

На правах рукописи



ГУСЕВ Григорий Игоревич

ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ И
2,4-ДИХЛОРФЕНОЛА В СОВМЕЩЕННЫХ ПЛАЗМЕННО-
АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

03.02.08 – Экология (химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново, 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

**Научный
руководитель:**

Гущин Андрей Андреевич,
кандидат химических наук, доцент

**Официальные
оппоненты:**

Николаева Лариса Андреевна,
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Казанский государственный
энергетический университет»,
кафедра технологии воды и топлива, профессор

Сироткин Николай Александрович,
кандидат химических наук,
ФГБУН Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН, лаборатория «Химия
гибридных наноматериалов и супрамолекулярных
систем», научный сотрудник

Ведущая организация:

**ФГАОУ ВО «Российский государственный
университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет)
имени И.М. Губкина**

Защита состоится **«30» ноября 2020 г.** в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.02 при ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, Г-205.

Тел.: (4932) 32-54-33, Факс: (4932) 32-54-33, e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу:

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 10

и на сайте www.isuct.ru по ссылке

www.isuct.ru/activities/dissertation-council/protection/ochistka-vodnyh-rastvorov-ot-nefteproduktov-i-24

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.063.02

Елена Павловна Гришина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности проблемы. С развитием научно-технического прогресса постоянно увеличивается нагрузка на окружающую среду, в частности, на гидросферу, загрязнение которой происходит за счет попадания в водные объекты различных веществ, как органической, так и неорганической природы.

Загрязнение природных вод органическими загрязнителями наблюдается практически повсеместно, причем концентрация поллютантов изменяется в широких пределах. Удаление этих веществ до значений, соответствующих нормативным требованиям, является сложной и дорогостоящей задачей. Существующие методы очистки воды от органических загрязнителей обладают как достоинствами, так и недостатками, а также отличаются по экономическим показателям. К одному из наиболее известных и распространенных методов очистки сточных вод можно отнести адсорбционный. Но он имеет недостатки, такие как необходимость в постоянном контроле сорбционной ёмкости сорбента, дополнительные затраты на регенерацию, а также утилизация уловленных веществ и отработанного сорбента.

Перспективным направлением развития сорбционной техники является поиск новых эффективных способов осуществления сорбционно-десорбционных процессов, связанных с использованием нетрадиционных для данной области видов энергии и путей ее передачи сорбционным материалам. В последнее время внимание многих исследователей привлекают методы химии высоких энергий, в частности диэлектрический барьерный разряд. Плазменно-адсорбционная очистка воды с последующей регенерацией сорбентов с помощью диэлектрического барьерного разряда является новой и малоизученной областью, поэтому исследование процессов обработки сорбентов в барьерном разряде, а также очистки воды от органических загрязнителей в плазменно-сорбционных системах является весьма актуальной и важной задачей.

Целью работы является выявление закономерностей процессов регенерации и модификации сорбентов в плазме диэлектрического барьерного разряда, а также изучение кинетики очистки водных растворов от органических загрязнителей в совмещенных плазменно-адсорбционных процессах.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучение сорбционных характеристик различных сорбентов по отношению к нефтепродуктам и 2,4-дихлорфенолу, выбор сорбентов, позволяющих реализовать совмещенные плазменно-сорбционные процессы.
2. Выявление особенностей воздействия плазмы диэлектрического барьерного разряда на поверхностные свойства сорбента (диатомита марки СМД-Сорб) в реакторах, реализующих диэлектрический барьерный разряд, планарного и коаксиального типов.
3. Изучение кинетических закономерностей разложения 2,4-дихлорфенола и нефтепродуктов и образования промежуточных и конечных продуктов их деструкции в диэлектрическом барьерном разряде и совмещенных плазменно-сорбционных процессах.

Объекты исследования:

- сорбенты различного состава и типа;
- водные растворы 2,4-дихлорфенола и нефтепродуктов.

Методы исследования: методология работы строится на использовании адсорбента в плазмохимических системах, реализующих диэлектрический барьерный разряд в среде кислорода, используемого в качестве плазмообразующего газа. Для решения поставленных задач в работе были использованы современные физико-химические методы исследований: электронная сканирующая микроскопия, газовая и жидкостная хроматография, спектрофотометрические, флуоресцентные и потенциометрические методы, низкотемпературная адсорбция азота (БЭТ).

Научная новизна работы. Впервые проведено изучение кинетики разложения 2,4-дихлорфенола и нефтепродуктов в совмещенном плазменно-сорбционном процессе в диэлектрическом барьерном разряде, а также кинетики образования промежуточных и конечных продуктов деструкции этих веществ. Показано, что применение сорбента в системе оказывает влияние на лимитирующую стадию процесса, а также на скорости процессов деструкции исходных соединений и образования промежуточных и конечных продуктов. Предложены возможные схемы протекающих реакций. Установлено, что в процессах деструкции наряду с озоном, принимают участие и другие активные частицы, например, такие как атомарный кислород и гидроксильные радикалы.

Теоретическая и практическая значимость. Предлагаемый метод позволит получать высокие степени очистки модельных водных растворов от 2,4-дихлорфенола и положительные эффекты при проведении регенерации сорбентов, загрязненных нефтепродуктами, такие как деструкция нефтепродуктов с высокой эффективностью и степенью минерализации, а также увеличение числа циклов «сорбция-десорбция» сорбентов. Определены ограничения, накладываемые на сорбционные материалы при воздействии на них диэлектрического барьерного разряда, что позволяет выбрать сорбент, обладающий достаточной эффективностью и устойчивостью к воздействию активных частиц, образующихся в разрядной зоне. Показано, что при введении сорбента (диатомита) в разрядную зону реактора степень очистки модельных растворов от 2,4-дихлорфенола увеличивается с 80 % до 93 %. Воздействие диэлектрического барьерного разряда на диатомит приводит к увеличению его сорбционной ёмкости в 1.8 раз, а также позволяет осуществлять до 5 циклов регенерации сорбента без снижения сорбционной ёмкости, до величины характерной для необработанного в плазме диатомита.

Разработанные способы защищены патентами: 1) способ очистки воды от 2,4-дихлорфенола (Пат. 2696391), 2) способ регенерации сорбента (Пат. 2612722). Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ (грант № 18-08-01239) и государственного задания на выполнение НИР: тема № FZZW-2020-0010.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Особенности воздействия плазмы диэлектрического барьерного разряда на поверхностные свойства сорбента диатомита, такие как адсорбционная ёмкость по нефтепродуктам, в реакторах диэлектрического барьерного разряда планарного и коаксиального типов.
2. Кинетические характеристики (эффективные константы, скорости процессов и энергетические затраты) деструкции 2,4-дихлорфенола и нефтепродуктов и образования промежуточных и конечных продуктов их деструкции в диэлектрическом барьерном разряде и совмещенных плазменно-сорбционных процессах.
3. Количество адсорбционно/десорбционных циклов при регенерации диатомита в реакторах диэлектрического барьерного разряда.

Личный вклад автора заключается в анализе данных литературы, выборе объектов исследования, разработке экспериментальных установок, проведении исследований, выполнении расчетов и обработке результатов. Постановка цели и задач исследований, анализ и интерпретация полученных результатов, формулирование основных выводов диссертационной работы проведены совместно с научным руководителем.

