

На правах рукописи



Пластинина Наталья Андреевна

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ФЕНОЛА И СПАВ В СОВМЕЩЕННЫХ
ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

03.00.16 – Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Иваново - 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении
высшего профессионального образования
“Ивановский государственный химико-технологический университет”

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гриневич Владимир Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Светцов Владимир Иванович
доктор технических наук, доцент
Корчагин Владимир Иванович

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
“Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева”, г. Москва

Защита состоится 26 октября 2009 г. в 10 часов в ауд. Г-205 на заседании
совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.02 в Госу-
дарственном образовательном учреждении высшего профессионального обра-
зования “Ивановский государственный химико-технологический университет”
по адресу:
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государствен-
ного химико-технологического университета по адресу:
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан “ ” 2009 г.

Учёный секретарь совета, д.т.н., ст.н.с.



Гришина Е.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сложившаяся ситуация, связанная с загрязнением источников водоснабжения и, следовательно, с проблемами в обеспечении населения качественной питьевой водой, стала привлекать к себе внимание исследователей и специалистов различных областей науки и техники ввиду необходимости её быстрого разрешения.

Качественно новым направлением в области очистки воды является применение неравновесных газовых разрядов, активные частицы которых способны разложить любое органическое вещество. Однако из-за сложности таких систем кинетические закономерности протекающих процессов, особенно, что касается промежуточных и конечных продуктов, изучены чрезвычайно слабо. Также недостаточно исследованы возможности методов, основанных на комбинации уже существующих способов очистки. Таким образом, как разработка новых, так и совершенствование существующих методов очистки сточных вод является актуальной природоохранной задачей.

Целью работы было установление кинетических закономерностей процессов деструкции водных растворов синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) и фенола под действием активных частиц диэлектрического барьерного разряда (ДБР), ДБР, совмещенного с катализом (СПКП), а также при комбинированном с озонированием электрохимическом воздействии (КМ) с последующей оценкой на этой основе экологической целесообразности применения того или иного метода.

Поставленная цель достигалась путём решения следующих задач:

- определение эффективности и скоростей деструкции СПАВ и фенола;
- выявление состава основных промежуточных и конечных продуктов разложения;
- определение эффективности применения ДБР для разложения органических соединений, содержащихся в ливневом стоке;
- оценка токсичности обработанных растворов методом биотестирования.

Научная новизна работы. Впервые проведены исследования кинетики разложения СПАВ в ДБР и СПКП, а также кинетики образования промежуточных и конечных продуктов разложения. Показано, что применение различных оксидных катализаторов, если и не изменяет механизм разложения СПАВ в ДБР, то оказывает влияние на лимитирующую стадию процесса, а также на скорости процессов деструкции. Установлено, что в процессах деструкции фенола и СПАВ наряду с озоном, принимают участие и другие активные частицы, а также тот факт, что в окислительной среде наряду с процессами деструкции органических соединений протекают и обратные процессы. Впервые показано, что токсичность модельных растворов и реальных сточных вод после обработки их в СПКП уменьшается в среднем в 2,5 раза.

Работа поддерживалась индивидуальным грантом по программе “УМНИК”, грантом РФФИ и правительства Ивановской области № 08-08-97511.

Практическая значимость. Предлагаемые методы (ДБР, СПКП, КМ) позволяют получать высокие степени очистки модельных растворов (до 99 %) от фенола и СПАВ в широком диапазоне их концентраций. Выбраны оксидные катализаторы, обладающие высокой каталитической активностью и устойчивостью в условиях воздействия активных частиц ДБР (более 600 часов). Применение СПКП для очистки реаль-

ных сточных вод (ливневый сток) от органических соединений также оказалось весьма перспективным (степень разложения нефтепродуктов, фенолов и СПАВ составляла соответственно 98, 98 и 82 %).

Публикации и апробация работы. Результаты исследований докладывались и обсуждались на ряде конференций и симпозиумов, в том числе Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва, 2007; Proceedings of the V China-Russia-Korea Symposium on Chemical Engineering and New Materials Science, Ivanovo, ISUCT, 2007; 7-ом и 8-ом Международных конгрессах “Вода: экология и технология «ЭКВАТЭК – 2006»” и “Вода: экология и технология «ЭКВАТЭК – 2008»”, Москва; 5-ом Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново, 2008. По результатам работы опубликовано 5 статей в журналах и 18 тезисов докладов.

Достоверность результатов работы обеспечивалась использованием современных методов исследований и обработки результатов, проверкой их на воспроизводимость, а также отсутствием противоречий с теми сведениями, которые ранее были известны.

Личный вклад автора. Анализ литературных источников, выбор объектов исследований с учетом их специфики, экспериментальные исследования выполнены лично автором. Постановка цели и задач исследования, интерпретация и анализ полученных результатов, формулирование основных выводов диссертационной работы, проведены соискателем и совместно с научным руководителем.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 160 стр., содержит 16 табл., 73 рис. и состоит из введения, литературного обзора, методики исследований, обсуждения результатов эксперимента, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 134 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной тематики, приведены цели и задачи работы.

В первой главе приводятся литературные данные, показывающие высокую эффективность окислительной деструкции органических примесей, содержащихся в воде, при использовании методов фото-, плазмо-, радиационной химии, а также при сочетании традиционных способов очистки воды. Показано, что методы химии высоких энергий (ХВЭ), характеризуются высокой эффективностью разложения обрабатываемых соединений. Их можно применять как индивидуально, так и в сочетании с традиционными методами. В частности, методы ХВЭ с использованием катализаторов могут быть перспективными в применении для очистки стоков от критериальных загрязнителей (в частности, фенола, СПАВ, нефтепродуктов) с точки зрения эколого-экономической эффективности. Однако данных о применении совмещенных методов, например, плазменно-каталитических способов очистки воды от органических соединений и совмещении современных окислительных методов в литературе не много. Как правило, имеются лишь сведения о кинетике деструкции основного органического соединения, а данные о продуктах его разложения крайне отрывочны.

Во второй главе приведено описание экспериментальной установки, а также методик нанесения катализаторов и определения концентраций веществ в растворах и газовой фазе.

Плазмохимической обработке подвергался как реальный поверхностный сток, так и водные растворы, моделирующие его. Основными загрязняющими соединением в модельных растворах были фенол, лаурилсульфат натрия и сульфонол (СПАВ) с концентрациями от 0,5 до 50 мг/л.

