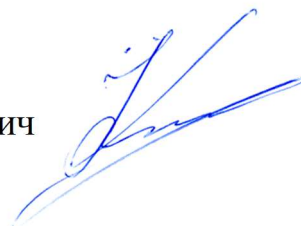


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО

КОРНІЄНКО Іван Володимирович



УДК 628.3+544.77

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПЛАЗМОХІМІЧНОЇ ДЕКТРУКЦІЇ
ОРГАНІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ ВОД**

21.06.01 – екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

Науковий керівник: академік НАН України, доктор хімічних наук, професор
Гончарук Владислав Володимирович,
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського
НАН України, директор інституту, завідувач відділу хімії,
фізики та біології води

Основні опоненти: член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук,
професор
Огенко Володимир Михайлович,
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
НАН України, завідувач відділу фізико-неорганічної хімії

доктор технічних наук, професор
Гомеля Микола Дмитрович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут» імені Ігоря Сікорського,
завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів

Захист відбудеться «21» квітня 2020 р. о 16⁰⁰ год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розіслано «20» березня 2020 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, доктор хімічних наук



М.В. Мілюкін

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з основних природоохоронних проблем України є погіршення екологічного стану водних ресурсів, які слугують джерелами промислового та побутового водопостачання. Побутові та промислові стічні води містять широкий спектр органічних компонентів (розчинники, відпрацьовані паливно-мастильні матеріали, гумінові речовини тощо). Очищення їх традиційними сорбційними, мембранними та каталітичними методами вимагає затрат дефіцитних матеріалів і реагентів. Процеси з використанням плазми широко використовуються в різних галузях промисловості (металургія, енергетика, органічний синтез і т.д.). Останнім часом ці технології почали застосовуватися також і для обробки стічних вод, до складу яких входять органічні компоненти.

Поверхнево-активні речовини (ПАР), барвники та гумінові речовини є постійними компонентами промислових і побутових стічних вод. Труднощі їх видалення зумовлюють потребу в розробці нових методів їх знешкодження. Серед новітніх методів, запропонованих і розроблених останнім часом для деструкції органічних забруднень у стічних водах, відомі озонування, фотоліз під дією ультрафіолетового випромінювання, обробка жорстким електромагнітним випромінюванням (β - і γ -), фотокаталіз і ряд термічних методів (піроліз, газифікацію, спалювання у факелі, плазмову обробку). Плазмова обробка стічних вод має низку переваг над вказаними вище способами. Обробка за високих температур, які досягаються в плазмовому факелі, дає можливість практично повністю усунути викиди SO_2 , NO_x , CO і ряду інших токсичних сполук. Залишок після такої термообробки не містить токсичних летких компонентів і може бути застосований як добавки та наповнювачі при виробництві будівельних матеріалів і дорожнього покриття. Очищені стічні води та теплова енергія можуть повторно використовуватись, створюючи замкнуті безвідходні технологічні цикли.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України відповідно до науково-дослідницьких тем НАН України: «Створення концепції управління біологічною активністю та фізико-хімічних властивостей води, у тому числі її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості питної води» (2012–2016 рр., № державної реєстрації 0112U000038, виконавець); «Фундаментальні основи ефективного використання комплексу хімічних, фізичних і біологічних методів дослідження водних систем» (2017–2021 рр., № державної реєстрації 0118U100375, виконавець).

Мета дослідження. Дослідження плазмохімічної деструкції токсичних органівмістних вод, у результаті якої відбувається конверсія органічних компонентів у екологічно безпечний продукт, встановлення фізико-хімічних закономірностей плазмохімічної обробки та розробка ефективних методів очищення стічних вод, які містять ПАР, органічні барвники і гумінові речовини.

Завдання дослідження:

- розробка конструкції плазмохімічної установки;
- вивчення впливу фізико-хімічних параметрів процесу на ефективність плазмохімічної деструкції органічних забруднень;
- дослідження шляхів інтенсифікації очищення, зменшення енергетичних затрат на процес;
- оцінка придатності плазмохімічної очистки для отримання вуглецевмісних мікро- та наноструктур шляхом конверсії органовмісних забруднень у плазмовому факелі;
- дослідження новоутворених високодисперсних компонентів, продуктів розкладу органовмісних стічних вод.

Об'єктом дослідження є фізико-хімічні процеси плазмохімічної очистки органовмісних стічних вод.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності плазмохімічної обробки органовмісних стічних вод, що містять ПАР, органічні барвники і гумінові речовини, на предмет їх деструкції в полі різних факторів, що супроводжуються в плазмохімічних процесах. Дослідження утворених нових матеріалів внаслідок конверсії компонентів органовмісних вод.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань у роботі використовувались методи фотометрії, термометрії, ультрафіолетової та інфрачервоної спектрометрії, математичного аналізу, лазерної дифракції, рентгеноструктурний аналіз, метод безпосереднього вимірювання фізичних параметрів напруги, струму, теплоти, роботи.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше науково обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість застосування низьковольтної плазми для очищення органовмісних стічних вод. Проведено систематичне дослідження процесів деструкції забруднень, встановлено основні фізико-хімічні властивості плазми у водному середовищі та вплив параметрів середовища на процес існування плазми.

