

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Кафедра промышленной экологии

ПРОЕКТНАЯ ШКОЛА «ХИМТЕХ»

**Всероссийский конкурс
юных исследователей окружающей среды им. Б.В. Всесвятского
(с международным участием)**

**«Очистка сточных вод текстильных производств с использованием
плазменно-каталитического реактора барьерного разряда с
последующей регенерацией каталитических материалов»**

Выполнила:

Титова Ирина Игоревна, 11 класс
МБОУ «Средняя школа № 26
с углубленным изучением предметов естественнонаучного цикла»
Проектная школа «Химтех»

Руководитель:

Гусев Григорий Игоревич,
старший преп. кафедры промышленной экологии
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»,
кандидат химических наук

Иваново – 2024 г.

Аннотация

Работа посвящена исследованию очистки водных растворов, содержащих родамин Б, с использованием плазменно-каталитического реактора барьерного разряда с последующей регенерацией каталитических материалов. Процесс разложения родамин Б протекает первоначально с образованием промежуточных органических соединений с меньшей молекулярной массой (таких как спирты и карбоновые кислоты), которые в дальнейшем окисляются до диоксида углерода и воды, что подтверждается высокой степенью минерализации. Обработка в ДБР загрязненного катализатора приводит к регенерации, однако она ограничена пятью циклами водоочистка-регенерация. Таким образом, плазменно-каталитические процессы могут быть эффективны, как для водоочистки и водоподготовки, так и для регенерации катализаторов после проведения процессов.

Работа содержит 5 таблиц, 9 рисунков, 27 литературных источников и изложена на 25 страницах.

Содержание

Введение.....	6
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	7
1.1. Водоподготовка на текстильном производстве.....	7
1.2. Загрязнение сточных вод органическими красителями.....	9
1.3. Очистка сточных вод с использованием диэлектрического барьерного разряда.....	10
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	12
Описание экспериментальной установки и методик.....	12
Выводы	23
Список литературы	24

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 [1].

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, легко окисляемыми органическими веществами, соединениями металлов, аммонийным и нитритным азотом, а также специфическими загрязняющими веществами [2]. Использование синтетических органических красителей в современных текстильных технологиях [3] 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 [3]. Практически все красители являются токсичными загрязняющими веществам 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.

Задачи данной работы:

1. Исследование деструкции родамина Б в плазме диэлектрического барьерного разряда с находящимся внутри реактора катализатором – платиной, нанесенной на оксид алюминия.
2. Изучение кинетики образования продуктов деструкции родамина Б и определение их качественного состава.
3. Установление оптимального времени контакта раствора с разрядной зоной при обработке водных растворов, содержащих родамин Б.

ГЛАВА 1. Литературный обзор.

1.1. Водоподготовка на текстильном производстве

На предприятиях производства текстиля вода применяется как растворитель для подготовки растворов моечного назначения на предприятиях начальной обработки шерсти; приготовления нарочных или мочильных растворов на фабриках начальной обработки лубяных волокон; подготовки отделочных, отбеливающих и красильных растворов на заводах текстильного производства; приготовления отделочных, отмочно-зольных, красильных и дубильных растворов в кожевенном производстве [4]. Примерно 70 % воды, используемой в текстильном производстве, требуется на промывку сырья, а также отмывку полуфабрикатов в различных этапах технологического процесса.

Процесс предварительной подготовки необходим, чтобы вымыть нежелательные вещества, которые добавляются в текстиль при его изготовлении. Также для получения наилучших результатов окраски необходимо использовать умягченную воду. Поэтому водоподготовка в текстильной промышленности играет очень важную роль.

Готовые изделия, производимые в текстильном производстве, в зависимости от типа (одежда, ковры, ткани, шинный корд, шерсть), выполненные из волокон различного типа, подвергаются технологической обработке для подготовки к конечному применению. К конечной обработке относятся следующие процессы:

- удаление из шерстяных и хлопковых волокон различных естественных загрязнений (твердые мелкие частицы, грязь, жировые частицы);
- удаление примесей технологического характера (металлические частицы, шлихтующий раствор);
- аппретирование изделий для сообщения им требуемых качественных показателей, которые характеризуют товарный вид, тактильное качество и механическая прочность.

Предприятия текстильного направления на технологических стадиях производства требуют подачи больших объемов воды. Для использования воды в технологическом цикле ее требуется подготовить. Применяются следующие способы подготовки воды для текстильного производства:

- обессоливание (если требуется высокое качество) или умягчение воды в процессах изготовления пряжи, при выработке искусственного волокна;
- очистка воды для подачи на питание парогенераторов источников тепловой энергии, особенно для требующих существенных объемов подпиточной воды (при малом возврате конденсата);
- снижение жесткости воды (умягчение), иногда с предварительным уменьшением концентрации углекислого газа (декарбонизацией), воды, если она используется при крашении и отбелке волокна;

– осуществление обессоливания воды, применяемой в установках кондиционирования воздуха, подаваемого в ткацкие или прядильные цеха (ионный обмен, термическое обессоливание, обратный осмос).

На заводах текстильной промышленности существенные расходы воды требуются в красильно-отделочных процессах. На текстильных производствах имеется тенденция к сокращению количества потребляемой свежей воды [5].

Это достигается многократным использованием воды в оборотных циклах, применение новых, маловодных, технологий производства волокон, использование воды, отработавшей в одном процессе, для других целей, замкнутые циклы производства по воде.

Технология промывки текстильных волокон в агрегатах периодического действия дает возможность на 70 % снизить использование свежей воды, а, значит, уменьшить вывод сточных вод, параллельно с этим на 80% уменьшить потребление электрической энергии.

В легкой промышленности имеется несколько экологических проблем, которые необходимо учитывать при проектировании такого рода предприятий [6]:

- избыточное водопользование и загрязнение водной природной среды: сточные водные потоки текстильного производства характеризуются содержанием в них грубодисперсных примесей, хлоридов, цинка, железа, соединений, содержащих азот и фосфор, сульфатов, хрома, нитратов, СПАВ, никеля и прочих веществ; в сточных водах производства, производящего кожевенную продукцию, имеют место быть алюминий, жиры и масла, СПАВ, фенолы, соединения азота, формальдегид и др.
- атмосферные загрязнения в виде пыли, оксида углерода, диоксида серы, оксидов азота и других составляющих;
- отходы технологии в форме нитей, волокон, обрезков материи, куски кожевенных изделий и пр.