Обработку исследованных растворов проводили в реакторе с коаксиальным расположением электродов (рис. 1) при атмосферном давлении. Барьерный разряд возбуждался приложением переменного напряжения 16 кВ с частотой 50 Гц. Расход плазмообразующего газа (технический O_2) варьировался в диапазоне 0,28 - 3,36 см³/с при н.у., а объёмный расход растворов органических соединений составлял 0,01 ÷ 0,2 см³/с. Раствор в пленочном режиме стекал по поверхности пористого материала – стеклоткани.

Катализаторы на основе оксидов никеля, меди и серебра наносили на стеклоткань химическим методом в щелочной среде из соответствующих нитратов с последующей прокалкой. Катализатор из оксида титана стехиометрического состава получали магнетронным реактивным распылением Ti в среде Ar- O_2 . Химический состав катализаторов подтверждался методом ЭСХА (спектрометр ESCALAB MK II, V.G. Scientific LTD, East Grinstead UK (Mg K α 1253 eV, 90), а фазовый – рентгеноструктурным методом (дифрактометр ДРОН-2).

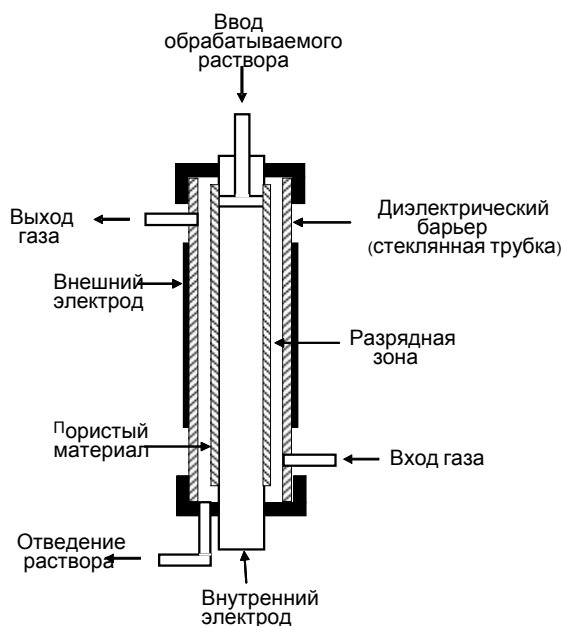


Рис. 1. Элемент реактора с коаксиальным расположением электродов

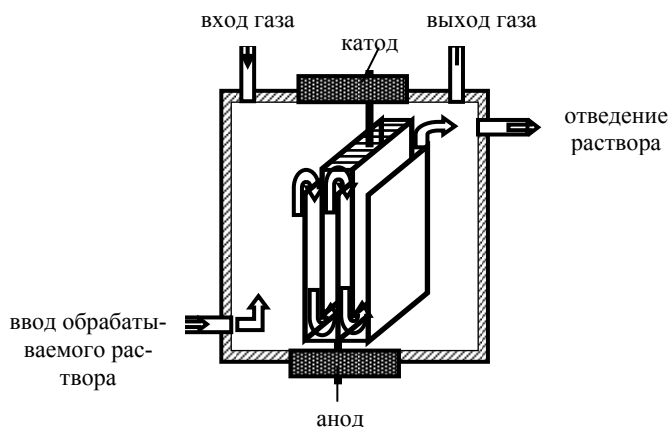


Рис. 2. Схема электрохимической ячейки

Разложение вышеупомянутых веществ комбинированным методом - КМ (электрохимический, совмещенный с озонированием) проводили на установке (рис. 2) основной частью которой являлась электрохимическая ячейка. Аноды были изготовлены из титана, катоды из алюминия. Установка подключена к источнику постоянного

тока. Напряжение устанавливалось равным 30.3 В. Для генерации озона использовали лабораторный озонатор.

Концентрации фенола, СПАВ, альдегидов, нефтепродуктов находились флуориметрическими методами (Флюорат-02). Концентрации карбоновых кислот, нитритов, нитратов, ионов аммония определялись стандартными фотометрическими методами. Изменение окисляемости воды (ХПК) определяли перманганатным методом; концентрацию хлоридов, активного хлора, а также диоксида углерода в газовой фазе – титриметрически, концентрацию карбонат- и гидрокарбонат-ионов в жидкой фазе – потенциометрически. Концентрация озона в газовой и жидкой фазах измерялась йодометрическим титрованием. Токсическое действие растворов определялось расчетным методом (расчет потенциальной токсичности - ПТ) и методом биотестирования (тест-объекты - *Daphnia Magna* и *Poecillia Reticulata* Peters (гуппи)).

Описана процедура математической обработки кинетических кривых разложения исследуемых органических соединений в воде для определения скоростей процессов и их констант.

В третьей главе проводится обсуждение полученных экспериментальных результатов.

§ 3.1. Роль химически активных частиц в процессах очистки воды от СПАВ

Эксперимент показал, что барьерный электрический разряд является источником образования озона. В ходе исследований было установлено, что при использовании в качестве плазмообразующего газа O_2 концентрация O_3 в газовой фазе при обработке водных растворов СПАВ в ДБР в среднем 22-25 раз больше, чем в жидкой.

При увеличении времени контакта раствора с зоной разряда происходило накопление озона в жидкой фазе, причем наибольшее количество озона (~ 230 мкмоль/л) наблюдалось при обработке в ДБР дистиллированной воды. Содержание озона в растворе, подвергнутому обработке в ДБР, ниже, чем в дистиллированной воде, что может объясняться тем, что часть озона, как окислителя, расходуется на разложение СПАВ. Показано, что озон является не единственным окислителем, отвечающим за процессы деструкции органической молекулы. На основании экспериментальных данных была оценена концентрация других основных активных частиц в газовой фазе при ДБР: $[HO_2^\bullet] = 4,15$ мкмоль/л, $[^\bullet OH] = 0,12$ мкмоль/л.

В ходе проведения эксперимента по очистке воды от СПАВ также были определены концентрации озона в жидкой фазе при озонировании и электрохимическом комбинированном с озонированием методами – в слабощелочной (с добавкой OH^-) и слабоминерализованной среде (с добавкой Cl^-) (КМ). Изменения концентрации озона описывались кривой с насыщением при всех видах воздействия. Максимальное содержание озона в растворе при обработке сульфенола наблюдалось при озонировании и составляло 75 мкмоль/л, что в 1,4 и 1,6 раз больше, чем при комбинированном воздействии с хлорид- и гидроксид- ионами соответственно.