Степень достоверности результатов проведённых исследований.

Достоверность данных обеспечивалась использованием современных методов исследований и обработки результатов, проверкой их на воспроизводимость, а также отсутствием противоречий с теми сведениями, которые ранее были известны. Публикации прошли рецензирование в научных изданиях, входящих в международную базу данных.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международных, Всероссийских и региональных конференциях и симпозиумах:

«Фундаментальные науки-специалисту нового века» в 2014-2020 гг. (г. Иваново), VII и VIII Международных симпозиумах по теоретической и прикладной плазмохимии в 2014 и 2018 году (г. Плес и г. Иваново), 2-й Международной конференции «Проблемы термоядерной энергетики и плазменные технологии (г. Москва, 2019 г.), XVIII и XX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков Нижегородской области (2015 и 2017 гг., Нижний Новгород), XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2019», (г. Москва, 2019 г.), Международной научно-практической конференции «Пожарная и Аварийная безопасность» (в 2014-2016 гг., г. Иваново), Всероссийской конференции «Физика низкотемпературной плазмы», (2017 г., г. Казань), Всероссийских форумов студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (2014 – 2019 гг., г. Санкт-Петербург), III и IV Международной молодежной научной конференции «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов» (2015, 2016 гг., г. Белгород), Всероссийской научно-технической конференции «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем» (г. Ярославль, 2017 г.), 71 и 72 Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (2018 и 2019 гг., г. Ярославль), II, III и IV Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы естествознания» (2017 – 2019 гг., г. Иваново), XXII Международной научно-практической конференции «Современные проблемы экологии» (2019 г., г. Тула).

Публикации. Основные результаты исследования изложены в 22 работах, в том числе в 4 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, а также в 2 патентах РФ.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 133 стр., содержит 7 табл., 51 рис. и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 214 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор

В обзоре литературы представлены результаты анализа научных источников информации, который включает:

- выявление приоритетных загрязнителей гидросферы и их характеристик;
- анализ сорбционных методов очистки сточных вод от органических загрязнителей сорбентами различного типа;
- обзор традиционных методов регенерации сорбентов;
- обзор современных продвинутых окислительных процессов для очистки сточных вод, включая методы химии высоких энергий (ХВЭ);
- оценка современного состояния комбинирования адсорбционных и плазменных методов с целью защиты окружающей среды.

Анализ литературных источников показал, что поверхностные и подземные воды подвергаются интенсивному антропогенному воздействию, что приводит к их истощению. К приоритетным загрязнителям гидросферы относятся различные группы соединений, включая нефтепродукты (НП) и хлорфенолы, которые не только повсеместно присутствуют в водных объектах в концентрациях, превышающих экологические нормативы, но и обладают высокой токсичностью и устойчивостью к естественным процессам окисления. Поэтому актуальной является задача совершенствования существующих и создание высокоэффективных новых методов очистки, предотвращающих загрязнение

гидросферы. Одним из наиболее распространенных методов очистки сточных вод является адсорбционный метод, который позволяет достигать высоких степеней очистки. Однако данный метод обладает серьезными недостатками, к которым относятся необходимость в регенерации сорбентов либо их утилизации, как и десорбированных загрязняющих веществ, что ведет не только к дополнительным затратам, но и вторичному загрязнению окружающей среды.

В настоящее время широкое распространение нашли продвинутое окислительные методы, к которым относятся методы ХВЭ. Методы ХВЭ включают в себя плазмохимические способы, которые обладают высокой эффективностью при использовании в системах защиты окружающей среды. Комбинирование сорбционных методов и плазмохимии может привести не только к существенному увеличению степени деструкции загрязнителей, присутствующих в сточных водах, но и позволит избежать недостатков адсорбционного метода, т.к. плазменное воздействие способно не только регенерировать и окислять сорбированные вещества непосредственно в системах очистки, но и активировать сорбенты за счет действия на их поверхность активных частиц плазмы. Однако, для применения в реальных системах очистки сточных вод необходимы исследования особенностей взаимодействия плазмы диэлектрического барьерного разряда (ДБР) с сорбентом, а также кинетических закономерностей и механизмов протекающих процессов, включая качественную и количественную оценку образующихся промежуточных и конечных продуктов деструкции.

Глава 2. Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования по изучению процесса плазменно-сорбционной деструкции органических соединений осуществлялись на лабораторных установках, основными элементами которых являлись реакторы ДБР, реализующие планарную (рис. 1а) и коаксиальную (рис. 1б) систему расположения электродов.

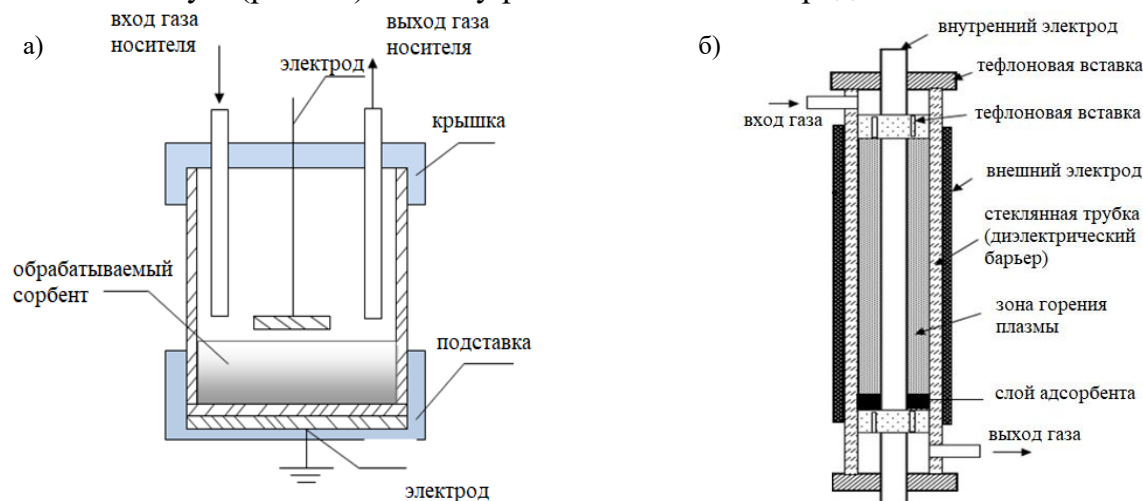


Рисунок 1. Реакторы диэлектрического барьерного разряда, реализующие планарную (а) и коаксиальную (б) систему расположения электродов.

Разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора, создающего ток в диапазоне частот 500-2000 Гц. Ток разряда в цепи определялся по падению напряжения на резисторе (100 Ом), последовательно соединенном с цепью заземления. Величина напряжения измерялась с помощью высоковольтного зонда (2000:1). Оба сигнала записывались цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2072 (Instek, Тайвань). Для коаксиальной системы напряжения в экспериментах варьировались с 6.5 до 7.2 кВ, ток разряда изменялся от 4.2 до 8.2 мА; для планарной системы – напряжение варьировалось от 10.6 до 28.4 кВ, ток разряда – от 0.01 до 0.5 мА.

