

На правах рукописи

Якушин Роман Владимирович

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА
ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Колесников Владимир Александрович,
заведующий кафедрой неорганических
веществ и электрохимических процессов
Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,
Харламова Татьяна Андреевна,
профессор кафедры общей и неорганической
химии Национального исследовательского
технологического университета «МИСиС»

кандидат технических наук,
Болдырев Вениамин Станиславович,
доцент кафедры химии Московского
государственного технического университета
имени Н.Э. Баумана

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Ивановский государственный
химико-технологический университет

Защита диссертации состоится «01» июня 2016 г. в 10 часов 00 минут в конференц-зале (ауд. 443) на заседании диссертационного совета Д. 212.204.05 в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева по адресу: 125047 г. Москва, Миусская пл., 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на интернет-сайте: <http://diss.muctr.ru>

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.204.05

Яровая О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Среди многообразия распространенных в последнее время исследований неравновесных систем важное место занимают работы, посвященные применению электроразрядной плазмы. Некоторые возможности данного метода обработки уже широко используются на практике, например, в целях модификации поверхностей и придания им новых свойств.

Одним из перспективных направлений исследований является изучение процессов, протекающих в зоне действия электроразрядной плазмы вблизи поверхности жидкости на границе раздела газовой и жидкой фаз. Важной задачей является определение закономерностей влияния электроразрядной плазмы на физико-химические свойства обрабатываемых жидкостей, содержащих загрязняющие вещества органической и неорганической природы, а также микроорганизмы. Систематизированные исследования в этом направлении могут способствовать решению технологических, экономических и экологических проблем обезвреживания производственных стоков при водоочистке, а также в водоподготовке.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 — 2020 годы» ГК № 14.577.21.0174 уникальный идентификатор RFMEFI57715X0174.

Работа поддержана грантом программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.», договор (Соглашение) о предоставлении гранта № 3128ГУ1/2014 от 06.08.2014 г.

Цель работы Интенсификация окислительно-восстановительных процессов в водных растворах с использованием метода электроразрядной плазмы.

Для достижения указанной цели были решены следующие основные задачи:

- разработка устройства электроразрядной обработки жидкости;
- определение кинетических характеристик и эффективности окислительно-восстановительных процессов под действием искрового и барьерного разрядов;
- **интенсификация процессов окисления ионов металлов переменной валентности Fe(II)/Fe(III), Mn(II)/Mn(III), Co(II)/Co(III), Ni(II)/Ni(III) (искровой разряд);**
- **деструкция органических веществ** ароматического ряда, а также алифатических спиртов, альдегидов и карбоновых кислот (искровой и барьерный разряд);
- **инактивация условно-патогенных микроорганизмов** — обеззараживание воды (искровой и барьерный разряд).

Научная новизна

— разработана и апробирована новая конструкция устройства обработки водных растворов барьерным разрядом, реализуемым на границе газовой фазы, вблизи поверхности пленочного потока жидкости с центральным электродом, который

погружен в диэлектрическую кварцевую пробирку, заполненную электролитом, циркулирующим по замкнутому контуру для охлаждения зоны газоразрядной камеры;

— определены основные факторы (диапазон pH, окислительно-восстановительный потенциал E системы, исходная концентрация ионов металлов, введение кислорода воздуха), влияющие на эффективность окисления и последующего извлечения металлов переменной валентности Fe(II)/Fe(III), Mn(II)/Mn(III), Co(II)/Co(III), Ni(II)/Ni(III);

— определены технологические параметры интенсификации процесса окисления фенола, хинона, бензофенона, бутанола-1, пропанола-1, пропанола-2, ацетальдегида, формальдегида, уксусной и муравьиной кислот в водных растворах с использованием реакторов искрового разряда (45 кГц; 2,5 кВ; 1,25 кВт·ч; скорость потока до 2 м³/ч; изменение показателя ХПК до 97%) и барьерного разряда (45 кГц, 6 кВ; 0,1 кВт·ч; скорость потока до 2 м³/ч; изменение показателя ХПК до 87%);

— установлена возможность обеззараживания воды, содержащей условно-патогенные микроорганизмы, методом электроразрядной плазмы.

Практическая значимость работы

В ходе проведения исследований получены данные, которые представляют широкий научный и практический интерес для разработки технологических решений по очистке сточных вод от органических веществ и условно-патогенных микроорганизмов.

На предприятии ПАО «НК «Роснефть» – МЗ «Нефтепродукт» (г. Москва) успешно проведена апробация устройства плазмохимического окисления барьерным разрядом (45 кГц, 6 кВ) и технологический процесс обезвреживания сточных вод (0,6–2 м³/ч, удельная мощность до 2 кВт·ч/м³), содержащих органические вещества. Кроме того, технология обеззараживания воды с использованием метода электроразрядной плазмы и экспериментальное устройство генерации плазмы прошли успешную апробацию на участке линии по производству питьевой бутилированной воды первой категории марки «Да! Вода» (Тверская обл.).

На защиту выносятся следующие основные положения:

- конструкция устройства обработки водных растворов барьерным разрядом для реализации окислительно-восстановительных процессов;
- результаты исследования процесса окисления ионов металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) и параметры для интенсификации процесса под действием электроразрядной плазмы;
- результаты исследования процессов деструкции органических веществ ароматического ряда, а также алифатических спиртов, альдегидов и карбоновых кислот при обработке электроразрядной плазмой;
- результаты исследования по инаktivации грамположительных, грамотрицательных микроорганизмов и дрожжевых грибов методом электроразрядной плазмы;
- технологические решения по очистке сточных вод от органических веществ;

– технологические решения по обеззараживанию воды при водоподготовке.

Обоснованность и достоверность полученных результатов Достоверность научных результатов обеспечена использованием апробированных методик экспериментальных исследований и анализа, поверенных приборов и математической формализацией результатов большого массива опытов с помощью статистического анализа в программе Microsoft Excel, сходимостью результатов экспериментов (относительная погрешность $\pm 10\%$ при доверительной вероятности 0,95).

Апробация работы Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на круглом столе в рамках IV Международной молодежной школы «ИНХИМТЕХ-2014», IX, X и XI Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ», VIII Международном водно-химическом форуме, а также на конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева в рамках 18-й Международной выставки «ХИМИЯ-2015».

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, 7 из которых в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Объем и структура работы Диссертационная работа изложена на 163 страницах, содержит 79 рисунков, 23 таблицы и состоит из введения, обзора литературы, методики эксперимента, результаты экспериментов и их обсуждение, технологической части, выводов, списка публикаций по теме, списка литературных источников и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность исследований, проведенных в рамках диссертационной работы. Определены основные цели и задачи работы, отмечена научная новизна и практическая значимость применения метода электроразрядной плазмы.

