно, рассчитанное при 10 °С значение квантового выхода, равное 1,9, превышает единицу и является убедительным доказательством того, что в системе идут реакции с участием радикалов, которые образуются при фотолизе дифторида ксенона. При этом не столь уж значительное превышение квантовым выходом единицы говорит, что системе характерны, скорее всего, цепные реакции с небольшой разветвленностью. В дополнении к этому следует привести результаты экспериментов, в которых изучалось влияние интенсивности излучения на скорость разложения дифторида ксенона. Согласно им константа скорости разложения дифторида ксенона прямо пропорциональна, а квантовый выход обратно пропорционален корню квадратному из интенсивности излучения. Это позволяет охарактеризовать механизм разложения схемой, которая, в

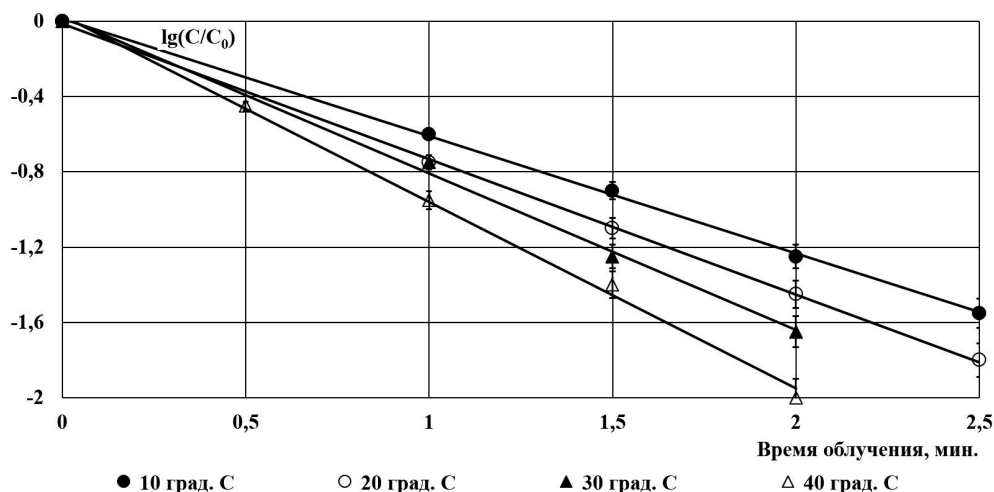


Рис. 5. Кинетика фотоллиза дифторида ксенона при различных температурах (коэффициент поглощения воды $K_B = 0,2 \text{ см}^{-1}$, толщина слоя воды $L = 0,5 \text{ см}$, $\varphi = 4 \text{ Гц}$, $I = 5,22 \cdot 10^{16} \text{ кв.}/(\text{см}^3 \text{ имп.})$)

первом приближении, отвечает последовательности реакций на рис. 6, где A_2 обозначает дифторид ксенона, а B_2 — воду.

Наиболее вероятными активными радикальными частицами в этом процессе являются гидроксильный и пероксидный радикалы, а продуктами фотоллиза — газ ксенон, фтор-анион и пероксид водорода. При этом наблюдаемое от опыта к опыту отсутствие зависимости квантового выхода от концентрации дифторида ксенона позволяет описать квантовый выход его разложения, где концентрация вещества B_2 постоянна, так как обозначает практически не расходующее вещество — воду,

$$\Phi = \frac{d[AB]/d\tau}{I_{\text{полг.}}} = \frac{K[B_2]}{\sqrt{I_{\text{полг.}}}} > 1,$$

где $K = 2K_1^p \sqrt{\frac{\xi}{K_1^o}}$.

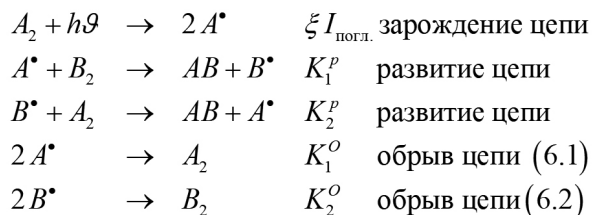


Рис. 6. Схема фотохимической цепной радикальной реакции: $I_{\text{полг.}}$ — интенсивность поглощенного света, ξ — квантовый выход радикалов; $K_1^p, K_2^p, K_1^o, K_2^o$ — константы скоростей развития и обрыва цепей соответственно

Это в свою очередь свидетельствует о существенности обрыва цепи по реакции (6.1) на рис. 6.

