

**ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-
технологический университет»**

Кафедра промышленной экологии

ЛЕТНЯЯ ШКОЛА «ЮНЫЙ ХИМИК»

**Всероссийский конкурс
«Юных исследователей окружающей среды»**

***«ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ТЕКСТИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДСТВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ
КРАСИТЕЛЕЙ»***

Выполнил:

Ковалев Алексей Евгеньевич, 11 класс
летняя школа «Юный химик»

Руководитель:

Гусев Григорий Игоревич,
аспирант кафедры промышленной экологии
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Иваново – 2018 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Аннотация к работе	3
1. Введение	4
2. Материалы и методы	6
3. Результаты и обсуждение	9
4. Выводы	14
Список литературы	15

ВВЕДЕНИЕ

С развитием научно-технического прогресса всё больше растет нагрузка на окружающую среду. В результате антропогенной деятельности воздействию подвергаются все её компоненты. Одна из глобальных экологических проблем современности – загрязнение окружающей среды, в том числе поверхностных и подземных вод, обусловленное сбросом в природные водоемы неочищенных или недостаточно очищенных бытовых, промышленных и ливневых сточных вод [3].

Огромное значение в современном мире имеет проблема доступности и качества пресной питьевой воды. Реальную угрозу загрязнения поверхностных вод создают опасные в экологическом отношении производства: атомная энергетика, химическая промышленность, теплоэнергетика, сельскохозяйственные площади.

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды, вызванное бурным ростом промышленного производства в целях удовлетворения постоянно растущих потребностей общества, требует разумного взаимодействия человека со всеми ее элементами.

Поверхностные воды России в наибольшей степени загрязнены нефтепродуктами, фенолами, легкоокисляемыми органическими веществами, соединениями металлов, аммонийным и нитритным азотом, а также специфическими загрязняющими веществами [4].

Использование синтетических органических красителей в современных текстильных технологиях [5] приводит к интенсивному загрязнению гидросферы. Поэтому, удаление красителей из сточных вод становится основной экологической проблемой текстильной промышленности. Однако из-за разнообразия органических соединений, используемых в качестве красителей, нет универсальных химических методов удаления красителя из сточных вод [5]. Практически все красители являются токсичными загрязняющими веществами из-за их устойчивости к процессам разложения, что приводит к их накоплению в водных объектах и почве. В процессе их трансформации в окружающей среде они способны образовывать более токсичные соединения, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами, негативно воздействуя на живые организмы.

Традиционным методом очистки сточных вод является **адсорбционный метод**, к достоинствам которого, относятся высокая эффективность и возможность очистки сточных вод от многокомпонентных смесей. Изучение адсорбции красителей является актуальной задачей.

Экспериментальные исследования показали, что красители из водных растворов могут быть удалены с использованием продвинутых окислительных процессов (AOPs). Например, для обработки красителей используют деструкцию ультрафиолетом в сочетании с $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ или реактивом Фентона в растворе [5-9]. Импульсная разрядная плазма также считается применимым и эффективным методом для удаления органических

загрязнителей из сточных вод [10, 11]. Плазма импульсного разряда в воде эффективна для образования химически активных веществ, таких как OH^\bullet , H^\bullet , O^\bullet , O_3 , H_2O_2 , и т. д. [12, 13]. Гидроксильные радикалы, образующиеся при воздействии на пероксид водорода ультрафиолетовым излучением, из-за их высокого окислительного потенциала могут эффективно взаимодействовать с органическими загрязняющими веществами, содержащимися в воде [14]. Кроме того, в зависимости от проводимости раствора и мощности, вкладываемой в разряд, деструкция может достигаться за счет ударной волны и самого ультрафиолетового излучения [15]. Использование различного рода разряда в воде для деструкции органического красителя – родамина В, исследовалась в работах [16, 17, 18].

Результаты исследования процессов деструкции метиленового синего (МС) в водных растворах АОРа методами приведены в статьях [19-24]. Так в статье [24] изучалось влияние плазмы ДБР на деструкцию МС. Основную роль в деструкции играют озон и другие активные частицы, образующиеся в плазме. Степень деструкции красителя составляет порядка 99-100 %.

Следует отметить, что энергоэффективность АОРа методами при деструкции красителей ниже, чем при использовании диэлектрического барьерного разряда (ДБР) [17, 18].

Анализ современного состояния исследований, посвященных деструкции стойких и токсичных загрязнителей, позволяет сделать вывод, что в качестве одного из возможных способов очистки сточных вод от красителей может использоваться **диэлектрический барьерный разряд**, который уже нашел широкое применение в системах защиты окружающей среды [25-29]. Таким образом, *целью данной работы* является изучение процессов очистки сточных вод от красителей при помощи адсорбции на сорбенты различного состава и типа, а также деструкция красителей в плазме ДБР на примере метиленового синего и родамина В.

