

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Якушин Роман Владимирович

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

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н., профессор
Колесников Владимир Александрович

Москва – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Физика низкотемпературной плазмы и способы ее создания	10
1.1.1 Общее введение в физику низкотемпературной плазмы	10
1.1.2 Электроразрядная плазма и процессы, протекающие в ней	14
1.1.2.1 Электроразряд в газовой и жидкой средах	14
1.1.2.2 Электролитная плазма	15
1.1.2.3 Тлеющий разряд	16
1.1.2.4 Барьерный разряд	19
1.2 Интенсификация окислительно-восстановительных процессов методом электроразрядной плазмы	22
1.2.1 Образование активных окислителей и синтез пероксида водорода в электроразрядной плазме	22
1.2.2 Окисление неорганических веществ методом электроразрядной плазмы	26
1.2.3 Окисление органических веществ методом электроразрядной плазмы	31
1.2.4 Обеззараживание водных растворов методом электроразрядной плазмы	34
1.2.5 Применение барьерного разряда в целях обеззараживания и окисления органических веществ	36
1.3 Перспективы метода и выбор направлений исследований	38
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	41
2.1. Методика проведения экспериментальных исследований	41
2.2 Лабораторная установка электроразрядной обработки воды и ее характеристики	41
2.2.1 Конструкция лабораторной установки	41
2.2.2 Конструкция плазмохимических реакторов	43
2.2.3 Электрофизические параметры высоковольтного источника тока и их влияние на характеристики разряда	45
2.2.4 Исследование спектральных характеристик электроразрядной плазмы	48
2.3 Методы количественного и физико-химического анализа	50
2.3.1 Количественное определение железа, марганца, кобальта, никеля	51
2.3.2 Количественный анализ органических примесей	52
2.3.2.1 Средства измерений, посуда, вспомогательные устройства и реактивы	54
2.3.2.2 Приготовление растворов	56
2.3.2.3 Вычисление результатов анализа	58
2.3.3 Метод определения содержания микробиологических объектов	60

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	62
3.1 Влияние обработки воды искровым и барьерным разрядами на синтез активных частиц окислителей.	62
3.1.1 Исследование кинетики накопления пероксида водорода под действием электроразрядной плазмы.	62
3.1.2 Изменение рН и Е системы при электроразрядной обработке растворов электролитов.	64
3.1.3 Влияние электропроводности жидкости на интенсивность синтеза пероксида водорода	66
3.2 Исследование эффективности извлечения малорастворимых соединений металлов переменной валентности после воздействия электроразрядной плазмы	69
3.2.1 Сравнение эффективности извлечения малорастворимых соединений железа (III) из растворов при различных режимах обработки	69
3.2.1.1 Обработка системы без корректировки рН	69
3.2.1.2 Определение закономерностей извлечения малорастворимых соединений Fe(III) из растворов при обработке искровым разрядом при корректировке значения рН	72
3.2.1.3 Изменение рН и окислительно-восстановительного потенциала растворов при электроразрядной обработке системы Fe(II)-H ₂ O	77
3.2.2 Сравнение эффективности извлечения малорастворимых соединений Mn(III)/Mn(IV) из растворов при различных режимах обработки	81
3.2.2.1 Обработка системы Mn(II)-H ₂ O без корректировки рН	81
3.2.2.2 Определение закономерностей извлечения малорастворимых соединений Mn(III)/Mn(IV) из растворов после обработки искровым разрядом при постоянном значении рН	83
3.2.2.3 Изменение рН и Е растворов при электроразрядной обработке системы Mn(II)-H ₂ O	85
3.2.3 Сравнение эффективности извлечения малорастворимых соединений Co(III)/Co(IV) из растворов при различных режимах обработки	88
3.2.3.1 Обработка системы без корректировки рН	88
3.2.3.2 Определение закономерностей извлечения малорастворимых соединений Co(III)/Co(IV) из растворов после обработки искровым разрядом с корректировкой значения рН	91
3.2.3.3 Изменение рН и Е растворов при электроразрядной обработке системы Co(II)-H ₂ O	93
3.2.4 Процесс восстановления малорастворимых соединений Ni(III) при электроразрядной обработке	96
3.3 Влияние электроразрядной плазмы на процессы протекающие в воде, содержащей примеси органических соединений различной степени токсичности	101
3.3.1 Интенсификация процессов деструкции ароматических органических веществ ряда фенола воздействием искрового и барьерного разрядов	101
3.3.2 Интенсификация процессов деструкции алифатических	

кислородсодержащих органических веществ воздействием искрового и барьерного разрядов	108
3.3.2.1 Изменение ХПК и рН растворов, содержащих одноатомные спирты н-пропанол, изопропанол и бутанол	108
3.3.2.2 Изменение ХПК и рН растворов, содержащих простейшие альдегиды и карбоновые кислоты	112
3.4 Исследование обеззараживающего действия электроразрядной плазмы в воде, содержащей условно патогенные микроорганизмы	115
3.4.1 Инаktivация молочнокислых бактерий <i>Lactobacillus</i> действием искрового разряда	115
3.4.2 Инаktivация дрожжевых клеток <i>Saccharomyces cerevisiae</i> действием искрового и барьерного разряда	117
3.4.3 Инаktivация вегетативных клеток сенной палочки <i>Bacillus subtilis</i> действием искрового и барьерного разряда	119
3.4.4 Инаktivация клеток кишечной палочки <i>Escherichia coli</i> действием искрового и барьерного разряда	121
3.4.4.1 Математическое моделирование процесса инаktivации клеток кишечной палочки <i>Escherichia coli</i> воздействием искрового разряда	124
ГЛАВА 4. ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО СНИЖЕНИЮ ХПК СТОЧНЫХ ВОД И ОБРАБОТКИ ВОДЫ В ЦЕЛЯХ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ	130
4.1 Технические решения по обработке жидкости барьерным разрядом	130
4.2 Технические решения обезвреживания воды от нефтепродуктов и микроорганизмов	132
ВЫВОДЫ	142
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ	144
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	147
ПРИЛОЖЕНИЕ	161

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением развития технологии водоподготовки и обезвреживания промышленных сточных вод является применение высокоэнергетических внешних полей. Энергия электрического поля оказывает влияние как на физико-химические характеристики обрабатываемой воды, так и на ее ионный состав, структуру растворенных органических веществ и жизнеспособность присутствующих микроорганизмов без дополнительного введения химических реагентов.

Известен ряд отечественных и зарубежных научных работ, посвященных исследованию влияния электрических (импульсных, высокочастотных, комбинированных) и гидромеханических полей на деструкцию токсичных органических веществ, содержащихся в обрабатываемой воде, а также обеззараживающего потенциала методов. В большинстве случаев подобные работы проводятся на малогабаритных не масштабируемых установках, обрабатывающих ограниченный объем воды в стационарном режиме. При всей ценности и необходимости подобных работ они преследуют лишь научные цели и практически не дают оценок возможности переноса результатов экспериментов в производство.

Внедрение и промышленное применение метода электроразрядной плазмы является частью развития наукоемких технологий, отвечающих современным требованиям к защите экосистем и ресурсосбережения. В связи с этим плазменная обработка, уже составляющая неотъемлемую часть технологии в области создания микроэлектроники, находит промышленное применение в таких отраслях, как медицина, легкая промышленность, нанотехнологии и процессы обработки поверхностей и жидкостей.

На сегодняшний день электроразрядная плазма широко применяется в решении не только разнообразных научных, но и специфических производственных задач, однако глубокие систематические исследования физико-химических процессов, протекающих в условиях, создаваемых электроразрядной плазмой, начали проводиться сравнительно недавно [1-3].

Метод электроразрядной плазмы имеет широкие перспективы в решении ряда экологических вопросов, поскольку позволяет создавать высокие концентрации химически активных частиц при низкой температуре среды и в отсутствие введения химических реагентов, способствующих загрязнению окружающей среды.

Разработка безреагентных методов обезвреживания воды соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации «Рациональное природопользование», и Перечню критических технологий Российской Федерации – раздел «Технологии мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения», утвержденным Президентом Российской Федерации от 7 июля 2011 г. № 899.

Данная работа выполнялась в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»: Соглашения о предоставлении субсидии Минобрнауки России № 14.574.21.0110 от 20 октября 2014 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0110.

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

Цель настоящей 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 заключается в следующем:

— 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 протока до 2 м³/ч; изменение показателя ХПК до 97%) и барьерного разряда (45 кГц, 6 кВ; 0,1 кВт·ч; скорость протока до 2 м³/ч; изменение показателя ХПК до 87%);

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

Практическая значимость

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.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на круглом столе в рамках IV Международной молодежной школы «ИНХИМТЕХ-2014», IX, X и XI Международных конгрессов молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ», VIII Международного водно-химического форума, 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, экспериментальной части, технологической части, выводов, списка публикаций по теме, списка литературных источников и приложения.

Автором выражается глубокая благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Колесникову Владимиру Александровичу и к.т.н., доценту Московского физико-технического института Певгову Вячеславу Геннадьевичу.

Также, автор выражает благодарность и признательность сотрудникам РХТУ им. Д.И. Менделеева: д.х.н., профессору Офицерову Евгению Николаевичу, инженеру лаборатории "Сорбент" Чистолинову Андрею Владимировичу, к.б.н., доценту кафедры биотехнологии Бабусенко Елене Сергеевне, к.х.н., с.н.с. Бродскому Владимиру Александровичу, д.т.н., заведующему кафедрой физической химии Конюхову Валерию Юрьевичу, сотруднику ЦКП Канделаки Галине Ильиничне, заместителю декана по учебной и воспитательной работе факультета ХФТ Соловьевой Инне Николаевне.

За предоставленную возможность апробации и внедрения результатов проведенной научной работы автор выражает благодарность главному технологу ПАО «НК «Роснефть» - МЗ «Нефтепродукт» Порфирьеву Ярославу Владимировичу, к.псих.н., Агапкину Сергею Николаевичу, а также д.т.н., профессору Десятову Андрею Викторовичу и Графову Дмитрию Юрьевичу.

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Физика низкотемпературной плазмы и способы ее создания

1.1.1 Общее введение в физику низкотемпературной плазмы

Плазма представляет собой квазинейтральную среду, в которой содержатся как положительно, так и отрицательно заряженные частицы. Подобными свойствами обладают растворы электролитов, полупроводниковые вещества и электроразрядная плазма, генерируемая в диапазоне низкого и атмосферного давления от 10^{-2} до 10^3 Па. При данном давлении плазма представляет собой частично ионизованный газ со степенью ионизации менее 10^{-4} , в котором концентрация электронов, положительных и отрицательных ионов, радикалов достаточная для поддержания квазинейтрального состояния [1-3]. Такое состояние поддерживается посредством ионизации молекул и атомов плазмообразующего газа по действием электронных ударов при наложении внешнего постоянного или переменного электрического поля. Типичными примерами бытового использования электроразрядной плазмы являются энергосберегающие лампы дневного света и трубки, заполненные инертным газом, применяемые для освещения рекламных вывесок [3-5].

Известно, что энергию внешне индуцированного поля приобретают преимущественно электроны, ввиду имеющегося различия в массах заряженных частиц. Столкновение электронов с молекулами плазмообразующего газа влечет за собой ионизацию и образование электрона и положительного иона. Таким образом, важным условием для поддержания стационарного состояния плазмы является равенство скоростей зарождения и гибели заряженных частиц [1].

В плазменном состоянии газа происходит колебательно-вращательное возбуждение и диссоциация молекул. Частицы, образующиеся вследствие электронного удара обладают высокой реакционной способностью и

взаимодействуют не только между собой, но и с любым объектом, введенным в зону плазмы. Плазменное состояние вещества, даже при невысокой степени ионизации, дает широкий набор химически активных частиц, источником образования которых является не тепловая энергия, применяемая в классических технологических процессах, а энергия внешнего электрического поля. Это обуславливает так называемую неравновесность электроразрядной плазмы, ввиду низкой эффективности передачи энергии от электрона к другим частицам путем соударений, благодаря чему возникает разница между поступательной энергией электронов и более массивных частиц (ионов, радикалов). Пересчет средней энергии электронов в соответствующие тепловые единицы дает значения "температуры" электронов порядка $3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ К. Важно отметить, что температура массивных частиц ненамного выше комнатной, что дало возможность называть данный тип ионизированного вещества – "холодная плазма" или "низкотемпературная плазма". Сочетание низкой газовой температуры с высокой химической активностью дает возможность такому типу плазмы быть перспективным инструментом для обработки жидкостей и нетермостойких материалов [3-7].

В зоне возникновения электроразрядной плазмы протекает ряд взаимодействий, представляющих собой нескольких десятков таких элементарных процессов, как ионизация газа, возбуждение молекул и атомов, рекомбинация активных заряженных частиц, перенос энергии за счет теплопроводности и конвекции [8].

Важнейшим элементарным процессом, поддерживающим плазменное состояние вещества и влияющим на число заряженных частиц в результате столкновения с электронами, является ионизация. При проведении электроразрядной обработки в воздушной среде, где объемная доля азота составляет порядка 78%, процессы прямой ступенчатой ионизаций представляют собой последовательность актов возбуждения молекулы и ее ионизации [8-14]:



Также, протекает ассоциативная ионизация при участии возбужденных молекул:



Кроме непосредственного влияния электрического поля и столкновений типа электрон-частица имеет место ионизация в результате излучения или фотоионизация:



Следующие схемы демонстрируют примеры диссоциативной рекомбинации электрона и молекулярного иона:



Взаимодействие частиц с противоположными зарядами часто приводит к взаимной нейтрализации:



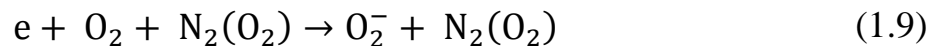
Вероятность столкновения трех частиц невысока, однако подобная рекомбинация также происходит:



Акт излучения возможен в результате процесса так называемой фоторекомбинации:

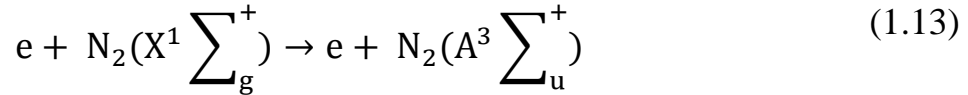


В общем случае, преобладание того или иного процесса зависит от условий организации электроразрядной плазмы и оказывает сильное влияние на ее характеристики. При взаимодействии электронов с атомами или молекулами с образованием отрицательных ионов снижается проводимость плазмы:

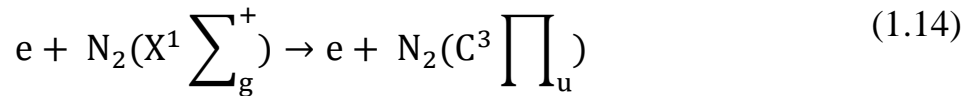


При формировании электроразряда в результате этих процессов медленные электроны превращаются в отрицательные ионы за 10^{-7} с.

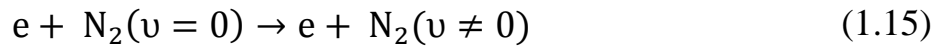
При более глубоком рассмотрении механизма ионизации молекул можно выделить несколько ступеней, на первой из которых образуется метастабильная молекула:



Возбуждение резонансных состояний молекулы влечет за собой инверсную заселенность энергетических уровней:



Например, при формировании тлеющего разряда в чистом азоте преобладает процесс возбуждения колебательных уровней молекулы:



Такой тип взаимодействия, как перезарядка приводит к переходу заряда от одной частицы (иона) к другой и определяет параметры переноса ионов – их подвижность и коэффициент диффузии в газе [1, 13-15]:



В физике низкотемпературной плазмы принято проводить ее классификацию по степени равновесности, где выделяют равновесную, неравновесную стационарную и неравновесную нестационарную плазму.

Наиболее распространенной является полностью или частично неравновесная низкотемпературная плазма, в которой неравновесность проявляется по отношению к ее собственному излучению, для которого она является прозрачной в большей части спектра и оно свободно покидает область плазмы. Степень неравновесности плазмы возрастает при увеличении разницы скоростей прямых и обратных процессов [2].

Неравновесная низкотемпературная плазма может сохранять свои параметры в течение более длительного времени по сравнению с временем релаксации и тем самым проявлять стационарность.

Характеристики электроразрядной плазмы могут сильно различаться в зависимости от применяемого источника тока и его характеристик, а также от способа ее генерации.

Среди наиболее часто используемых электроразрядов выделяют:

- электролитный разряд;
- тлеющий электролитный разряд;
- коронный разряд;
- СВЧ-разряд с частотой возбуждения 2,54 ГГц;
- барьерный разряд [6, 7, 14].

1.1.2 Электроразрядная плазма и процессы, протекающие в ней

1.1.2.1 Электроразряд в газовой и жидкой средах

Для возникновения электроразряда необходимо наличие электродной системы и возрастающего напряжения. Двигаясь в электрическом поле, электроны приобретают энергию, превышающую пороговую энергию ионизации нейтральных частиц (молекул) газа и ионизуют их, что приводит к образованию так называемых «вторичных» электронов и развитию электронной лавины, как это показано на рисунках 1.1 и иллюстрировано рисунком 1.2 [15, 16].

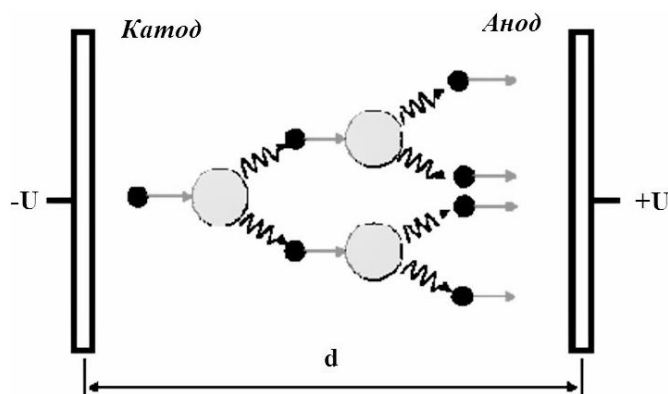


Рисунок 1.1 – Схема развития электроразряда.

Структура разряда состоит из канала, боковых ветвей и ответвлений – нитеобразных структур (рисунок 1.2а). Более отчетливо нити разряда наблюдаются при увеличении (рисунок 1.2б) [16].

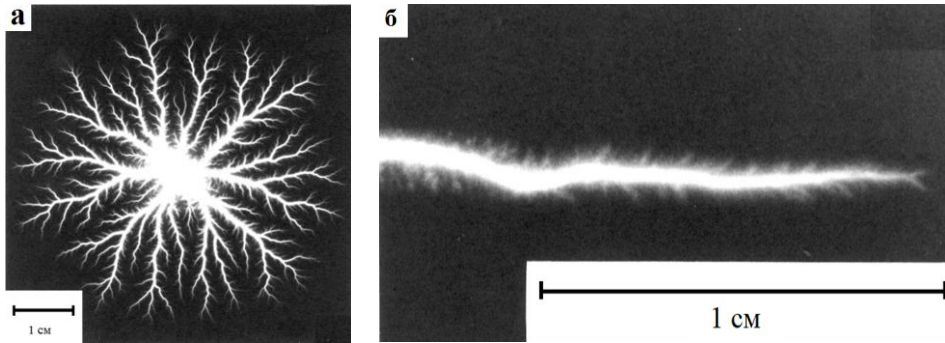


Рисунок 1.2 – Микрофотографии разряда.

1.1.2.2 Электролитная плазма

Электролитная плазма обычно генерируется вследствие развития электроразрядов между двумя металлическими электродами, погруженными в раствор электролита, как это показано на рисунке 1.3. Условием возникновения электролитной плазмы является неравенство площадей поверхности электродов.

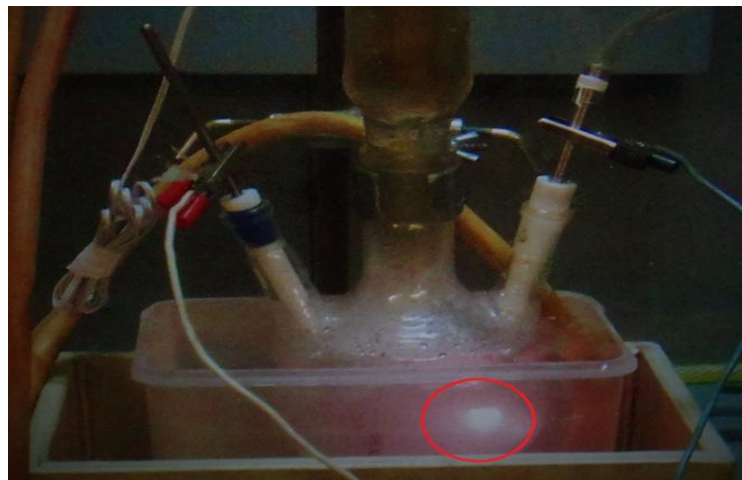


Рисунок 1.3 – Фотография лабораторной установки электролитного разряда.

Так, постепенное повышение напряжения влечет пропорциональное увеличение силы тока, что соответствует электрохимической реакции электролиза растворенной соли. При достижении некоторого критического значения характер процесса меняется, происходит падение средней силы тока и у поверхности электрода с меньшей площадью наблюдается выделение парогазовых пузырьков. Дальнейшее повышение напряжения ведет к возникновению вблизи того же электрода излучающей области электролитной плазмы (электроразряд) и нагревающей его до температуры плавления материала электрода. В связи с этим первоначально электролитный разряд применялся с целью нагрева деталей для их термической обработки и закалки, приводящей к повышению твердости и износостойкости материала [14-17].

1.1.2.3 Тлеющий разряд

Наряду с электролитным разрядом широко распространен тлеющий разряд по поверхности жидкости. Тлеющий разряд в воздухе атмосферного давления широко исследуется в системах обработки жидких сред. Тлеющий разряд характеризуется сильной неравновесностью и служит источником окислителей ОН-радикалов, пероксида водорода, оксидов азота и атомарного водорода [3, 19, 20].

Выделяются два типа подобных разрядов: разряды с электролитными электродами, возникающие в воздушном промежутке, и разряды, целиком сосредоточенные в объеме жидкости. К первому относится тлеющий разряд, ко второму – диафрагменный электролитный (рис. 1.4). Из разных вариантов тлеющих разрядов наиболее удобен для практических целей и эффективен разряд с электролитным катодом. Он во многом похож на классический тлеющий разряд низкого давления с металлическими катодами и включает в себя зону плазмы и катодную область [21].

Согласно экспериментальным данным в работе [22], напряженность поля в плазме такого разряда атмосферного давления составляет около $1,5 \cdot 10^4$ В/см, а

катодное падение потенциала в зависимости от состава раствора изменяется в пределах от 400 до 800 В. Зона плазмы является источником химически активных частиц, как это имеет место и в описанном выше типе разряда с металлическими электродами. Положительные ионы с энергией, достигающей сотни электрон-вольт, бомбардируют поверхностный слой раствора, вызывая ряд важнейших эффектов. Первый из них – эмиссия электронов, необходимая для поддержания разряда. Образующийся при электроразряде пар оказывает существенное влияние на состав и свойства плазмы. Ионная бомбардировка вызывает химическую активацию раствора и образование в его поверхностном слое неравновесных концентраций радикалов Н, ОН и сольватированных электронов [22].

Диафрагменный разряд возникает в объеме электролита, где в месте сужения токового канала (в диафрагме) из-за перегрева образуется парогазовый пузырь, в котором происходит электрический пробой. В отличие от тлеющего диафрагменный разряд по своей природе не стационарен, а плазмообразующим газом в нем выступают пары компонентов электролита [21].

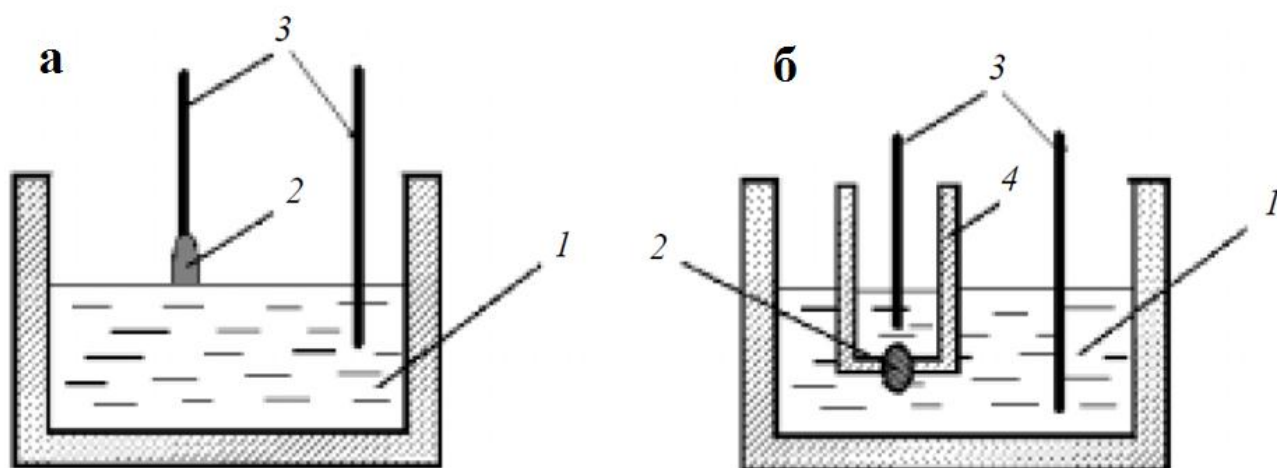


Рисунок 1.4 – Газовые разряды с электролитными электродами: а – тлеющий разряд; б – диафрагменный разряд; 1 – раствор электролита; 2 – зона разряда; 3 – электроды; 4 – диэлектрический сосуд с диафрагмой.

Тлеющий разряд в воздухе атмосферного давления с жидкими электродами находит все более широкое применение в системах очистки воды и различных

плазменно-растворных технологиях: напыление защитных покрытий, модификация поверхности металлов и сплавов, очистка воды от поверхностных загрязнений нефтепродуктами, стерилизация медицинских инструментов. Плазма такого разряда является сильнонеравновесной и служит источником радикалов гидроксила, перекиси водорода, оксидов азота и атомов водорода, которые используются в физической и коллоидной химии, в частности, и для синтеза наноструктур металлов. Особое место в этих исследованиях отводится тлеющему разряду в воздухе атмосферного давления в системе электродов "металлический анод–катод на основе воды" и разряду между двумя водяными электродами, поскольку вода (дистиллированная, техническая, деионизированная) является основной частью технологических растворов в плазменно-растворных системах [19].

Особый интерес исследователей вызывает тлеющий разряд в среде воздуха атмосферного давления над поверхностью дистиллированной воды, где плазма возникает сначала с импульсно-периодическими характеристиками, а затем в течение 15-20 с характеризуется непрерывным режимом работы, наблюдаемым как яркое катодное свечение (катодное пятно вблизи поверхности воды диаметром 1-2 мм при средней силе тока разряда 10-30 мА). Падение напряжения при разряде включает спад напряжения в области парогазового пузырька и катодное падение напряжения, которое зависит от высоты столба дистиллированной воды над погруженным в нее электродом (рисунок 1.5) [23].



Рисунок 1.5 – Фотография и схематическое изображение возникновения тлеющего разряда по поверхности жидкости.

Действие тлеющего разряда с электролитным катодом приводит к изменению физико-химических свойств жидкостей (водородный показатель, электропроводность). Многие исследователи при работе с электроразрядной плазмой отмечают и описывают наблюдаемые явления снижения показателя рН водных растворов, контактирующих с газовыми разрядами. Объяснения изменения рН растворов под действием разрядов, как правило, носят качественный характер, однако наиболее очевидное объяснение данного эффекта заключается в учете образования оксидов азота в зоне возникновения плазменного разряда с их последующим диффундированием через границу газ-жидкость в раствор и образованием кислот. К иным причинам часто относят образование в электроразряде синглетного кислорода и дальнейшее его растворение в обрабатываемой жидкости, а также образование и накопление пероксида водорода [24, 25].

Хорошо известно модифицирование свойств полимерных пленок и тканей с помощью тлеющего разряда низкого давления. Эти процессы уже давно вышли за рамки лабораторных исследований. Многие годы выпускается оборудование для модифицирования поверхностей пленочных материалов плазмой как низкого, так и атмосферного давления. [22].

1.1.2.4 Барьерный разряд

Барьерным называется разряд, возникающий в газе атмосферного давления между электродами разделенными диэлектриком при подаче высокого переменного напряжения. Он состоит из отдельных кратковременных микроударов, температура электронов в которых достигает $3 \cdot 10^4$ К, а температура газа составляет порядка 300 К [26]. В зоне барьерного разряда нагрев частей поверхности электродов неравномерен, то есть мгновенная температура по всей площади диэлектрического слоя различается. Разность температур в двух точках рабочей поверхности разрядной зоны возникает из-за того, что тепловой поток поступает к одной части поверхности и в то же время отводится с другой ее

части. Точка, расположенная ближе к поверхности, обращенной к микроразряду, имеет более высокую температуру. На поверхности диэлектрических материалов с низкой теплопроводностью имеется значительный градиент температуры и по толщине – локальная температура поверхности значительно отличается от температуры электрода по сравнению с теплопроводящей поверхностью (металл) [27].

По данным ряда работ можно лишь косвенно оценить локальную температуру поверхности диэлектрического слоя, равную 473-550 К.

В действительности, локальная температура участков диэлектрического слоя в местах возникновения микроразрядов на сотни градусов отличается от температуры других участков поверхности, а объем, занятый разрядом, существенно меньше объема реактора [27].

Как показано на рисунках 1.6(а) и 1.6(б) диаметр микроразряда увеличивается при приближении к поверхности электрода [29, 28]. В данных работах установлено, что вся энергия разряда переходит в тепло и отводится через расширенную часть канала микроразряда вблизи электродов. Имеет место некоторое распределение зарядов, как в объеме разрядного пространства, так и на поверхности электродов. Как следствие, происходит перераспределение поверхностных зарядов, приводящее к зарождению новых мест для микроразрядов. Этим объясняется отсутствие постоянной локализации отдельных разрядов на поверхности электродов [27-31].

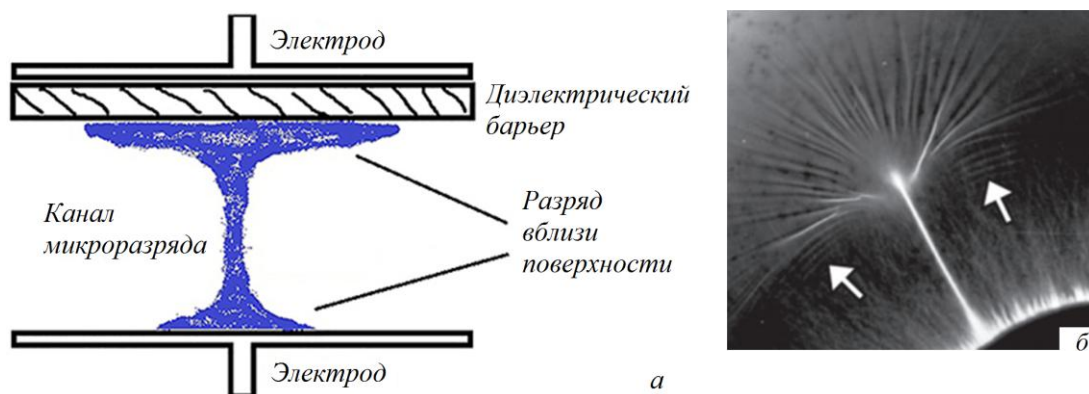


Рисунок 1.6 – Структура (а) и микрофотография (б) барьерного микроразряда.

Считается, что микроразряды возникают, не «случайным» образом, а их местоположение зависит от сочетания определенных факторов. В частности, места появления микроразрядов в серии определяются расположением поверхностных зарядов, оставшихся после прохождения предыдущих серий [27].

Строгое пространственное расположение каналов микроразрядов в установившемся процессе обусловлено значительным локальным нагревом отдельных участков барьера непосредственно под каналами. Нагрев локального участка в подавляющем большинстве случаев приводит к увеличению диэлектрической проницаемости материала этого участка и локальному росту напряженности электрического поля, что и определяет расположение последующих микроразрядов. Эффективная диэлектрическая проницаемость барьера увеличивается не только за счет локального повышения температуры, но и из-за локального увеличения проводимости в результате периодических электронных ударов в объем диэлектрика с проводящих электродов [27].

В микроразрядах происходит диссоциация молекул, в результате, из кислорода воздуха или чистого кислорода образуется озон. С 1895 года известны промышленные установки для получения озона. Озон находит применение в обеззараживании воздуха, сточных вод и в синтетических целях [31].

Напряжение горения разряда является одной из основных характеристик барьерного разряда.

Зависимость эффективного напряжения горения от величины межэлектродного расстояния может быть представлена формулой:

$$V=0,7+1,9d \text{ (кВ)}, \quad (1.18)$$

где d – межэлектродное расстояние (мм).

Для оценки напряжения возникновения разряда в воздухе используют закон Пашена, устанавливающий связь между напряжением пробоя межэлектродного расстояния, заполненного газом и произведением давления газа на межэлектродное расстояние (при изменении температуры следует учитывать плотность газа) [31].

Однако, в литературе представлен целый ряд работ, демонстрирующих отклонения от закона Пашена при атмосферном давлении для межэлектродных расстояний порядка 1-10 мкм. Таким образом, на сегодняшний день в литературе отсутствует общее мнение о процессе развития разряда при субмиллиметровых межэлектродных расстояниях при атмосферном давлении, что объясняется отличающимися результатами моделирования и условиями проведения экспериментов [30, 31]

1.2 Интенсификация окислительно-восстановительных процессов методом электроразрядной плазмы

1.2.1 Образование активных окислителей и синтез пероксида водорода в электроразрядной плазме

В области электроразряда вблизи поверхности жидкости при токах порядка 20-30 мА происходит испарение воды, а характеристики излучения электроразряда соответствуют спектральной системе полос излучения продуктов диссоциации молекул воды в диапазоне 304-316 нм. Излучение такого диапазона представляет интерес в целях создания неканцерогенных медицинских ламп УФ-излучения. Спектр излучения, полученный в условиях тлеющего разряда при токе 32 мА приведен на рисунке 1.7 [32-41].

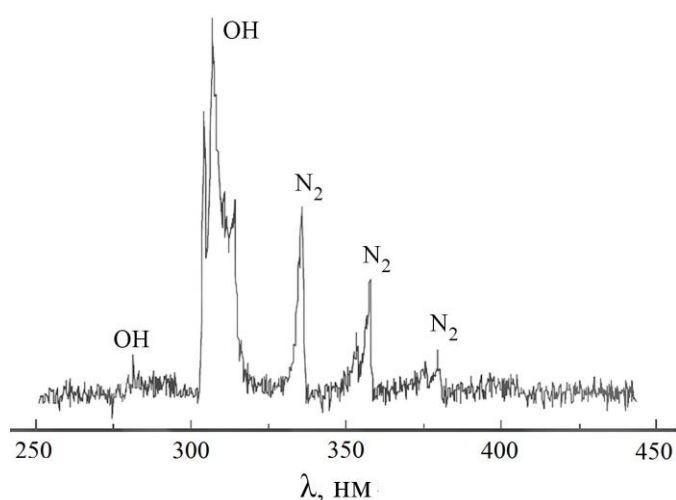
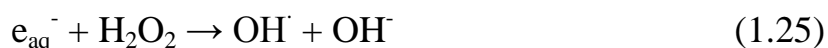
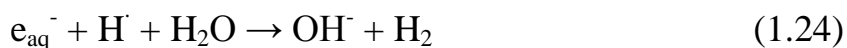
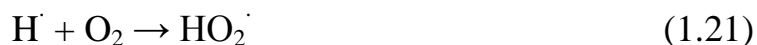
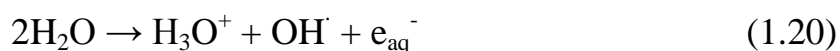
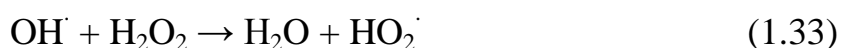
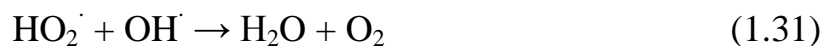
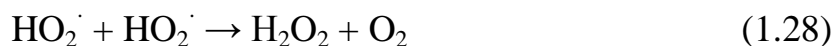


Рисунок 1.7 – Спектр излучения тлеющего разряда при токе 32 мА.

При проведении спектральных исследований подобного типа разряда большая часть излучения тлеющего разряда сконцентрирована в диапазоне спектра от 300 до 400 нм и представлена полосами ОН-радикалов (X-A) и второй позитивной системы молекулы азота (337,1 нм N₂ (B-C) – наиболее интенсивная полоса излучения и менее интенсивные полосы 357,7 (0;1), 375,5 (1;3), 380,5 нм (0;2)). При меньшей силе тока в разряде спектр более ярко показывает УФ-излучение системы полос N₂ (B-C) по сравнению с излучением ОН-радикала, что обуславливается меньшим нагревом поверхности воды и меньшей плотностью молекул воды в междуэлектродном пространстве. В диапазоне от 200 до 300 нм наблюдаются полосы слабой интенсивности излучения оксида азота (247,8 нм NO(X-A)). Также, в видимой области спектра присутствуют спектральные линии атомарного водорода (656,3 нм H α , 486,1 нм H β). При повышении тока с 12 до 36 мА интенсивность полос в интервале от 303-316 нм перераспределяется и возрастает. Отмечается, что при значениях тока близких к пороговым на излучение ОН-радикалов накладывается интенсивное излучение молекулярного азота [32-41].

Разряды плазмы генерируют химически активные частицы, которые обладают высокой окислительной способностью (пероксид водорода (H₂O₂), атомарный кислород (O \cdot), гидроксил-радикал (HO \cdot), гидропероксид-радикал (HO₂ \cdot), озон (O₃). Ниже представлены схемы основных процессов, характерных для системы электроразрядная плазма-вода [40]:





В таблице 1.1 показаны значения известных окислительных потенциалов некоторых частиц [40].

Таблица 1.1 – Окислительные потенциалы активных частиц, генерируемых в электроразрядной плазме.

Окислитель	Окислительный потенциал, (мВ)
Гидроксил радикал	2,56
Озон	2,07
Атомарный кислород	1,78
Пероксид водорода	1,77
Кислород	1,23

Из ряда работ известно, что под действием электроразрядной плазмы пероксид водорода образуется преимущественно с участием OH-радикалов. Концентрации промежуточных соединений очень малы и их роль в генерации H_2O_2 крайне невелика. Основным показателем образования H_2O_2 является реакция димеризации гидросил-радикалов (1.27), а также происходит разрушение наработанного пероксида водорода по реакционным схемам (1.22), (1.25), (1.33) [40].

Особый интерес представляют данные эффективности образования пероксида водорода при различных электрофизических характеристиках экспериментальных установок, сведенные в сравнительную таблицу 1.2 [40].

Таблица 1.2 – Эффективность образования пероксида водорода при различных способах организации разряда.

Тип разряда	U, кВ	Характеристика импульса	Электропроводность, мкСм/см	P, Вт	h(H ₂ O), г/кВт·ч	Выход, моль/Ф	Источник
Импульсный	40/25	0,5 мкс, 0,3 Дж/5 мкс, 2 Дж	Водопроводная вода	300/200	0,843/0,905	-	[44]
Импульсный	46	380 мДж	7	22,8	3,64	-	[42]
Скользкая дуга	12	100 мА	5,4 и 40	250/500	0,0652 (Факельный режим)/0,544 (Нормальный режим)	-	[44]
Импульсный коронный	40	0,5-1 мкс	1 (Дист. вода)	140	0,137	-	[45]
Импульсный коронный	25-40	-	-	-	-	2,33-4,3	[46]
Тлеющий	0,5-0,8	0,02-0,2 А	10-40	10-160	-	0,5-0,8	[47]
Тлеющий	3	10 мА	100	30	5,44	0,9-2	[49]
Контактный тлеющий	0,42-0,52	4-15 мА	10	1,6-3,6	-	0,66-1,01	[48]
Тлеющий	1,55	60 мА	Водопроводная вода	90	4	-	[43]
Диафрагменный при постоянном токе	2,8	163 мА	500	456	0,74	-	[50]
Капиллярный	3,01	27,4 мА	100	76,7	4,1	0,98	[40]
Капиллярный	5,42	3 мА	100	18,3	7,8	3,48	[40]

Представленные данные демонстрируют сильное различие в эффективности синтеза пероксида водорода при различных режимах и типах разрядов. Так,

капиллярный разряд в 10,5 раза эффективнее диафрагменного разряда [50]. Основной причиной подобного различия может служить сильный разогрев раствора вблизи области возникновения разряда, наблюдаемый в работе [50], что способствует значительному разрушению H_2O_2 .

При использовании экспериментальных установок импульсных разрядов основным фактором снижения концентрации образовавшегося пероксида водорода служит разрушение электродов и выделения в раствор ионов Fe^{2+} , активно взаимодействующих с H_2O_2 . Важно отметить, что при подаче импульсного тока возникает ряд дополнительных физических факторов воздействия на обрабатываемые системы – УФ-излучение, ударные волн и активные радикалы [40].

При осуществлении обработки растворов в режиме тлеющего разряда разогрев жидкости незначителен [43, 47–49], выход H_2O_2 и энэргозатраты для таких систем оказываются близкими к режимам капиллярного разряда. Однако с технологической точки зрения данный тип разряда неудобен из-за необходимости точного контроля дистанции между электродами и раствором и гибелью значительной части активных частиц в газовой фазе за границей раствора [40].