По указанным выше причинам точную количественную зависимость квантового выхода фотоллиза дифторида ксенона от длины волны излучения получить не удалось, так как при построении нормированного интеграла возникающие погрешности не позволяют количественно его продифференцировать. Вместе с тем отметим качественную сторону, заключающуюся в том, что квантовый выход практически остается постоянным в интервале длин волн больше 250 нм и несколько снижается в области волн короче 250 нм. Такая зависимость, согласно работе [10], также характеризует цепные радикальные реакции.

Таким образом, все имеющиеся у нас данные в совокупности доказывают, что разложение дифторида ксенона под действием УФ-излучения протекает по механизму цепной радикальной реакции.

Найденные количественные характеристики процессов разложения дифторида ксенона и триоксида ксенона под действием УФ-излучения позволяют в дальнейшем рассчитать необходимое время облучения для снижения концентраций этих веществ до требуемого уровня в аппаратах, реализующих облучение воды с введением окислителей. На основании полученных результатов рассмотрим влияние введения окислителей на разложение ОВ при действии УФ-излучения.

Разложение ви-экс при облучении УФ-излучением в присутствии окислителей

На рис. 7 показана кинетика разложения ви-экс под действием УФ излучения в присутствии триоксида ксенона.

Анализ данных представленных на рис. 7 свидетельствует, что кинетика разложения ви-экс при различном содержании триоксида ксенона в условиях УФ облучения не является однозначной. Так, добавление триоксида ксенона в реакционную систему вплоть до концентрации 5 мг/л практически никакого влияния на фотоллиз ви-экс не оказывает. При дальнейшем увеличении содержания триоксида ксенона от 10 до 40 мг/л происходит постепенное изменение кинетики разложения ви-экс. Это проявляется в увеличении скорости разложения ви-экс в первоначальный момент облучения. При этом значение квантового выхода возрастает с 0,1 до 0,6.

Этот факт объясняется тем, что в первоначальный момент облучения за счет повышения содержания триоксида ксенона в воде происходит активная генерация различных радикальных частиц, которые взаимодействуют с молекулами ви-экс. Скорость разложения ви-экс, обуславливаемая радикальными реакциями, при этом сравнима со скоростью прямого фотоллиза ви-экс в отсутствии радикальных частиц. В результате этого общая скорость детоксикации увеличивается. При расходовании триоксида ксенона вклад радикальных реакций уменьшается, и общая скорость процесса начинает определяться

лишь скоростью фотоллиза ви-экс. В том, что разложение ви-экс идет с участием радикалов, подтверждается результатами экспериментов при высоких содержаниях ви-экс и триоксида ксенона. Так, при концентрации последних 60 мг/л и 760 мг/л соответственно значение квантового выхода намного превышает единицу и составляет приблизительно 7. При низких концентрациях наряду с радикальными процессами необходимо учитывать разложение ви-экс и по механизму необратимой изомеризации возбужденных состояний. В связи с этим, общая скорость разложения ви-экс складывается из скоростей этих процессов, а их соотношение определяет: по какому механизму преимущественно протекает разложение ви-экс.

Рассмотрим кинетические закономерности разложения ви-экс при облучении в присутствии дифторида ксенона.

В разделе 1 статьи показано, что дифторид ксенона в воде под действием УФ-излучения распадается по цепному радикальному механизму. Следовательно, те кинетические закономерности, выявленные нами при рассмотрении разложения ви-экс в присутствии триоксида ксенона, следует ожидать и для дифторида ксенона. Различие может наблюдаться, скорее всего, лишь в эффективности разложения ви-экс. Действительно, анализ кинетики разложения ви-экс в присутствии дифторида ксенона под действием УФ-излучения, представленной на рис. 8, свидетельствует, что те тенденции, которые были выявлены для разложения ви-экс в присутствии

