

УДК 537.52:661.7

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИМПУЛЬСНЫМИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫМИ РАЗРЯДАМИ*

© 2015 г. Р.В. Якушин, В.А. Колесников, В.А. Бродский,
А.В. Чистилинов, Е.Н. Офицеров

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», Москва

Ключевые слова: водоочистка, низкотемпературная плазма, окисление, фенол, гидрохинон.

Исследованы прикладные аспекты интенсификации процессов окисления органических примесей в водных растворах. Приведены данные снижения показателя химического потребления кислорода (ХПК) и изменения pH модельных растворов под действием барьерного и искрового импульсных высоковольтных разрядов.

Основными загрязняющими веществами сточных вод нефтехимических производств являются высокотоксичные соединения фенола, ряд спиртов и альдегидов. Исследования альтернативных технологий предотвращения загрязнения природных вод представляют интерес для охраны окружающей среды и оптимизации методов водоочистки.

В природе существует ряд механизмов поддержания биологических процессов в пределах нормы, но в современной экологической ситуации ресурсов экосистем уже недостаточно, чтобы справиться с нетипично высокими сбросами поллютантов.

Среди факторов, определяющих самоочищение биосферы от антропогенных загрязнений, на наш взгляд, выделяется пероксид водорода (H_2O_2) и активные соединения, предшествующие его образованию. Окислительные свойства пероксида водорода хорошо известны, однако укоренившееся мнение о его низкой концентрации в природе приводит к недооценке вклада пероксида водорода в суммарный процесс самоочищения. В последние годы происходит переосмысление роли пероксида водорода в природе и механизмов его образования.

Пероксид водорода обнаруживается в природных водах: дождевой, пресной и талой, морской воде, в поверхностных и грунтовых водах. Отдель-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.574.21.0110 от 20 октября 2014 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0110

ного упоминания достойны образование пероксида водорода и его роль в тканях растений и животных [1].

Принято считать, что пероксид водорода образуется в атмосфере и падает на землю с осадками. Известно, что ежегодно в атмосфере образуется $2 \cdot 10^{11}$ моль H_2O_2 , т. е. около 10^7 т [1]. Это количество H_2O_2 должно окислять сравнимое количество (до $5 \cdot 10^7$ т) органических веществ или металлов в низших степенях окисления.

Активные производные воды в атмосфере и гидросфере участвуют в процессах нейтрализации сернистых газов, разложении хлор/фторуглеродов, в коррозии металлов, в окислении органических остатков и в процессах, которые принято называть частью механизма самоочищения.

Изучение этих процессов важно для определения способности природных вод к демпфированию резких изменений состояния биосферы Земли и поиска путей интенсификации образования пероксида водорода в технических водах, например, в очистных сооружениях различного типа. Поэтому разработка простых методов получения радикальных частиц и пероксида водорода как продукта рекомбинации, а также исследование закономерностей взаимодействия его производных, в частности, гидропероксидов, является актуальной задачей [2].

Как известно, эффективность действия пероксида водорода определяется временем его жизни в растворе. Установлено, что H_2O_2 в основном разлагается с помощью двух механизмов: фотолитически и под действием веществ-катализаторов, в первую очередь Fe^{2+}/Fe^{3+} и Cu^{2+} . Однако в наших ранних работах показано, что характер взаимодействия активных частиц, образующихся под действием холодной плазмы, может носить зависимости различной направленности, определяемые типом металла [3].

Применение физико-химических методов очистки, основанных на деструктивных процессах, и, в частности, широко распространенной технологии озонирования позволяет проводить очистку производственных сточных вод от трудноокисляемых органических соединений и токсичных примесей. Использование озона связано с применением дорогостоящего оборудования и высокими эксплуатационными затратами. Поэтому наиболее эффективное озонирование возможно в случае его «направленного» применения для деструкции не удаляемых другими методами загрязнений [4].

Одним из физико-химических методов, обладающим оптимальным сочетанием факторов для интенсификации окислительных процессов и не требующим внесения в обрабатываемую воду нежелательных окислителей, является метод электроразрядной обработки воды, где организация разряда происходит на границе газовой фазы, непосредственно вблизи поверхности жидкости [4,5]. Разряд создается путем наведения разницы потенциалов между электродами, находящимися в разных фазах – в воздухе и в

потоке обрабатываемой жидкости. Подобное техническое решение позволяет совместить производство активных короткоживущих окислителей на границе двух фаз и введение их непосредственно в раствор.

Гидроксил-радикал является одним из основных продуктов диссоциации и распада колебательно-возбужденных молекул воды под действием искрового и барьерного разрядов и считается наиболее сильным окислителем, с окислительно-восстановительным потенциалом 2,8 эВ, временем полураспада порядка 10^{-9} с. Процессы рекомбинации ОН-радикалов приводят к образованию пероксида водорода.