Глава 1. Литературный обзор. Представлена краткая информация по теоретическим основам процессов, протекающих в электроразрядной плазме. Описаны методы создания различных типов электроразряда, а также особенности каждого из них. Проведен обзор конструкций установок электроразрядной обработки жидкостей и обобщены результаты исследований окислительных свойств электроразрядной плазмы.

Глава 2. Методическая часть. Исследования проводились с использованием модельных растворов и реальных промышленных сточных вод, содержащих в качестве объектов ионы металлов переменной валентности Fe(II)/Fe(III), Mn(II)/Mn(IV), Co(II)/Co(III), Ni(II)/Ni(III) с концентрациями от 5 до 500 мг/л, ароматические соединения ряда фенола, алифатические кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, карбоновые кислоты) с концентрациями от 50 до 500 мг/л, а также условно-патогенные микроорганизмы. Растворы готовились из реактивов квалификации «ч.д.а.», микробиологический материал предоставлен кафедрой биотехнологии РХТУ.

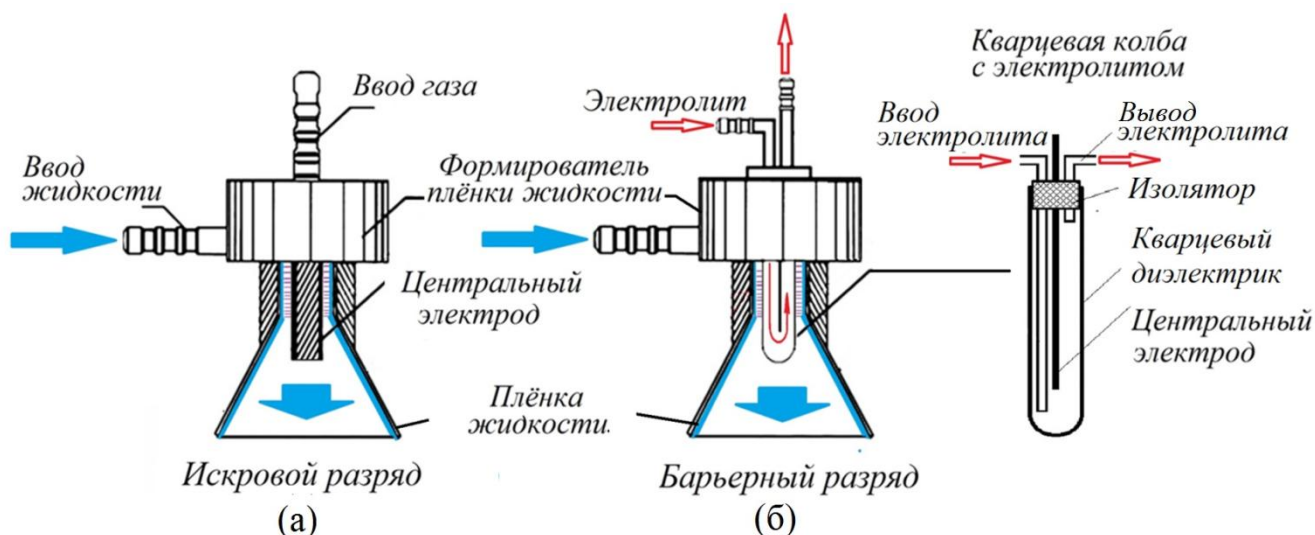


Рис. 1. Схема плазмохимического реактора электроразрядной обработки воды искровым (а) и барьерным (б) разрядом.

Обработку исследуемых растворов проводили искровым и барьерным разрядами, генерируемыми на стендовой установке электроразрядной обработки воды. Основным блоком стендовой установки является плазмохимический реактор, обеспечивающий тангенциальную подачу обрабатываемого раствора и формирование тонкой пленки жидкости на внутренней стенке корпуса реактора (пат. РФ № 2448768). Электрические разряды возникают в пространстве между центральным электродом и корпусом реактора. В результате электронного удара возбужденные частицы газовой фазы диффундируют через границу раздела фаз в жидкость и образуют такие сильные окислители, как ОН-радикалы и пероксид водорода (H_2O_2).

Формирование электрического поля из электроразряда в реакторе обеспечивали за счет подведения напряжения от высоковольтного источника импульсного тока. Частота переменного напряжения на выходе источника тока составляла 45 кГц, амплитуда 6 кВ (барьерный разряд - 6 кВ; искровой разряд - 2,5 кВ).

На рисунке 1 показана схема плазмохимического реактора искрового (а) и барьерного (б) разрядов. В первом случае разряд развивается между двумя проводящими электродами, разделенными межэлектродным пространством (рисунок 1а). Во втором случае разряд возникает в межэлектродном пространстве между проводящим электродом (корпусом реактора) и диэлектрическим барьером – кварцевой колбой, заполненной электролитом (рисунок 1б).

Определение концентрации ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии по ГОСТ 51309-99. Эффективность извлечения фильтрацией (α , %) малорастворимых соединений металлов рассчитывали по формуле:

$$\alpha = [(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}})/C_{\text{исх}}] \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{кон}}$ – концентрации ионов металла в растворе до и после проведения окисления и фильтрации на фильтре с диаметром пор 3-5 мкм (синяя лента), мг/л.

Анализ химического потребления кислорода (ХПК) растворов — количества кислорода, потребляемого при химическом окислении содержащихся в воде органических веществ под действием окислителей, проводили ускоренным бихроматным методом по Лейте. Эффективность очистки воды от веществ органической природы рассчитывали по значению α (%) — отношению разницы между исходным и конечным значениями показателя ХПК к его исходному значению:

$$\alpha = [(ХПК_{исх} - ХПК_{кон}) / ХПК_{исх}] \cdot 100\%.$$

Качественный и количественный анализ окисления органических веществ проводили на газо-жидкостном хроматографе «Кристаллюкс 2000М» и хроматографе с пламенно-ионизационным детектором «Цвет-500».

Показатель индекса колониеобразующих единиц (КОЕ) — стандартный показатель, указывающий на число бактерий, образующих колонии в 1 мл, определяли по методу Коха. Проводили высеив проб на агаризованные среды и инкубировали в термостате в течение 72 часов.

Спектры излучения электроразрядной плазмы были сняты оптоволоконным спектрометром «Ocean Optics USB4000».

Изменение водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала (E) проводили с применением иономера И-160 МИ (ООО «Измерительная техника»), где в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. Значения E приведены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ).

Глава 3. Результаты экспериментов и их обсуждение.