Водоподготовка в текстильной промышленности требует наличия большого количества специального оборудования, потому что требования к качеству воды для различных технологических процессов в зависимости от обрабатываемых волокон разнообразны и обусловлены спецификой производства. В некоторых случаях эти требования намного жестче, чем предъявляемые к питьевой воде. Так в текстильной промышленности при производстве искусственных волокон лимитируется ее жесткость, содержание в ней железа и марганца.

Существуют также общие требования к водоподготовке для производственных целей. Она не должна способствовать образованию отложений и накипи на оборудовании и в трубопроводах. Такие отложения приводят к уменьшению коэффициента теплопередачи, снижению поперечного сечения потока, увеличению сопротивления движению воды, следовательно, снижают эффективность охлаждения и ведут к повышению энергозатрат и стоимости конечного продукта. В оборотных системах

охлаждения не должно происходить развитие микроорганизмов, водорослей и прочего.

Качество исходной воды обязательно контролируется химическими, физическими и бактериологическими анализами и в зависимости от технологических требований подбирается необходимое оборудование и разрабатывается схема водоподготовки в каждом конкретном случае.

1.2. Загрязнение сточных вод органическими красителями

Сточные воды текстильной промышленности имеют весьма сложный состав и высоко токсичны, они представляют собой серьезную экологическую опасность. Очистка сточных вод хлопкоперерабатывающих предприятий — это многостадийный процесс, требующий правильной поэтапной очистки, поскольку побочные продукты могут быть токсичными. Также текстильные стоки требуют применения комплексного сочетания методов очистки способствующих более полному удалению ПАВ, неорганических и органических веществ, красителей, взвешенных веществ и солей [6].

На качество воды большое влияние оказывают вещества, которые находятся в воде в различных концентрациях и фазовых состояниях. Избыточная концентрация некоторых из них может оказывать негативное влияние как на человека, так и на биологическую обстановку в природном водоеме. Поэтому при сбросе воды после технологического процесса необходимо проводить извлечение из стоков многих загрязняющих веществ и добиваться установленной предельно допустимой концентрации (ПДК) в сточных водах. Все химические соединения, присутствующие в воде, можно разделить на органические и неорганические, а также классифицировать по их фазовому состоянию в растворе [7].

Сточные воды текстильного производства в качестве основных загрязнителей содержат:

- красители;
- соединения тяжелых металлов;
- ПАВ;
- вредные органические соединения и др.

В процессах крашения ткани используются большое количество окислительных красителей-полупродуктов. Это анилиновая соль, пирокатехин, резорцин, пирогаллол, красители для ткани: черный, серый, желтый и коричневый. Все эти вещества являются ароматическими углеводородами, в которых имеется бензольное кольцо. Эти соединения очень стойки к биохимическому окислению при сочетании заместителей: $\text{COOH-SO}_3\text{H}$, $\text{NO}_2\text{-NO}_2$, $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, $\text{SO}_3\text{H-SO}_3\text{H}$ [7].

При крашении используются прямые (анионные) красители. Наряду с красителями, окрашенные сточные воды содержат и другие сопутствующие органические и минеральные загрязнения. Это, в первую очередь, СПАВ, ароматические углеводы, органические и минеральные кислоты, хлориды, сульфаты, ионы тяжелых металлов.

Критерием загрязненности сточных вод при сбросе красителей в водоемы является ухудшением качества природных вод вследствие изменения их органолептических свойств, появления вредных веществ для человека, животных, птиц, кормовых и промысловых организмов, а также нарушение процесса самоочищения и санитарного режима поверхностных источников.

Например, содержание загрязнений в сточных водах меховой промышленности столь велико, что в случае поступления последних в водный объект может вызвать необратимые процессы, включая полное разрушение в сложившейся экосистеме.

Окрашенные сточные воды создают неблагоприятное эстетическое восприятие, влияющие на кислотный режим водоема и угнетающие самоочищение, вследствие адсорбции солнечного света и нарушение процессов фотосинтеза. Вред, наносимый сбросом окрашенных сточных вод в водоемы, помимо указанного отрицательного влияния на светопрозрачность воды и на ассимиляцию водорослей, проявляется в повышении минерализации, а это отрицательно сказывается на вкусовых качествах воды при использовании водоисточника для питьевых целей. Кроме того, увеличение минерализации может угнетать биохимическую жизнь в водоеме.

Поэтому очистка сточных вод красильных производств, с целью предотвращения загрязнения водоемов, представляет собой важную экологическую задачу. В связи с высоким содержанием солей в красильных растворах, использование традиционных биологических методов очистки не представляется возможным. До 20% синтетических органических красителей, производимых в мире, теряются в процессе окраски волокон и тканей [4,6]. При этом разложение органических красителей под действием природных факторов (солнечная радиация, температурные воздействия) часто сопровождается образованием 109 токсичных соединений, опасных для здоровья людей и животных. Проблема усугубляется также и тем, что под действием анаэробных бактерий азокрасители преобразуются в потенциально опасные для здоровья ароматические амины [8].

Синтетические красители представляют серьёзную опасность загрязнению водоемов, широко применяющихся в разнообразных отраслях народного хозяйства. Глубокие превращения сложных органических молекул под воздействием окислителей с образованием простых соединений обусловлены анализу продуктов разложения красителей [5].

Показано, что красители при концентрации более $0,1 \text{ мг/дм}^3$ влияют на кислородный режим воды, ХПК, БПК₅ и особенно на процессы аммонификации и нитрификации в воде [9].

1.3. Очистка сточных вод с использованием диэлектрического барьерного разряда

Современные темпы истощения сырьевых и энергетических ресурсов ведут к глобальному внедрению энергосберегающих технологий, создание

которых занимает особое место среди приоритетных направлений развития науки и техники.

Внимание ученых привлекают методы химии высоких энергий (ХВЭ), в частности плазмохимическая деструкция органических соединений, с использованием газоразрядной плазмы. Наиболее перспективными являются методы, которые используют такие виды электрического разряда как тлеющий, барьерный, коронный, стриммерный [10].

Методы ХВЭ характеризуются высокой эффективностью обезвреживания обрабатываемых соединений (не ниже 95-99 %). Их можно применять как индивидуально, так и в сочетании с традиционными методами подавления воздействий на окружающую среду [11].

Рассматриваемый метод неравновесной низкотемпературной плазмы диэлектрического барьерного разряда получил широкое применение в исследованиях по защите окружающей среды.

Плазма – четвертое состояние вещества. Плазмой называют ионизированный газ, в котором суммарные заряды ионов и электронов равны. Важная особенность плазмы заключается в том, что заряженные частицы плазмы участвуют как в индивидуальных, так и в коллективных взаимодействиях [12].