1.2.2 Окисление неорганических веществ методом электроразрядной плазмы

Ионов железа, марганца, фтора, а также сероводород – это основные вещества, содержащиеся в воде, концентрации которых необходимо в значительной степени корректировать при водоподготовке. В соответствии с требованиями ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая» концентрация железа и марганца в воде питьевого качества не должна превышать значений 0,3 и 0,1 мг/л соответственно. Содержание железа в подземных водах, как правило, составляет от 1 до 5 мг/л, но встречаются источники подземной воды с содержанием железа до 20 мг/л [51].

Повышенное содержание железа в воде придает ей буроватую окраску, неприятный металлический привкус, вызывает зарастание водопроводных, является причиной брака в текстильной, пищевой, бумажной, химической и других отраслях промышленности, а также при продолжительном введении в организм вредно влияет на здоровье человека. Однако вода, предоставляемая из поверхностных или подземных источников, часто содержит в себе железо в концентрациях, превышающих допустимые (ПДК железа в воде – 0,3 мг/л) и, как следствие, не может быть применена для бытовых или технических целей без специальной обработки [51].

Известно, что методы обезжелезивания воды делятся на две группы – с применением специальных реагентов в сочетании с аэрацией или без нее (реагентные) и безреагентные, в которых обезжелезивание осуществляется только физическими факторами с последующим удалением образовавшейся твердой фазы продуктов окисления. Выбор метода обезжелезивания воды осуществляется, в соответствии с формами и количеством железа в обрабатываемых водах, а также требованиями к ее качеству и степени чистоты.

Из существующих методов обезжелезивания воды, наиболее перспективными являются безреагентные методы, в которых ионы железа, реагируя с кислородом воздуха и переходя при этом из валентного состояния Fe(II) в Fe(III), одновременно переводятся из растворенного состояния в нерастворимое и далее удаляются путем фильтрования [51].

Повышенное содержание марганца в воде также отрицательно сказывается на здоровье человека. Концентрация марганца в подземных водах колеблется в пределах от 0,5 до 3 мг/л и содержится в форме гидрокарбонатов. В отличие от железа, двухвалентный марганец крайне медленно окисляется кислородом воздуха до малорастворимых соединений Mn(III) и Mn(IV) при pH=8. Лишь после повышения pH до 9,5 можно добиться заметного увеличения скорости окисления Mn(II) до Mn(III). Известно, что окисление Mn(II) хлором при pH=7 малоэффективно. Скорость окисления двухвалентного марганца в значительной

степени зависит от уровня рН воды. Так, окисление ионов марганца при $\text{pH} < 8$ затруднено. Процесс окисления Mn(II) ускоряется при $\text{pH} > 9,5$. Таким образом, удаление марганца из воды представляет собой более сложную задачу по сравнению с удалением железа [51-56].

Наиболее распространенными методами окисления и удаления из воды ионов металлов переменной валентности являются электрофлотация, коагуляция, флокуляция, отстаивание, аэрация с корректировкой рН, фильтрование воды через катиониты, введение химических окислителей – перманганата калия, хлора, двуокиси хлора, озона [51, 56].

В работе [57] проводилась обработка сернокислых технологических растворов импульсными электрическими разрядами со следующими характеристиками: амплитуда напряжения пробоя – 25 кВ, амплитуда тока разряда – до 1000 А. Схема установки представлена на рисунке 1.8.

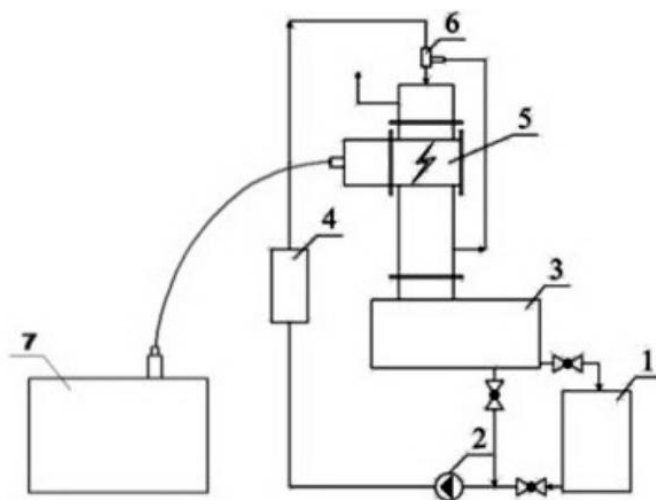


Рисунок 1.8 – Установка электроимпульсной обработки: 1 – бак исходного раствора, 2 – насос, 3 – бак-коллектор, 4 – расходомер, 5 – блок электроимпульсной обработки, 6 – эжектор, 7 – генератор высоковольтных импульсов.

Эффективность окисления железа составляет до 35 г/кВт·ч в искровом разряде и до 6 г/кВт·ч в барьерном разряде [57].

В работе [58] для эксперимента использовалась реальная шахтная вода (г. Шахты, Ростовская область). Основными компонентами испытываемой воды являлись SO_4^{2-} (3600 мг/л), K^+ (430 мг/л), HCO_3^- (780 мг/л) и Fe^{2+} (100 мг/л).

Жесткость воды 53 мг-экв/л. Обработку воды проводили на установке, схема которой представлена на рисунке 1.9 [58].

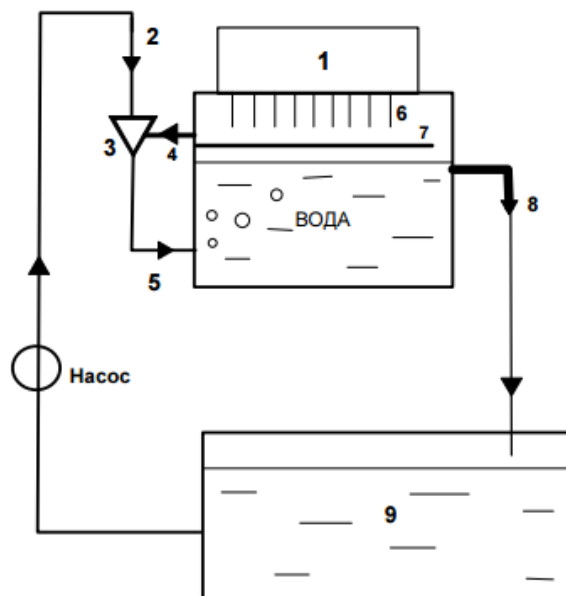


Рисунок 1.9 – Блок-схема экспериментальной установки для обработки шахтной воды генератором холодной плазмы: 1 – резисторная матрица, через которую высокое напряжение 10 кВ подается на разрядные электроды 6; 7 – второй заземленный электрод; 2 – вход эжектора; 3 – эжекторсмеситель; 4 – трубка подсоса озонгидроксильной смеси из генератора в эжектор; 5 – сброс водогазовой смеси в промежуточную камеру, в которой происходит отделение газов от жидкости и накопление в газовой фазе неизрасходованного озона; 8 – выход обработанной воды; 9 – емкость со сточной водой объемом 20 л.

Использовался генератор мощностью 100 Вт и производительностью $3,2 \cdot 10^{-3}$ моль/ч гидроксильных радикалов и 1,7 г/ч озона [58].

В процессе обработки через каждые 10 циклов измерялись значения рН, окислительно-восстановительный потенциал в емкости 9, 5 и отбирались пробы жидкости для последующего наблюдения осаждения железа и определения его остаточной концентрации. Остаточная концентрация двухвалентного железа определялась через 2 часа после обработки. Результаты приведены в таблице 1.3 [58].

Таблица 1.3 – Анализ проб шахтной воды после обработки генератора холодной плазмы.

Номер пробы	Время обработки, мин	pH	E, мВ	[Fe ²⁺], мг/л
1	0	6,6	155	100
2	10	6,86	158	10
3	20	7,3	230	1,2
4	30	7,68	263	0,8
5	40	7,83	277	0,5
6	50	7,96	288	0,3
7	60	8,06	285	<0,1

В таблицы 1.3 приведены данные, указывающие на изменение значений pH и окислительно-восстановительного потенциала, в процессе обработки. В пробах 1 и 2 потенциал остается малым, что препятствует осаждению гидроксида железа. В пробе 3 потенциал уже заметно вырос и практически все двухвалентное железо израсходовано, хотя количество выработанного озона еще недостаточно для его полного окисления. Таким образом, повышение окислительно-восстановительного потенциала эффективно увеличивает скорость окисления двухвалентного железа кислородом воздуха и резко сокращает расход более активных частиц. Роль гидроксильных радикалов в этом процессе заключается в том, что они при взаимодействии между собой превращаются в пероксид водорода, что способствует повышению потенциала. Являясь очень активными окислителями, радикалы разрушают органические комплексы, в которых может быть связана определенная, хоть и малая, часть железа. Находясь в органическом комплексе, железо не окисляется кислородом воздуха [58].

1.2.3 Окисление органических веществ методом электроразрядной плазмы

При электрическом разряде в межэлектродном пространстве возникают химически активные частицы, обладающие большим окислительным потенциалом, чем озон. К ним относятся ОН-радикалы и атомарный кислород. Радикалы ОН эффективно образуются, например, при возникновении импульсных искрового или барьерного разрядов во влажном воздухе.

Время жизни ОН-радикалов в озono-воздушной смеси составляет 0,1-0,3 мс, радиус диффузии ОН-радикалов – порядка диаметра разряда. ОН-радикалы за время жизни переносятся на расстояние не более 30 мкм, при этом их концентрация снижается более чем в 10 раз. Поэтому движение воздуха не может вносить существенный вклад в процессы массопереноса ОН-радикалов. Для переноса в воду радикалы должны создаваться в непосредственной близости от поверхности воды [59].

Во многих российских и зарубежных работах исследовалась возможность интенсификации окислительной деструкции органических загрязнителей в обрабатываемой воде, содержащей некоторые ароматические соединения [60-83].

Было отмечено, что экспериментальные установки электроразрядной обработки воды в большинстве анализируемых работ повторяют друг друга. Устройство плазмохимического реактора в редком случае отличается от классического расположения электродов для осуществления обработки тлеющим разрядом заданного объема жидкости.

На рисунке 1.10 показана схема экспериментальной установки, принцип которой использовался в работах [61, 63, 65, 68, 72]. В качестве источника импульсного тока использовался высоковольтный импульсный генератор с частотой 70 кГц и током от 0 до 30 кВ.

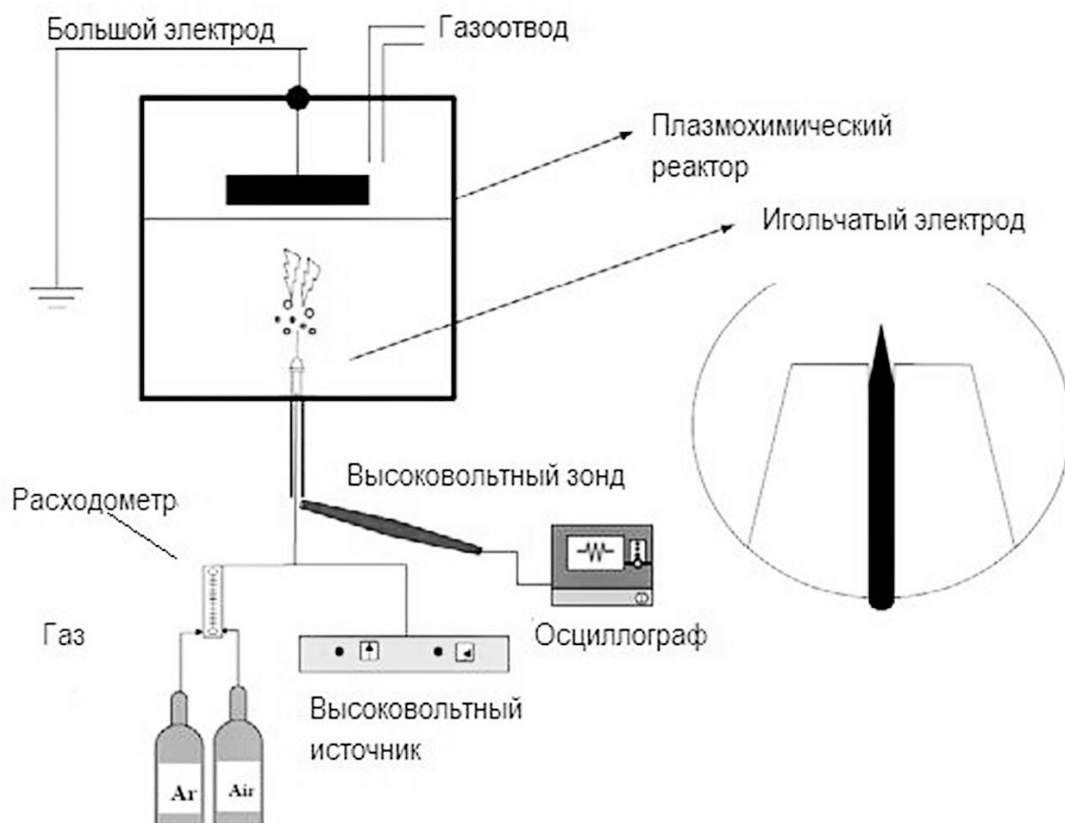


Рисунок 1.10 – Схема экспериментальной установки обработки воды тлеющим разрядом.

При плазмохимическом окислении органических веществ чаще всего определяют кинетические характеристики процесса, эффективность деструкции, энергозатрат исследуемого разряда, а также анализируют возможные механизмы реакции за счет детектирования промежуточных продуктов окисления и интермедиатов.

Так, например, в работах [61-65] предполагается, что первичной реакцией окисления фенола является атака ароматического кольца гидроксильными радикалами, поэтому результат показал, что фенол в первую очередь окисляется до 1,2-дигидроксибензола, впоследствии хинонов. Первичные продукты окисления подвергаются деструкции с образованием вторичных продуктов. Раскрытие ароматического кольца приводит к образованию низкомолекулярных соединений, в основном, альдегидов и органических кислот. Наконец, карбоновые кислоты окисляются до CO_2 и H_2O [63].

Основными побочными продуктами являются 2-нитрофенол, катехин, бензохинон и пропин, а также в следовых количествах органические кислоты. На рисунке 1.11 приведена схема окисления фенола, при обработке раствора в тлеющем разряде в воздушной и аргонной (инертной) средах [63].

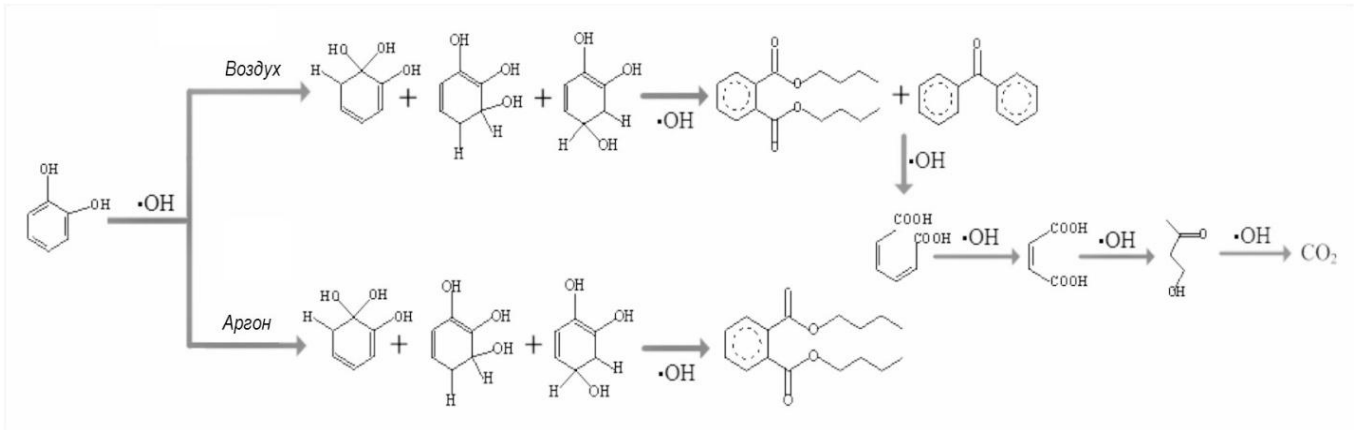


Рисунок 1.11 – Предполагаемая схема окисления фенола в тлеющем разряде.

Кроме того, интермедиатами в процессе деструкции катехина (рисунок 1.12) являются 1,2-бензолдикарбоновая кислота, дифенилметан, и некоторые другие неидентифицированные продукты. 20% фенола и 30% катехина подверглись деструкции до CO_2 и H_2O , соответственно, вышеуказанные промежуточные соединения составили 80% и 70% [63].

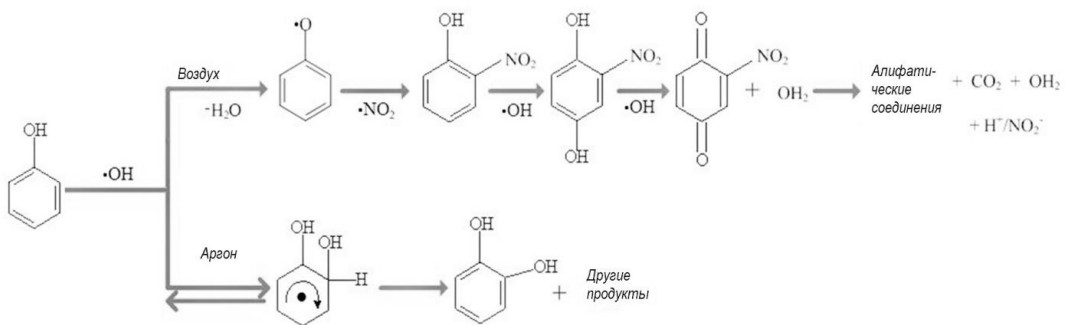


Рисунок 1.12 – Предполагаемая схема окисления катехина в тлеющем разряде.

В результате ряда исследований показано, что наиболее эффективное окисление органических компонентов сточных вод импульсным разрядом

достигается при продувании раствора кислородом воздуха. Атмосфера инертных газов не способствуют интенсификации окислительных процессов.

Также, скорость удаления органических загрязнителей увеличивается с ростом приложенного напряжения и повышения pH раствора. Добавление Fe^{2+} может способствовать деструкции органических веществ за счет формирования OH-радикалов [63].

1.2.4 Обеззараживание водных растворов методом электроразрядной плазмы

Обеззараживание является одним из важнейших технологических приемов очистки воды для централизованного снабжения населения питьевой водой. Вместе с тем, актуальной проблемой при этом остается возможность образования побочных продуктов проведения дезинфекции, что, в первую очередь, связано с использованием химических дезинфектантов. Международный опыт показывает, что при применении хлора может образовываться несколько сотен побочных хлорсодержащих соединений, главным образом, хлоруглеводородов, значительная часть которых представляет гораздо большую опасность для человека, чем исходные органические вещества или сам хлор [84].

Действие импульсных электроразрядов вызывает образование дефектов в клеточной мембране бактерий, что дает возможность высокоактивным окислителям беспрепятственно проникать во внутреннюю среду клеток и нарушать их обменные процессы.

Этот принцип используется для инактивации микроорганизмов. Клетки погибают в результате пробоя клеточных мембран, защищающих бактерии от внешней среды. Клеточная мембрана действует как полупроницаемый барьер и контролирует прохождение питательных веществ в клетку, а также выводит продукты ее жизнедеятельности [84-97].

Исследование электроимпульсной инактивации, показало, что для достижения сокращения численности дрожжевых культур *Saccharomyces*

cerevisiae в пищевых жидких средах, требуется менее 10% электрической энергии, чем для термической обработки.

Так, например, по сравнению с ультрафильтрацией электроимпульсная технология в пастеризации жидких пищевых продуктов показывает более эффективный бактериостатический эффект [98].

Воздействие импульсных электрических разрядов на бактериальную флору обуславливается генерацией химически активных короткоживущих соединений, в том числе озона, пероксида водорода, гидроксил- и гидропероксид-радикалов, УФ-излучения, акустических и ударных волн.

В исследованиях, посвященных обработке пищевых продуктов электроразрядной плазмой, применяется принципиально иное устройство плазмохимических реакторов, способное обрабатывать любой объем жидкости, проходящей через реактор. Подобное конструкционное решение позволяет масштабировать технологию до уровня промышленных установок [98-103].

На рисунке 1.13 показана схема модели плазмохимического реактора проточного типа для обработки жидких пищевых продуктов [99]. Основные его части – это камера, наполненная водой (5), мультиэлектродная система (1) и источник высокого напряжения (6). Газы (воздух, аргон, кислород) вводятся в воду через множество отверстий между электродами (7). Газы выводятся из реактора через трубку (4).

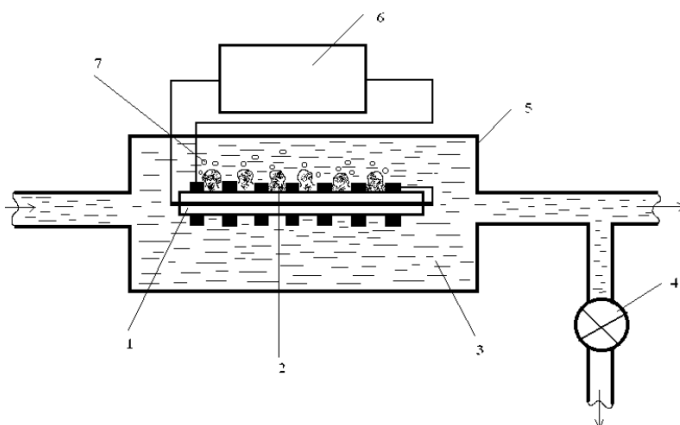


Рисунок 1.13 – Плазмохимический реактор проточного типа.

Основным преимуществом многоэлектродной системы является снижение нагрузки на каждый электрод, что в конечном итоге, увеличивает срок службы системы.

На данном устройстве проводились исследования с использованием генератора высокого напряжения (6) со следующими параметрами: амплитуда импульсов напряжения $U \leq 20\text{кВ}$, частота повторения импульсов $f \leq 100$ Гц, длительность импульса $\tau \approx 5$ мс[99].

Определялся обеззараживающий эффект применения подобного типа устройства на примере инактивации клеток кишечной палочки *Escherichia coli*. Было показано, что с увеличением энергозатрат обработки воды, бактерицидные свойства проявлялись в большей степени.

1.2.5 Применение барьерного разряда в целях обеззараживания и окисления органических веществ

Среди экологически чистых водоочистных технологий широкое распространение получило озонирование. Озон является сильным окислителем, который в промышленных масштабах производится из воздуха или кислорода с помощью электрического разряда. Применение озонирования имеет ряд недостатков, основным из которых является низкая эффективность использования энергии. Синтез озона происходит в озонаторах с применением электрических разрядов и является обратимой реакцией, в которой поддержание равновесия между озоном и кислородом требует больших энергетических затрат. Кроме того, из-за малой растворимости озона в воде необходимы установки, которые увеличивали бы время контакта озона с жидкостью. Дополнительным негативным фактором является необходимость поддержания низкой влажности подаваемого в озонатор воздуха [30].

Известно, что озон разлагается в воде с образованием сильных окислителей – гидроксил-радикалов, способных разрушать органические соединения. В воде ОН-радикалы рекомбинируют с образованием пероксида водорода и реагируют с

примесями. В зоне возникновения электроразрядной плазмы также образуются свободные радикалы, ионы и электроны, способные интенсифицировать окислительно-восстановительные процессы в воде, однако, из-за малого времени жизни большая их часть не успевает покинуть зону разряда. При этом озон лишь частично запасает и доставляет энергию этих частиц в воду [30, 108].

Экспериментальные наблюдения показывают, что разряд возникает вблизи находящихся в межэлектродном пространстве капель воды. Благодаря высокой относительной диэлектрической проницаемости воды, в объеме газа, окружающем каплю, происходит увеличение напряженности электрического поля [30].

Разряд возникает в областях с наибольшей напряженностью поля, при этом канал разряда контактирует с поверхностью капли воды [30].

Ряд исследований подтверждает тот факт, что непосредственный контакт электроразрядной плазмы с водой вызывает обеззараживание и деструкцию растворенных органических соединений, при этом может быть очищена как питьевая, так и сточная вода.

Как отмечается в работе [30], основным недостатком искрового типа разряда является низкая эффективность использования энергии в сочетании с возникновением излучения, ударных волн, кавитации и локального нагрева. При этом лишь часть затраченной энергии оказывается эффективной при удалении целевых загрязнений.

Большую энергоэффективность показывает барьерный тип разряда, возникающий в газе под действием приложенного к электродам напряжения, при этом хотя бы один из электродов должен быть изолирован диэлектрическим материалом. Такой разряд является эффективным способом генерации озона и гидроксил-радикалов в воздухе, содержащем пары воды [29-31].

Одно из наиболее интересных конструкторских решений обработки воды барьерным разрядом предложено в работе [30]. Основным элементом установки является электроразрядный блок, в котором расположена система электродов. Конструкция электродной системы показана на рисунке 1.14. Электроды в виде

металлических стержней помещены в трубки из кварцевого стекла, выполняющие роль диэлектрического барьера. К электродам прикладывается напряжение от высоковольтного импульсного генератора амплитудой 20-25 кВ, частотой следования импульсов до 1 кГц [30].

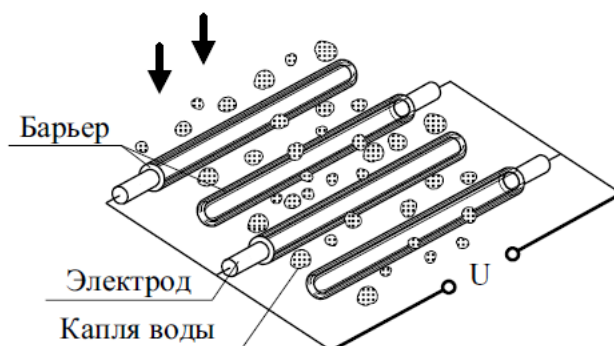


Рисунок 1.14 – Электродная система обработки жидкости барьерным разрядом.

Электрические параметры импульсного барьерного разряда в водовоздушном потоке отличаются от характеристик разряда в воздухе. В водовоздушной среде наблюдается рост активной мощности и снижение напряжения зажигания разряда. При повышении приложенного к электродам напряжения возрастает выход азотсодержащих продуктов, что вызвано повышением температуры и концентрации возбужденных частиц в каналах разрядов [29-31].

Разряд в водовоздушной среде возникает преимущественно вблизи поверхности жидкости, что является наиболее предпочтительным для эффективного использования активных частиц [30].

1.3 Перспективы метода и выбор направлений исследований

Одной из основных тенденций развития современной техники и технологии является разработка и широкое использование принципиально новых технологических и экономически эффективных методов обработки сред и

создания новых материалов со специфическими свойствами. Подобные задачи привели к возникновению нового направления физической химии и химической технологии – исследованию химических процессов в электроразрядной плазме [13].

Плазмохимические процессы особенно перспективны для промышленной реализации тех химических процессов, у которых равновесие смещено в сторону высоких температур или скорости резко возрастают с повышением температуры, высокие выходы достигаются в неравновесных условиях или используется доступное, малоценное, неустойчивое по составу сырье. Значительные перспективы имеются в области получения чистых и высокочистых материалов, а также в обширных областях водоочистки и водоподготовки [13].

Электроразрядная плазма может быть использована для проведения химических реакций в качестве источника концентрированной удельной энергии, источника положительных и отрицательных ионов, способных вести ионные и ионно-молекулярные реакции, источника УФ-излучения для фотохимических реакций [13].

Электроразрядная плазма может генерироваться в плазмохимических реакторах при подведении постоянного и переменного тока с к.п.д. до 95%.

При использовании метода в процессе водоочистки в общем случае процесс может быть разделен на три основные стадии:

- образование активных частиц ОН-радикалов, атомарного кислорода и озона в газовой фазе;
- транспортировка активных частиц к целевым загрязнениям, растворенным в воде;
- окислительно-восстановительные реакции активных частиц с загрязнителями.

Повышение абсорбции активных частиц в зоне разряда возможно путем создания турбулентности и развитой поверхности контакта в газо-жидкостном потоке.

Выбор направления проведения исследований по внедрению технологии электроразрядной плазмы в водоочистку и водоподготовку зависит от эффективности различных типов организации разряда. Одним из перспективных направлений являются исследования переходных типов организации разряда плазмы от искрового к барьерному, а также использование высоковольтных источников питания с различными характеристиками подаваемого сигнала.

Основным вероятным недостатком метода может служить низкий энергозатрат при высоких затратах электроэнергии. Эта проблема решается путем оптимизации процесса и варьирования характеристик высоковольтного источника импульсного тока.

Настоящее исследование связано с интенсификацией окислительно-восстановительных процессов в жидкости и снижением энергозатрат на обработку воды методом электроразрядной плазмы. Поставленные задачи решаются путем разработки конструктивного решения плазмохимического реактора барьерного разряда и подбора оптимальных характеристик обрабатываемой среды, а также путем сравнения эффективности обезвреживания воды искровым и барьерным разрядами.

Объектом исследования является вода, содержащая высокотоксичные органические вещества, соли металлов переменной валентности и микроорганизмы.

ГЛАВА 2

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика проведения экспериментальных исследований

Для установления кинетических закономерностей окисления объектов различной природы методом электроразрядной плазмы, разработки конструкционного решения плазмохимического реактора и изыскания путей интенсификации и повышения эффективности процесса исследования проводились по следующим основным направлениям:

- лабораторные исследования по обработке воды, содержащей неорганические объекты (соли металлов переменной валентности);
- лабораторные исследования по обработке воды, содержащей органические объекты (соединения ряда фенола и алифатические вещества);
- лабораторные исследования по обработке воды, содержащей микробиологические объекты (вегетативные клетки микроорганизмов).

На экспериментальном стенде и установке, работающей в проточном режиме, оценивалось изменение степени окисления и извлечение из растворов ионов металлов переменной валентности, снижение показателя ХПК и физико-химические характеристики модельных растворов органических веществ и сточных вод промышленного производства, а также эффективность обеззараживания вод, содержащих микроорганизмы.

2.2 Лабораторная установка электроразрядной обработки воды и ее характеристики

2.2.1 Конструкция лабораторной установки

В исследовании применялись два типа электроразряда (источника электроразрядной плазмы) – искровой и барьерный, генерируемые на

лабораторной установке циклической электроразрядной обработки воды, принципиальная схема которой показана на рисунке 2.1.

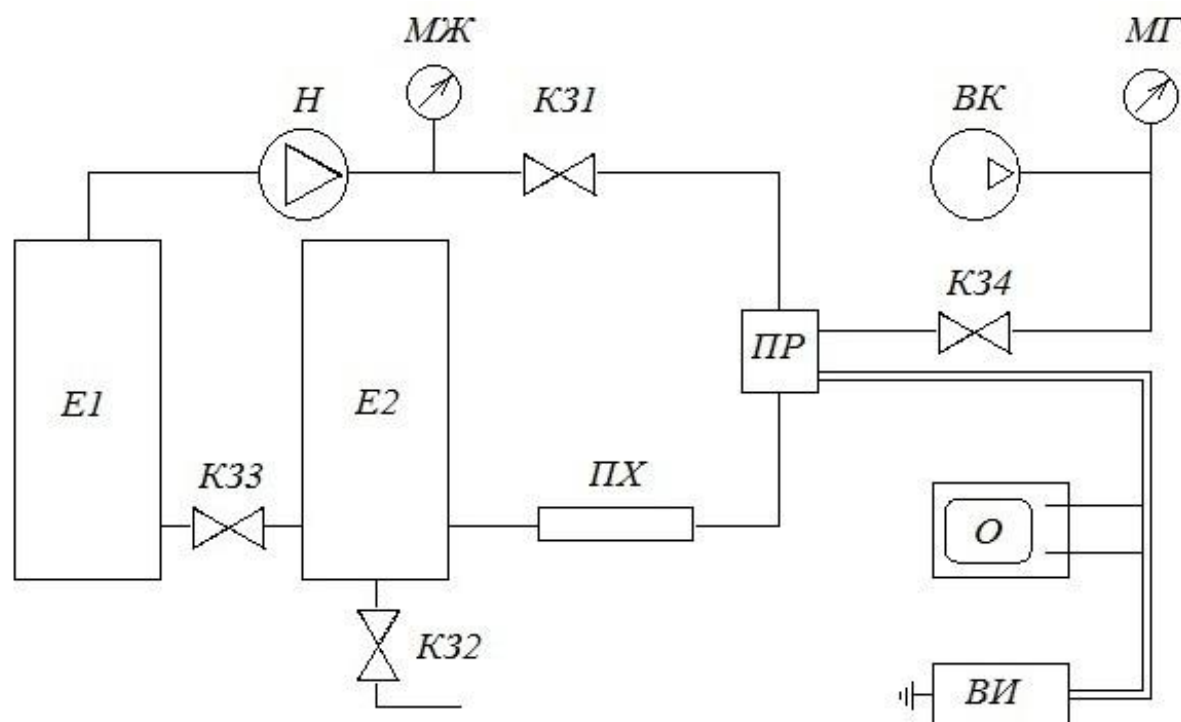


Рисунок 2.1 – Установка циклической электроразрядной обработки воды:

E1, E2 – накопительная емкость; ПХ – прямой холодильник; ПР – плазмохимический реактор; ВИ – высоковольтный источник; О – осциллограф, Н – насос, К31, К32, К33, К34 – запорный кран; МЖ – манометр жидкостной; МГ – манометр газовый; ВК – воздушный компрессор.

Исследуемый раствор находился в накопительной емкости E1 объемом 5 л и после обработки попадал в емкость E2. Подачу растворов в плазмохимический реактор ПР осуществляли насосом Н1 с расходом 10 л/мин. Прямой холодильник ПХ поддерживал постоянную температуру циркулирующей жидкости. В режимах обработки растворов, требующих дополнительного введения кислорода воздуха, использовался воздушный компрессор ВК. Формирование электрического поля в реакторе ПР обеспечивали за счет подведения напряжения от высоковольтного источника импульсного тока ВИ. Частота переменного напряжения на выходе

источника тока составляла 45 кГц, амплитуда 6 кВ. Электрофизические характеристики высоковольтного источника контролировали осциллографом О.

Время, t равное 1 минуте обработке, соответствует 1 циклу.

2.2.2 Конструкция плазмохимических реакторов

Водные растворы подвергали обработке искровым и барьерным разрядами. Различие этих типов разрядов состоит в следующем. В первом случае разряд развивается между двумя проводящими электродами, разделенными межэлектродным пространством. Во втором же случае разряд возникает в межэлектродном пространстве между проводящим электродом и диэлектрическим барьером, расположенным между электродами, либо между диэлектрическими барьерами, если их несколько. Преимущество искрового разряда состоит в том, что он позволяет достигать большего энерговклада на единицу объема разряда, но при этом разряд в каждый момент времени возникает на небольшом участке поверхности электродов. В случае барьерного разряда энерговклад на единицу объема разряда существенно меньше, но микроразряды возникают одновременно по всей поверхности диэлектрического барьера и, соответственно, электродов, что позволяет обеспечить большую однородность обработки жидкости.

Организация искрового разряда осуществлялась посредством использования реактора электроразрядной плазмы, обеспечивающего тангенциальную подачу среды и течение тонкого слоя жидкости по внутренней стенке корпуса (рисунок 2.2 а) [105]. Разряды возникали в пространстве между центральным стержневым электродом и корпусом реактора. Формирование электрического поля 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 (при организации барьерного разряда - 6 кВ; при организации искрового возникает падение напряжения до 2,5 кВ). Электрофизические характеристики источника питания контролировали осциллографом.

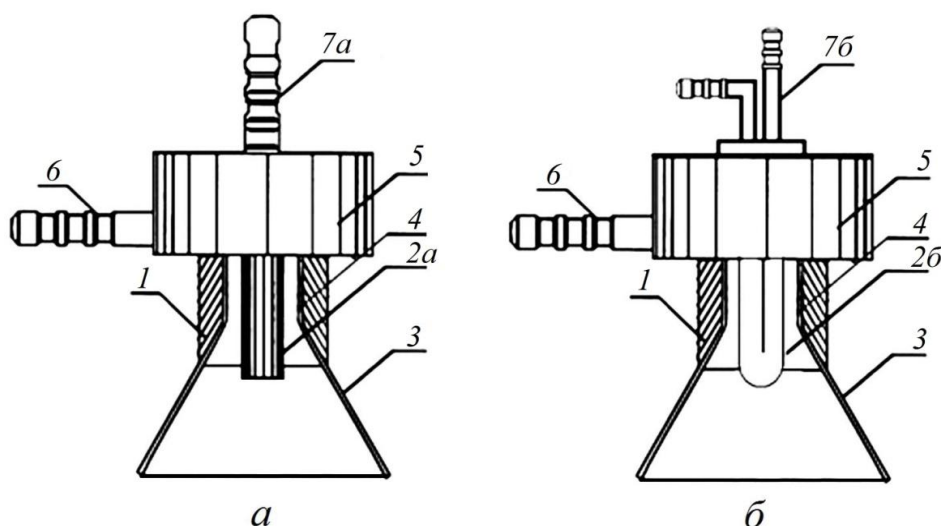


Рисунок 2.2 – Схема плазмохимического реактора электроразрядной обработки воды: 1 – электрод внешний; 2а – электрод внутренний металлический; 2 б – электрод внутренний стеклянный, заполненный электролитом; 3 – пленка жидкости; 4 – газоразрядная камера; 5 – формирователь пленочного потока жидкости; 6 – штуцер ввода жидкости; 7а – штуцер ввода газа; 7б – штуцера ввода и вывода электродного электролита.

Обработка жидкости барьерным разрядом осуществлялась в реакторе аналогичной конструкции, отличающимся наличием изолированного диэлектрического кварцевого барьера, имеющего водяное охлаждение в виде проточного электролита центрального электрода (рисунок 2.2 б). Данный тип организации разряда является эффективным способом генерации активных окислителей гидроксил-радикалов и озона в воздухе [105].

Для организации барьерного типа разряда использовался тот же источник питания, что и для организации разряда искрового типа. Скорость потока жидкости через реакторы подбиралась таким образом, чтобы обеспечить одинаковый энерговклад на единицу массы проточной жидкости в единицу времени в обоих реакторах либо составляла 10 л/мин. Обработка осуществлялась в проточном циклическом режиме. Объем обрабатываемой жидкости составлял 10 л.

2.2.3 Электрофизические параметры высоковольтного источника тока и их влияние на характеристики разряда

Напряжение пробоя в межэлектродном пространстве, заполненном газом, во многих случаях подчиняется широко известному закону Пашена. Традиционную форму записи закона получают подстановкой аналитического описания отношения ионизационного коэффициента Таунсенда α к давлению p :

$$\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{E}{p}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{B \cdot p}{E}\right), \quad (2.1)$$

где α – ионизационный коэффициент Таунсенда; p – давление газа; E – напряженность внешнего электрического поля, В/см; A и B – постоянные, определяющиеся путем аппроксимации экспериментальных данных, полученных при измерении коэффициента ионизации.

Напряжение пробоя воздуха атмосферного давления составляет 30 кВ/см. В эксперименте межэлектродное расстояние составило значение менее 2 мм, при этом значение напряжения для обеспечения пробоя должно составлять 6 кВ.

Необходимым условием поддержания барьерного разряда является приложение переменного напряжения заданной частоты.

Критической частотой для барьерного разряда является 50 кГц. При частоте, превышающей данное значение, не успевает происходить перезарядка на диэлектрике [26]. Таким образом, выбрано максимальное значение частоты, не превышающее критического значения.

Осциллограф фиксировал форму сигнала импульсного высоковольтного источника тока. На рисунках 2.3а и 2.3б показаны осциллограммы сигналов источника:

- напряжение содержит как постоянную, так и переменную составляющие;
- импульсный характер тока;
- сигнал принимает как положительные, так и отрицательные значения;
- частота переменного напряжения на выходе источника питания составляла 45 кГц;

- амплитуда 6 кВ;

- длительность импульсов не превышает длительность пауз (скважность 3).

Короткое время импульса дает возможность избежать процесс образования квазистационарного плазменного канала (электронной дуги) в межэлектродном пространстве.

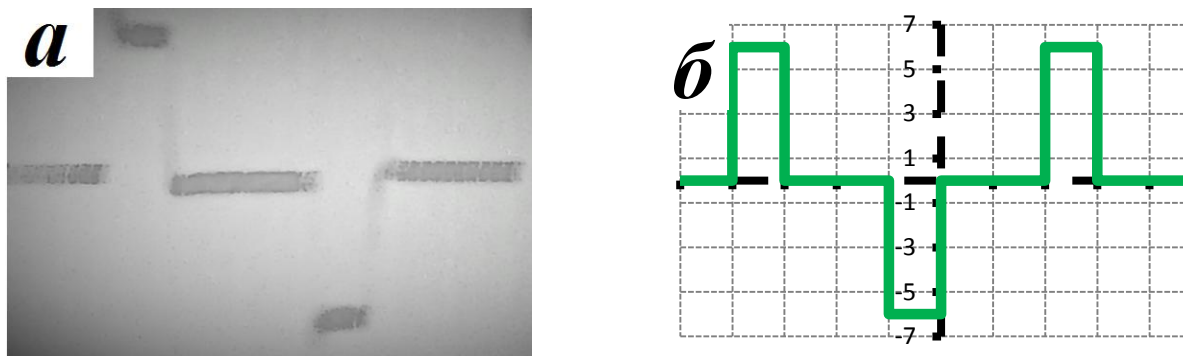


Рисунок 2.3 – Осциллограммы импульса высоковольтного источника тока.