В задачи работы входило:

- 1) Определение эффективности очистки воды, содержащей красители с помощью 3 разных адсорбентов.
- 2) Расчет сорбционной емкости сорбентов по красителям.
- 3) Изучение изменения сорбционной емкости сорбентов от времени сорбции и концентрации красителей в растворе.
- 4) Определение эффективности очистки воды, содержащей красители в ДБР от приложенной мощности, расхода подаваемой воды и от начальной концентрации красителей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперимент проводился на установке (рис. 1), основным элементом которой служил плазмохимический реактор, представляющий собой коаксиальный реактор ДБР, состоящий из внешней пирексовой трубки, диаметром 12 мм, являющейся диэлектрическим барьером разряда, внутреннего электрода из алюминиевого сплава диаметром 8 мм.

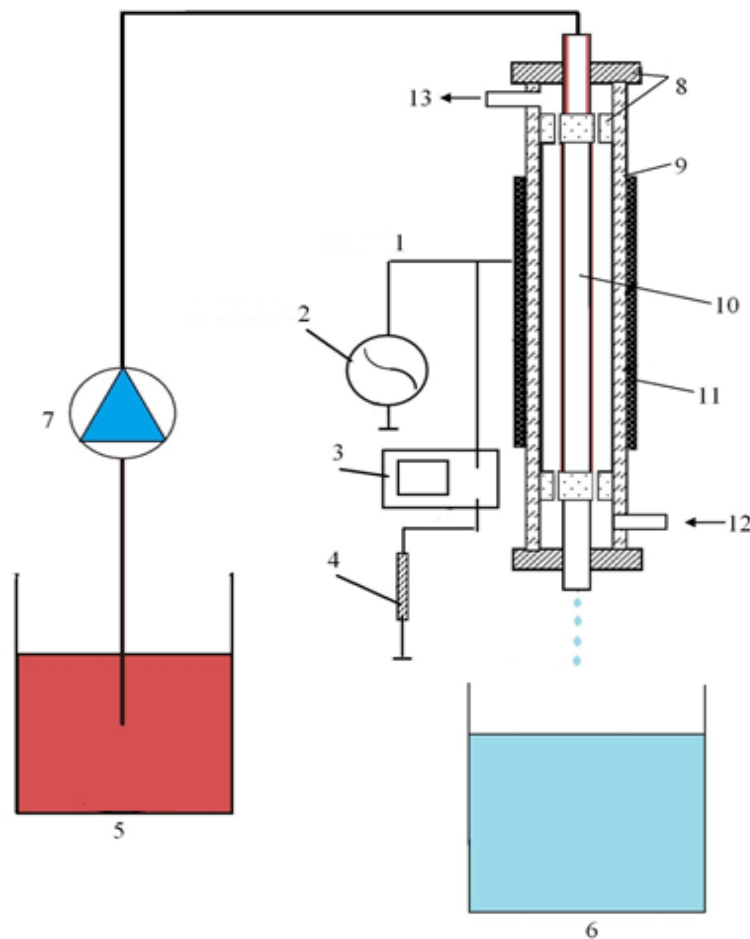


Рис. 1. Схема реактора ДБР.

1 - Реактор, 2 - Источник питания, 3 - Цифровой осциллограф GW Instek GDS-2072, 4 - Резистор 100 Ом, 5 - Резервуар с красителем, 6 - резервуар с водой, прошедшей очистку, 7 - Насос, 8 - Тefлоновые вставки, 9 - Диэлектрик, 10 - Внутренний электрод, 11 - Внешний электрод, 12 - Вход газа, 13 - Выход газа.

Размер разрядной зоны составлял 12 см. На внутренний электрод была нанесена гидрофильная стеклоткань, толщиной 1 мм, с помощью которой обеспечивался пленочный режим течения модельного раствора в системе.

Объемный расход модельного раствора красителей с исходной концентрацией 40 мг/л изменялся в интервале 0,15 – 0,5 мл/с. Время контакта жидкости (τ_k) с зоной разряда определялось по формуле:

$$\tau_{\kappa} = \frac{\pi \cdot D \cdot h \cdot L}{Q}$$

где D – толщина гидрофильного материала, h – толщина плёнки раствора, Q – объемный расход раствора, L – длина разрядной зоны.

Толщина пленки обрабатываемой жидкости рассчитывалась исходя из предположения гладкого ламинарного потока в поле силы тяжести [26]:

$$h = \left(\frac{3\nu \cdot Q}{g \cdot \pi \cdot D} \right)^{1/3}$$

где ν - кинематическая вязкость жидкости, g – гравитационная постоянная.

Барьерный разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора ($f = 1000$ Гц). Напряжение контролировалось с помощью высоковольтного зонда, а ток разряда определялся по падению напряжения на резисторе (100 Ом), последовательно включенным в цепь заземления. Оба сигнала одновременно контролировались цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2072 (Тайвань). Напряжение, подводимое к электродам, варьировалось в диапазоне 6-13 кВ, сила тока разряда изменялась от 0,1 до 0,8 мА. Частота тока разряда варьировалась в диапазоне 500 – 2000 Гц, мощность разряда в исследуемом диапазоне частот составляла – 20 – 180 Вт. Вольтамперная характеристика и мощность разряда, а также влияние частоты тока разряда на физические характеристики плазмы, приведены в [28].