В качестве плазмообразующего газа использовался технический кислород, расход

газа составлял 0.1-2.0 л/мин. Расход газа-носителя контролировался с помощью газового расходомера. Время обработки модельных объектов в коаксиальной и планарной системах составляло 1.2-2.4 с и 1-60 мин. соответственно.

Объектами исследования являлись приоритетные загрязнители гидросферы – НП и 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ), концентрации которых в модельных водных растворах варьировались в диапазоне 10-700 мг/л. Контроль концентрации 2,4-ДХФ на входе и выходе из реактора осуществлялся газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Хроматэк-5000» с детектором электронного захвата (ЗАО «Хроматэк», Россия). Концентрацию альдегидов определяли флуориметрическим методом (флуориметр «Флюорат 2-М» (ООО «Льюэкс», Россия). Содержание НП в исследуемых пробах проводилось флуориметрическим и ИК-спектрометрическим способом (ИК-спектрофотометр «Nicolet Avatar 360», США). Контроль одноосновных карбоновых кислот проводился фотометрическим методом с использованием спектрофотометра «UNICO-2804», США. Концентрация хлора в продуктах деструкции оценивалась потенциометрическим методом. Определение содержания СО и СО₂ в газовой фазе на выходе из реактора, проводилось методом газовой хроматографии (хроматограф «Хроматэк-5000», ЗАО «Хроматэк», Россия) с помощью пламенно-ионизационного детектора, в жидкой фазе – потенциометрическим способом. Концентрация озона, образующегося в разрядной зоне реактора, определялась методом абсорбционной спектроскопии по поглощению света на $\lambda = 254$ нм (спектрофотометр «UNICO-2804», США).

В качестве сорбента использовался природный сорбент диатомит (марки СМД Сорб). Сорбент размещался непосредственно в зоне плазмы лабораторных реакторов. Масса диатомита, засыпаемая в реактор, варьировалась в диапазоне 1-7 грамм. Исследования морфологии и элементного состава сорбента осуществлялись при помощи сканирующего электронного микроскопа «Tescan VEGA 3 SBH», Чехия, оснащенного приставкой для проведения энерго-дисперсионного анализа «Oxford Instruments X-Act», Великобритания. Измерение удельной поверхности и суммарного объема пор диатомита проводилось с использованием прибора «Sorbi MS» (ЗАО «Мета», Россия), позволяющего строить изотермы адсорбции/десорбции жидкого азота на поверхности исследуемых образцов. Сорбционные свойства сорбента изучались в динамических условиях. Обработка полученных изотерм осуществлялась в рамках модели Лэнгмюра, а также с использованием теории объемного заполнения пористого пространства по линейным координатам уравнения Дубинина-Радушкевича.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Исследование свойств сорбционных материалов, применяемых в совмещенных плазменно-сорбционных процессах

Были проведены исследования физико-химических свойств сорбентов различной природы и типов и проведена оценка возможности их использования в ДБР (табл. 1).

Показано, что наиболее эффективным для улавливания НП является сорбент OL-EH HARD, для которого характерны максимально высокие значения адсорбционных параметров. Однако данный сорбент не подходит для процессов водоочистки в реакторе диэлектрического барьерного разряда, поскольку обладает малым размером частиц, что приводит к его уносу из зоны плазмы в процессе обработки модельных растворов в ДБР.

Помимо размера частиц сорбента существенным фактором, влияющим на возможность использования в плазмохимических системах, является их химический состав. Так, все сорбенты органической природы, при помещении в зону плазмы претерпевали существенные структурные изменения, приводящие их либо к частичному, либо к полному разрушению. Совокупность проведенных экспериментов позволила выбрать сор-

бент – диатомит марки СМД-Сорб, который был использован в совмещенных плазменно-сорбционных процессах.

Элементный состав исследуемого сорбента, определённый с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, представлен следующими основными соединениями: SiO_2 – 76-88 %, Al_2O_3 – 3.5-9.75 %, CaO (0.45-0.85 %) и MgO (0.61-1.71 %), что хорошо согласуется с работами, посвященными исследованию морфологии диатомита.

Исследование сорбционных свойств диатомита показало, что удельная поверхность сорбента, а также объем пор составляют 8.1 м²/г и 0.016 см³/г соответственно, что является достаточно низкими значениями, по сравнению с активированными углями (540-580 м²/г и 0.4-0.7 см³/г соответственно). Увеличение концентрации 2,4-ДХФ в водном растворе, а также температуры, при которой протекал процесс адсорбции, приводит к росту сорбционной ёмкости диатомита. Так, наибольшая сорбционная ёмкость наблюдалась при концентрации 2,4-ДХФ равной 100 мг/л и температуре 50 °С и составляла 13.25 мкмоль/г. Наиболее эффективно на диатомите сорбировались НП, величина предельной адсорбции для которой была в 5 раз выше, чем для 2,4-ДХФ.

Таблица 1

Характеристики сорбентов

Название сорбента	Основные компоненты, %	Размер частиц, мм	Влажность, %	Водопоглощение, г/г	Насыпная плотность сорбента, кг/м ³	Величина предельной адсорбции по НП, мг/г	Возможность использования в ДБР
МГС-Сорб	SiO_2 (47-50 %), Al_2O_3 (22.5 %), Fe_2O_3 (27 %)	0.1 - 0.6	0.84	0.50	1100	20.62	-
ЦТР-Сорб	SiO_2 (75-80 %), Al_2O_3 (13.1-15 %)	0.3 – 3.0	0.40	0.86	674	8.79	-
СМД-Сорб	SiO_2 (76-88 %), Al_2O_3 (3.5-9.8 %)	0.4	0.06	1.63	420	20.49	+
Эколан	Продукт пиролиза древесины (92-95 %)	Конгломераты размером 5-10	0.35	0.75	250	13.3	-
OL-EX 82	Полиуретан (90 %)	0.5 – 4.0	0.33	0.57	150	5.72	-
ВСТ-Сорб	SiO_2 (37.2 %), Al_2O_3 (6.2 %), CaO (15.3 %), Fe_2O_3 (19 %), MgO (13.1 %)	2.0 – 5.0	0.52	5.61	112	22.37	-
Сонет-Сорб	Торф (85%)	Конгломераты размером 0.5-4	1.04	0.69	334	23.7	-
Шунгит	C (26-30%), SiO_2 (37.2 %), Al_2O_3 (6.2 %), K_2O (1,5 %)	5 - 10	0.05	0.42	412	14.68	+
СЦН-Сорб	Целлюлоза (95 %)	Волокна – размером 15-20	0.22	10.00	50	68.03	-
Цеолит природный	SiO_2 (70 %), Al_2O_3 (13.1 %)	0.3 – 3.5	0.39	0.43	700	8.87	+
OL-EX HARD	Глинистый сланец (Al_2O_3 – 75 %)	0.1 – 0.2	0.34	0.08	1500	55.25	-

Таким образом, несмотря на то, что адсорбция 2,4-дихлорфенола на диатомите протекает с достаточно низкой эффективностью, компонентный состав и размер частиц сорбента позволяют использовать его в плазменно-сорбционных системах.