Наиболее распространенным в лабораторной и технической практике способом генерации состояния плазмы является газовый разряд – прохождение тока через среду под действием высокого внешнего напряжения. Для обработки водных растворов используют исключительно разряды атмосферного давления. Зона разряда (плазмы) непосредственно контактирует с обрабатываемым раствором. Первичным процессом, определяющим существование плазмы, является ионизация молекул или атомов плазмообразующего газа ударами электронов, ускоренных под действием внешнего электрического поля [13]. Гибель заряженных частиц происходит как путем их диффузии к границам разрядной зоны (раствор), так и при совместной рекомбинации электронов и положительных ионов в объеме плазмы [14].

Диэлектрический барьерный разряд (ДБР) реализуется между двумя близко расположенными электродами с условием что, хотя бы один из них покрыт диэлектриком, являющимся барьером для постоянного тока.

К электродам подается переменное напряжение частотой более 50 Гц и напряжением 2-4кВ. Барьерный разряд может возникать в двух видах: нитевидный и тлеющий (однородный). В большинстве случаев он неоднородный и состоит из большого числа микрозарядов в зазоре. Физика образования микрозарядов основана на процессах образования и распространения стримеров (волн ионизации, которые двигаются от анода к катоду навстречу движущейся электронной лавине) с последующим разрушением плазменного канала [15].

Основная суть метода очистки сточных вод методом ДБР состоит в образовании электрического разряда с заданными параметрами в водно-

воздушном потоке. Это дает возможность обеспечить одновременное воздействие на очищаемую воду нескольких факторов, таких как ультрафиолетовое излучение, озон, импульсное электрическое поле [16].

Полученные в ходе процесса активные частицы способны к химическому окислению вредных загрязняющих веществ, обычно органических соединений и бактерий или других биологических организмов. Отметим, что среди всех образующихся активных частиц, наибольшим окислительным потенциалом обладают ОН-радикал, перекись водорода и озон.

Барьерный разряд был и остается наиболее эффективным способом получения озона из воздуха и кислорода. В воде озон разлагается с образованием сильного окислителя – гидроксильного радикала (ОН), который, в отличие от молекулярного озона, способен разрушать многие токсичные органические соединения [16]. Дополнительно гидроксильные радикалы образуются при воздействии на пероксид водорода ультрафиолетовым излучением, эффект взаимодействия с загрязняющими веществами, содержащимися в воде, остается прежний [17].

Применение озонирования в процессе очистки воды имеет свои неоспоримые преимущества. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал озона в кислой среде – 2,07 В, продукта взаимодействия озона с водой – гидроксил-радикала – 2,8 В. Что является основной причиной активности озона по отношению к различного рода загрязнениям воды, включая микроорганизмы. Однако, следует отметить, что озон губителен не только для вредных микроорганизмов, но и для полезных человеку. Но даже без учета этого воздействия, озон сам по себе является веществом 1 класса опасности, токсичным для человека [18].

Главным преимуществом установки ДБР является простота конструкции и наличие надежных, эффективных и доступных источников питания. Поскольку применение данного вида плазмы возможно при комнатных температурах и атмосферном давлении, то, следовательно, не требуются дополнительное оборудование и затраты на проведение очистки.

Основным достоинством ДБР перед другими методами очистки вод является то, что в результате протекания процесса происходит разложение загрязнителя, а не его улавливание, как это имеет место быть при адсорбции и абсорбции.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Описание экспериментальной установки и методик

В качестве модельного загрязняющего вещества использовался водный растворы содержащий краситель Родамин Б (RhB, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, $M = 479,02$ г/моль). Модельный раствор красителя готовится смешиванием навески Родамина Б с дистиллированной водой. Начальная концентрация красителя варьировалась в диапазоне – 10 – 40 мг/л. В качестве катализатора в системе

использовался катализатор платина, нанесенная на оксид алюминия, который располагался в виде шарообразных гранул, диаметром 5 мм, внутри разрядной зоны на специальной подложке, сделанной из фторопласта.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1, основным элементом которой являлся реактор диэлектрического барьерного разряда (рис. 2). Контроль значений первичного напряжения осуществлялся вольтметром марки Д 5015. Входную мощность определяли путем интегрирования произведения обеих форм сигнала за период. Среднеквадратичное значение напряжения в экспериментах составляло 16,5 кВ (рис. 3). При этом ток разряда составлял 13,08 мА. Частота напряжения, приложенного к электродам, составляла 800 Гц.

Объемная мощность, вкладываемая в разряд (P , Вт/см³), составляла 8.63 Вт/см³ и рассчитывалась по формуле:

$$W = \frac{U \cdot I}{V_p}, \quad (1)$$

где I , А – сила тока во вторичной цепи, U , В – напряжение, V_p , см³ – объем разрядной зоны, рассчитанный по формуле:

$$V_p = S_{\text{сеч.}} \cdot L_{\text{р.з.}}, \quad (2)$$

где $S_{\text{сеч.}}$, см² – площадь сечения разрядной зоны, $L_{\text{р.з.}}$, см – длина разрядной зоны. Объем разрядной зоны реактора ДБР с коаксиальным расположением электродов составлял 25 см³. В качестве плазмообразующего газа во всех экспериментах использовался технический кислород, расход которого во всех опытах составлял 500 мл/мин (8,33 мл/с).

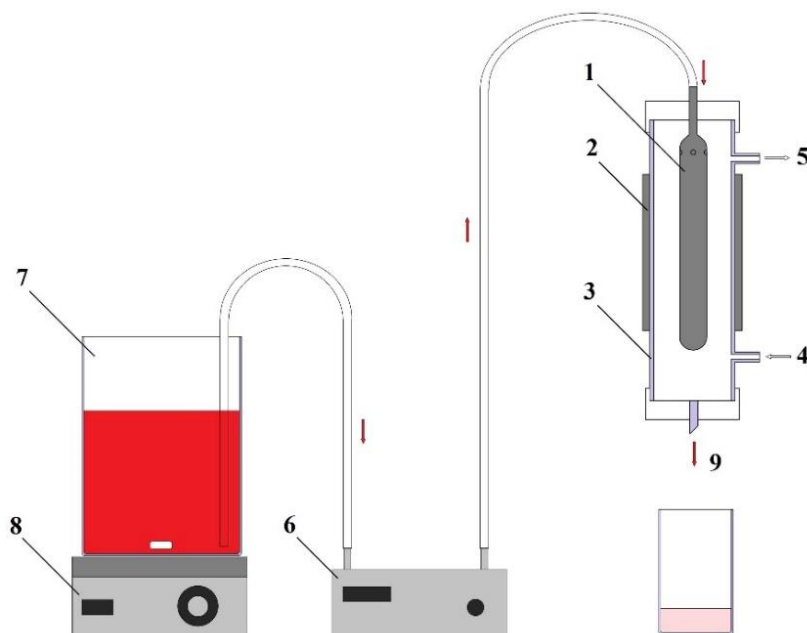


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 – внутренний электрод; 2 – внешний электрод; 3 – стеклянная трубка; 4 – вход газа (кислород); 5 – выход газа; 6 – насос; 7 – раствор красителя; 8 – мешалка магнитная; 9 – обработанный раствор.