На рисунках 2.4, 2.5 представлен общий вид лабораторной установки, на рисунках 2.6 и 2.7 показаны используемые плазмохимические реакторы барьерного и искрового разрядов соответственно.



Рисунок 2.4 – Установка электроразрядной обработки воды.



Рисунок 2.5 – Плазмохимический реактор искрового разряда.

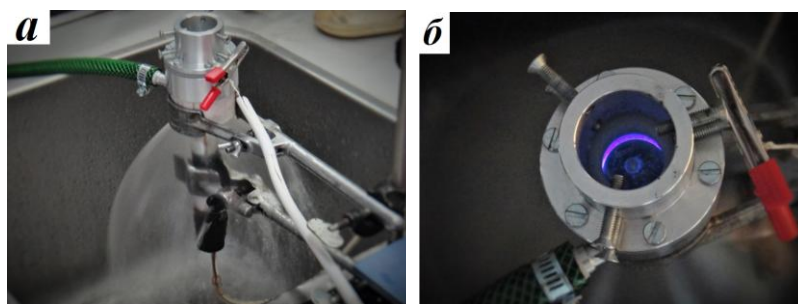


Рисунок 2.6 – Плазмохимический реактор барьерного разряда.

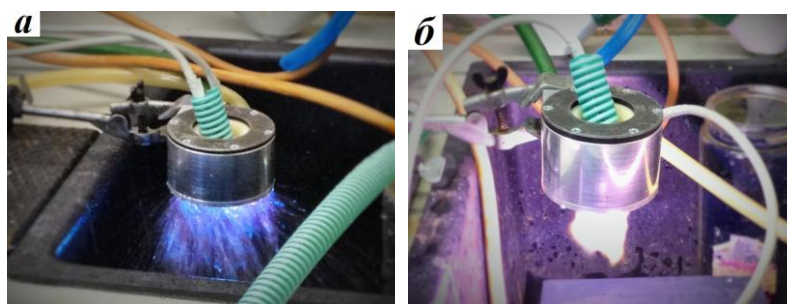


Рисунок 2.7 – Плазмохимический реактор искрового разряда с возможностью введения дополнительного кислорода воздуха.

Мощность рассчитывали по формуле (2.5)

$$P = \frac{1}{2} C \cdot U^2 \cdot f = \frac{1}{2} E_p \cdot f, \quad (2.5)$$

где C – емкость, U – напряжение, f – частота повторения импульсов, E_p – энергия импульса.

$$E_t = P \cdot t = \frac{1}{2} C U^2 \cdot f \cdot t, \quad (2.6)$$

$$G_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{E_t}, \quad (2.7)$$

где C_0 – исходная концентрация, C_t – концентрация после обработки в течение времени t , V – объем обрабатываемого раствора, E_t – приложенная энергия за время t .

На выбор данных характеристик электрического тока оказали влияние следующие требования к устройству реактора:

- минимальное межэлектродное расстояние - а именно, из расчета, что напряжение пробоя воздуха составляет 30 кВ/см, при установленном межэлектродном расстоянии до 2 мм необходимо напряжение до 6 кВ.

Необходимым условием возбуждения барьерного разряда является приложение переменного напряжения с заданной частотой.

Из литературных данных известно, что критическая частота для барьерного разряда составляет 50 кГц. При частотах, превышающих данное значение, не успевает происходить перезарядка поверхности диэлектрика. Таким образом, для подведения наибольшей энергии к реактору выбрано максимальная частота, не превышающее критического.

2.2.4 Исследование спектральных характеристик электроразрядной плазмы

С целью установления присутствия активных частиц в зоне электроразряда были сняты и проанализированы спектры его излучения в различных режимах работы. Для этого был использован оптоволоконный спектрометр "Ocean Optics USB 4000" (рисунок 2.8) со следующими спектроскопическими характеристиками (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Характеристики спектрометра «Ocean Optics USB 4000».

Спектральный диапазон:	Зависит от установленной дифракционной решётки
Оптическое разрешение:	~0.3-10.0 нм FWHM (в зависимости от решётки и щели)
Отношение сигнал/шум:	300:1 (при полном сигнале)
Разрешение АЦП:	16 разрядов
Темновой шум:	50 отсчетов RMS
Динамический диапазон:	2×10^8 (системный); 1300:1 для единичного измерения
Время интегрирования:	3.8 мс – 10 с
Рассеянное излучение:	< 0.05% на 600 нм; < 0.10% на 435 нм

Принцип работы спектрометра

Свет проходит по оптическому волокну, подключенному к стандартному оптическому разъему SMA (1), и попадает в спектрометр через входную щель (2) и опциональный длинноволновый поглощающий фильтр (3).

В спектрометре расходящийся свет, вышедший из оптического волокна, коллимируется с помощью сферического зеркала (4).

Коллимированный свет разлагается на плоской дифракционной решетке (5), а затем фокусируется с помощью второго сферического зеркала (6) на ПЗС-детекторе (7), опционально оснащенный переменным фильтром высших порядков (8).

Изображение спектра проецируется на ПЗС-детектор, с которого данные передаются на компьютер через бортовой АЦП для отображения и дальнейшей обработки.

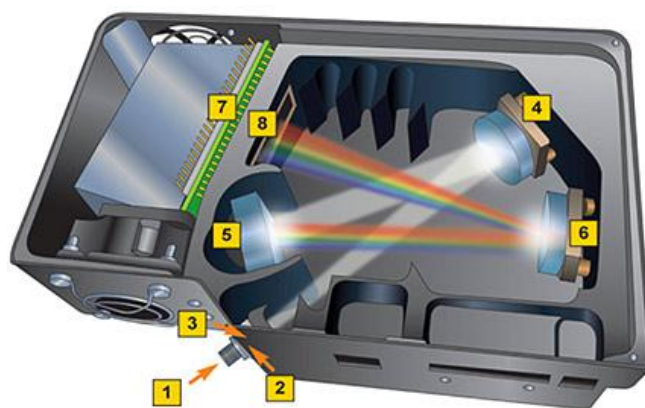


Рисунок 2.8 – Схема устройства ПЗС-детектора спектрометра.

Спектры излучения барьерного разряда исследовались при междуэлектродном расстоянии 1 мм и толщине водяной пленки, покрывающей второй электрод 0,5-1 мм. Спектр излучения, полученный при токе разряда 0,1 А, приведен на рисунке 2.9.

Основное излучение искрового разряда сконцентрировано в спектральном диапазоне 300–500 нм и представлено полосами гидроксила ОН и второй

позитивной системы молекулы азота 337,1 нм N_2 – наиболее интенсивная полоса излучения и менее интенсивные полосы 357.7 (0;1), 375.5 (1;3), 380.5 нм (0;2)).

В спектральном диапазоне 200–300 нм при повышении скважности импульса наблюдались менее интенсивные полосы излучения оксида азота (наиболее интенсивная 247.8 нм NO). Это излучение попадает в максимум поглощения молекул ДНК, что важно для обеззараживания воды.

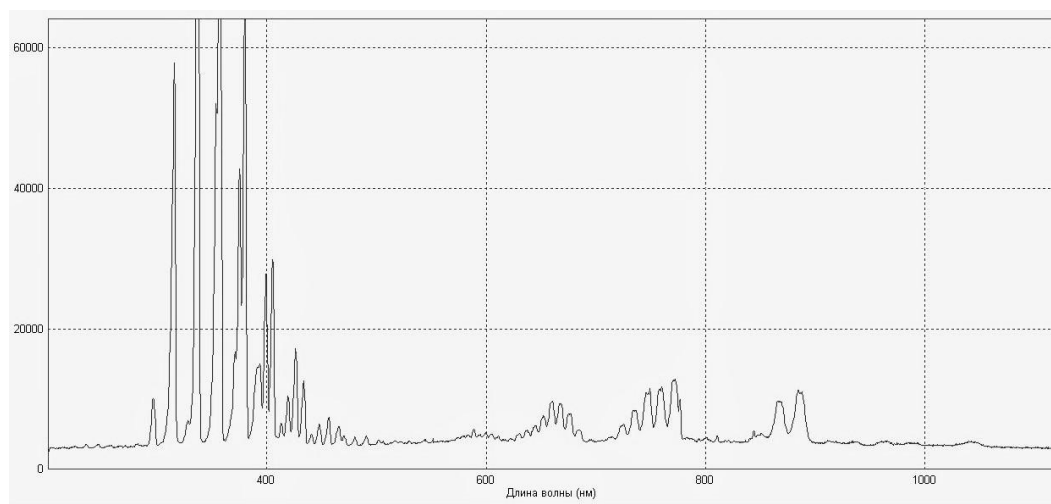


Рисунок 2.9 – Спектр излучения барьерного разряда. В видимой области спектра наблюдались малоинтенсивные спектральные линии атома водорода (656.3 нм $H\alpha$, 486.1 нм $H\beta$). При увеличении скважности наблюдалось перераспределение интенсивности в пределах полосы в спектральном интервале 303–316 нм, которая соответствует излучению гидроксила (OH), в более длинноволновую область.

2.3 Методы количественного и физико-химического анализа

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).

2.3.1 Количественное определение железа, марганца, кобальта, никеля

Для определения остаточных концентраций ионов металлов переменной валентности использовался метод атомно-абсорбционного спектрального анализа, отличающийся высокой абсолютной и относительной чувствительностью. Метод позволяет с большой точностью определять в растворах около восьмидесяти элементов в малых концентрациях, поэтому он широко применяется в биологии, медицине (для анализа органических жидкостей), в геологии, почвоведении (для определения микроэлементов в почвах) и других областях науки, а также в металлургии для исследований и контроля технологических процессов.

По точности и чувствительности этот метод превосходит многие другие; поэтому его применяют при аттестации эталонных сплавов и геологических пород (путем перевода в раствор) и сопоставляет 0,01 мг/л.

Чувствительность определения большинства элементов в водных растворах с пламенной атомизацией лежит в интервале от 0,005 до 10 мг/мл (т. е. от $5 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-3} – $10^{-4}\%$), при этом расходуется от 0,1 до нескольких миллилитров раствора.

Ошибка воспроизводимости единичного измерения (коэффициент вариации) $p \leq 0,5\%$ при благоприятных условиях измерения. На каждое измерение интенсивности аналитической линии затрачивается, как правило, не более 30 с.

Столь высокая воспроизводимость результатов анализа объясняется стабильностью пламенного атомизатора, а также высокой точностью схем регистрации и измерения интенсивности аналитических линий в приборах, предназначенных для атомно-абсорбционного анализа.

Существенные ошибки, связанные с изменением общей композиции проб, возникают лишь при анализе растворов сложного переменного состава. Такие ошибки, как и в пламенной фотометрии, связаны с влиянием состава пробы на процессы атомизации, включая и распыление раствора.

В работе использовался однолучевой атомно-абсорбционный спектрометр «КВАНТ – АФА», позволяющий работать как в режиме абсорбции, так и в режимах эмиссии и флуоресценции. Длина волны составляет 213 нм, предел концентрации ионов цинка в пробах 0,01 – 1 мг/л.

Степень извлечения фильтрацией (α , %) от ионов металлов рассчитывали по формуле: $\alpha = [(C_{исх} - C_{кон})/C_{исх}] \cdot 100\%$, где $C_{исх}$, $C_{кон}$ – концентрации металла в

обрабатываемом растворе до и после проведения окисления и фильтрации на фильтре с диаметром пор 3-5 мкм (синяя лента), мг/л.

2.3.2 Количественный анализ органических примесей

Интегральный показатель ХПК – химическое потребление кислорода – является кислородным эквивалентом содержания в растворе органических веществ и выражает количество кислорода, необходимое для их окисления.

Метод измерения ХПК основан на проведении прямых потенциометрических измерений в кипящем рабочем растворе, в состав которого входят компоненты окислительно-восстановительной системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

Анализ на ХПК проводили на двух независимых установках.

Для анализа приблизительных значений ХПК использовался ускоренный бихроматный метод по Лейте [106].

Применяемые реактивы:

- серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), концентрированная х.ч.;
- N-фенилатраниловая кислота: 0,25 г кислоты растворяли в 12 мл 0,1 н раствора едкого натра и разбавляли водой до 250 мл.;
- бихромат калия, 0,25 н стандартный раствор. 12,26 г бихромата калия, предварительно высушенного в течение 2 часов при 105°C , растворяли в дистиллированной воде и разбавляли раствор водой до 1 литра;
- соль Мора, 0,1 н раствор. Растворяли 41 г соли Мора в дистиллированной воде, прибавляли 20 мл концентрированной серной кислоты и разбавляли раствор дистиллированной водой до 1 литра. Титр этого раствора устанавливали по стандартному раствору бихромата калия.

Ход определения значения ХПК ускоренным бихроматным методом:

- в коническую колбу вместимостью 250 мл со шлифом отбирали 20 мл пробы;
- в колбу вливали 10 мл 0,25 н раствора бихромата калия.

Добавляли малыми порциями 40 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) ч.д.а.;

- вводили в колбу несколько кусочков пемзы;
- колбу закрывали пробкой, соединенной с обратным холодильником, и нагревали до слабого кипения, которое поддерживали в течение 30 минут;
- охлаждали колбу, обмывали стенки холодильника 40 мл дистиллированной воды;
- добавляли 4 капли раствора N-фенилантраниловой кислоты и оттитровывали избыток бихромата титрованным раствором соли Мора до перехода окраски от желто-зелёной через фиолетово-синюю до зеленой;
- проводили холостой опыт. Для этого брали 20 мл дистиллированной воды и проводили ее через все ступени анализа.

Расчеты:

Нормальность раствора соли Мора (N) рассчитывали по формуле:

$$N = \frac{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 0,25}{V(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2)} \quad (2.8)$$

Химическое потребление кислорода (ХПК), выраженное числом миллиграммов кислорода на 1 литр сточной воды, вычисляли по формуле:

$$\text{ХПК} = \frac{(a-b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000}{V}, \quad (2.9)$$

где, а – объем соли Мора, израсходованный на титрование в холостом опыте, мл;

b - объем соли Мора, израсходованный на титрование пробы, мл;

N – нормальность титрованного раствора соли Мора;

V – объем анализируемой пробы (сточной воды), мл;

8 – эквивалент кислорода.

Эффективность очистки воды от загрязнителей органической природы рассчитывали по значению α (%) – отношению разницы между исходным и конечным значениями показателя ХПК к его исходному значению:

$$\alpha = [(\text{ХПК}_{\text{исх}} - \text{ХПК}_{\text{кон}}) / \text{ХПК}_{\text{исх}}] \cdot 100\%. \quad (2.10)$$

Также, общее содержание органических соединений определяли в соответствии с методикой выполнения измерения массовой концентрации химически потребляемого кислорода в водных средах с использованием анализатора жидкости "Эксперт-001". Данный метод измерения ХПК основан на проведении прямых потенциометрических измерениях в кипящем рабочем растворе, в состав которого входят компоненты окислительно-восстановительной системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$.

При выполнении измерений соблюдались правила техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79, а также требования, изложенные в технической документации на анализатор жидкости «Эксперт-001».

Пробы воды отбирали в соответствии ГОСТ Р 51592, ГОСТ Р 51593, ГОСТ 17.1.5.05.

Для анализа отбирали пробы воды объемом не менее 250 см^3 . Пробы отбирали в стеклянные бутылки, предварительно ополоснув их анализируемой водой. Отбираемая для анализа вода перетекала через край бутылки, чтобы внутри не осталось пузырьков воздуха.

Анализ выполнялся в день отбора пробы.

Для одного анализа отбирали по три параллельных пробы (одна резервная).

Для выборочного качественного и количественного анализов окисления органических веществ применялись газо-жидкостной хроматограф «Кристаллюкс 2000М» и хроматограф с пламенно-ионизационным детектором «Цвет-500».

2.3.2.1 Средства измерений, посуда, вспомогательные устройства и реактивы

Измерительный преобразователь «Эксперт-001» (рисунок 2.10) по ТУ 4215-001-52722949-00.

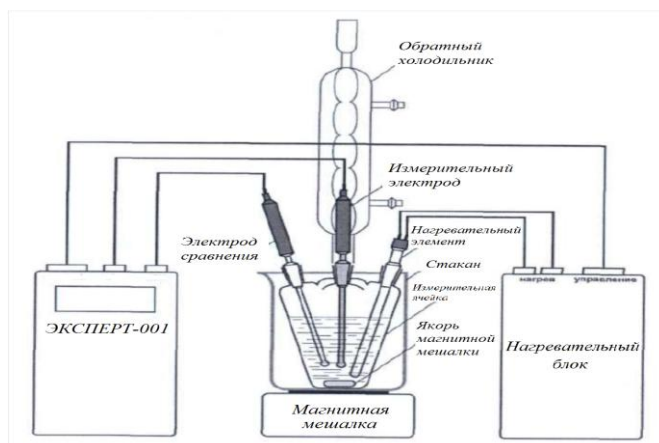


Рисунок 2.10 – Схема установки для измерения ХПК.

Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2-го класса точности по ГОСТ 24104-01.

Термометр ртутный (50-150) °С по ГОСТ215-73.

Ареометр с диапазоном измерений плотности 1,720-1,780 г/см³ по ГОСТ 1300-74.

Мерные колбы вместимостью 50, 100, 500, 1000 см³ по ГОСТ 1770-74Е.

Цилиндры вместимостью 10, 25, 50 см³ по ГОСТ 1770-74Е.

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ по ГОСТ29227-91.

Колбы и стаканы (в том числе термостойкие) вместимостью 250, 500, 1000 см³ по ГОСТ 25336-82.

Измерительная ячейка, выполненная из термостойкого стекла в комплекте: индикаторный электрод с медным токоотводом, электрод сравнения, нагреватель реакционной смеси (нагревательный блок), обратный холодильник.

Мешалка магнитная тина ПЭ-6110 по ТУ 3615.009.23050963-98.

Штатив лабораторный типа ШЛ-4 по ТО РБ 05796587 017-97.

Бутыли стеклянные для отбора проб.

Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Вода дистиллированная по ГОСТ6709-72.

Кислота серная концентрированная по ГОСТ4204-77.

Кислота щавелевая двухводная по ГОСТ22180-76.

Калий двухромовокислый по ГОСТ4220-75.

Марганец (II) сернокислый 5-водный по ГОСТ435-77.

Серебро сернокислое по ТУ 6-09-02-426-92.

Железо сернокислое 7-водное по ГОСТ 4178-78.

Кобальт сернокислый 7-водный по ГОСТ 4462-78.

Никель сернокислый 7-водный по ГОСТ 4465-74.

Фенол по ГОСТ 23519-93.

Бензофенон по ТУ 6-09-422-84.

Гидрохинон по ГОСТ 19627-74.

Бутанол-1 по ГОСТ 6006-78.

Пропанол-1 по ТУ 6-09-783-76.

Пропанол-2 по ТУ 6-09-4522-77.

Уксусная кислота по ГОСТ 19814-74.

Муравьиная кислота по ГОСТ 5848-73.

Ацетальдегид по ГОСТ 9585-77.

Формальдегид по ГОСТ 1625-89.

Кислота винная (для приготовления контрольных растворов с теоретическими значениями ХПК) по ГОСТ5817-77.

2.3.2.2 Приготовление растворов

Все растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

Серная кислота 14,5 моль/дм³

В термостойкую колбу вместимостью 1000 см³ вносили 153 см³ дистиллированной воды и небольшими порциями при перемешивании добавляют 847 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор перемешивали и охлаждали до комнатной температуры. Контроль концентрации производили по результатам измерения плотности ($d = 1,745$ г/см³ при температуре 20°C).

В термостойкую колбу вместимостью 500 см³ вносили 34,5 см³ раствора серной кислоты с концентрацией 14,5 моль/дм³ для последующего приготовления раствора «б».

Серная кислота 7,5 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносили 26 см³ раствора серной кислоты с концентрацией 14,5 моль/дм³ и доводили объем раствора до метки дистиллированной водой.

Раствор «а» С помощью цилиндра измеряли объем оставшегося раствора серной кислоты концентрацией 14,5 моль/дм³.

Вносили в раствор навеску сернокислого серебра из расчета 0,1 г на 100 см³ раствора кислоты и перемешивали раствор до полного растворения соли.

Раствор «б» В термостойкую колбу, содержащую 34,5 см³ раствора серной кислоты концентрацией 14,5 моль/дм³, вносили 465,50 см³ дистиллированной воды, 80,80 г четырехводного сульфата церия (IV), 3,42 г калия двуххромовокислого, 0,70 г марганца (II) сернокислого, 1,36 г щавелевой кислоты. Помещали колбу на магнитную мешалку. Раствор интенсивно перемешивали в течение 20 минут.

Переносили колбу на электрическую плитку и нагревали раствор до температуры 70-80 °С.

Вновь помещали колбу на магнитную мешалку и перемешивали раствор до полного растворения солей.

Раствор пропускали через воронку с фильтром Шотта №1.

Перед началом работы перемешивали раствор с помощью магнитной мешалки.

Раствор щавелевой кислоты В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносили навеску щавелевой кислоты массой 1,576 г.

Доводили объем раствора в колбе до метки раствором серной кислоты с концентрацией 7,5 моль/дм³ и перемешивали полученный раствор до полного растворения соли.

Контрольные растворы винной кислоты с различными теоретическими значениями ХПК

Раствор винной кислоты с теоретическим значением ХПК 20000 мг О/дм³

Навеску винной кислоты 3,7600 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г. вносили в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводили объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

Раствор винной кислоты с теоретическим значением ХПК 200 мг/дм³

1 см³ раствора винной кислоты со значением ХПК 20000 мг О/дм³ вносили мерной пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводили объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

Раствор винной кислоты с теоретическим значением ХПК 600 мг О/дм³

3 см³ раствора винной кислоты со значением ХПК 20000 мг О/дм³ вносили мерной пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводили объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

Раствор винной кислоты со значением ХПК 1200 мг О/дм³

6 см³ раствора винной кислоты со значением ХПК 20000 мг О/дм³ вносили мерной пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводили объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

2.3.2.3 Вычисление результатов анализа

Результаты измерения массовой концентрации ХПК вычисляли следующим способом: по результатам двух параллельных измерений массовой концентрации C_1 и C_2 , расхождение между которыми не превышало значения норматива оперативного контроля (характеристики погрешности измерений), рассчитывали среднее арифметическое $C=(C_1+C_2)/2$, где C – результат (мг О/дм³), $\pm\delta$ (%) – относительный показатель точности в соответствии с таблицей 2.2;

$C\pm\Delta_a$, (мг О/дм³), где C – результат (мг О/дм³), Δ_a – показатель точности, (мг О/дм³), где $\Delta_a = \frac{\delta \cdot C}{100}$.

Контроль повторяемости результатов измерений проводился с соблюдением условий повторяемости в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002.

Значения норматива оперативного контроля повторяемости r приведены в таблице 2.2. Выбор значения r проводили по значениям $C=(C_1+C_2)/2$.

Расхождение между результатами анализа одной и той же пробы не должно было превышать допусаемого:

$$|C_1 - C_2| \leq r \cdot C / 100, \quad (2.11)$$

где C_1 – результат анализа рабочей пробы, мг О/дм³;

C_2 – результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, мг О/дм³;

r – норматив оперативного контроля повторяемости, выраженный в %, при доверительной вероятности $P=0,95$ (таблица 2.2). Выбор значения r проводили по значениям $C=(C_1+C_2)/2$.

При превышении предела повторяемости повторяли измерения, используя резервную пробу C_3 . Среднее арифметическое значение концентрации рассчитывали по последним двум результатам определений. В случае повторного превышения указанного норматива r выясняли причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняли их.

Характеристики погрешностей измерения ХПК

Относительное значение пределов повторяемости r и воспроизводимости R , а также значения доверительных границ допусаемой относительной погрешности результатов измерения значения ХПК δ при доверительной вероятности $p=0,95$ и числе измерений $n=2$ приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Расчет погрешности измерений.

Диапазон измеряемых значений ХПК, мг О/дм ³	Относительное значение предела повторяемости r , %	Относительное значение предела воспроизводимости R , %	Доверительные границы допускаемой относительной погрешности $\pm\delta$, %
5-30	30	36	30
30-1500	15	17	12

2.3.3 Метод определения содержания микробиологических объектов

Отбор проб и анализ проводили по ГОСТ 18963-73 «Вода питьевая. Методы санитарно-бактериологического анализа».

Пробы воды исследовали на определение количества аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, на наличие бактерий группы кишечных палочек, спор бацилл.

Метод Коха позволяет учитывать только количество жизнеспособных клеток микроорганизмов. Это один из наиболее распространенных методов количественного учета микроорганизмов. Сущность его заключается в высеве определенного объема исследуемой суспензии микроорганизмов на твердую среду в чашки Петри и последующем подсчете числа выросших одиночных колоний, каждая из которых образуется за счет размножения одной клетки.

Порядок проведения

Стерильно отбирали из исследуемого образца 1 мл суспензии и помещали в пробирку, содержащую 9 мл стерильной водопроводной воды или физиологического раствора.

Таким же образом готовили 6-9 последовательных разведений, используя для приготовления каждого следующего разведения новую пипетку. (Количество разведений зависело от количества микроорганизмов в исходной суспензии).

Из полученных разведений, предварительно тщательно перемешанных, производили высев на чашки Петри, содержащие агаризованную питательную

среду. (Суспензию тщательно перемешивали, как при приготовлении разведений, так и непосредственно перед засевом. Негомогенное распределение клеток микроорганизмов в объеме жидкости и их сорбция на стенках пробирок – главные причины погрешности). Объем засеваемой суспензии был во всех вариантах одинаков. Засевали по 0,1 мл суспензии. Для каждого высева использовались чистые пипетки. То же самое относится и к стеклянным шпателям, которыми внесенную суспензию распределяли по поверхности твердой среды.

Чашки Петри с засеянными средами помещали в термостат при температуре, благоприятной для развития учитываемых организмов.

Подсчет колоний проводили через 1-5 суток. Колонии считали не открывая чашки, повернув их кверху дном и отмечая стеклографом каждую учтенную колонию. При большом количестве колоний дно чашки делили на сектора, и подсчитывают количество колоний в каждом секторе, а затем данные суммировали. Наиболее достоверные результаты получались при учете количества клеток в тех разведениях, при высевах из которых на одной чашке Петри вырастает от 50 до 150 колоний. Если число выросших на одной чашке колоний меньше 10, такие результаты не учитывались.

Количество микроорганизмов в 1 мл исследуемой суспензии определялось по формуле:

$$N = \frac{a \cdot K}{V}, \quad (2.12)$$

где N – число клеток в 1 мл суспензии, a – среднее количество колоний на чашке Петри, V – объем суспензии, взятой для посева, K – разведение исходной суспензии.

Результаты анализа выражались числом от 1,0 до 9,9, умноженным на 10^N , где N – соответствующая степень десятикратного разведения исследуемого продукта. Если на чашках с разведением 1:10 не обнаружено роста бактерий, то результат записывают так: менее $1,0 \times 10^1$ клеток на 1 г (мл). Если на чашках выросло более 300 колоний, то посева повторяют, используя более высокие разведения продуктов.

ГЛАВА 3

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Влияние обработки воды искровым и барьерным разрядами на синтез окислителей

3.1.1 Исследование кинетики накопления пероксида водорода под действием электроразрядной плазмы

Определение константы скорости образования пероксида водорода при обработке воды искровым разрядом при заданных параметрах источника импульсного тока (6 кВ, 45 кГц) проводили в растворе, содержащем сульфат натрия в качестве электролитного фона.

На рисунке 3.1 показан рост концентрации H_2O_2 в растворе 1 г/л Na_2SO_4 при обработке искровым и барьерным разрядами.

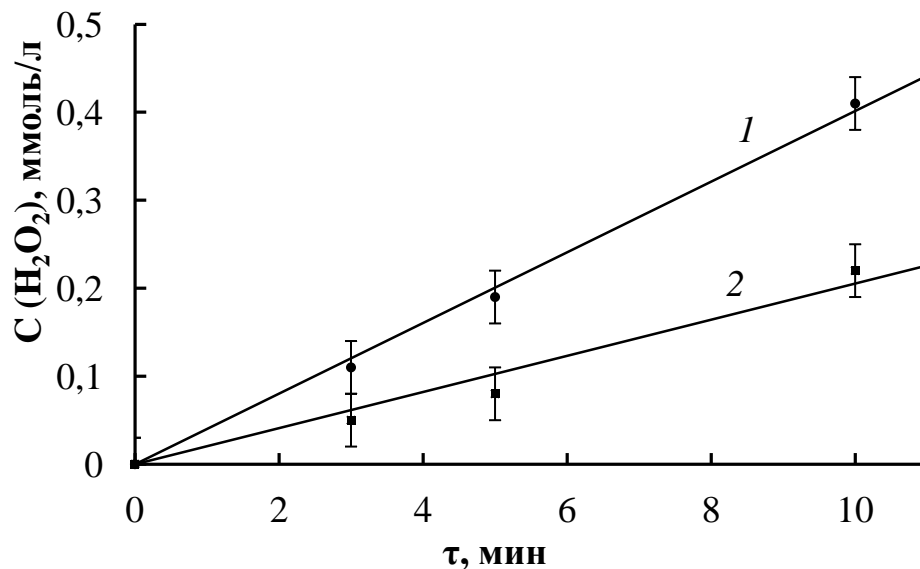
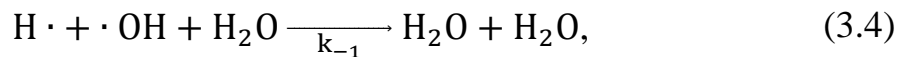
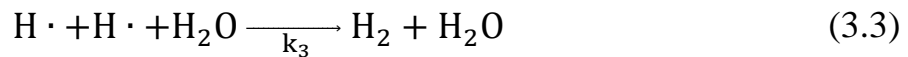
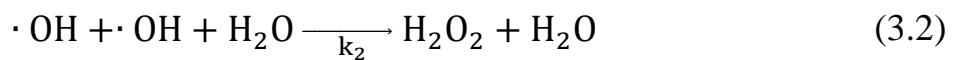


Рисунок 3.1 – Изменение концентрации пероксида водорода в результате воздействия электроразрядной плазмы в модельном растворе 1 г/л Na_2SO_4 (амплитуда 2,5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость потока $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$): 1 – искровой разряд; 2 – барьерный разряд.

Определены концентрации пероксида водорода при электроразрядной обработке фонового раствора соли в отсутствии загрязнителей. Отмечено, что искровой разряд позволяет добиться получения большей концентрации H_2O_2 в растворе.

Предполагаемыми определяющими скорость реакциями синтеза пероксида водорода в результате обработки воды электроразрядной плазмой являются [38-41]:



где k_1 , k_2 , k_{-1} и k_3 – константы скоростей реакций.

Суммарно в электроразрядной плазме вода возможно протекание процесса по схеме (3.5) [38-41]:



Скорость накопления пероксида водорода в растворе определяется выражением (3.6), записанным в предположении, что основная реакция синтеза H_2O_2 протекает в соответствии со схемой (3.2):

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2[\cdot \text{OH}]^2[\text{H}_2\text{O}], \quad (3.6)$$

$$\frac{d[\cdot \text{OH}]}{dt} = -k_2[\cdot \text{OH}]^2[\text{H}_2\text{O}] + k_1[\text{H}_2\text{O}] - k_{-1}[\text{H} \cdot][\cdot \text{OH}][\text{H}_2\text{O}] = 0, \quad (3.7)$$

$$k_1 - k_2[\cdot \text{OH}]^2 - k_{-1}[\cdot \text{OH}][\text{H} \cdot] - k_2[\cdot \text{OH}]^2 = 0, \quad (3.8)$$

$$\frac{d[\cdot \text{H}]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{O}] - k_3[\text{H} \cdot]^2[\text{H}_2\text{O}] - k_{-1}[\text{H} \cdot][\cdot \text{OH}][\text{H}_2\text{O}] = 0, \quad (3.9)$$

$$k_1 - k_3[\text{H} \cdot]^2 - k_{-1}[\text{H} \cdot][\cdot \text{OH}] = 0 \quad (3.10)$$

В результате приравнивания выражения (3.8) к (3.10), взаимовычитаются слагаемые (3.11), в результате чего получается выражение (3.12):

$$k_{-1}[\cdot \text{OH}][\text{H} \cdot] \quad (3.11)$$

$$k_3[\text{H}\cdot]^2 - k_2[\cdot\text{OH}]^2 = 0 \quad (3.12)$$

Следовательно,

$$[\text{H}\cdot] = \sqrt{\frac{k_2}{k_3}} [\cdot\text{OH}] \quad (3.13)$$

$$k_1 - k_2[\cdot\text{OH}]^2 - k_{-1}[\text{H}\cdot][\cdot\text{OH}] = 0, \quad (3.14)$$

$$k_1 - k_2[\cdot\text{OH}]^2 - k_{-1}\sqrt{\frac{k_2}{k_3}}[\cdot\text{OH}]^2 = 0, \quad (3.15)$$

$$[\cdot\text{OH}]^2 = \frac{k_1}{k_2 + k_{-1}\sqrt{\frac{k_2}{k_3}}}, \quad (3.16)$$

Подставляя выражение (3.16) в (3.6), первое приобретает вид (3.17):

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2 \frac{k_1[\text{H}_2\text{O}]}{k_2 + k_{-1}\sqrt{\frac{k_2}{k_3}}} = \text{Const.} \quad (3.17)$$

Таким образом, показано, что скорость накопления H_2O_2 при данных условиях является величиной постоянной; это связано с тем, что вода является как исходным соединением в реакции, так и средой ее проведения.

Электронная бомбардировка водных растворов электролитов вызывает неравновесную диссоциацию и ионизацию молекул воды. Первичными активными частицами при этом могут быть радикалы H , OH , O , сольватированные электроны.

Таким образом, имеется набор активных частиц, генерируемых в зоне плазмы и в растворе в случае искрового разряда в атмосфере воздуха на границе с жидкостью.

3.1.2 Изменение pH и E системы при электроразрядной обработке растворов электролитов

Одновременно с определением концентрации пероксида водорода при электроразрядной обработке модельного раствора 1 г/л сульфата натрия

проводилось измерение окислительно-восстановительного потенциала в сочетании с измерением рН системы.

Известно, что выбранный модельный электролит Na_2SO_4 не изменяет концентрации ионов водорода в растворе и является наиболее инертным по отношению к воздействию окислителей.

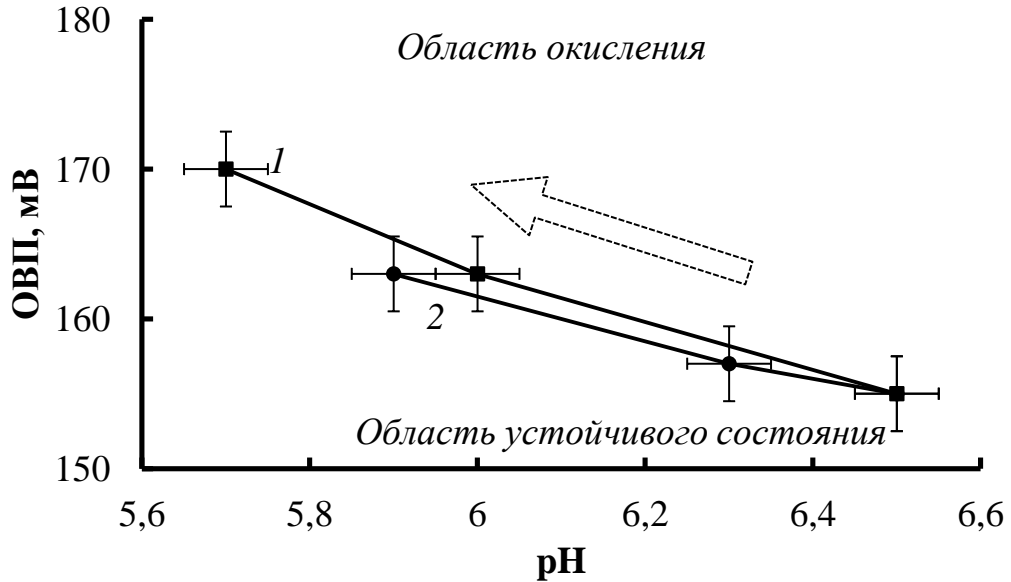
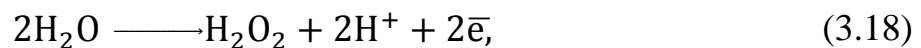


Рисунок 3.2 – Зависимость изменения E от рН раствора 1 г/л Na_2SO_4 при электроразрядной обработке: 1 - искровой разряд; 2 - барьерный разряд.

На рисунке 3.2 изображены кривые, построенные в координатах, соответствующих диаграмме Пурбе для воды. Направление обеих кривых 1 и 2 на рисунке 3.2 указывает на образование окислителей при электроразрядной обработке модельных растворов электролита. Предполагается, что при этом протекает процесс, описываемый суммарной схемой реакции (3.18) [106]:



Кроме того, в качестве сравнения было проанализировано измерение E и рН раствора 1 г/л NaCl . Хлорид ионы при воздействии элеткроразряда способны образовывать сильные окислители – гипохлорит-ионы, что дополнительно оказывает влияние на рост E системы, показанное на рисунке 3.3.

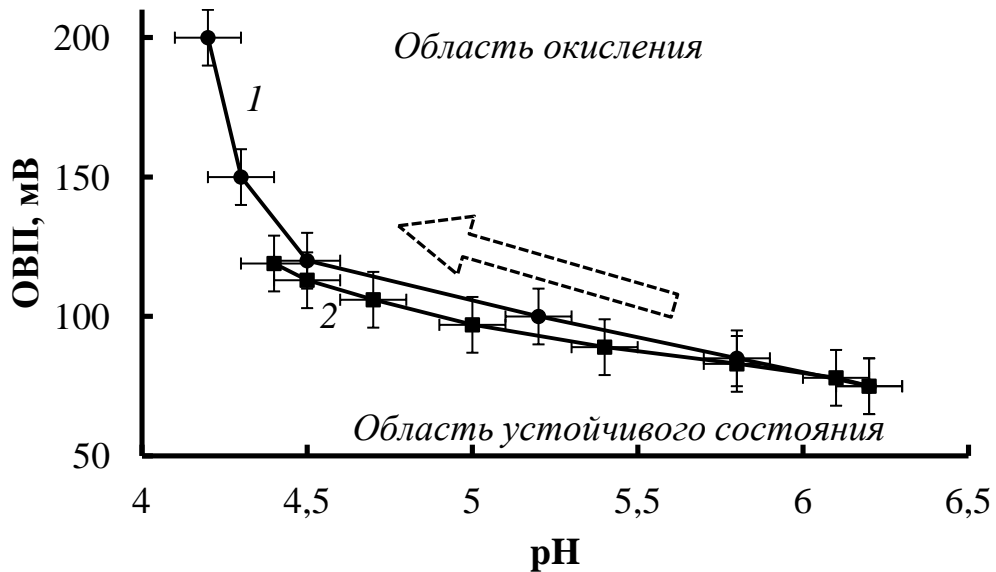


Рисунок 3.3 – Зависимость изменения E от pH раствора 1 г/л NaCl при электроразрядной обработке: 1 - искровой разряд; 2 - барьерный разряд.

Кроме того, смещение pH в область кислой среды может свидетельствовать об образовании оксидов азота в зоне разряда и последующей их диффузии и растворении в растворе с образованием кислот, что подтверждается во многих работах.

3.1.3 Влияние электропроводности жидкости на интенсивность синтеза пероксида водорода

Интенсивность и возникновение электроразрядной плазмы зависит от многих условий. Наиболее значимыми факторами поддержания стабильного электроразряда являются факторы, связанные с конструкцией плазмохимического реактора – материалом и формой электродов, межэлектродным расстоянием (пробойным расстоянием). В данной работе использовались плазмохимические реакторы искрового и барьерного разряда, детали корпуса которых были выполнены из стали марки AISI 304.

Для определения оптимального межэлектродного расстояния была проведена серия экспериментов по обработке воды. Межэлектродное

пространство – это расстояние между поверхностями двух электродов, по поверхности одного из которых протекает пленка обрабатываемой жидкости толщиной 0,8 мм; расстояние от поверхности жидкости до второго электрода соответствует разрядному промежутку в воздухе.

На рисунок 3.4 показано изменение скорости образования пероксида водорода от межэлектродного расстояния. Кривая 1 описывает зависимость при проведении эксперимента на плазмохимическом реакторе искрового разряда; значение межэлектродного расстояния 1,6 мм, при котором наблюдалось повышение скорости образования пероксида водорода в воде. Данное значение d выбрано за оптимальное при данных параметрах тока (амплитуда 6 кВ; частота 45 кГц). При увеличении определяемого расстояния интенсивность возникновения и наблюдаемое свечение снижались, что подтверждается снижением скорости синтеза H_2O_2 . Кривая 2 рисунке 3.4 проходит ниже кривой 1, но также наблюдается пиковое значение $r(H_2O_2)$, соответствующее значению межэлектродного расстояния 1,4 мм. Разница пробойных расстояний может быть объяснена присутствием в последнем случае диэлектрического кварцевого барьера, обладающего диэлектрической проницаемостью порядка $\epsilon=3,81$.