- Запропоновано та виготовлено новий тип проточного каскадного плазмохімічного реактора.
- Експериментально продемонстровано придатність та ефективність плазмохімічної очистки органовмісних вод, збудженої низькою змінною напругою 24 В частотою 50 Гц.
- Досліджено вплив енергетичних витрат і енергетичного балансу системи на деструкцію органічних компонентів. Встановлено можливі шляхи зниження енергоспоживання системи. Підтверджено збіжність основних плазмохімічних процесів і механізмів в уже досліджених зразках і методиках та в новому методі плазмохімічної обробки.
- Уперше встановлено й експериментально підтверджено можливість отримання високодисперсних матеріалів, подібних за структурою до оксиду

графіту, нанотрубок і графену, з продуктів розкладу органічних компонентів стічних вод

- Уперше продемонстровано можливість застосування нової плазмохімічної технології для отримання композиційного водовугільного палива із використанням як дисперсного середовища органовмістних стічних вод.

Практичне значення отриманих результатів. Експериментальні результати, отримані в роботі, можуть бути застосовані при розробці та вдосконаленні систем і методики очищення стічних органовмістних вод з отриманням екологічно безпечних цінних і корисних вторинних компонентів. Ці підходи можуть бути покладені в основу подальшого теоретичного та експериментального вивчення плазми, збудженої низькою напругою, у водному середовищі.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літератури за темою дослідження, основний об'єм експериментальної роботи, розробку та проектування плазмохімічної установки, математичну обробку й аналіз результатів, написання та оформлення дисертаційної роботи виконано здобувачем особисто. Постановку загального завдання дослідження здійснено спільно з науковим керівником – академіком НАН України, д-ром хім. наук проф. В.В. Гончаруком; трактування та узагальнення експериментальних результатів, обговорення висновків дисертації проведено спільно з канд. хім. наук Р.Є. Кліщенком.

Експериментальна робота, підготовка та дослідження зразків водних розчинів плазмохімічної обробки проводились особисто здобувачем, крім: рентгеноструктурного аналізу, аналізу пероксиду водню, ІЧ-спектрометрії, хімічного споживання кисню.

Апробація результатів. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на науковій конференції «Science and Society» (Оттава, Канада, 2019).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 7 праць, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях, 1 патент на корисну модель та 1 тези доповіді на конференції.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний об'єм дисертації становить 162 сторінок друкованого тексту, основний текст – 129 сторінок. Робота містить 57 рисунків, 14 таблиць, 1 додаток. До списку використаних джерел включено 146 найменування, які розміщено на 17 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, визначено її зв'язок з науковими програмами і темами, сформульовано мету і завдання дослідження,

визначено об'єкт, предмет, методи дослідження, окреслено наукову новизну, практичне значення отриманих результатів, а також особистий внесок здобувача.

У першому розділі охарактеризовано проблему очищення стічних вод в Україні, механізми їх утворення та компонентний склад. Проаналізовано існуючі методи очищення стічних вод, серед яких високий інтерес викликає плазмохімічна технологія, оскільки вона майже не потребує додаткових матеріалів і реагентів, а новоутворені компоненти не несуть екологічної загрози та можуть використовуватися як вторинна сировина. Представлено аналітичний огляд теоретичних робіт і експериментальних досліджень щодо досягнень у використанні плазмохімічної технології для очищення стічних вод. Розрізняють досить багато різних методик плазмохімічних технологій, які характеризують і класифікують за різними критеріями: ознакою плазмо-водяних фаз, режимом прикладеної напруги та родом прикладеної енергії збудження плазми. Аналіз свідчить, що дослідники приділяють значну увагу формі, розмірам і конфігурації реакторів та методу існування плазми в них. На основі аналізу літератури обґрунтовано актуальність, сформульовано мету й визначено основні напрями дослідження.

У другому розділі наведено опис використаних у дослідженні методик експериментів, лабораторних установок, методів аналізу зразків та обробки одержаних результатів. Наведено характеристики об'єктів і предметів дослідження.

Третій розділ роботи присвячено дослідженню фізико-хімічних властивостей та закономірностей існування плазми у водному середовищі, серед яких: утворення та стабілізація нерівноважної низькотемпературної плазми, збудженої змінним струмом з низьким потенціалом, у водному середовищі, закономірності та особливості існування плазмового факела, підвищення продуктивності та стабільності плазмового реактора. Представлено модель енергетичного балансу системи:

$$Q_i + \Delta U < A + \Delta Q_{\text{втрат}}, \quad (1)$$

де Q_i – енергія системи;

ΔU – змінна енергії;

A – виконана робота;

$\Delta Q_{\text{втрат}}$ – енергія втрат плазмового факела.

Встановлено, що плазмовий факел (рис. 1) безпосередньо взаємодіє із середовищем, яке впливає на процес його існування. Важливим параметром для існування плазми, за умов низьких потенціалів її збудження, є об'єм наданої потужності та енергії факела (оптимальне значення концентрації потужності джерела струму становить 3 – 4 Вт/мм²), а також величина втрат теплової енергії.