Контроль значений первичного напряжения осуществлялся вольтметром марки Д 5015. Типичные формы импульсов тока и напряжения разряда приведены на рис. 3. Оба сигнала были записаны цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2072 (Instek, Тайвань). Входную мощность определяли путем интегрирования произведения обеих форм сигнала за период.

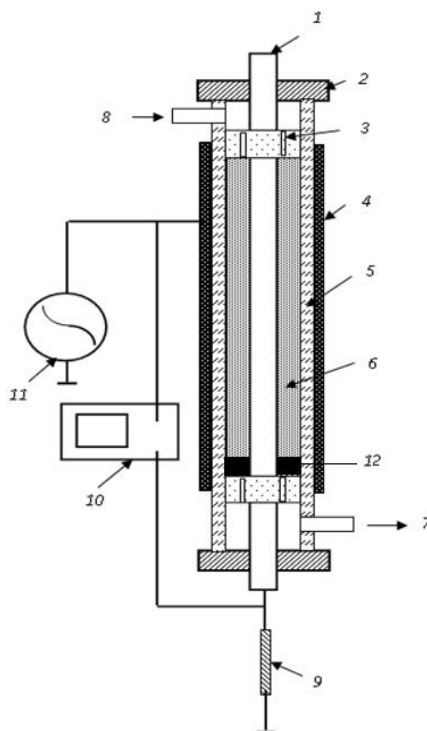


Рис. 2. Реактор с коаксиальным расположением электродов.

1 – внутренний электрод, 2 – тефлоновая вставка, 3 – тефлоновая вставка, 4 – внешний электрод, 5 – стеклянная трубка (диэлектрический барьер), 6 – зона горения плазмы, 7 – выход газа, 8 – вход газа, 9 – резистор 100 Ом, 10 – цифровой двухканальный осциллограф GW Instek GDS-2072, 11 – блок питания, 12 – слой катализатора.

Время контакта с разрядной зоной реактора τ изменялось в диапазоне приблизительно 0,39 – 5,91 с. Величины τ рассчитывались по формуле (7), где h , см² – толщина слоя жидкости при ламинарном течении в поле силы тяжести; $L = 8$ см – длина зоны разряда, Q , см³/с – скорость потока раствора.

Толщина слоя жидкости при ламинарном течении в поле силы тяжести может быть рассчитана [19]:

$$h = 0.908 \cdot \left(\frac{v^2}{g} \text{Re} \right)^{1/3} \quad (3)$$

где $g = 9,8$ м/с² – ускорение силы тяжести, v – кинематическая вязкость (м²/с), Re – критерий Рейнольдса. Критерий Рейнольдса рассчитывался по формуле:

$$\text{Re} = \frac{4 \cdot Q}{\pi D \cdot v} \quad (4)$$

где Q – объемный расход жидкости м³/с, D – диаметр цилиндра. Объединяя формулы (1) и (2) вместе, получим:

$$h = \left(\frac{3\nu}{g} \cdot \frac{Q}{\pi D} \right)^{1/3} \quad (5)$$

Кинематическая вязкость воды может была рассчитана по соотношению:

$$\nu(T) = \frac{1.78 \cdot 10^{-6}}{1 + 0.0337(T - 273) + 0.000221(T - 273)^2} \quad (6)$$

Поскольку температура в процессе обработки изменяется мало, то время контакта τ можно рассчитать по формуле:

$$\tau = \frac{\pi D \cdot h \cdot L}{Q} \quad (7)$$

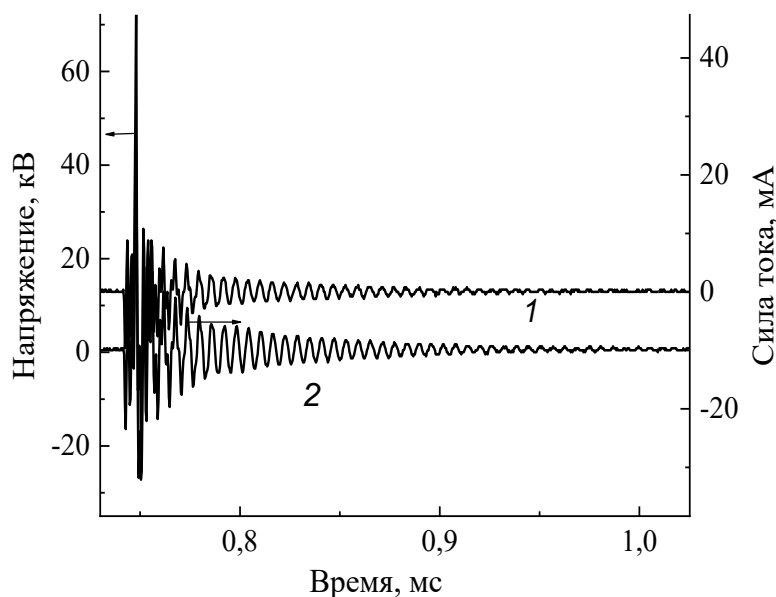


Рис. 3. – Типичные формы импульсов тока и напряжения разряда.

Концентрацию родамина-Б в растворе определяли спектрофотометрическим методом по спектрам поглощения в диапазоне длин волн 200-800 нм, имеющим основную полосу поглощения с максимумами 554 нм, что соответствует переходам $n \rightarrow \pi^*$ групп $C = N$ и $C = O$ [20]. УФ-спектры до и после обработки регистрировали с использованием спектрофотометра Hitachi U-2001.

Величина рН исследуемых растворов в ходе экспериментов до и после обработки определялась с помощью рН-метра «рН-150МИ», основная абсолютная погрешность которого составляла $\pm 0,05$ рН.

