

## КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД 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

Физические методы воздействия, к числу которых относятся и электрические разряды, приводят к образованию в газовой и жидкой фазах химически активных частиц. Гомогенное и гетерогенное взаимодействие этих частиц, определяет ход дальнейших химических превращений. В последнее время наиболее широко обсуждаемым методом очистки природных и сточных вод является ионизирующее излучение электронных ускорителей – источников высокоактивных частиц. Однако, несмотря на низкие затраты энергии непосредственно на процесс радиационно-химической очистки, высокая стоимость ускорителей, сложность их эксплуатации, и как следствие, высокий потенциальный экологический риск, заставляют искать альтернативные методы генерирования активных частиц. К их числу относится низкотемпературная плазма барьерного разряда (БР), выходы активных частиц в которой достаточно хорошо изучены. Наличие воды, водяного пара и растворённых веществ, существенно изменяют как количество и структуру микроразрядов, так и концентрации образующихся активных частиц, обуславливающих процессы трансформации растворённых в сточных водах органических и неорганических соединений.

Поэтому, исследование кинетических закономерностей трансформации различных органических соединений в процессе плазменной обработки реальных поверхностных и сточных вод, характерных для центральной части Российской Федерации, является актуальным.

Эксперименты проводились в реакторе с коаксиальным (КС) расположением электродов. В качестве плазмообразующей среды использовался технический кислород, расход которого изменялся от 0,43 до 3,53 см<sup>3</sup>/с.

Барьерный разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора (переменный ток с частотой 50 Гц). Величина приложенного к электродам напряжения (U), измеряемая высоковольтным вольтметром В7-47, составляла 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, включая системы газопроводов. Отбор пробы на анализ осуществлялся через 15 мин после начала выхода воды из реактора, когда значение контролируемого показателя становилась постоянной.

Время контакта плазмообразующего газа с зоной разряда в КС рассчитывалось по формуле:  $\tau_{к.г.} = S \times l/g$ , с, где S – площадь сечения зазора между электродами (во всех экспериментах – 2,36 см<sup>2</sup>); l – длина реакционной зоны, см (0,125 м); g – расход плазмообразующего газа, см<sup>3</sup>/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 см<sup>2</sup>); l – длина реакционной зоны, см (0,125 м); g – расход обрабатываемой жидкости, см<sup>3</sup>/с. Содержание всех соединений, контролируемых в ходе работы определялось по стандартным методикам.

Плазма барьерного разряда является низкотемпературной. Действительно, измерения температуры нейтральной компоненты плазмы по неразрешённой вращательной структуре полосы N<sub>2</sub> (переход C<sup>3</sup>P<sub>u</sub> → V<sup>3</sup>P<sub>g</sub>) показывают, что температура меняется от 350 до 400 К в зависимости от мощности, вкладываемой в разряд.

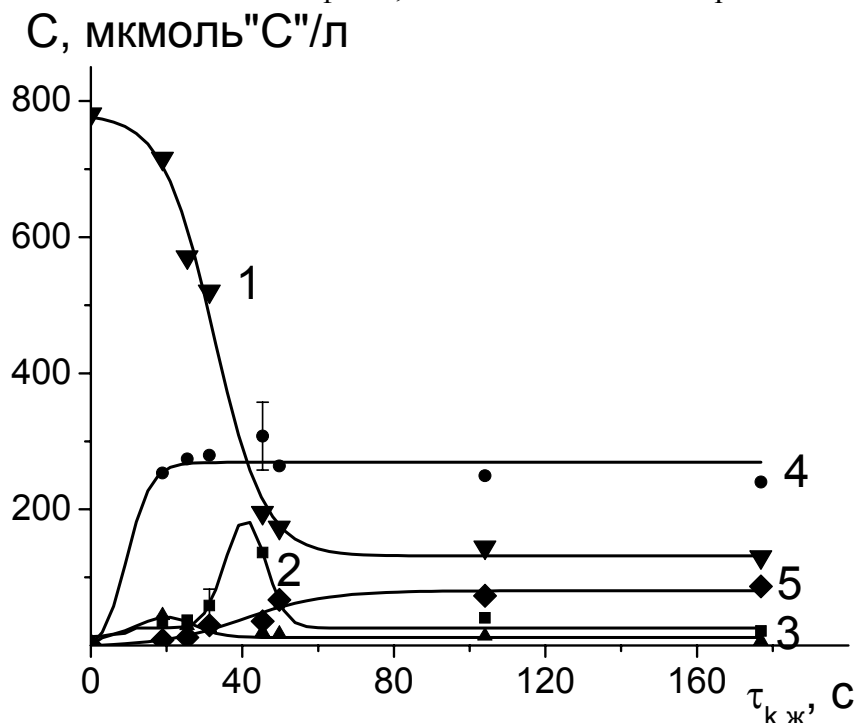
Исследования воздействия кислородной ПБР на модельные растворы нефтепродуктов показали, что при начальных концентрациях 0,1 - 5 мг/л и оптимальных

условиях проведения эксперимента ( $W = 95 \text{ мВт/см}^3$ ,  $\tau_{\text{к.г.}} = 1,6 \text{ с}$ ,  $\tau_{\text{к.ж.}} = 256 \text{ с}$ ), степень деструкции изменялась от 99 % до 91,5 %. Таким образом, степень плазменного превращения растворенных углеводородов нефти падает с увеличением их концентрации в воде, но в целом остается высокой.