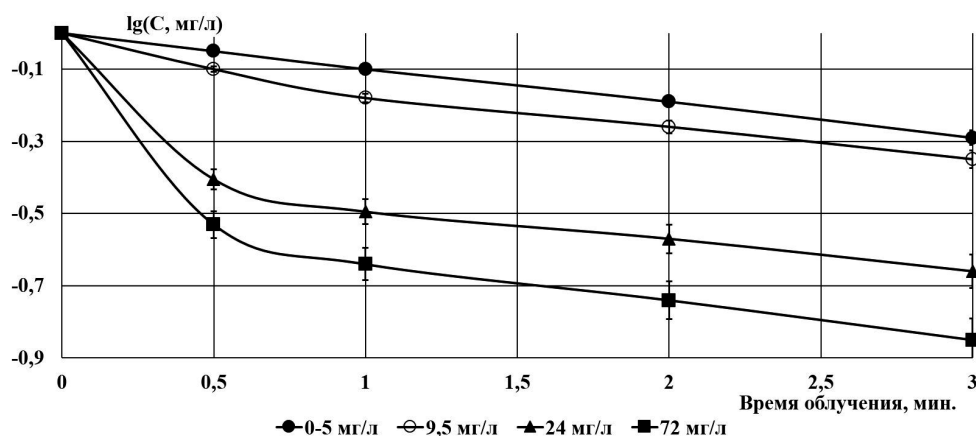


Рис. 7. Кинетика разложения ви-экс под действием УФ-излучения при различной концентрации триоксида ксенона: $I = 2,6 \cdot 10^{16}$ кв./ $(\text{см}^2 \text{ имп.})$, $KB = 0,2 \text{ см}^{-1}$, молярный коэффициент экстинкции $E = 340 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$, $L = 0,5 \text{ см}$, $t = 20^\circ \text{C}$, $\varphi = 4 \text{ Гц}$, C — концентрации ви-экс

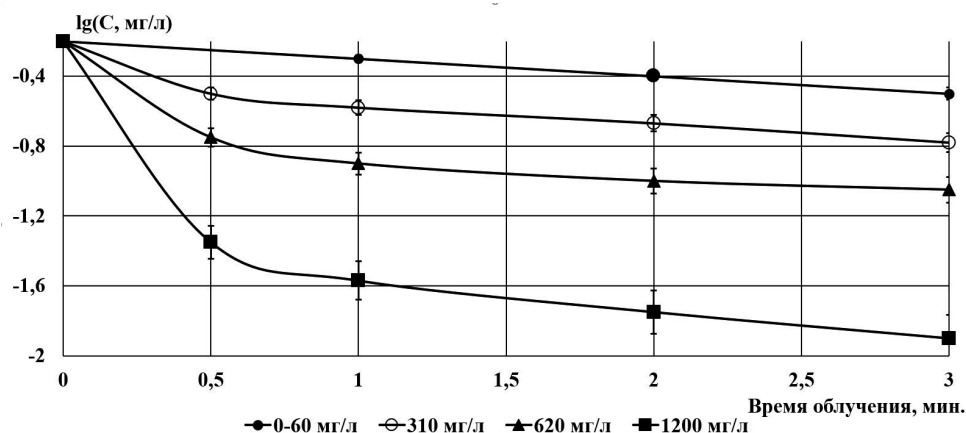


Рис. 8. Кинетика разложения ви-экс под действием УФ-излучения при различной концентрации дифторида ксенона: $I = 3,1 \cdot 10^{16}$ кв./см³ имп.), $KB = 0,2$ см⁻¹, молярный коэффициент экстинкции $E = 340$ л/(моль·см), $L = 0,5$ см, $t = 20$ °C, $\phi = 4$ Гц, C — концентрации ви-экс

триоксида ксенона, в полной мере соответствующим и для дифторида ксенона.

Найденная по начальным участкам кривых рис. 8 зависимость квантового выхода разложения ви-экс от концентрации дифторида ксенона показывает, что вплоть до содержания дифторида ксенона, равного 60 мг/л, добавление его в воду не приводит к заметному ускорению разложения ви-экс и лишь при превышении указанного уровня начинает ощущаться его влияние. В этом случае, в отличие от триоксида ксенона, увеличение квантового выхода прямо пропорционально содержанию дифторида ксенона в гораздо более широком диапазоне концентраций (60–1200 мг/л). При содержании дифторида ксенона менее 60 мг/л скорость разложения ви-экс определяется механизмом необратимой изомеризации возбужденных состояний, так как значение квантового выхода, равное 0,056, практически совпадает с наблюдаемым для фотолиза ви-экс в отсутствие окислительных частиц.