Генерирование в необходимых концентрациях таких частиц в результате последующих превращений способствует интенсификации окисления органических веществ до форм, подверженных биодegradации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны токсичные органические вещества ароматического ряда – растворенные в воде фенол и гидрохинон. Модельные растворы имели рН в пределах 6,5–7,5; концентрацию ароматических соединений 0,25 г/л.

Обработку растворов проводили на экспериментальном стенде электроразрядной обработки воды. Конструкция плазмохимического реактора (рис. 1 а) позволяет создавать искровой разряд между двумя проводящими электродами, разделенными газовым промежутком. На рис. 1 б изображено устройство реактора, создающего разряд в газовом промежутке между проводящим электродом и диэлектрическим барьером. Энерговклад искрового типа разряда на единицу объема достигает 600 эВ на молекулу при его малой равномерности распределения по поверхности электродов. Энерговклад барьерного разряда не превышает 200 эВ на молекулу при большей однородности обработки жидкости.

Обрабатываемую среду подавали тангенциально через входной штуцер 6 в камеру формирования пленочного потока жидкости 5. После формирования пленочного потока среды обрабатываемая жидкость двигалась по спирали, покрывая внутреннюю поверхность цилиндра – внешнего электрода 1. Между внешним 1 и внутренним 2а, 2б электродами зажигается электроразрядная плазма, заполняющая коаксиальный промежуток между электродами 4. Следует отметить высокую неравновесность образующейся электроразрядной плазмы: вблизи пленки жидкости температура нейтральной компоненты не превышает 100 °С, в то время как температура электронов способна достигать 10000–50000 °С. Высокая плотность радикалов интенсифицирует протекание неравновесных реакций.

Характеристики источника высоковольтного импульсного тока крутого фронта: частота переменного напряжения на выходе 45 кГц, амплитуда 6 кВ.

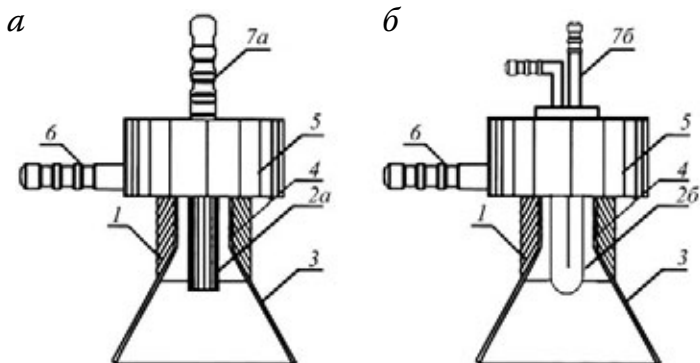


Рис. 1. Схема плазмохимического реактора для обработки воды искровым (а) и барьерным (б) разрядами: 1 – электрод внешний; 2а – электрод внутренний металлический; 2б – электрод внутренний стеклянный, заполненный электролитом; 3 – пленка жидкости; 4 – газоразрядная камера; 5 – формирователь пленочного потока жидкости; 6 – штуцер ввода жидкости; 7а – штуцер ввода газа; 7б – штуцера ввода и вывода электродного электролита [6].

Для повышения электропроводности исследуемых растворов с целью обеспечения стабильной работы плазмохимических реакторов в растворы вводили 1 г/л Na_2SO_4 .

Скорость потока жидкости через реакторы подбирали так, чтобы обеспечить одинаковый энерговклад на единицу массы проточной жидкости в единицу времени в обоих реакторах. Обработка осуществлялась циклически. Объем жидкости подбирали из расчета, чтобы один цикл обработки в обоих реакторах составлял 1 мин.

Анализ эффективности окисления органических примесей оценивали при помощи анализатора жидкости «Эксперт-001» по изменению показателя химически потребляемого кислорода (ХПК) в модельных растворах. Метод измерения показателя ХПК основан на прямом потенциометрическом измерении в кипящем рабочем растворе, в состав которого входят компоненты окислительно-восстановительной системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

По результатам двух независимых измерений значений показателя ХПК_1 и ХПК_2 , расхождение между которыми не превышало характеристики погрешности измерений, рассчитывали среднее арифметическое $\text{ХПК} = (\text{ХПК}_1 + \text{ХПК}_2)/2$. Погрешность прибора составляет 3–12 %.