В процесі існування плазми має постійно виконуватися умова, щоб енергія системи факела перевищувала суму наданої та втраченої енергії. Це забезпечується завдяки виконанню деяких умов, пов'язаних з геометрією розміщення плазмового факела у площині та його розмірами. Це сумарно вкладається в такий показник, як площа взаємодії плазмового факела із середовищем: чим більша площа взаємодії, тим більші теплові втрати. Отже, енергія системи може зменшуватися, а також виконується енергетична рівність (1).



Рисунок 1 – Типовий вид плазмового факел у водному середовищі між електродами.

Під час існування плазмового факела у водному середовищі (рис. 2), довкола плазми утворюється проміжна буферна фаза між рідиною та плазмою у вигляді газового мішура. В газовому прошарку відбувається процес конденсації молекул і атомів продуктів плазми з подальшим їх осіданням на міжфазовій

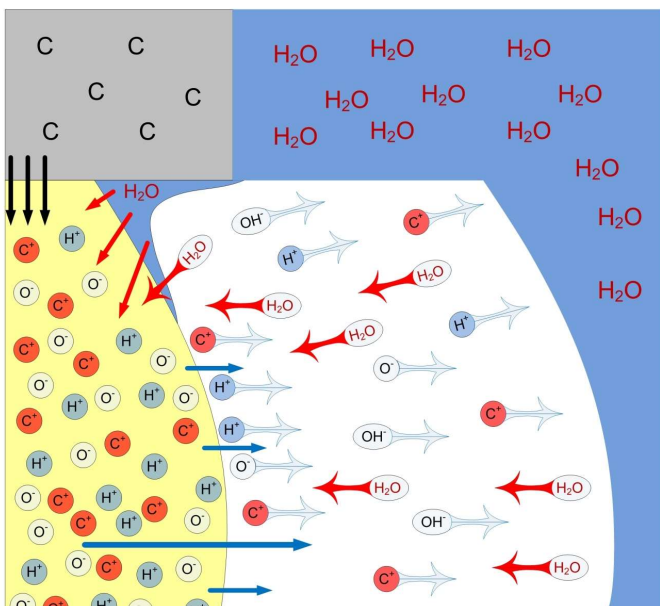


Рисунок 2 – Модель міжфазового простору плазма–газ–рідина.

границі газ–вода та концентруванням активних вторинних квазічастинок у рідкому середовищі. Також на формування атмосфери газового міхура впливає рН середовища, а газова фаза у свою чергу впливає на перебіг плазмових процесів. Встановлено, що існування плазми більш стабільне у лужному середовищі.

Окрім того, існування плазми (рис. 3) супроводжується: емісією електромагнітних хвиль широкого спектру – від далекого короткохвильового ультрафіолету до інфрачервоного випромінювання; кавітацією розчину; ударними хвилями, гідроударами; вібрацією; поширенням звукових хвиль. Ці чинники інтенсифікують перемішування, та розпад молекул токсикантів. Попередні результати дослідження дали змогу створити більш продуктивний реактор каскадного типу.



Рисунок 3 – Емісія електромагнітної енергії від плазми у водному середовищі, що супроводжується кавітацією розчину.

Розраховано енергетичну модель системи, де встановлено корисну потужність плазмохімічного реактора, яка виконується на емісію електромагнітної енергії, що становить 217 Вт, тобто 10,4 % витраченої електричної енергії. Це обумовлено тим, що дослідна установка являє собою лабораторний макет і до 40 % втрат становлять електротехнічні, а до 49 % – теплові втрати, зумовлені безпосереднім контактом плазми із тілом середовища, однак теплові втрати досить легко можуть бути рекуперовані.

При дослідженні моноутвореного факела плазми встановлено (рис. 4), що площа активної взаємодії досить мала, оскільки плазмовий факел сконцентрований в одному місці реактора, а об'єм самої плазми порівняно з об'ємом середовища досить малий (не більше 1:400~450 об'ємів). Це спричиняє виникнення мертвих зон і вимагає більших потужностей та часу обробки. З метою підвищення ефективності плазмохімічної обробки розчину, було спроектовано новий реактор для установки (рис. 5). Ванна реактора ємністю 2 дм³ складається з

двох електродів, і насадки з інертного струмопровідного матеріалу, розташованих зверху і знизу. Простір між електродами заповнений завантаженням з частинок квазісфероїдальної форми, які мають електронну провідність, і частково працюють в якості біполярних електродів. Коефіцієнт заповнення комірки – 50%. Така конструкція дозволяє ефективно і рівномірно розподіляти електричне поле і плазму в об'ємі комірки, внаслідок чого досягається плавне горіння плазмового факела і на 20–25% зменшується енергоспоживання.

Четвертий розділ роботи присвячено дослідженню можливості деструкції органічних забруднень стічних вод: механізмів і процесів деструкції, що відбуваються при плазмохімічній очистці води; наведено результати дослідження деструкції органічних компонентів, які широко зустрічаються в побуті та промисловості; досліджено компоненти, сформовані у результаті плазмохімічної обробки стічних вод.

