

*На правах рукописи*



КОЗЛОВ Александр Анатольевич

**ВОЗМОЖНОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА  
АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ КАК ИНСТРУМЕНТА ОЧИСТКИ  
ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ (НА ПРИМЕРЕ 2,4-ДИХЛОРФЕНОЛА  
И 1,4-ДИХЛОРБЕНЗОЛА)**

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:**

**Кудряшов Сергей Владимирович,**  
доктор химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки «Институт химии нефти  
Сибирского отделения Российской академии наук  
(ИХН СО РАН)», заведующий лабораторией  
физико-химических методов исследования

**Якушин Роман Владимирович,**  
кандидат технических наук, доцент,  
Федеральное государственное образовательное  
учреждение высшего образования «Российский  
химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева»,  
доцент кафедры органической химии

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки **Институт химии растворов  
им. Г.А. Крестова Российской академии наук**

Защита состоится **«08» февраля 2020 г.** в 10<sup>00</sup> 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, ауд. Г–205.

Тел.: (4932) 32-54-33, Факс: (4932) 32-54-33, e-mail: [dissovet@isuct.ru](mailto: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 официальном сайте ИГХТУ в сети интернет по ссылке:

<https://www.isuct.ru/activities/dissertation-council/protection/vozmozhnosti-dielektricheskogo-barernogo-razryada>

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 начала 21-ого века из-за антропогенной деятельности во всех компонентах окружающей среды присутствуют хлорированные органические соединения, обладающие высокой летучестью и устойчивостью к разрушению. Многие соединения данного класса обладают мутагенными и канцерогенными свойствами и способны привести к острым и хроническим последствиям. Большой ряд представителей хлорированных органических соединений отнесен к числу приоритетных загрязнителей атмосферы.

В настоящее время для очистки парогазовых смесей от различных загрязняющих веществ применяются различные типы газовых разрядов атмосферного давления. Диэлектрический барьерный разряд обладает целым рядом преимуществ, например, сравнительно простым аппаратным оформлением, высокой эффективностью очистки и степенью минерализации разлагаемых соединений.

Процессы разложения токсикантов, включая хлорированные органические соединения, реализующиеся в диэлектрическом барьерном разряде, малоизучены, что делает актуальной задачей исследование их кинетики и механизмов трансформации.

К настоящему времени имеются данные о процессах деструкции некоторых органических соединений в диэлектрическом барьерном разряде, в том числе хлорированных органических углеводородов. В данных работах приводятся в лучшем случае кинетические закономерности разложения исследуемых соединений, но отсутствуют результаты по кинетике образования промежуточных и конечных продуктов, что не позволяет выявить механизмы протекающих процессов.

Работа выполнялась при поддержке Гранта РФФИ № 18-08-01239 А и государственного задания на выполнение НИР: тема № FZZW-2020-0010.

**Цель работы:** оценка возможности диэлектрического барьерного разряда как инструмента очистки парогазовых смесей, содержащих 2,4-дихлорфенол и 1,4-дихлорбензол, а также выявление кинетических закономерностей процессов их разложения и образования промежуточных и конечных продуктов деструкции.

**Методология и методы исследования.** Для решения поставленных задач и достижения цели в работе использован комплекс современных физико-химических методов исследования: газовая хроматография, абсорбционная спектроскопия, ИК-спектроскопия для установления элементного состава соединений, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, хромато-масс-спектральный флуоресцентный и потенциометрический методы.

**Научная новизна.** Показана возможность использования диэлектрического барьерного разряда для деструкции парогазовых смесей, содержащих 2,4-дихлорфенола и 1,4-дихлорбензола, с высокой эффективностью (не менее 90 %). Впервые изучена кинетика разложения 2,4-дихлорфенола и 1,4-дихлорбензола в диэлектрическом барьерном разряде, рассчитаны эффективные константы и скорости, а также энергетические затраты. Определены основные продукты деструкции этих соединений (карбоновые кислоты, альдегиды, диоксид углерода,

Cl<sub>2</sub>). Показано, что разложение 2,4-дихлорфенола и 1,4-дихлорбензола протекает по двум основным каналам: деструкция с образованием газообразных продуктов и образование конденсированной фазы на электроде и диэлектрическом барьере. Выявлены основные активные частицы, инициирующие реакции разложения: атомарный кислород и гидроксильные радикалы. Полученные данные позволили предложить механизмы протекающих процессов.

**Теоретическая и практическая значимость.** Найденные кинетические параметры процессов очистки парогазовых смесей, содержащих 2,4-дихлорфенола и 1,4-дихлорбензола, в диэлектрическом барьерном разряде и предложенные механизмы их трансформации необходимы для расчёта и разработки пилотных и промышленных реакторов. Выполнена оценка экологической целесообразности использования диэлектрического барьерного разряда в процессах очистки парогазовых смесей с учетом параметров токсичности и экологического риска. Показано, что использование подобных систем позволит снизить экологическую нагрузку на атмосферный воздух и, тем самым, обеспечит снижение канцерогенных эффектов у населения.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Оценка возможности диэлектрического барьерного разряда как инструмента очистки парогазовых смесей, содержащих 2,4-дихлорфенол и 1,4-дихлорбензол.

2. Кинетические закономерности разложения 2,4-дихлорфенола и 1,4-дихлорбензола, а также образования промежуточных и конечных продуктов их деструкции в диэлектрическом барьерном разряде. Оценка влияния параметров разряда и начальных концентраций исследуемых соединений на степень их разложения.

3. Состав основных активных частиц в диэлектрическом барьерном разряде, инициирующих процессы деструкции хлорированных органических соединений и образования конденсированной фазы.

4. Оценка токсичности парогазовых смесей, содержащих 2,4-дихлорфенол и 1,4-дихлорбензол до и после применения диэлектрического барьерного разряда, а также расчет величин индивидуальных рисков канцерогенных эффектов у населения.