Плазмообразующим газом являлся технический кислород с объемной долей 99,7 %, который подавался в систему навстречу потоку жидкости с объемным расходом равным $3 \text{ см}^3/\text{с}$.

В качестве модельного красителя был выбран родамин В (RhB, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, $M = 479,02$ г/моль) (рис. 2), который относится к представителям группы флуоресцентных красителей [31] и метиленовый синий (рис. 3) – тиазиновый краситель, применяющийся в текстильной промышленности.

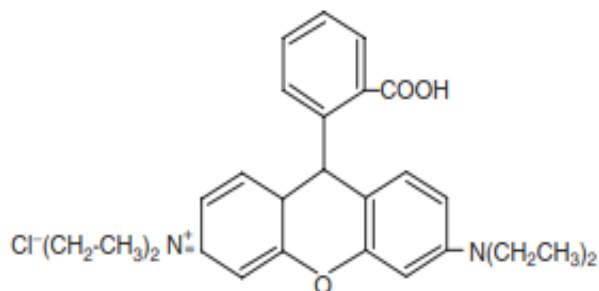


Рис. 2. Родамин В и его химическая формула.

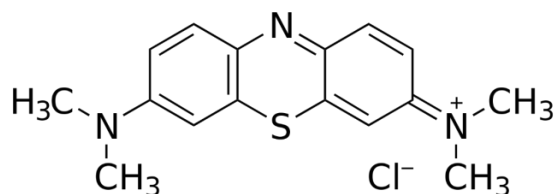


Рис. 3. Метиленовый синий и его химическая формула.

Эффективность очистки (α) растворов, содержащих краситель, оценивали спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ (ПромЭкоЛаб) по поглощению излучения на длине волны 573 нм и 663 нм соответственно для родамина В и метиленового синего:

$$\alpha(\%) = \frac{A_0 - A}{A} \cdot 100$$

где A_0 и A – величина начального и конечного поглощения раствором излучения на длине волны, соответствующей максимуму поглощения (λ_{\max}). Калибровочные зависимости приведены на (рис. 4) и (рис. 5).

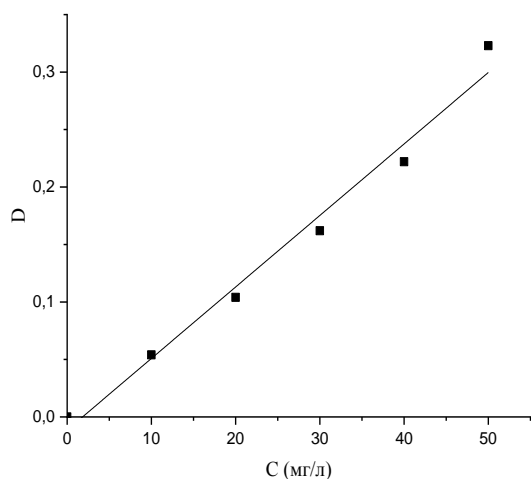


Рис. 4. Калибровочная зависимость (родамин В), ($\lambda=573$ нм)

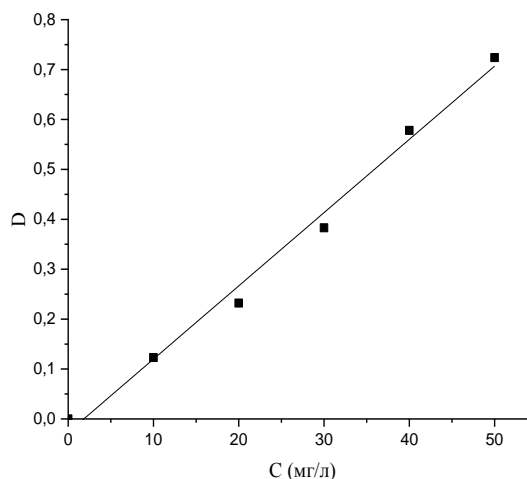


Рис. 5. Калибровочная зависимость (Метиленовый синий), ($\lambda=663$ нм)

В качестве сорбентов, используемых для очистки воды, использовались Верма-сорб (вермикулит), ОI-Ех Hard (глинистый сланец) и ЦТР-Сорб (цеолит).

В ходе экспериментов навеска сорбента добавлялась в раствор, содержащий краситель и перемешивалась в течение 5-15 минут с использованием магнитной мешалки. После этого сорбент извлекался

раствора, и измерялась остаточная концентрация красителя. Сорбционная емкость сорбентов рассчитывалась по формуле:

Сорбционная ёмкость сорбента рассчитывалась по формуле:

$$J_i = \frac{V_0 \cdot (C_{0,i} - C_i)}{m}, \text{ мг/г,}$$

где J_i – сорбционная ёмкость, мг/г, V_0 – объём пробы модельного раствора НП, пропущенный через сорбент, л; C_0 и C – начальная и конечная концентрации красителей соответственно, мг/л; m – масса образца сорбента, г.

Используемые сорбенты представлены на (рис. 6.)