Обобщая полученные экспериментальные факты и зависимости, можно заключить, что разложение ви-экс под действием УФ-излучения в присутствии окислителей является результатом протекания двух независимых процессов. Первый — необратимая изомеризация возбужденных состояний ви-экс в нетоксичные продукты и второй — взаимодействие молекул ви-экс с радикальными частицами, которые образуются при УФ распаде окислителей. Так, при малых содержаниях окислителей процессом, определяющим эффект разложения ви-экс, является пер-

вый. Увеличение концентрации окислителей повышает вклад в суммарный эффект второго процесса, что проявляется в увеличении квантового выхода. Кроме того, увеличение концентрации окислителей, таких как дифторид ксенона, приводит к изменению прямо пропорциональной зависимости скорости разложения ви-экс от интенсивности излучения на зависимость скорости от корня квадратного из интенсивности, которая характерна для фотолиза дифторида ксенона и, например, пероксида водорода.

В случае же введения триоксида ксенона скорость разложения ви-экс остается прямо пропорциональна первой степени интенсивности, что в полной мере характерно как для фотолиза ви-экс, так и для фотолиза триоксида ксенона.

Превышение квантовым выходом разложения ви-экс единицы, наряду с прямо пропорциональной зависимостью скорости разложения ви-экс от интенсивности УФ-излучения и концентрации окислителя позволяет предположить, что заметную роль приобретает взаимодействие не возбужденных состояний молекул ви-экс с частицами радикального характера, которые образуются при распаде окислителей.

В связи со сказанным, общая схема процесса представлена на рис. 9.

Проанализируем данную схему на основе принципа стационарных концентраций. В этом случае принцип стационарности концентраций в полной мере может быть применен только в отношении возбужденных состояний ви-экс.

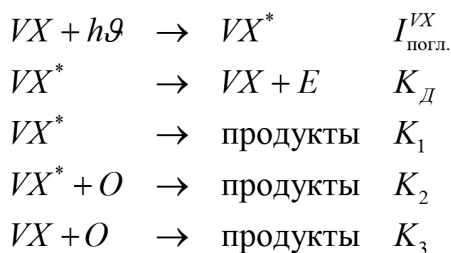


Рис. 9. Общая схема разложения ви-экс под действием УФ-излучения в присутствии окислителей. VX, VX^ — молекула ви-экс в невозбужденном и возбужденном состояниях; O — радикальные частицы, образующиеся из окислителей, K_d — константа скорости, учитывающая все пути дезактивации возбужденных состояний молекулы ви-экс; K_1, K_2, K_3 — константы скоростей процессов, приводящих к продуктам реакций*

Скорость образования продуктов разложения (ПР) ви-экс определяется выражением

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{ПР}]}{d\tau} = & \quad (3) \\
 = K_1[VX^*] + K_2[VX^*][O] + K_3[VX][O].
 \end{aligned}$$

Полагая

$$\begin{aligned}
 \frac{d[VX^*]}{d\tau} = I_{\text{погл.}}^{VX} - K_d[VX^*] - & \quad (4) \\
 - K_1[VX^*] - K_2[VX^*][O]
 \end{aligned}$$

и подставляя полученное из уравнения (4) выражение для $[VX^*]$ в выражение (3), получим

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{ПР}]}{d\tau} = \frac{I_{\text{погл.}}^{VX} (K_1 + K_2[O])}{K_d + K_1 + K_2[O]} + & \\
 + K_3[VX][O].
 \end{aligned}$$

Для квантового выхода

$$\Phi = \frac{K_1 + K_2[O]}{K_d + K_1 + K_2[O]} + \frac{K_3[VX][O]}{I_{\text{погл.}}^{VX}}. \quad (5)$$

Из закона Бугера-Ламберта-Бера при малых значениях исходной концентрации ви-экс имеем

$$I_{\text{погл.}}^{VX} = I_0 E_{VX} [VX] L; \quad (6)$$

$$[O] = \xi I_0 E_{Ok} [Ok] L \tau, \quad (7)$$

где I_0 — интенсивность строго монохроматического света, падающего за единицу времени на переднюю поверхность вещества; ξ — квантовый выход образования радикальных частиц из окислителя; $[Ok]$ — концентрация окислителя; E_{VX}, E_{Ok} — коэффициенты экстинкции ви-экс и окислителя, соответственно; τ — время облучения; L — толщина облучаемого слоя жидкости.