Определение степени минерализации исходного соединения проводили по изменению концентрации общего органического углерода после обработки водных растворов фенола в ДБР. Для этого оценивали показатель химического потребления кислорода (ХПК) - количество кислорода в воде, необходимое для полного окисления органических веществ, содержащихся в образце, до CO_2 . Измерение основано на обработке пробы воды серной кислотой и дихроматом калия при температуре 150 °С в присутствии катализатора окисления - сульфата серебра и добавлением сульфата ртути (II) и измерении оптической плотности раствор на флуориметре Флюорат-02М. Погрешность метода

составляет $\pm 15\%$ [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначальным этапом исследований являлось определение оптимальных параметров при обработке растворов, содержащих родамин Б, как с катализатором, так и без катализатора в плазме ДБР. Параметры проведения эксперимента по определению эффективности деструкции родамин Б в плазме ДБР без катализатора представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры эксперимента

Расход газа, л/мин	0,5
Время контакта, сек (расход жидкости (мл/сек))	3,4 (0,08)
Конц-я родамин, мг/л	40

Таблица 2

Зависимость эффективности деструкции родамин в ДБР (без катализатора) от параметров обработки

<i>Частота, Гц</i>	<i>Мощность объемная, Вт/см³</i>	<i>α, %</i>
500	6,06	28,5
	7,83	30
	9,09	33,8
	9,72	37,5
800	6,69	45
	8,63	48,5
	10,06	50,5
	10,92	52,5
1000	9,03	48,5
	11,14	52,5
	12,34	59,7
	14,23	83,7
1500	14,40	67
	17,95	85,37
	20,52	93
	23,60	97
2000	20,86	81,7
	25,89	95
	27,55	100
	32,69	100

Как видно из таблицы 2, при увеличении объемной мощности, вкладываемой в разряд, происходит увеличение эффективности деструкции. Полная деструкция исходного соединения достигается лишь при подведении мощности, вкладываемой в разряд, 27,55 Вт/см³, при частоте тока разряда 200 Гц.

Определение оптимального расхода плазмообразующего газа (кислорода), при котором эффективность деструкции соединения будет максимальна при минимуме затрат представлена на рис. 4.

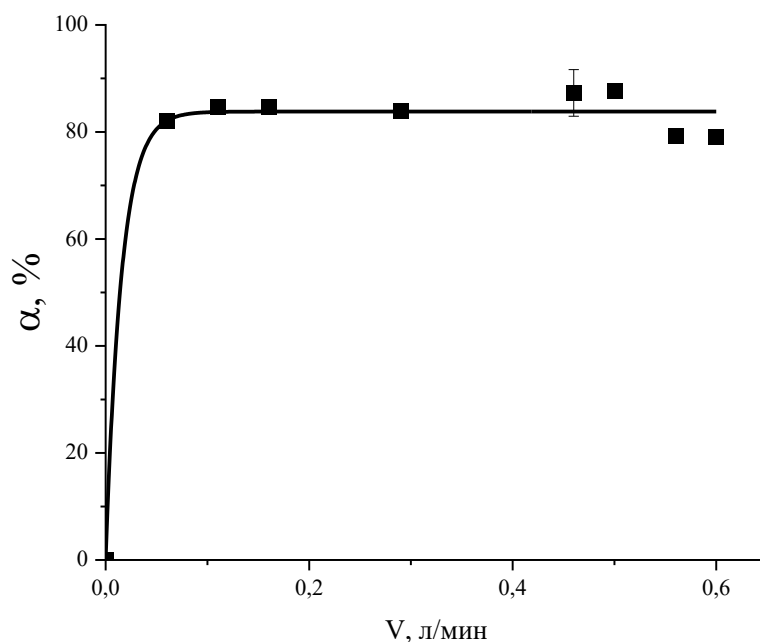


Рис. 4. Эффективность разложения родамина от объемного расхода плазмообразующего газа (кислорода).

Максимальная эффективность достигается уже при расходе плазмообразующего газа 0,1 л/мин. Однако, исследование содержания озона на выходе реактора от расхода плазмообразующего газа показало, что максимальное количество озона генерируется при подаче кислорода в систему с расходом 0,5 л/мин. При дальнейшем увеличении расхода, концентрация на выходе из реактора снижается. Это связано с высокой скоростью прохождения газового потока через зону горения плазмы. Таким образом, в работе использовался расход газа, составляющий 0,5 л/мин.

Исследование разложения родамина от его начальной концентрации в растворе показало, что при увеличении концентрации от 5 до 40 мг/л эффективность снижается практически в 2 раза. С целью оптимизации параметров обработки, была выбрана максимальная концентрация в данном диапазоне и все дальнейшие исследования проводились с ней.

Оптимальные параметры, используемые в дальнейшем в работе, представлены в табл. 3.

Параметры эксперимента

Параметр	Значение	Единица измерения
Концентрация красителя (родамин Б)	40	мг/л
Частота	800	Гц
Мощность, вкладываемая в разряд	8,6	Вт/см ³
Сила тока	13	мА
Напряжение	16,5	кВ
Расход плазмообразующего газа (O ₂)	0,5	л/мин
Масса катализатора	1000	мг
Время контакта	0,39-5,9	с

Предполагая, что родамин-Б в рассматриваемых процессах подвергается деструкции, то изменение концентрации красителя в растворе будет описываться уравнением:

$$C = C_n \cdot \exp(-K \cdot \tau_k) \quad (1)$$

где: K – эффективный коэффициент скорости (с⁻¹), C – концентрация красителя после обработки в ДБР, C_n – начальная концентрация в растворе, τ_k – время контакта (с).

Оценка энергетической эффективности процесса деструкции родамина-Б ($Y_{50\%}$, г/кВт·ч.) проводилась по уравнению [22]:

$$Y_{50\%} = \frac{C_n \cdot V \cdot \alpha}{P \cdot t \cdot 100}, \quad (2)$$

где C_n – начальная концентрация красителя в растворе, г/л; V – объем обрабатываемого раствора, л; P – мощность, затрачиваемая на процесс деструкции, кВт; t – время обработки, ч.

На рисунках 5-6 показано изменение UV-Vis спектров поглощения родамина-Б, который, как хромофор, характеризуется тремя основными полосами поглощения в водном растворе - при 554, 340 и 259 нм [23]; уменьшение последней указывает на деградацию ароматической части красителя. Наиболее важное наблюдение при сравнении спектров - появление в спектре с увеличением времени обработки интенсивных полос вблизи 350 нм. Спектры, показывающие снижение концентрации от времени контакта представлены: без катализатора – рис. 5, с катализатором – 1 грамм рисунок 6. Как видно из рисунков, наибольшая эффективность деструкции наблюдается при наличии в системе катализатора.