Рис. 6. Сорбенты, используемые в экспериментах (Верма-сорб (вермикулит), ЦТР-Сорб (цеолит) и Ol-Ex Hard (глинистый сланец).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначальным этапом исследований являлось определение адсорбционной емкости сорбентов по красителям и оценка их эффективности для очистки сточных вод. Зависимость сорбционной емкости сорбентов по метиленовому синему и роданину В от времени протекания сорбции представлено на (рис. 6) и (рис. 7) соответственно.

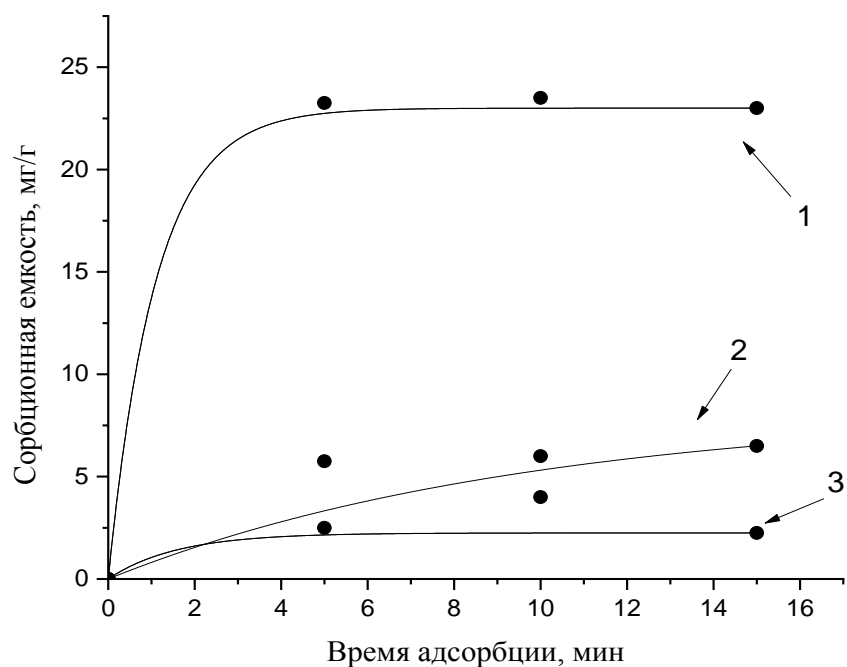


Рис. 6. Зависимость сорбционной емкости сорбентов по метиленовому синему от времени сорбции (1-ЦТР-Сорб; 2-Верма сорб; 3-ОI-Ех Hard).

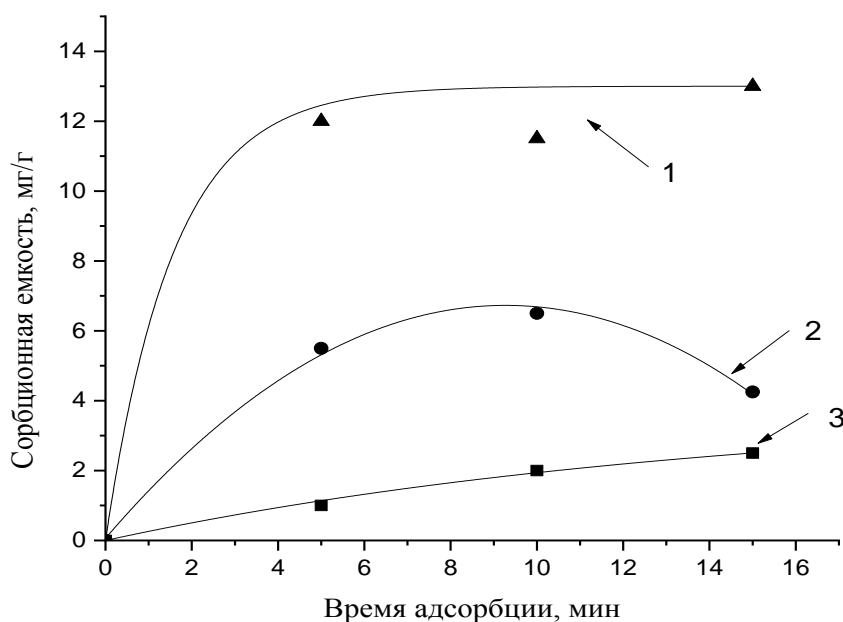


Рис. 6. Зависимость сорбционной емкости сорбентов по роданину В от времени сорбции (1-ЦТР-Сорб; 2-Верма сорб; 3-ОI-Ех Hard).

Как видно из графиков, при увеличении времени адсорбции от 5 до 15 минут сорбционная емкость всех сорбентов меняется незначительно, поэтому оптимальным временем контакта раствора с адсорбентом можно считать 5 минут. В случае же адсорбции роданина В сорбентом Верма сорб, наблюдается снижение сорбционной емкости после 10 минуты адсорбции. Это говорит о протекании адсорбционно-десорбционных процессах.

Наиболее эффективным сорбентом для очистки является ЦТР Сорб (цеолит), поэтому при дальнейших исследованиях был выбран сорбент именно этой марки. Его максимальная сорбционная емкость составила 23,5 мг/г по метиленовому синему и 13 мг/г по Родамину В. Максимальная степень очистки составила 92 % при очистке воды от метиленового синего и 52 % по Родамину В.