Подставляя уравнения (6) и (7) в выражение (5), получим

$$\Phi = \frac{K_1 + K_2[O]}{K_d + K_1 + K_2[O]} + \frac{\xi K_3 E_{Ok} [Ok] \cdot \tau}{E_{VX}}, \quad (8)$$

где $[Ok] \cdot \tau = \text{const}$ — так как отражает стационарную концентрацию образующихся радикальных частиц $[Ok]$, которая устанавливается в зависимости от интенсивности излучения за достаточно короткое время.

Анализ выражения (8) свидетельствует о зависимости квантового выхода разложения ви-экс от концентрации окислителя, причем его значение может превышать единицу при высоком содержании окислителя. Кроме того, зависимость квантового выхода разложения ви-экс от интенсивности определяется параметром ξ во втором члене выражения, отражающим квантовый выход образования радикальных частиц из окислителя.

Таким образом, выражение (10) адекватно описывает экспериментально наблюдаемые зависимости квантового выхода от концентрации окислителя и интенсивности излучения, что позволяет принять схему (рис. 9) для описания механизма разложения ви-экс при облучении УФ светом в присутствии окислителей.

Разложение зомана при облучении УФ излучением в присутствии окислителей

Для молекул зомана не характерно разложение по мономолекулярному механизму. Поэтому добавление в реакционную среду дифторида ксенона, или триоксида ксенона, или, например, пероксида водорода, при фотолизе которых в водной среде образуется большое количество радикальных частиц, является важным условием для очистки воды от зомана. Учитывая, что

из указанных соединений пероксид водорода является наиболее распространенным и дешевым, сначала рассмотрим кинетические закономерности разложения зомана в воде под действием УФ-излучения в присутствии пероксида водорода (рис. 10).

Как следует из данных представленных на рис. 10, добавление в воду пероксида водорода приводит к увеличению скорости разложения зомана. При этом кинетика процесса описывается в рамках уравнения реакции первого порядка.

Найденная зависимость величины квантового выхода разложения зомана от содержания пероксида водорода (рис. 11) показывает, что даже незначительное добавление пероксида водорода

(в пределах 5 мг/л) способно повысить скорость разложения зомана.

Вместе с тем увеличение концентрации пероксида водорода выше 50 мг/л не является целесообразным, так как при этом существенного повышения квантового выхода не происходит. Исследование эффективности разложения зомана от интенсивности излучения показало, что скорость его разложения при содержании пероксида водорода 50 мг/л зависит от корня квадратного из интенсивности, что характерно для разложения самого пероксида водорода. В то время как скорость разложения зомана в обычной воде без добавок окислителей пропорциональна интенсивности УФ-излучения