Визначено за літературними даними та підтверджено експериментально, що в процесі плазмохімічного очищення у водному розчині комбінований вплив

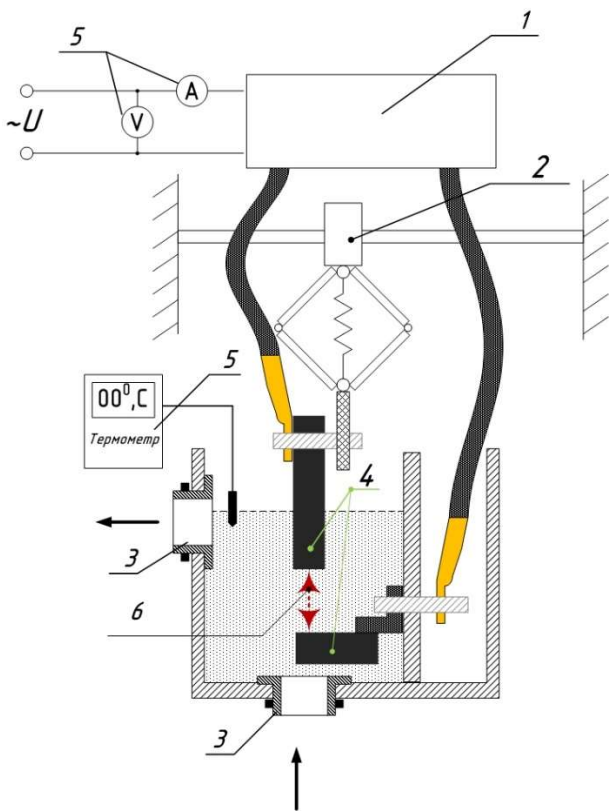


Рисунок 4 – Проточна плазмохімічна установка з вертикально орієнтованою плазмою: 1 – Блок живлення; 2 – механічної системи утримання електродів; 3 – фланці; 4 – рухомий та не рухомий електрод; 5 – вимірювальні прилади; 6 – плазмовий факел.

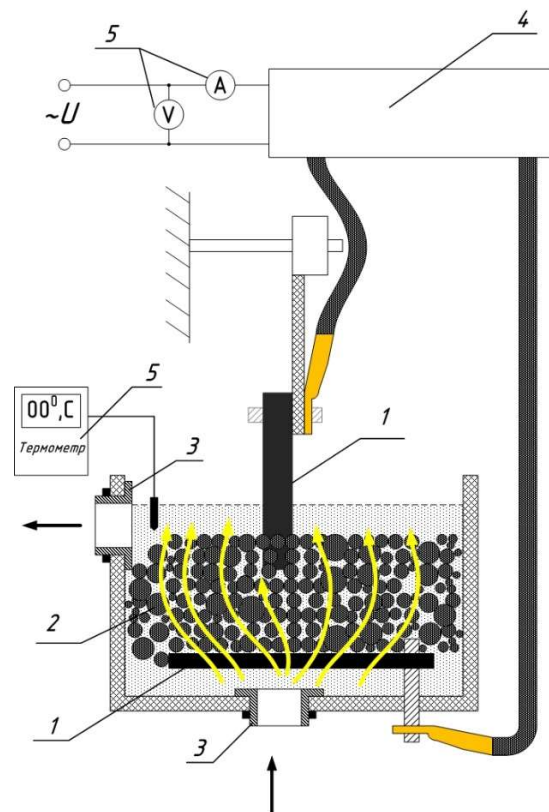


Рисунок 5 – Проточна плазмохімічна установка з каскадним реактором: 1 – електроди; 2 – завантаження із дисперсного модифікованого графіту; 3 – фланці; 4 – блок живлення; 5 – вимірювальні прилади.

електромагнітного та іонізуючого випромінювання (β - і γ -), високих температур, УФ-випромінювання приводить до утворення атомарного кисню, водню та вільних електронів. Крім того, відбувається розклад молекул води з утворенням та рекомбінацією різних високоактивних проміжних сполук унаслідок дисоціації, іонізації та коливально-обертального збудження молекул води (O_3 , $-OH$, $-OH_2$, H_2O_2 та інших) (рис. 6). Із цими сполуками пов'язані основні механізми деструкції складних органічних молекул забруднень, які містяться у стічних водах.