§ 3.2. Обработка модельных растворов фенола и СПАВ при озонировании и комбинированном воздействии электрического поля и озона

Для проведения исследования по разложению органических соединений были выбраны следующие методы: озонирование; озонирование совместно с электрохимической обработкой в среде Cl^- ($\text{KM} + \text{Cl}^-$) и OH^- ($\text{KM} + \text{OH}^-$).

Экспериментально установлено (рис. 3), что при увеличении начальной концентрации загрязнителя в 75 раз (от 0,2 до 15 мг/л) степень деструкции (α , %) снижалась. Максимальное снижение степени деструкции в зависимости от начальной концентрации загрязнителя в растворе, с 99,9 до 20 %, наблюдалось при озонировании лаурилсульфата натрия. Однако в диапазоне начальных концентраций загрязнителя в растворе от 0,2 до 5 мг/л комбинированный метод как в среде OH^- , так и Cl^- является более эффективным, чем озонирование.

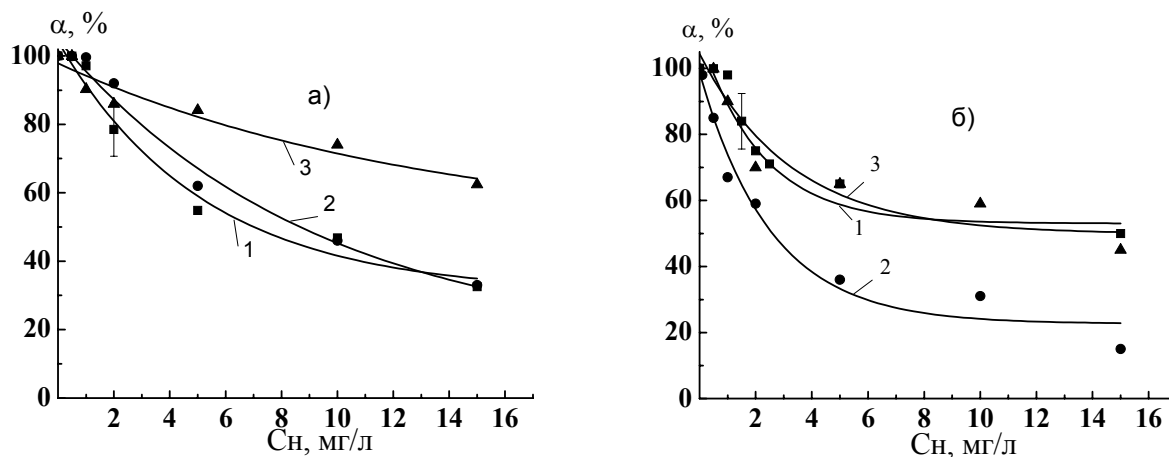


Рис. 3. Степень разложения загрязнителей в зависимости от их исходной концентрации при обработке в $\text{KM} + \text{Cl}^-$ (а) и озонировании (б): 1 – фенол, 2 – лаурилсульфат натрия, 3 – сульфенол; $\tau_{\text{к.ж.}} = 520$ с

Обнаружено, что увеличение времени контакта жидкости с приэлектродной областью в 3 раза (от 200 до 600 с) приводило к снижению концентрации загрязнителя в растворе в среднем в 3 раза, независимо от способа обработки. Максимальная степень разложения – $\alpha = 90$ % (рис. 4) наблюдалось при обработке сульфенола комбинированными методами ($\text{KM} + \text{Cl}^-$ и $\text{KM} + \text{OH}^-$). При максимальных временах контакта степени превращения всех соединений близки и составляют от 80 до 90 %, причем минимальные степени превращения характерны все же для фенола (80 %), в то время как для СПАВ они могут достигать и 90 %.

По степени устойчивости к электрохимической деструкции совместно с озонлизом изученные соединения можно расположить в следующей последовательности: фенол - лаурилсульфат натрия - сульфенол.