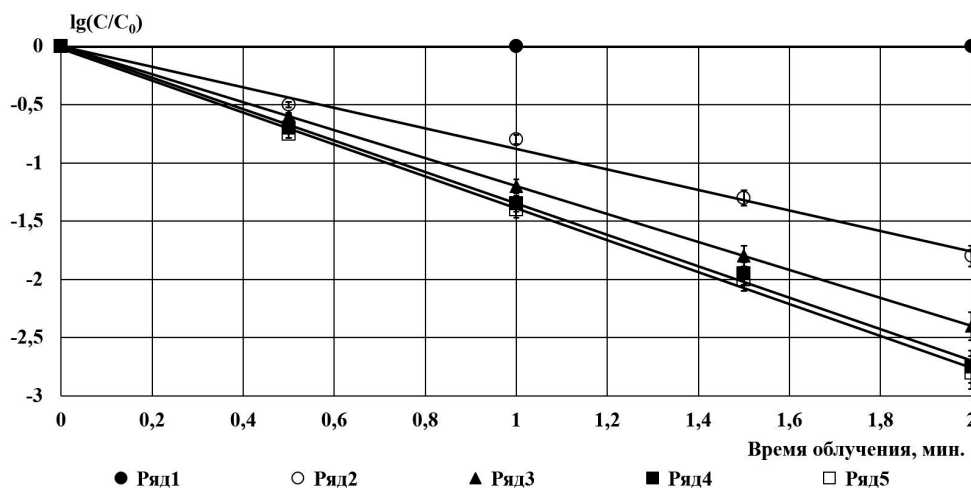


Рис. 10. Кинетика разложения зомана УФ-излучением в воде, в которой подавлено образование радикальных частиц (ряд 1), в обычной воде, насыщенной кислородом (ряд 2), в воде при концентрации пероксида водорода 17 мг/л (ряд 3), при концентрации пероксида водорода 51 мг/л (ряд 4), при концентрации пероксида водорода 85 мг/л (ряд 5): $I = 9,78 \cdot 10^{15}$ кв./(см^3 имп.), $KB = 0,2 \text{ см}^{-1}$, $E = 10 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$, $L = 0,5 \text{ см}$, $t = 20^\circ \text{C}$, $\varphi = 4 \text{ Гц}$, C_0 и C — начальная и текущая концентрации зомана

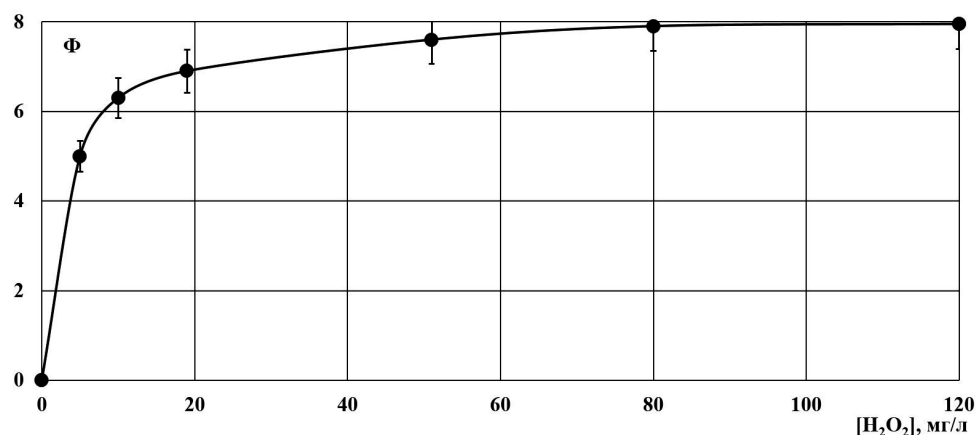


Рис. 11. Зависимость величины квантового выхода разложения зомана от концентрации пероксида водорода

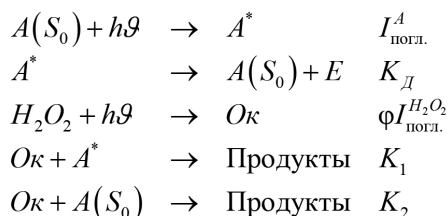


Рис. 12. Общая схема фотоиндуцированного разложения зомана в воде: $A(S_0)$, A^* — молекула зомана соответственно в основном и возбужденном состоянии; $I_{\text{погл.}}^A$ — количество поглощенных квантов излучения молекулами зомана; Φ — квантовый выход образования радикальных частиц окислительного характера

в первой степени. Сопоставление этих фактов доказывает, что разложение зомана обязано, в первую очередь, распаду под действием излучения пероксида водорода. При этом механизм разложения может быть представлен в следующем виде (рис. 12).

Переходя к рассмотрению влияния введения в систему дифторида ксенона, отметим, что в этом случае повторяются все те закономерности, которые были установлены для пероксида водорода.

На рис. 13 представлена зависимость квантового выхода разложения зомана от концентрации дифторида ксенона. Анализ данных свидетельствует, что значительный рост квантового выхода наблюдается до концентрации дифторида ксенона 20 мг/л. Дальнейшее увеличение содержания дифторида ксенона приводит к тому,

что квантовый выход практически перестает зависеть от его концентрации.

Триоксид ксенона проявляет свое влияние на разложение зомана аналогично дифториду ксенона и пероксиду водорода. Представленная на рис. 13 зависимость квантового выхода разложения зомана от концентрации триоксида ксенона показывает, что наиболее оптимальным является содержание триоксида ксенона на уровне 15 мг/л. Отличие при введении триоксида ксенона от дифторида ксенона и пероксида водорода проявляется в том, что скорость разложения зомана прямо пропорциональна интенсивности излучения. Это характерно как для распада триоксида ксенона, так и самого зомана. Превышение квантовым выходом единицы свидетельствует, согласно схеме на рис. 12, о существенности реакций между невозбужденными молекулами зомана и радикальными частицами окислительного характера, которые образуются при УФ распаде триоксида ксенона.