Влияние обработки воды искровым и барьерным разрядами на образование окислителей

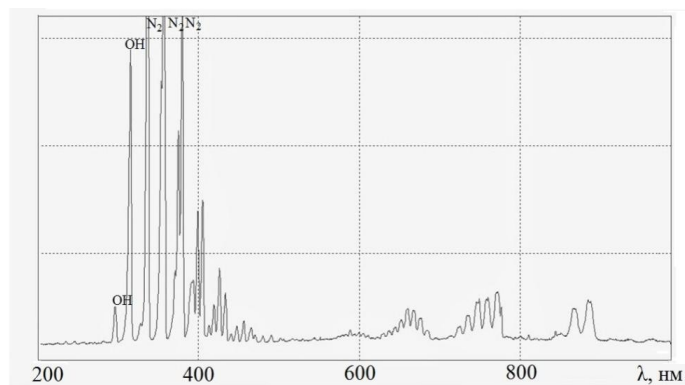


Рис. 2. Эмиссионный спектр барьерного разряда.

Химическая активность электроразрядной плазмы является результатом комплекса процессов, протекающих при нахождении обрабатываемого объекта в зоне электрического поля. В электроразрядной плазме искрового и барьерного разрядов протекает ряд взаимодействий, представляющих собой элементарные процессы возбуждения, ионизации молекул и

рекомбинации активных заряженных частиц. На рис. 2 приведен спектр излучения барьерного разряда, возникающего в реакторе при межэлектродном расстоянии 1,6 мм и толщине пленки жидкости, покрывающей внутреннюю поверхность корпуса, 0,5-0,9 мм.

Основное излучение разряда сконцентрировано в спектральном диапазоне от 300 до 500 нм и представлено полосами излучения гидроксила OH, азота N_2 , а также оксида азота NO.

Исследование кинетики накопления пероксида водорода под действием электроразрядной плазмы

С целью получения в результате обработки жидкости электроразрядной плазмой максимально возможных концентраций окислителей была проведена оптимизация конструкции реакторов и определено влияние электропроводности жидкости на скорость накопления H_2O_2 в растворе.

Как представлено на рисунке 3а, на скорость накопления в воде H_2O_2 оказывает влияние межэлектродное расстояние (d). При значениях $d=1,6$ мм (искровой разряд) и $d=1,4$ мм (барьерный разряд) отмечается повышение скорости накопления пероксида водорода в воде.

Экспериментально установлено (рисунок 3б), что с увеличением электропроводности обрабатываемого раствора скорость накопления в воде H_2O_2 и визуально наблюдаемая интенсивность искрового и барьерного электроразрядов снижались до полного исчезновения разряда и прекращения образования пероксида водорода.

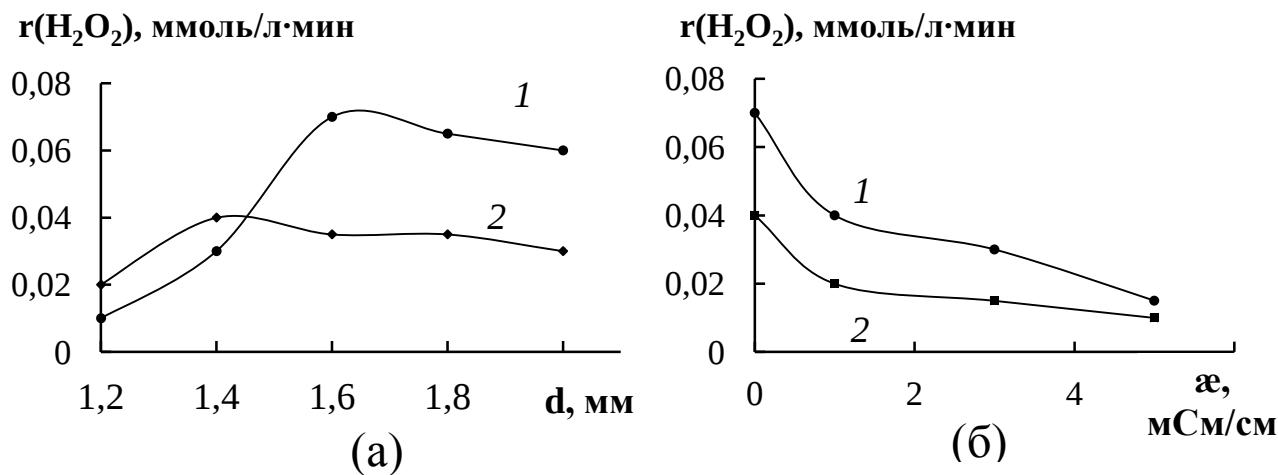


Рис. 3. Зависимость скорости накопления в воде H_2O_2 от межэлектродного расстояния в плазмохимическом реакторе (а) и электропроводности раствора, содержащего Na_2SO_4 (б): 1 – искрового разряда; 2 – барьерного разряда. Амплитуда 2,5–6 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч.

Исследование эффективности извлечения ионов металлов под действием электроразрядной обработки

Воздействие искрового разряда на систему Fe(II)/Fe(III)- H_2O

С целью сравнения эффективности извлечения (α) ионов железа (II) при обработке модельных растворов, с исходной концентрацией Fe^{2+} 100 мг/л, было исследовано влияние различных режимов за 5 циклов обработки – при введении в

реактор кислорода воздуха и 0,2 ммоль/л пероксида водорода (концентрация H_2O_2 , достигаемая за 5 минут воздействия искрового разряда на объем жидкости в 10 л) в отсутствие электроразряда α составила соответственно 35% и 41%, при обработке искровым разрядом α – 54%, а при совместном воздействии разряда с продувом кислородом воздуха значение α не превышало 41%. Таким образом, значение степени извлечения (α) после воздействия искрового разряда на систему $\text{Fe(II)/Fe(III)-H}_2\text{O}$ выше, чем при режимах обработки с дополнительным введением кислорода воздуха и заданной концентрации пероксида водорода. Электроразрядная обработка сопровождается повышением значения E более +450 мВ (СВЭ) и снижением pH менее 5,0, при которых на диаграмме Пурбе термодинамическую устойчивость проявляет ионная форма Fe(III) (рисунок 4).

Эксперименты по электроразрядной обработке модельных растворов, содержащих ионы железа (II) в диапазоне концентраций от 5 до 500 мг/л, в режиме корректировки значения $\text{pH}=5,5$, показали заметную интенсификацию процесса извлечения малорастворимых соединений Fe(III) – повышения значения α до 99,5% по сравнению с результатами в режимах без корректировки значения pH .

Наблюдаемый экспоненциальный характер изменения степени извлечения малорастворимых соединений Fe(III) от числа циклов обработки (рисунок 5) можно объяснить протеканием при воздействии разряда на систему $\text{Fe(II)/Fe(III)-H}_2\text{O}$ цепных автокаталитических реакций, представляющих собой совокупность взаимодействий Fe^{2+} с OH- радикалами.