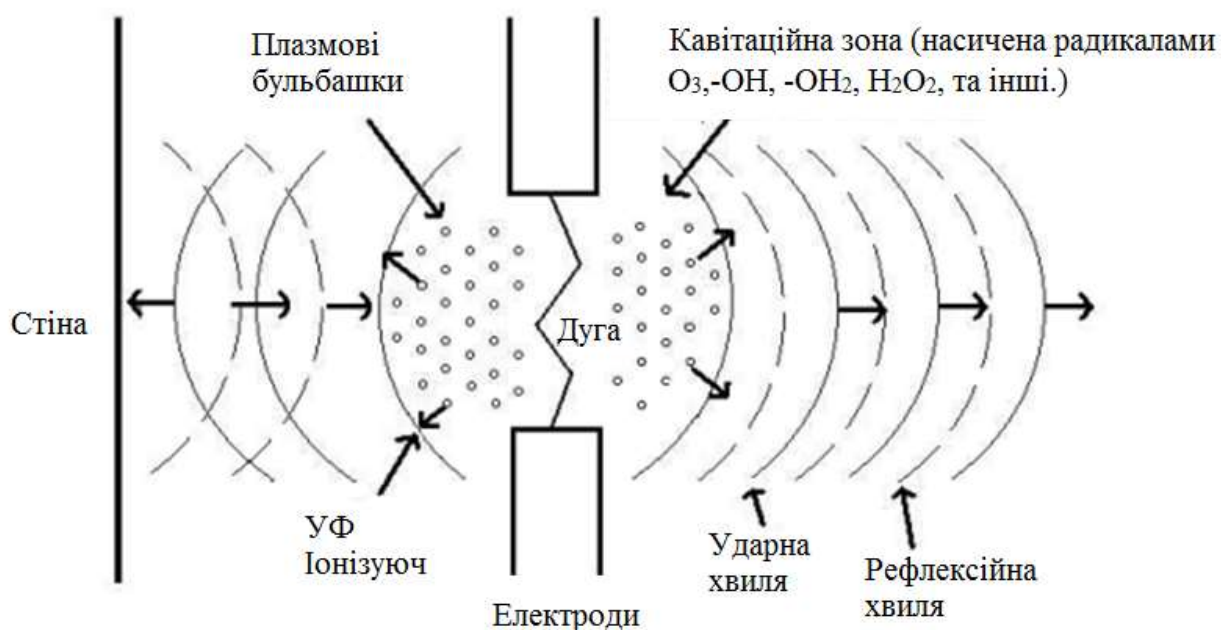


Рисунок 6 – Плазмохімічна модель розчину.

Частина вільних радикалів рекомбінує з утворенням води і виділенням тепла, проте за наявності реакційноздатних компонентів розчину вільні радикали реагують і з ними. Процес має нестационарний характер, відбуваються реакції як окиснення, так і відновлення. В результаті молекули забрудника зазнають трансформацій, що супроводжуються зміною і руйнуванням їх структури, розкладанням одних і формуванням інших напівпродуктів. Деструкції забрудників також сприяє нагрівання розчину і утворення реакційноздатних частинок у розчині внаслідок інтенсивного УФ-випромінювання плазмового факела.

Плазмохімічна деструкція є комбінованим процесом під час якого на токсичні компоненти органічних вод діє ряд чинників. Основними, з яких є: термодеструкція, фотодеструкція, яка каталізується значною кількістю зважених частинок, які утворюються із плазмового факела відбивають та підсилюють дію світла, а також, власне, електрохімічні процеси електроокиснення та електровідновлення. Спільна дія всіх цих чинників спричиняє синергетичний ефект, коли різні фактори підсилюють та інтенсифікують дію одне одного. Одним з основних чинників деструкції органічних молекул є їх атака електрофільними реагентами у водному середовищі роль яких грають окисненні компоненти. Схематично механізм синергетичних ефектів можна ілюструвати рис. 7.

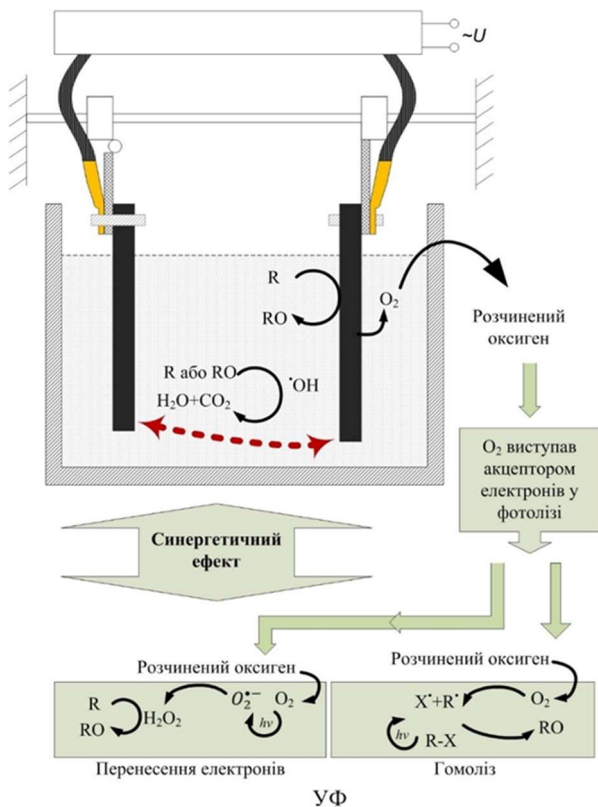


Рисунок 7 – Механізм синергетичного ефекту при плазмохімічній обробці організовмістних вод.

ПАР, барвники та гумінові речовини є постійними компонентами промислових і побутових стічних вод. У процесі дослідження було перевірено можливість деструкції усіх цих постійних компонентів стічних вод, а також проведено низку інших досліджень на основі цих забруднень. З метою інтенсифікації процесів деструкції та порівняння методів плазмохімічного очищення стічних вод як дослідні розчини використовувалися відомі хімічні сполуки, які мають досліджений механізм деструкції в плазмохімічних реакторах. Метою дослідження було встановлення дієвості нової методики збудження плазми з точки зору деструкції забрудника, встановлення часових та кількісних і якісних показників ступеня очищення дослідних розчинів.