Таким образом, представленный материал позволяет констатировать, что разложение зомана идет по механизму радикальных реакций, поставщиком радикалов в которых являются распадающиеся под действием УФ-излучения молекулы окислителей. Из исследованных окислителей следует отдать предпочтение триоксиду ксенона, так как он обеспечивает наибольшую эффективность разложения зомана. И кроме того, его полный распад возможен уже в рамках самого облучения наряду с разложением зомана.

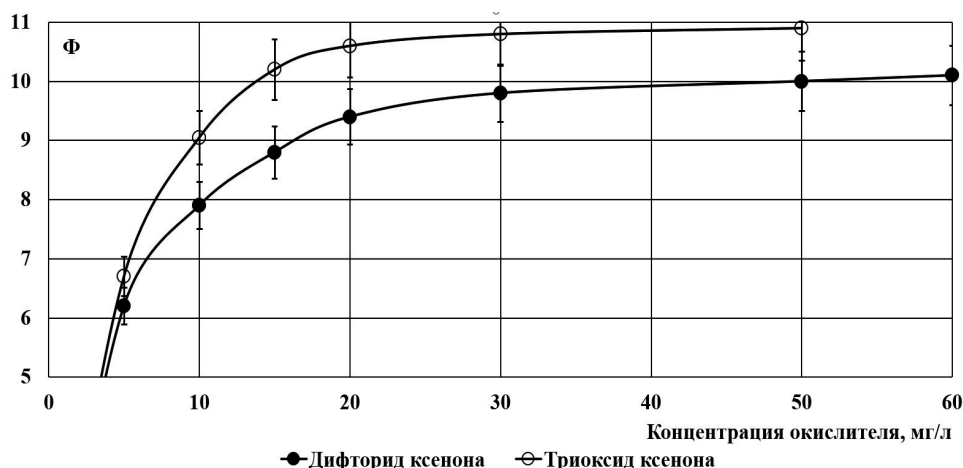


Рис. 13. Зависимость квантового выхода (Φ) разложения зомана от концентрации дифторида и триоксида ксенона

Заключение

Представленные теоретические основы упорядочивают и объясняют экспериментально наблюдаемые факты разложения в воде таких ОВ, как ви-экс и зоман, под действием УФ излучения и таких окислителей, как триоксид ксенона, дифторид ксенона и пероксид водорода, и включают новые знания о процессах и закономерностях:

– фотоиндуцированного разложения в воде боевых отравляющих веществ;

– фотоиндуцированного разложения соединений ксенона и пероксида водорода в воде, при котором происходит образование радикальных частиц, обеспечивающих химическое разложение боевых отравляющих веществ до нетоксичных продуктов;

– фотохимического разложения ОВ в воде при УФ облучении в присутствии соединений ксенона или пероксида водорода;

– химического разложения боевых отравляющих веществ (БОВ) в воде соединениями ксенона за счет протекания реакций радикального характера.

Полученные знания открывают перспективы широкого внедрения фотохимической технологии в практику очистки воды, а также использования соединений ксенона для создания единого препарата очистки воды как от ОВ, так и от бактериальных средств в целях ее индивидуального потребления.

Список источников

1. Пашинин В.А., Татаринцов В.В., Косырев П.Н. О провокациях с применением химического оружия в зоне специальной военной операции // Вестник Академии военных наук. 2023. № 1 (82). С. 63–68.
2. Алейников Н.Н. Синтез, физико-химические свойства соединений ксенона и их применение в химии: Дис. ... доктора хим. наук. Черноголовка, 1987. 463 с.
3. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 544 с.
4. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 671 с.
5. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1968. 328 с.
6. Нейдинг А.Б., Соколов В.Б. Соединения благородных газов // Успехи химии. 1974. Т. XLII, вып. 12. С. 44–57.
7. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Мир, 1986. 288 с.
8. Пономорев С.Г. Влияние радикалов и «клетки» среды на процессы триплет–триплетной аннигиляции органических молекул: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Караганда, 1986. 198 с.
9. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: ИЛ, 1960. 531 с.
10. Введение в фотохимию органических соединений; под ред. Г.О. Беккера. Л.: Химия, 1976. 379 с.