Показано, что остаточная концентрация Fe(II) в растворах изменяется в зависимости от числа прохода полного объема раствора через реактор искрового разряда, а эффективность удаления фильтрацией (α) возрастает по мере накопления окислителя.

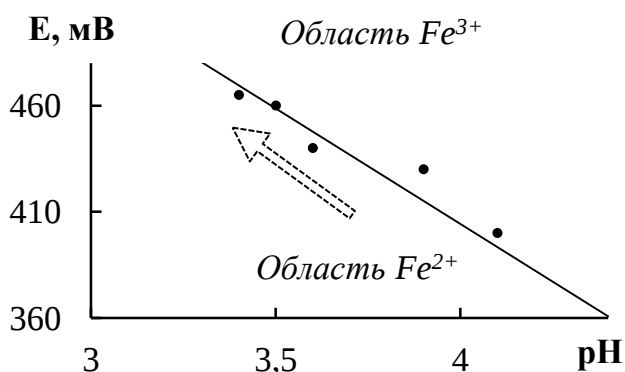


Рис. 4. Изменение pH и E растворов при электроразрядной обработке системы $\text{Fe(II)/Fe(III)-H}_2\text{O}$. * Fe(OH)_3 – удалено фильтрацией.

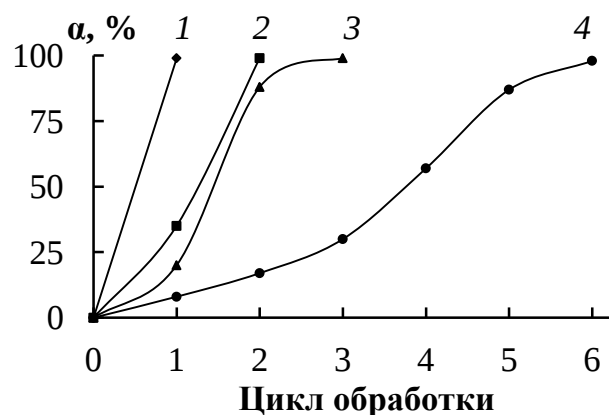


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) при $\text{pH}=5,5$ от исходной концентрации Fe(II) : 1 – 50 мг/л; 2 – 100 мг/л; 3 – 250 мг/л; 4 – 500 мг/л.

Кроме того, установлено, что одним из факторов, определяющим степень извлечения (α) Fe(III) после обработки растворов электроразрядной плазмой, является исходная концентрация Fe^{2+} — чем выше $C_{\text{исх.}}(\text{Fe}^{2+})$ в растворе, тем большее число циклов обработки требуется для достижения значений $\alpha > 90\%$.

Воздействие искрового разряда на системы Mn(II)/Mn(IV)-H₂O и Co(II)/Co(III)-H₂O

Известно, что окисление кислородом воздуха двухвалентных марганца и кобальта, содержащихся в растворах, до Mn(IV) и Co(III) происходит чрезвычайно медленно и, в большинстве случаев, для осуществления подобного превращения необходим их перевод в форму малорастворимых гидроксидов (повышение pH).

В работе проведен сравнительный анализ эффективности извлечения малорастворимых соединений марганца (II) и кобальта (II) из модельных растворов после проведения окисления в реакторе искрового разряда при различных режимах (таблица 1).

Для определения природы образующихся соединений были измерены E и pH систем Me (Fe, Mn, Co) - H₂O. Согласно диаграмме Пурбе повышение E и снижение pH растворов свидетельствует о накоплении растворенных в воде окисленных форм Fe^{3+} , Mn^{4+} , Co^{3+} .

Эффективность извлечения фильтрацией (α) малорастворимых соединений Mn(IV) и Co(III) после проведения окисления искровым разрядом не превышает 12% и 7% соответственно. Дополнительное введение кислорода воздуха при искровом разряде приводит к увеличению степени извлечения до $\alpha = 20\%$ для Mn(IV) и $\alpha = 9\%$ Co(III).

Таблица 1. Степень извлечения фильтрацией малорастворимых соединений металлов переменной валентности (α) при разных режимах обработки (электролит — Na_2SO_4 1 г/л; диаметр пор фильтра 3-5 мкм).

Ион металла в исх. р-ре	$C_{\text{исх.}}$, мг/л	Степень извлечения (α), %				
		Введение воздуха в реактор	Введение пероксида водорода (0,2 ммоль/л- H_2O_2)*	Искровой разряд	Искровой разряд с введением воздуха	Искровой разряд с коррекцией pH
Fe^{2+}	100	35	41	54	31	99 (pH=5,5)
Mn^{2+}		2	5	12	20	45 (pH=6,5)
Co^{2+}		0	0	7	9	22 (pH=6,5)

* концентрация H_2O_2 , достигаемая за 5 минут воздействия искрового разряда на объем жидкости в 10 л.

Как было показано, наиболее эффективно процесс окисления и последующего извлечения малорастворимых соединений Mn(IV) и Co(III) протекает при pH=6,5.

Воздействие электроразрядной плазмы на растворы, содержащие органические соединения различного строения

В результате проведения электроразрядной обработки (барьерный и искровой разряд) модельных растворов и реальных производственных стоков, содержащих такие органические соединения, как фенол, гидрохинон, бензофенон, а также одноатомные спирты, альдегиды и карбоновые кислоты, показано, что значения химического потребления кислорода (ХПК) растворов значительно снижается (таблица 2).

На рисунке 6 представлены изменения показателя ХПК модельных растворов ароматических веществ после 10 циклов обработки искровым и барьерным разрядами. Так, для раствора фенола значение показателя ХПК снизилось с исходного 1200 мг О/л до 650–500 мг О/л. Степень устойчивости к электроразрядному окислению исследуемых ароматических соединений снижается в последовательности: фенол – бензофенон – гидрохинон. В условиях экспериментов наблюдалось интенсивное снижение водородного показателя обрабатываемых растворов (рисунок 7), что свидетельствует в пользу образования промежуточных продуктов неполного окисления, в том числе карбоновых кислот.

Эффективность удаления фенола методом электроразрядной плазмы, рассчитанная за период полупревращения составляет $8,6 \cdot 10^{-6}$ моль/кДж в искровом разряде и $7,9 \cdot 10^{-5}$ моль/кДж в барьерном разряде (рисунок 8).

Таким образом, на эффективность окисления органических веществ оказывают влияние тип применяемого разряда (искровой и барьерный разряды) и молекулярная структура соединений, входящих в состав растворов.