Для удобства анализа интенсивности окислительных процессов рассчитывали степень извлечения α (%), как отношение разницы между исходным и конечным значениями показателя ХПК к его исходному значению

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определены концентрации пероксида водорода при электроразрядной обработке фонового раствора соли в отсутствии органических примесей (см. таблицу). Отмечено, что при прочих равных условиях искровой разряд позволяет добиться более высокой концентрации H_2O_2 в растворе, вероятно, в силу большего энерговыклада.

Таблица. Концентрация пероксида водорода в воде, содержащей 1 г/л Na_2SO_4 при электроразрядной обработке

Время воздействия, мин	Концентрация H_2O_2 , ммоль/л	
	Искровой разряд	Барьерный разряд
0	0	0
5	0,19	0,08
10	0,41	0,22

Установлено, что показатель ХПК модельных растворов, содержащих фенол гидрохинон, при воздействии искрового и барьерного разрядов снижается. Данные изменения показателя ХПК от времени обработки приведены на рис. 2. Так, значения показателя ХПК раствора фенола за 10 мин обработки менялись от исходного 1200 до 650–500 мгО/л, что соответствует деструкции 45–58 % фенола за 10 мин обработки и от 1200 до 450–220 мгО/л для раствора гидрохинона, что демонстрирует эффективность окисления гидрохинона от 63 до 82 % за то же время.

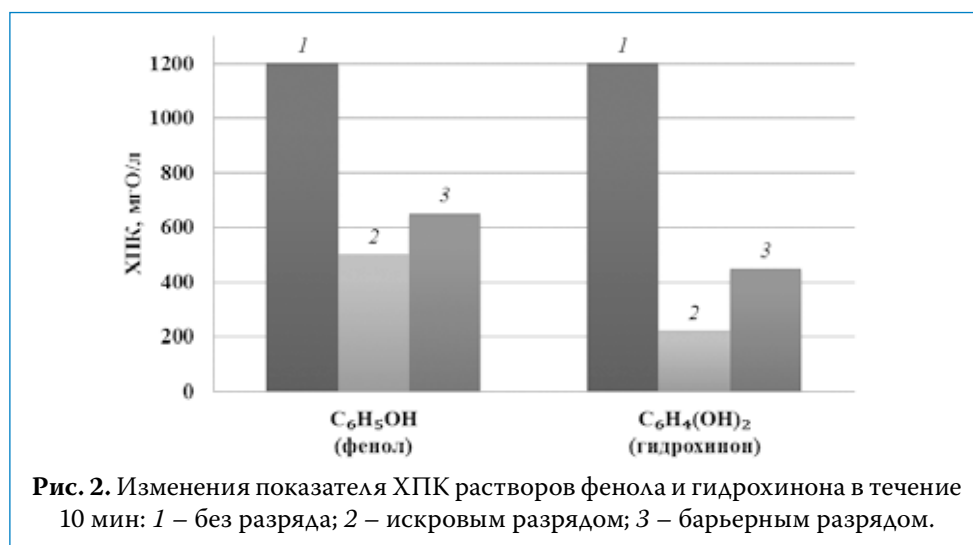


Рис. 2. Изменения показателя ХПК растворов фенола и гидрохинона в течение 10 мин: 1 – без разряда; 2 – искровым разрядом; 3 – барьерным разрядом.

Степень извлечения, позволяющая оценить скорость окисления органических загрязнителей, представлена на рис. 3. Следует отметить, что искровой разряд позволяет окислить большее количество органических примесей, чем барьерный разряд. Это свидетельствует о его большем энергокладе на единицу объема. Радикальный характер процессов деструкции подтверждает зависимость скорости от строения исходных веществ, которая характерна для процессов такого рода. Из работ [7, 8] известно, что основными промежуточными продуктами окисления фенола являются гидрохинон, резорцин, бензохинон и прочие. Представляется ожидаемым результат, где степень извлечения гидрохинона выше, чем фенола при равном времени обработки. На рис. 3 показано, что скорость окисления гидрохинона выше, чем в растворе фенола.



В процессе воздействия элетроразрядной плазмы на модельные растворы отмечено снижение значений рН всех растворов, что подтверждает образование промежуточных продуктов неполного окисления. Важно отметить, что степень токсичности образующихся веществ меньше, чем исходных за счет раскрытия ароматического кольца молекулы фенола и гидрохинона. Степень извлечения загрязнителей и их безопасность для биоценоза находятся в зависимости от скорости и кратности обработки данным методом.

На рис. 4 представлены кривые изменения рН в течение 10 мин обработки искровым (1а, 2а) и барьерным (1б, 2б) разрядами.