**Личный вклад автора.** Заключается в изучении и анализе источников литературы, разработке и подборе оптимальных условий проведения эксперимента, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов. Общее планирование работы, постановка цели, задач исследования и обсуждение результатов проведены совместно с научным руководителем.

**Степень достоверности результатов проведённых исследований.** Достоверность полученных в работе результатов обеспечивалась использованием современной и проходящей периодическое тестирование аппаратуры, отработанных и доказавших свою эффективность методик исследования, использованием методов, допускающих взаимопроверку результатов, а также соответствием результатов исследований с надёжными литературными данными в тех случаях, где такое сопоставление возможно.

**Апробация работы.** Результаты работы опубликованы в рецензируемых российских и зарубежных журналах, а также докладывались на VII, VIII Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (2014, г. Плес; 2018, г. Иваново) на VIII Всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (2014, г. Санкт-Петербург) на IX Международной научно-практической конференции «Пожарная и аварийная безопасность» (2014, 2016 г. Иваново), на Международной научно-технической конференции «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды» (2015, г. Белгород), на X Международной научно-практической конференции «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы» (2016, г. Минск (Беларусь)), на IV Международной молодежной научной конференции «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов» (2016, г. Белгород), на I Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экология и управление природопользованием» (2016 г. Томск), на XI Региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (2016, г. Иваново), на XX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (2017, г. Нижний Новгород).

**Публикации.** Основные результаты диссертации изложены в 2 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, а также в других изданиях и тезисах докладов международных конференций – 16 работ.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация изложена на 132 страницах, содержит 11 таблиц, 34 рисунка и состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 183 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава 1. Обзор литературы

В данной главе проведен анализ данных литературы, который включает:

- рассмотрение проблемы загрязнения атмосферы летучими органическими соединениями;
- выявление типичных представителей хлорированных летучих органических соединений (ЛОС), загрязняющих атмосферный воздух;
- анализ традиционных методов очистки отходящих газов от ЛОС;
- обзор методов химии высоких энергий для очистки выбросов от ЛОС.

Анализ литературных источников показал, что уровень загрязнения атмосферного воздуха по ряду летучих хлорорганических веществ превышает гигиенические и экологические нормативы и актуальной задачей является разработка и внедрение современных эффективных, с точки зрения эколого-экономических параметров, технологий для снижения выбросов загрязняющих веществ. Существующие традиционные методы очистки газовых выбросов ЛОС имеют ряд общих ограничений: высокую стоимость очистки, сложность технологического исполнения, а также вторичное загрязнение окружающей

среды, поэтому все более пристальное внимание уделяется методам химии высоких энергий (ХВЭ). К методам ХВЭ относится плазмохимия, основным достоинством которой является возможность комплексного воздействия на обрабатываемые объекты физических и химических факторов, включая образование высоких концентраций активных частиц (АЧ), обладающих значительным окислительным потенциалом. Также положительным моментом является то, что АЧ образуются непосредственно в установках, реализующих разряд, что позволяет избежать необходимости в приобретении и транспортировке дорогостоящих химических реагентов, что, безусловно, снижает экологическую нагрузку на ОС. Воздействие разряда на газовые смеси приводит к окислению, присутствующих в них органических соединений. Однако из-за недостаточной изученности кинетических закономерностей и механизмов протекающих процессов, включая выявление промежуточных и конечных продуктов деструкции, а также отсутствия исследований, направленных на разработку и изучение функционирования пилотных установок в реальных условиях, данные методы пока не находят применения в реальном секторе промышленности.

## Глава 2. Методики измерений

Экспериментальные исследования по изучению процесса трансформации паров ЛОС проводились на лабораторной установке, основным элементом которой являлся реактор ДБР с коаксиальным расположением электродов (рис. 1). Реактор ДБР представлял собой пирексную трубку с внутренним диаметром 22 мм, которая являлась диэлектрическим барьером для разряда. Снаружи трубка была покрыта алюминиевой фольгой, являющейся внешним электродом, определяющим длину реакционной зоны – 80 мм. Внутри трубки был помещен электрод диаметром 16 мм, выполненный из алюминия. Расстояние между электродами составляло 4 мм.

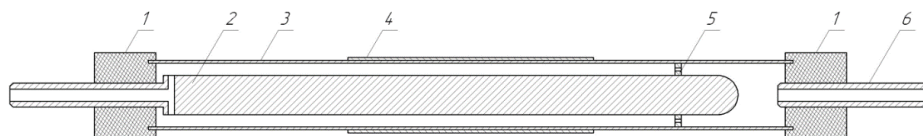


Рис. 1. Реактор с коаксиальным расположением электродов: 1 – фторопластовые втулки; 2 – внутренний электрод; 3 – стеклянная трубка; 4 – внешний электрод; 5 – удерживающие кольца; 6 – выходной патрубок.

Газ-носитель, в качестве которого использовался технический кислород (99,8 %), проходил через патрон, содержащий навеску исследуемого ЛОС, и далее попадал в разрядное устройство.

Расход парогазовой смеси варьировался в диапазоне  $1 \div 3 \text{ см}^3/\text{с}$ , что соответствовало времени контакта газовой смеси с зоной плазмы  $14,3 \div 4,8 \text{ с}$ . Для возбуждения разряда использовались два источника питания высокого напряжения, создающие ток с частотой 50 и 1000 Гц. Величина напряжения измерялась с помощью высоковольтного зонда (2000:1). Ток разряда во вторичной цепи определялся по падению напряжения на резисторе (100 Ом), последовательно соединенном с цепью заземления. Оба сигнала записывались цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2072 (Instek, Тайвань).

Среднеквадратичное значение напряжения в экспериментах варьировалось с 6 до 11 кВ. При этом ток разряда изменялся от 0,4 до 1,1 мА.