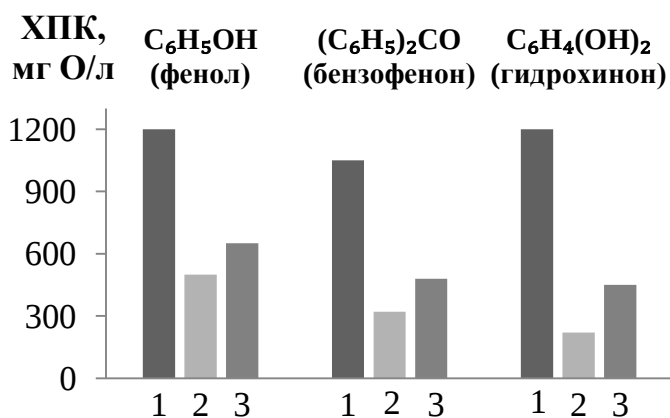


Рис. 6. Изменения показателя ХПК растворов фенола, гидрохинона и бензофенона за 10 циклов обработки: 1 – без разряда; 2 – искровым разрядом; 3 – барьерным разрядом.

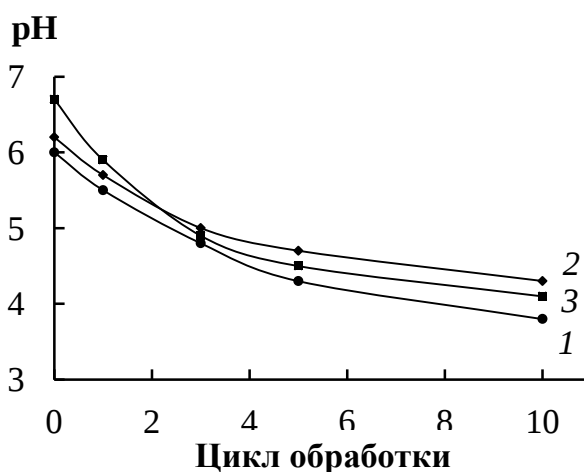


Рис. 7. Влияние искрового разряда на pH модельных растворов, содержащих: 1 – фенол; 2 – гидрохинон; 3 – бензофенон.

Эффективность деструкции алифатических соединений исследовалась на примере обработки растворов одноатомных спиртов бутанола-1, пропанола-1 и пропанола-2 с концентрациями до 0,5 г/л.

Показатель ХПК растворов пропанола-1 (рисунок 9) снизился на $\alpha=28\%$ (барьерный разряд) и $\alpha=71\%$ (искровой разряд); показатель ХПК растворов пропанола-2 снизился на $\alpha=45\%$ (барьерный разряд) и 85% (искровой разряд).

При электроразрядной обработке растворов алифатических спиртов наблюдается снижение рН, обусловленное образованием органических кислот, что подтверждается результатами проведения хроматографического анализа продуктов окисления бутанола-1 в растворе после обработки искровым разрядом. На хроматограмме, приведенной на рисунке 10, имеются пики, соответствующие таким основным промежуточным продуктам, как бутаналь, бутанол-1 и масляная кислота.

При проведении окисления спиртов, ароматических и непредельных органических соединений простейшими наиболее устойчивым продуктами являются ацетальдегид и формальдегид. Известно, что формальдегид не подвергается окислению в процессе биологической обработки сточных вод, а при подготовке питьевой воды ухудшает качество и органолептические свойства конечного продукта.

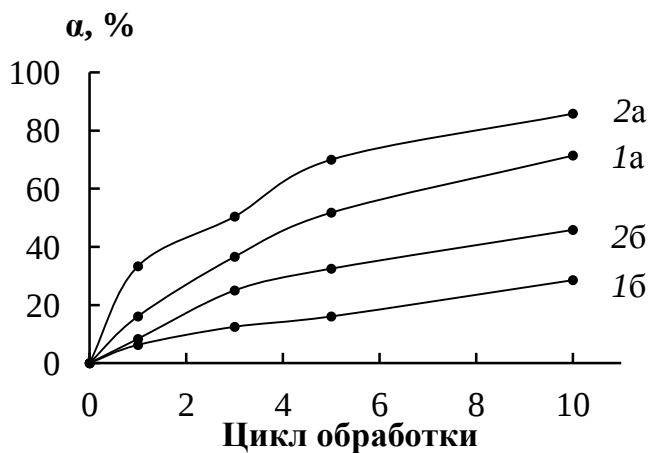


Рис. 9. Изменение показателя ХПК под действием искрового (а) и барьерного (б) разрядов на растворы одноатомных спиртов: 1 – пропанол-1; 2 – пропанол-2.

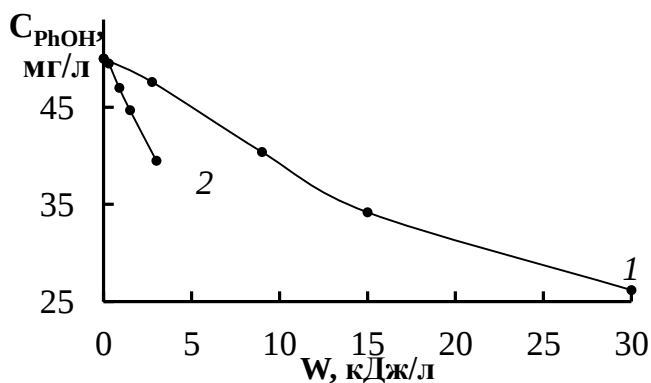


Рис. 8. Зависимость концентрации фенола от мощности при обработке искровым (1) и барьерным (2) разрядом (амплитуда 2,5 кВ (искр.), 6,0 кВ (барьерн.); частота 45 кГц; скорость потока 0,6 м³/ч).

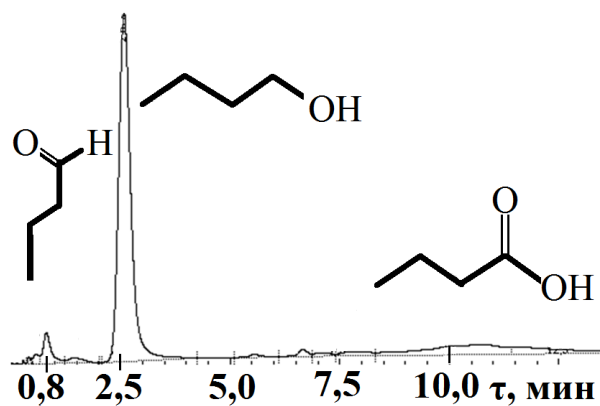


Рис. 10. Хроматограмма продуктов окисления н-бутанола в растворе после 1 цикла обработки в реакторе искрового разряда.