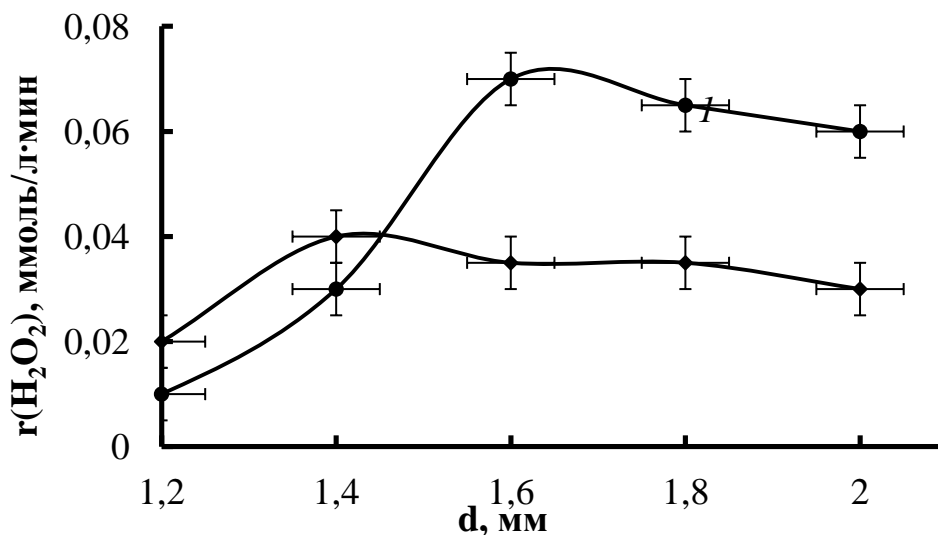


Рисунок 3.4 – Зависимость скорости накопления пероксида водорода от межэлектродного расстояния в плазмохимическом реакторе (амплитуда 2,5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость потока 0,6 м³/ч): 1 – искрового разряда; 2 – барьерного разряда.

Кроме того, характеристики электроразряда могут отличаться в зависимости от свойств обрабатываемой жидкости. Так, при обработке растворов сульфата натрия различной концентрации наблюдается изменение скорости образования пероксида водорода (рисунок 3.5). С увеличением электропроводности обрабатываемого раствора визуальная интенсивность и равномерность возникновения плазменного электроразряда снижалась. Наиболее вероятной причиной данного эффекта может служить возможность замыкания через пленку жидкости, покрывающей вставки, изолирующих электродов и падение напряжения.

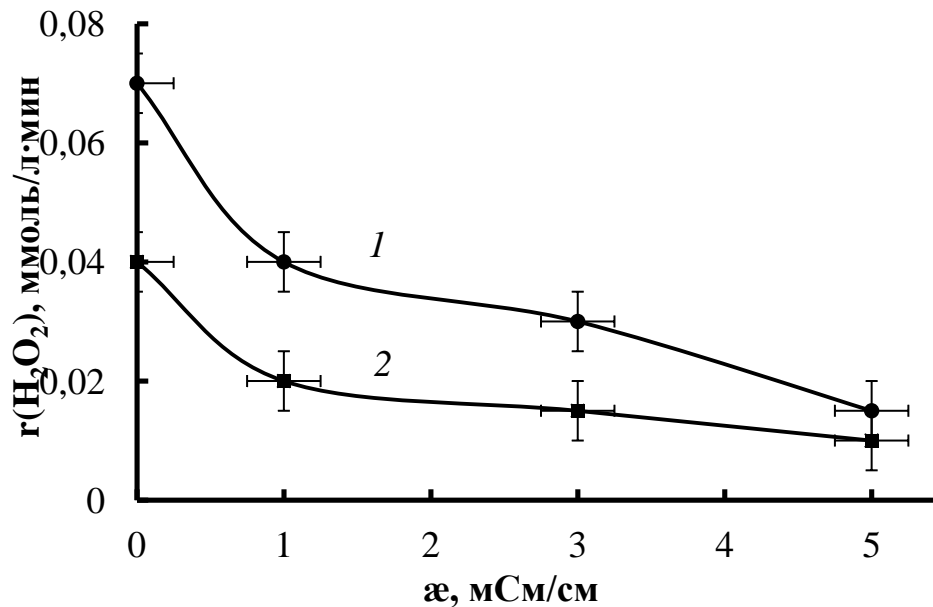


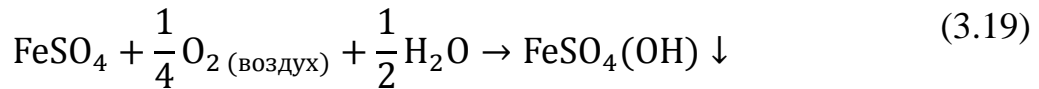
Рисунок 3.5 – Зависимость скорости накопления пероксида водорода от электропроводности раствора, содержащего Na_2SO_4 (амплитуда 2,5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость протока $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$): 1 – искровой разряд; 2 – барьерный разряд.

3.2 Исследование эффективности извлечения малорастворимых соединений металлов переменной валентности после воздействия электроразрядной плазмы

3.2.1 Сравнение эффективности извлечения малорастворимых соединений железа (III) из растворов при различных режимах обработки

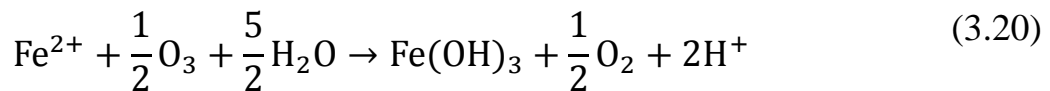
3.2.1.1 Обработка системы без корректировки pH

Известно, что ионы железа (II) способны окисляться кислородом воздуха согласно реакции (3.19) [106]:



Стехиометрически на окисление 1 г двухвалентного железа расходуется 0,143 г растворенного в воде кислорода. Растворимость кислорода в воде при комнатной температуре не превышает 10 мг/л [58]. Так, из литературных источников известно, что для окисления Fe(II) с концентрацией в растворе 50 мг/л нужно не менее 3,5 мг/л кислорода. Поэтому для окисления железа с такой концентрацией требуется длительное время. Скорость данной реакции ограничивается интенсивностью барботажа воздухом и скоростью поступления кислорода в воду.

Окисление железа (II), например, озоном происходит намного быстрее (3.20), однако расход озона возрастает [51]:



На первых этапах работы были проведены эксперименты, позволяющие оценить влияние конструкции плазмохимического реактора на окисление железа (II). В конструкции плазмохимического реактора искрового разряда предусмотрена возможность дополнительного введения газа в зону электроразряда — продув кислорода воздуха.

Так, была проведена многократная циклическая обработка растворов при различных режимах: без подведения напряжения и газа (холостой прогон); с

продувом кислородом воздуха без подведения напряжения; с введением 0,2 ммоль/л пероксида водорода (концентрация H_2O_2 , достигаемая за 5 циклов воздействия искрового разряда на объем жидкости в 10 л) в отсутствие электроразряда; обработка искровым разрядом без продува воздуха и обработка искровым разрядом в сочетании с продувом воздухом.

В таблице 3.1 показаны результаты проведенных исследований. Отмечается, что самая низкая степень извлечения малорастворимых соединений Fe(III) составила $\alpha=14\%$ и была получена при холостом прогоне модельного раствора сульфата железа; степень извлечения при обработке раствора продувом кислорода воздуха составила $\alpha=35\%$, влияние введения пероксида водорода в отсутствие электроразряда α составила 41%, обработка раствора искровым разрядом позволила добиться наивысшего значения $\alpha=54\%$, искровой разряд в сочетании с продувом кислородом воздуха оказал меньшее воздействие на показатель $\alpha=31\%$.

Таблица 3.1 – Результаты обработки растворов, содержащих ионы железа (II) 25 мг/л, при различных режимах (Fe(OH)_3 – удалено фильтрацией).

Цикл обработки	Холостой прогон			Продув воздухом			Введение пероксида водорода (0,2 ммоль/л- H_2O_2)*			Искровой разряд			Искровой разряд с продувом воздухом		
	α , %	pH	E, мВ (СВЭ)	α , %	pH	E, мВ (СВЭ)	α , %	pH	E, мВ (СВЭ)	α , %	pH	E, мВ (СВЭ)	α , %	pH	E, мВ (СВЭ)
0	0	4,4	350	0	4,4	350	0	4,4	350	0	4,4	350	0	4,4	350
1	13	4,9	280	32	5,7	270	37	5,9	255	23	4,1	400	28	4,0	390
2	14	5,4	210	35	5,7	260	40	6,3	240	31	3,9	430	31	4,0	420
3	14	5,4	210	35	5,7	260	41	6,3	240	42	3,6	440	31	4,0	420
4	14	5,4	210	35	5,8	255	41	6,3	240	50	3,5	460	31	4,0	420
5	14	5,4	260	35	5,8	260	41	6,3	240	54	3,4	465	31	4,0	420

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

Отличия в достигаемых значениях α могут быть объяснены различием механизмов реакций и факторов воздействия. Так, в отсутствии разряда окисление железа (II) происходит исключительно за счет растворенного кислорода воздуха. При осуществлении продува воздуха нарушается целостность пленки жидкости в плазмохимическом реакторе, что способствует увеличению площади межфазного контакта и большему растворению кислорода воздуха в жидкости.

Подведение напряжения к плазмохимическому реактору способствует возникновению электроразрядной плазмы на межфазной границе, что инициирует протекание радикальных разветвленных окислительных процессов. Снижение степени извлечения железа (III) при продуве воздухом и электроразряде ($\alpha=31\%$) по сравнению с воздействием исключительно искрового разряда ($\alpha=35\%$) можно объяснить возможным нарушением свободной диффузии активных окислителей к поверхности жидкости из-за их уноса потоком воздуха и увеличивающейся рекомбинацией активных частиц в газовой фазе.

Важно отметить, что полученные значения α показывают лишь процент извлеченных малорастворимых соединений железа (III), так как часть Fe^{3+} и $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ могут присутствовать в растворе по причине установившихся значений $\text{pH}<4,5$.

Таким образом, предполагается, что на протекающие в системе процессы окисления и образования малорастворимых соединений значительное влияние оказывает изменение водородного показателя системы и окислительно-восстановительного потенциала E .

3.2.1.2 Определение закономерностей извлечения малорастворимых соединений Fe(III) из растворов при обработке искровым разрядом при корректировке значения pH

Подробно исследовалось влияние искрового разряда на растворы, содержащие ионы железа (II) в концентрациях от 5 до 500 мг/л при поддержании постоянного значения pH=5,5 обрабатываемых растворов.

Контролируемым параметром обработки, позволяющим качественно оценить процесс удаления железа из растворов являлось значение окислительно-восстановительного потенциала системы E. Экспериментальные данные приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Степень извлечения ионов железа и E растворов при обработке искровым разрядом при постоянном pH=5,5 (амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч; Fe(OH)₃ – удалено фильтрацией).

Цикл обработки	C _{исх.} (Fe ²⁺)= 500 мг/л		C _{исх.} (Fe ²⁺)= 250 мг/л		C _{исх.} (Fe ²⁺)= 100 мг/л		C _{исх.} (Fe ²⁺)= 50 мг/л		C _{исх.} (Fe ²⁺)= 25 мг/л		C _{исх.} (Fe ²⁺)= 5 мг/л	
	α, %	E, мВ (СВЭ)	α, %	E, мВ (СВЭ)	α, %	E, мВ (СВЭ)	α, %	E, мВ (СВЭ)	α, %	E, мВ (СВЭ)	α, %	E, мВ (СВЭ)
0	0	-150	0	-120	0	-90	0	-10	0	40	0	80
1	8	-85	20	-10	35	45	99	140	99	180	99	-
2	17	-35	88	45	99	105	-	-	-	-	-	-
3	30	-20	99	55	-	-	-	-	-	-	-	-
4	57	-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	87	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	98	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Эксперименты по электроразрядной обработке модельных растворов, содержащих ионы железа (II) в исходной концентрации от 5 до 500 мг/л, в режиме корректировки значения pH=5,5, показали заметную интенсификацию процесса

извлечения малорастворимых соединений Fe(III) – повышения значения α до 99,5%.

Наблюдаемый экспоненциальный характер изменения степени извлечения малорастворимых соединений Fe(III) от числа циклов обработки можно объяснить протеканием при воздействии изучаемого метода на систему Fe(II)/Fe(III)-H₂O цепных автокаталитических реакций, представляющих собой совокупность взаимодействий Fe²⁺ с OH-радикалами.

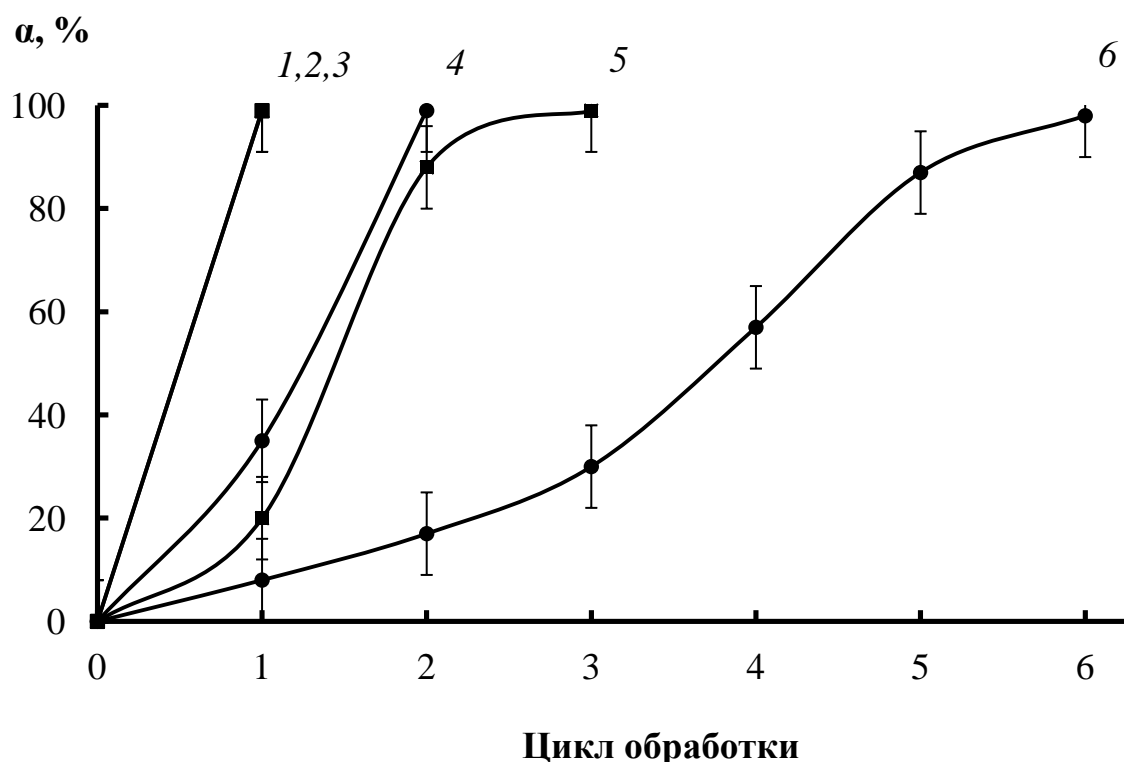


Рисунок 3.6 – Кинетические зависимости степени извлечения ионов железа (II) при pH=5 от цикла обработки при исходной концентрации (амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч; Fe(OH)₃ – удалено фильтрацией): 1 – 5 мг/л; 2 – 25 мг/л; 3 – 50 мг/л; 4 – 100 мг/л; 5 – 250 мг/л; 6 – 500 мг/л.

Как показано на рисунке 3.6, одним из факторов, определяющих степень извлечения Fe(III) из растворов после воздействия электроразрядной плазмы, является исходная концентрация Fe²⁺ – с повышением $C_{исх.}(Fe^{2+})$ для достижения $\alpha > 90\%$ требуется большее число циклов обработки раствора.

При исходных концентрациях ионов Fe(II) от 5 до 50 мг/л в растворах один цикл обработки искровым разрядом с последующей фильтрацией позволяет получить значение степень извлечения не менее 99%.

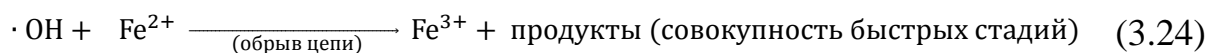
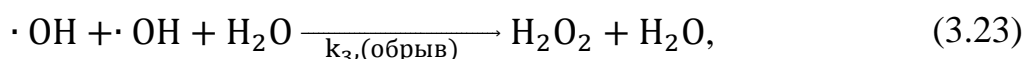
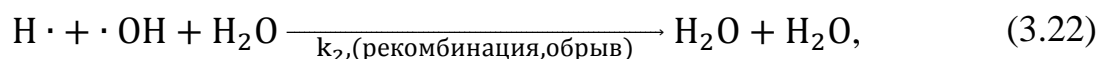
Кроме того, наблюдаемые зависимости (рисунок 3.6) можно объяснить привлекая теорию цепных автокаталитических процессов Н.Н. Семенова.

Из работ Н.Н. Семенова известно [107, 108], что скорость цепных реакций определяется не только числом инициируемых цепей в единицу времени, но и их длиной. Длины цепей определяются отношением скорости продолжения цепи к скорости ее обрыва. Поэтому процессы, приводящие к обрыву цепи, играют столь же большую роль, как и процесс ее инициирования. Вещества, инициирующие цепь, приводит к ускорению цепной реакции, а соединения, обрывающие цепи, приводят к замедлению цепной реакции. Рекомбинация двух атомов или атома с простейшим двухатомным ОН-радикалом происходит при тройных соударениях двух комбинирующих частиц с любым третьим телом, необходимым для отвода выделяющейся энергии при рекомбинации.

Образование и расходование ОН-радикалов при возникновении электроразряда на границе фаз газ-жидкость можно записать в виде реакций, представляющих совокупности стадий.

Иницирующей стадией радикальной реакции является процесс (3.1), скорость которого определяется (3.21):

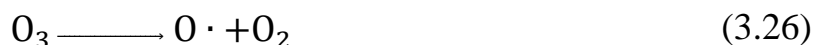
$$r_0 = k_1 \cdot [H_2O], \quad (3.21)$$



Константы скоростей процессов, соответствующих схемам (3.22), (3.23) и (3.24) могут быть представлены константой скорости реакций обрыва цепи ($k_{об}$).

Константа скорости процессов разветвления цепи (k_r) включает в себя частные константы реакций, способствующих разветвлению:





Таким образом, скорость развития цепей представляет собой:

$$r_p = k_p[\cdot OH]. \quad (3.29)$$

Скорость обрыва цепи соответствует выражению (3.30):

$$r_{об} = k_{об}[\cdot OH], \quad (3.30)$$

где k_p и $k_{об}$ - эффективные константы скорости развития и обрыва цепей.

В предположении, что изменение концентрации ионов железа Fe^{3+} пропорционально изменению концентрации активных окислителей в системе, можно записать:

$$[Fe^{3+}] \sim [\cdot OH] - \frac{d[\cdot OH]}{dt} = r_0 + k_p[\cdot OH] - k_{об}[\cdot OH] \quad (3.31)$$

При $k_p > k_{об}$ имеем $[\cdot OH] = \frac{r_0}{k_p - k_{об}} e^{(k_p - k_{об})t}$, где k_p - эффективная константа скорости процесса разветвления цепи; $k_{об}$ - эффективная константа скорости гибели цепи; r_0 - скорость образования радикалов в стадии зарождения цепи; t - время реакции; α - степень извлечения ионов железа (II).

В предложенном механизме реакции совокупность взаимодействий Fe^{2+} с OH-радикалами представляет собой стадию обрыва цепи, что является определяющим скорость фактором. Таким образом, с увеличением исходной концентрации Fe(II) скорость окислительной реакции в системе Fe(II)/Fe(III) снижается.

На рисунке 3.7 приведена зависимость остаточных концентраций Fe(II) от цикла обработки модельных растворов.

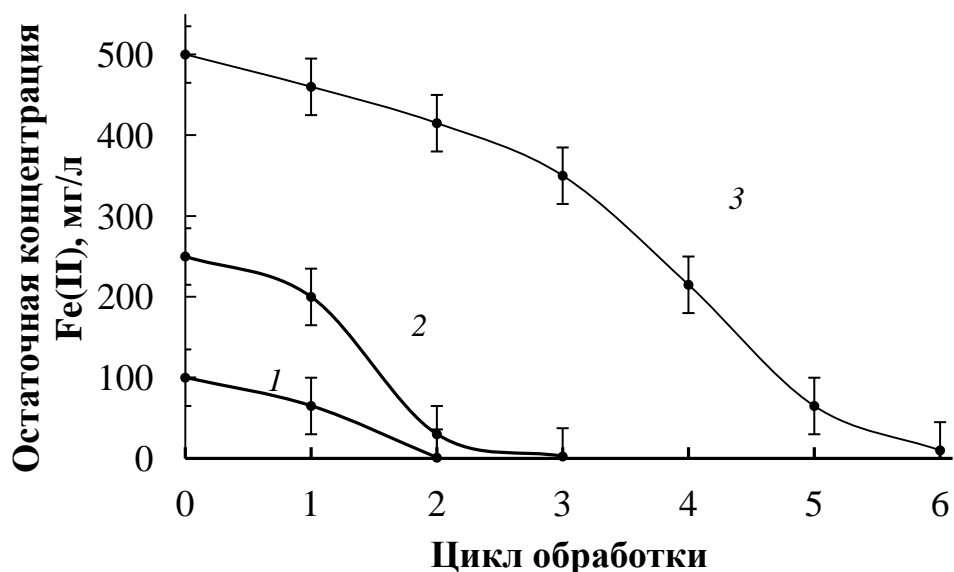


Рисунок 3.7 – Зависимость остаточной концентрации ионов Fe^{2+} от цикла обработки при исходной концентрации: 1 – 100 мг/л; 2 – 250 мг/л; 3 – 500 мг/л.

Показано, что остаточная концентрация Fe(II) в растворах изменяется в зависимости от числа прохода полного объема раствора через реактор искрового разряда, а скорость реакции возрастает вследствие накопления окислителя.



Рисунок 3.8 – Пробы модельного раствора FeSO_4 , взятые после очередного цикла обработки искровым разрядом.

На приведенной фотографии проб, отобранных после очередного цикла обработки искровым разрядом, наблюдается заметное отделение дисперсной фазы малорастворимых соединений Fe(III) , проявляющих заметную флотоактивность, что технологически может облегчать дальнейшее извлечение Fe(III) .

3.2.1.3 Изменение рН и окислительно-восстановительного потенциала растворов при электроразрядной обработке системы Fe(II)-H₂O

Электроразрядная обработка сопровождается повышением значения окислительно-восстановительного потенциала более +450 мВ (СВЭ) и снижением рН менее 5,0 (рисунок 3.9), при которых диаграмма Пурбе показывает термодинамически устойчивую фазу Fe(III) в виде ионов в растворе.

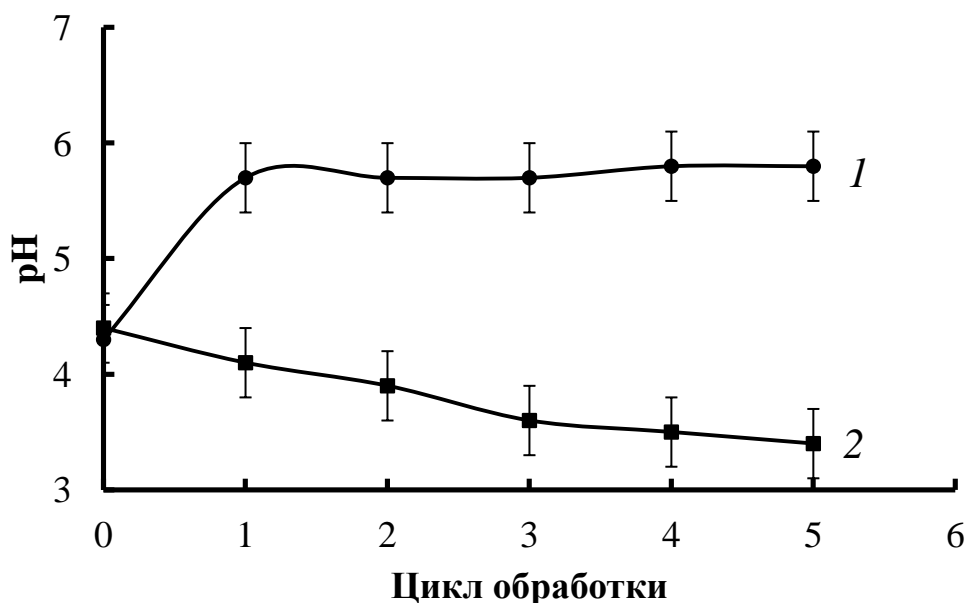


Рисунок 3.9 – Изменение рН растворов, содержащих ионы железа(II) 25 мг/л: 1 – продув воздухом, 2 – искровой разряд.

Кроме показателя рН растворов измеряли E систем после каждого цикла обработки (рисунок 3.10).

Известно, что окислительно-восстановительный потенциал определяет направление протекания окислительно-восстановительных процессов в воде. Как и рН, он задается основными компонентами раствора, то есть потенциалопределяющими компонентами (H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+}).

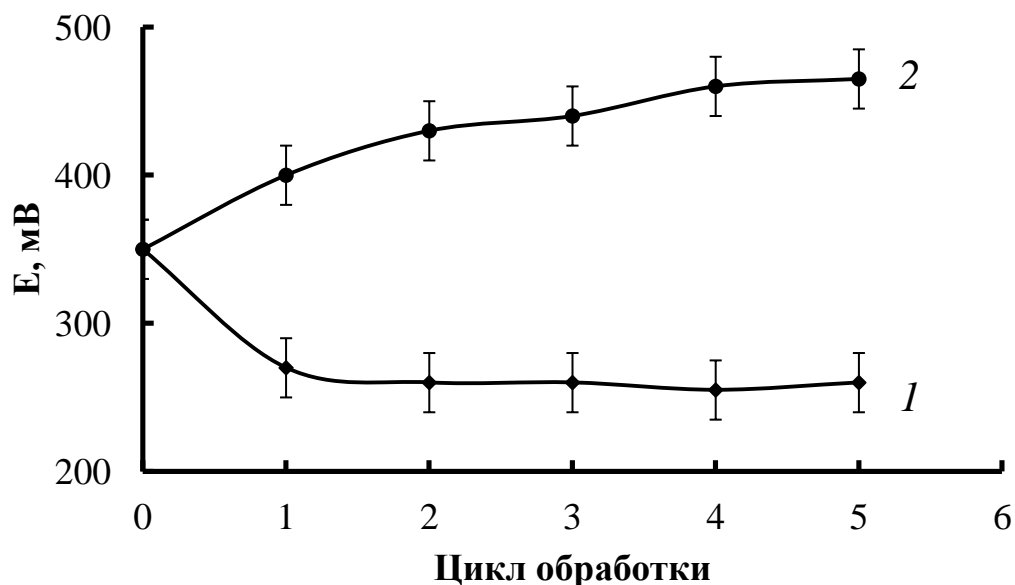


Рисунок 3.10 – Изменение окислительно-восстановительного потенциала растворов, содержащих ионы железа (II) 25 мг/л: 1 – продув воздухом, 2 – искровой разряд.

В отличие от кислотно-основных взаимодействий, окислительно-восстановительные реакции могут протекать медленно, поэтому в растворе могут одновременно присутствовать окисленные и восстановленные формы соединений, об изменении соотношения концентраций в растворе которых свидетельствует изменение E системы, в соответствии с диаграммой Пурбе [106].

Изучая диаграмму Пурбе для системы железо – вода, которая отражает состояние системы в координатах E – pH , следует отметить, что при значениях $pH < 4,5$ термодинамически устойчивое состояние системы $Fe(II)/Fe(III)$ в воде в виде ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} и $Fe(OH)^{2+}$. Повышение значения pH способствует окислению железа (II) в железо (III) и дальнейшему выпадению в осадок в виде малорастворимых соединений [106].

В связи с наблюдаемым эффектом снижения pH при обработке искровым разрядом можно предположить, что для повышения степени извлечения железа из растворов целесообразно применять электроразрядную обработку с поддержанием постоянного значения pH среды в области, благоприятной для образования малорастворимых соединений $Fe(III)$.

На рисунке 3.11 представлено изменение физико-химических характеристик системы в координатах E – pH , при которых, согласно диаграмме Пурбе, термодинамически устойчивым состоянием $Fe(III)$ является в виде ионов в растворе.

Изменение положения точек на графике с каждым новым циклом обработки объясняется изменением соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм иона металла:



$$E = 0,771 + 0,0591 \lg \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \quad (3.33)$$

Уравнение Нернста объясняет рост окислительно-восстановительного потенциала при увеличении доли окисленной формы потенциалоопределяющего иона железа [106].

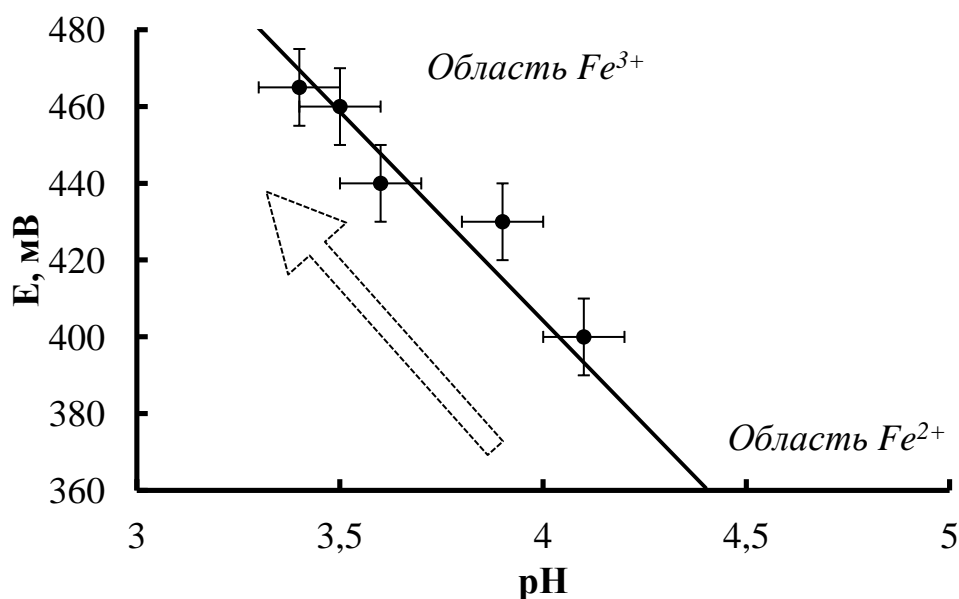
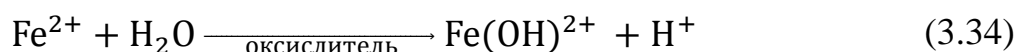


Рисунок 3.11 – Зависимость изменения E от pH системы 25 мг/л $Fe(II)$ - H_2O при обработке искровым разрядом.

Смещение pH раствора в кислую область объясняется протеканием совокупности быстрых стадий окисления железа (II) радикальными окислителями, в результате чего образуются свободные ионы водорода в соответствии со схемой [106]:



При исследовании закономерностей извлечения Fe(III) из растворов с корректировкой pH, то есть $\text{pH}=\text{Const}$, также отмечался рост E систем.

Имея экспериментальные данные степени извлечения (α) и изменения E при различных исходных концентрациях можно представить графически (рисунок 3.12) зависимость, где $\alpha=f(E)$ и $\alpha=f(\tau)$, однако $E \neq f(\text{pH})$.

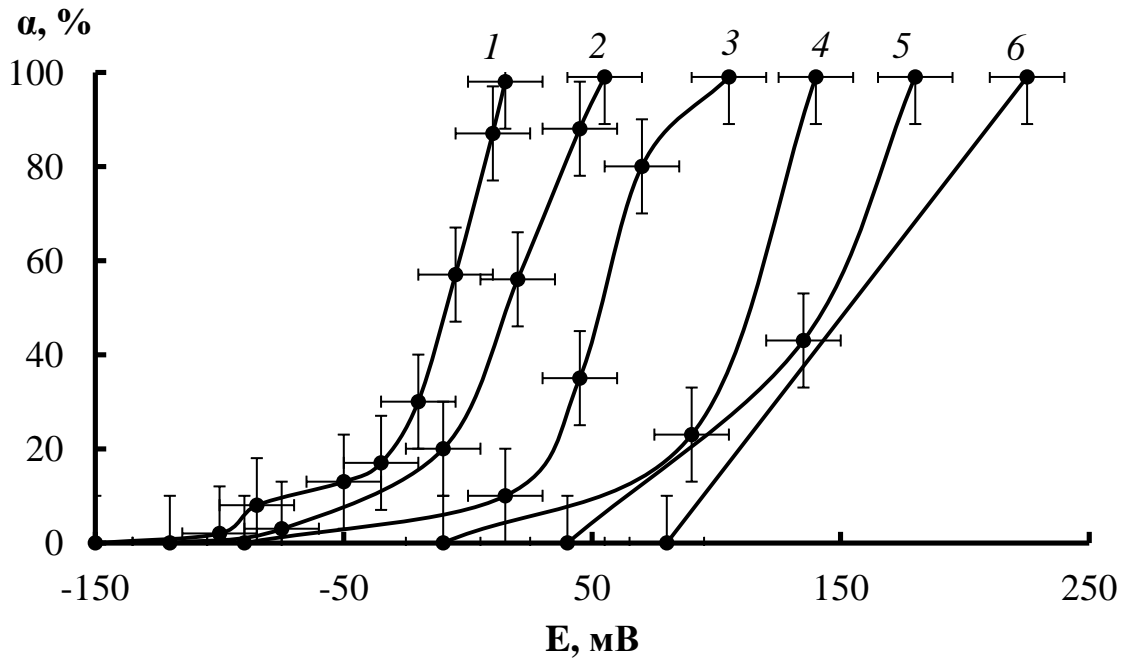


Рисунок 3.12 – Зависимость степени извлечения (α) железа от E системы Fe(II)-H₂O при постоянном значении pH=5,5 для различных исходных концентраций ионов Fe(II): 1 – 500 мг/л; 2 – 250 мг/л; 3 – 100 мг/л; 4 – 50 мг/л; 5 – 25 мг/л; 6 – 5 мг/л.

Значения окислительно-восстановительного потенциала при $\alpha=0$ снижается с повышением исходной концентрации Fe^{2+} , что не противоречет уравнению Нернста (3.33), так как $[\text{Fe}^{2+}]$ находится в знаменателе под знаком логарифма. Согласно уравнению наблюдается рост E с повышением концентрации Fe^{3+} в ходе воздействия искрового разряда.

3.2.2 Сравнение эффективности извлечения малорастворимых соединений Mn(III)/Mn(IV) из растворов при различных режимах обработки

3.2.2.1 Обработка системы Mn(II)-H₂O без корректировки pH

Окисление кислородом воздуха двухвалентного марганца, содержащегося в растворе, до марганца (III) и (IV) происходит чрезвычайно медленно. Известно, что соединения Mn(III) и Mn(IV) подвергаются гидролизу и выпадают в осадок в виде гидратированных оксидов, растворимость которых в воде при значениях pH > 7 не превышает 0,01 мг/л. Окисление ионов марганца (II) растворенным в воде кислородом при pH < 8 практически не происходит. Также из литературных данных известно, что быстрое окисление Mn²⁺ растворенным в воде кислородом происходит только при значениях pH превышающих 9,5 [56].

Экспериментально получены данные по степени извлечения малорастворимых соединений марганца (III) и (IV) из растворов с исходной концентрацией Mn²⁺ 100 мг/л. Так, в плазмохимическом реакторе была проведена многократная циклическая обработка модельных растворов сульфата марганца (II) при различных режимах: без подведения напряжения и газа (холостой прогон); с продувом воздухом без подведения напряжения; с продувом кислородом воздуха без подведения напряжения; с введением 0,2 ммоль/л пероксида водорода (концентрация H₂O₂, достигаемая за 5 циклов воздействия искрового разряда на объем жидкости в 10 л) в отсутствие электроразряда; обработка искровым разрядом без продува; обработка искровым разрядом с продувом кислородом воздуха.

В таблице 3.3 показано, что степень извлечения фильтрацией малорастворимых соединений Mn(III)/Mn(IV) после обработки искровым разрядом не превышает 12%. Воздействие продува кислородом воздуха совместно с искровым разрядом способствовало извлечению 20% от исходной концентрации. При введении пероксида водорода в отсутствие электроразряда α составила 5%.

Таблица 3.3 – Результаты обработки растворов, содержащих ионы марганца (II) 100 мг/л, при различных режимах (Mn(III/IV) – удалено фильтрацией).

Цикл обработки	Холостой прогон			Продув воздухом			Введение пероксида водорода (0,2 ммоль/л- H ₂ O ₂)*			Искровой разряд			Искровой разряд с продувом воздухом		
	α, %	pH	E, мВ (СВЭ)	α, %	pH	E, мВ (СВЭ)	α, %	pH	E, мВ (СВЭ)	α, %	pH	E, мВ (СВЭ)	α, %	pH	E, мВ (СВЭ)
0	0	7,2	40	0	7,2	40	0	7,2	40	0	7,2	40	0	7,2	40
2	0	7,2	40	0	7,3	40	1	7,2	40	7	4,4	150	1	6,7	45
4	0	7,3	38	1	7,5	37	4	7,4	36	11	4,0	205	6	6,4	57
6	0	7,4	37	1	7,6	35	5	7,4	35	12	4,0	210	8	6,3	63
8	0	7,4	37	2	7,6	34	5	7,5	35	12	4,0	210	20	4,9	150

*концентрация H₂O₂, достигаемая за 5 циклов воздействия искрового разряда на объем жидкости в 10 л.

Низкое значение степени извлечения можно объяснить наблюдаемым при воздействии искрового разряда понижением pH растворов, так как диаграмма Пурбе для системы Mn-H₂O показывает, что осаждение малорастворимого соединения возможно при pH>7,5.

3.2.2.2 Определение закономерностей извлечения малорастворимых соединений Mn(III)/Mn(IV) из растворов после обработки искровым разрядом при постоянном значении рН

Проведена обработка растворов, содержащих 100 мг/л Mn^{2+} , искровым разрядом с продувом кислородом воздуха и в его отсутствии при поддержании постоянного значения рН (корректировка рН) растворов на уровне 6,5.

Как показано в таблице 3.4, корректировка рН растворов при обработке существенно влияет на зависимость степени извлечения марганца от длительности обработки. Однако, в случае обработки электроразрядом в сочетании с продувом кислородом воздуха степень извлечения α достигает 70%.

Таблица 3.4 – Степень извлечения малорастворимых соединений Mn(III)/Mn(IV) с исходной концентрацией Mn^{2+} 100 мг/л и E растворов при электроразрядной обработке в сочетании с продувом воздухом и в его отсутствии при корректировке рН=6,5 (амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч; Mn(III)/Mn(IV) – удалено фильтрацией).

Цикл обработки	Искровой разряд		Искровой разряд с продувом кислородом воздуха	
	$\alpha, \%$	E, мВ (СВЭ)	$\alpha, \%$	E, мВ (СВЭ)
0	0	35	0	35
2	23	160	10	65
4	44	220	20	85
6	45	225	55	150
8	45	227	70	185

Зависимость процесса извлечения Mn(III)/Mn(IV) от цикла обработки искровым разрядом представлена на рисунке 3.13. Кривая 1 на после четырех циклов обработки выходит на устойчивое плато, не предсказывающего дальнейшего роста степени извлечения. Характер кривой 2 показывает неравномерность скорости окисления ионов марганца (II) искровым разрядом, где интенсивность процесса возрастает резко после третьего цикла обработки раствора искровым разрядом.

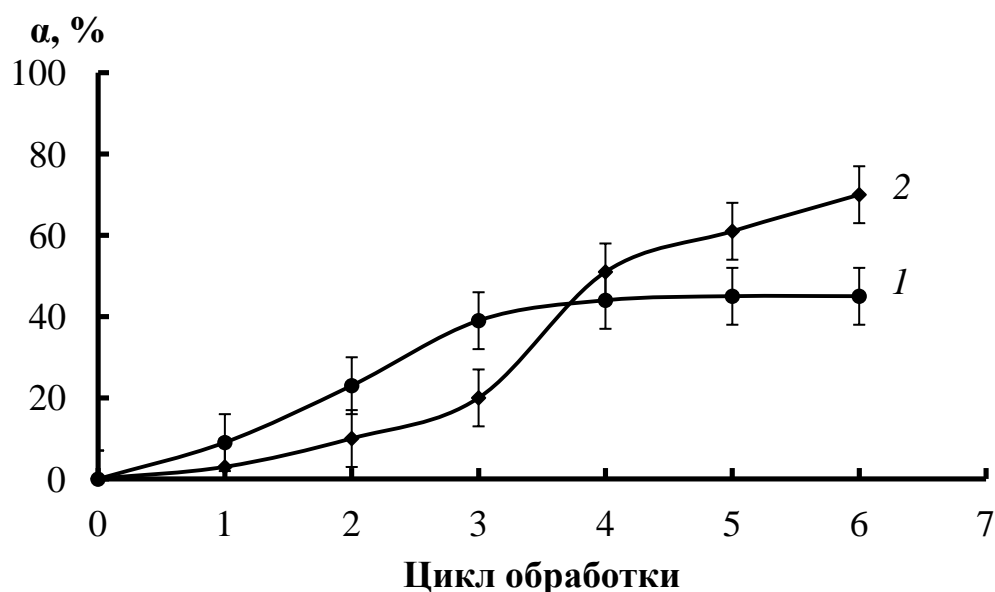


Рисунок 3.13 – Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений Mn(III)/Mn(IV) с исходной концентрацией Mn^{2+} 100 мг/л при поддержании постоянного pH=6,5 (амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость потока 0,6 м³/ч; Mn(III)/Mn(IV) – удалено фильтрацией): 1 – искровой разряд; 2 – искровой разряд с продувом воздухом.