Объектами исследования являлись газовые смеси, содержащие 2,4-ДХФ и 1,4-ДХБ. Контроль концентрации хлорорганических соединений на входе и выходе из реактора осуществлялся газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Хроматэк-5000» с детектором по электронному захвату. Концентрацию альдегидов определяли флуориметрическим методом (флуориметр «Флюорат 2-М»). Контроль одноосновных карбоновых кислот и альдегидов проводился фотометрическим методом с использованием спектрофотометра Hitachi U-2001 (Hitachi, Япония). Концентрация хлора в продуктах деструкции оценивалась титриметрическим методом. Возможные продукты деструкции 2,4-ДХФ и 1,4-ДХБ определялись хромато-масс-спектральным методом (GCMS-QP2010Ultra (SHIMADZU EUROPA GMBH)). Идентификация компонентов газовых смесей производилась с использованием библиотеки масс-спектров NIST (более 240 000 соединений). Определение содержания CO и CO<sub>2</sub> в парогазовой смеси, выходящей из реактора, проводилось методом газовой хроматографии с помощью пламенно-ионизационного детектора после восстановления этих компонентов до метана с помощью метанатора. Концентрация озона, образующегося в разрядной зоне реактора, определялась методом абсорбционной спектроскопии по поглощению света на  $\lambda = 254$  нм.

Для изучения конденсированной фазы парогазовой смеси, образующейся на поверхности внутреннего электрода и диэлектрика, использовался метод ИК-спектроскопии (спектрометр Nicolet Avatar 360 FT-IR (Thermo Nicolet, US), спектрофотометр Hitachi U-2001 (Hitachi, Япония)). Конденсированная фаза осаждалась на пленке из политетрафторэтилена, закрепленной на неизолированном электроде в зоне разряда. Элементный состав конденсированной фазы парогазовой смеси оценивался с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Aztec EDS for Tesla Vega 3SBH SEM, Oxford Instruments Ltd., England).

### **Глава 3. Кинетика и механизмы деструкции 2,4-ДХФ в кислороде в ДБР.**

Было проведено изучение кинетики деструкции 2,4-ДХФ, а также образования промежуточных и конечных продуктов его разложения (рис. 2). В исследуемом диапазоне концентраций (от 0,02 до 1,0 г/м<sup>3</sup>) эффективность разложения практически не меняется (рис. 3). Отметим, что присутствие 2,4-ДХФ в газовой фазе мало влияет как на концентрацию активных частиц, так и на физические параметры плазмы. Так как концентрация 2,4-ДХФ не превышала  $3,6 \cdot 10^{15}$  см<sup>3</sup>, то данный компонент не оказывал влияние на функцию распределения электронов по энергиям. Результаты обработки экспериментальных данных, представленных на рис. 2, с использованием кинетического уравнения 1-ого порядка, приведены в табл. 1. Отметим, что с ростом начальной концентрации 2,4-ДХФ в 16 раз скорость его деструкции и энергетические выходы увеличиваются в 10 раз (табл. 1).

Если механизм процесса разложения 2,4-ДХФ в ДБР не изменяется с ростом его концентрации, то это свидетельствует о недостатке активных частиц.

Константы скорости (табл. 1) в общем случае не должны зависеть от концентрации, однако они проходят через максимум с увеличением концентрации 2,4-ДХФ. Эксперименты показали, что степени превращения 2,4-ДХФ в ДБР достаточно высокие, и составляют  $\sim 90\div 95\%$  и зависят от параметров разряда. По этим же причинам скорости деструкции и энергетические затраты линейно уменьшаются с уменьшением концентрации.

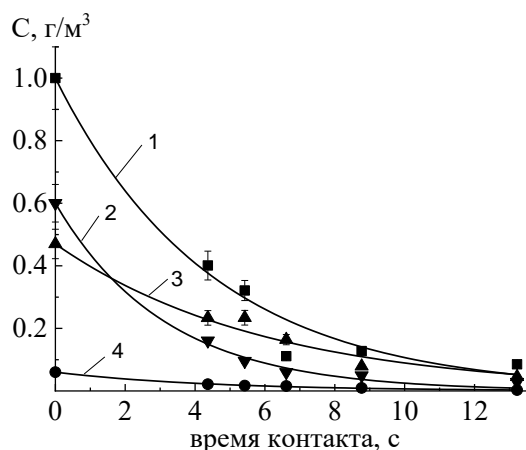


Рис. 2. Влияние времени контакта с зоной горения разряда на конечную концентрацию 2,4-ДХФ ( $W = 0.5 \text{ Вт/см}^3$ )

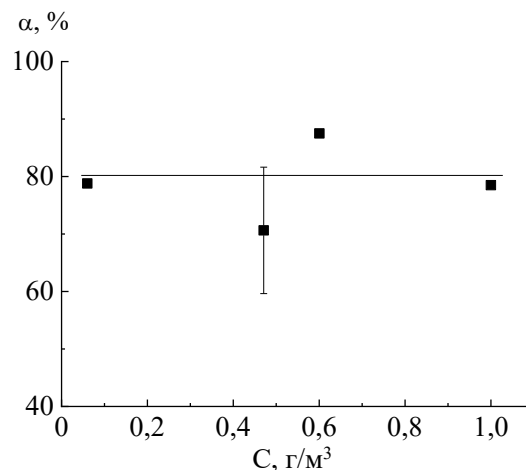


Рис. 3. Степени превращения 2,4-ДХФ в ДБР в среде кислорода в зависимости от его начальной концентрации ( $W = 0.5 \text{ Вт/см}^3$ ,  $\tau_k = 7.2 \text{ с}$ )

Таблица 1

Наблюдаемые скорости, эффективные константы скорости деструкции и энергетические затраты на разложение 2,4-ДХФ в ДБР

Начальная концентрация 2,4-ДХФ, $\text{г/м}^3$	Скорость деструкции 2,4-ДХФ		Эффективная константа скорости разложения 2,4-ДХФ, $\text{с}^{-1}$	Энергетические затраты на разложение 2,4-ДХФ, $\text{мол/100эВ}$
	$\text{г}\cdot(\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1})$	$\text{мол}\cdot(\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1})$		
1.0	0.12	$4.4\cdot 10^{14}$	$0.22\pm 0.03$	0.03
0.6	0.11	$4.3\cdot 10^{14}$	$0.40\pm 0.06$	0.029
0.47	0.05	$1.8\cdot 10^{14}$	$0.17\pm 0.02$	0.013
0.06	0.01	$0.4\cdot 10^{14}$	$0.22\pm 0.01$	0.003

На рис. 4 приведены концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}_2$  в газовой фазе на выходе из реактора после обработки 2,4-ДХФ в ДБР, которые линейно изменяются с ростом времени контакта парогазовой смеси с зоной разряда. Энергетические выходы диоксида углерода и молекулярного хлора составили соответственно 0.035 и 0.0065  $\text{мол/100 эВ}$ . Баланс по углероду, учитывая, что основной продукт – диоксид углерода, выполняется с точностью до 55 %, а по  $\text{Cl}_2$  только на 10 %. Следовательно, кроме  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}_2$  в продуктах реакции должны быть и другие соединения, содержащие хлор и углерод.