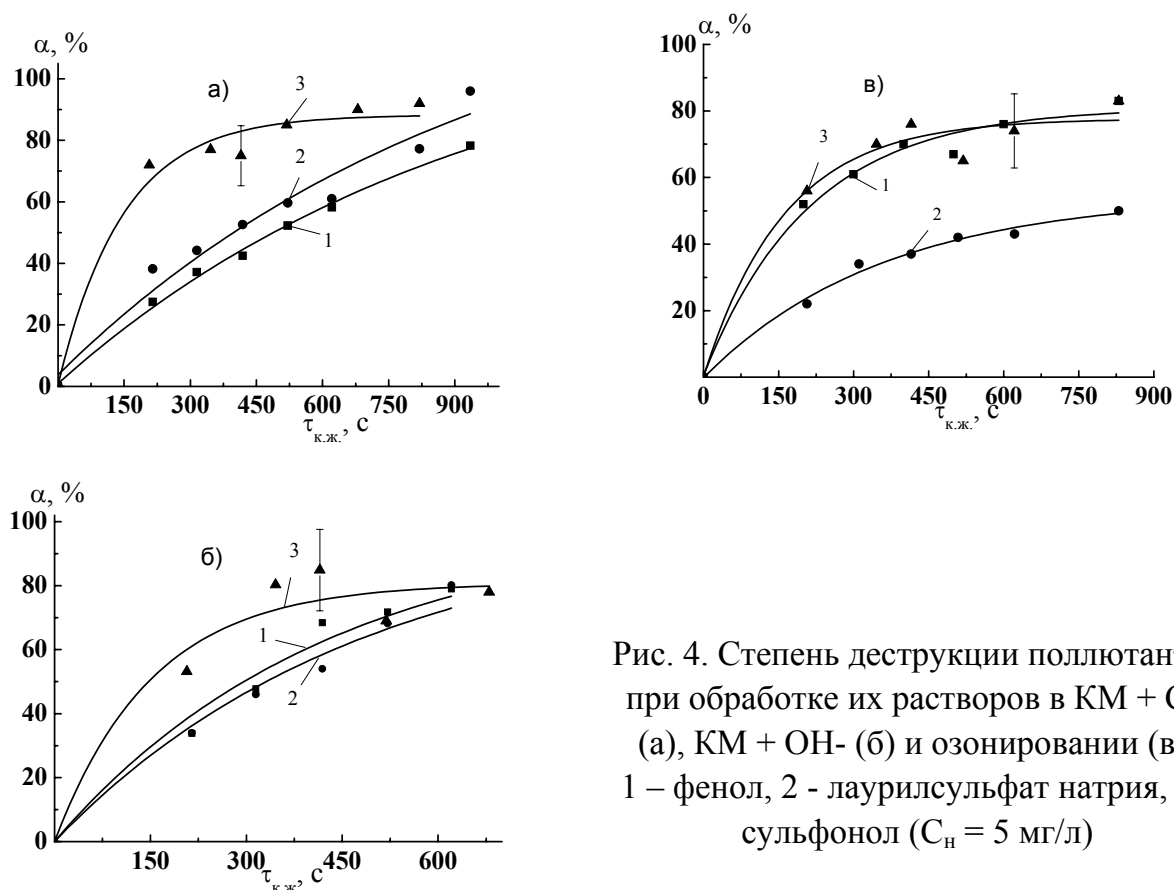


Рис. 4. Степень деструкции поллютантов при обработке их растворов в КМ + Cl⁻ (а), КМ + OH⁻ (б) и озонировании (в): 1 – фенол, 2 - лаурилсульфат натрия, 3 - сульфонол ($C_H = 5$ мг/л)

Максимальная скорость разложения при времени контакта жидкости $\tau_{к.ж.} \rightarrow 0$ (табл. 1) при комбинированном воздействии электрического поля и озона в слабоминерализованной среде (КМ + Cl⁻) характерна для сульфонола (0,06 мг/л·с), а минимальная для фенола (0,008 мг/л·с). Таким образом, для достижения высоких скоростей и степеней деструкции разложение фенола целесообразно проводить при озонировании, сульфонола – при КМ + Cl⁻ и лаурилсульфата натрия – при КМ + OH⁻.

Таблица 1.

Скорости разложения исследованных поллютантов

Обрабатываемое соединение ($C_H=5$ мг/л)	Скорость разложения (мг/л·с)		
	Озонирование (O ₃)	КМ+Cl ⁻	КМ+OH ⁻
фенол	0,03	0,008	0,008
лаурилсульфат натрия	0,01	0,01	0,007
сульфонол	0,05	0,06	0,04

Процессы окисления органических соединений многостадийны и протекают с образованием промежуточных продуктов. Основными возможными продуктами процесса окисления СПАВ и фенола могут быть спирты, альдегиды, кислоты, а также CO₂, CO и H₂O. Какие либо спирты при обработке исследуемых соединений в пределах чувствительности методов измерений не обнаружили.

В зависимости от типа соединения и способа обработки, кинетические кривые накопления карбоновых кислот и формальдегида были представлены двумя типами

зависимостей. Так, при озонировании фенола выход карбоновых кислот в зависимости от времени контакта раствора с приэлектродной областью описывался кривой с насыщением. В случае обработки растворов СПАВ и фенола при $\text{KM} + \text{Cl}^-$ и $\text{KM} + \text{OH}^-$ наблюдался экстремальный характер выхода одноосновных кислот. Максимальная концентрация карбоновых кислот $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 4$ мг/л наблюдается при озонировании фенола, а минимальная $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 0,15$ мг/л – при озонировании сульфонола.

Кинетика накопления альдегидов (в пересчете на формальдегид) описывалась кривой с насыщением за исключением обработки лаурилсульфата натрия при $\text{KM} + \text{OH}^-$. В последнем случае ($\text{KM} + \text{OH}^-$), при времени контакта раствора лаурилсульфата натрия ($\text{C}_\text{H} = 5$ мг/л) при $\tau_{\text{к.ж.}} = 220$ с наблюдался максимум концентрации формальдегида ($\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}} = 0,3$ мг/л) и при дальнейшем увеличении времени обработки происходило снижение концентрации формальдегида. Максимальный выход одноосновных карбоновых кислот (в % от начального содержания углерода в растворе) 42 %, наблюдался при озонировании фенола, а максимальный выход альдегидов (10 %) - при озонировании лаурилсульфата натрия.

При комбинированном воздействии на водный раствор сульфонола одним из промежуточных продуктов также являлся фенол. Кинетика образования фенола характеризуется явно выраженным максимумом.

При увеличении времени контакта обрабатываемого раствора концентрация CO_2 возрастает, что свидетельствует об увеличении полноты превращения органических соединений. Максимальный выход CO_2 (в % от начального содержания углерода в растворе) составлял: при озонировании фенола 17 %, лаурилсульфата натрия – 22 %, сульфонола – 13 %; при $\text{KM} + \text{Cl}^-$ фенола -20 %, лаурилсульфата натрия – 37 %, сульфонола – 26 %; при $\text{KM} + \text{OH}^-$ лаурилсульфата натрия - 49 %, сульфонола – 57 %.

Таким образом, в зависимости от способа деструкции органических соединений выход продуктов разложения различен. Введение в раствор каких-либо минеральных добавок (в данном случае Cl^- и OH^-) позволяет получать высокий выход диоксида углерода, являющимся одним из основных конечных продуктов деструкции. Так, например, выход CO_2 при $\text{KM} + \text{OH}^-$ обработке водных растворов сульфонола был в 4,4 раза выше, чем при озонировании.

§ 3.3. Деструкция органических соединений, растворенных в воде, в ДБР и СПКП

В качестве катализаторов были исследованы пять видов оксидных систем: медь-, никель-, серебро-, титан- и совмещенный оксидно-титано-никелевый катализатор.

Эксперименты показали, что степень деструкции сульфонола в присутствии катализатора на основе оксида меди была наименьшей (достигала в максимуме 80 %). Кроме того, этот катализатор оказался неустойчив к действию разряда. Катализаторы на основе оксидов никеля, серебра и титана не изменяли своих каталитических свойств на протяжении всего периода времени проведения экспериментов (~600 ч).

В ходе эксперимента было обнаружено, что степень деструкции органических соединений в СПКП, существенно выше по сравнению с ДБР. Максимальные степени разложения (до 99,9 %) достигались за наименьшее время контакта при проведении

процессов очистки воды в СПКП. Так, например, при $\tau_{\text{к.ж.}}=25$ с в СПКП (NiO) степень разложения сульфанола составляла 64 %, а уже при $\tau_{\text{к.ж.}}=200$ с - 95 %.