При переходе от модельного эксперимента к условиям реальных систем можно ожидать изменения эффективности окислительных процессов, из-за увеличения числа возможных побочных реакций, вследствие наличия и образования в реальных сточных водах многочисленных веществ различной природы.

С целью максимального приближения модельного раствора к реальному поверхностному стоку и последующего анализа полученных результатов и закономерностей, нами был создан раствор, имитирующий поверхностный сток. В состав смеси входили нефтепродукты (10,8 мг/л), нитраты (2,72 мг/л), хлориды (19,21 мг/л), величина рН исходного модельного раствора равнялась 6,9. Вышеуказанные величины приняты на основании усреднённых результатов измерений содержания этих соединений в поверхностном стоке г. Иванова.

Изменение концентраций углеводородов нефти и продуктов их трансформации в процессе плазменной обработки растворов дано на рис.1. Кроме этого, для последующей оценки вклада в разрушение органических примесей экспериментально контролировались концентрации озона в газовой и жидкой фазах, а также активного хлора в воде.



**Рис. 1.** Изменение концентрации органических соединений в модельном растворе при обработке в ПБР ( $W = 95 \text{ мВт/см}^3$ ,  $\tau_{\text{к.г.}} = 1,6 \text{ с}$ ): 1 – нефтепродукты; 2 – фенол; 3 – формальдегид; 4 – карбоновые кислоты; 5 – карбонат-ионы.

В ходе экспериментов по плазмохимической обработке модельного раствора с увеличением времени нахождения обрабатываемого раствора в реакторе, наблюдалось постоянное снижение концентрации нефтепродуктов. Одновременно с этим повышалось содержание фенолов, выступающих, вероятно, в качестве промежуточных продуктов окисления нефтепродуктов в кислородной плазме на начальной стадии процесса. Затем происходила деструкция самих фенолов, сопровождающаяся ростом концентрации формальдегида, трансформирующегося, исходя из полученных зависимостей, в карбоновые кислоты, а далее в карбонат-ионы. Общая схема превращений может быть представлена следующим образом:

*сложные производные ароматических соединений (нефтепродукты) → фенол →  
→ альдегиды → карбоновые кислоты → оксиды углерода и вода.*

Необходимо отметить тот факт, что скорость трансформации фенолов и формальдегида значительно меньше скорости их накопления в качестве промежуточного продукта, о чем свидетельствует максимум, наблюдаемый на кинетической кривой изменения концентрации фенола (рис. 1).

Измерения содержания неорганического азота в системе показали, что при введении в модельный раствор нитратов, в количестве 43,9 мкмоль "N"/л, его концентрация уменьшается до 34,3 мкмоль "N"/л. Остальное количество азота распределяется между нитритами и аммонийным азотом, причём доля последнего значительно выше, а именно из трансформировавшихся 9,6 мкмоль "N"/л на нитрит-ионы приходится 0,06 мкмоль "N"/л, на  $\text{NH}_4^+$  - 9,54 мкмоль "N"/л.

Накопление в растворе ионов аммония, при обработке модельного раствора, по всей видимости объясняется тем, что он в данном случае является конечным продуктом цепи ионно-обменных реакций в растворе, т.к. при  $\tau_{\text{к.ж.}} > 150$  с скорость накопления нитрит- и нитрат- ионов не изменяется, а аммонийного иона возрастает. Это не удивительно, так как растворенный озон реагирует с аммиаком только в депротонированной форме.

Отметим, что после окончания обработки раствора в ПБР, наблюдалось снижение содержания аммонийного азота с 9,5 до 1,5 мг/л, что связано, по-видимому, с взаимодействием его с "активным хлором" (суммарное содержание свободного хлора, хлорноватистой кислоты, гипохлорит-ионов и хлораминов). Выход на стационарную концентрацию "активного" хлора в системе наблюдался при времени обработки жидкости ПБР равной 20 с. Увеличение времени обработки раствора в зоне плазмы в 9 раз, т.е. до 180 с не приводило к росту концентрации активного хлора в системе (максимально 42 мкмоль "Cl"/л). Содержание всех форм соединений хлора (в пересчете на Cl) в обработанной воде в пределах погрешности измерений не изменялось. В воде с добавками фенола и хлорид-ионов в процессе плазменной обработки содержание активного хлора в системе также было близко к стационарному, и не превышало 150 мкмоль "Cl"/л. Можно сделать вывод, что при усложнении состава обрабатываемого водного раствора "активный" хлор начинает выступать в качестве активной частицы, что чрезвычайно полезно, т.к. данное соединение в отличие от озона и других активных частиц плазмы, обладает продолжительным антибактериальным действием. Контролируемая в ходе эксперимента величина pH среды изменялась с 6,9 до 6,5, а образующиеся радикалы  $\text{ClO}^*$ ,  $\text{Cl}^*$  и  $\text{OH}^*$  в отличие от озона более эффективно взаимодействуют с  $\text{NH}_4^+$ . Вышеуказанные активные частицы могут взаимодействовать со всеми веществами в растворе, способными к окислению. Кроме этого, радикалы  $\text{ClO}^*$  могут участвовать в реакциях образования атомарного кислорода и  $\text{OH}^*$ , которые эффективно взаимодействуют с  $\text{NH}_4^+$  с окислением последнего до нитратов и нитритов.

Необходимо отметить, что кроме "активного" хлора в окислении органических соединений активное участие принимает озон – основная стабильная частица, образующаяся в плазме барьерного разряда. Максимальная концентрация озона в воде в экспериментах составляет 55 мкмоль/л.