Следующим этапом исследований было определение сорбционной емкости сорбента ЦТР Сорб при различных концентрациях красителя Родамина В (рис. 7), поскольку эффективности очистки от данного красителя оказались гораздо ниже чем от метиленового синего для всех типов сорбентов.

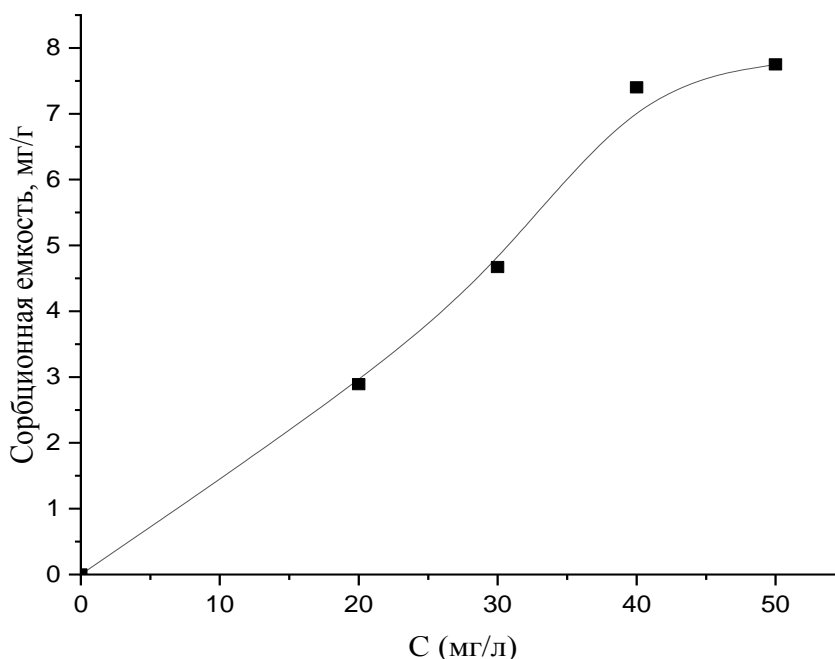


Рис. 6. Зависимость Сорбционной емкости цеолита от начальной концентрации красителя родамин В.

При увеличении концентрации родамин В в растворе, сорбционная емкость ЦТР Сорб растет, однако эффективность очистки остается на постоянном уровне (50-55 %). Таким образом, можно сделать вывод, что адсорбция красителей не является эффективным методом очистки, т.к. полная очистка не была достигнута ни одним сорбентом, а в случае с адсорбцией Родамина В, максимальная степень очистки составила лишь 55 %.

Дальнейшим этапом исследований являлось оценка эффективности деструкции красителей при обработке в плазме ДБР при различных параметрах работы установки.

Полученные экспериментальные данные показали (рис. 7), при обработке модельных растворов (параметры обработки представлены в табл. 1), протекают процессы деструкции, присутствующих в них красителей, с эффективностями не ниже 40 % и зависит от объемного расхода

обрабатываемого раствора. При увеличении расхода воды, содержащей родамин В (рис. 8) с 0,15 до 0,5 мл/сек эффективность разложения в ДБР снижается на с 72 % до 45 %, а для метиленового синего – 60 % до 50 %. Ход кинетических кривых деструкции исследуемых красителей, показывает, что протекающие процессы описываются кинетическим уравнением первого порядка.

Таблица 1

Параметры обработки

Параметр	Значение
Частота, Гц	1000
Напряжение, кВ	7,62
Мощность, Вт/см ³	2,84
Сила тока, мА	6,7
Расход газа (O ₂), л/мин	0,5
Расход жидкости, мл/сек	0,14-0,5
Время контакта жидкости с зоной плазмы, с	1,2-2,4