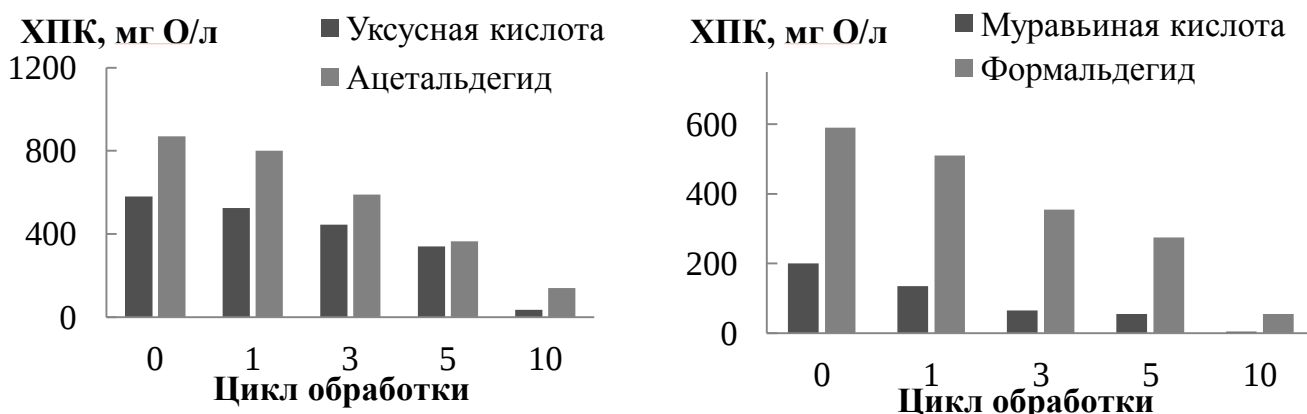


Рис. 11. Кинетическая зависимость изменения ХПК при окислении простейших алифатических альдегидов и карбоновых кислот искровым разрядом.

Экспериментально установлено (рисунок 11), что при обработке модельных растворов ацетальдегида, формальдегида, уксусной и муравьиной кислот в реакторе искрового разряда показатель ХПК растворов снижается: для альдегидов (ацетальдегид — на 83%, формальдегид — на 90%) и карбоновых кислот (уксусная кислота — на 94%, муравьиная кислота — 97%).

В таблице 2 приведены значения показателя ХПК растворов до и после обработки модельных и реальной систем в реакторах искрового и барьерного разряда.

Таблица 2. Показатель ХПК растворов до и после 10 циклов обработки в реакторах искрового и барьерного разряда.

Вещество	ХПК _{исх.} , мг О/л	Искровой разряд		Барьерный разряд	
		ХПК _{кон.} , мг О/л	α , %	ХПК _{кон.} , мг О/л	α , %
фенол	1200	500	58	650	45
бензофенон	1050	580	44	480	54
гидрохинон	1200	220	81	450	62
н-бутанол	1400	385	72	655	53
н-пропанол	1120	320	71	400	64
изопропанол	1200	170	85	300	75
ацетальдегид	870	140	83	285	67
формальдегид	590	55	90	230	61
уксусная кислота	580	35	93	215	62
муравьиная кислота	200	5	97	25	87
Сточная вода ПАО «НК «Роснефть» – МЗ «Нефтепродукт»	1500-2500	140-600	>60	800-1000	>33

При проведении апробации реакторов искрового и барьерного разряда в промышленных условиях показано, что показатель ХПК сточных вод, содержащих смесь алифатических спиртов и карбоновых кислот, снижается на $\alpha > 33\%$.

Воздействие электроразрядов на клетки микроорганизмов

В качестве модельных объектов использовали микроорганизмы основных групп — грамотрицательные и грамположительные вегетативные клетки бактерий *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Lactobacillus*, а также дрожжевые грибы *Saccharomyces cerevisiae*, полученные на кафедре биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

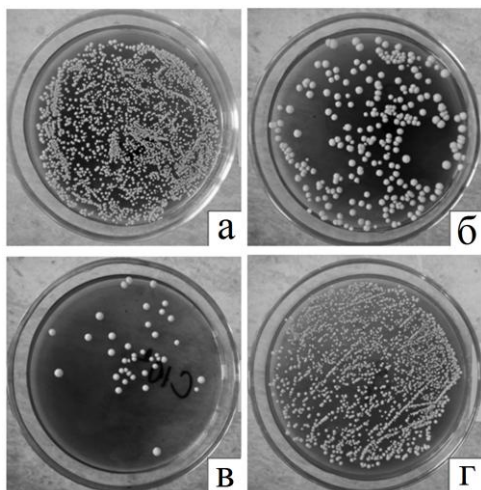


Рис. 12. Фотографии чашек Петри с дрожжами (*S. cerevisiae*): а - высев исходной суспензии; б - высев суспензии после 10 циклов обработки барьерным разрядом; в - высев суспензии после 10 циклов обработки искровым разрядом; г - контроль в течение 10 циклов без разряда.

На фотографиях (рисунок 12) показано снижение исходной концентрации ($5 \cdot 10^4$ КОЕ/мл) дрожжевых клеток *S. cerevisiae* в течение 10 циклов обработки искровым разрядом.

В таблице 3 приведены результаты инактивации микроорганизмов после 10 циклов обработки искровым и барьерным разрядами.

Экспериментально показана высокая эффективность (99,9%) обеззараживания воды (таблица 3), содержащей высокие концентрации санитарно-показательного штамма бактерий — кишечной палочки (*E. coli*). Известно, что *E. coli* не устойчива к повышенным температурам ($t > 60^\circ\text{C}$) и УФ-излучению. Искровой разряд способствует большему локальному повышению температуры по сравнению с барьерным разрядом, кроме того оба типа разряда генерирует излучение спектрального диапазона 200–300 нм, попадающего в максимум поглощения молекул ДНК клеток микроорганизмов.

Таблица 3. Сравнительные результаты обработки (10 циклов) искровым и барьерным разрядами суспензий, содержащих клетки микроорганизмов.

Микроорганизмы	$C_{\text{исх.}}$ КОЕ/мл	Искровой разряд	Барьерный разряд	СанПиН 2.1.4.1116-02
		$C_{\text{кон.}}$ КОЕ/мл	$C_{\text{кон.}}$ КОЕ/мл	Общее микробное число*, КОЕ/мл
<i>S. cerevisiae</i>	$5 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$	$< 10^2$
<i>Escherichia coli</i>	$7 \cdot 10^6$	< 10	$1,75 \cdot 10^6$	
<i>Bacillus subtilis</i>	$1 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^3$	$< 10^2$	
<i>Lactobacillus</i>	$2,0 \cdot 10^6$	$< 10^2$	$< 10^2$	

* Общее микробное число при температуре 22°C .

Существенные различия степени инактивации *B. subtilis* и *E. coli* в воде воздействием двух типов разрядов обусловлены различающимся строением клеточной

стенки граммотрицательных и грамположительных бактерий и различной чувствительностью к физико-химическим факторам обеззараживания. Так, клетки *B. subtilis* (сенной палочки) имеют способность образовывать защитные эндоспores.