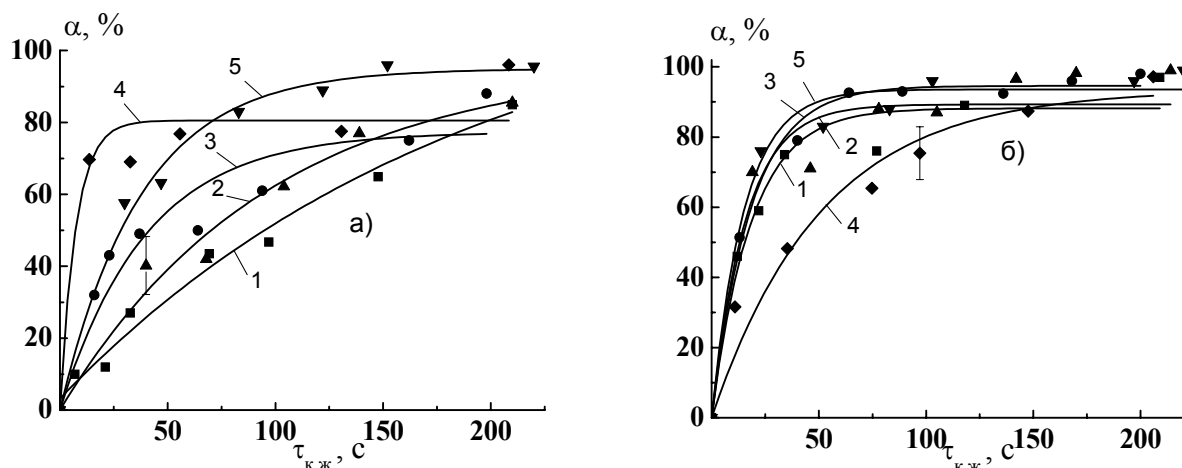


Рис. 5. Степень разложения лаурилсульфата натрия (а) и сульфанола (б) ($C_{\text{H}}=5$ мг/л) при обработке их растворов в 1 – ДБР, 2 – СПКП (NiO), 3 – СПКП (TiO₂), 4 – СПКП (TiO₂+NiO), 5 – СПКП (Ag₂O)

Показано (рис. 5), что тип катализатора оказывает существенное влияние на степень разложения исходного соединения. Оксидно-титано-никелевый катализатор (СПКП (TiO₂+NiO)) целесообразно использовать для деструкции линейной органической молекулы (лаурилсульфата натрия). Степень деструкции ароматических соединений (фенола и сульфанола) при обработке их водных растворов в ДБР или СПКП выше, нежели при деструкции лаурилсульфата натрия. В СПКП (Ag₂O) при $\tau_{\text{к.ж.}}=100$ с, степень деструкции фенола составляла 99 %, сульфанола – 97 %, а лаурилсульфата натрия – 83 %.

Говоря об эффективности процессов разложения исследованных соединений, можно сделать вывод, что ДБР и СПКП целесообразно использовать для соединений, содержащих в своем составе ароматическую группу. По степени устойчивости к воздействию активных частиц разряда (методы ДБР и СПКП) изученные соединения можно расположить в следующий ряд: лаурилсульфат натрия – сульфанол - фенол.

Таблица 2.

Скорости разложения исследованных органических соединений

Обрабатываемое соединение ($C_{\text{H}}=5$ мг/л)	Скорость разложения (мг/л·с)				
	ДБР	СПКП (TiO ₂)	СПКП (NiO)	СПКП (Ag ₂ O)	СПКП (TiO ₂ +NiO)
фенол	7,6	8,0	9,4	6,8	10,4
лаурилсульфат натрия	0,03	0,14	0,06	0,17	0,14
сульфанол	0,34	0,39	0,46	0,61	0,13

Для нахождения скорости деструкции, растворенных в воде органических соединений, проводилась обработка кинетических кривых разложения исходных соединений (табл. 2). Скорость деструкции большинства исследованных органических молекул в СПКП, с использованием индивидуальных катализаторов, значительно выше, нежели при использовании ДБР. Скорость разложения фенола в СПКП (TiO₂+NiO)

выше, чем в СПКП (NiO), СПКП(Ag₂O) и СПКП(TiO₂) соответственно в 1,1, 1,4 и 1,3 раза, в то время как степень деструкции фенола наименьшая ($\alpha = 94,2\%$). Рассчитано, что скорость разложения сульфанола в СПКП (TiO₂+NiO) ниже, чем в ДБР в 2,6 раза.

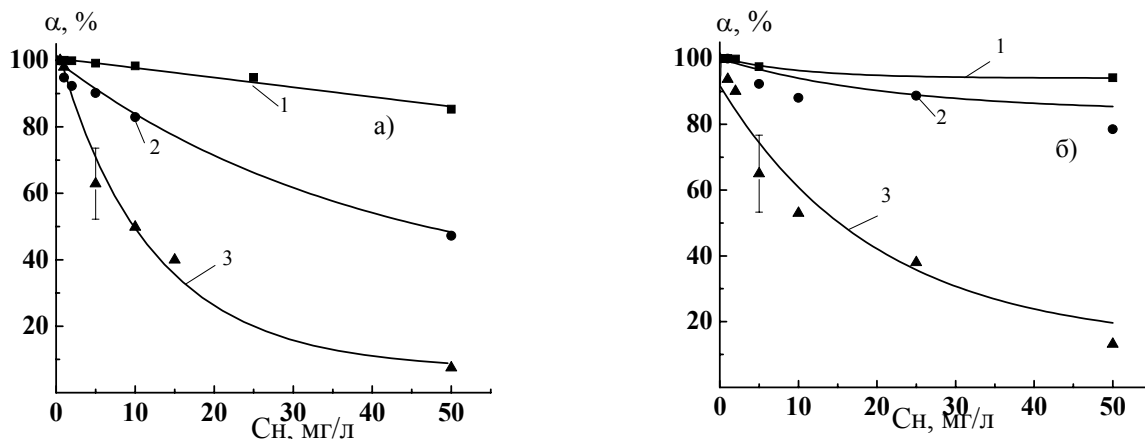


Рис. 6. Степень разложения в ДБР (а) и СПКП (TiO₂) (б) органических соединений в зависимости от их начальной концентрации в растворе ($\tau_{\text{к.ж.}} = 100$ с)
1 – фенол, 2 – сульфанола, 3 – лаурилсульфат натрия

Эксперименты показали (рис. 6), что с увеличением начальной концентрации загрязнителя в воде, независимо от способа обработки, эффективность их разложения уменьшается, причём этот эффект наиболее выражен для лаурилсульфата натрия, а наименее – для фенола. Введение в зону разряда катализатора увеличивает степень очистки, независимо от вида обрабатываемого соединения. При изменении начальной концентрации сульфанола с 0,5 до 50 мг/л степень разложения в ДБР падала с 99,9 % до 48 % (в 2,1 раз), а в СПКП она уменьшалась лишь с 99,9 % до 85 % (в 1,2 раза).