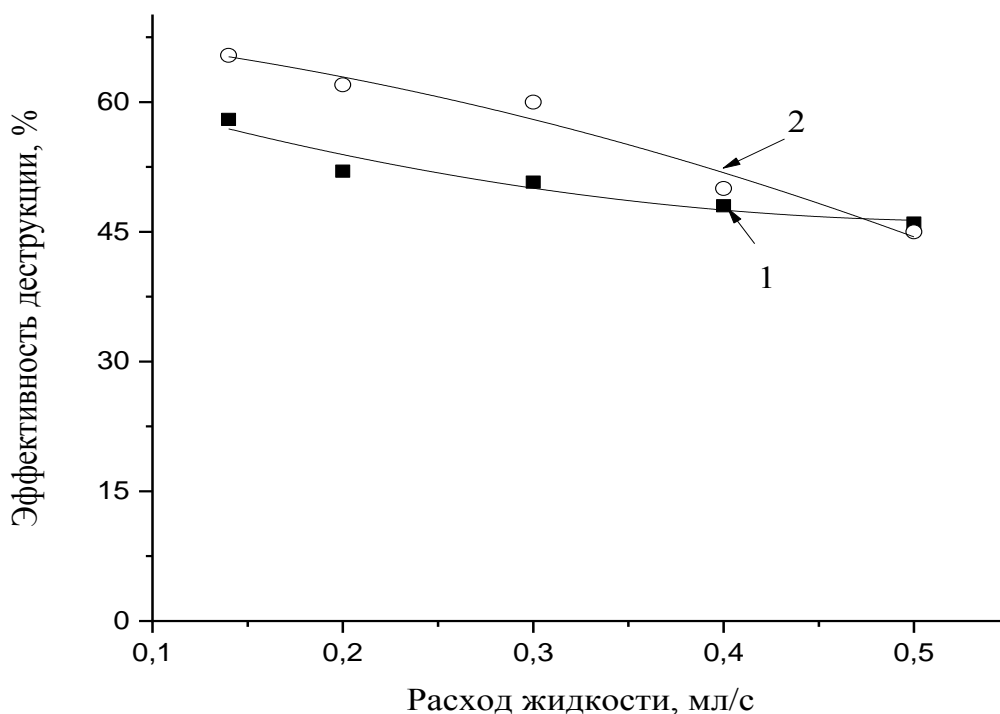


Рис. 7. Зависимость эффективности очистки от расхода воды, содержащей красители.

Влияние мощности разряда на степень разложения красителей представлена на (рис. 5). При увеличении объемной мощности, вкладываемой в разряд, происходит рост степени разложения, как родамина В, так и метиленового синего.

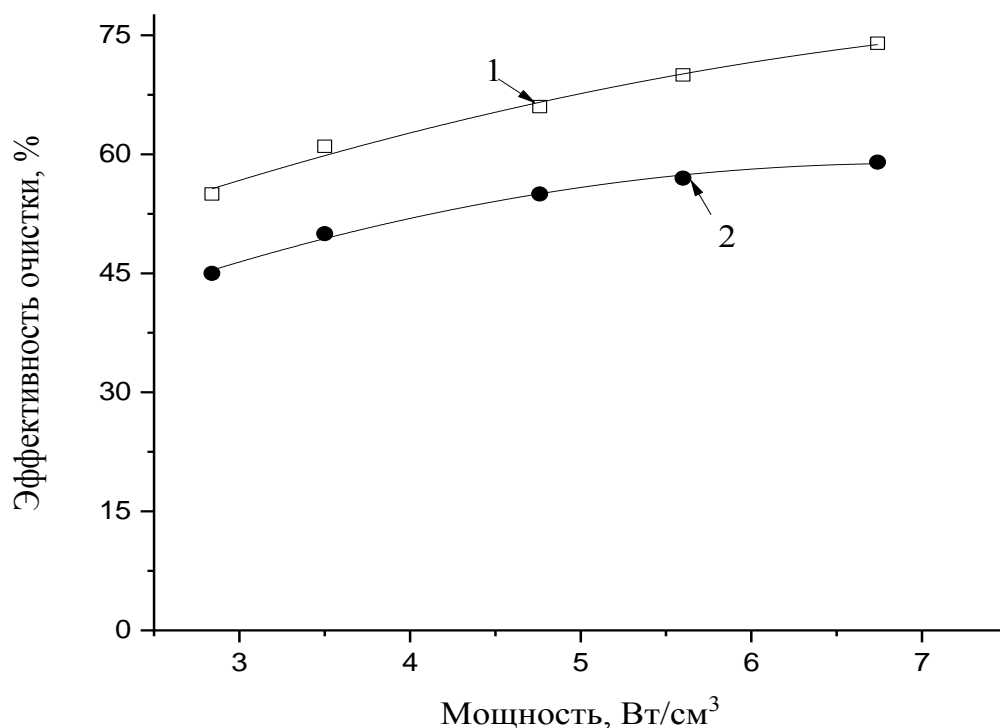


Рис. 8. Зависимость эффективности очистки от мощности, вкладываемой в разряд, при деструкции красителей.

При изменении мощности с 3 до 7 Вт/см³, эффективность деструкции родамина В увеличивается с 40 % до 60 %, а для метиленового синего также увеличивается с 46 до 65 %. Таким образом, как и следовало ожидать, объемная мощность, вкладываемая в разряд, является одним из основных параметров, влияющих на деструкцию красителей при обработке в плазме ДБР, т.к. её увеличение приводит к росту концентрации активных частиц, участвующих в процессах превращения органических соединений, что и приводит к увеличению степени их деструкции.

Полученные экспериментальные данные показывают, что увеличение начальной концентрации красителей в растворе приводит к нелинейному снижению степени их разложения (рис. 9). Данный факт может быть объяснен сменой механизма химического взаимодействия красителей с активными частицами, образующимися в ДБР, причем образование активных частиц является лимитирующей стадией протекающих процессов [32].