Показано, що під час плазмохімічної обробки всі досліджувані органічні компоненти стічних вод досить ефективно знешкоджуються. Вивчення дослідних зразків показує, що основна інтенсивність припадає на інтервал від 5 до 10 хв обробки розчину, в подальшому інтенсивність деструкції спадає за рахунок зменшення селективності методу та розпаду проміжних сполук. Глибина очистки при інтервалі часу до 20–30 хв обробки розчину досягає 85–90 % (табл. 1) від початкової концентрації. На прикладі активного червоного 6СХ (рис. 8) у результаті роботи плазмохімічної установки відбувається інтенсивне знебарвлення розчину барвника в перші 5–7 хв λ у діапазоні 200–700 нм залежно від часу обробки. Інтенсивність максимуму поглинання у видимій області (515–550 нм), який визначає червоний колір барвника, поступово зменшується. Процес руйнування ароматичних кілець пов'язаний зі змінами поглинання в діапазоні 270–275 нм і відбувається повільніше, ніж деструкція хромофорної діазогрупи

$N=N$. Після 20 хв обробки абсорбція в області 270–275 нм зменшується на ~27 % і далі практично не змінюється, що узгоджується з утворенням ароматичних фрагментів, які також поглинають УФ-випромінювання в цьому діапазоні. В подальшому можливе формування хінону, нафтохінону, бензойної, муконової кислот і деяких інших сполук. Подальша деструкція перебігає значно повільніше і не є доцільною через підвищені витрати електроенергії. Тому, для зменшення енерговитрат плазмохімічну обробку доцільно комбінувати з біодеградацією. За літературними даними, сполуки, які утворюються при розщепленні молекули забрудників, не є високотоксичними і можуть бути успішно знешкоджені методами біологічного очищення.

Таблиця 1 – Результати дослідження деструкції органічних компонентів стічних вод

| Час обробки, хв | Відносна концентрація речовини в розчині, % | | | | | |
|-----------------|---|-------|--------------|-----------------------|--------------------------|-------|
| | TRITON X-100 | АБСК | Гумат натрію | Активний червоний 6СХ | Активний помаранчевий ЖТ | |
| | | | | | 45 А | 80 А |
| 0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 5 | 51,4 | 19,3 | 65,2 | 60,5 | 60,7 | 57,6 |
| 10 | 36,8 | 9,9 | 16,1 | 46,9 | 42,0 | 30,9 |
| 20 | 23,5 | 6,7 | 9,9 | 30,7 | 28,4 | 30,0 |
| 30 | — | — | — | 9,6 | — | — |
| 40 | — | — | — | 3,6 | — | — |

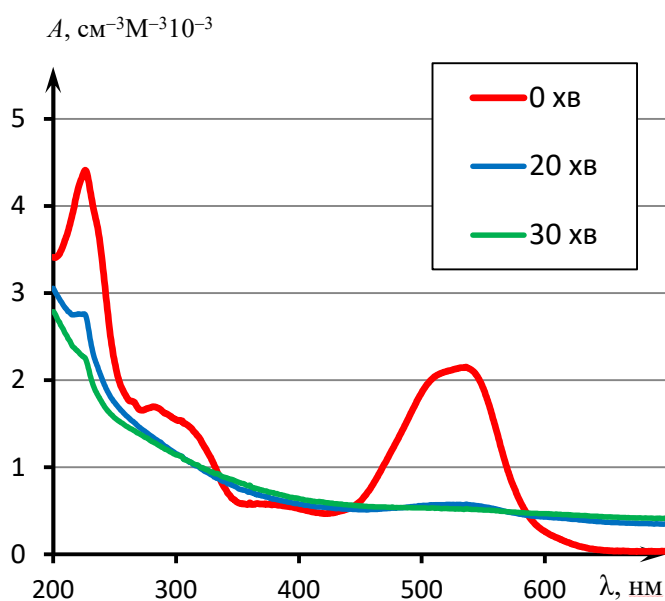


Рисунок 8 – Спектри поглинання в ультрафіолетовій і видимій області барвника активний червоний 6СХ залежно від часу обробки.

Порівняння досліджуваного методу з відомим методом коронного розряду продемонструвало, що витрати енергії на деструкцію одного компонента за рівних концентрацій приблизно рівні (з урахуванням теплових та електричних втрат на утворення плазми). Недоліками коронного розряду є необхідність застосування високих ($> 10^4$ В) напруг, та утворення високотоксичних летких сполук (оксиди нітрогену, озон, ціан, ціановодень тощо).