3.2. Деструкция нефтепродуктов в реакторе ДБР с коаксиальным расположением электродов с находящимся внутри реактора насыпным слоем сорбента

Эксперименты показали, что действие разряда приводит к увеличению начальной сорбционной ёмкости диатомита. При средней начальной ёмкости необработанного сорбента равной 2.63 мг/г, обработка в ДБР в зависимости от параметров разряда и времени воздействия, приводит к росту ёмкости в 1.3-1.9 раза. Влияние времени обработки диатомита в ДБР и объемного расхода плазмообразующего газа (O_2) на сорбционную

ёмкость показано на рис. 2. Очевидно, что предельная ёмкость сорбента достигается уже при времени обработки 5 мин и расходе $O_2 - 0.5$ л/мин.

В ходе исследований было установлено, что при увеличении удельной входной мощности в 6 раз (с 1.2 до 7.2 Вт/см³) предельная сорбционная ёмкость существенно не изменялась и в максимуме достигала 4.8 мг/г. При изменении частоты тока разряда от 500 до 2000 Гц сорбционная ёмкость сначала незначительно увеличилась (при частоте 800 Гц), а затем практически не изменялась. Поэтому все дальнейшие эксперименты проводились при удельной мощности 1.5 Вт/см³ и частоте 800 Гц, а объемный расход O_2 составлял 0.5 л/мин.

Воздействие разряда на сорбент, загрязненный НП, приводил к их деструкции. Эффективность разложения НП зависела от массы сорбента адсорбента, помещенного в разрядную зону реактора (рис. 3).

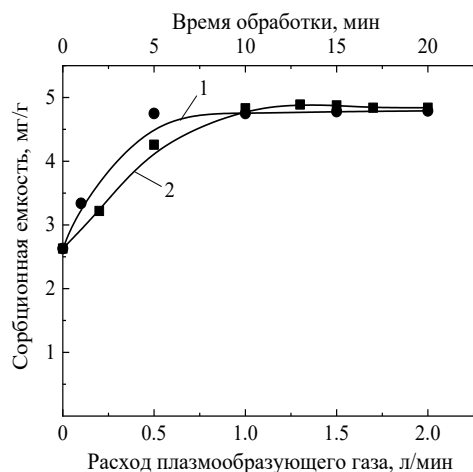


Рисунок 2. Зависимость сорбционной ёмкости обработанного сорбента по НП от времени обработки (1) и объемного расхода плазмообразующего газа (2).

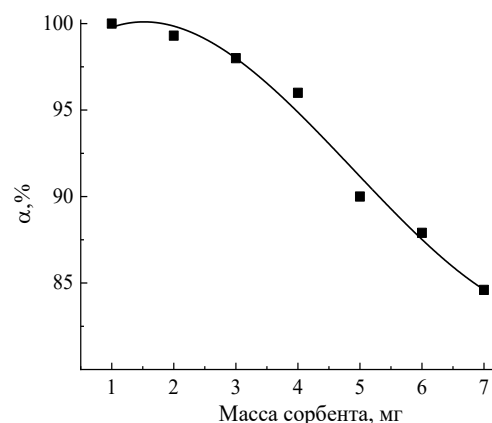


Рисунок 3. Зависимость эффективности деструкции НП от массы обрабатываемого в ДБР диатомита.

При изменении массы диатомита в зоне разряда в 7 раз (с 1 г до 7 г) степень разложения НП уменьшается на 15 %. Т.к. эти данные были получены при одинаковом объеме загрузки сорбента (геометрические размеры разряда были постоянны во всех экспериментах), то увеличение массы сорбента в реакторе сопровождалось увеличением плотности загрузки его гранул. Именно с этим и связано снижение эффективности деструкции НП, т.к. воздействие плазмы (физическое и химическое) не достигает поверхности всех частиц сорбента при увеличении плотности загрузки. Объем зоны горения плазмы при этом также снижается. Из результатов экспериментов видно, что оптимальная масса сорбента в реакторе ДБР составляет 1–2 г.

Анализ кинетических кривых разложения НП в ДБР показал, что процесс деструкции достаточно хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка (коэффициент парной корреляции $R^2 = 0.98$). Эффективная константа скорости разложения НП равна $(0.017 \pm 0.002) \text{ с}^{-1}$, скорость – 0.044 мг/(г·с), энергетические затраты на разложение НП – 0.14 мол./100 эВ. Следует отметить, что процесс деструкции НП в водном растворе без сорбента в ДБР протекает менее эффективно: константа скорости разложения составляет $\sim 0,002 \text{ с}^{-1}$, степень разложения в максимуме достигает $\sim 80 \%$ при времени обработки ~ 600 с. При совмещенном плазменно-сорбционном воздействии 100 % степень разложения НП достигается уже при времени обработки равном 300 с. По-видимому, в совмещенном процессе наблюдается синергетический эффект воздействия.

Изменение сорбционной ёмкости сорбента в зависимости от количества циклов обработки в ДБР показано на рис. 4. Сорбционная ёмкость диатомита уменьшается с каждым циклом обработки, но даже на пятом цикле сорбционная ёмкость обработанно-

го сорбента выше, чем исходного. При дальнейшем увеличении циклов обработки в разряде сорбционная ёмкость резко уменьшается, а на 8 цикле она становится в 5 раз меньше исходной. Таким образом, оптимальное количество циклов «сорбции/разложения» составляет 5, а ДБР может использоваться как метод регенерации загрязнённых сорбционных материалов. Предположительно, что такая ситуация обусловлена тем, что продукты деструкции НП не полностью разлагаются за время обработки (300 с) и постепенно накапливаются в объеме сорбента, снижая ее сорбционную ёмкость. Действительно, исследования показали, что на сорбенте образуются карбоновые кислоты и альдегиды (рис. 5), а ход кинетических кривых показывает, что данные соединения являются промежуточными продуктами разложения исходного загрязнителя.

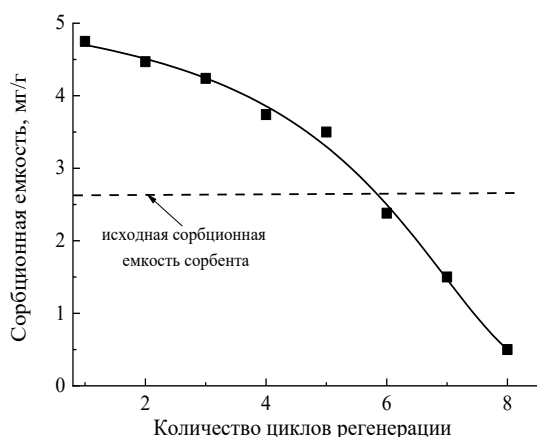


Рисунок 4. Изменение сорбционной ёмкости диатомита как функция количества циклов регенерации.