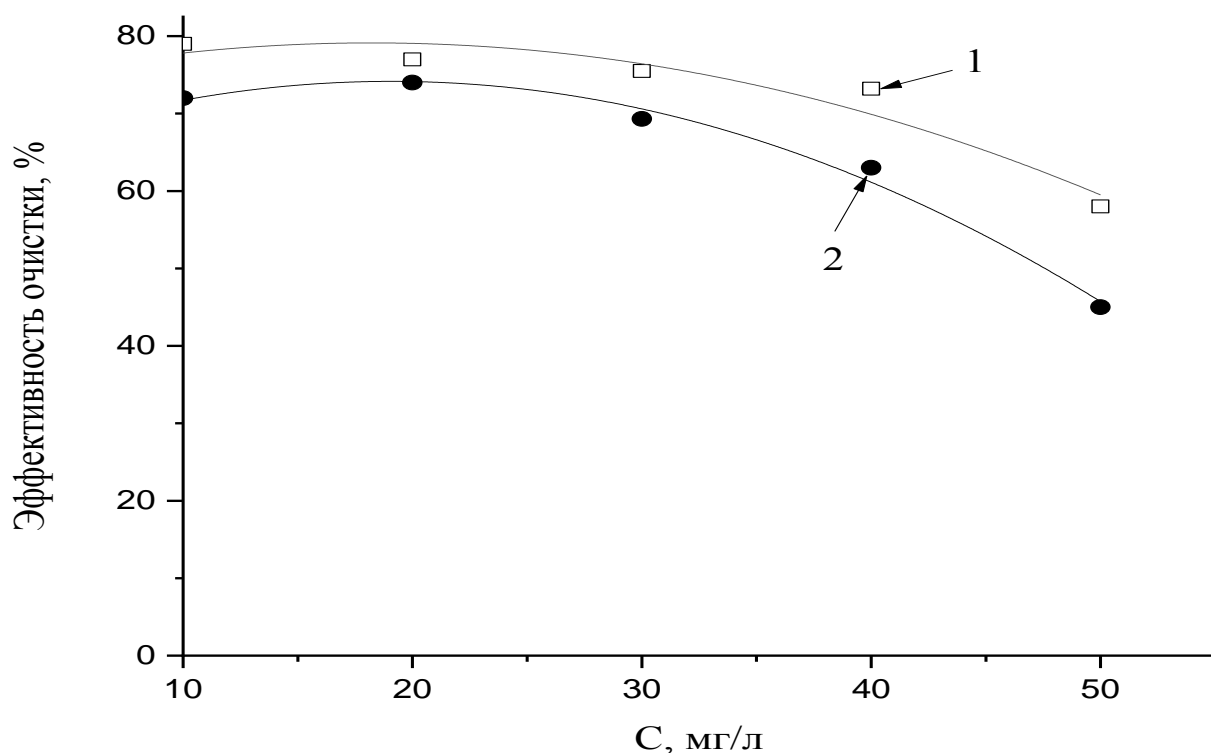


Рис. 9. Зависимость эффективности очистки от начальной концентрации красителей.

Полученные данные показывают, что наиболее устойчивым из исследуемых красителей является метиленовый синий, эффективность деструкции которого на 5-7 % ниже, чем родамина В при одинаковых параметрах обработки, а энергозатраты на их деструкцию составляют 1,5 г/(кВт·ч), что соизмеримо с AOPs технологиями [17, 18].

ВЫВОДЫ

Наиболее эффективным сорбентом для очистки является ЦТР Сорб (цеолит), Максимальная сорбционная емкость которого составил 23,5 мг/г по МС и 13 мг/г по Родамину В. Максимальная степень очистки составила 92 % при очистке воды от МС и 52 % по Родамину В. При увеличении времени адсорбции от 5 до 15 минут сорбционная емкость всех сорбентов меняется незначительно, поэтому оптимальным временем контакта раствора с адсорбентом можно считать 5 минут. При увеличении концентрации родамина В в растворе, сорбционная емкость ЦТР Сорб растет, однако эффективность очистки остается на постоянном уровне (50-55 %).

По результатам деструкции красителей с использованием плазмы можно сделать вывод, что использование ДБР для деструкции органических красителей, присутствующих в воде, приводит к их разложению со степенями очистки достигает порядка 70-80 %. Было установлено, что на