При электроразрядной обработке суспензий молочнокислых бактерий *Lactobacillus* были получены результаты, соответствующие нормам СанПиН 2.1.4.1116-02*.

Глава 4. Технические и технологические решения по снижению показателя ХПК сточных вод и обработки в целях обеззараживания.

Технические решения по обработке жидкости барьерным разрядом

На основании экспериментальных исследований предложена и запатентована конструкция устройства обработки жидкостей барьерным разрядом (рисунок 16).

В разработанном устройстве возможно проведение эффективного обеззараживания воды от условно-патогенных микроорганизмов (таблица 3), а также реализация окислительно-восстановительных процессов в растворах, содержащих органические вещества, с целью их деструкции.

Устройство реактора позволяет организовать барьерный тип разряда на границе газовой фазы, вблизи поверхности пленочного потока жидкости, при этом центральный электрод погружен в диэлектрическую кварцевую пробирку, содержащую электролит, циркулирующий по замкнутому контуру, охлаждающему зону газоразрядной камеры.

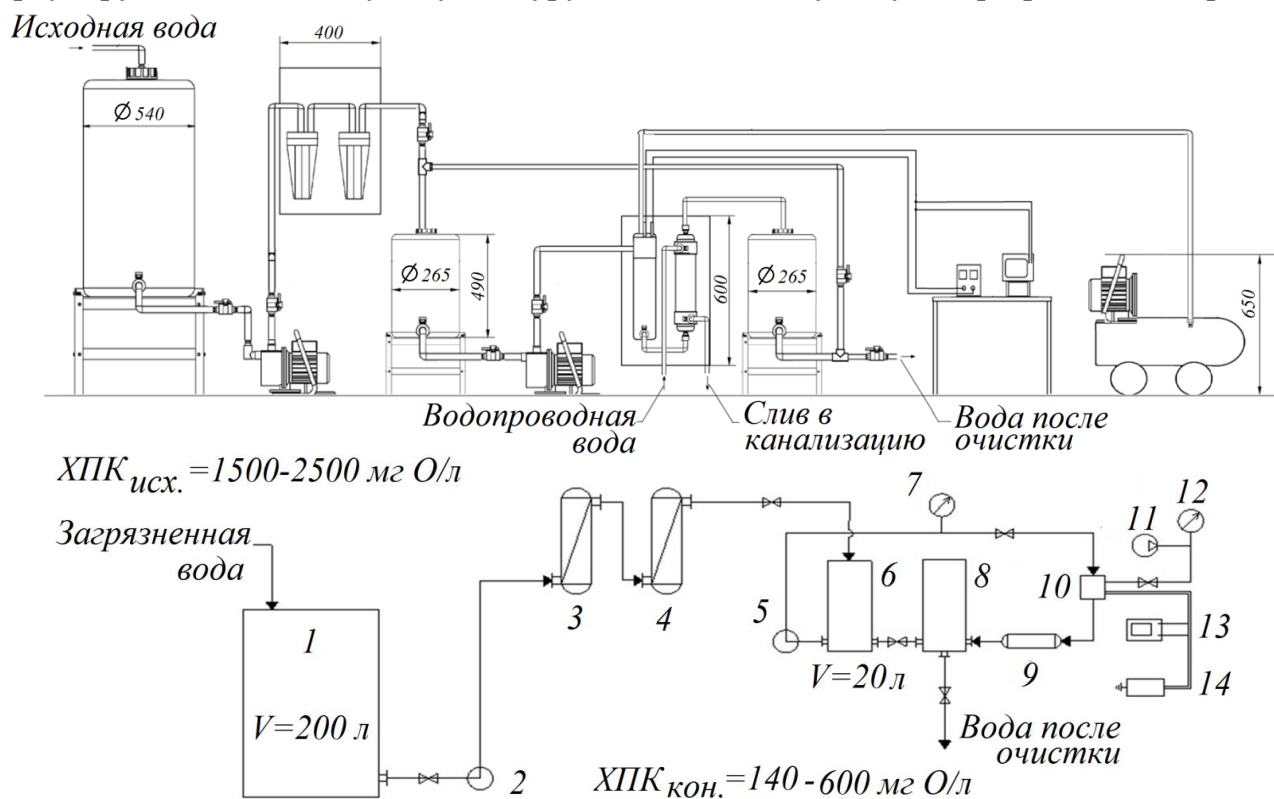


Рис. 13. Схема опытно-промышленной установки интенсификации окислительно-восстановительных процессов в водных растворах методом электроразрядной плазмы с целью очистки воды от органических веществ и микроорганизмов: 1 – усреднитель; 2, 5 – насосы; 3, 4 – механические фильтры; 6, 8 – накопительные емкости; 7 – манометр жидкостной; 9 – прямой холодильник; 10 – плазмохимический реактор; 11 – воздушный компрессор; 12 – манометр газовый; 13 – осциллограф; 14 – высоковольтный источник.

Основным элементом опытно-промышленной установки (рисунок 13) интенсификации окислительно-восстановительных процессов в водных растворах является разработанный реактор электроразрядной обработки жидкости.

Таблица 4. Сравнительные параметры опытно-промышленной установки интенсификации окислительно-восстановительных процессов в водных растворах искровым разрядом, барьерным разрядом и методом озонирования.

Параметр	Искровой разряд	Барьерный разряд	Озонирование
Изменение ХПК (α), %	44-97	45-87	20-75
Скорость обработки, м ³ /ч	0,6-2	0,6-2	1-10
Удельная мощность, кВт·ч/м ³	до 2,0	до 0,1	2-8
Себестоимость руб/1 м ³ , (по тарифам на 2015 год)	10-15	1-5	10-40

Установка позволяет проводить очистку сточных вод нефтехимических предприятий с целью снижения показателя ХПК, а также может применяться для обеззараживания при подготовке вод артезианских источников и интенсификации окислительных процессов в системах Fe(II)-H₂O, Mn(II)-H₂O, Co(II)-H₂O.

Выводы

1. Разработано новое конструкционное решение по устройству плазмохимического реактора барьерного разряда для реализации окислительно-восстановительных процессов в водных растворах (45 кГц, 6 кВ). (заявка на патент РФ № 2015140261 от 22.09.2015 г. «Устройство обработки жидкостей барьерным разрядом»);

2. Установлено, что процесс окисления металлов переменной валентности Fe(II)/Fe(III), Mn(II)/Mn(III), Co(II)/Co(III), Ni(II)/Ni(III) при воздействии искрового разряда реализуется наиболее эффективно в режиме корректировки pH в растворах, при электропроводности растворов 1,0-6,0 мСм/см, межэлектродном расстоянии d=1,6 мм, скорости протока жидкости 0,6 м³/ч и заданных частоте тока 45 кГц и амплитуде 2,5 кВ.

