

КИНЕТИКА ТРАНСФОРМАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА.

А.Г. Бубнов, В.И. Гриневич, Н.А. Кувыкин, О.Н. Маслова

Ивановский государственный химико-технологический университет

153460, г. Иваново, пр. Фр. Энгельса, 7. bub@icti.ivanovo.su

В настоящее время, наряду с уже получившими признание радиационными методами водоподготовки разрабатываются плазмохимические методы очистки и обезвреживания стоков. Многообразие элементарных процессов в низкотемпературной плазме барьерного разряда инициирует различного рода физико-химические превращения сложных молекул, которые не могут реализовываться в обычных условиях, что открывает широкие возможности её практического использования в технике защиты окружающей среды. Однако, плазменные способы очистки сбросов и выбросов зачастую не находят широкого применения лишь по причине недостаточной изученности механизмов и закономерностей протекания присущих им физико-химических процессов, что не позволяет производить очистку в оптимальном режиме.

Поэтому, исследование кинетических закономерностей трансформации различных органических соединений в процессе плазменной окислительной деструкции является актуальным.

Эксперименты проводились в реакторе с коаксиальным (КС) расположением электродов. В качестве плазмообразующей среды использовался технический кислород (99,8 %, основные примеси N₂ и Ar), расход которого изменялся от 0,43 до 3,53 см³/с. Барьерный разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора (переменный ток с частотой 50 Гц). Величина приложенного к электродам напряжения (U), измеряемая высоковольтным вольтметром В7-47 (класс точности – 2), изменялась от 7 до 13 кВ. Сила тока во вторичной цепи контролировалась осциллографически (С 1-55, 1 класс точности) – по падению напряжения на постоянном сопротивлении 10 кОм. Разряд возбуждался только после предварительного пропускания через реактор объёма плазмообразующего газа, равного десяти объёмам всей системы, в т.ч. и системы газопроводов. Отбор пробы на анализ осуществлялся через 15 мин после начала выхода воды из реактора, когда концентрация измеряемого соединения становилась постоянной.

Время контакта плазмообразующего газа с зоной разряда в рассчитывалось по формуле: $\tau_{к.г.} = S \times l / g$, с, где S – площадь сечения зазора между электродами (во всех экспериментах – 2,36 см²); l – длина реакционной зоны, см (0,125 м); g – расход плазмообразующего газа, см³/с. Расчёт времени контакта жидкости с зоной разряда ($\tau_{к.ж.}$) осуществлялся по аналогичной формуле, в которой S – площадь сечения гидрофильного материала (во всех экспериментах – 0,28 см²); l – длина реакционной зоны, см (0,125 м); g – расход обрабатываемой жидкости, см³/с.

Обработке подвергались растворы органических соединений, моделирующих поверхностные и сточные воды. Модельные смеси представляли собой водные растворы фенола (начальная концентрация (C_ф) изменялась в пределах 0,02 – 50 мг/л), синтетических поверхностно-активных веществ – СПАВ (C_{СПАВ} = 50 – 100 мг/л), нефтепродуктов (смесь декана (56 %), октана (19 %) и толуола (25 %), C_{н-пр} = 0,1 – 5 мг/л), смеси фенола и хлорида калия (C_ф = 30 мг/л, C_{KCl} = 15 мг/л), а также фенола, СПАВ и нефтепродуктов (C_ф = 15 мг/л, C_{СПАВ} = 57 мг/л, C_{н.пр.} = 5 мг/л).

Значения качественных показателей, характеризующих состав исходной и обработанной воды, определялись по стандартным методикам анализа поверхностных и сточных вод [4, 5], включая методы ИК-спектроскопии.

Исследования показали высокую эффективность плазмохимической очистки воды от фенола (до 99 %). Эксперименты по плазменной обработке растворов, содержащих СПАВ (синтетическое моющее средство – стиральный порошок “Лотос“, ГОСТ 25644-83, основной моющий агент – лаурилсульфонат натрия), позволили сделать вывод о том, что

плазмохимический метод очистки целесообразнее использовать на стадии локальной очистки сточных вод от СПАВ при содержании загрязнителя до 100 мг/л. Оказалось, что при удельной мощности, вкладываемой в разряд (W), не менее 95 мВт/см³ и времени контакта обрабатываемой жидкости с зоной плазмы ($\tau_{к.ж.}$) равной 256 с степень деструкции детергента изменяется от 99,0 до 99,7 %. При снижении удельной мощности в 2 раза степень разрушения СПАВ падает на 7 %, в 4 раза – на 27 %, а при удельной мощности 10 мВт/см³ она не превышает 15 %. При окислении озоном исходного СПАВ, растворённого в воде, могут образовываться формальдегид, спирты, альдегиды, CO₂, одно- и многоосновные карбоновые кислоты. Снижение величины химического потребления кислорода (ХПК) в ходе проведённых нами экспериментов составило 98 % (от 28 мг O₂/л в исходном растворе до 0,5 мг O₂/л после плазменной обработки раствора). Таким образом, в результате плазмохимической очистки сточных вод, содержащих СПАВ, образуются более легко биохимически окисляемые органические соединения. Последний факт немаловажен, особенно при сбросе сточных вод в городской коллектор, откуда они обычно поступают на сооружения биологической очистки.