Хромато-масс-спектральный анализ (рис. 5) показал, что 2,4-ДХФ в ДБР разлагается действительно очень эффективно (отсутствует хроматографический пик после обработки 2,4-ДХФ), а в качестве основных продуктов регистрируются спирты, кетоны и эфиры насыщенных кислот. Поскольку результаты хромато-масс-спектрометрии в пределах чувствительности при отборе проб в гексан показали отсутствие хлорорганических соединений, то, вероятнее всего, указанные соединения не являются продуктами деструкции 2,4-ДХФ, а являются продуктами трансформации гексана под действием озона.



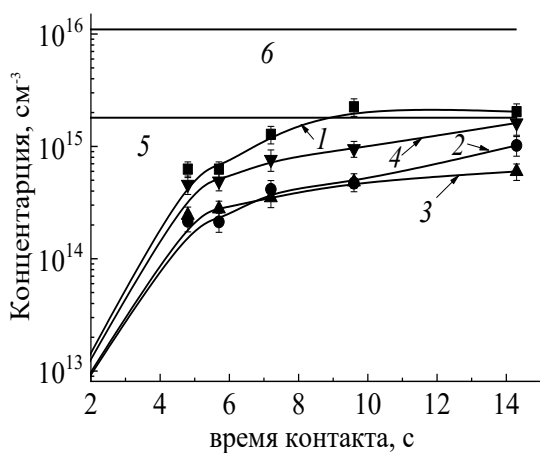


Рис. 4. Зависимость концентрации  $\text{CO}_2$  (1),  $\text{Cl}_2$  (2) в пересчете из активного хлора,  $\text{Cl}_2$  (3) в пересчете с  $\text{Cl}^-$ , (4) -  $\text{Cl}_2$  – суммарно (2) и (3), (5) и (6) содержание  $\text{Cl}_2$  и «углерода» в исходном 2,4-ДХФ. Начальная концентрация 2,4-ДХФ –  $0,5 \text{ г/м}^3$ ;  $W = 0,78 \text{ Вт/см}^3$

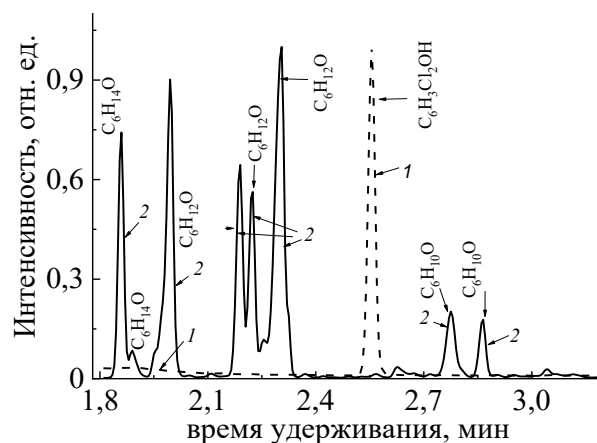


Рис. 5. Хромато-масс-спектры исследуемой парогазовой смеси до обработки (1) и после обработки (2) в ДБР

Хромато-масс-спектральный анализ, а количественно определенный состав продуктов, не позволяет предположить элементарные стадии разложения 2,4-ДХФ в ДБР. Однако поскольку в качестве продуктов разложения регистрируются  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CO}_2$ , то естественно предположить, что наряду с отрывом атомов хлора при участии атомов  $\text{O}$  и радикалов  $\text{OH}$  происходит разрыв бензольного кольца с последующим окислением фрагментов до  $\text{CO}_2$ .

Таким образом, на выходе из реактора какие-либо продукты за исключением неразложившегося 2,4-ДХФ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}_2$  отсутствуют, а баланс как по углероду, так и по хлору не соблюдается. Это связано с тем, что часть продуктов остается в разрядной зоне – на внутреннем электроде и стенках реактора наблюдалось образование тонкой пленки коричневого цвета. Данный продукт легко растворялся в полярных растворителях (этиловый спирт, ацетон) и не растворялся в неполярных растворителях (гексан). Исследования образца с использованием сканирующей электронной микроскопии показали, что конденсированный из парогазовой смеси продукт обладает проводимостью – под действием электронного пучка на поверхности пленки не наблюдалось накопления заряда. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) позволили установить состав пленки:  $\text{C} - 57,74$ ,  $\text{O} - 33,17$ ,  $\text{Cl} - 9,09$  (масс. %) или  $\text{C}:\text{O}:\text{Cl} = 1:0,43:0,053$  (соотношение приведено по атомным массам). Состав исходного 2,4-ДХФ выглядит следующим образом:  $\text{C}:\text{O}:\text{Cl} = 1:0,16:0,33$ . Таким образом, полученная пленка является более окисленным продуктом и содержит значительно меньше хлора, чем исходное соединение.

ИК-спектры конденсированной фазы из парогазовой смеси показали наличие полос характерных для димеров карбоновых кислот, а также полос групп  $\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{OH}$ -группы, присутствующей в карбоновых кислотах. В области  $866 \text{ см}^{-1}$  присутствуют валентные колебания  $\text{C-Cl}$  (полизамещенные), полоса  $\sim 1616 \text{ см}^{-1}$  является результатом образования из кислот радикала карбоксилатного аниона ( $^-\text{CO}_2$ ). Именно существование заряженных радикалов может объяснить проводимость конденсированного продукта и его полярный характер.