3. Определены основные факторы (диапазон pH 5,5-6,5, повышенный окислительно-восстановительный потенциал E системы, исходная концентрация ионов металлов, количество циклов обработки), влияющие на интенсификацию процесса окисления Fe²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ в водных растворах Na₂SO₄ с использованием метода электроразрядной плазмы. Эффективность процесса для системы Fe²⁺/Fe³⁺ — C_{исх.}(Fe²⁺) 5-500 мг/л, pH=5,5, α =99%; для систем Mn²⁺/Mn⁴⁺, Ni²⁺/Ni³⁺, Co²⁺/Co³⁺ с исходными концентрациями ионов 100 мг/л при pH=6,5 значения α составляют 70, 99 и 24% соответственно.

4. Установлено, что применение искрового и барьерного разрядов позволяет проводить глубокое окисление ароматических и алифатических соединений,

содержащихся в производственных сточных водах. Получены результаты интенсификации процесса окисления: при исходных значениях показателя ХПК воды порядка 1200 мг О/л метод электроразрядной плазмы позволяет достигать снижения показателя от 45 до 98%. Диапазон рабочих величин ХПК до 2500 мг О/л.

5. Показано, что электроразрядная обработка (искровой и барьерный разряды) может быть использована в системах водоподготовки в целях обеззараживания воды от высоких концентраций (до $2,0 \cdot 10^6$ КОЕ/мл) условно-патогенных микроорганизмов *E. coli*, *B. subtilis* и *Lactobacillus*, а также дрожжевых грибов *S. cerevisiae* до уровня, соответствующего нормативам СанПиН 2.1.4.1116-02;

6. Разработана и апробирована опытно-промышленная установка очистки воды от ионов тяжелых металлов, органических веществ и условно-патогенных микроорганизмов. Производительность 0,6-2 м³/ч при удельном расходе энергии до 2 кВт·ч/м³ (ПАО «НК «Роснефть» - МЗ «Нефтепродукт», ООО «Да!Вода», ООО «Энергоэкотех»). При сравнении методов рассчитано, что себестоимость обработки 1 м³ искровым разрядом составляет 10-15 руб., 1-5 руб. — барьерным разрядом.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. Бродский В.А., Кондратьева Е.С., Якушин Р.В., Курбатов А.Ю., Артёмкина Ю.М. Анализ перспективных физико-химических методов обработки и обезвреживания воды, содержащей высокотоксичные химические вещества и микроорганизмы // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – № 2. – С. 52-56.
2. Багров В.В., Графов Д.Ю., Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Кутербеков К.А., Нурахметов Т.Н., Якушин Р.В. Экологически безопасный кавитационный способ генерации водорода в потоках воды с возникновением слабо ионизированной плазмы // Безопасность в техносфере. – 2013. – Т. 2. – № 5 (44). – С. 21-24.
3. Багров В.В., Графов Д.Ю., Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Кутербеков К.А., Нурахметов Т.Н., Якушин Р.В. Возможность интенсификации окислительно-восстановительных процессов при очистке воды за счет использования эффекта кавитации // Вода: химия и экология. – 2013. – Т. 12. – № 65. – С. 35-37.
4. Якушин Р.В., Бродский В.А., Колесников В.А., Чистилинов А.В., Певгов В.Г. Исследование влияния разрядов низкотемпературной плазмы на валентное состояние переходных металлов в водных растворах и перспективы применения метода в процессе водоподготовки // Вода: химия и экология. – 2014. – № 3 (69). – С. 89-95.
5. Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Графов Д.Ю., Якушин Р.В., Жолдасбекова Н. Перспективные направления водоочистки с использованием плазменных технологий // Вода Magazine, – 2014. – №4 (80). – С. 26–27.
6. Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А., Чистилинов А.В., Офицеров Е.Н. Интенсификация окисления органических веществ в водных растворах при обработке импульсными высоковольтными разрядами // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2015. – № 4. – С. 120-127.
7. Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А., Офицеров Е.Н., Чистилинов А.В. Исследование деструкции органических веществ в водных растворах под воздействием импульсных высоковольтных разрядов // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – Вып. 8. – С. 1221-1226.

8. Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Колесников А.В., Графов Д.Ю., Ландырев А.М., Якушин Р.В., Кутербеков К.А., Нурахметов Т.Н. Исследование возможности обеззараживания воды воздействием холодной плазмы при кавитации в высокоскоростных потоках воды // Вода: химия и экология. – 2015. – № 9. – С. 79-83.

Тезисы докладов:

1. Якушин Р. В., Бродский В. А., Колесников В. А. Перспективы применения низкотемпературной плазмы в процессах удаления железа из водных растворов // Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива: Интернет-конференция с международным участием : материалы конф., Рах Grid. – 2013. – С. 194.

2. Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А. Использование высоковольтных импульсных разрядов для интенсификации окисления органических веществ в водных растворах// Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. VII Международная конференция РХО им. Д. И. Менделеева : тезисы докладов. – М. : РХО имени Д. И. Менделеева :РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2015. – С. 194–195.

3. Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А. Использование высоковольтных импульсных разрядов для интенсификации окисления органических веществ в водных растворах// Конкурс проектов молодых ученых: тезисы докладов. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2015. – С. 52–53.

4. Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А. Исследование деструкции фенола в водных растворах под действием искрового и барьерного высоковольтных разрядов // VIII Международный водно-химический форум : сборник тезисов докладов. – М. : МЭИ. – 2015. – С. 12-13.

5. Якушин Р.В., Бродский В.А., Колесников В.А. Применение низкотемпературной плазмы в процессах удаления железа (II) из водных растворов при постоянном значении pH // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 7 (147). – С. 30-34.

6. Якушин Р.В., Бродский В.А., Колесников В.А., Бабусенко Е.С., Чистилинов А.В. Эффективность инактивационного воздействия барьерного и искрового импульсных высоковольтных разрядов на *Escherichia coli* // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – № 5 (154). – С. 78-80.

7. Якушин Р.В., Бродский В.А., Колесников В.А., Бабусенко Е.С., Чистилинов А.В. Исследование инактивации в воде условно патогенных микроорганизмов *Bacillus subtilis* воздействием электроразрядной плазмы // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29. – № 3 (162). – С. 38-40.

Благодарности

Автором выражается глубокая благодарность научному руководителю д.т.н., профессору В.А. Колесникову, а также сотрудникам РХТУ им. Д.И. Менделеева: А.В. Чистилинову, д.х.н., профессору Е.Н. Офицерову, к.б.н., доценту Е.С. Бабусенко, к.х.н., с.н.с. В.А. Бродскому, к.т.н., доценту МФТИ В.Г. Певгову. Отдельная благодарность выражается сотрудникам кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии за продуктивную дискуссию и обсуждение работы.