Также из рисунков видно резкое возрастание пика в диапазоне длин волн интенсивных полос вблизи 340-370 нм. Эти полосы могут быть характерны для промежуточных продуктов деструкции [24], что указывает на протекание деструктивных окислительных процессов, приводящих к разрыву ароматических колец красителя и образованию более простых органических соединений. Это также подтверждается исследованием величины рН, после обработки в растворах, которая представлена на рис. 7.

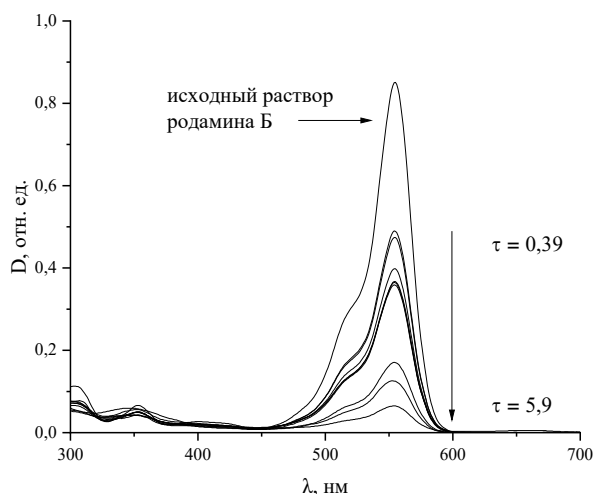


Рис. 5. Изменение UV-Vis спектров в процессе обработки растворов, содержащих родамин-Б, от времени контакта с зоной разряда без катализатора.

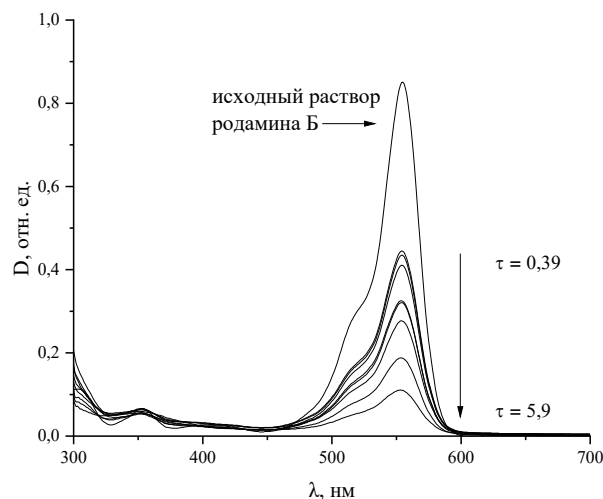


Рис. 6. Изменение UV-Vis спектров в процессе обработки растворов, содержащих родамин-Б, от времени контакта с зоной разряда в присутствии катализатора.

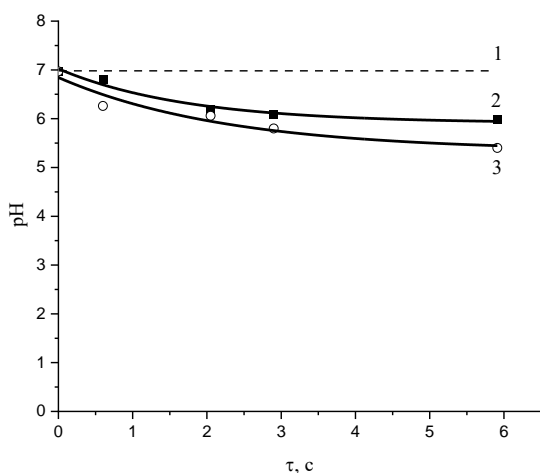


Рис. 7. Изменение рН обработанных растворов от времени контакта с зоной горения плазмы (1 – рН необработанного раствора родамин-Б, 2 – после обработки без катализатора, 3 – после обработки в присутствии катализатора)

Влияние на процесс деструкции времени контакта с зоной горения плазмы представлено в табл. 4. Адсорбция на 1 грамм катализатора составляет примерно 2,7 мг (6,5 % эффективность протекания сорбции на катализатор).

Вклад сорбционных процессов в очистку воды от родамин-Б является незначительным, однако, сорбированные на поверхность исходное вещество, и промежуточные продукты деструкции могут впоследствии разрушаться под воздействием активных компонентов плазмы кислорода.

Полученные из кинетик деструкции (рис. 8), эффективные константы скорости, а также энергетическая эффективность изученных процессов, представлены в таблице 5.

Таблица 4.

Влияние на процесс деструкции времени контакта с зоной горения плазмы

Без катализатора				
Расход, мл/с	τ , с	C, мг/л	C, ммоль/л	Эффективность, %
0	0	40	83,50	0
0,66	0,39	22,5	48,12	43,75
0,58	0,6	22,4	46,69	44
0,5	0,81	18,77	46,48	53,1
0,417	1,18	16	38,95	60
0,4	1,2	14,6	33,20	63,5
0,25	2,05	13,4	30,29	66,5
0,17	2,46	11,15	27,80	72,1
0,1	2,9	8,23	23,136	79,4
0,017	5,91	5,97	17,08	85
С катализатором				
Расход, мл/с	τ , с	C, мг/л	C, ммоль/л	Эффективность, %
0	0	40	83,50	0
0,66	0,39	20,992	43,56	47,52
0,58	0,6	20,33	42,18	49,176
0,5	0,81	19,296	40,04	51,76
0,417	1,18	15,296	31,74	61,76
0,4	1,2	15,152	31,44	62,12
0,25	2,05	13,036	27,05	67,41
0,17	2,46	8,896	18,46	77,76
0,1	2,9	5,2	10,80	87
0,017	5,91	0	0	100

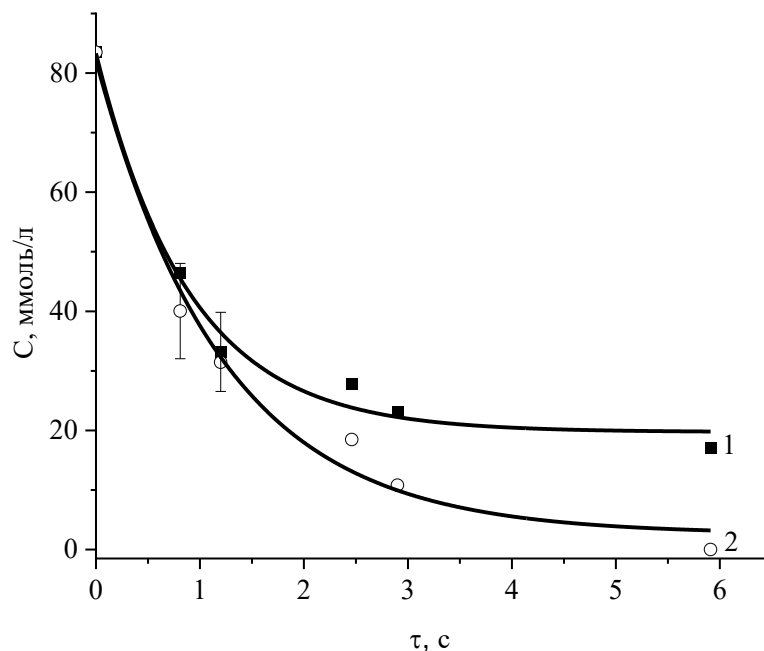


Рис. 8. Снижение концентрации родамина от времени контакта с зоной разряда без катализатора (1) и с катализатором (2).