На рисунке 3.14 представлена фотография образцов проб после очередного цикла обработки искровым разрядом, наблюдается заметное отделение дисперсной фазы малорастворимых соединений Mn(III)/Mn(IV), проявляющих флотоактивность.



Рисунок 3.14 – Пробы модельного раствора MnSO_4 , взятые после очередного цикла обработки искровым разрядом.

3.2.2.3 Изменение pH и E растворов при электроразрядной обработке системы $\text{Mn(II)}-\text{H}_2\text{O}$

При электроразрядной обработке модельных растворов, содержащих 100 мг/л Mn^{2+} , не подвергавшихся корректировке pH, отмечено смещение значения pH растворов в кислую область, показанное на рисунке 3.15 (кривые 3 и 4). Повышение кислотности растворов затрудняет выпадение осадка малорастворимых соединений Mn(III)/Mn(IV) , что сказывается на степени извлечения фильтрацией. Диаграмма Пурбе показывает, что формирование малорастворимых соединений для системы $\text{Mn}-\text{H}_2\text{O}$ происходит при значениях $\text{pH} > 6,5$.

Следует отметить, что в процессе обработки возрастает значение E систем $\text{Mn(II)}-\text{H}_2\text{O}$, что определяет направление протекания окислительно-восстановительных реакций. В данном случае потенциалопределяющими компонентами растворов являются Mn^{2+} и образующийся при воздействии электроразряда на воду окислитель H_2O_2 .

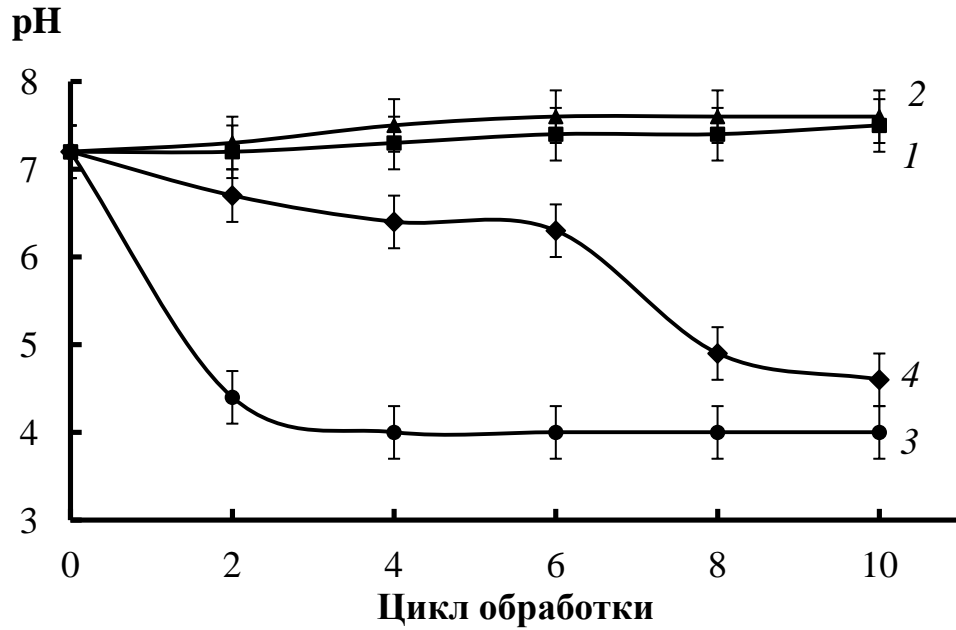
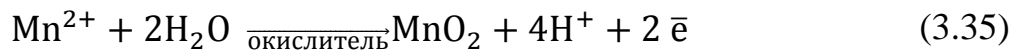
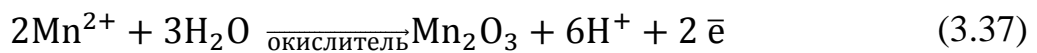


Рисунок 3.15 – Изменение pH растворов, содержащих 100 мг/л Mn^{2+} , при обработке: 1 – холостой прогон; 2 – продув воздухом, 3 – искровой разряд, 4 – искровой разряд с продувом воздухом.

В соответствии с диаграммой Пурбе можно предположить, что наблюдаемые изменения E и pH систем (рисунок 3.15, 3.16, 3.17) указывают на протекание следующих процессов [106]:



$$E = 1,228 - 0,1182pH - 0,0295 \cdot Lg[Mn^{2+}] \quad (3.36)$$



$$E = 1,443 - 0,773pH - 0,0591 \cdot Lg[Mn^{2+}] \quad (3.38)$$

Приведенные схемы позволяют сделать предположение о природе изменения водородного показателя растворов при их обработке искровым разрядом.

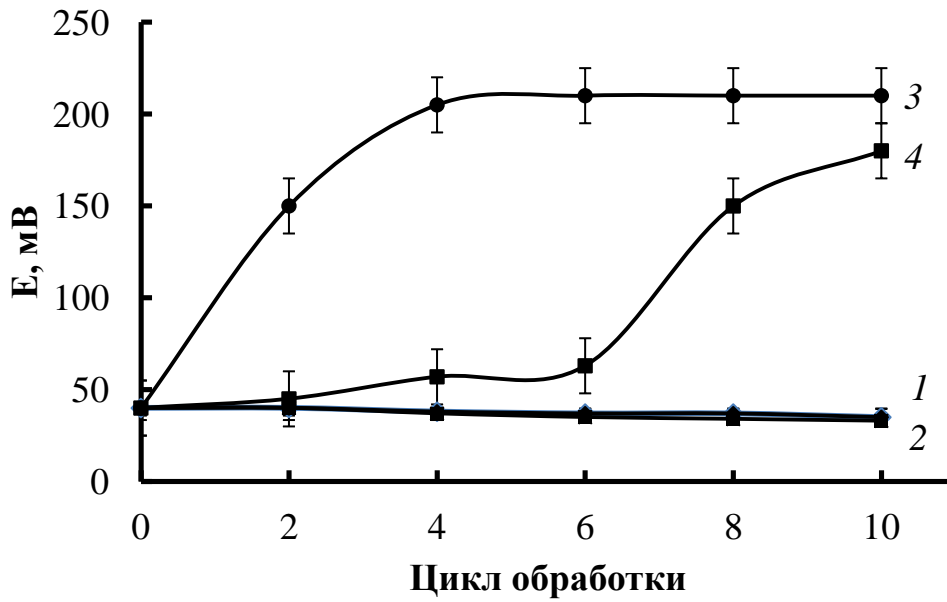


Рисунок 3.16 – Изменение окислительно-восстановительного потенциала растворов, содержащих ионы марганца (II)-100 мг/л, при обработке: 1 – холостой прогон; 2 – продув воздухом, 3 – искровой разряд, 4 – искровой разряд с продув воздухом.

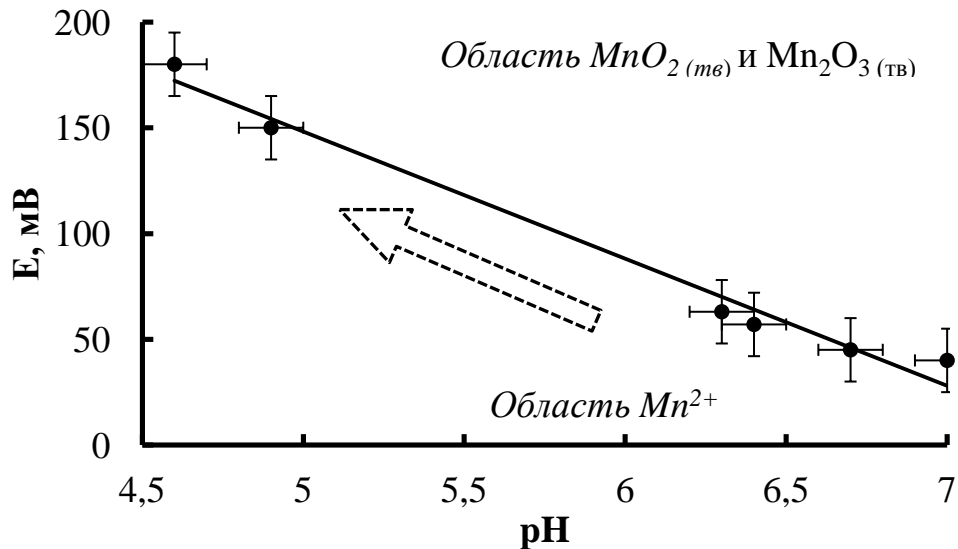


Рисунок 3.17 – Зависимость изменения E от pH системы 100 мг/л Mn (II)- H_2O при обработке искровым разрядом с продувом кислородом воздуха.

При исследовании процесса извлечения малорастворимых соединений Mn(III)/Mn(IV) из растворов с проведением корректировки pH=6,5, наблюдался рост окислительно-восстановительного потенциала систем (рисунок 3.18), свидетельствующий об изменении соотношения концентраций потенциалопределяющих ионов в растворе.

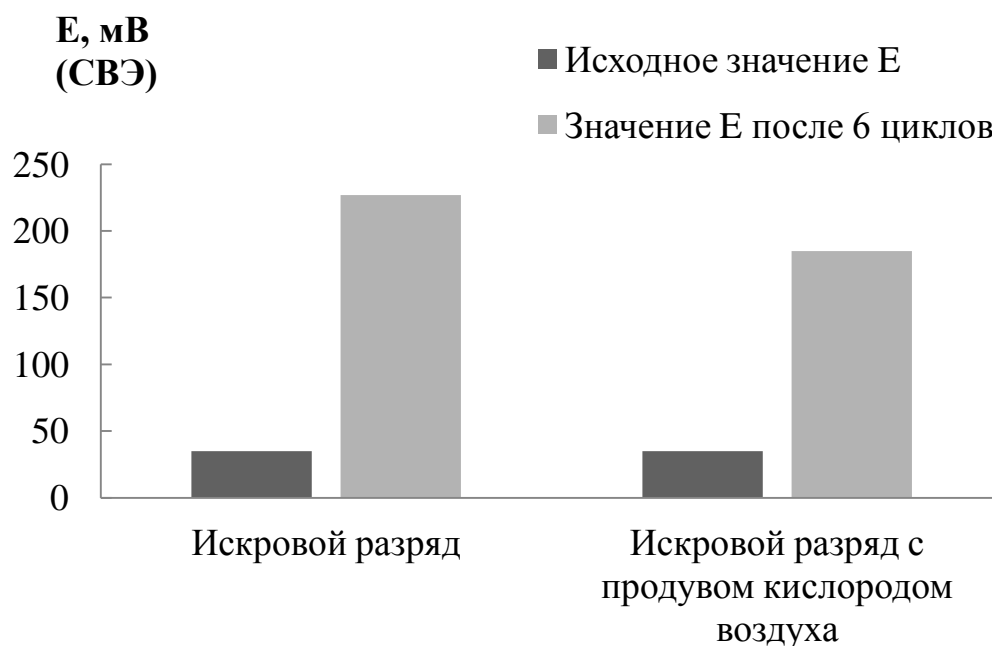


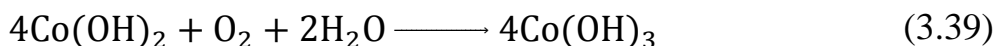
Рисунок 3.18 – Измерение окислительно-восстановительного потенциала систем Mn(II)-H₂O при электроразрядной обработке и электроразрядной обработке с продувом воздухом pH=6,5.

3.2.3 Сравнение эффективности извлечения малорастворимых соединений Co(III)/Co(IV) из растворов при различных режимах обработки

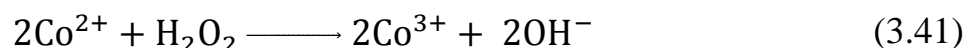
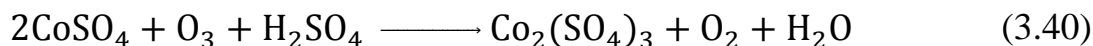
3.2.3.1 Обработка системы без корректировки pH

Окисление кислородом воздуха двухвалентного кобальта Co(II) происходит крайне медленно и в большинстве случаев для осуществления подобного превращения необходим его перевод в форму нерастворимого гидроксида кобальта Co(OH)₂, после чего происходит окислительно-восстановительная

реакция с образованием гидроксида Co(III) — Co(OH)₃, окрашенного в темно-коричневый цвет [106, 109].



В присутствии таких более сильных окислителей, как например озона и пероксида водорода, процесс окисления Co(II) протекает значительно быстрее до образования соединений Co(III) и Co(IV) [56, 106, 109]:



Однако, также известно, что степень окисления +3 является неустойчивой для кобальта, поэтому соединения кобальта (III) проявляют окислительные свойства [109].

В соответствии с диаграммой Пурбе для системы Co-H₂O, соединения Co(III) и Co(IV) подвергаются гидролизу, выпадая в осадок в форме гидроксида Co(OH)₃ и оксида CoO₂, растворимость которых в воде при значениях pH>2 крайне мала [56, 106, 109].

Получены экспериментальные данные степени извлечения малорастворимых соединений Co(III)/Co(IV) из модельных растворов CoSO₄ и фонового электролита 1 г/л Na₂SO₄.

Была проведена многократная циклическая обработка модельных растворов в различных режимах: без подведения напряжения и газа (холостой прогон); с продувом кислородом воздуха без подведения напряжения; с введением 0,2 ммоль/л пероксида водорода (концентрация H₂O₂, достигаемая за 5 циклов воздействия искрового разряда на объем жидкости в 10 л) в отсутствие электроразряда; обработка искровым разрядом без продува; обработка искровым разрядом без продува воздухом; обработка искровым разрядом с продувом кислородом воздуха.

В таблице 3.5 показано, что холостой прогон, продув воздухом и введение 0,2 ммоль/л H₂O₂ не приводят к формированию малорастворимых соединений (α=0%), а наблюдаемое незначительное повышение pH и снижение значения E происходит по причине удаления растворенных газов в растворах (дегазации),

приготовленных на основе дистиллированной воды, хорошо растворяющей углекислый газ (CO_2) из воздуха. Степень извлечения фильтрацией Co(III)/Co(IV) после обработки растворов искровым разрядом и сочетанием искрового разряда с продувом кислородом воздуха достигает 7-9%, при повышении окислительно-восстановительного потенциала на +140 мВ и снижении рН растворов до 4,8.

Таблица 3.5 – Результаты обработки растворов, содержащих ионы кобальта (II) 100 мг/л, при различных режимах (Co(III)/Co(IV) – удалено фильтрацией).

Цикл обработки	Холостой прогон			Продув воздухом			Введение пероксида водорода (0,2 ммоль/л- H_2O_2)*			Искровой разряд			Искровой разряд с продувом воздухом		
	α , %	Е, мВ (СВЭ)	рН	α , %	Е, мВ (СВЭ)	рН	α , %	Е, мВ (СВЭ)	рН	α , %	Е, мВ (СВЭ)	рН	α , %	Е, мВ (СВЭ)	рН
0	0	120	6,3	0	120	6,3	0	120	6,3	0	120	6,3	0	120	6,3
2	0	118	6,4	0	115	6,6	0	115	6,4	2	217	5,4	3	175	5,3
4	0	116	6,5	0	114	6,7	0	112	6,4	4	245	4,9	5	192	5,1
6	0	114	6,5	0	114	6,7	0	110	6,5	7	256	4,9	8	202	5,1
8	0	113	6,6	0	114	6,7	0	110	6,6	7	258	4,8	9	205	5,1

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

В целях повышения степени извлечения малорастворимых соединений Co(III)/Co(IV) была проведена обработка модельных растворов с корректировкой значения рН=6,5 растворов.

3.2.3.2 Определение закономерностей извлечения малорастворимых соединений Co(III)/Co(IV) из растворов после обработки искровым разрядом с корректировкой значения pH

Проведена обработка растворов, содержащих 100 мг/л Co^{2+} , искровым разрядом с продувом кислородом воздуха и в его отсутствии при поддержании постоянного значения pH растворов на уровне 6,5.

В таблице 3.6 отражены результаты серии экспериментов проведением корректировки pH растворов. Показано, что после электроразрядной обработки в сочетании с продувом кислородом воздуха степень извлечения фильтрацией α достигает 24%.

Таблица 3.6 – Степень извлечения малорастворимых соединений Co(III)/Co(IV) и изменение E систем при электроразрядной обработке растворов с исходной концентрацией Co^{2+} 100 мг/л в сочетании с продувом воздухом и в его отсутствии при постоянном pH=6,5 (амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч; (Co(III)/Co(IV) – удалено фильтрацией).

Цикл обработки	Искровой разряд		Искровой разряд с продувом кислородом воздуха	
	$\alpha, \%$	E, мВ (СВЭ)	$\alpha, \%$	E, мВ (СВЭ)
0	0	136	0	136
2	3	170	9	208
4	12	222	16	235
6	22	240	21	253
8	22	243	24	268

На рисунке 3.19 приведены зависимости степени извлечения малорастворимых соединений Co(III)/Co(IV) от цикла обработки. Кривые 1 и 2

имеют схожий характер, достигаемые максимальные значения за 8 циклов обработки составляют 22-24%. При проведении первых трех циклов обработки значения степени извлечения в сравниваемых режимах различаются; после четвертого цикла значения α в двух режимах обработки близки друг к другу.

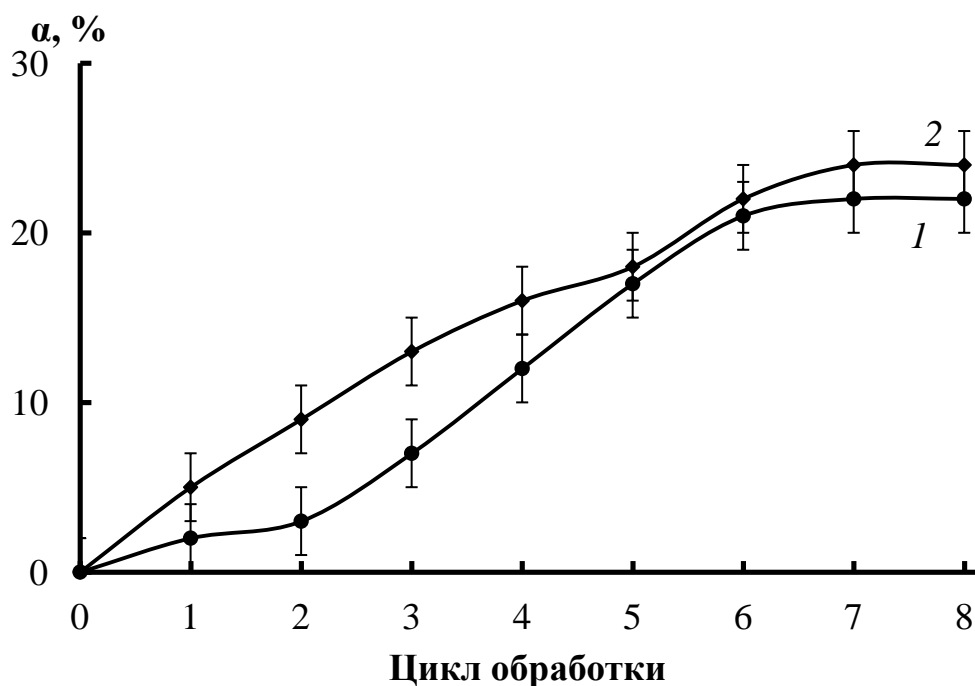


Рисунок 3.19 – Зависимости степени извлечения малорастворимых соединений Co(III)/Co(IV) с исходной концентрацией Co^{2+} 100 мг/л при поддержании постоянного $\text{pH}=6,5$ (амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость протока $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$; Co(III)/Co(IV) – удалено фильтрацией): 1 – искровой разряд; 2 – искровой разряд с продувом кислородом воздуха.

3.2.3.3 Изменение рН и Е растворов при электроразрядной обработке системы Co(II)-H₂O

При электроразрядной обработке модельных растворов, содержащих 100 мг/л Co²⁺, не подвергавшихся корректировке рН, отмечено смещение значения рН растворов в кислую область, показанное на рисунке 3.20 (кривые 3 и 4). Наблюдаемое снижение значений рН растворов влияет на растворимость образующихся оксидов и гидроксидов кобальта (III) и (IV), затрудняя провести их извлечение фильтрацией и добиться более высоких значений α .

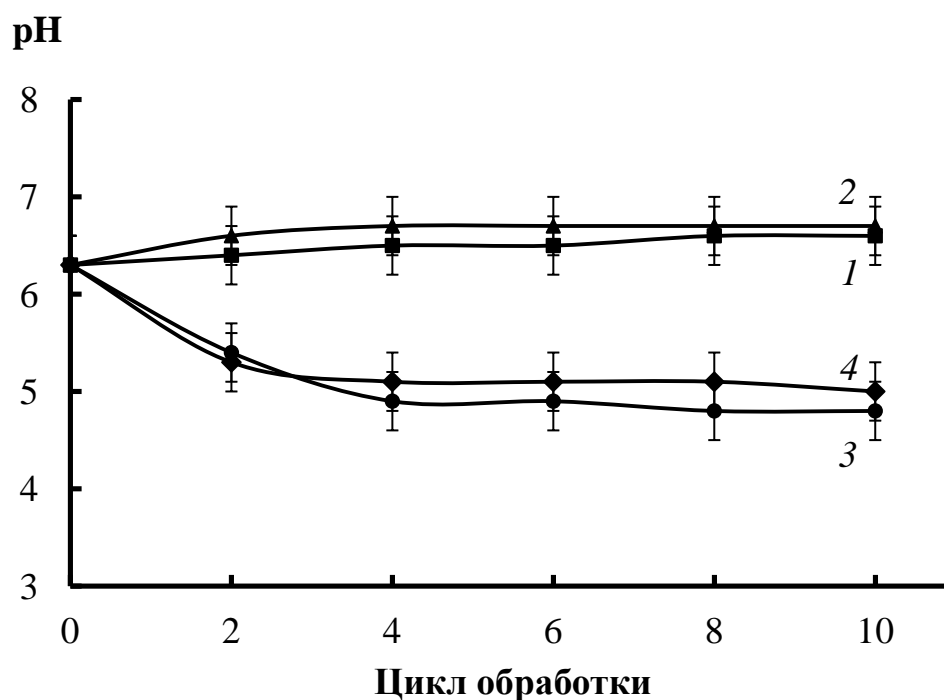


Рисунок 3.20 – Изменение рН растворов, содержащих Co²⁺ 100 мг/л, при обработке: 1 – холостой прогон; 2 – продув кислородом воздуха, 3 – искровой разряд, 4 – искровой разряд с продувом кислородом воздуха.

Снижение рН растворов, наблюдаемое при электроразрядной обработке, оказывает влияние на окислительно-восстановительный потенциал, что определяет направление протекания окислительно-восстановительных реакций. В данном эксперименте значения Е возрастают (рисунок 3.21) в зависимости от

количества циклов обработки; потенциалоопределяющими компонентами растворов являются Co^{2+} и образующийся при воздействии электроразряда на воду окислитель H_2O_2 .

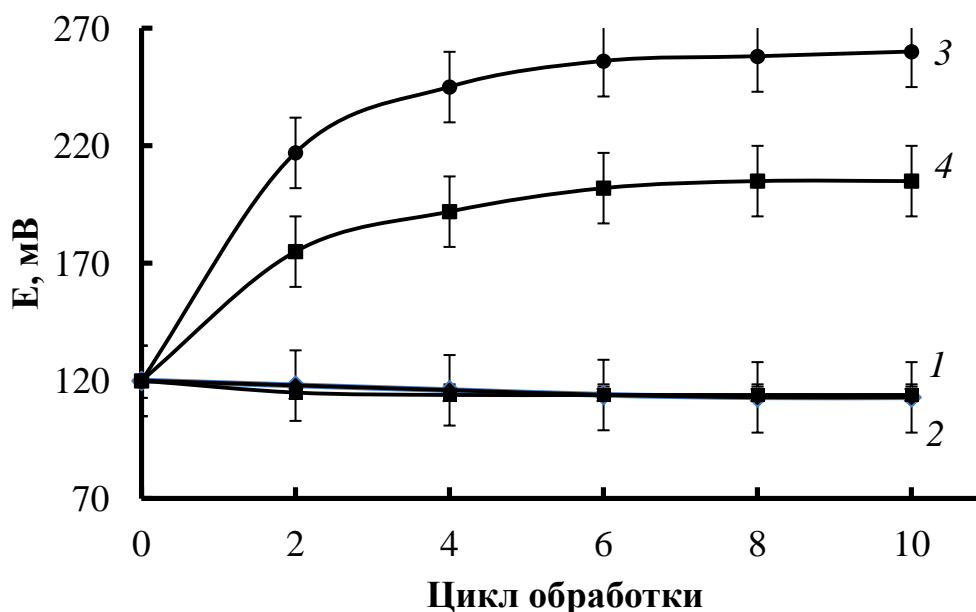


Рисунок 3.21 – Изменение окислительно-восстановительного потенциала растворов, содержащих Co^{2+} 100 мг/л, при обработке: 1 – холостой прогон; 2 – продув кислородом воздуха, 3 – искровой разряд, 4 – искровой разряд с продувом кислородом воздуха.

Соотнесение полученных экспериментальных зависимостей с диаграммой Пурбе для системы $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}$ [106] позволяет предсказать направления протекающих процессов в системе (рисунок 3.22).

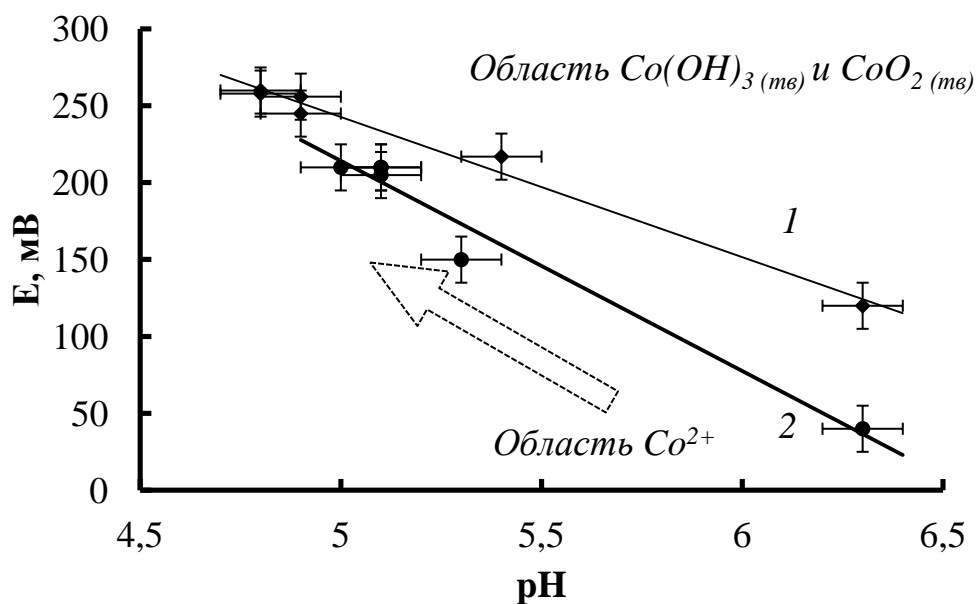
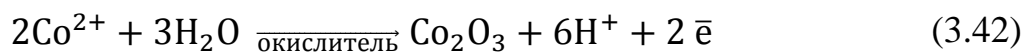
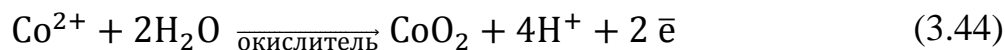


Рисунок 3.22 – Изменение E от pH системы $Co(II)-H_2O$ при обработке: 1 – искровым разрядом; 2 – искровым разрядом с продувом кислородом воздуха.

При показанном на рисунке 3.22 направлении смещения равновесных значений $pH-E$ возможно осуществление химических процессов по следующим схемам [106]:



$$E = 1,746 - 0,1773pH - 0,0591 \cdot Lg[Co^{2+}] \quad (3.43)$$



$$E = 1,612 - 0,1182pH - 0,0295 \cdot Lg[Co^{2+}] \quad (3.45)$$

Как видно на представленных схемах окислительно-восстановительных реакций, при протекании данных процессов в продуктах реакции присутствуют ионы водорода, что может объяснять экспериментально наблюдаемое снижение pH растворов. Кроме того, из анализа функций частных потенциалов следует, что снижение концентрации потенциалоопределяющего иона Co^{2+} способствует повышению значения E . Подтверждение теоретических зависимостей находится и при проведении эксперимента с корректировкой $pH=6,5$, где отмечается рост

значения E систем (рисунок 3.23), свидетельствующий в пользу процесса окисления ионов кобальта (II).

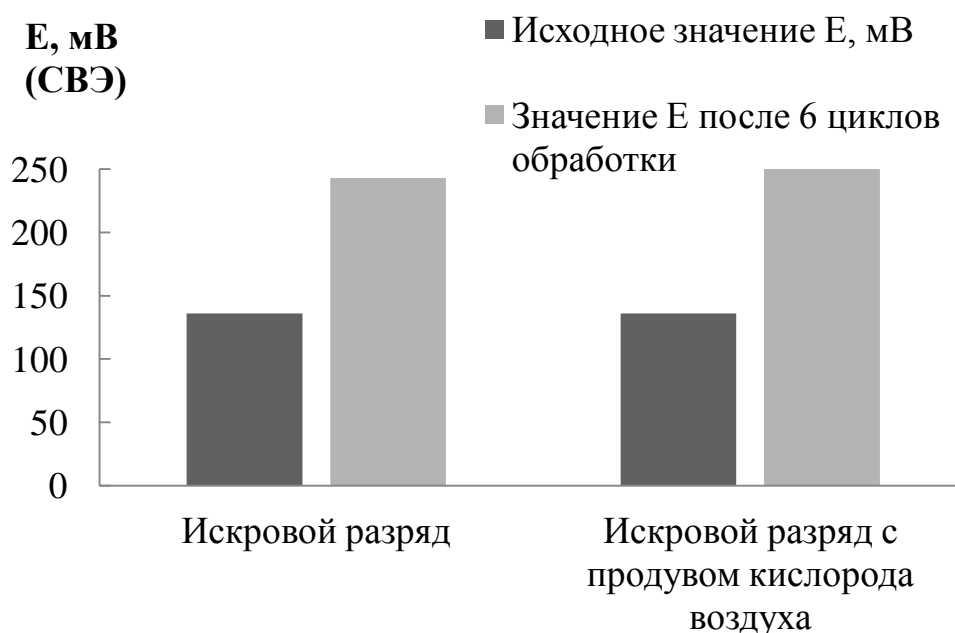


Рисунок 3.23 –Измерение окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Co(II)}-\text{H}_2\text{O}$ при электроразрядной обработке и электроразрядной обработке с продувом кислородом воздуха при корректировке $\text{pH}=6,5$.

3.2.4 Процесс восстановления малорастворимых соединений Ni(III) при электроразрядной обработке

Проведены исследования по воздействию электроразряда на окислительно-восстановительные процессы, протекающие в системе $\text{Ni(III)/Ni(II)}-\text{H}_2\text{O}$. Исходным соединением, присутствующем в обрабатываемой системе, был малорастворимый гидратированный оксид никеля (III) — метагидроксид NiO(OH) . В ходе циклической обработки искровым разрядом системы малорастворимого соединения $\text{Ni(III)}-\text{H}_2\text{O}$ наблюдалось растворение дисперсной фазы в растворе. Точка резкого перехода системы из дисперсного состояния в истинный раствор совпадала с экспоненциальным повышением концентрации Ni^{2+} в растворе и точкой перегиба кривых E (рисунки 3.24, 3.25).

В таблице 3.7 приведены зависимости концентрации Ni^{2+} в растворе и изменение окислительно-восстановительного потенциала систем от продолжительности электроразрядной обработки.

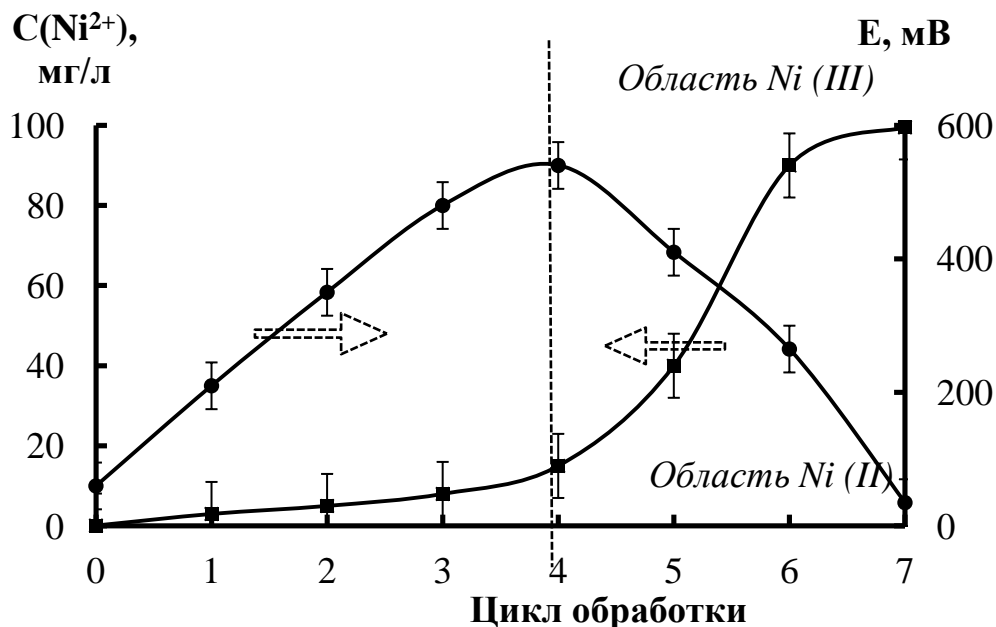


Рисунок 3.24 – Зависимость концентрации Ni^{2+} и изменения E при электроразрядной обработке модельной системы 100 мг/л Ni(III) -вода (амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч).

Показано влияние цикла воздействия искрового разряда на системы, содержащие Ni^{+3} различных концентраций. Полное восстановление Ni^{+3} за короткое время обработки (до 5 циклов) достигается в случае концентраций ионов металла (10, 50 мг/л), а также при дополнительном воздействии продува воздухом на систему Ni^{+3} (100 мг/л). Максимально продолжительного воздействия для достижения значения α порядка 99,5% потребовала система с концентрацией 100 мг/л никеля (III).

Таблица 3.7 - Зависимости степени перевода малорастворимого соединения Ni(III) в Ni(II) и E системы от цикла электроразрядной обработки (амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч)

Цикл обработки	C _{исх.} (Ni ³⁺)= 100 мг/л		C _{исх.} (Ni ³⁺)= 50 мг/л		C _{исх.} (Ni ³⁺)= 10 мг/л	
	α*, %	E, мВ (СВЭ)	α*, %	E, мВ (СВЭ)	α*, %	E, мВ (СВЭ)
0	0	60	0	85	0	270
1	3	210	5	270	99,0	10
2	5	350	16	320	-	-
3	8	480	50	240	-	-
4	15	540	87	100	-	-
5	60	410	99,5	25	-	-
6	90	265	-	-	-	-
7	99	80	-	-	-	-
8	99,5	35	-	-	-	-

$$*\alpha = (C_{\text{кон.}} - C_{\text{исх.}}) / C_{\text{кон.}}$$

Таблица 3.8 - Зависимости степени перевода малорастворимого соединения Ni(III) в Ni(II) и E системы от цикла электроразрядной обработки с продувом кислородом воздуха (C_{исх.}(Ni³⁺)= 100 мг/л; амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч)

α*, %	0	5	15	90
E, мВ (СВЭ)	130	240	160	20

$$*\alpha = (C_{\text{кон.}} - C_{\text{исх.}}) / C_{\text{кон.}}$$

При электроразрядной обработке проводилось измерение окислительно-восстановительного потенциала E и pH модельных систем. Как показано на рисунке 3.24 при электроразрядной обработке модельной системы, содержащей 100 мг/л Ni(III), за первые 4 цикла обработки отмечается рост значения E системы без значительного роста концентрации Ni²⁺ в растворе, что, как предполагается, может быть обусловлено наработкой в системе требуемой для протекания

реакции концентрации пероксида водорода, выполняющего роль восстановителя в присутствии сильного окислителя NiO(OH). После четвертого цикла обработки искровым разрядом наблюдается падение окислительно-восстановительного потенциала системы при одновременном возрастании концентрации ионов никеля (II) в растворе. По предположению, падение значения E модельной системы может происходить вследствие расходования пероксида водорода, главным образом, за счет повышения концентрации потенциалопределяющего иона Ni^{2+} .

Диаграмма Пурбе для системы Ni-H₂O показывает, что в области высоких значений потенциалов термодинамически устойчивы малорастворимые соединения никеля (III) в форме оксидов и гидроксидов; при перемещении вдоль постоянного значения pH в область значений E , близких к нулю, термодинамическую устойчивость проявляет Ni^{2+} . Данная закономерность подтверждается экспериментально при всех исследуемых концентрациях никеля (III) (10, 50, 100 мг/л) в модельных системах и показана на рисунках 3.24 и 3.25 для 100 и 50 мг/л соответственно.

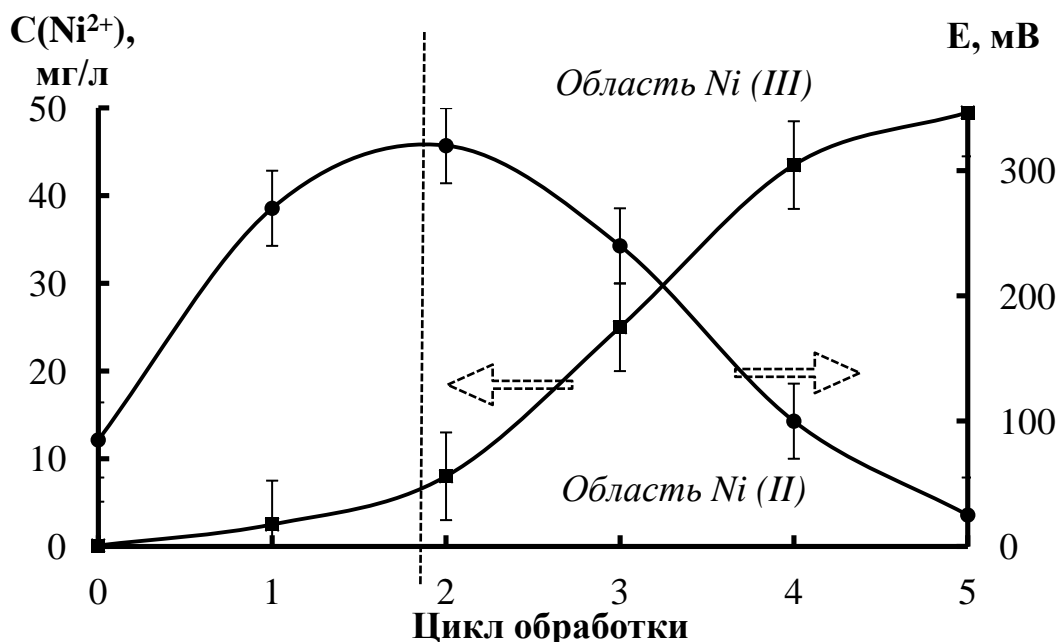


Рисунок 3.25 – Зависимость концентрации Ni^{2+} и изменения значения E в растворе при электроразрядной обработке модельной системы 50 мг/л Ni(III)-вода (амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч).

Таким образом, изменение окислительно-восстановительного потенциала системы Ni(III)/Ni(II)-H₂O от цикла обработки проходит с возрастанием и дальнейшим снижением значений. Момент перегиба совпадает с началом интенсивного нарастания концентрации ионов Ni²⁺ в растворе.

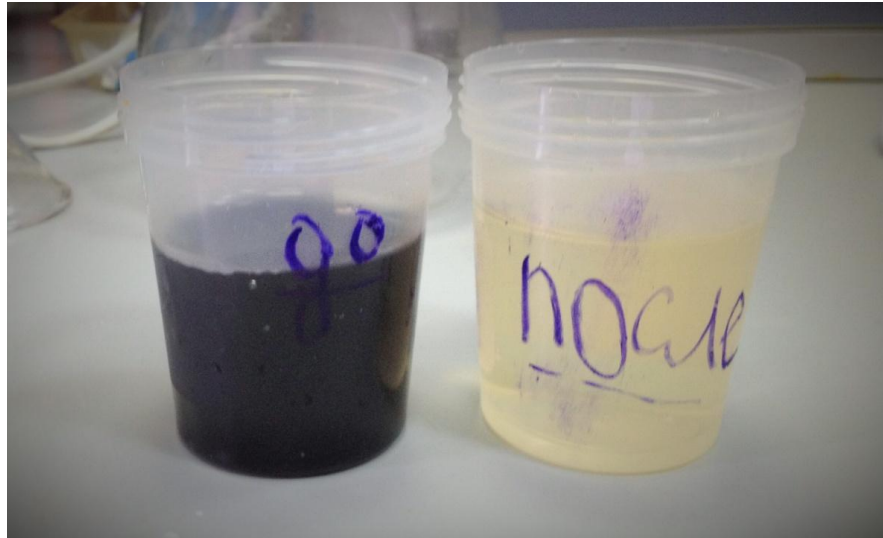


Рисунок 3.26 – Пробы модельной системы Ni(III)/Ni(II)-H₂O, взятые до и после циклической обработки искровым разрядом.