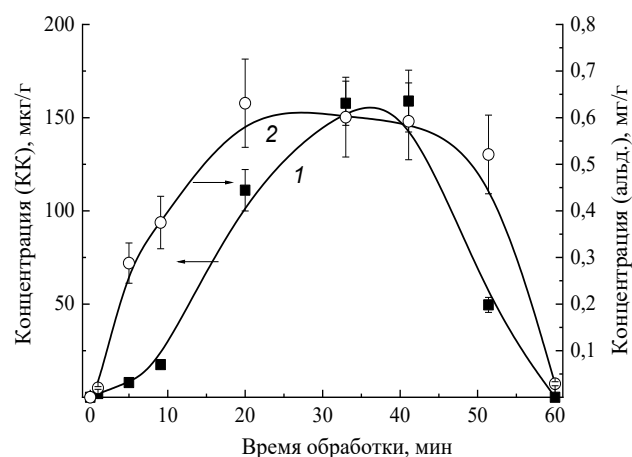


Рисунок 5. Зависимость концентрации карбоновых кислот (1) и альдегидов (2) от времени обработки в плазменно-сорбционном процессе.

Дальнейшее воздействие разряда на загрязнённый сорбент приводило к тому, что сорбированные на нем альдегиды и кислоты, окисляются до диоксида углерода. Изменение концентрации CO_2 при обработке сорбента и эффективности деструкции НП от времени показано на рис. 6. Из представленных данных видно, что для полной регенерации сорбента необходимо ~40 минут обработки в разряде. Вклад CO_2 в баланс по «углероду» составляет 93.7 % от углерода, содержащего в НП до обработки в ДБР.

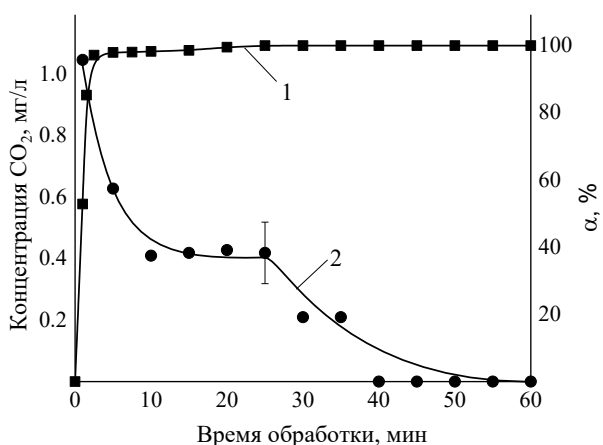
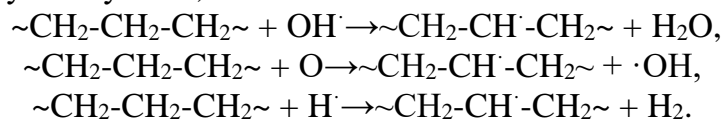
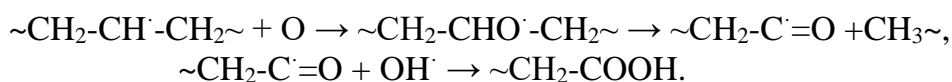


Рисунок 6. Изменение концентрации CO_2 (2) и эффективности разложения НП (1) от времени обработки загрязнённого сорбента в ДБР.

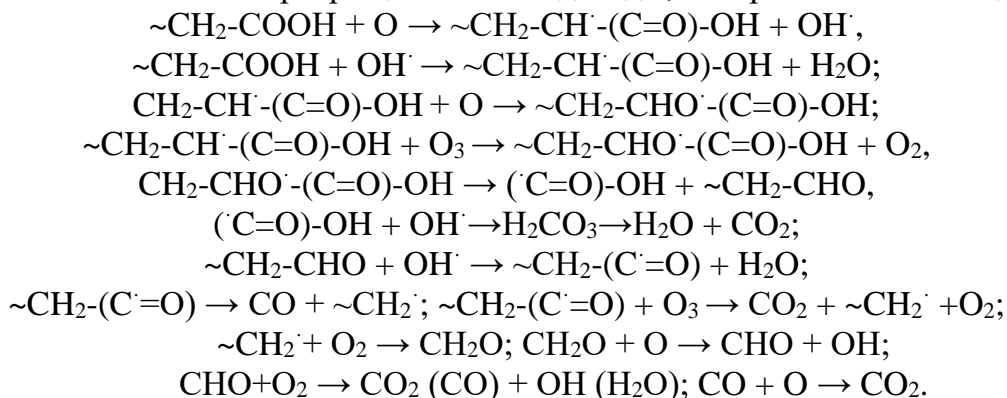
Основными активными частицами в ДБР в среде O_2 являются O_3 , $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}(^3P)$, OH^\cdot и H^\cdot . Было установлено, что количество озона, являющегося одним из основных окислителей, образующихся в ДБР, недостаточно для полного окисления НП, а $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ не взаимодействует с алканами, поэтому в процессах окисления участвуют O , OH^\cdot и H^\cdot .



Последующие реакции окисления алкильных радикалов (например, с $\text{O}(^3P)$) приводят к образованию алкоксирадикалов с последующим их разрушением и образованием карбоновых кислот:



Карбоновые кислоты превращаются в альдегиды, которые окисляются до CO_2 :



Таким образом, при приблизительно одинаковых энергетических затратах с обработкой в ДБР плазменно-сорбционный процесс обеспечивает более высокие скорости и степени разложения, а также меньшие времена обработки. Также существенным достоинством метода является возможность регенерации загрязненных сорбентов и высокая степень минерализации исходных токсикантов.

3.3. Деструкция 2,4-дихлорфенола при плазменно-сорбционной обработке в реакторе ДБР коаксиального типа

Результаты экспериментов показали, что степень разложения 2,4-ДХФ растет с увеличением удельной мощности, вкладываемой в разряд, что характерно для разложения органических веществ в ДБР. Это связано с тем, что возрастание удельной мощности приводит к увеличению скоростей образования всех химически активных частиц. Кинетические кривые (рис. 7) позволили оценить эффективные константы скорости, которые составили (0.91 ± 0.02) и $(0.56 \pm 0.02) \text{ с}^{-1}$, скорости $2.1 \cdot 10^{18}$ и $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и энергетические затраты 0.031 и 0.016 молекул/100 эВ при обработке модельных растворов с сорбентом в разрядной зоне и без него соответственно.

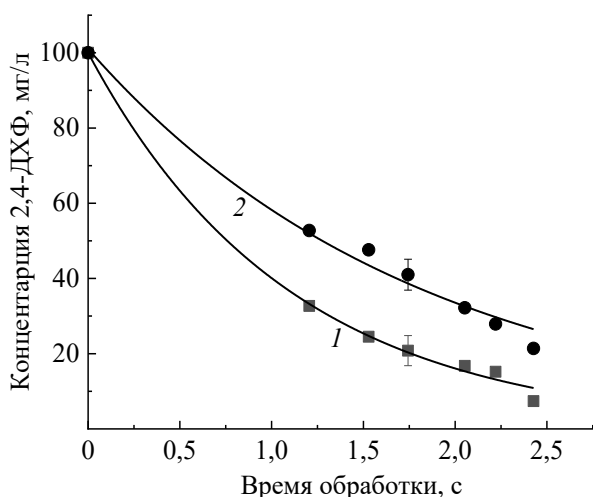


Рисунок 7. Изменение концентрации 2,4-ДХФ от времени обработки в ДБР. 1 – в присутствии сорбента, 2 – без сорбента в системе.