Таблиця 2 – Порівняння плазмохімічних методик

| Час обробки, хв | Каскад | | Корона | |
|-----------------------|--|--|--|--|
| | Концентрація забрудника ρ , % | Питома витрати енергії $\Delta P'$, Дж/кг $\times \rho$ | Концентрація забрудника ρ , % | Питома витрати енергії $\Delta P'$, Дж/кг $\times \rho$ |
| 0 | 100 | 0 | 100 | 0 |
| 10 | 47 | 1084,75 | 92 | 1875 |
| 20 | 31 | 1288,31 | 76 | 1250 |
| 30 | 10 | 1401,77 | 52 | 937,5 |

На прикладі барвника активний помаранчевий ЖТ (рис. 9) встановлено, що інтенсифікація процесу за рахунок зміни величини струму живлення в плазмовому факелі суттєво не впливає на швидкість деградації забрудника. Як видно з графіка на рис. 10, зростання сили струму майже вдвічі – з 45 до 80 А – не дало пропорційної ефективності очищення барвника. Цей ефект обумовлений тим, що збільшення сили струму призводить лише до збільшення емісії електромагнітної енергії, котра викликає зростання величини деструкції на 10–15 %, але площа контакту плазми і води залишається незмінною за обох умов, і тому ми не спостерігаємо істотних пропорційних змін в інтенсивності розкладу забрудника. Отже, важливим шляхом інтенсифікації гетерогенного процесу якою є плазмохімічна обробка є збільшення корисної площі взаємодії плазми та рідкого середовища.

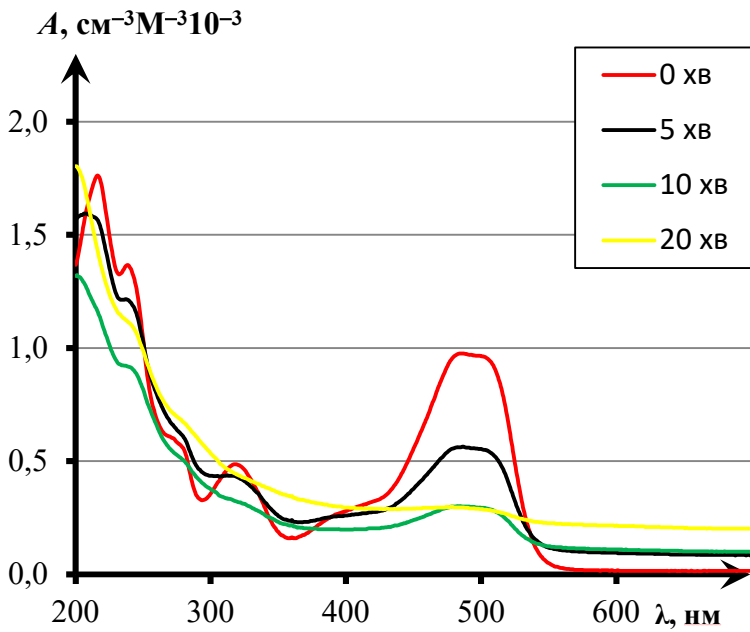


Рисунок – 9. Спектри поглинання в УФ і видимій областях барвника активний помаранчевий ЖТ при $I = 80$ А залежно від часу обробки.

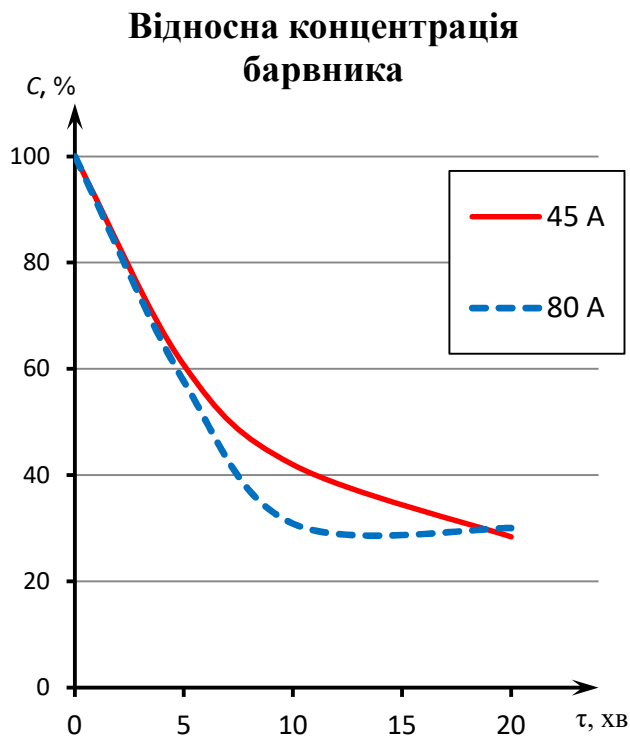


Рисунок – 10. Кінетичні криві деструкції барвника активний помаранчевий ЖТ при $I = 45$ А і 80 А, побудовані за зниженням інтенсивності поглинання розчину при $\lambda_{\text{макс.}} = 478$ нм.