Для деструкции фенола предпочтительно использование катализатора оксид никеля, для деструкции лаурилсульфата натрия и сульфанола – оксид серебра. При обработке как в ДБР, так и СПКП водных растворов фенола скорость разложения и степень деструкции выше, чем при обработке СПАВов.

В качестве продуктов окисления плазмохимическими методами фенола и лаурилсульфата натрия выявлены одноосновные карбоновые кислоты, альдегиды и диоксид углерода; при окислении сульфанола - одноосновные карбоновые кислоты, формальдегид, фенол и диоксид углерода.

В зависимости от вида загрязнителя кинетические кривые образования продуктов деструкции были представлены двумя типами зависимостей. При воздействии ДБР, независимо от обрабатываемого органического соединения, выход карбоновых кислот и альдегидов в зависимости от времени контакта раствора с зоной плазмы описывался кривой с насыщением. Отметим, что при обработке сульфанола как в ДБР, так и СПКП на кинетической кривой образования фенола виден характерный максимум. В СПКП (TiO₂) при обработке лаурилсульфата натрия и сульфанола наблюдались экстремальные зависимости образования одноосновных кислот. Это может быть связано с тем, что карбоновые кислоты в рассматриваемом случае не являются конечными продуктами деструкции и могут разлагаться до других конечных продуктов окисления.

Процесс деструкции исследованных органических растворов в ДБР и СПКП протекает неодинаково. В СПКП (NiO) и СПКП (TiO₂ + NiO) происходит накопление карбоновых кислоты и альдегидов, в то время как концентрация CO₂ ниже, чем при обработке растворов в ДБР, СПКП (TiO₂) и СПКП (Ag₂O). Использование последних позволяло достигать высоких степеней, скоростей разложения и максимальных выходов конечных продуктов разложения (CO₂ до 70 %). Суммарный выход конечных продуктов разложения (карбоновых кислот, альдегидов, спиртов и CO₂) во всех случаях (ДБР, СПКП) оказывался довольно высоким и варьировался в пределах от 60 до 98 %. Причём применение катализатора, в частности Ag₂O, увеличивало выход конечных продуктов разложения соответственно: для фенола – с 86 до 89 %, лаурилсульфата натрия – с 65 до 86 % и сульфанола с 61 до 97 %, что также показывает преимущество СПКП по сравнению с чисто плазменными процессами.

Поскольку при обработке водных растворов СПАВ и фенола в ДБР и СПКП в качестве основных продуктов деструкции наблюдались насыщенные карбоновые кислоты, поэтому были проведены исследования по разложению раствора муравьиной кислоты при воздействии на него ДБР (рис. 7, 8). При обработке раствора муравьиной кислоты максимальная степень превращения составляла 80 %. Эффективная константа скорости разложения муравьиной кислоты при озонировании водного раствора составляет 30 л·моль⁻¹·с⁻¹. Расчёт эффективной константы скорости разложения по данным рис. 7 даёт другое её значение – 3180 л·моль⁻¹·с⁻¹ (т.е. выше в 100 раз).

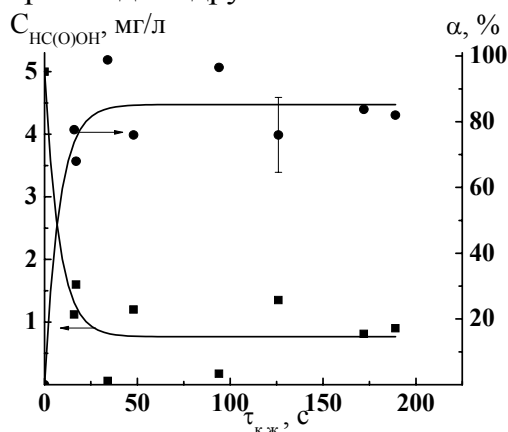


Рис. 7. Кинетика разложения муравьиной кислоты (1) и степень ее разложения (2) в ДБР от времени контакта жидкости с зоной разряда

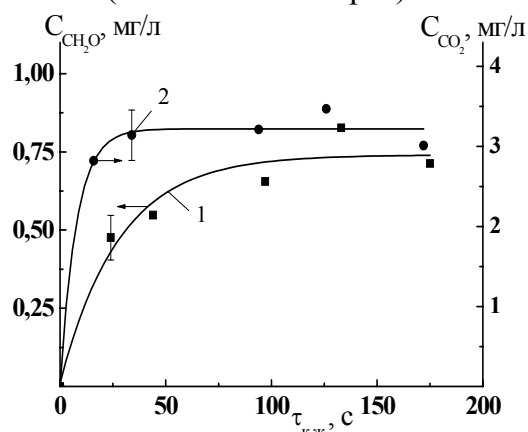


Рис. 8. Кинетика образования формальдегида (1) и CO₂ (2) при воздействии ДБР на раствор муравьиной кислоты (C_H = 5 мг/л, τ_{к.г.} = 2,2 с)

На рис. 8 представлены зависимости суммарной концентрации (в газовой и жидкой фазах) формальдегида и диоксида углерода от τ_{к.ж.}, образующихся при воздействии ДБР на раствор муравьиной кислоты. Расчёты балансов по углероду (в пересчёте на имеющийся в молекулах атомарный углерод) между его расходом в виде кислоты и образованием в виде CO₂ и HCOH показали, что он сходится в пределах 6 %, то есть указанные продукты – это основные продукты деструкции, а вид кинетических кривых говорит о том, что это и конечные продукты, причём выход CO₂ примерно в 3 раза превышает выход HCOH. Следовательно, при использовании ДБР и СПКП при обработке муравьиной кислоты и других рассматриваемых органических

соединений в воде кроме O_3 принимают участие и другие активные частицы, например, короткоживущие радикалы. Это приводит к увеличению скорости процессов деструкции, т.е. снижению энергозатрат и повышению эффективности очистки.