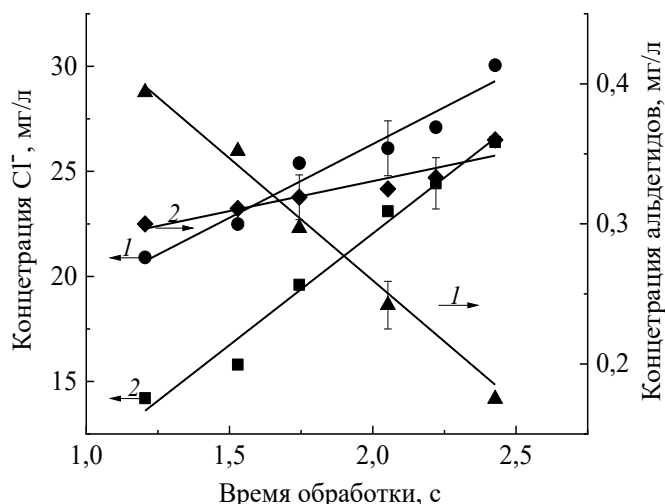


Рисунок 8. Изменение концентрации хлоридов (левая ось) и альдегидов (правая ось) от времени обработки в ДБР. 1 – в присутствии сорбента, 2 – без сорбента в системе.

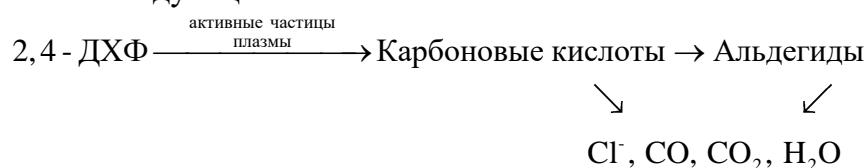
Таким образом, использование диатомита существенно увеличивает степень разложения 2,4-ДХФ, а также скорости и энергетические вклады процесса деструкции.

Одним из основных продуктов разложения 2,4-ДХФ является хлор, который образуется в виде хлорид-иона в растворе после обработки (рис. 8). С увеличением времени обработки модельных растворов концентрация хлорид-ионов в растворе возрастает как в присутствии адсорбента в реакторе, так и в его отсутствие. Без диатомита выход хло-

рид-ионов увеличивается в среднем в 1.5 раза, что может быть связано с процессами сорбции на сорбенте. Баланс по «хлору» с учетом эффективности разложения 2,4-ДХФ выполняется на 90-95 %.

Ход кинетических кривых образования в растворе альдегидов после обработки модельных растворов имеет другой вид – в присутствии сорбента их концентрация снижается с увеличением времени обработки, а без него незначительно возрастает (рис. 8). Кинетические закономерности для карбоновых кислот ведут себя аналогично.

Существенным преимуществом разряда в присутствии сорбента является то, что концентрация основных продуктов разложения 2,4-ДХФ - кислот и альдегидов, значительно ниже. Также наличие диатомита в системе ускоряет процесс превращения этих соединений в CO_2 (рис. 9). Баланс углерода, содержащегося в продуктах разложения, и в исходном 2,4-ДХФ сходится на 90-95 %, что указывает на полноту процессов деструкции органических соединений. Исходя из экспериментальных данных вероятный механизм трансформации 2,4-ДХФ как в ДБР, так и при плазменно-сорбционной обработке может быть представлен следующей схемой:



Как было указано выше, в ДБР протекают процессы, приводящие к образованию озона в газовой фазе.

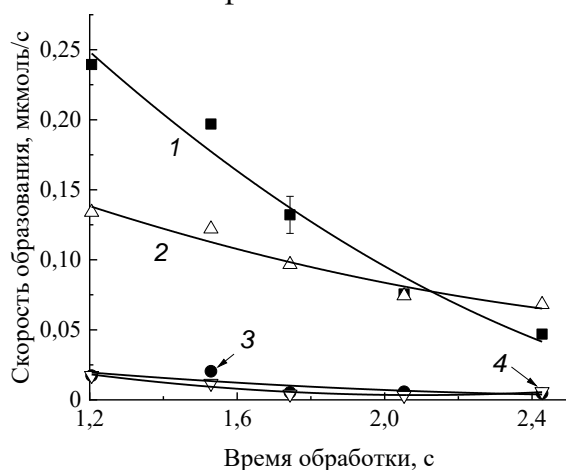


Рисунок 9. Скорости образования CO_2 (1, 2) и CO (3, 4). 1, 3 – в присутствии сорбента, 2, 4 – без сорбента в системе.

Для окисления 1 моля 2,4-ДХФ до CO_2 и H_2O согласно стехиометрическому уравнению реакции:



требуется 4 моля озона, однако эксперименты показали, что содержание озона в системе составляет 3.7 моля, т.е. его концентрации недостаточно, следовательно, озон не является основным окислителем. Также на незначительный вклад озона в окислительные процессы, указывает тот факт, что, несмотря на увеличение скорости деструкции 2,4-ДХФ почти в 2 раза в присутствии сорбента, концентрация озона, как с сорбентом в реакторе, так и без него, практически не изменяется.

3.4. Регенерация природных сорбентов, загрязненных нефтепродуктами, в плазме диэлектрического барьерного разряда (планарная система)

Сорбционная ёмкость при различных начальных концентрациях нефтепродуктов для трех видов сорбентов – диатомита, шунгита и цеолита, приведена на рис. 10. Полученные результаты показывают, что диатомит является наиболее эффективным сорбентом, т.к. его сорбционная ёмкость максимальна (15 мг/г) из всех исследованных сорбентов и в исследуемом диапазоне концентраций нефтепродуктов не достигает предела насыщения. Для шунгита и цеолита увеличение концентрации нефтепродуктов в растворе в диапазоне 250-450 мг/л не приводит к значительному изменению сорбционной ёмкости, которая составляет 8.6 и 5.2 мг/г соответственно.

После обработки в плазмохимическом реакторе, сорбционная ёмкость диатомита увеличивается в 2.4 раза, т.е. можно предположить, что происходит модифицирование

сорбента, связанное с изменением свойств его поверхности, а именно с увеличением числа активных центров. При увеличении мощности, вкладываемой в разряд, а также при изменении частоты приложенного напряжения, сорбционная ёмкость сорбента незначительно снижается, что может быть связано с обгаром частиц сорбента. При обгаре происходит охлаждение поверхностных слоев за счет поглощения тепла в эндотермических реакциях на поверхности образца и в поверхностных порах (с выгоранием микропор до среднего и макро размеров). Оптимальная мощность, вкладываемая в разряд, при котором происходит модификация диатомита, составляла 8.9 Вт/см^3 (частота переменного тока 0.5 кГц , время обработки 1 мин).

Для оценки количества циклов «сорбция-десорбция» исследуемого сорбента были проведены эксперименты при многократной обработке в ДБР. Было установлено, что при регенерации загрязненного сорбента его сорбционные свойства снижаются, однако даже при максимальном количестве циклов регенерации (5 циклов), сорбционная ёмкость хоть и снизилась в 1.4 раза по сравнению с активированным в плазме сорбентом, но не достигла величины сорбционной ёмкости, характерной для исходного диатомита (рис. 11).