Наибольшее изменение рН наблюдается при обработке электроразрядами растворов гидрохинона. Важную роль в этом процессе играет разница в строении молекул органических веществ. При обработке раствора

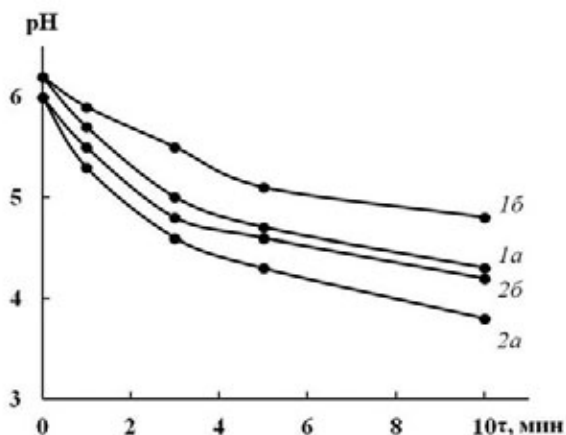
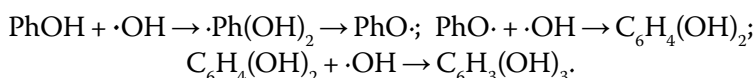


Рис. 4. Изменение pH модельных растворов от времени обработки искровым (а) и барьерным (б) разрядами: 1 – фенол; 2 – гидрохинон.

гидрохинона искровым разрядом показано максимальное снижение значения pH. Процесс окисления фенола и гидрохинона может быть описан следующими схемами [8]:



В качестве исходных соединений в работе использовали фенол и гидрохинон. Из представленных схем очевидно, что деструкция фенола в электроразряде протекает через образование гидрохинона, как одного из продуктов окисления. Подобное сопоставление дает возможность сделать выводы о кинетических характеристиках обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере содержащихся в воде органических веществ различной структуры показана эффективность применения искрового и барьерного разрядов. По результатам исследований можно заключить, что применение электроразрядных устройств с целью очистки воды от загрязнителей органической природы способствует интенсификации процессов массообмена и окисления, что позволяет добиться снижения значения показателя ХПК.

Метод позволяет получить высокую концентрацию активных короткоживущих частиц окислителей и не требует введения дополнительных химических веществ. Очевидно, что развитие данного направления не лишено перспективы, но требует тщательной оптимизации параметров энергопотребления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домрачев Г.А. Селивановский Д.А., Домрачева Е.Г., Домрачева А.Г., Лазарев А.И., Стунжас П.А., Шишканов С.Ф., Вакс В.Л. Роль нейтральных дефектов в структурной химии жидкой воды // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. № 4. С. 670–677.
2. Бродский В.А., Кондратьева Е.С., Якушин Р.В., Курбатов А.Ю., Артемкина Ю.М. Анализ перспективных физико-химических методов обработки и обеззараживания воды, содержащей высокотоксичные химические вещества и микроорганизмы // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 2. С. 52–56.
3. Якушин Р.В., Бродский В.А., Колесников В.А., Чистолинов 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. С. 89–95.
4. Алексеев С.Е. Применение озонирования для интенсификации процессов очистки природных и сточных вод // Водоочистка. 2007. № 2. С. 23–27.
5. Locke B.R., Thagard S.M. Analysis and review of chemical reactions and transport processes in pulsed electrical discharge plasma formed directly in liquid water // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2012. V. 32. N. 5. P. 875–917.
6. Патент 2448768 РФ. Способ плазмохимической переработки сырья органического или растительного происхождения и устройство для плазмохимической переработки сырья органического или растительного происхождения / Певгов В.Г.; опублик. 27.04.2012.
7. Cheng H.H. et al. Degradation of phenolic compounds in water by non-thermal plasma treatment // Journal of water chemistry and technology. 2012. V. 34. N. 4. P. 179–189.
8. ZHU L., Jun M., YANG S. Removal of phenol by activated alumina bed in pulsed high-voltage electric field // Journal of Environmental Sciences. 2007. V. 19. N. 4. P. 409–415.

Сведения об авторах:

Якушин Роман Владимирович, аспирант, кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии, ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047 г. Москва, Миусская пл. д. 9; Danchemist@yandex.ru

Колесников Владимир Александрович, д-р техн. наук, профессор, ректор ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047 г. Москва, Миусская пл. д. 9; rector@muctr.ru

Бродский Владимир Александрович, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047 г. Москва, Миусская пл. д. 9; vladimir_brodsky@mail.ru

Чистолинов Андрей Владимирович, старший инженер, лаборатория «Сорбент», ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047 г. Москва, Миусская пл. д. 9; a-chi@yandex.ru

Офицеров Евгений Николаевич, д-р хим. наук, профессор, декан факультета ХФТ, ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047 г. Москва, Миусская пл. д. 9, ofitser@mail.ru