§ 3.4. Очистка ливневого стока плазмохимическими методами

Обработке подвергались не только модельные растворы, но и ливневый сток с территории г. Иваново (табл. 3).

Таблица 3.

Изменение концентраций загрязняющих веществ ливневого стока при его обработке в СПКП (TiO_2)

Показатель	ПДК _{р.х.} , мг/л	До обработки, мг/л	После обработки, мг/л				
			Время контакта ($\tau_{к.ж.}$), с				
			20	54	76	135	202
нефтепродукты	0,05	15,56	4,86	3,26	3,96	1,69	0,33
фенол	0,001	0,384	0,164	0,105	0,082	0,019	0,007
СПАВ	0,028	0,364	0,226	0,184	0,130	0,073	0,066
формальдегид	0,25	0,25	1,17	1,70	1,89	3,49	4,70
КК	0,01	0	0	1,07	0,97	2,02	1,50
ХПК	15	79,2	70,5	68,2	55,6	47,3	24,0
СГ	300	3,5	3,4	2,6	2,6	3,1	2,6
акт.хлор	отсут.	-	0,15	0,14	0,16	0,16	0,17
NO_3^-	40,0	4,47	3,32	3,14	5,84	3,21	3,72
NH_4^+	0,5	0,016	0,015	0,013	0,014	0,013	0,015
HCO_3^-		8,74	8,92	9,50	9,60	12,62	13,86
pH	6-8	7,68	7,80	7,83	7,75	7,80	7,73

Показано, что с увеличением времени контакта раствора с зоной разряда концентрации большинства анализируемых соединений (нефтепродуктов, фенолов, СПАВ) уменьшались после обработки ливневого стока в СПКП (TiO_2). Однако, концентрация формальдегида и одноосновных карбоновых кислот (КК) увеличивалась, что не удивительно, поскольку они являются продуктами распада более сложных органических молекул. Несмотря на высокие начальные концентрации (относительно ПДК_{р.х.}) органических соединений, степени разложения большинства из них остается достаточно высокой, а именно по нефтепродуктам и фенолам 98 %, по СПАВ 82 %. Достаточно высокие степени разложения органических соединений подтверждают тот факт, что СПКП (TiO_2) можно использовать для очистки воды от высокотоксичных соединений. Кроме того, концентрация бикарбонат иона после СПКП (TiO_2) возросла в 2 раза, значение ХПК снизилось в 3,3 раза. Оценка потенциальной токсичности (ПТ) и токсичности методом биотестирования показала, что после обработки ливневого стока плазмохимическими методами токсичность снижалась в среднем в 2,3 раза.

§ 3.5. Оценка токсичности растворов

Для оценки экологической эффективности применения того или иного метода очистки была оценена токсичность методом биотестирования обработанных растворов. Результаты (тест-организм - *Daphnia Magna* и *Poecillia Reticulata* Peters (гуппи)) по-

казали, что раствор фенола и СПАВ с концентрацией 5 мг/л оказывал острое токсическое действие на тест – организмы. Применение различных методов по-разному влияет на токсические свойства раствора. Для большинства из рассматриваемых видов обработки очень важное значение имеет длительность воздействия. Выявлено, что наиболее значительно токсичность модельных растворов снижалась после ДБР, в то время как максимальные степени деструкции исходных соединений наблюдались при комбинированных способах обработки (СПКП и КМ).

Показано, что метод биотестового анализа дает полную и объективную информацию о качестве среды, поскольку позволяет определить интегральную токсичность, обусловленную совокупностью всех присутствующих в пробе опасных химических веществ и их метаболитов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что диэлектрический барьерный разряд (ДБР), совмещенный плазменно-каталитический процесс (СПКП) и комбинированные методы (КМ) могут применяться для деструкции фенолов, СПАВ и нефтепродуктов, содержащихся не только в модельных растворах, но и реальных сточных водах, с высокой эффективностью (до 95-99 %).

2. Выявлено, что оксидные катализаторы (Ag_2O , NiO , TiO_2 и их сочетание) обладают высокой каталитической активностью и устойчивостью в условиях воздействия активных частиц ДБР (более 600 часов).

3. Показано, что в ДБР концентрация озона в газовой фазе в 20-25 раз больше, чем в жидкой фазе и уменьшается в последней с увеличением времени контакта. В окислительной деструкции фенола и СПАВ в ДБР и СПКП, наряду с озоном, принимают участие и другие активные частицы, образующиеся при действии разряда на водные растворы.

4. Установлено, что основными продуктами разложения фенола и лаурилсульфата натрия являются альдегиды, карбоновые кислоты и CO_2 , а при обработке сульфенола – альдегиды, карбоновые кислоты, спирты и CO_2 . Показано, что в зависимости от способа воздействия (ДБР, СПКП, КМ) на модельные растворы, соотношение концентраций продуктов разложения фенолов и СПАВ существенно отличаются.

5. Показано, что применение различных оксидных катализаторов, если и не изменяет механизм разложения СПАВ в ДБР, то оказывает влияние на лимитирующую стадию процесса, а также на скорость деструкции, как правило, увеличивая последние (в 1,3-5,6 раза).

6. Установлено, что СПКП и КМ целесообразно применять для очистки воды, содержащей устойчивые к биохимическому окислению органические соединения (фенолы, СПАВ).

7. Показано, что при воздействии ДБР на раствор муравьиной кислоты в качестве основных продуктов деструкции образуются CO_2 и CH_2O (соотношение между концентрациями CO_2 и CH_2O равно 3:1). Следовательно, в ДБР (в окислительной среде) наряду с процессами разложения протекают и обратные процессы.