эффективность протекающих процессов влияют начальная концентрация загрязнителя, объемный расход обрабатываемого раствора и мощность, вкладываемая в разряд. Следует отметить, что для окончательной оценки экологической целесообразности использования ДБР в системах очистки загрязненных красителями стоков, необходимо также проведение исследований по оценке образования промежуточных и конечных продуктов разложения исходных соединений. В качестве перспективного направления решения экологической проблемы является совмещение плазменных и адсорбционных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) **Gushchin A. A.** et al. Destruction Kinetics of 2, 4 Dichlorophenol Aqueous Solutions in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge in Oxygen //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2018. – V. 38. – №. 1. – P. 123-134.
- 2) **Gushchin A. A.** et al. Destruction Kinetics of 2, 4 Dichlorophenol Aqueous Solutions in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge in Oxygen //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2018. – V. 38. – №. 1. – P. 123-134.
- 3) Государственный доклад «О состоянии об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году»-М.: Минприроды России; НИИ-Природа, 2017. – 760 с.
- 4) **Марченко Т. А.** и др. Методы оценки качества водоемов по комплексу гидрохимических показателей на примере рек Ивановской области //Вода: химия и экология. – 2015. – №. 11. – С. 22-29.
- 5) **Huang F.** et al. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma //Chemical Engineering Journal. – 2010. – Т. 162. – №. 1. – С. 250-256.
- 6) **N.H. Ince, D.T. Gonenc,** Treatability of textile azo dye by UV/H₂O₂, Environ. Technol. 18 (1997)179–185.
- 7) **S.F. Kang, H.M. Chang,** Coagulation of textile secondary effluents with Fenton’s reagent, Water Sci. Technol. 36 (1997) 215–222.
- 8) **C.H. Liao, M.D. Gurol,** Chemical oxidation by photolytical decomposition of hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 3007–3014.
- 9) **W.G. Kuo,** Decolorizing dye wastewater with Fenton’s reagent, Water Res. 26 (1992) 881–886.
- 10) **E.G. Solozhenko, N.M. Soboleva, V.V. Goncharuk,** Decolourization of azodye solutions by Fentons oxidation, Water Res. 29 (1995) 2206–2210.
- 11) **A.K. Sharma, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney,** A preliminary study of pulsed streamer corona discharge for degradation of phenol in aqueous solution, Hazard. Waste Hazard. Mater. 10 (1993) 209–219.
- 12) **B. Sun, M. Sato, J.S. Clements,** Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 509–513.
- 13) **A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney,** Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution, J. Hazard. Mater. 41 (1995) 3–30.
- 14) **B. Sun, M. Sato, J.S. Clements,** Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water, J. Electrostatics 39 (1997) 189–202.
- 15) **O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun,** Photochemical processes for water treatment, Chem. Rev. 93 (1993) 671–698.
- 16) **D.M. Willberg, P.S. Lang, R.H. Hochemer, A. Kratel, M.R. Hoffmann,** Degradation of 4-chlorophenol, 3,4-dichloroanilin, and 2,4,6-trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 2526–2534.
- 17) **Sugiarto AT, Ito S, Ohshima T, Sato M, Skalny JD** (2003) J Electrostat 58:135

- 18) **Nakagawa Y, Mitamura S, Fujiwara Y, Nishitani T** (2003) *Jpn J Appl Phys* 42-1:3-1422
- 19) **Malik M. A.** Water purification by plasmas: Which reactors are most energy efficient? // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2010. – V. 30. – №. 1. – P. 21-31
- 20) **Sano N. et al.** Decomposition of organic compounds in water by direct contact of gas corona discharge: influence of discharge conditions // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2002. – V. 41. – №. 24. – P. 5906-5911.
- 21) **Stara Z, Krcma F, Nejezchleb M, Skalny JD** (2009) *Desalination* 239:283
- 22) **Maehara T, Miyamoto I, Kurokawa K, Hashimoto Y, Iwamae A, Kuramoto M, Yamshita H, Mukasa S, Toyota H, Nomura S, Kawashima A** (2008) *Plasma Chem Plasma Process* 28:467
- 23) **Ishijima T, Hotta H, Sugai H, Sato M** (2007) *Appl Phys Lett* 91:121501
- 24) **Malik MA, Rehman U, Ghaffar A, Ahmed K** (2002) *Plasma Sources Sci Technol* 11:236
- 25) **Ikoma S, Satoh K, Itoh H** (2009) *IEEJ Trans FM* 129(4):237 (in Japanese)
- 26) **Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Osti A.A., Izvekova T.V., Kvitkova E.Yu.** Regeneration of natural sorbents contaminated with oil products in dielectric barrier discharge plasma. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 72–76.
- 27) **Gushchin A. A. et al.** Removal of Oil Products from Water Using a Combined Process of Sorption and Plasma Exposure to DBD // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2018. V. 38.- № 5 – P. 1021-1033.
- 28) **Гусев Г.И., Курачева Н.М., Гуцин А.А., Извекова Т.В.** Восстановление сорбционной активности диатомита марки СМД, загрязненного нефтепродуктами с использованием диэлектрического барьерного разряда. *Пожарная и аварийная безопасность Материалы X Международной научно-практической конференции, посвященной 25-летию МЧС России. Под общей редакцией И.А. Малого.* 2015. С. 203-208.
- 29) **Lu, Na** Application of Double-Dielectric Barrier Discharge Plasma for Removal of Pentachlorophenol from Wastewater Coupling with Activated Carbon Adsorption and Simultaneous Regeneration / Na Lu, Jie Li, and others // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2012. – V. 32. - №1. - P. 109 – 121
- 30) **Bird RB, Stewart WE and Lightfoot EN,** *Transport Phenomena.* John Wiley&Sons, NewYork, 37 (2007)
- 31) **Гордон П., Грегори П.** *Органическая химия красителей: перевод с английского.* — Москва: Мир, 1987. — С. 24, 105, 274
- 32) **Hao, X.L.** Enhanced degradation of organic pollutant 4-chlorophenol in water by non-thermal plasma process with TiO₂ / X.L. Hao, M.H. Zhou, Y. Zhang, L.C. Lei // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2006. – Vol. 26, №5. – P. 455–468