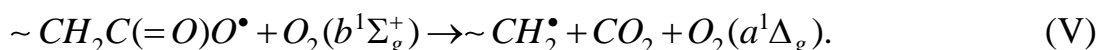
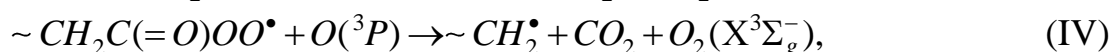
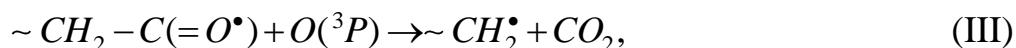
UV/Vis спектр образцов конденсированного продукта характерен для карбоновых кислот с максимумом поглощения в диапазоне длин волн 200–210 нм. Кроме того, оба спектра пленки (UV/Vis и ИК) показывают отсутствие полос, специфичных для ароматических соединений. В частности, фенол и его моно-, и ди-галоген производные имеют две полосы поглощения (около 200–210 нм и 260–280 нм).

Проведенные исследования позволили установить возможный механизм процесса разложения 2,4-ДХФ, который может быть представлен следующим образом:

стадия инициации:



Образующиеся радикалы способны взаимодействовать как с атомарным, так и с молекулярным кислородом, образуя алкоксильные и пероксидные радикалы, взаимодействие которых с соединениями, содержащими ароматическое кольцо, приводит к разрыву последнего, в результате чего образуются неароматические соединения, содержащие кислород и двойные связи. Наличие двойных связей приводит к возможности протекания реакций с  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ . В частности,  $CO_2$  может быть образован в результате разрушения алкоксильных и пероксидных радикалов:



Таким образом, показано, что применение ДБР для деструкции 2,4-ДХФ, содержащегося в составе отходящих газов, является эффективным.

#### Глава 4. Кинетика и механизм деструкции 1,4-дихлорбензола в диэлектрическом барьерном разряде в среде кислорода.

В данной главе представлены результаты исследования процесса разложения газовых смесей 1,4-ДХБ в ДБР. Типичные зависимости влияния удельной мощности и начальной концентрации исходного соединения на эффективность разложения приведены на рис. 6 и 7. Такой ход и, вероятно, объясняется тем, что при низких удельных мощностях концентрация активных частиц, образующихся в разряде, является явно недостаточной, а при высоких мощностях их образуется с избытком, то есть они не все расходуются в процессах взаимодействия с разлагаемым соединением.

Полученные экспериментальные данные позволяют оценить эффективную константу скорости, скорость разложения и энергетические затраты на деструкцию 1,4-ДХБ, которые составили соответственно  $0.133 \text{ с}^{-1}$ ,  $0.049 \text{ г}/(\text{м}^3\cdot\text{с})$  и  $2,7 \cdot 10^{-3}$  молекул/(100 эВ). При изучении процессов деструкции 2,4-ДХФ были получены соизмеримые значения, а именно  $0.17\text{--}0.31 \text{ с}^{-1}$  (константа скорости),  $0.01\text{--}0.12 \text{ г}/(\text{м}^3\cdot\text{с})$  (скорость деструкции),  $(0.8\text{--}9) \cdot 10^{-3}$  молекул/(100 эВ). При сопоставимых начальных концентрациях разлагаемого соединения все указанные величины отличаются не более чем на 20 %. Следовательно, введение

дополнительной функциональной группы в бензольное кольцо практически не сказывается на кинетике разложения.

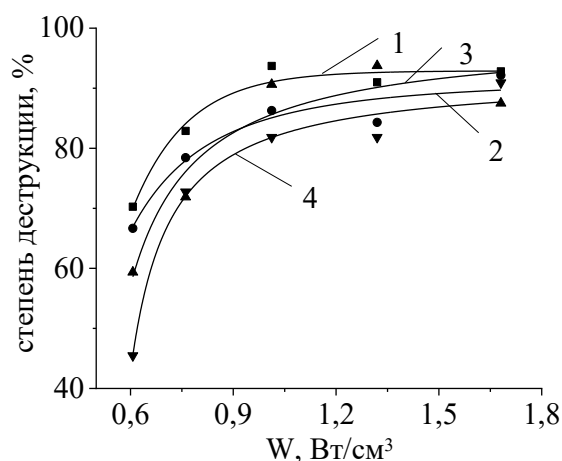


Рис. 6. Зависимость степени разложения от мощности, вкладываемой в разряд при различных начальных концентрациях 1,4-ДХБ.  $C_{н(ДХБ)}$ : 1 – 0,382 г/м<sup>3</sup>, 2 – 0,211 г/м<sup>3</sup>, 3 – 0,165 г/м<sup>3</sup>, 4 – 0,076 г/м<sup>3</sup>

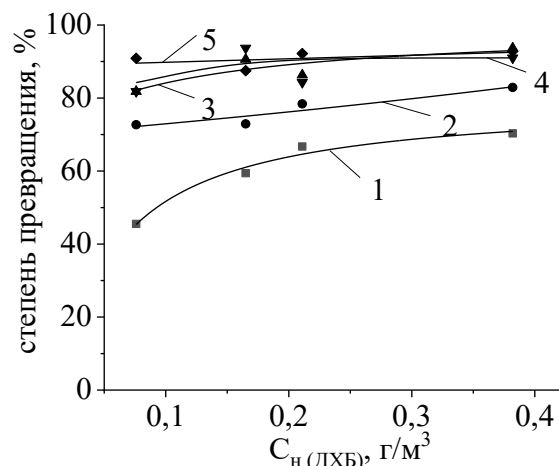
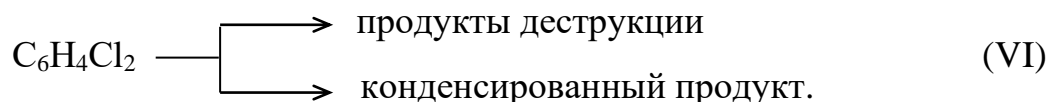