8. Определено, что токсичность модельных растворов и реальных сточных вод после обработки их в СПКП уменьшается в среднем в 2,5 раза.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

1. Бубнов А.Г., Гриневич В.И., Гущин А.А., Пластинина Н.А. Методология выбора способа очистки воды от органических соединений с использованием параметров экологического риска // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2007. – Т.50. – Вып.8. – С. 89-92.
2. Гриневич В.И., Гущин А.А., Пластинина Н.А. Деструкция фенола и синтетических поверхностно-активных веществ под действием озона // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. – Т.51. – Вып.6. – С. 86-90.
3. Гриневич В.И., Пластинина Н.А., Рыбкин В.В., Бубнов А.Г. Окислительная деструкция муравьиной кислоты в водном растворе под действием поверхностно-барьерного разряда // Химия высоких энергий. 2009. – Т.43. - №2. – С. 182-186.
4. Гриневич В.И., Гущин А.А., Пластинина Н.А. Деструкция фенола и синтетических поверхностно-активных веществ, растворенных в воде, при электрохимическом воздействии совместно с озонированием // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2009. – Т.52. – Вып.2. – С. 130-134.
5. Гриневич В.И., Гущин А.А., Пластинина Н.А., Извекова Т.В. Очистка воды от анионно-активных поверхностно-активных веществ при электрохимическом воздействии в сочетании с озонированием // Журнал для профессионалов водного рынка “ВОДА magazine”. 2008. - №7. – Вып.11 – С. 20-23.
6. Гриневич В.И., Гущин А.А., Пластинина Н.А. Исследование процессов разложения фенолов, растворенных в воде, при комбинированном воздействии электрического поля и озона // Труды 11-го Всероссийского конгресса “Экология и здоровье человека”, Самара, 2006. - С. 73-74.
7. Бубнов А.Г., Гриневич В.И., Кувыкин Н.А., Гущин А.А., Пластинина Н.А. Деструкция растворенного в воде фенола при комбинированном воздействии озона и электрического поля // 7-ой Международный конгресс “ЭКВАТЭК-2006”, Москва, 2006. - С. 627-629.
8. Grinevich V.I., Gustchin A.A., Platinina N.A. Processes of wastewater purification from organic substances by the action of DBD discharge and electrochemical decomposition combined with ozonation // Proceedings of the V China-Russia-Korea Symposium on Chemical Engineering and New Materials Science, Ivanovo, 2007. - PP. 33-35.
9. Бубнов А.Г., Гриневич В.И., Койфман О.И., Гущин А.А., Пластинина Н.А. Методология выбора эколого-экономически эффективного способа очистки на основе критериев экологического риска // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции “Логистика и экономика ресурсосбережения и энергосбережения в промышленности”, Саратов, 2007. – Т.1. - С. 113-116.
10. Bubnov A.G., Grinevich V.I., Gustchin A.A., Platinina N.A., Rybkin V.V. Water purification from phenol using combined plasma-catalyst processes // XXVIII International conference on phenomena in Ionized Gases, Czech Republic, Prague, 2007. – PP. 2279-2281.
11. Гриневич В.И., Гущин А.А., Пластинина Н.А., Савельев Е.С. Комбинированная с озонированием электрохимическая деструкция СПАВ, растворенных в воде // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 2007. – Т. 4. – С. 399.
12. Пластинина Н.А., Гриневич В.И. Разработка способа плазменно-каталитической очистки воды от органических загрязнителей // Материалы VII Региональной студенческой на-

учной конференции с международным участием “Фундаментальные науки - специалисту нового века”, Иваново, 2008. – С. 415.

13. Гриневич В.И., Гущин А.А., Пластинина Н.А. Разложение анионоактивных поверхностно-активных веществ, растворенных в воде при комбинированном с озонированием электрохимическом воздействии // Материалы 8-го Международного конгресса “Вода: экология и технология” ЭКВАТЭК-2008 [электронный ресурс], М.: ЗАО “Фирма СИБИКО Интернэшнл”, 2008, “Водоснабжение”.

14. Гриневич В.И., Пластинина Н.А. Плазменно-каталитическая очистка сточных вод от органических соединений // Сборник трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново, 2008. – Т.1. – С. 95-98.

15. Гриневич В.И., Гущин А.А., Пластинина Н.А. Очистка воды от органических соединений в электрохимических процессах и озонированием // Сборник трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново, 2008. – Т.1. – С. 159-162.

16. Гриневич В.И., Извекова Т.В., Пластинина Н.А. Метод биотестирования в оценке эффективности работы плазмохимических очистных устройств // Сборник трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново, 2008. – Т.1. – С. 273-276.

17. Чумадова Е.С., Шикова Т.Г., Аржаков Д.А., Пластинина Н.А. Анализ процессов образования и гибели активных частиц в жидкой фазе под действием разряда атмосферного давления // Сборник трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново, 2008. – Т.1. – С. 281-284.

18. Grinevich V.I., Plastinina N.A., Rybkin V.V. Aqueous solution purification from organic compounds by combined plasma-catalytic processes // The 10th biennial European plasma conference, Greece, 2008. – PP. 44.

19. Пластинина Н.А., Гриневич В.И. Очистка воды от органических соединений в совмещенных плазменно-каталитических процессах // Сборник тезисов Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям “НИФХИ-90”, Москва, 2008. – С. 103-104.

20. Пластинина Н.А., Гриневич В.И. Плазмохимическая очистка воды от поверхностно-активных веществ // Тезисы докладов III Региональная конференция молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем”, Иваново, 2008. – С. 122-123.

21. Grinevich V.I., Meshalkin V.P., Plastinina N.A., Rybkin V.V. Aqueous solutions purification from phenols and surfactants using combined plasma-catalytic processes // Early-Stage Energy Technologies for Sustainable Future, University of Pannonia, Veszprem, 2008. – PP. 65-66.

22. Кувыкин Н.А., Бичан Н.Г., Пластинина Н.А., Гриневич В.И. Деструкция красителя под действием плазмы барьерного разряда // Сборник научных трудов “Экологические проблемы промышленных городов”, Саратов, 2009. - Ч. 1. - С. 274-276.

23. Пластинина Н.А., Гриневич В.И. Плазмохимическая очистка ливневого стока с селитебной территории // Сборник научных трудов “Экологические проблемы промышленных городов”, Саратов, 2009. - Ч. 1. - С. 302-305.

Автор выражает глубокую признательность д.х.н. проф. Рыбкину В.В. и всему коллективу кафедры “Промышленная экология” за помощь в обсуждении материалов диссертации.