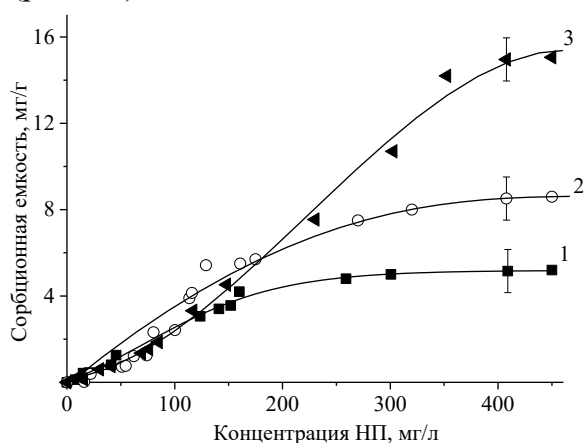


Рисунок 10. Зависимость сорбционной ёмкости сорбентов от начальной концентрации НП в растворе.

1 – шунгит, 2 – цеолит, 3 – диатомит.

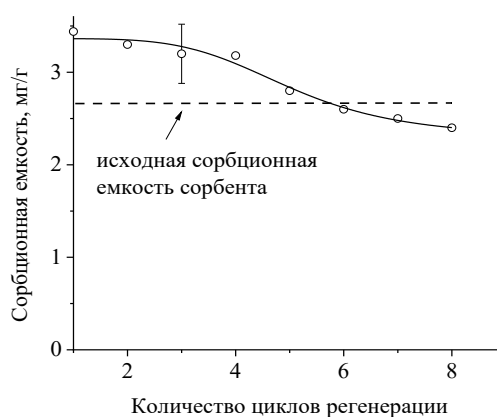


Рисунок 11. Изменение сорбционной ёмкости в зависимости от количества циклов регенерации сорбента в ДБР. Расход плазмообразующего газа – 1 л/мин , время обработки – 1 мин , концентрация НП – 100 мг/л .

Таким образом, установлено, что обработка в ДБР диатомита приводит к увеличению его сорбционной ёмкости, что означает, что кроме регенерации сорбента в ДБР, происходит модифицирование поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены физико-химические характеристики и сорбционные свойства 11 сорбентов искусственного и природного происхождения, такие как сорбционная ёмкость по нефтепродуктам, водопоглощение и влагосодержание, насыпная плотность, а также параметры, характеризующие сорбционные равновесия в поверхностных слоях (коэффициенты распределения, величины предельной адсорбции, константы Генри, изменения энергии Гиббса, адсорбционные коэффициенты и степени заполнения). Изотермы адсорбции для всех сорбентов имеют практически идентичный характер с ярко выраженным линейным участком в области невысоких концентраций НП и соответствуют изотермам мономолекулярной адсорбции. Проведен подбор сорбента для использования в совмещенных плазменно-сорбционных процессах.
2. Изучена адсорбция 2,4-дихлофенола на поверхность силикатного адсорбента – диатомита. Определены параметры, характеризующие сорбционные равновесия в поверхностных слоях для данного процесса.
3. Проведено исследование деструкции 2,4-дихлорфенола в плазме диэлектрического

барьерного разряда с находящимся внутри реактора насыпным слоем адсорбента и сравнение полученных результатов с результатами деструкции без адсорбента. Определены оптимальные параметры обработки водных растворов, содержащих 2,4-дихлорфенол, выявлена кинетика образования продуктов и определен их качественный состав. Обнаружено, что в результате деградации 2,4-дихлорфенола образуются карбоновые кислоты и альдегиды. Конечными продуктами деструкции являются монооксид и оксид углерода в газовой фазе и ионы хлора в жидкой фазе. Баланс углерода, содержащегося в продуктах разложения и в исходном 2,4-ДХФ, сходится на 90-95 %, что указывает на полноту процессов деструкции органических соединений. Предложены кинетические модели, описывающие процессы деструкции. Эффективные константы скорости составили (0.91 ± 0.02) и $(0.56 \pm 0.02) \text{ с}^{-1}$, скорости $2.1 \cdot 10^{18}$ и $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ и энергетические затраты 0.031 и 0.016 молекул/100 эВ при обработке модельных растворов с сорбентом в разрядной зоне и без него соответственно. Оценен вклад озона, как основного окислительного агента в процессы деструкции 2,4-дихлорфенола.

4. Выявлены особенности воздействия плазмы диэлектрического барьерного разряда на структурные и поверхностные свойства сорбента диатомита, загрязненного нефтепродуктами, в реакторах ДБР планарного и коаксиального типов. В обоих случаях, при воздействии плазмы ДБР происходит модификация поверхности и рост сорбционной ёмкости в 1.4 - 2.4 раза.
5. Проведено изучение кинетики разложения нефтепродуктов с поверхности диатомита под действием плазмы диэлектрического барьерного разряда в реакторе коаксиального типа. Обнаружено, что в результате деградации НП образуются карбоновые кислоты и альдегиды. Конечным продуктом деструкции является диоксид углерода. Предложены кинетические модели, описывающие процессы деструкции. Эффективная константа скорости разложения НП составила $(0.017 \pm 0.002) \text{ с}^{-1}$, скорость – 0.044 мг/(г·с), энергетические затраты на разложение НП – 0.14 мол./100 эВ. Оценен вклад озона, как основного окислительного агента в процессы деструкции нефтепродуктов.
6. Количество возможных адсорбционно/десорбционных циклов при регенерации диатомита в реакторах ДБР коаксиального и планарного типов составило не менее 5.

Рекомендации по использованию результатов работы

Плазменно-адсорбционные системы очистки можно рекомендовать для очистки водных растворов от ряда органических соединений, например, пестицидов, используемых в сельском хозяйстве, а также отходы фармакологических производств, которые, попадая в водные источники могут нанести значительный вред окружающей среде. Работ по разложению соединений данных отраслей промышленности под действием диэлектрического барьерного разряда немного, а сведений о промежуточных продуктах, которые также могут представлять дополнительную опасность, практически нет. В реакторах ДБР возможно использование и других адсорбентов, имеющих близкие характеристики сорбционной емкости, например, цеолитов.

Перспективами дальнейшей разработки темы являются исследования по выявлению возможностей плазменно-адсорбционных и плазменно-каталитических установок, предназначенных для очистки сточных вод от различных токсичных соединений, а также используемых для регенерации и модификации поверхности катализаторов и адсорбентов различного состава и типа.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.х.н., зав. каф. ПЭ – Гущину А.А. за всестороннюю поддержку и помощь в организации исследований и написании диссертационной работы. Автор благодарит коллектив кафедры «Промышленной экологии» (ИГХТУ), а также лично д.х.н., проф. Гриневича В.И. и д.х.н., проф. Рыбкина В.В. за всестороннюю помощь в проведении исследований и обобщении полученных результатов.