Эффективные константы скорости K и энергетическая эффективность $Y_{50\%}$ процесса разложения родамина-Б

Метод очистки	K, c^{-1}	$Y_{50\%},$ г/кВт·ч*
ДБР без катализатора	$0,33 \pm 0,056$	0,913
ДБР с катализатором	$0,44 \pm 0,06$	1,223

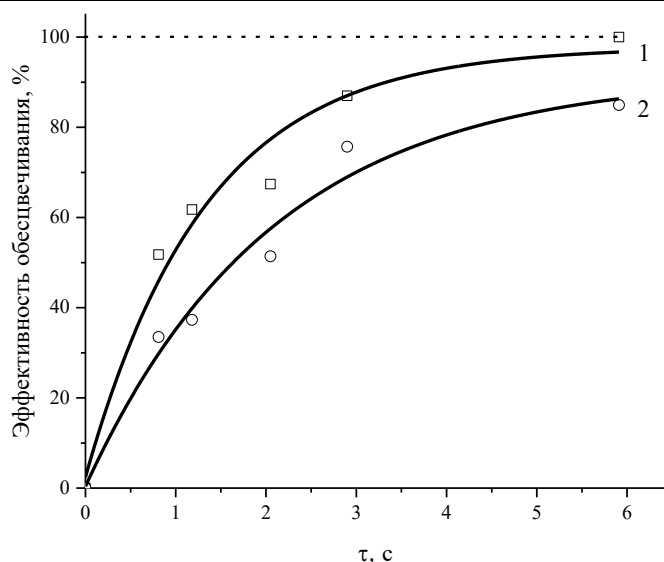


Рис. 9. Эффективность обесцвечивания родамина от времени контакта с зоной разряда с катализатором (1) и без катализатора (2).

Наибольшая константа скорости деструкции соответствует ДБР с катализатором и составляет $0,44 \pm 0,06$.

Отметим, что константы скорости фотокаталитических процессов разложения родамина-Б с нашими каталитическими материалами существенно больше известных в литературе $(0,8 - 1,6) \cdot 10^{-3} c^{-1}$ [25-27].

Из данных, представленных в таблице 5, можно сделать вывод, что энергетическая эффективность увеличивается с увеличением степени деструкции родамина-Б, что связано с уменьшением концентрации исходного красителя, а также приводит к снижению вероятности взаимодействия активных частиц, образующихся в растворе, и УФ-фотонов, с молекулами родамина-Б и промежуточными продуктами его разложения.

Полученные результаты позволяют говорить о возможном снижении энергозатрат при использовании совмещенного плазменно-фотокаталитического воздействия.

При максимальной в условиях эксперимента степени разложения (85 %) с использованием катализатора, степень минерализации составляет 80 %. Таким образом, процесс разложения исходного соединения протекает первоначально с образованием промежуточных органических соединений с меньшей молекулярной массой (таких как спирты и карбоновые кислоты),

которые в дальнейшем окисляются до CO, CO₂ и H₂O, что подтверждается высокой степенью минерализации.

Проведенные оценки позволяют предложить возможный механизм разложения родамина-Б, который протекает через ряд промежуточных стадий, которые включают разрыв ароматических колец, с образованием альдегидов, спиртов и карбоновых кислот, которые являются легко окисляемыми соединениями и под действием активных частиц переходят в CO и CO₂

Было установлено, что оптимальное время обработки в ДБР, необходимое для регенерации загрязнённого катализатора, после проведения водоочистки (при пропускании объема раствора, содержащего родамин Б объемом 1 литр, составляет 10 мин. Дальнейшее увеличение времени (максимальное время обработки в условиях эксперимента составляло 60 мин) не приводит как к существенному изменению содержания родамина на поверхности катализатора (что было определено путем экстракции этиловым спиртом родамина с поверхности катализаторов), так и к изменению эффективности работы катализатора при повторных использованиях в системе. Экспериментально было выявлено, что изменение расхода плазмообразующего газа (в диапазоне 1÷2 л/мин) также практически не влияет на загрязненный катализатор. Для оценки количества циклов «сорбция-десорбция» исследуемого катализатора были проведены эксперименты при многократной обработке в ДБР. Для этого загрязненный образец обрабатывали в ДБР, после чего промывали этиловым спиртом для удаления родамина. Затем образец высушивали при температуре 105 °С до достижения постоянной массы (около 12 часов), после чего образец повторно подвергали воздействию разряда. Эффективность после пяти циклов регенерации хоть и снизилась примерно на 10 % по сравнению с чистым катализатором, тем не менее оставалась выше, чем в системе без катализатора. Последующие циклы регенерации становятся неосуществимы ввиду разрушения катализаторов. Таким образом, проведенные исследования показали, что обработка в ДБР загрязненного катализатора приводит к регенерации, однако она ограничена пятью циклами водоочистка-регенерация. Поверхностный сток с текстильных предприятий является одним из интенсивных источников загрязнения окружающей среды различными примесями природного и техногенного происхождения. Водным законодательством РФ запрещается сбрасывать в водные объекты неочищенные до установленных нормативов дождевые, талые и поливочные воды, организованно отводимые с селитебных территорий и площадок предприятий. Наиболее полное представление об эколого-экономической эффективности и безопасности (как для человека, так и для окружающей среды) того или иного метода очистки воды можно получить лишь после его испытаний в условиях реальных систем. Изучение характерных особенностей каждого вновь разрабатываемого метода очистки на начальном этапе исследований целесообразно проводить на модельных растворах, имитирующих рассматриваемые системы. Это позволяет выявить и описать механизмы реакций, происходящих в процессе обработки,

идентифицировать наиболее вероятные продукты трансформации основных загрязнителей и оценить динамику их накопления, а также произвести первоначальную оптимизацию параметров ведения процесса очистки. При переходе от модельного эксперимента к реальным условиям следует ожидать изменения эффективности окислительных процессов, в первую очередь, по причине появления возможных побочных реакций, обусловленных наличием в реальных сточных водах веществ различной природы.