На рисунке 3.26 представлена фотография образцов проб до и после нескольких циклов обработки системы малорастворимого соединения Ni(III)-вода искровым разрядом, визуально наблюдается растворение дисперсной фазы малорастворимого соединения Ni(III).

3.3 Влияние электроразрядной плазмы на процессы протекающие в воде, содержащей примеси органических соединений различной степени токсичности

3.3.1 Интенсификация процессов деструкции ароматических органических веществ ряда фенола воздействием искрового и барьерного разрядов

Соединения ряда фенола являются высокотоксичными веществами, оказывающим губительное воздействие на живые организмы и значительно изменяющие соотношение растворенных в водных объектах газов (O_2 , CO_2). Большая часть соединений фенола поступает в природные объекты со сточными водами нефтехимических, целлюлозно-бумажных, угольных и сланцеперерабатывающих предприятий. Несмотря на наличие большого количества отечественных и зарубежных разработок по очистке производственных сточных вод от органических примесей, проблема сохраняет свою актуальность. Многие эффективные способы глубокого окисления примесных компонентов, содержащихся в водных стоках, сопряжены с ресурсными затратами и использованием не менее биологически токсичных реагентов, требующих дальнейшей регенерации и утилизации. Таким образом, работа над поиском новых эффективных способов обезвреживания промышленных сточных вод является весьма актуальной [82].

Экспериментально установлено, что с каждым новым циклом обработки и времени контакта модельных растворов, содержащих ароматические соединения (рисунок 3.27), с зоной разряда плазмохимического реактора показатель ХПК обрабатываемых растворов снижается.

За время равное 1 минуте исследуемый раствор проходил 1 цикл обработки электроразрядной плазмой.

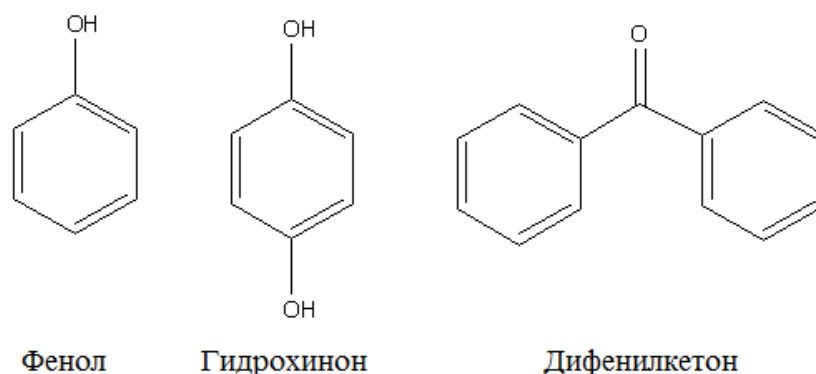


Рисунок 3.27 – Химическая структура модельных органических веществ:

1 – фенол; 2 – гидрохинон; 3 – дифенилкетон (бензофенон).

На рисунке 3.28 показано изменение значений показателя ХПК модельных растворов фенола, гидрохинона и бензофенона за 10 мин обработки электроразрядной плазмой; исходное значение для модельных растворов, содержащих фенол, составляло 1200 мг О/л, значение показателя ХПК по прошествии 10 циклов воздействия искрового разряда составило 500 мг О/л, что при пересчете составляет 58%. Использование плазмохимического реактора барьерного разряда при тех же характеристиках исходного модельного раствора фенола позволило достичь степени деструкции соединения порядка 45,8% и снижения показателя ХПК до уровня 650 мг О/л.

Как известно из литературных источников гидрохинон (п-гидроксибензол) является промежуточным продуктом окисления фенола [50, 62-68], что предопределяет возможность достижения больших значений степени деструкции вещества. Показано, что при равном исходном значении показателя ХПК с модельным раствором фенола, снижение показателя ХПК раствора гидрохинона, обрабатываемого в течение 10 циклов искровым разрядом, составило 82% (ХПК=220 мг О/л); после обработки электроразрядом барьерного типа установлено значение $\alpha=63\%$ (ХПК=450 мг О/л).

Для растворов бензофенона снижение показателя ХПК составила диапазон от 54,3% до 58,3% за то же время обработки (рисунки 3.28, 3.29, 3.30).

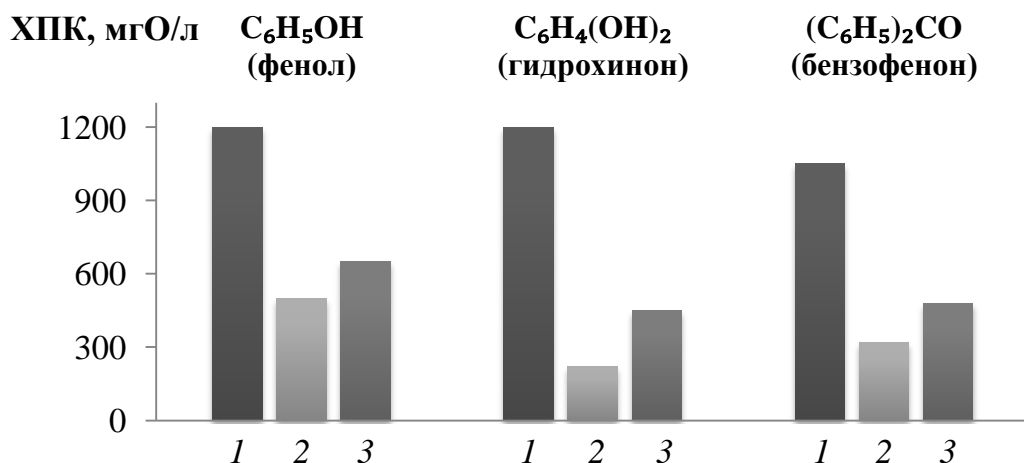


Рисунок 3.28 – Изменения показателя ХПК растворов фенола, гидрохинона и бензофенона за 10 циклов обработки: 1 – без разряда; 2 – искровым разрядом; 3 – барьерным разрядом.

Следует отметить, что искровой разряд позволяет окислить большее количество органических примесей, чем барьерный разряд. Это свидетельствует о возможности искрового разряда осуществлять больший энергозатрат на единицу объема по сравнению с барьерным типом разряда. Радикальный характер процессов деструкции подтверждает зависимость скорости от строения исходных веществ, которая характерна для процессов такого рода.

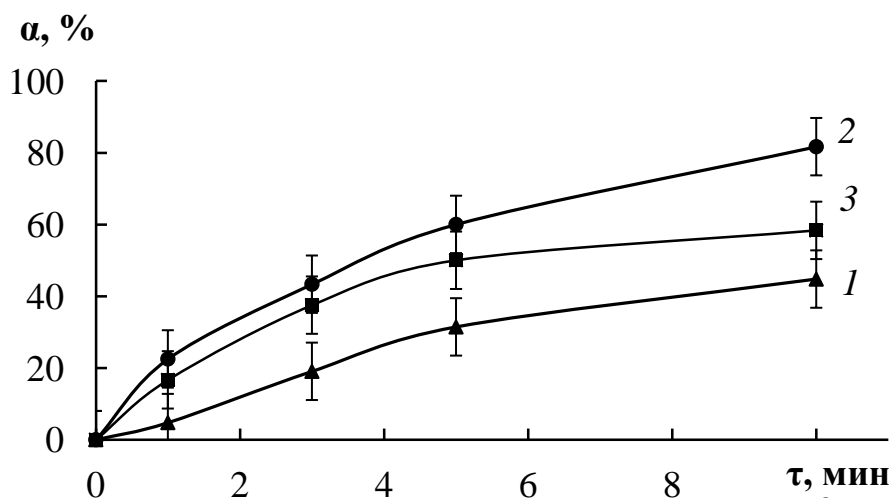


Рисунок 3.29 – Зависимость степени деструкции α (%) органических веществ из водных растворов от цикла обработки искровым разрядом (амплитуда 2,5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость протока $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$): 1 – фенол; 2 – гидрохинон; 3 – дифенилкетон.

На рисунке 3.29 представлены кинетические зависимости степени деструкции исследуемых модельных органических веществ в водных растворах под действием искрового разряда. Показано, что скорость окисления гидрохинона выше, чем фенола и дифенилкетона.

Аналогичное исследование было проведено с заменой устройства искрового разряда на разработанный плазмохимический реактор барьерного разряда (рисунок 3.30).

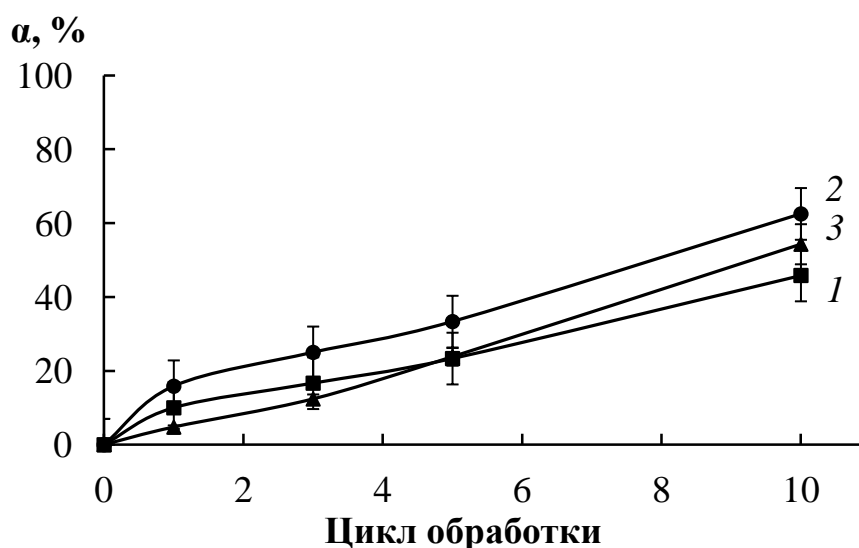


Рисунок 3.30 – Зависимость степени деструкции α (%) органических веществ из водных растворов от цикла обработки барьерным разрядом (амплитуда 6 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч): 1 – фенол; 2 – гидрохинон; 3 – дифенилкетон.

Из ряда работ [62-66, 83] известно, что одной из обязательных стадий при окислении фенола является стадия образования гидрохинона, пирокатехина и хинонов. При воздействии достаточно сильных окислителей происходит разрушение ароматического кольца с образованием альдегидов и карбоновых кислот ряда таких, как муконовые альдегид и кислота и прочие соединения. Так, при проведении озонирования в работе идентифицированы следы щавелевой кислоты, воздействие пероксидом водорода дает в продуктах муконовую кислоту муконовая, малеиновая и щавелевая кислоты.

Таким образом, основными промежуточными продуктами окисления фенола являются гидрохинон, резорцин, бензохинон и алифатические соединения, содержащие карбонильные карбоксильные группы.

Представляется ожидаемым результат, где степень извлечения гидрохинона выше, чем фенола при равном времени обработки.

Важно отметить, что степень токсичности образующихся веществ меньше, чем исходных за счет раскрытия ароматического кольца молекулы фенола и гидрохинона, подтвержденного анализом ЯМР спектра ^1H (рисунок 3.31)

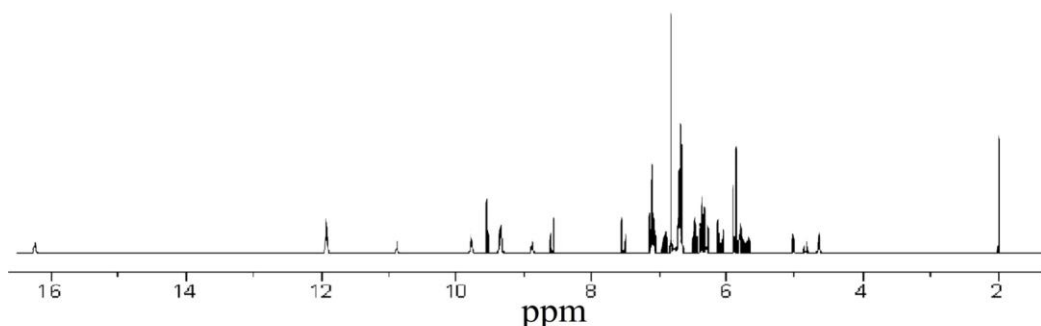


Рисунок 3.31 – Спектр ЯМР ^1H продуктов деструкции фенола после первых 3 циклов обработки электроразрядной плазмой.

Снижение показателя ХПК поллютантов и их токсичность находится в зависимости от кратности обработки данным методом.

В процессе воздействия электроразрядной плазмы на модельные растворы отмечено снижение значений рН всех растворов, что подтверждает образование промежуточных продуктов неполного окисления (карбоновые кислоты). На рисунке 3.32 представлены кривые изменения рН в течение 10 мин обработки искровым разрядом.

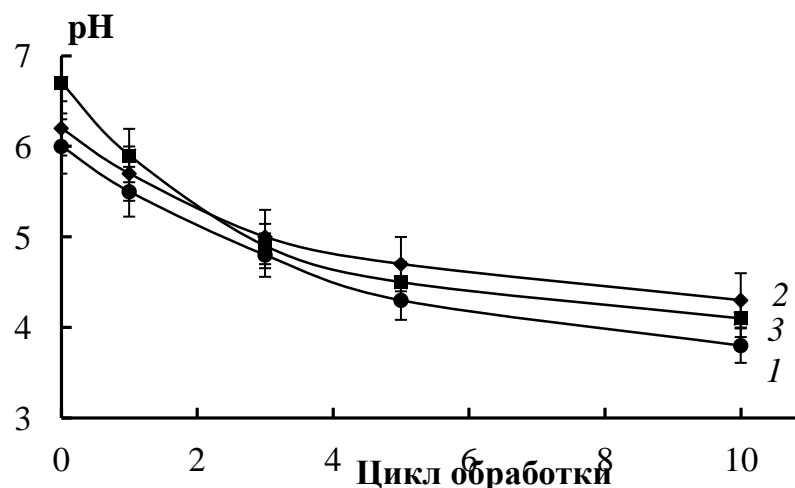


Рисунок 3.32 – Влияние обработки искровым разрядом на pH модельных растворов, содержащих: 1 – фенол; 2 – гидрохинон; 3 – бензофенон.

Кинетическая зависимость реакции окисления фенола методом электроразрядной плазмы (искровой и барьерный разряд) определялась по снижению концентрации субстрата. Исходя из условий проведения эксперимента следует, что концентрация фенола находится в избытке по отношению к синтезируемому электроразрядом окислителю, а реакция соответствует псевдопервому порядку.

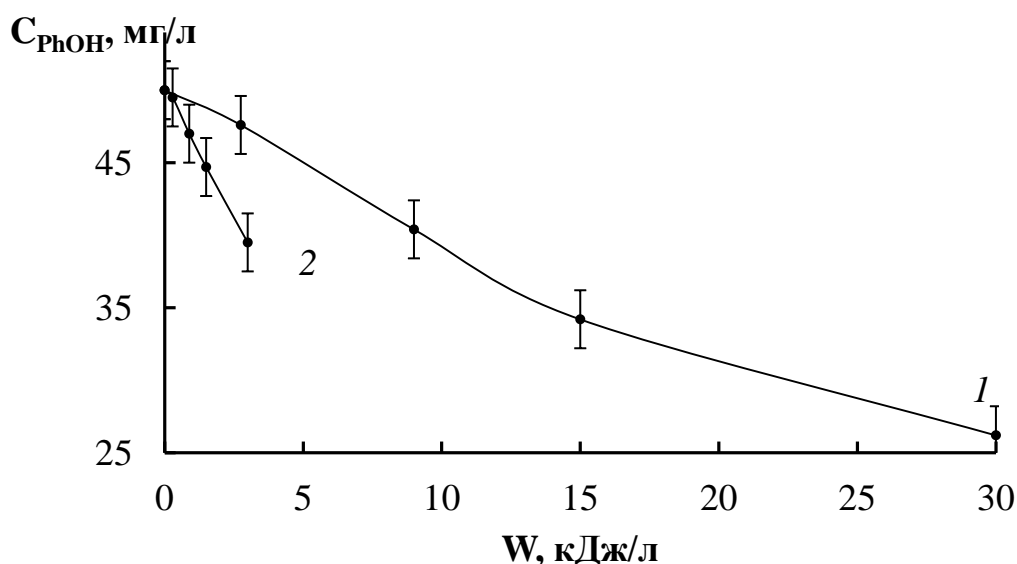


Рисунок 3.33 – Кинетическая зависимость окисления фенола от мощности при обработке искровым (1) и барьерным (2) разрядом (2,5 кВ (искр.), 6,0 кВ (барьерн.); частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч).

Рассчитанная эффективность окисления фенола в растворе при обработке в реакторе искрового разряда, составляет $8,6 \cdot 10^{-6}$ моль/кДж, барьерного — $7,9 \cdot 10^{-5}$ моль/кДж (рисунок 3.33).

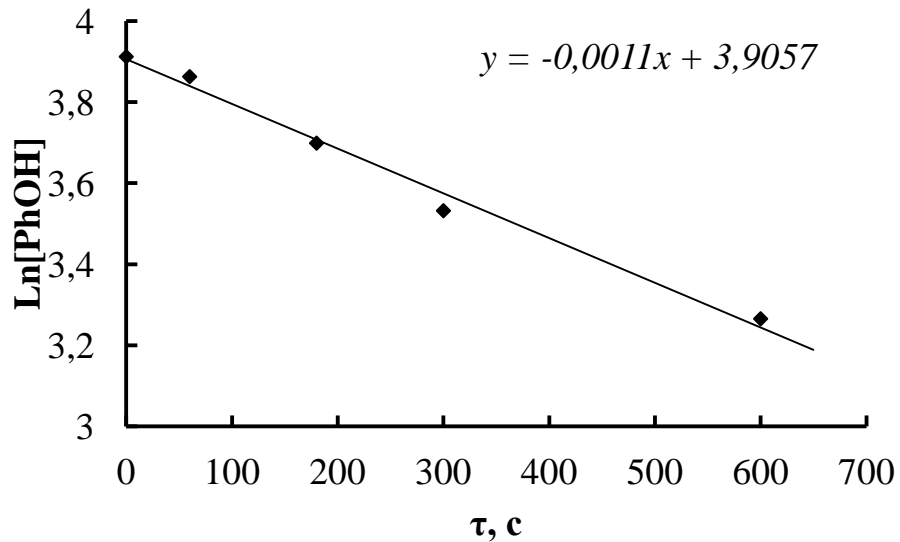


Рисунок 3.34 – Кинетическая зависимость окисления фенола при обработке искровым разрядом в логарифмических координатах.

Таким образом, константа скорости исследуемого процесса зависит от комплекса факторов и является эффективной константой скорости реакции (рисунки 3.33, 3.34).

3.3.2 Интенсификация процессов деструкции алифатических кислородсодержащих органических веществ воздействием искрового и барьерного разрядов

3.3.2.1 Изменение ХПК и рН растворов, содержащих одноатомные спирты *n*-пропанол, изопропанол и бутанол

При производстве синтетических смазочных масел применяются реагенты алифатического ряда (спирты, карбоновые кислоты). Сточные воды после осуществления промышленных процессов этерификации богаты продуктами гидролиза сложных эфиров, что и послужило причиной выбора модельных веществ.

При обработке модельных растворов, загрязненных одноатомными алифатическими спиртами показано существенное влияние типа применяемого разряда на скорость и снижение показателя ХПК поллютантов. Значения показателя ХПК растворов пропанола-1 (ХПК_{исх} = 1120 мг О/л) и пропанола-2 (ХПК_{исх} = 1200 мг О/л) после 10 мин обработки искровым и барьерным разрядом снизились до 20-40 мг О/л и 300-400 мг О/л, соответственно (таблица 3.9).

Таблица 3.9 - Изменение ХПК одноатомных алифатических спиртов при электроразрядной обработке (амплитуда 2,5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость потока 0,6 м³/ч).

Цикл обработк и	ХПК, мг О/л					
	Искровой разряд			Барьерный разряд		
	<i>n</i> - Пропанол	Изопропанол	<i>n</i> -Бутанол	<i>n</i> -Пропанол	Изопропанол	<i>n</i> -Бутанол
0	1120	1200	1400	1120	1200	1400
1	940	800	1270	1050	1100	1330
3	480	360	980	940	810	1120
5	320	140	710	800	650	940
10	40	20	350	400	300	655

При измерении показателя рН исследуемых растворов во время обработки наблюдалось его снижение, что свидетельствует об образовании промежуточных продуктов неполного окисления, в том числе карбоновых кислот.

При воздействии того же количества циклов обработки искровым разрядом исследуемых растворов степень извлечения составила порядка 98-99% (рисунок 3.36).

На рисунке 3.35 представлены значения водородного показателя модельных растворов исследуемых органических соединений после 10 циклов обработки без воздействия разряда – в режиме контроля (1), при обработке искровым (2) и барьерным (3) разрядами.

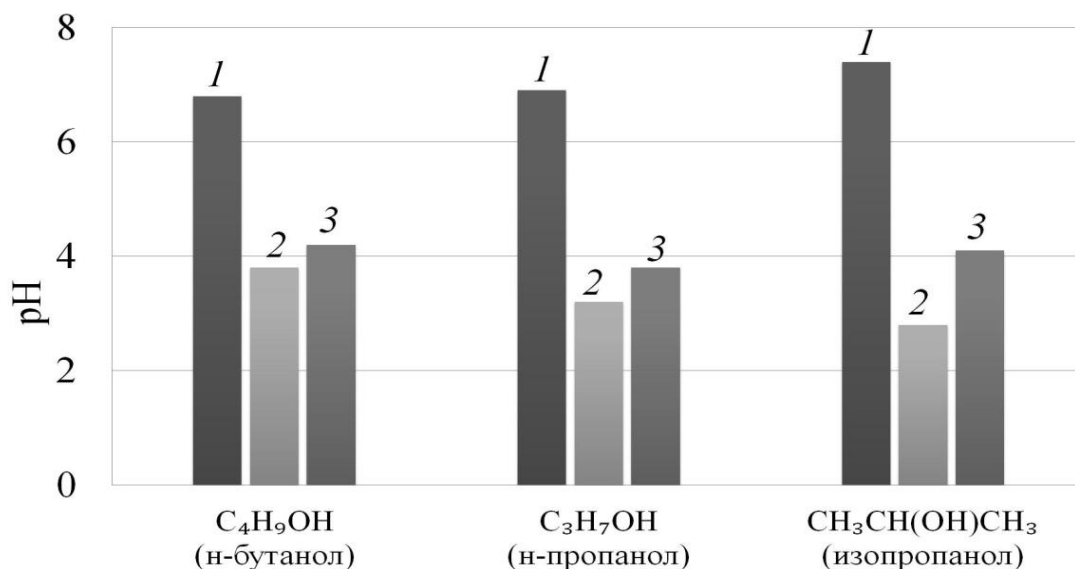


Рисунок 3.35 – Изменение рН модельных растворов после 10 циклов обработки: 1 – без разряда; 2 – искровой разряд; 3 – барьерный разряд.

Важную роль в процессе деструкции органического соединения играет молекулярная структура. Так, например, при проведении глубокого окисления спиртов пропанола-1 и пропанола-2 положение ОН-группы оказывает влияние на глубину протекания процесса за равные интервалы времени – наблюдается большая скорость окисления пропанола-2 по сравнению с пропанолом-1.

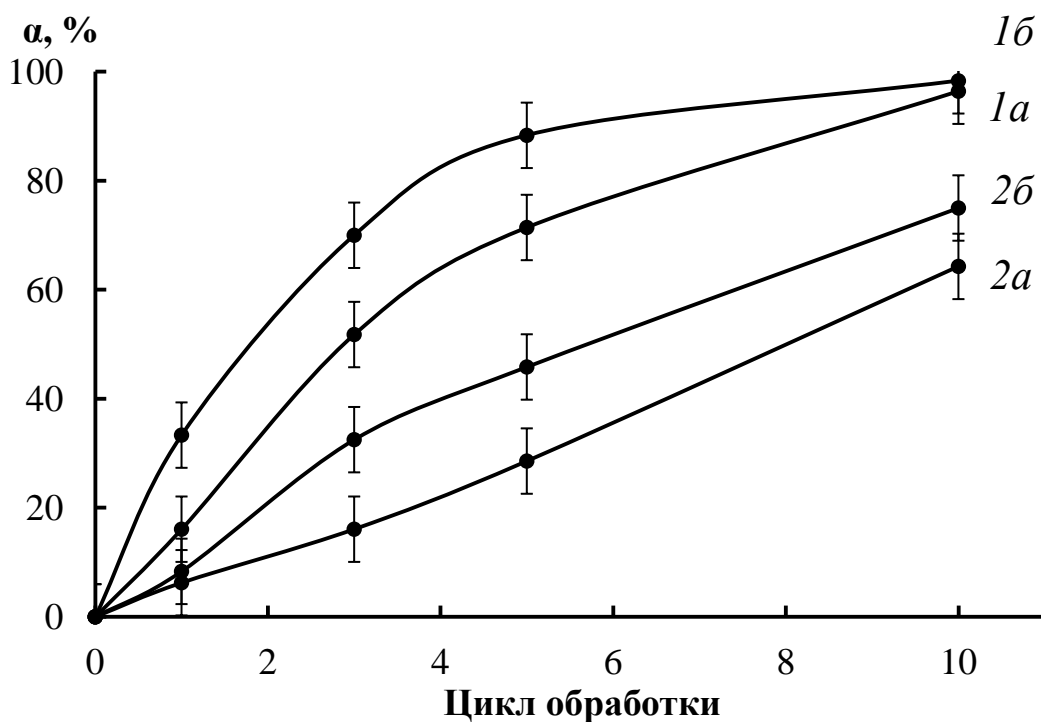


Рисунок 3.36 – Зависимость степени деструкции α (%) алифатических одноатомных спиртов из водных растворов от цикла обработки искровым (а) и барьерным (б) разрядами (амплитуда 2,5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость протока $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$): 1 – н-пропанол; 2 – изопропанол.

Проведено исследование скорости и продуктов окисления модельного раствора бутанола-1 в условия воздействия электроразрядной плазмы.

На рисунке 3.37 показано изменение степени деструкции бутанола-1 от числа циклов воздействия искровым разрядом. За 10 циклов электроразрядной обработки значение α достигло порядка 49%. На том же рисунке представлена кривая, описывающая изменение водородного показателя рН от числа циклов обработки. Наблюдается повышение кислотности обрабатываемой модельной системы до рН =3,8.

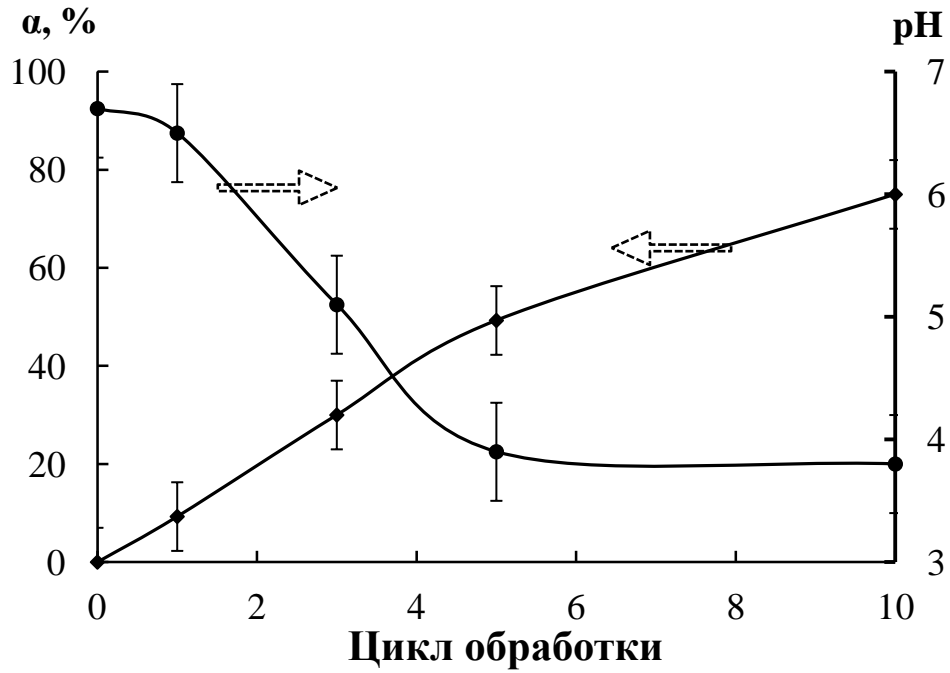


Рисунок 3.37 – Кинетическая зависимость степени деструкции и pH раствора н-бутанола при обработке искровым разрядом (амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч).

После 1 цикла работы установки был проведен анализ продуктов на газожидкостном хроматографе (рисунок 3.38).

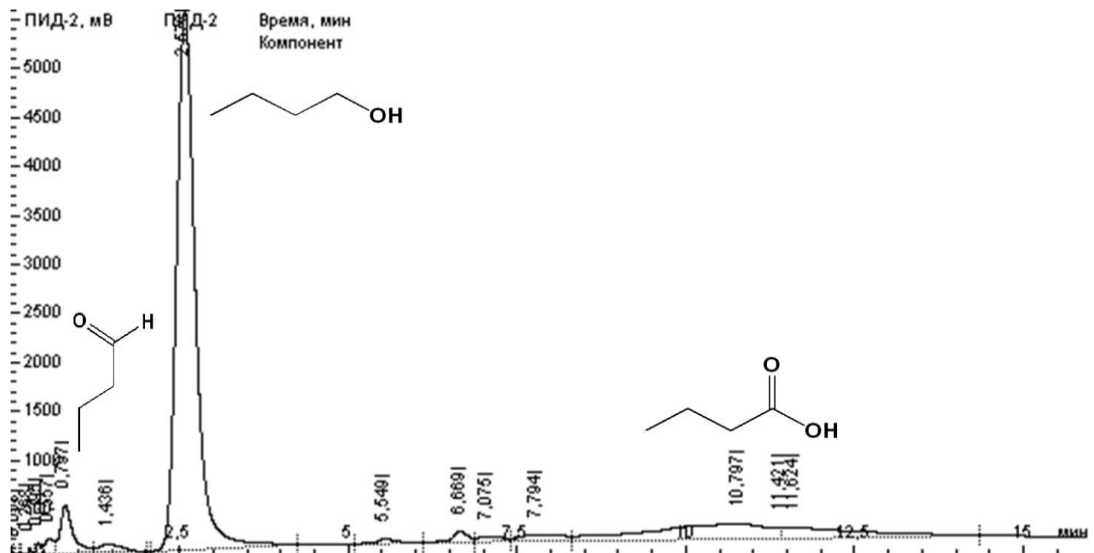


Рисунок 3.38 – Хроматограмма продуктов деструкции н-бутанола после 1 цикла обработки искровым разрядом.

Анализ показал присутствие в модельном растворе трех основных веществ – н-бутаналь (масляный альдегид), бутановую кислоту (масляная кислота) и преобладающее количество исходного н-бутанола.

Таким образом, подтверждено, что за первые несколько циклов проведения деструкции органических веществ методом электроразрядной плазмы окисление происходит по атому углерода с наличием функциональной группы, как схематически это представлено на рисунке 3.39.

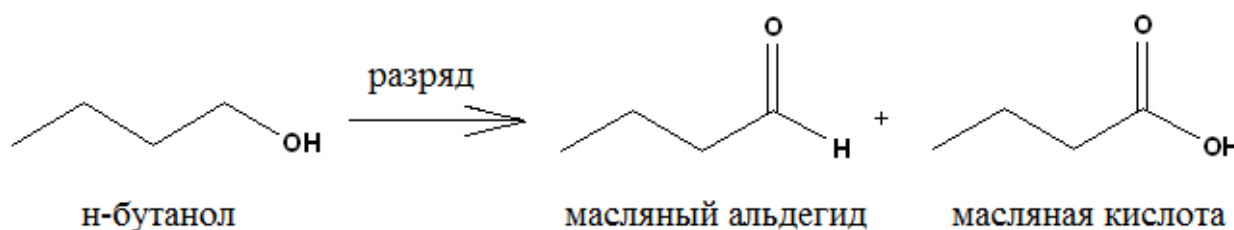


Рисунок 3.39 – Схема начальной стадии окисления бутанола-1 под действием искрового разряда.

3.3.2.2 Изменение ХПК и pH растворов, содержащих простейшие альдегиды и карбоновые кислоты

Как известно, ацетальдегид и формальдегид являются простейшими наиболее устойчивым продуктами окисления спиртов, ароматических и непредельных органических веществ [82, 110]. Формальдегид не подвергается окислению в процессе биологической обработки сточных вод, а при подготовке питьевой воды ухудшает качество и органолептические свойства конечного продукта [113, 111].

Углеродные атомы, непосредственно включенные в карбоксильные группы, присутствующие в карбоновых кислотах, являются наиболее окисленными в ряду –CH₂–ОН, –СНО и –СООН.

На установке электроразрядной обработки воды была проведена серия экспериментов с модельными системами, содержащими простейшие алифатические альдегиды (ацетальдегид, формальдегид) и карбоновые кислоты (уксусная кислота, муравьиная кислота). В таблице 3.10 представлены результаты электроразрядной обработки растворов альдегидов, где можно выделить следующие основные закономерности: на глубину деструкции и соответственно на снижение показателя ХПК оказывает влияние положение органического вещества в гомологическом ряду, то есть количество атомов углерода, требующих окисления – формальдегид подвержен окислению в электроразрядной плазме в большей степени по сравнению с ацетальдегидом; при равном времени экспозиции модельных растворов искровой разряд эффективнее влияет на снижение показателя ХПК – 140 мг О/л после 10 циклов воздействия искрового разряда против 285 мг О/л при барьерном разряде для растворов ацетальдегида и 55 мг О/л после 10 циклов искрового разряда против 230 мг О/л при барьерном разряде для растворов формальдегида.

Таблица 3.10 – Изменение ХПК модельных растворов простейших алифатических альдегидов при электроразрядной обработке (амплитуда 2,5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч).

Цикл обра- ботки	ХПК, мг О/л			
	Искровой разряд		Барьерный разряд	
	<i>Ацетальдегид</i>	<i>Формальдегид</i>	<i>Ацетальдегид</i>	<i>Формальдегид</i>
0	870	590	870	590
1	745	490	790	500
3	550	355	520	380
5	365	275	440	315
10	140	55	285	230

Аналогичные зависимости наблюдались при использовании в качестве субстратов карбоновых кислот (таблица 3.11).

Значение показателя ХПК растворов уксусной кислоты за 10 циклов обработки снизилось с исходного 870 мг О/л до 35 мг О/л после искрового разряда и 215 мг О/л после барьерного разряда.

Муравьиная кислота из всех используемых субстратов подвержена окислению в наибольшей степени, что подтверждается экспериментально. Показатель ХПК модельных растворов был снижен с исходного значения 200 мг О/л до 5 и 25 мг О/л за счет воздействия искрового и барьерного разрядов соответственно (таблица 3.11).

Таким образом, данные измерения ХПК свидетельствуют об уменьшении количества органических соединений классов кислот и альдегидов в процессе электроразрядной обработки.

Таблица 3.11 – Изменение ХПК модельных растворов карбоновых кислот при электроразрядной обработке (амплитуда 2,5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость потока 0,6 м³/ч).

Цикл обработки	ХПК, мг О/л			
	Искровой разряд		Барьерный разряд	
	<i>Уксусная кислота</i>	<i>Муравьиная кислота</i>	<i>Уксусная кислота</i>	<i>Муравьиная кислота</i>
0	580	200	580	200
1	460	135	410	180
3	345	65	350	145
5	240	55	290	110
10	35	5	215	25

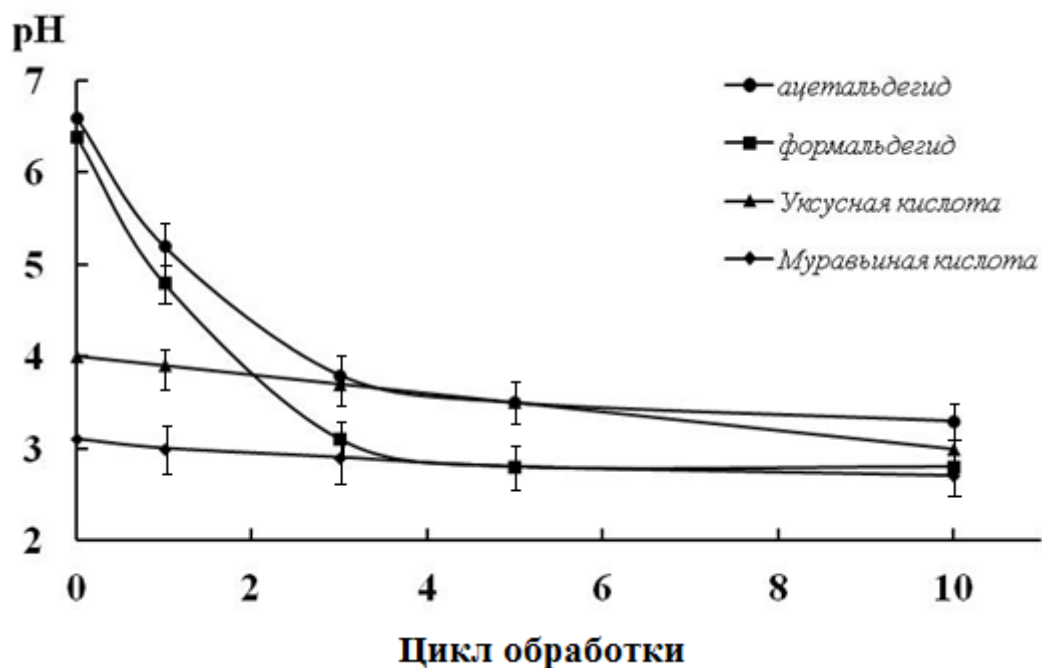


Рисунок 3.40 – Кинетическая зависимость изменения pH модельных растворов простейших альдегидов и карбоновых кислот при обработке искровым разрядом.

При электроразрядной обработке растворов альдегидов и кислот наблюдается изменение значения показателя pH (рисунок 3.40). Отмечается, что разница исходного и конечного pH при воздействии электроразрядов на системы, содержащие альдегиды много больше ($\Delta\text{pH}\sim 3$), чем на кислотосодержащие растворы ($\Delta\text{pH}\sim 0,5$). После 5 цикла обработки системы имеют значения pH в интервале от 2,9 до 3,5. значений, полученных для карбоновых кислот.

3.4 Исследование обеззараживающего действия электроразрядной плазмы в воде, содержащей условно патогенные микроорганизмы

3.4.1 Инактивация молочнокислых бактерий *Lactobacillus* действием искрового разряда

Важной задачей технологии производства молочных продуктов является создание условий биологической стабилизации исходного сырья, обеспечивающих необходимый уровень содержания микрофлоры в молоке и

заданное качество готового продукта. Для этого необходимо в первую очередь предотвратить размножение микроорганизмов.

Предварительная очистка молока, как важная стадия стабилизации качества сырья, преследует цель оперативного удаления естественных и механических примесей. Исходной значение микроорганизмов в свежем молоке может составлять $2,0 \cdot 10^6 - 1,0 \cdot 10^7$ КОЕ/см [114-116].

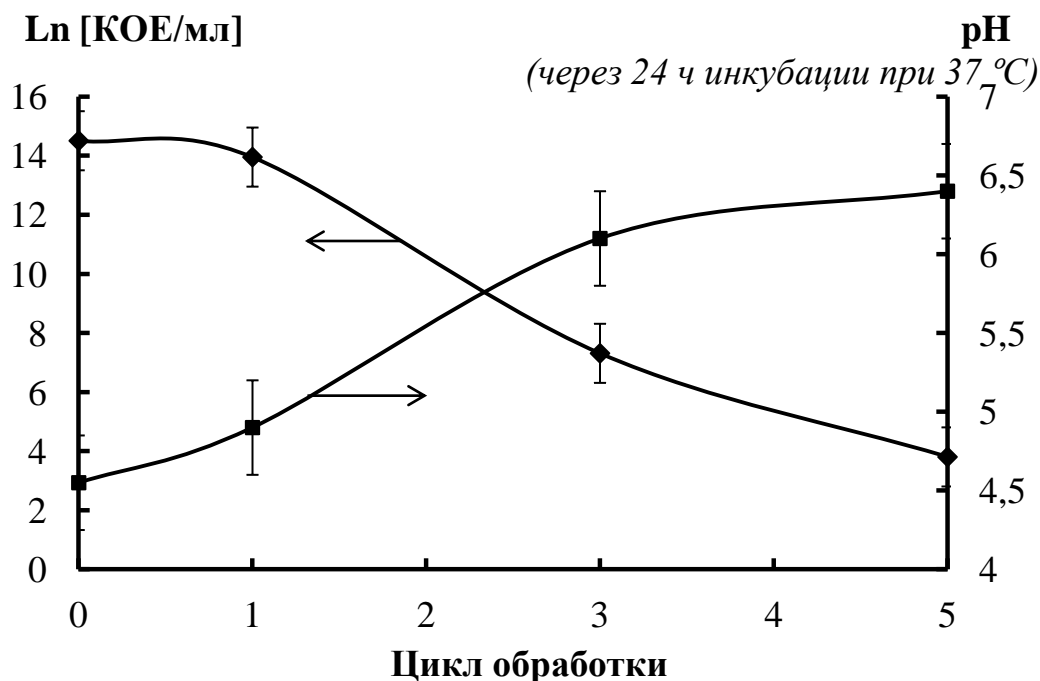


Рисунок 3.41 – Кинетическая зависимость изменения натурального логарифма концентрации жизнеспособных клеток *Lactobacillus* под воздействием искрового разряда и влияния продуктов жизнедеятельности молочнокислых бактерий на pH отобранных суспензий (амплитуда 2,5 кВ; частота 45 кГц; скорость протока $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$).