Рис. 7. Степени превращения 1,4-ДХБ в ДБР в среде кислорода в зависимости от его начальной концентрации. 1 -  $W = 0,6$  Вт/см<sup>3</sup>, 2 -  $W = 0,8$  Вт/см<sup>3</sup>, 3 -  $W = 1,0$  Вт/см<sup>3</sup>, 4 -  $W = 1,3$  Вт/см<sup>3</sup>, 5 -  $W = 1,7$  Вт/см<sup>3</sup>

Процесс трансформации 1,4-ДХБ, как и других ароматических углеводородов в ДБР, протекает преимущественно в двух направлениях, а именно: деструкция с образованием продуктов, таких как карбоновые кислоты, альдегиды, СО, СО<sub>2</sub> и конденсация парогазовой смеси (на электроде и диэлектрическом барьере наблюдается образование пленки), что отражается следующей схемой:



В табл. 2 приведены основные продукты деструкции 1,4-ДХБ, образующиеся в газовой фазе в среде О<sub>2</sub>, под действием ДБР. С увеличением времени контакта концентрация карбоновых кислот на выходе из разрядника уменьшается, альдегидов и СО<sub>2</sub> напротив возрастает (табл. 2). Конечными продуктами разложения 1,4-ДХБ являются СО<sub>2</sub> и карбоновые кислоты. Было выявлено, что с ростом времени контакта степень деструкции падает, что связано с уменьшением начальной концентрации 1,4-ДХБ. Поэтому в первом приближении концентрация, как карбоновых кислот, так и СО<sub>2</sub> также должна бы на выходе из реактора снижаться, однако этого не наблюдается. Такой эффект может быть связан с тем, что при малых начальных концентрациях 1,4-ДХБ большая его часть конденсируется внутри реактора, то есть суммарная степень трансформации, вероятно, растет, а степень деструкции падает.

Баланс по углероду не соблюдается (в продуктах разложения его больше, чем в исходном 1,4-ДХБ), что, вероятно, связано разложением конденсированного на электроде и диэлектрике продукта. Кроме того, выход СО<sub>2</sub>, как конечного продукта в сумме продуктов деструкции, содержащих углерод, достигает 71–89 %, что характеризует ДБР, как весьма эффективный метод удаления органических соединений из отходящих газов (выбросов в атмосферу), в частности 1,4-ДХБ.

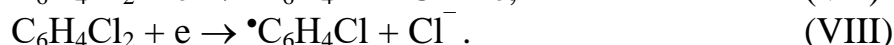
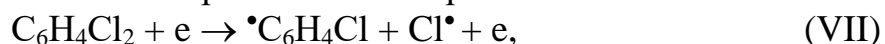
Таблица 2

Концентрации продуктов деструкции (карбоновых кислот – КК, альдегидов – А, хлора, моно- и диоксида углерода) при воздействии ДБР на 1,4-ДХБ (0.8 Вт/см<sup>3</sup>) в газовой фазе на выходе из реактора

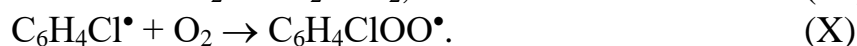
Расход газа, см <sup>3</sup> /с	Время контакта, с	Концентрация, Сн, г/м <sup>3</sup>	Степень деструкции, %	Концентрация КК, мг/м <sup>3</sup>	Концентрация А, мг/м <sup>3</sup>	Cl <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>
3	4,77	0,309	79,9	152,9	5,9	51,9	445,4
2,5	5,73	0,234	66,7	162,0	7,9	62,3	690,9
2	7,16	0,234	62,7	141,7	12,9	51,6	501,1
1,5	9,55	0,221	56,5	119,1	12,1	51,9	543,2
1	14,32	0,095	45,3	79,2	14,3	51,2	888,1

Баланс по хлору соблюдается на 41–58 %, исключение составляет только минимальная начальная концентрация (0.095 мг/м<sup>3</sup>), при которой его концентрация на выходе из ректора больше, чем в исходном соединении. Неувязка баланса по хлору, вероятно, определяется как процессом конденсации парогазовой смеси, так и разложением осевшего на граничные поверхности разрядника конденсированного продукта.

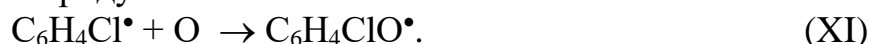
Разложение 1,4-ДХБ в ДБР, инициируемое активными частицами (электроны, электронно-возбужденные атомы и молекулы, атомы в основном состоянии и радикалы) начинается с отрыва атома хлора:



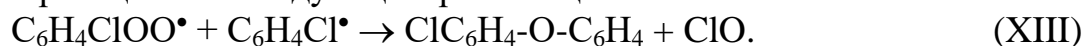
Образующиеся атомы хлора, рекомбинируют с образованием молекул хлора, а взаимодействие радикалов с O<sub>2</sub> приводит к развитию цепных процессов, так как именно они доминируют в газовой фазе:



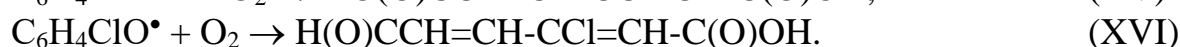
Наряду с пероксидными радикалами могут также образовываться алкооксирадикалы, которые крайне реакционноспособны и дальнейшие превращения протекают с раскрытием бензольного кольца с образованием промежуточных и конечных продуктов:



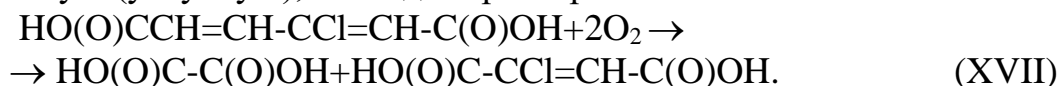
Другим направлением трансформации гидропероксидных радикалов является их димеризация с последующим ростом цепи:

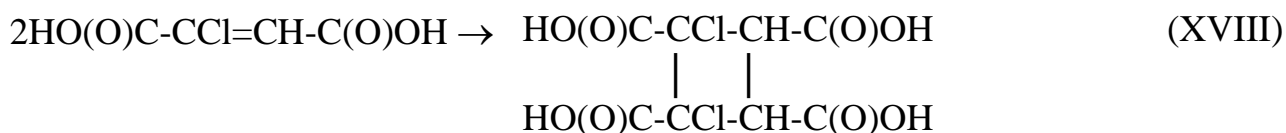


Раскрытие бензольного кольца должно происходить в газовой фазе с образованием ненасыщенных карбоновых кислот, в частности хлормуконовой кислоты:



Последняя крайне неустойчива и может давать как карбоновые кислоты, например, муравьиную (уксусную), так и димеры карбоновых кислот:





Второй механизм (раскрытие бензольного кольца с последующим образованием димеров, олигомеров, а не димеризация гидропероксидных ароматических радикалов) более предпочтителен, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Из данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии также следует, что образующийся конденсированный продукт является сильно окисленным продуктом (содержание  $\text{O}_2$  – 34.5 %) и сильно обеднен хлором (в исходном 1,4-ДХБ содержание  $\text{Cl}$  – 48 %, а в конденсированном продукте – 2.3 %). Таким образом, второй механизм (через раскрытие бензольного кольца в начальной стадии) наиболее вероятен. Раскрытие бензольного кольца с наибольшей вероятностью происходит в газовой фазе, как и образование димера, который в последующем диффундирует к электроду и диэлектрическому барьеру, а дальнейший рост молекулярной массы (рост цепи) может идти и гетерогенно. Изучение состава и оценка концентраций активных частиц, образующихся в ДБР, показала, что к основным, способным инициировать процесс разложения 1,4-ДХБ, следует отнести атомы  $\text{O}$  в основном состоянии ( $^3\text{P}$ ) и радикалы  $\cdot\text{OH}$ .

Таким образом, показано, разложение 1,4-ДХБ, присутствующего в составе отходящих газов, в ДБР протекает с высокими скоростями и высокой эффективностью, что позволяет рекомендовать его для снижения воздействия на атмосферный воздух.

## **Глава 5. Оценка параметров потенциальной токсичности и рисков канцерогенных эффектов при деструкции 1,4-ДХБ и 2,4-ДХФ в газовых смесях в ДБР.**

Биотестовый анализ проб, содержащих 2,4-ДХФ, показал, что они оказывали острое токсическое действие на тест-организмы. После обработки газовых смесей в ДБР наблюдалось снижение токсичности поглотительного растворов, содержащего продукты деструкции газовой смеси 2,4-ДХФ после в ДБР, по сравнению с исходными модельными объектами в среднем 3,2 раза. Оценки потенциальной токсичности газовой смеси до и после воздействия разряда, показали, что токсичность исследуемых газовых смесей снижается в 4,3 раза.

Результаты расчетов уровня экспозиции 1,4-ДХБ и величин канцерогенного риска для здоровья населения позволили установить, что после обработки в ДБР 1,4-ДХБ при эффективности очистки 90 %, уровень величин индивидуальных рисков канцерогенных эффектов у населения снизится до допустимого уровня с учетом состава продуктов деструкции исследуемого соединения.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В диссертации получены следующие основные результаты:

1. Доказана возможность использования диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления для очистки парогазовых смесей, содержащих 2,4-дихлорфенола и 1,4-дихлорбензола, с высокой эффективностью (не менее 90 %).

2. Впервые изучена кинетика разложения 2,4-дихлорфенола и 1,4-дихлорбензола в ДБР, рассчитаны эффективные константы скоростей (средние значения 0,06 г/(м<sup>3</sup>·с) и 0,046 г/(м<sup>3</sup>·с) для 2,4-ДХФ и 1,4-ДХБ соответственно), скорости процесса разложения (средние значения 0,25 с<sup>-1</sup> и 0,21 с<sup>-1</sup> для 2,4-ДХФ и 1,4-ДХБ соответственно) и энергетические затраты (средние значения 0,05 молекул/100 эВ и 0,004 молекул/100 эВ для 2,4-ДХФ и 1,4-ДХБ соответственно).
3. Показано, что введение дополнительной функциональной группы в бензольное кольцо (группы -ОН) практически не сказывается на кинетических параметрах процессов разложения.
4. Установлено, что трансформация исследованных ХОС идет по двум направлениям: разложение с образованием продуктов и конденсированного продукта на ограничивающих разрядную зону поверхностях.
5. Определены продукты деструкции ХОС в ДБР, к которым относятся оксиды углерода, альдегиды, карбоновые кислоты, газообразный хлор, а также конденсированный продукт.
6. Выявлены основные активные частицы, инициирующие процессы разложения ХОС и образование конденсированного продукта, а именно атомарный кислород и гидроксильные радикалы.
7. Установлено, что в результате процессов разложения 1,4-ДХБ и 2,4-ДХФ в ДБР, продуктов, обладающих ярко выраженным канцерогенным действием не обнаружено.
8. Оценка параметров потенциальной токсичности и величин канцерогенного риска для здоровья населения при деструкции 1,4-ДХБ и 2,4-ДХФ в газовых смесях в ДБР, показала, что токсичность обработанных газовых смесей снизится в 4,3 раза, а величины индивидуальных рисков канцерогенных эффектов будут достигать допустимого уровня.

В данной работе исследована кинетика разложения двух ароматических хлорированных углеводородов (2,4-дихлорфенол и 1,4-дихлорбензол). Но ДБР можно рекомендовать для очистки газовых смесей и от других органических соединений. Особое внимание необходимо уделять соединениям, распространённым в окружающей среде повсеместно, в частности, линейным хлорированным углеводородам, полихлорированным бифенилам, полициклическим ароматическим углеводородам. Работ, направленных на исследование эффективности разложения такого рода соединений под действием барьерного разряда, а также сведений о промежуточных и конечных продуктах, которые могут быть более токсичными, чем исходные соединения, практически нет. Интерес представляет получение кинетических характеристик и механизмов процессов трансформации высокотоксичных соединений в ДБР.