Выводы

1. Экспериментально определены оптимальные параметры обработки водных растворов родамина Б в плазме барьерного разряда, а именно – частота тока 800 Гц, мощность, вкладываемая в разряд 8,6 Вт, Расход плазмообразующего газа (O_2) 0,5 л/мин.
2. Наибольшая эффективность деструкции наблюдается при наличии в системе катализатора, а также времени контакта с зоной горения плазмы 5,9 секунд.
3. Наибольшая константа скорости деструкции соответствует процессам, с использованием катализатора и составляет $0,44 \pm 0,04 \text{ с}^{-1}$.
5. При максимальной в условиях эксперимента степени разложения (85 %) с использованием катализатора, степень минерализации составляет 80 %. Таким образом, процесс разложения исходного соединения протекает первоначально с образованием промежуточных органических соединений с меньшей молекулярной массой (таких как спирты и карбоновые кислоты), которые в дальнейшем окисляются до CO , CO_2 и H_2O , что подтверждается высокой степенью минерализации.
6. Обработка в ДБР загрязненного катализатора приводит к регенерации, однако она ограничена пятью циклами водоочистка-регенерация.

Список литературы

- 1) Государственный доклад «О состоянии об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году»-М.: Минприроды России; НИАПрирода, 2017. – 760 с.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) Васильев Г.В., Ласков Ю.М., Васильева Е.Г. Водное хозяйство и очистка сточных вод предприятий текстильной и легкой промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1996.].
- 5) Трегубова А.А. Современные экологические проблемы текстильной технологии. Современные наукоемкие технологии / А.А. Трегубова. - М.: Металлургия, 2007.].
- 6) Ануфриев В. Н., Очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности / В. Н. Ануфриев // Экология на предприятии. –М., 2015. – № 1.с. 94 – 96.].
- 7) Ксенофонтов Б.С., Проблемы очистки воды / Б. С. Ксенофонтов. - М: Общество "Знание" РСФСР, 1991. С. 32 - 34.].
- 8) Ливчак И.Ф., Воронов Ю.Ф. Охрана окружающей среды. – М.: Колос, 1995. – 165с.
- 9) Амонова, М.М. Исследование влияния концентрации коагулянтов и адсорбентов при очистке сточных вод текстильного производства / М.М. Амонова Б.Ф. Мухиддинов // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. —2021. — 5(86).
- 10) Васильев Г.В., Ласков Ю.М., Васильева Е. Г. Водное хозяйство и очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1976. – 224с.
- 11) Краснобородько И.Г., Губанов Л.Н., Сафин Р.С. Разработка метода электрофлотации для очистки сточных вод красильно-отделочных фабрик от поверхностно-активных веществ. – строительство и архитектура, 1982, N3. – с.56-57.
- 12) Активный ил в очистке воды [Электронный ресурс]: науч.- популярн. журн. /«Всё о воде» - Электрон. журн. - Бармин: «Всё о воде», 2011.
- 13) Методы химии высоких энергий в защите окружающей природной среды: учеб. пособие / Мешалкин В.П., Койфман О.И., Гриневич В.И., Рыбкин В.В., - М.: Химия, 2008. - 244 с.
- 14) Чирков А.Ю., Введение в физику плазмы: Учеб. пособие по курсу "Физика плазмы" / Чирков А.Ю. - М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. - 50 с.
- 15) Максимов, А. И. Плазмохимия неравновесных процессов : учебное пособие / А. И. Максимов. — Иваново : ИГХТУ, 2010. — 114 с.

- 16) Максимов, А. И. Современные проблемы химии : учебное пособие / А. И. Максимов. — Иваново : ИГХТУ, 2009. — 155 с.
- 17) Bubnov, A. G. Comparative actions of NiO and TiO₂ catalysts on the destruction of phenol and its derivatives in a dielectric barrier discharge / A. G. Bubnov [et al.]. // Plasma Chem. Plasma Process. – 2007. – Vol. 27, № 1. – P. 177-187.
- 18) Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation / B. Jiang, J. Zheng, S. Qiu, M. Wu, Q. Zhang, Z. Yan, Q. Xue // J. Chem. Engineering. 2014. P. 349 – 368.
- 19) Gusev G. I., Gushchin A. A., Grinevich V. I., Izvekova T. V., Sharonov A. V., Rybkin V. V. Treatment of Wastewater Containing 2,4-dichlorophenol in Dielectric Barrier Discharge Plasma // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2020. – Т. 63, № 7. – С. 88-94.
- 20) Chen X., Xue Z., Yao Y., Wang W., Zhu F., Hong C. Oxidation degradation of rhodamine B in aqueous by treatment system // International Journal of Photoenergy. – 2012. – Т. 2012.
- 21) ПНД Ф 14.1:2:4.190-2003. Методика измерения бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с использованием анализатора жидкости Флюорат-02. ООО "Люмекс". 2003.
- 22) Son H.-J., Wang X., Prasittichai C., Jeong N. C., Aaltonen T., Gordon R. G., Hupp J. T. Glass-encapsulated light harvesters: More efficient dye-sensitized solar cells by deposition of self-aligned, conformal, and self-limited silica layers // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Т. 134, № 23. – С. 9537-9540.
- 23) The infrared spectra of complex molecules: Volume two advances in infrared group frequencies. / Bellamy L.: Springer Science & Business Media, 2012.
- 24) Wang J., Sun Y., Jiang H., Feng J. Removal of caffeine from water by combining dielectric barrier discharge (DBD) plasma with goethite // Journal of Saudi Chemical Society. – 2017. – Т. 21, № 5. – С. 545-557.
- 25) Cuiping B., Xianfeng X., Wenqi G., Dexin F., Mo X., Zhongxue G., Nian X. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process // Desalination. – 2011. – Т. 278, № 1-3. – С. 84-90.
- 26) Silverstein R. M., Bassler G. C. Spectrometric identification of organic compounds // Journal of Chemical Education. – 1962. – Т. 39, № 11. – С. 546.
- 27) Jain R., Mathur M., Sikarwar S., Mittal A. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments // Journal of Environmental Management. – 2007. – Т. 85, № 4. – С. 956-964.