Показано, что обработка суспензии молочнокислых бактерий в концентрации $2,0 \cdot 10^6$ КОЕ/мл искровым разрядом снижает количество жизнеспособных клеток. После первой обработки произошла инактивация 50% микроорганизмов, третий и пятый циклы способствовали обеззараживанию до значений $1,5 \cdot 10^3$ и < 50 КОЕ/мл.

После обработки образец суспензии (20 мл) смешивался с 20 мл 5% раствора глюкозы и 10 мл 0,9% раствора NaCl (питательным раствором). Далее измеряли значение pH полученной суспензии и образец оставляли в термостате на 24 часа, после чего снова измеряли pH суспензии. Чем больше оставалось жизнеспособных клеток в суспензии, тем ниже наблюдался уровень pH, так как молочнокислые бактерии в процессе метаболизма вырабатывают органические кислоты.

Как видно на рисунке 3.41, значение pH для исходной суспензии, измеренное через 24 часа термостатирования и равное 4,55 характеризует высокую активность лактобактерий, не подвергнутых никакому физико-химическому воздействию. Отмечено, что pH суспензии после однократного воздействия искрового разряда также имел значение 4,9, что свидетельствует о высокой остаточной концентрации микроорганизмов. Отмечено незначительное снижение pH суспензии, свидетельствующее о высокой инаktivации клеток бактерий. Значение pH пробы после 24 часового термостатирования в питательном растворе не изменилось после третьей и пятой обработок, что подтверждает данные высевов (<50 КОЕ/мл).

3.4.2 Инаktivация дрожжевых клеток *Saccharomyces cerevisiae* действием искрового и барьерного разряда

Воздействию электрических разрядов подвергались клетки *Saccharomyces cerevisiae*, содержащиеся в обрабатываемых модельных растворах в концентрации $5 \cdot 10^4$ КОЕ/мл.

Зависимость концентрации дрожжевых клеток от числа циклов обработки барьерным и искровым разрядами продемонстрированы на рисунке 3.42. Определено, что барьерный разряд и искровой разряд в равной степени оказывают деструктивный эффект на жизнеспособность микроорганизма данного типа. Однократное воздействие разрядов способствовало снижению

концентрации живых клеток более чем в 20 раз, после чего эффективность инактивации падала и концентрация КОЕ практически не изменялась.

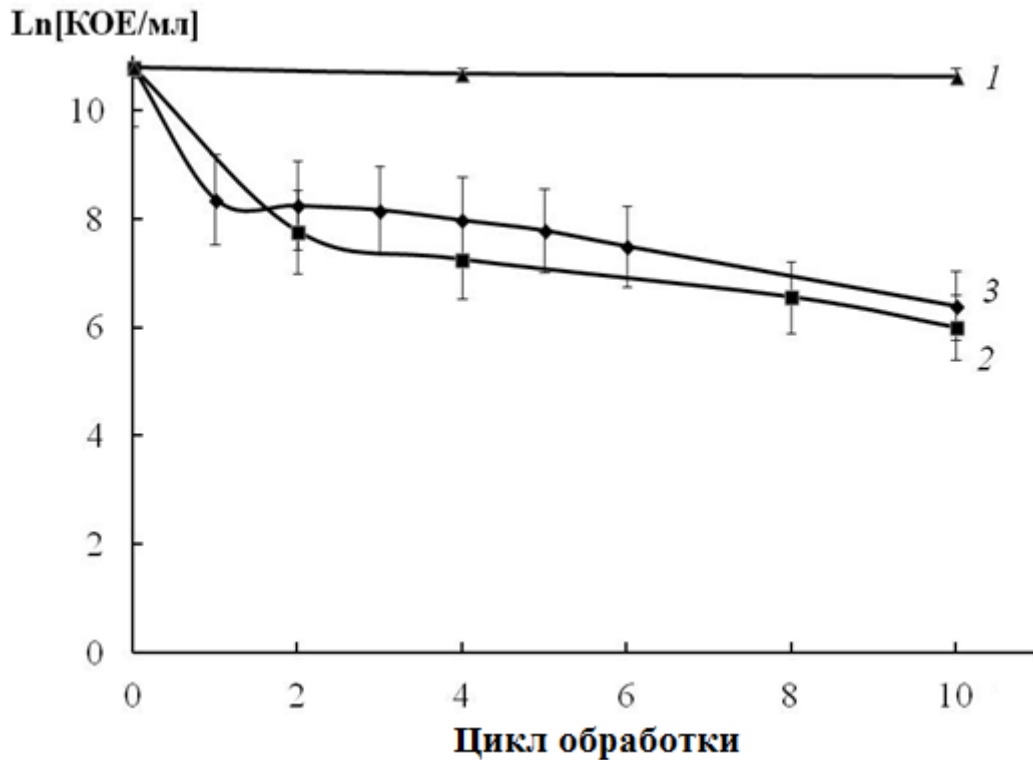


Рисунок 3.42 – Зависимость концентрации дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*) от цикла обработки (амплитуда 2,5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость потока 0,6 м³/ч): 1 – без электроразрядной обработки; 2 – барьерный разряд; 3 – искровой разряд.

На рисунке 3.43 представлены фотографии высевок суспензий *Saccharomyces cerevisiae* до электроразрядной обработки (а) после 10 циклов обработки барьерным (б) и искровым (в) разрядами, а так же контрольный высев суспензии после 10 циклов прогона через установку электроразрядной обработки в отсутствие электрического разряда (г).

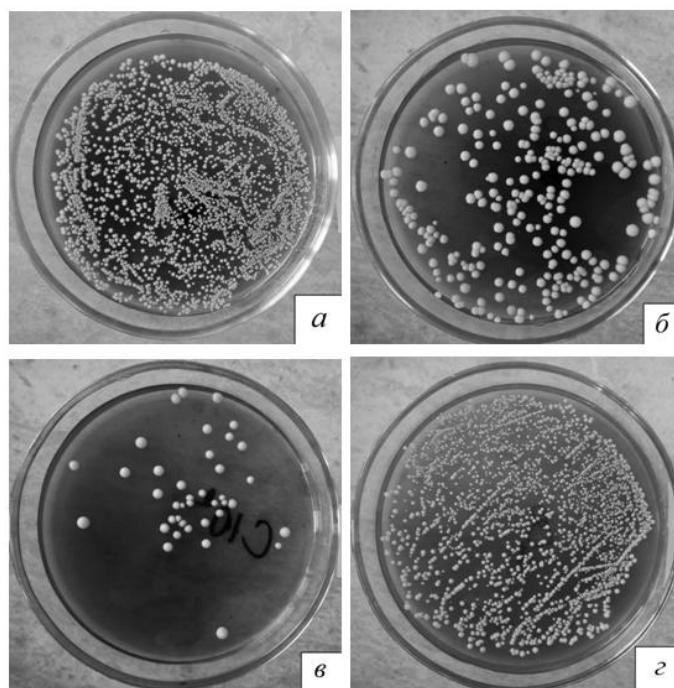


Рисунок 3.43 – Фотографии чашек Петри с дрожжами (*Saccharomyces cerevisiae*): *а* - высев исходной суспензии; *б* - высев суспензии после 10 циклов обработки барьерным разрядом; *в*- высев суспензии после 10 циклов обработки искровым разрядом; *г* - контроль в течение 10 циклов без разряда.

3.4.3 Инактивация вегетативных клеток сенной палочки *Bacillus subtilis* действием искрового и барьерного разряда

Интересные результаты были получены при обработке раствора, содержащего клетки спорообразующей бактерии *Bacillus subtilis*. Концентрация клеток в растворе составляла $1 \cdot 10^4$ КОЕ/мл.

Зависимость концентрации клеток бацилл в воде от числа циклов воздействия барьерного разряда описывается кривой 2 на рисунке 3.44. Отмечено незначительное снижение жизнеспособных клеток *B. subtilis*. За первые две цикловы воздействия концентрация уменьшилась в 3 раза, а десятикратная обработка инактивировала более 99% бактерий.

Искровой разряд оказался неэффективным в отношении грамположительных спорообразующих бактерий *Bacillus subtilis* (кривая 3,

рисунок 3.44). Подобный результат может быть связан со способностью образовывать этими микроорганизмами эндоспор устойчивых к физическим факторам воздействия.

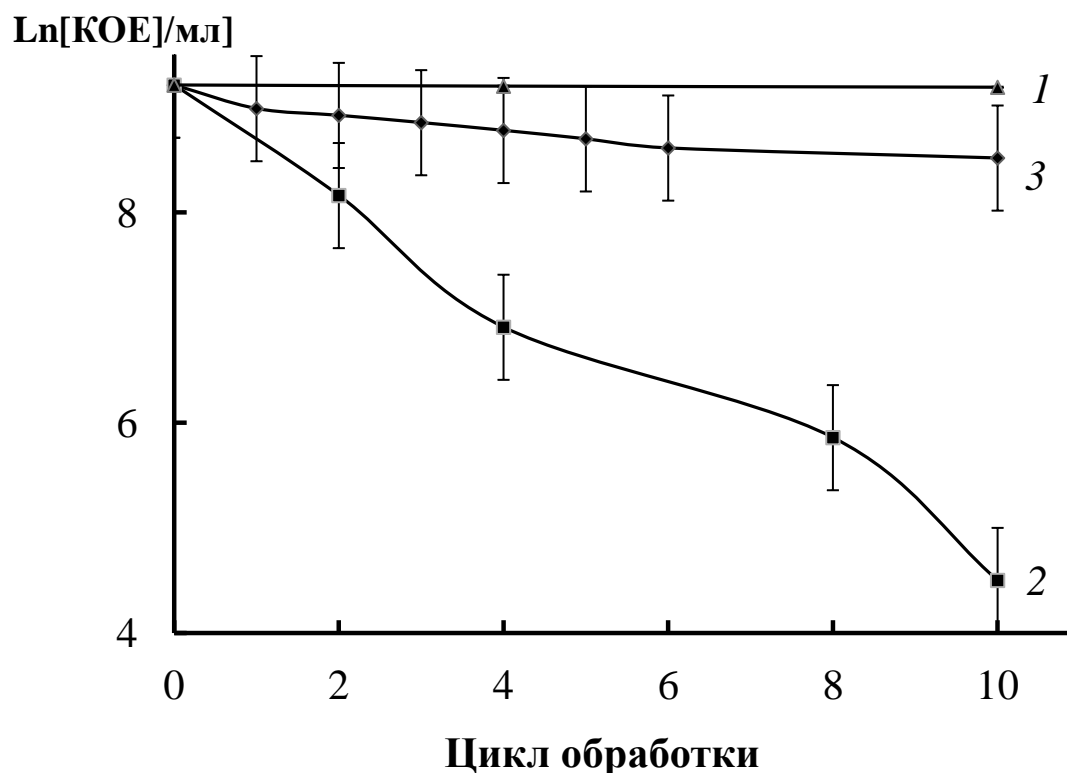


Рисунок 3.44 – Зависимость натурального логарифма концентрации сенной палочки (*Bacillus subtilis*) от цикла обработки (амплитуда 2,5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч): 1 – без электроразрядной обработки; 2 – барьерный разряд; 3 – искровой разряд.

На рисунке 3.45 представлены фотографии высевов суспензий *Bacillus subtilis* до электроразрядной обработки (а) после 10 циклов обработки барьерным (б) и искровым (в) разрядами, а так же контрольный высев суспензии после 10 циклов прогона через установку электроразрядной обработки в отсутствие электрического разряда (г).

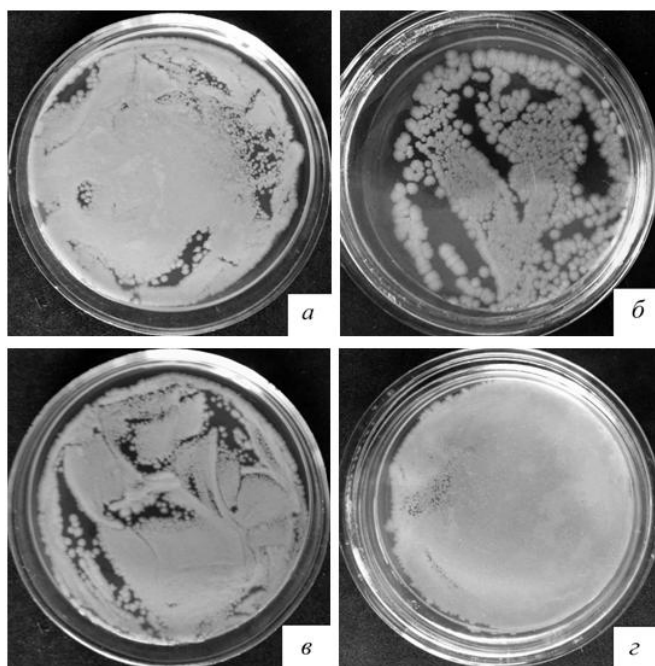


Рисунок 3.45 – Фотографии чашек Петри с клетками сенной палочки (*Bacillus subtilis*): а - высев исходной суспензии; б - высев суспензии после 10 циклов обработки барьерным разрядом; в - высев суспензии после 10 циклов обработки искровым разрядом; г - контроль в течение 10 циклов без разряда.

3.4.4 Инактивация клеток кишечной палочки *Escherichia coli* действием искрового и барьерного разряда

Было исследовано влияние барьерного и искрового разрядов на модельные водные растворы, содержащие клетки *E. coli* с концентрацией $7 \cdot 10^6$ КОЕ/мл.

На рисунке 3.46 приведены зависимости концентрации клеток *E. coli* от цикла обработки барьерным и искровым разрядами. Показано, что барьерный разряд при данных условиях проведения эксперимента оказался малоэффективен в отношении грамотрицательных бактерий. Высокий результат инактивации клеток *E. coli* был отмечен после воздействия искровым разрядом на раствор. После первых 2 циклов обработки продемонстрировано снижение концентрации бактерий более чем на 95% от исходной.

Обработка искровым разрядом позволила почти полностью инактивировать микроорганизмы, содержащиеся в воде.

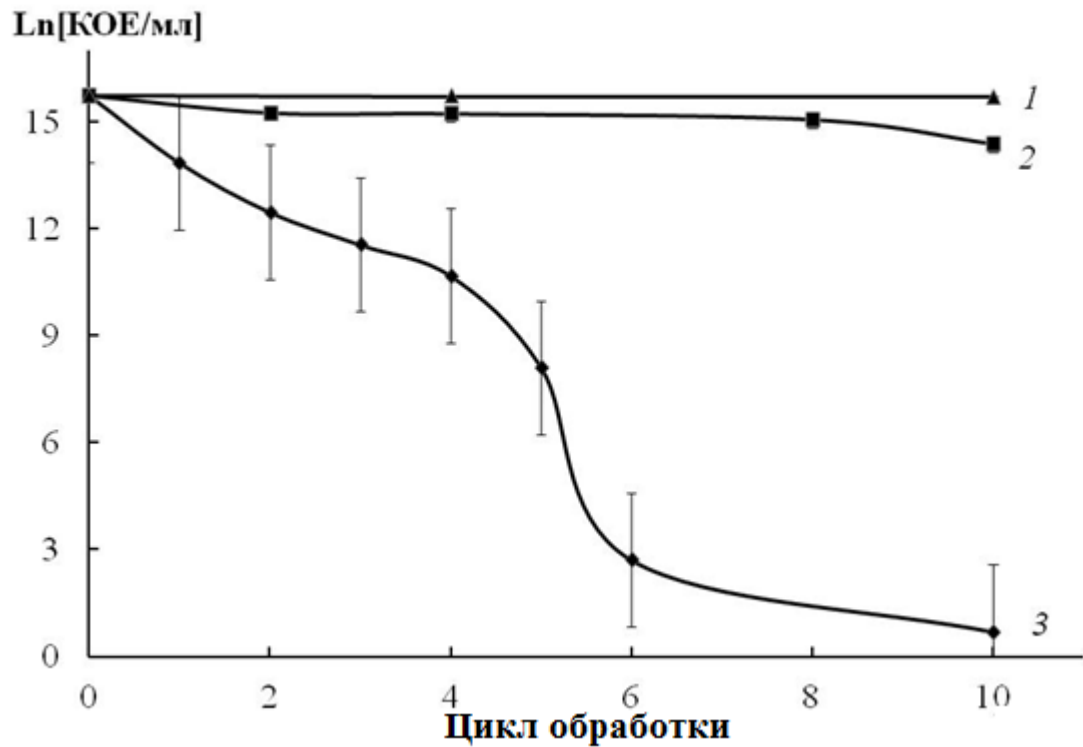


Рисунок 3.46 – Зависимость концентрации клеток кишечной палочки (*Escherichia coli*) от цикла обработки (амплитуда 2,5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м³/ч): 1 – без электроразрядной обработки; 2 – барьерный разряд; 3 – искровой разряд.

На рисунке 3.47 представлены фотографии высевов суспензий *Escherichia coli* до электроразрядной обработки (а) после 10 циклов обработки барьерным (б) и искровым (в) разрядами, а так же контрольный высеv суспензии после 10 циклов прогона через установку электроразрядной обработки в отсутствие электрического разряда (г).

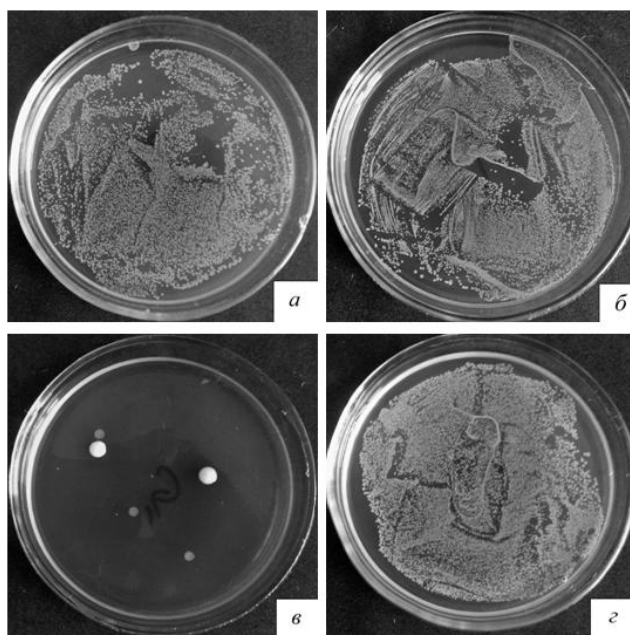


Рисунок 3.47 – Фотографии чашек Петри с клетками кишечной палочки (*Escherichia coli*): а - высев исходной суспензии; б - высев суспензии после 10 циклов обработки барьерным разрядом; в- высев суспензии после 10 циклов обработки искровым разрядом; г - контроль в течение 10 циклов без разряда.

Эксперимент показал эффективность метода искрового разряда для дезинфекции воды при экстремально высоких концентрациях штамма *E. coli*. Наблюдалось снижение концентрации микроорганизмов на 7 порядков за 10 циклов обработки. Необходимо отметить, что концентрация клеток *E. coli* в природных объектах (реки, озера) обычно не превышают $1 \cdot 10^3$ КОЕ/мл.

Можно предположить, что для инактивации микроорганизмов осуществляется за счет окислительной деструкции и нарушении целостности оболочек клеток под воздействием образующихся химически активных частиц-окислителей. Диффундирующие с поверхности раздела водовоздушной среды в обрабатываемый раствор окислители проникают внутрь клетки микроорганизма и вступают в реакцию с жизненно важными макромолекулами, участвующими в обменных процессах. Предполагается, что при этом в основном происходит

окисление аминокислот и белка, деполяризация нуклеиновых кислот, расщепление других биологически активных веществ [13-15].

Одной из причин гибели микроорганизмов под действием искрового и барьерного разрядов может быть повреждение клетки, ее структур вследствие термического или механического эффектов. Ударные волны, способны интенсифицировать химические процессы полимеризации, обрыва химических связей в клетке, тем самым, разрушая ее мембрану. Более того, имеет место разрыв самого тела бактерии [19-23].

Таким образом, очевидно, что низкотемпературная плазма открывает новые возможности в решении задач дезинфекции при водоочистке. Важной задачей является определение механизмов воздействия факторов низкотемпературной плазмы на бактерии.

Установлено, что холодная плазма является эффективным средством инактивации грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов, а также грибов. В условиях контакта между клетками и активными частицами плазмы в ходе обработки жидкости с клетками микроорганизмов можно добиться достаточно быстрой и полной инактивации. Для более детального изучения данного способа дезинфицирования воды необходимо проведение новых исследований с рядом патогенных и условно-патогенных микроорганизмов.

3.4.4.1 Математическое моделирование процесса инактивации клеток кишечной палочки *Escherichia coli* воздействием искрового разряда

В таблицах 3.12, 3.13 и 3.14 представлены массивы экспериментальных данных обработки и обеззараживания водных растворов, содержащих вегетативные клетки кишечной палочки.

На значение натурального логарифма концентрации вегетативных клеток *E. coli* оказывают влияние три фактора: продолжительность электроразрядной обработки водных растворов ($\tau = 1 - 10$ мин), скважность импульса искрового разряда ($s, 1 - 3$) и электропроводность модельного раствора ($\kappa, \text{мСм/см}$).

$$y(\text{Ln}[\text{КОЕ}]) = f(\tau; s; \alpha) = f(x_1, x_2, x_3) \quad (3.46)$$

Таблица 3.12 – Зависимость натурального логарифма концентрации вегетативных клеток *E coli* от цикла обработки при различных значениях скважности импульса искрового разряда при электропроводности модельного раствора $\alpha=0,5$ мСм/см.

Цикл обработки	Ln[КОЕ/мл]		
	S=1,2	Цикл обработки	S=1,2
0	15,8	0	15,8
2	15,5	2	15,5
4	15,1	4	15,1
6	14,9	6	14,9
8	14,6	8	14,6
10	14,3	10	14,3

Таблица 3.13 – Зависимость натурального логарифма концентрации вегетативных клеток *E. coli* от цикла обработки при различных значениях электропроводности модельных растворов при скважности импульса искрового разряда S=2,8.

Цикл обработки	Ln[КОЕ/мл]		
	$\alpha=0$	$\alpha=0,5$	$\alpha=2$
0	15,76142	15,8	15,76142
2	9,852194	12,5	15,68731
4	7,31322	10,7	15,59046
6	2,70805	2,7	15,42495
8	2,302585	2,3	15,2018
10	1,609438	1,1	15,06827

В таблицу 3.13 внесены полученные экспериментальные данные натурального логарифма концентрации вегетативных клеток *E. coli*.

Коэффициенты регрессии рассчитывается соответственно по (3.48) и (3.49):

$$b_0 = \frac{1}{8} \left((+1) \cdot (15,8 + 14,3 + 15,76 + 1,6 + 15,06 + 15,76 + 14,3 + 15,06) \right) = \quad (3.48)$$

$$\frac{107,69}{8} = 13,46;$$

$$b_1 = \frac{1}{8} \left((-1) \cdot 15,8 + (+1) \cdot 14,3 + (-1) \cdot 15,76 + (+1) \cdot 1,6 + (-1) \cdot 15,06 + (+1) \cdot 15,76 + (-1) \cdot 14,3 \right) \quad (3.49)$$

$$= \frac{-14,23}{8} = -1,78.$$

Аналогично вычисляются остальные коэффициенты регрессии:

$$b_2 = -1,77; b_3 = 1,59; b_1 b_2 = -1,59; b_1 b_3 = 2,14; b_2 b_3 = 1,4; b_1 b_2 b_3 = 1,6. \quad (3.50)$$

Значимость коэффициентов уравнения регрессии проверяется для каждого коэффициента в отдельности по критерию Стьюдента.

Экспериментально в центре плана было поставлено дополнительно три параллельных опыта и получены следующие значения y :

$$y_1^\circ = 14,8; y_2^\circ = 15,5; y_3^\circ = 15,9. \quad (3.51)$$

$$\bar{y}^\circ = \frac{\sum_{u=1}^3 y_u^\circ}{3} = 15,4; \quad (3.52)$$

$$s_{\text{очн}}^2 = \frac{\sum_{u=1}^3 (y_u^\circ - \bar{y}^\circ)^2}{2} = 0,31; s_{\text{очн}} = 0,556; \quad (3.53)$$

$$s_{bj} = \frac{s_{\text{очн}}}{\sqrt{N}} = \frac{0,556}{\sqrt{8}} = 0,197. \quad (3.54)$$

Оценка значимости коэффициентов проводилась по критерию Стьюдента:

$$t_0 = \frac{|b_0|}{s_{b_0}} = \frac{13,46}{0,197} = 68,38; \quad (3.55)$$

$$t_1 = \frac{|b_1|}{s_{b_1}} = \frac{1,77}{0,197} = 9,04; \quad (3.56)$$

$$t_2 = \frac{|b_2|}{s_{b_2}} = \frac{1,77}{0,197} = 8,96; \quad (3.57)$$

Таким образом, $t_3 = 8,06; t_1 t_2 = 8,02; t_1 t_3 = 10,9; t_2 t_3 = 7,14; t_1 t_2 t_3 = 8,11$.

Табличное значение критерия Стьюдента для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы, $f = 2, t_p(f) = 4,3$. Таким образом, все полученные коэффициенты значимы. Уравнение регрессии принимает вид:

$$y = 13,46 - 1,78x_1 - 1,77x_2 + 1,59x_3 - 1,58x_1x_2 + 2,14x_1x_3 + 1,41x_2x_3 + 1,6x_1x_2x_3 \quad (3.58)$$

Так как все коэффициенты значимые, данное уравнение полинома адекватно описывает эксперимент.

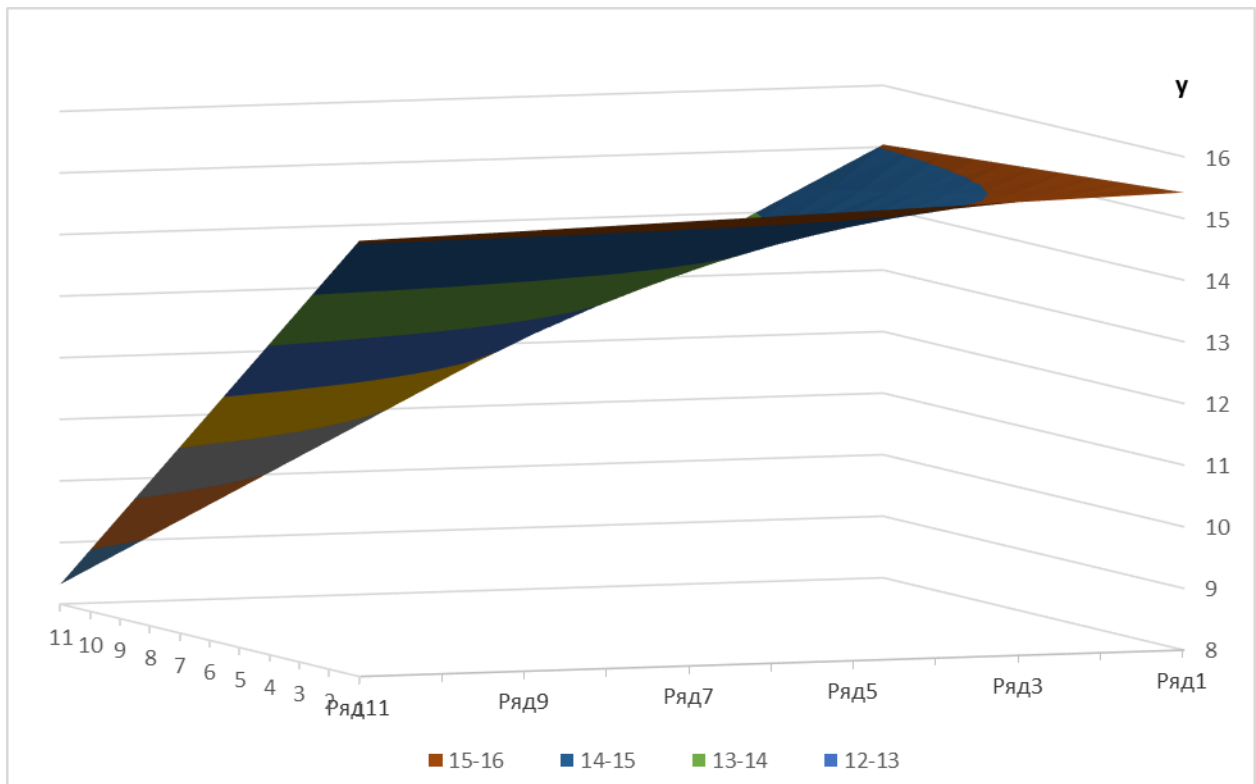


Рисунок 3.48 – График поверхности отклика.

При значениях факторов x_1 и x_2 равных +1 с учетом эффекта их парного взаимодействия x_1x_2 получили максимум в точке равный 15,42. Для нецентральной поверхности оптимум будет лежать на границе области определения факторов (рисунок 3.48).

Полученное значение натурального логарифма концентрации вегетативных клеток *E. coli* равное 15,42 при влиянии рассмотренных факторов x_1 , x_2 (время продолжительности обработки водных растворов искровым разрядом (τ); скважность импульса тока (s) соответственно) можно считать оптимальным значением [117, 118].

ГЛАВА 4

ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО СНИЖЕНИЮ ХПК СТОЧНЫХ ВОД И ОБРАБОТКИ ВОДЫ В ЦЕЛЯХ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ

4.1 Технические решения по обработке жидкости барьерным разрядом

На основании экспериментальных исследований предложена и запатентована конструкция устройства обработки жидкостей барьерным разрядом (рисунок 4.1).

Изобретение относится к способам электроразрядной обработки жидких сред и может быть использовано в процессах водоочистки и питьевого и технического водоснабжения, очистки сточных вод, обезжелезивания и обеззараживания воды.

Устройство обеспечивает создание барьерного электрического разряда на границе газовой фазы, вблизи поверхности пленочного потока, при этом центральный электрод, выполнен из стекла и заполнен электролитом циркулирующим по замкнутому контуру, охлаждающим корпус электрода.

Изобретение позволяет повысить эффективность обеззараживания воды от условно-патогенных микроорганизмов. Кроме того, данное техническое решение интенсифицирует окислительно-восстановительные процессы в обрабатываемой жидкости.

Разработанный реактор обработки жидкости барьерным разрядом, обеспечивает тангенциальную подачу среды через штуцер 6 и формирование в отсеке 5 и течение тонкого слоя жидкости 3 по внутренней стенке корпуса 1 (рисунок 4.1) [105]. Электроразряд возникает в межэлектродном пространстве между центральным электродом, выполненным из диэлектрического барьера 2 – кварцевой колбой, заполненной охлаждаемым электролитом, и пленкой жидкости 3, протекающей по поверхности корпуса реактора 1.

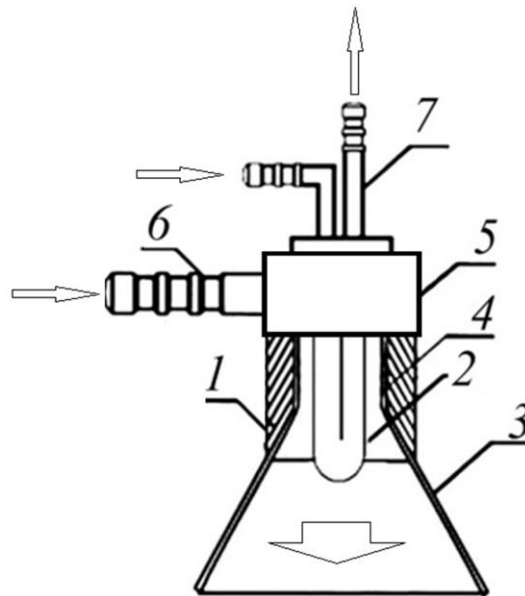


Рисунок 4.1 – Плазмохимический реактор барьерного разряда: 1 – электрод внешний; 2 – электрод внутренний стеклянный; 3 – пленка жидкости; 4 – газоразрядная камера; 5 – формирователь пленочного потока жидкости; 6 – штуцер ввода жидкости; 7 – штуцера ввода и вывода электролита.

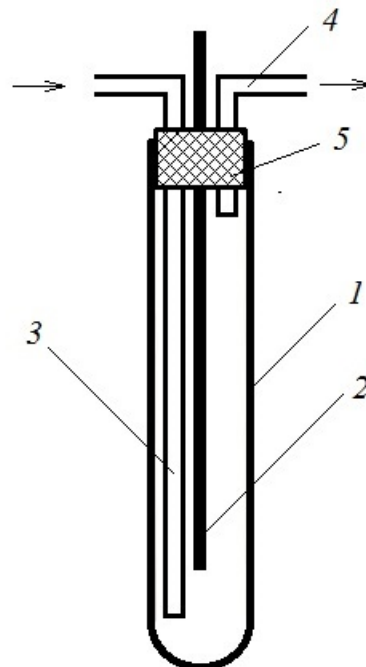


Рисунок 4.2. – Центральный электрод: 1 – стеклянная пробирка; 2 – погружаемый металлический стержень-электрод, 3 – канал ввода электролита; 4 – канал вывода электролита; 5 – герметизирующий изолятор.

4.2 Технические решения обезвреживания воды от нефтепродуктов и микроорганизмов

Разработанный модуль очистки воды от ионов металлов переменной валентности, органических веществ и условно-патогенных микроорганизмов предназначен для проведения первичной очистки от механических примесей, окисления и перевода в твердую фазу ионов тяжелых металлов, деструкции органических веществ, а также для обеззараживания воды методом электроразрядной плазмы. Производительность по очищенной воде данного модуля составляет может достигать 100 л/ч. Потребляемая мощность составляет до 2 кВт·ч.

Модуль включает два основных функциональных блока:

1. Модуль предварительной очистки от крупнодисперсной фазы загрязняющих веществ;
2. Устройство электроразрядной обработки воды, состоящее из плазмохимического реактора и высоковольтного источника тока;

Основные технические характеристики модуля грубой очистки воды представлены в таблице 4.1. При работе данного модуля следует соблюдать режимы, рекомендуемые в таблице 4.2.

Таблица 4.1 – Технические характеристики модуля грубой очистки воды.

Параметр	Значение
Производительность, л/ч	75-170
Селективность (частицы свыше 5 мк), %	99
Рабочее давление, атм.	<8
Габаритные размеры 1 фильтра (Дх Диаметр), мм	230мм x 73мм
Масса (1 шт), кг	3,5

Таблица 4.2 – Рекомендуемые эксплуатационные режимы модуля грубой очистки воды.

Параметр	Значение
Исходное давление, атм.	1,0-3,0
Исходная температура, °С	5-40
Исходное солесодержание, мг/л	50-5000
Исходная общая жесткость, мг-экв/л	0-3,42
Содержание хлора, мг/л	0-100
Содержание железа, мг/л	0-500
Содержание марганца, мг/л	0-100
Значение pH	4-10
Мутность	0-10

На рисунке 4.3 приведен чертеж и габаритные размеры фильтра грубой очистки.

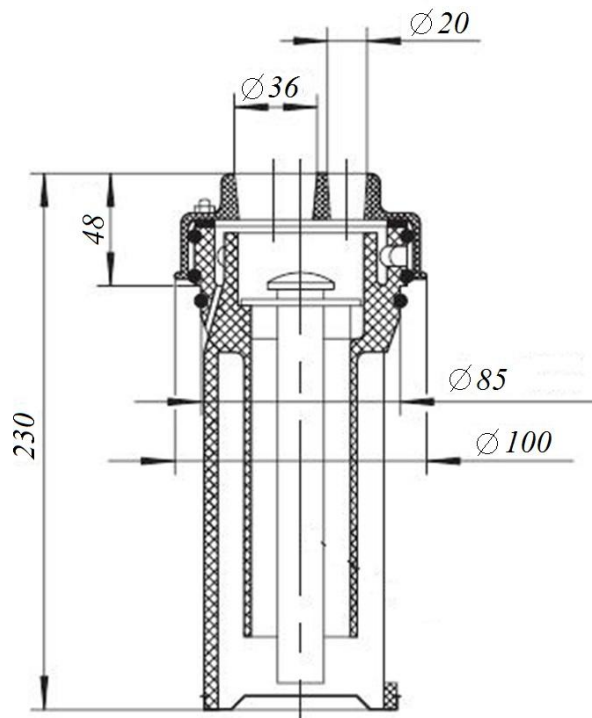


Рисунок 4.3 Фильтр грубой очистки.

В устройстве электроразрядной обработки воды применяются два типа плазмохимических реактора – реактор искрового разряда и/или реактор барьерного разряда.

Плазмохимический реактор представляет собой устройство обработки жидких сред электроразрядной плазмой, возникающей на границе газ-жидкость в межэлектродном пространстве с возможностью осуществления продува кислородом воздуха.

Габаритные размеры плазмохимического реактора искрового разряда представлены на рисунке 4.4.

В таблице 4.3. приведены технические характеристики устройства электроразрядной обработки, включающее в себя комплекс приборов.

Таблица 4.3 – Технические характеристики устройства электроразрядной обработки воды.

Параметр	Значение
Производительность, л/ч	75-170
Селективность окисления ионов металлов, %	40-99
Селективность деструкции органических веществ, %	45-93%
Селективность обеззараживания, %	99,9
Рабочее давление, атм.	1,0-2,5
Габаритные размеры реактора (ДхШхВ), мм	35x35x40
Масса плазмохимического реактора, кг	0,8
Амплитуда импульсного тока, кВ	6
Частота, кГц	45
Скважность импульса	3
Мощность, кВт	<2

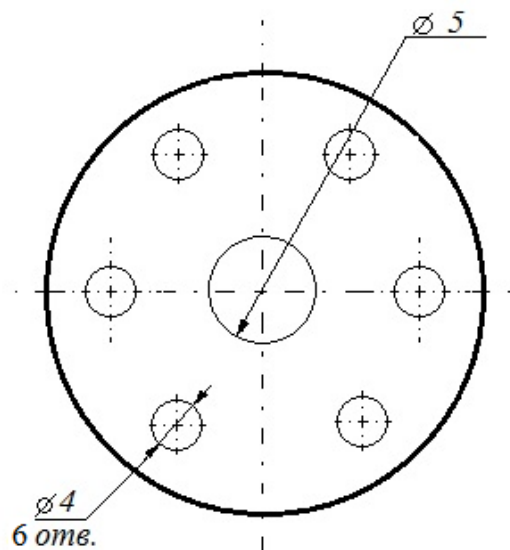
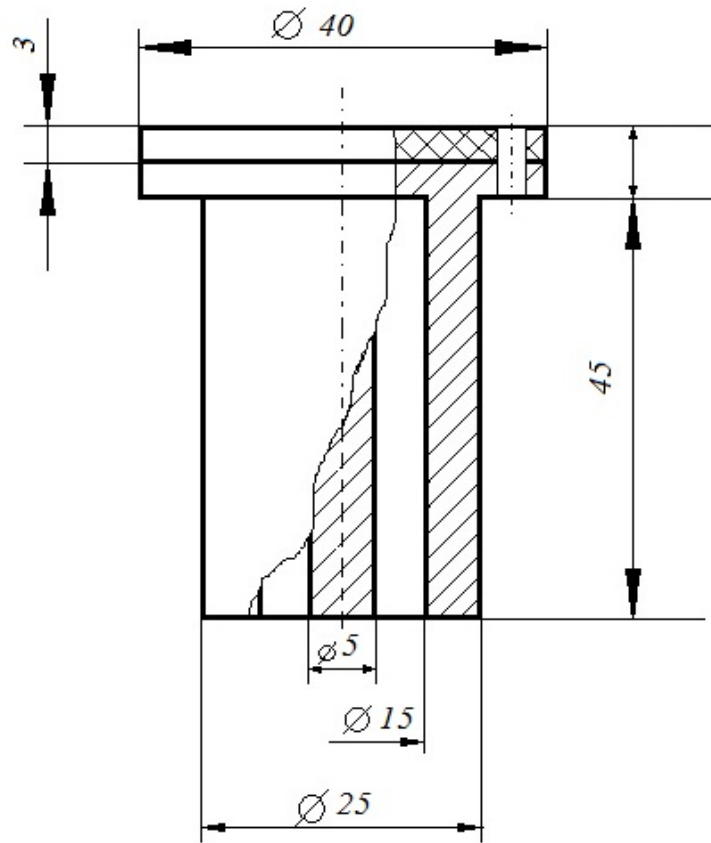


Рисунок 4.4 – Габаритные размеры плазмохимического реактора искрового разряда.

Важнейшим элементом устройства электроразрядной обработки является высоковольтный источник импульсного тока. Данный прибор представляет собой инверторный источник питания, в основе работы которого положен метод высокочастотного преобразования электрической энергии, разработанный на «Государственном рязанском приборном заводе». Функциональная схема высоковольтного источника тока представлена на рисунке 4.5.