### **Публикации по теме диссертации**

#### *Публикации в ведущих рецензируемых журналах*

1. Gushchin A. A. Destruction of 2,4 Dichlorophenol in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge in Oxygen / A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, A.A. Kozlov, E.Y. Kvitkova, D.A. Shutov, V.V. Rybkin//Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2017. – Т. 37. – №. 5. – С. 1331-1341.

2. Гуцин, А.А. Кинетические закономерности деструкции 1,4-дихлорбензола в диэлектрическом барьерном разряде атмосферного давления в кислороде / А.А. Гуцин, В.И. Гриневич, А.А. Козлов, Т.В. Извекова, Е.Ю. Квиткова, В.В. Рыбкин // Химия высоких энергий. – 2020. – Т. 54. – № 1. – С. 73-77.

*Другие статьи и материалы конференций*

1. Козлов, А.А. Воздействие диэлектрического барьерного разряда на пары фенола / А.А. Козлов, К.А. Логачева, А.А. Гуцин // Региональная студенческая научная конференция с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века» / ИГХТУ. - Иваново, 2013 г. – С.73
2. Гуцин, А.А. Деструкция паров фенола в диэлектрическом барьерном разряде / А.А. Гуцин, А.А. Козлов, В.И. Гриневич, и др. // VII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. – Плес, 2014 г. С. 62-63.
3. Козлов, А.А. Применение методов химии высоких энергий для водоочистки / А.А. Козлов, А.В. Сунгурова, А.А. Гуцин и др. // Успехи в химии и химической технологии. – 2014 г. – Т. 28, № 4. – С. 79-82.
4. Козлов, А.А. Плазма аргона как метод очистки парогазовых смесей от паров фенола / А.А. Козлов, А.А. Гуцин, Т.В. Извекова // Материалы Восьмого Всероссийского форума, студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах». – СПб., 2014 г., С. 108-109.
5. Козлов, А.А. Использование диэлектрического барьерного разряда для обезвреживания приоритетных загрязнителей атмосферы на примере очистки от паров фенола / А.А. Козлов, А.А. Гуцин, Т.В. Извекова // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Пожарная и аварийная безопасность». – Иваново, 2014 г., С. 225-228.
6. Извекова, Т.В. Применение плазмохимического метода для очистки парогазовых смесей, содержащих хлорорганические соединения / Т.В. Извекова, А.А. Гуцин, А.А. Козлов и др. // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды». – Белгород, 2015 г., С. 94-97.
7. Козлов, А.А. Исследование процессов деструкции 2,4-дихлорфенола в плазме поверхностно-барьерного разряда / А.А. Козлов, Н.А. Старова, А.А. Гуцин и др. // Сборник материалов X международной научно-практической конференции молодых ученых курсантов (студентов), слушателей магистратуры и адъюнктов (аспирантов). Часть 2. – Минск, 2016 г. С. 14-15.
8. Козлов, А.А. Экологические аспекты очистки воздуха от 2,4-дихлорфенола в диэлектрическом барьерном разряде / А.А. Козлов, А.А. Гуцин, В.И. Гриневич и др. // Сборник материалов XI Международной научно-практической конференции, посвященной Году пожарной охраны «Пожарная и аварийная безопасность». – Иваново, 2016 г., С. 402-405.
9. Козлов, А.А. Оценка энергозатрат для реакторов ДБР, используемых в системах очистки газовых смесей / А.А. Козлов, Д.И. Шубин, И.А. Нечаева и др. // Сборник докладов IV Международной молодежной научной конференции. – Белгород, 2016 г., С. 84-87.

10. Гуцин, А.А. Оценка снижения величины канцерогенных рисков для здоровья населения, вызванных летучими органическими веществами, при использовании диэлектрического барьерного разряда / А.А. Гуцин, А.А. Козлов, Т.В. Извекова и др. // Сборник научных трудов Первой всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экология и управление природопользованием». – Томск, 2016 г., с. 69-70.
11. Старова, Н.А. Деструкция паров 2,4-дихлорфенола в ДБР / Н.А. Старова, А.А. Козлов, Е.Ю. Квиткова // Материалы XI Региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2016 г. С. 21.
12. Гуцин, А.А. Изучение процессов трансформации 2,4-дихлорфенола в газовой фазе под действием плазмы барьерного разряда / А.А. Гуцин, А.А. Козлов, И.А. Нечаева и др. // Тезисы докладов XX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). – Н. Новгород, 2017 г., С. 316.
13. Нечаева, И.А. Оценка физических параметров диэлектрического барьерного разряда, используемого для обработки паров 2,4-дихлорфенола / И.А. Нечаева, Д.И. Шубин, А.А. Козлов и др. // Всероссийская школа-конференция «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2017 г., С. 695.
14. Шубин, Д.И. Изучение твердофазного продукта разложения паров 2,4-дихлорфенола в плазме диэлектрического барьерного разряда / Д.И. Шубин, И.А. Нечаева, А.А. Козлов и др. // Всероссийская школа-конференция «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2017 г., С. 688.
15. Козлов, А.А. Разложение паров 1,4-дихлорбензола в ДБР в среде кислорода / А.А. Козлов, А.А. Гуцин, Е.Ю. Квиткова и др. // VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. – Иваново, 2018, С. 42.
16. Козлов, А.А. Деструкция газовых смесей, содержащих 1,4-дихлорфенол, в плазме барьерного разряда / А.А. Козлов, К.А. Тюканова, Е.Ю. Квиткова и др. // Наука и инновации в технических университетах: материалы XII Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых. – СПб., 2018., С. 83-85.

*Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.х.н., зав. каф. ПЭ – Гуцину 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 обсуждении полученных результатов.*