Публикации по теме диссертации

Публикации в ведущих рецензируемых журналах

1. **Gusev, G.I.** Regeneration of natural sorbents contaminated with oil products in dielectric barrier discharge plasma / **G.I. Gusev**, A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, A.A. Osti, T.V. Izvekova, E.Yu. Kvitkova // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* – 2017. – Vol. 60. – № 6. – P. 72–76.
2. Gushchin, A. A. Removal of oil products from water using a combined process of sorption and plasma exposure to DBD / A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, **G.I. Gusev**, E.Yu. Kvitkova, V.V. Rybkin // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* – 2017. – Vol. 38. – №. 5. – P. 1021-1033.
3. **Gusev, G.I.** Physical and chemical properties of sorbents used for wastewater purification from oil products / **G.I. Gusev**, A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, D.V. Filippov, T.V. Izvekova // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* – 2018. – Vol. 61. – № 7. – P. 137–143.
4. **Gusev, G.I.** Treatment of wastewater containing 2,4-dichlorophenol in dielectric barrier discharge plasma / **G.I. Gusev**, A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, V.V. Rybkin, T.V. Izvekova, A.V. Sharonov // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* – 2018. – Vol. 63. – № 7. – P. 88-94.

Патенты

1. Пат. 2696391 Российская федерация, МПК C02F 9/12, C02F 1/28C02F 1/72, B01J 20/14, C02F 101/36, C02F 103/36. Способ очистки воды от 2,4-дихлорфенола / **Гусев Г.И.**, Гушчин А.А., Гриневич В.И., Шаронов А.В.; Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ИГХТУ» – № 2018146646; заявл. 25.12.2018; опубл. 01.08.2019. Бюл. № 22.
2. Пат. 2612722 Российская федерация, МПК B01J 20/34. Способ регенерации сорбента / Гусев Г.И., Гушчин А.А., Гриневич В.И.; Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ИГХТУ» – № 2016113028; заявл. 05.04.2016; опубл. 13.03.2017. Бюл. № 8.

Другие статьи и материалы конференций

1. **Гусев, Г.И.** Оценка эффективности восстановления диатомита, загрязненного нефтепродуктами, с использованием ДБР / **Г.И. Гусев**, А.А. Гушчин, Н.М. Курачева, и др. // Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов. Сборник докладов III Международной молодежной научной конференции. – Белгород, 2015 г. – С. 51-54.
2. **Гусев, Г.И.** Деструкция нефтепродуктов, поглощенных сорбентом в диэлектрическом барьерном разряде / **Г.И. Гусев**, А.А. Гушчин, Н.М. Курачева, и др. // Материалы Десятого Всероссийского форума, студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах». – СПб, 2016 г. – С. 73-75.
3. **Гусев, Г.И.** Восстановление сорбентов, используемых при очистке сточных вод от нефтепродуктов, в реакторе ДБР планарного типа / **Г.И. Гусев**, А.А. Гушчин, Т.В. Извекова, и др. // «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства». Сборник научных трудов по материалам V Международной научной экологической конференции, посвященной 95-летию Кубанского ГАУ. – Краснодар, 2017 г. – С. 597-600.
4. **Гусев, Г.И.** Восстановление сорбционной активности диатомита марки СМД, загрязненного нефтепродуктами с использованием диэлектрического барьерного разряда / **Г.И. Гусев**, Н.М. Курачева, А.А. Гушчин, и др. // Материалы X Международной научно-практической конференции «Пожарная и аварийная безопасность» посвященной 25-летию МЧС России. Под общей редакцией И.А. Малого. – Иваново, 2015 г. – С. 203-208.
5. **Гусев, Г.И.** Определение продуктов деструкции при обработке сорбента диатомита в ДБР / **Г.И. Гусев**, А.А. Гушчин, А.В. Демьяновская // Материалы II Межвузовской научно-практической конференции «Актуальные вопросы естествознания». – Иваново, 2017 г. – С. 62-66.
6. **Гусев, Г.И.** Изучение зависимости сорбционной емкости сорбентов от начальной концентрации нефтепродуктов и обработка сорбентов в ДБР / **Г.И. Гусев**, А.А. Гушчин, В.И.

- Гриневич, и др. // Сборник материалов XI Международной научно-практической конференции, посвященной Году пожарной охраны «Пожарная и аварийная безопасность». – Иваново, 2016 г. – С. 388-392.
7. **Гусев, Г.И.** Определение свойств сорбентов естественного и искусственного происхождения / **Г.И. Гусев**, А.А. Гуцин, Н.М. Курачева, и др. // Сборник научных трудов Первой всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экология и управление природопользованием». – Томск, 2016 г. – С. 61-62.
 8. Лысенкова, Ю.М. Кинетические закономерности образования озона в газовой фазе в реакторе ДБР при обработке диатомита, загрязненного нефтепродуктами / Ю.М. Лысенкова, А.А. Гуцин, В.И. Гриневич, **Г.И. Гусев** // Наука и инновации в технических университетах: материалы XI Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых. – СПб., 2017. – С. 61-63.
 9. **Гусев, Г.И.** Диэлектрический барьерный разряд как эффективный способ регенерации сорбентов, загрязненных нефтепродуктами / **Г.И. Гусев**, А.А. Гуцин, Ю.М. Лысенкова, и др. // Вода Magazine. – 2018 г. – № 4 (128). – С. 18-23.
 10. **Гусев, Г.И.** Кинетика деструкции нефтепродуктов, сорбированных диатомитом, в плазме диэлектрического барьерного разряда / **Г.И. Гусев**, А.А. Гуцин, А.В. Демьяновская // Физика низкотемпературной плазмы – «ФНТП-2017» Сборник тезисов Всероссийской (с международным участием) конференции. – Казань, 2017 г. – С. 200.
 11. **Гусев, Г.И.** Восстановление диатомита, используемого для очистки сточных вод от нефтепродуктов, в диэлектрическом барьерном разряде / **Г.И. Гусев**, А.А. Гуцин, А.А. Солодухин, и др. // Материалы III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные вопросы естествознания». – Иваново, 2018 г. – С. 12-16.
 12. **Гусев, Г.И.** Кинетические закономерности образования озона в газовой фазе в реакторе ДБР при обработке 2,4-дихлорфенола в присутствии адсорбента диатомита / **Г.И. Гусев**, А.А. Гуцин, Т.В. Извекова, и др. // «Современные проблемы экологии» – доклады XXII Международной научно-практической конференции. – Тула, 2019 г. – С. 36-37.
 13. **Гусев, Г.И.** Исследование процессов образования продуктов деструкции, образующихся при очистке сточных вод от 2,4-дихлорфенола в плазменно-сорбционном реакторе / **Г.И. Гусев**, А.А. Гуцин, М.В. Шейченко, и др. // Химия. Экология. Урбанистика. – Пермь, 2019 г. – С. 77-81.
 14. **Гусев, Г.И.** Очистка сточных вод, содержащих 2,4-дихлорфенол плазменно-адсорбционным методом / **Г.И. Гусев**, А.А. Гуцин, Т.В. Извекова, и др. // Наука и инновации в технических университетах: материалы XII Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых. – СПб., 2018 г. – С. 71-73.
 15. **Гусев, Г.И.** Влияние физических параметров плазмы ДБР на процесс очистки модельных растворов 2,4-дихлорфенола / **Г.И. Гусев**, А.А. Гуцин, А.В. Шаронов, и др. // Сборник материалов Семьдесят второй Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием. – Ярославль, 2018 г. – С. 453-456.
 16. **Гусев, Г.И.** Плазменная очистка водных растворов, содержащих 2,4-дихлорфенол / **Г.И. Гусев**, А.А. Гуцин, А.В. Шаронов, и др. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2020 г. – Т. 6. – № 150. – С. 22-26.