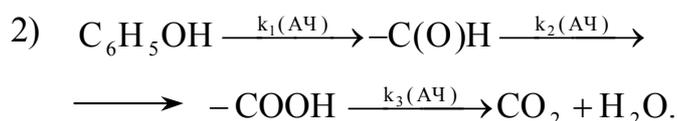
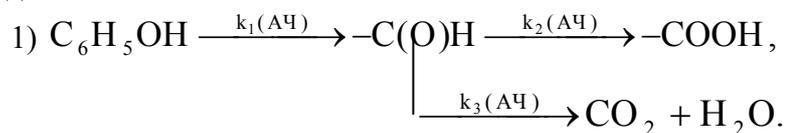
Плазменная обработка водных растворов модельных смесей подтвердила высокую эффективность рассматриваемого метода, которая составила 99, 95 и 97 % для фенола, СПАВ и нефтепродуктов соответственно.

На основании полученных экспериментальных данных (зависимость время контакта обрабатываемого раствора с зоной плазмы – концентрация загрязнителя в воде), были оценены кинетические характеристики рассматриваемых процессов. Расчёт эффективных констант скоростей ($k_{эф}$) и порядка реакций плазмохимического взаимодействия (n) по экспериментальным данным производился как при использовании графического варианта дифференциального метода с обработкой кинетических кривых в координатах $\ln|\Delta c/\Delta t| - \ln(c)$ и построением проверочных зависимостей, так и путем решения задачи параметрической и структурной идентификации моделей кинетики сложных химических реакций, заданных в виде:

$$\frac{dX}{dt} = f(X, \theta), \quad X|_{\tau=0} = X^0; \quad Y = G \cdot X + \varepsilon,$$

где X – n -мерный вектор состояния; Y, ε – m -мерные векторы выхода и случайного шума системы, θ – p -мерный вектор оцениваемых параметров. Максимально правдоподобные оценки параметров θ при этом определялись методом Гаусса-Ньютона.

Стадийные схемы процессов превращения органических соединений, присутствовавших в рассматриваемых системах (на примере фенола), можно представить в следующем виде:



Разложение фенола в среде O₂ в КС, лучше описывается 1^{ой} схемой реакций.

Сравнение рассчитанных эффективных констант скорости обобщенных стадий процессов деструкции фенола сведено в табл. 1.

Таблица 1.

Расчетные эффективные константы скорости разложения фенола

Реактор, плазмообразующий газ	Эффективные константы скорости, с ⁻¹		
	k ₁	k ₂	k ₃
Коаксиальная система, O ₂	(5.80±0.13)·10 ⁻²	(1.10±0.02)·10 ⁻²	(7.60±0.01)·10 ⁻³

Сопоставление рассчитанных эффективных констант скорости позволяет сделать вывод о том, что в реакторе с коаксиальным расположением электродов разложение фенола лимитируется деструкцией карбоновых кислот до CO₂.

Расчитанные значения эффективных констант скоростей реакций показали, что скорость окисления фенола (k₁) существенно зависит от его начальной концентрации и от состава обрабатываемой смеси. Данный вывод подтверждается результатами обработки модельных растворов, причём в однокомпонентных растворах величина графически оценённой эффективной константы деструкции фенола составляла 1,7·10⁻⁵ л/моль·с, в модельном растворе (фенол + KCl) – 1,45·10⁻⁵ с⁻¹.

Для определения лимитирующей стадии плазмохимических процессов (на примере фенола), были рассмотрены характерные времена жизни соединений, присутствовавших в растворе (табл. 2).

Таблица 2.

Характерные времена жизни молекул фенола при обработке в ПБР

Характерные времена	Водный раствор фенола	Модельный водный раствор (фенол + KCl)
Время контакта жидкости с электродами τ _{к.ж.}	0 ÷ 255,8 с	
Диффузионное время движения молекул к электроду в жидкой фазе τ _д (τ _д ~ h ² /D, где h – толщина слоя жидкости, h = 0,05÷0,1 см; D – коэффициент диффузии в жидкой фазе, см ² /с, например, для резорцина D = 0,77·10 ⁻⁵ см ² /с)	324,7 ÷ 1298,7 с	
Время жизни по отношению к скорости окисления τ _{реакц} = 1/k, где k – эффективная расчётная константа скорости окисления фенола в растворе	17,2	147,06

Таким образом, исходя из данных табл. 2 можно сделать вывод о том, что при осуществлении плазмохимической обработки водных растворов скорость протекающих реакций лимитируется не химическими превращениями, а диффузионными процессами в водном растворе. Поэтому интенсифицировать окисление органических примесей можно, либо уменьшая толщину слоя обрабатываемой жидкости, либо увеличивая время контакта раствора с зоной плазмы, т.е. повышая степень турбулентности движения воды.

Представленные результаты экспериментов показывают высокую эффективность метода плазмохимической очистки поверхностных сточных вод, причём скорость окисления таких органических соединений, как фенол, практически не зависит от его начальной концентрации в исходной смеси. Однако, полученные результаты позволяют сделать вывод также о том, что в целях обеспечения полноты окисления органических соединений, растворённых в воде, плазму барьерного разряда целесообразнее использовать в сочетании с традиционными методами очистки.