Переменное напряжение сети электропитания подается на блок измерения и коммутации сетевого напряжения (БИК), в котором осуществляется его измерение. В случае соответствия линейного напряжения питающей сети допустимому диапазону, оно поступает на входной выпрямитель (В), где выпрямляется. В случае несоответствия напряжения питающей сети допустимому диапазону аппарат не включается. Далее напряжение питающей сети сглаживается входным фильтром (Ф). Постоянное напряжение с выхода фильтра поступает на транзисторный преобразователь (ТП), представляющий собой генератор с внешним возбуждением, где вновь происходит его трансформация в переменное импульсное напряжение. Также ТП обеспечивает формирование крутопадающей выходной вольтамперной характеристики. Импульсное напряжение выпрямляется выходным выпрямителем (ВВ) и поступает на выходные соединители аппарата. Управление работой ТП, защиту от перегрузок по току и регулирование тока осуществляет устройство управления (УУ). Бесконтактное возникновение разряда обеспечивает осциллятор (ОСЦ).

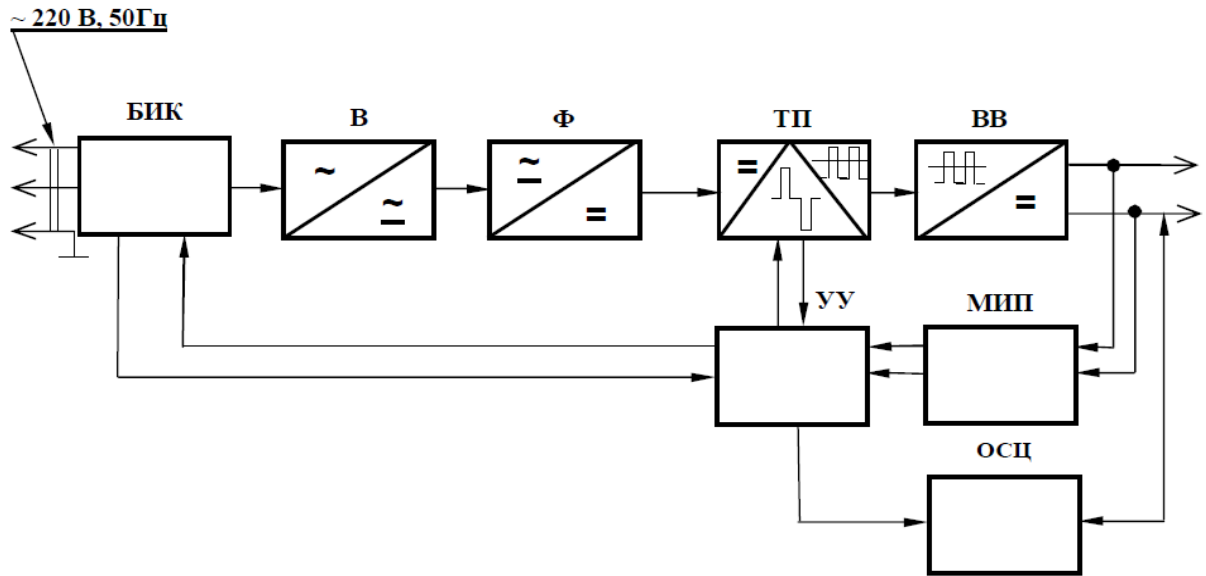


Рисунок 4.5 – Функциональная схема преобразователя электрического тока.

В таблице 4.4. приведена комплектность разработанной технологической схемы системы водоочистки и обработки осадка, где можно выделить:

- модуль предварительной очистки от крупнодисперсной фазы загрязняющих веществ (снижение мутности) за счет использования каскада насыпных фильтров;
- устройство очистки воды от органических загрязнителей и обеззараживания воды воздействием электроразрядной плазмы.

Схема и общий вид модуля приведены на рисунках 4.6 и 4.7.

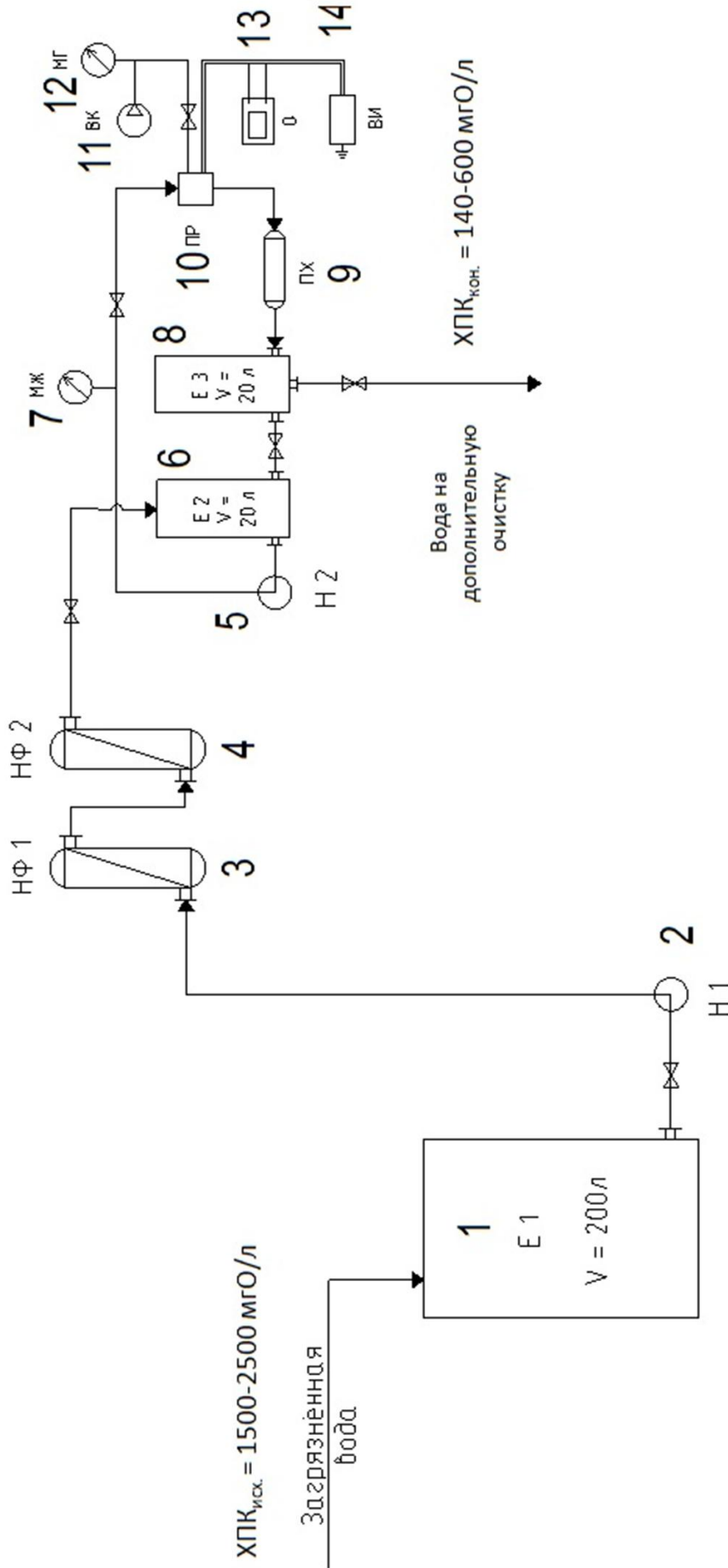


Рисунок 4.6 – Схема модуля очистки воды от ионов металлов переменной валентности, органических веществ и микроорганизмов: 1 – усреднитель; 2, 5 – насосы; 3, 4 – механические фильтры; 6, 8 – накопительные ёмкости, 7 – манометр жидкостной, 9 – прямой холодильник, 10 – плазмохимический реактор; 11 – воздушный компрессор; 12 – манометр газовый; 13 – осциллограф; 14 – высоковольтный источник.

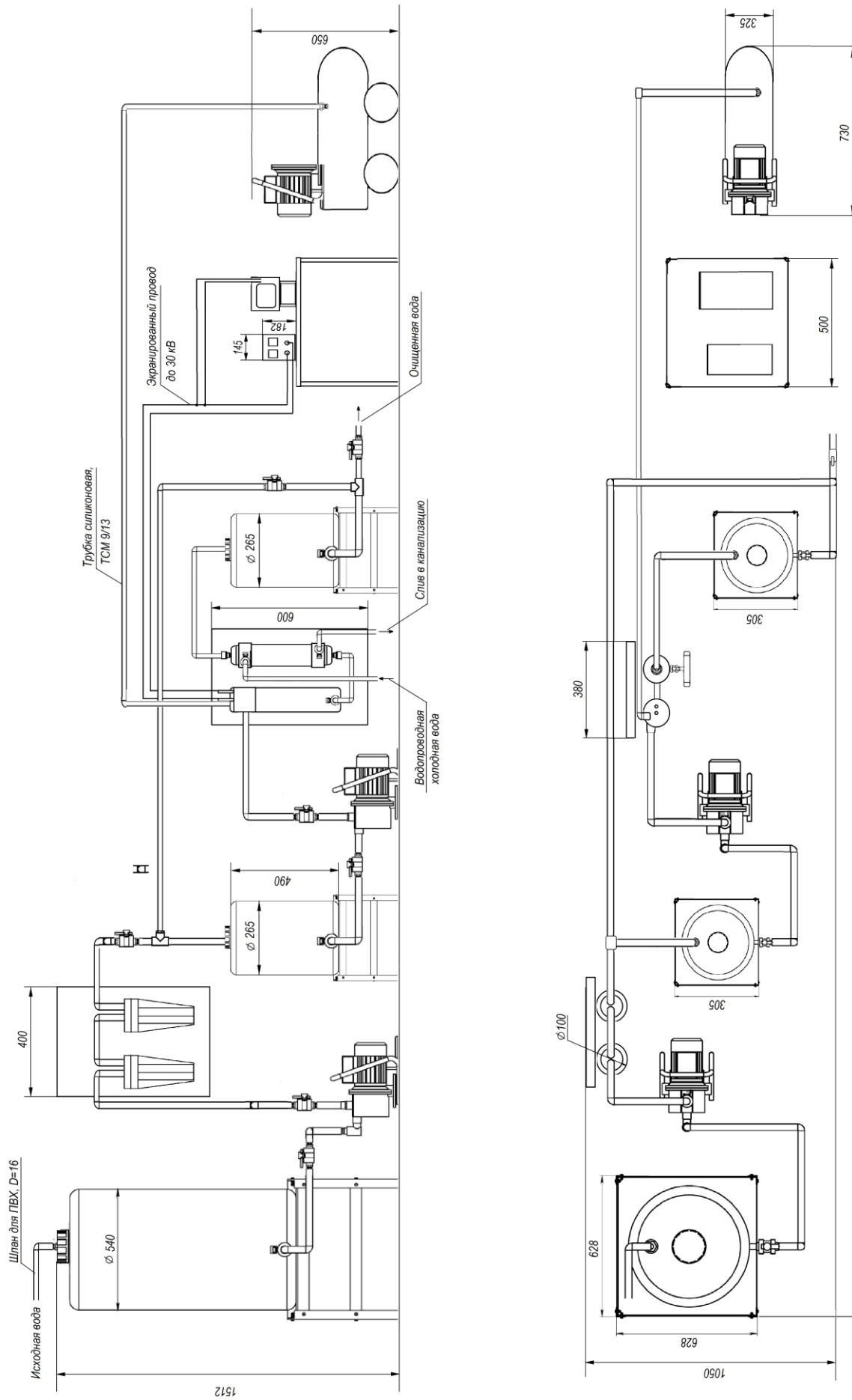


Рисунок 4.7 – Общий вид модуля очистки воды.

Таблица 4.4 –Комплектность модуля очистки воды.

Обозначение	Наименование	Количество, шт.
E1	Усреднитель Ecolos	1
H1, H2	Насосы Calpeda NGXM 4/A	2
НФ1, НФ2	Механические фильтры грубой очистки серии "Титан"	2
E1, E2	Накопительные емкости	2
МЖ	Манометр жидкостной GAV 790 1/4	1
ПХ	Прямой холодильник	1
ПР	Плазмохимический реактор	1
ВК	Воздушный компрессор "Кратон 350/40"	1
МГ	Манометр газовый (в комплекте с компрессором)	1
О	Осциллограф " Мегеон 15011"	1
ВИ	Высоковольтный источник "Форсаж 200"	1

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 потока 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

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. Якушин Р.В., Бродский В.А., Колесников В.А. Применение низкотемпературной плазмы в процессах удаления железа (II) из водных растворов при постоянном значении рН // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 7 (147). – С. 30-34.
3. Багров В.В., Графов Д.Ю., Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Кутербек К.А., Нурахметов Т.Н., Якушин Р.В. Экологически безопасный кавитационный способ генерации водорода в потоках воды с возникновением слабоионизированной плазмы // Безопасность в техносфере. – 2013. – Т. 2. – № 5 (44). – С. 21-24.
4. Багров В.В., Графов Д.Ю., Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Кутербек 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.
5. 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. 205-207.
6. 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.

7. Якушин Р.В., Бродский В.А., Колесников В.А., Бабусенко Е.С., Чистолинов 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.

8. 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.

9. Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А., Чистолинов 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.

10. Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А., Офицеров Е.Н., Чистолинов 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.

11. 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.

12. 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 Российского химического общества имени Д. И. Менделеева : тезисы докладов. – М. : РХО имени Д. И. Менделеева :РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2015. – С. 194-195.

13. 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.

14. Якушин Р.В., Бродский В.А., Колесников В.А., Бабусенко Е.С., Чистолинов 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.

15. Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А. Исследование деструкции фенола в водных растворах под действием искрового и барьерного высоковольтных разрядов // Сборник тезисов докладов: VIII Международный Водно-Химический Форум, 6-10 апреля, Москва. – 2015. – С.12-13.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Смирнов, Б. М. Введение в физику плазмы / Б. М. Смирнов.– 2-е изд. – М. : Наука, 1982. – 176 с.
2. Якубов, И. Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы / И. Т. Якубов, Л. М. Биберман, В. С. Воробьев. – М. : Наука, 1982. – 378 с.
3. Шуаибов, А. К. Характеристики тлеющего разряда в воздухе атмосферного давления над поверхностью воды / А. К. Шуаибов, М. П. Чучман, Л. В. Месарош // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – Вып. 6. – С. 60–64.
4. Ефремов, А. М. Вакуумно-плазменные процессы и технологии : учебное пособие / А. М. Ефремов, В. И. Светцов, В. В. Рыбкин. – Иваново: ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2006. – 260 с.
5. Ключарев, А. Н. Введение в физику низкотемпературной плазмы / А. Н. Ключарев, В. Г. Мишаков, Н. А. Тимофеев. – СПб. : Изд-во СПбГУ, 2008. – 213 с.
6. Арцимович, Л. А. Физика плазмы для физиков / Л. А. Арцимович, Р. З. Сагдеев. – М. : Атомиздат, 1979. – 320 с.
7. Райзер, Ю. П. Физика газового разряда / Ю. П. Райзер. – М. : Наука, 1992. – 536 с.
8. Гайсин, Ф. М. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Ф. М. Гайсин, Э. Е. Сон; под ред. В. Е. Фортова. – М. : Наука, – 2000. – Т. 2. – 531 с.
9. Князев, Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд: учебное пособие / Б. А. Князев. – Новосибирск : Новосиб. гос. ун-т, 2003. – 290 с.
10. Fauchais, P. Physics on plasma chemistry / P. Fauchais, J. Rakowitz // Journal de physique. – 1979. – № 7, – Т.40, – P. 289–312.
11. Chen, F. F. Lecture Notes on Principles of plasma processing / F. F. Chen, J. P. Chang. – Los Angeles : Plenum/Kluwer Publishers, University of California, 2002, – 249 p.

12. Климовский, И. И. СВЧ-генераторы плазмы: Физика, техника, применение / И. И. Климовский, Г. В. Лысое, В. Н. Троицкий, В. М. Батенин. – М. : Энергоатом издат, 1988. – 224 с.
13. Полак, Л. С. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Л. С. Полак, А. А. Овсянников, Д. И. Словецкий, Б. М. Вурзельф. – М. : Наука, 1975. – 304 с.
14. Велихов, Е. П. Физические явления в газоразрядной плазме : Учеб. руководство / Е. П. Велихов, А. С. Ковалев, А. Т. Рахимов. – М. : Наука, 1987. – 160 с.
15. Ефремов, А. М. Вакуумно-плазменные процессы и технологии : учебное пособие / А. М. Ефремов, В. И. Светцов, В. В. Рыбкин. – Иваново : ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2006. – 260 с.
16. Белошеев, В. П. Самоорганизация структуры лидерного разряда по поверхности воды // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – №. 7. – С. 109–114.
17. Полак, Л. С. Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы / Л. С. Полак. – М. : Наука, 1971. – 436 с.
18. Бутырина, Т. Е. Особенности электролиза воды в условиях неравновесной низкотемпературной плазмы / Т. Е. Бутырина, А. П. Тищенко, С. В. Трещук // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – №. 3. – С. 209–212.
19. Пивоваров, А. А. Влияние степени разбавления питьевой воды дистиллятом на рН плазмохимически обработанных водных растворов / А. А. Пивоваров, А. П. Тищенко, С. В. Трещук // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 2. – С. 156-158.
20. Рыбкин, В. В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов / В. В. Рыбкин // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – №. 3. – С. 58–63.

21. Максимов, А. И. Влияние тлеющего разряда на кислотность растворов электролитов / А. И. Максимов, А. В. Хлюстова, С. В. Трошенкова // Электронная обработка материалов. – 2004. – №. 6. – С. 31–35.
22. Кутепов, А. М. Плазменное модифицирование текстильных материалов : перспективы и проблемы / А. М. Кутепов, А. Г. Захаров, А. И. Максимов, В. А. Титов // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46. – №. 1. – С. 103–115.
23. Словецкий, Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме / Д. И. Словецкий. – М. : Наука, 1980. – 310 с.
24. Кузьмичева, Л. А. Влияние газофазных процессов, инициируемых тлеющим разрядом, на свойства растворов / Л. А. Кузьмичева, Ю. В. Титова, А. И. Максимов // Электронная обработка материалов. – 2006. – № 3. – С. 148–152.
25. Пивоваров, А. А. Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом : влияние силы тока на состав жидкой фазы / А. А. Пивоваров, Р. И. Захаров, Н. В. Николенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №. 3. – С. 174–178.
26. Самойлович, В. Г. Физическая химия барьерного разряда / В. Г. Самойлович, В. И. Гибалов, К. В. Козлов. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 176 с.
27. Силкин, Е. С. Синтез озона в электрических разрядах и повышение его эффективности / Е. С. Силкин // Компоненты и технологии. – 2013. – № 1. – С. 136–143.
28. Бойченко, А. П. Фотографические исследования структуры электронных лавин и стримеров барьерного разряда / А. П. Бойченко // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 9. – С. 432–436.
29. Lindon, M. A. CO₂ dissociation using the versatile atmospheric dielectric barrier discharge experiment (VADER) : дис. ... Ph.D. : 0759 Plasma physics / Lindon Michael Allen. – West Virginia, 2014. – 197 p.

30. Яворовский, Н. А. Импульсный барьерный разряд как метод обработки воды: активные частицы-окислители в водо-воздушном потоке / Н. А. Яворовский, Я. И. Корнев, С. В. Прейс, С. С. Пельцман, М. Б. Хаскельбер // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 809. – №. 2. – С. 108–113.
31. Бондаренко, П. Н. Исследование одиночного барьерного разряда в субмиллиметровых воздушных промежутках. Однородное поле / П. Н. Бондаренко, О. А. Емельянов, М. В. Шемет // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – № 6. – С. 51–59.
32. Иванова, И. П. Влияние плазмы искрового разряда на уровень окислителей и восстановителей в модельных растворах / И. П. Иванова, С. В. Трофимова // Международный журнал экспериментального образования. – 2012. – Т. 56. – №. 6. – С. 12–13.
33. Grabowski, L. R. Pulsed corona in air for water treatment : дис. ... Ph.D. / Lukasz Radoslaw Grabowski. – Eindhoven, 2006 . –126 p.
34. Пивоваров, А. А. Получение окислителей способом плазменной обработки водных растворов хлорида натрия / А. А. Пивоваров, Р. И. Захаров, А. Н. Калашникова, Н. В. Николенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – №. 3. – С. 88–94.
35. Lukes, P. Water treatment by pulsed streamer corona discharge : дис. ... Ph.D. : / Petr Lukeš. – Prague, 2001. – 117 p.
36. Sunka, P. Generation of chemically active species by electrical discharges in water / P. Sunka, V. Babicky, M. Clupek, P. Lukes, M. Simek, J. Schmidt, M. Cernak // Plasma Sources Science and Technology. – 1999. – Т. 8. – №. 2. – P. 258.
37. Алексеев, Б.В. Процессы переноса в реагирующих газах и плазме / Б. В. Алексеев, И. Т. Грушин. – М. : Энергоатомиздат, 1994. – 432 с.
38. Иванова, И. П. Влияние плазмы искрового разряда на уровень окислителей и восстановителей в модельных растворах / И. П. Иванова,

- С. В. Трофимова // Международный журнал экспериментального образования. – 2012. – № 6. – С. 12–13.
39. Оно, R. Measurement of hydroxyl radicals in pulsed corona discharge / R. Оно, Т. Ода // Journal of electrostatics. – 2002. – Т. 55. – №. 3. – С. 333–342.
40. Никифоров, А. Ю. Кинетические особенности генерации перекиси водорода в капиллярном подводном разряде переменного тока / А. Ю. Никифоров // Электронная обработка материалов. – 2006. – № 4. – С. 65–72.
41. Sekine, Y. Effective utilization of electrical discharges for hydrogen production / Y. Sekine, M. Matsukata, E. Kikuchi // International Journal of Plasma Environmental Science and Technology. – 2008. – Т. 2. – P. 72–75.
42. Grymonpre, D. R. The role of Fenton's reaction in aqueous phase pulsed streamer corona reactors / D. R. Grymonpre, A. K. Sharma, W. C. Finney, B. R. Locke // Chemical Engineering Journal. – 2001. – V. 82. – P. 189–207.
43. Иванников, А. А. Воздействие тлеющего разряда атмосферного давления на воду / А. А. Иванников, В. М. Лелевкин, А. В. Токарев, В. А. Юданов // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37. – № 2. – С. 148–151.
44. Burlica, R Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water / R. Burlica, M. J. Kirkpatrick, B. R. // Locke Journal of electrostatics. – 2006. – V. 64. – P.35–43.
45. Joshi, A. A. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution / A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, W. C. Finney // Journal of Hazardous Materials. – 1995. – V. 41. – P. 3–30.
46. Hickling, A. Glow discharge electrolysis (review) / A. Hickling, M. D. Ingram // Journal Electroanalytical Chemistry. – 1964. – V.8. – P.65–81.
47. Sengupta, S.K. Contact glow discharge electrolysis: a study of its chemical yields in aqueous inert-type electrolytes. Summary / S. K. Sengupta, O. P.

- Singh // Journal of electroanalytical chemistry. – 1994. – V. 369. – N 1/2. – P.113–120.
48. Stara, Z. The study of H₂O₂ generation by DC diaphragm discharge in liquids / Z. Stara, F. Krcma // Czechoslovak Journal of Physics. – 2004. – V.54. – P. 1–6.
49. Titova, U. V. Hydrogen peroxide synthesis in a electrolyte solution under action of discharges of atmospheric pressure / U. V. Titova, I. N. Sergeeva, L. A. Kusmicheva, A. I. Maxsimov // Materials of III International symposium on theoretical and applied plasma chemistry. Ivanovo. Russia. – 2002. – V. 1. – P.103–105.
50. Sharma, A. K. A preliminary study of pulsed streamer corona discharge for degradation of phenol in aqueous solutions / A. K. Sharma, B. R. Locke, P. Arge, W.C. Finney // Hazardous waste and hazardous materials. – 1993. – V. 10. – N. 2. – P. 209–219.
51. Дурибе, В. Ч. Удаление ионов железа из водных растворов окислительным методом / В. Ч. Дурибе, А. С. Крыжановский, Т. В. Бухаркина, В. В. Скудин // Успехи химии и химической технологии. – 2011. – №5 (121). – С.58–63.
52. Кульский, Л. А. Химия воды : Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод / Л. А. Кульский, В. Ф. Накорчевекая. – Киев : Вища школа. Головное изд-во, 1983. – 240 с.
53. Хенце, М. Очистка сточных вод : пер. с англ/ М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван. – Москва : Мир, 2006. – 480 с.
54. Якушин, Р. В. Применение низкотемпературной плазмы в процессах удаления железа (II) из водных растворов при постоянном значении рН / Р. В. Якушин, В. А. Бродский, В. А. Колесников // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 7 (147).– С. 33–34.
55. Базелян, Э.М. Искровой Разряд / Э. М. Базелян, Ю. П. Райзер. – М. : МФТИ, 1997. – 317 с.

56. Гасанов, М.А. Адсорбционная очистка подземных вод от железа и марганца с использованием воздействий электрических разрядов / М. А. Гасанов, А. М. Гашимов, В. А. Алиев, К. Б. Гурбанов // Электронная обработка материалов. – 2005. – №3. – С.73–76.
57. Осокин, Г. Е. Окисление железа в сернокислых растворах импульсными электрическими разрядами / Г. Е. Осокин, Я. И Корнев // Сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». Томск; Изд-во Томского политехнического университета. –2011. – Т. 2. – С. 102–104.
58. Аристова, Н. А. Обезжелезивание шахтных вод генератором холодной плазмы / Н. А. Аристова, Н. А. Беркутов, И. М. Пискарев // Современные проблемы науки и образования. Пенза: Издательский Дом "Академия Естествознания". – 2011. – № 5. – С. 50–57.
59. Пискарев, И. М. Безэлектродные электрохимические реакции как способ очистки воды от загрязнений / И. М. Пискарев // Теоретические основы химической технологии. – 2000. – Т. 34. – №3. – С. 333–336.
60. Сериков, Л. В. Деструкция органических веществ в растворах под действием импульсных электрических разрядов / Л. В.Сериков, Л. Н. Шиян. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 59 с.
61. Sun, B. Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution / B. Sun, M. Sato, J. S. Clements // Journal Phys. D: Appl. Phys. – 1999. – V. 32.– P. 354–357.
62. Zhu, L. Removal of phenol by activated alumina bed in pulsed high-voltage electric field / L. Zhu, J. MA, S. Yang // Journal of Environmental Sciences. – 2007. – V. 19. – P. 409–415.
63. Cheng, H. Non-thermal plasma technology for degradation of organic compounds in wastewater control a critical review / H. Cheng, S. Chen, Y.

- Wu, D. Ho // *Journal Environ. Eng. Manage.* – 2007. – V. 17. – N 6. – P. 427–433.
64. Wang, H. Kinetic analysis and energy efficiency of phenol degradation in a plasma-photocatalysis system / H. Wang, X. Chen // *Journal of hazardous materials.* – 2011. – T. 186. – №. 2. – C. 1888–1892.
65. Sato, M. Decomposition of phenol in water using water surface plasma in wetted-wall reactor / M. Sato, S. H. Jayaram, M. W. Griffiths // *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology.* – 2007. – T. 1. – C. 71–75.
66. Kunitomo, S. Removal of phenol in water by pulsed high voltage discharge / S. Kunitomo, B. Sun // *Pulsed Power Plasma Science, IEEE.* – 2001. – 6(2). – P.1138–1141.
67. Oda, T. Trichloroethylene decomposition by the nonthermal plasma Combined with manganese-dioxide supported alumina / T. Oda, H. Kuramochi, R. Ono // *Int. Journal Plasma Environ. Sci. Technol.* – 2008. – T. 2. – P. 50–55.
68. Sun, B. Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharges degrade phenol in aqueous solution / B. Sun, M. Sato, J. S. // *Clements Environ. Sci. Technol.* – 2000. – 34(3). – P. 509–513.
69. Vasenkov, A. V. Properties of c-C₄F₈ inductively coupled plasmas. II. Plasma chemistry and reaction mechanism for modeling of Ar/c-C₄F₈/O₂ discharges / A. V. Vasenkov, X. Li, S. O. Gottlieb // *Journal of Vacuum Science Technology.* – 2004. – T. 22. – № 3. – C. 511–530.
70. Lukes, P. Degradation of substituted phenols in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor / P. Lukes, B. R. Locke // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 2005. – № 44. – C. 2921–2930.
71. Smulders, E. H. W. M. Pulsed power corona discharges for air pollution control / E. H. W. M. Smulders, B. E. J. M. Van Heesch, S. S. V. B. Van Paasen // *Plasma Science, IEEE Transactions on.* – 1998. – T. 26. – №. 5. – P. 1476–1484.

72. Sugiarto, A. T. Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution / A. T. Sugiarto, M. Sato // *Thin solid films*. – 2001. – Т. 386. – №. 2. – P. 295–299.
73. Пат. 5412246 (США) Low temperature plasma oxidation process (David M. Dobuzinsky, David L. Harmon, Srinandan R. Kasi, Donald M. Kenney, Son V. Nguyen, Tue Nguyen, Pai-Hung Pan. 02.05.2995).
74. Пат. 20090286364 (США) Methods of low temperature oxidation (Shih-Ping Hong, Han-Hui Hsu. 19.11.2009).
75. Яворовский, Н. А. Очистка воды с применением электроразрядной обработки / Н. А. Яворовский, В. Д. Соколов, Ю. Л. Сколубович, И. С. Ли // *Водоснабжение и санитарная техника*. – 2000. – №. 1. – С. 12–14.
76. Weisel, G. J. Properties and phenomena: basic plasma physics and fusion research in postwar America / G. J. Weisel // *Physics in Perspective*. – 2008. – Т. 10. – №. 4. – P. 396–437.
77. Sires, I. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review / I. Sires, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, M. Panizza // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2014. – Т. 21. – №. 14. – P. 8336–8367.
78. Гасанов, М. А. Третичная очистка сточных вод при воздействии электрическим разрядом / М. А. Гасанов // *Проблемы энергетики*. – 2004. – №. 3. – С. 58–61.
79. Кисленко, В.Н. Кинетика и механизм окисления органических веществ пероксидом водорода / В. Н. Кисленко, А. А. Берлин // *Успехи химии*. – 1991. – Т. 60. – №. 5. – С. 949–981.
80. Пат. РФ № 213660044 Реактор и способ очистки воды (Боев С.Г., Муратов В.М., Поляков П.Н., Яворовский Н.А. 10.09.1999).
81. Белинский, В. В. Импульсный коронный разряд на поверхности электропроводящей жидкости и его использование для обработки воды / В. В. Белинский, И. В. Божко, Д. В. Чарный // *Техническая электродинамика*. – 2010. – №3. – С. 21–27.

82. Дашинамжилова, Э. Ц. Токсичность фенольных растворов после обработки пероксидом водорода в присутствии Fe-монтмориллонита / Э. Ц. Дашинамжилова // Вестник БГУ. – 2012. – № 3. – С.58–60.
83. Волгина, Т. Н. Исследование деструкции фенола окислительным способом / Т. Н. Волгина, О. С. Кукурина, В. Т. Новиков // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 41–44.
84. Рахманин, Ю. А. Состояние и тенденции развития технологий обеззараживания воды для питьевых целей / Ю. А. Рахманин, Р. И. Михайлова // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2009. – № 1 (15). – С. 86–88.
85. Dors, M. Pulsed corona discharge in water for coli bacteria inactivation / M. Dors, E. Metel, J. Mizeraczyk, E. Marotta // Dielectric Liquids. IEEE International Conference on. – 2008. – P. 1–3.
86. Anpilov, A. M. Pulsed high voltage electric discharge disinfection of microbially contaminated liquids / A. M. Anpilov, E. M. Barkhudarov, N. Christofi // Letters in applied microbiology. – 2002. – Т. 35. – №. 1. – С. 90–94.
87. Lukes, P. Bacterial inactivation by pulsed corona discharge in water / P. Lukes // Pulsed Power Conference. 16th IEEE International. – 2007. – Т. 1. – С. 320–323.
88. Вилков, К. В. Обеззараживание воды импульсными электрическими разрядами / К. В. Вилков, А. Л. Григорьев, Ю. А. Нагель, И. В. Уварова // Водоснабжение и канализация. – 2008. – С. 7–12.
89. Иванова, И. П. Влияние активных форм кислорода низкотемпературной газоразрядной плазмы на резистентность мембран клеток / И. П. Иванова, С. В. Трофимова, И. М. Пискарев, Д. И. Князев, А. В. Тимуш, О. Е. Бурхина, Л. Г. Литвинова // Физико-химическая биология. Вестник Нижегородского университета им. Ни.И. Лобачевского. – 2011. – №2(2). – С.190–195.

90. Богма, М. В. Влияние обработки низкотемпературной плазмой на химический состав и микробиологические показатели лекарственного растительного сырья / М. В. Богма, Н. А. Османова, А. А. Ерузин, Т. С. Потехина, Л. М. Манойлова // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 137–140.
91. Dors, M. Coli bacteria inactivation by pulsed corona discharge in water / M. Dors, E. Metel, J. Mizeraczyk, E. Marotta // Int. Journal Plasma Environ. Sci. Technol. – 2008. – Т. 2. – № 1. – С. 34–37.
92. Пат. № 4207286 (США) Seeded gas plasma sterilization method (Raymond M. Gut Boucher. 10.06.1980).
93. Пат. № 4643876 (США) Hydrogen peroxide sterilization system: patent US, (Paul T. Jacobs, Szu-Min Lin .17.02.1987).
94. Пат. № 6707254 (США) Low temperature plasma sterilizing system and method (Michel Moisan, Stéphane Moreau, Maryam Tabrizian, Jacques Pelletier, Jean Barbeau, L'Hocine Yahia.16.03.2004).
95. Пат. № 8747763 (США) Plasma sterilization apparatus (Tandou, Takumi Negishi, Nobuyuki Kobayashi, Hiroyuki Suzuki, Keizo. 10.06.2014).
96. Пат. № 20140037495 (США) Multi mode low temperature plasma sterilizer (Fatih Ahiska, Yavuz Ahiska, Tolga Ahiska. 06.02.2014).
97. Klampfl, T. G. Cold atmospheric air plasma sterilization against spores and other microorganisms of clinical interest / T. G. Klampfl, G. Isbary, T. Shimizu, Y. F. Li, J. L. Zimmermann, W. Stolz, J. Schlegel, G. E. Morfill, H. U. Schmidtd // Applied and environmental microbiology. – 2012. – Т. 78. – №. 15. – P. 5077–5082.
98. El-Hag, A. H. Inactivation of Naturally Grown Microorganisms in Orange Juice Using Pulsed / A. H. El-Hag // Electric Fields. IEEE Trans. Plasma Sci. – 2006.– V. 34.– N 4.– P. 1412–1415.
99. Jeyamkondan, S. Pulsed electric field processing of foods: a review / S. Jeyamkondan, D. S. Jayas, R. A. Holley // Journal of Food Protection. – 1999. – Т. 62. – №. 9. – С. 1088–1096.

100. Aguilar-Rosas, S. F. Thermal and pulsed electric fields pasteurization of apple juice: effects on physicochemical properties and flavour compounds / S. F. Aguilar-Rosas, M. L. Ballinas-Casarrubias, G. V. Nevarez Moorillon, O. Martin-Belloso, E. Ortega-Rivas // *Journal of Food Engineering*. – 2007. – Т. 83. – №. 1. – P. 41–46.
101. Evrendilek, G. A. Effects of pulse polarity and pulse delaying time on pulsed electric fields-induced pasteurization of *E. coli* O157:H7 / G. A. Evrendilek, Q. H. Zhang // *Journal of Food Engineering*. – 2005. – Т. 68. – №. 2. – P. 271–276.
102. Putri, R. I. Design of High Voltage pulse generator for pasteurization by pulse electric field / R. I. Putri, I. N. Syamsiana, L. C. Hawa // *International Journal of Computer and Electrical Engineering*. – 2010. – Т. 2. – № 5. – P. 916.
103. Jeyamkondan, S. Pasteurization of foods by pulsed electric fields at high voltages / S. Jeyamkondan, D. S. Jayas, R. A. Holley // *North Central ASAE Meeting*. Brookings. South Dakota, USA. – 1998. – P. 24–26.
104. Корнев, Я. И. Использование эмиссионных спектров для исследования барьерного разряда в водовоздушной среде / Я. И. Корнев, Н. А. Яворовский, Г. Ф. Иванов, Г. Г. Савельев, Т. В. Шаманская // *Известия Томского политехнического университета*. – 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 78–82.
105. Пат. № 2448768 (РФ) Способ плазмохимической переработки сырья органического или растительного происхождения и устройство для плазмохимической переработки сырья органического или растительного происхождения (Певгов Вячеслав Геннадьевич. 27.04.2012).
106. Никольский, Б. П. Справочник химика / Б. П. Никольский. – 2-е издание переработанное и дополненное. Том III. Химическое равновесие кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. – М. : Изд-во Химия, 1965. – 1008 с.
107. Семенов, Н. Н. Цепные реакции / Н. Н. Семенов. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Наука, 1986. – 535 с.

108. Семенов, Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции) / Н. Н. Семенов. – 2-е перераб. и доп. издание. – М. : Академия Наук СССР, 1958. – 686 с.
109. Пат. № 2127326 (РФ) Способ извлечения кобальта из кобальтсодержащего материала (Семенов А.Н.; Кириллова Е.А.; Михайлова Л.А. 10.03.1999).
110. Прокопенко, С. Л. Фотокаталитическая деструкция формальдегида в водном растворе / С. Л. Прокопенко, В. В. Осипов, В. Н. Мищенко // Поверхность. – 2010. – Вып. 2(17). – С. 172–177.
111. Grosjean, D. Atmospheric chemistry of unsaturated alcohols / D. Grosjean, E. Grosjean, E. L. Williams // Environmental sci end technol. – 1993. – V. 27. – N. 12. – P. 2478–2485.
112. Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. – М. : Наука, 1974. – 322 с.
113. Прокопенко, С. Л. Фотокаталитическая деструкция формальдегида в водном растворе / С. Л. Прокопенко, В. В. Осипов, В. Н. Мищенко // Поверхность. – 2010. – Вып. 2(17). – С. 172–177.
114. Ржечицкая, Л. Э. Проблемы микробиологической безопасности молочного сырья. Роль первичной обработки / Л. Э. Ржечицкая // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №. 1.– С. 152–156.
115. ГОСТ Р 13264–2001 Молоко коровье. Требования при закупках. – М. : Изд-во стандартов, 2011. – 12 с.
116. Технология производства молочных продуктов: Справочник, Тетра Пак АО. – Москва. – 2001. – 400 с.
117. Ахназарова, С. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высшая школа, 1985. – 327 с.

118. Семенов, С. А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Учебно-методическое пособие / С. А. Семенов. – М. : ИПЦ МИТХТ, 2001. – 93 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ



Общество с ограниченной ответственностью «Да!Вода!»
129164, г. Москва, Проспект Мира, д. 118, пом1, комн. 1
Р/с 4070281083800016700, К/с 30101810400000000225, БИК 044525225
ОАО «Сбербанк России», г. Москва
ИНН 7717800902, КПП 771701001, ОГРН 5147746382471
egl@davoda.ru

В диссертационный совет Д 212.204.05

125047 Москва, Миусская пл., д. 9

СПРАВКА

о проведении опытно-промышленных испытаний экспериментального устройства
и технологии обеззараживания воды

Настоящим подтверждаем, что разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева Якушиным Р.В. технология обеззараживания воды с использованием метода электроразрядной плазмы и экспериментальное устройство для генерации плазмы (заявка на патент РФ № 2015140261 от 22.09.2015) прошли успешную апробацию на участке предварительной обработки и обеззараживания артезианской воды линии по производству питьевой бутилированной воды первой категории "Да!Вода".

В ходе испытаний установлено, что разработанная технология и экспериментальный образец устройства позволяют проводить эффективное обеззараживание воды (СанПиН 2.1.4.1116-02) без введения в воду реагентов, что выгодно отличает технологию от применяемых аналогов.

Генеральный директор



Лунтовская Е.Г.



ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «НК «РОСНЕФТЬ»-МЗ «НЕФТЕПРОДУКТ»
(ПАО «НК «Роснефть»-МЗ «Нефтепродукт»)

Почтовый / юридический адрес: шоссе Энтузиастов, д. 40, Москва, 105118
Телефон: (495) 673 27 05, 673 25 81, факс: (495) 796 97 56, e-mail: nefteprodukt@rosneft.ru
www.mz-nefteproduct.ru, www.mz-nefteproduct.com
ОКПО 00148613, ОГРН 1027700067669, ИНН/КПП 7720065580/772001001

от _____ № *03-1358/9*

на № _____ от _____

В диссертационный совет Д 212.204.05

125047 Москва, Миусская пл., д. 9

Справка о внедрении

Настоящим подтверждаем, что разработанные по результатам диссертационного исследования аспиранта ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Якушина Р.В. устройство плазмохимического окисления барьерным разрядом (45 кГц, 6 кВ) и технологический процесс обезвреживания сточных вод (0,6-2 м³/ч,) содержащих органические вещества были и успешно апробированы в ПАО «НК «Роснефть»-МЗ «Нефтепродукт».

Главный технолог



Я.В. Порфирьев

**Общество с ограниченной ответственностью
“Энергоэкотех”**

127 422, г. Москва, ул. Тимирязевская д.1, стр.2,
телефон +7-495-784-09-20 , energoekoteh@yandex.ru
ИНН 7713708247, КПП 771301001, ОГРН 1107746443452

В диссертационный совет Д 212.204.05

125047 Москва, Миусская пл., д. 9

Справка о внедрении

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационного исследования аспиранта кафедры инновационных материалов и технологий защиты от коррозии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Якушина Р.В. на тему: «Интенсификация окислительно-восстановительных процессов в водных растворах с использованием метода электроразрядной плазмы» представляют практический интерес для внедрения и использования в разрабатываемых системах доочистки воды.

Генеральный директор



Д.Ю. Графов