Встановлено, що під час плазмохімічної обробки стічних вод, забруднених органічними компонентами, в розчині утворюється нова вуглецева фаза, яка містить каркас двовимірних шарів із sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю. Утворена фаза складається з декількох дисперсних фракційних груп: сольватованих у поверхневу прошарку на поверхні реактора та у вигляді піни; малої дисперсної фази, седиментаційна стійкість якої складає 30 до 90 діб; седиментаційно нестійкої (1–2 доби) крупної дисперсної фази (рис. 11). Органічні речовини

втрачають поверхневі групи в результаті термообробки у плазмовому факелі, а також під дією вільних радикалів та іонів. Утворений вуглецевмісний каркас має структуру, подібну до графіту. В подальшому можлива ексfolіація каркасу до фракталів та елементарних пакетів зі структурою нанотрубок та графену.

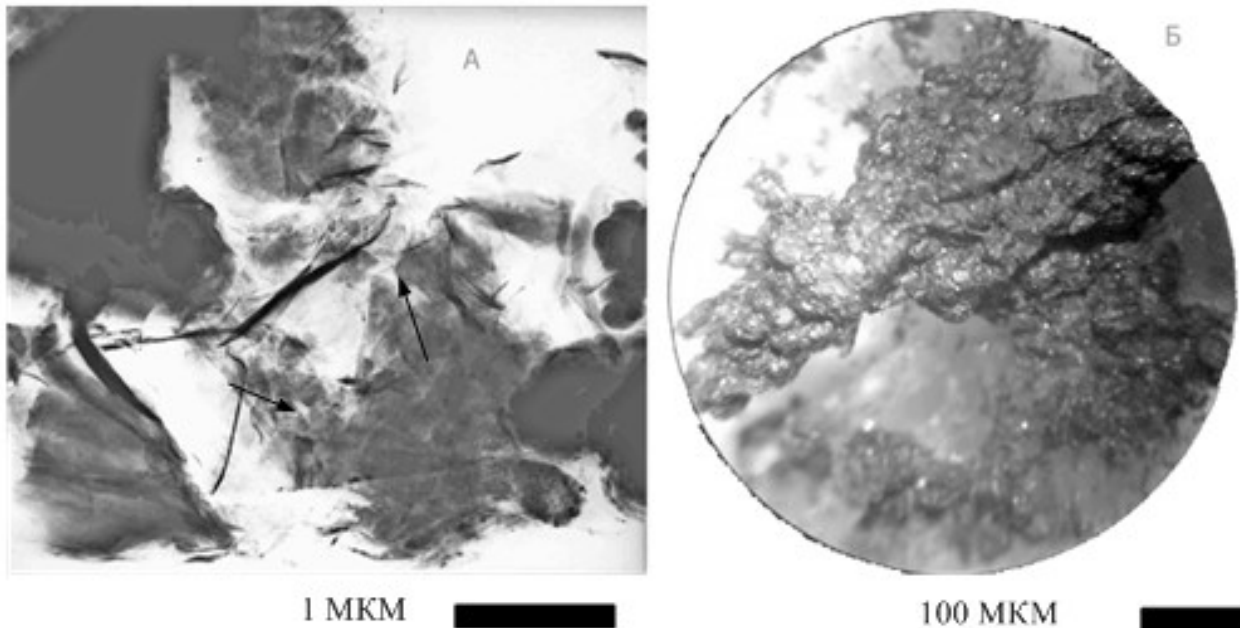


Рисунок 11 – Фотографії зразків отриманих вуглецевих частинок за допомогою електронного (А – збільшення $14 \cdot 10^4$) та оптичного (Б – збільшення 340) мікроскопів.

Аналіз інфрачервоних спектрів карбонвмісних матеріалів з приповерхневих шарів показує їх значні відмінності від вуглецевого матеріалу з осаду. Шари оксиду графену у графітовому шарі осаду демонструють сильну насиченість поверхні оксигенвмісними групами. Як видно з рис. 12 поверхня карбонвмісного матеріалу осаду містить багато різноманітних оксигенових груп. До таких належать O–H (3240cm^{-1}), C=C ($1620\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$), C=O (1718cm^{-1}), C–OH (1223cm^{-1}), та C–O (1047cm^{-1}). Збільшення інтенсивності поглинання добре помітне у лівій частині ІЧ-спектру, пов'язане з оксидом графіту та обумовлено його властивостями. Оксид графіту поглинає у широкому спектрі від 3700 до 2400cm^{-1} через велику кількість поверхневих оксигенвмісних структур змінного складу. Суттєвий вклад у ІЧ-спектр оксиду графену вносить і значна кількість поверхнево адсорбованої води.

Природа та хімічний склад карбонвмісного матеріалу, який концентрується у приповерхневому шарі, дещо відрізняються від матеріалу осаду. Його флотаційні властивості вказують на його гідрофобність та наявність значної кількості газів, адсорбованих у мікропорах. На ІЧ- спектрах поверхневого матеріалу (рис. 13) спостерігається незначне поглинання, пов'язане з невеликою кількістю поверхневих груп. Поверхня цих частинок складена з досить однорідних графітових шарів без помітного окиснення поверхні, що видно з незначної кількості поверхневих оксигенвмісних груп (фенольна, карбоксильна, гідроксильна, лактонна), піки яких слабо виражені на ІЧ- спектрах. Це можливо

пов'язане з тим, що у поверхневий шар попадає відновлений карбонвмісний матеріал, а у осаді концентрується окиснені гідрофільні вуглецеві конгломерати.

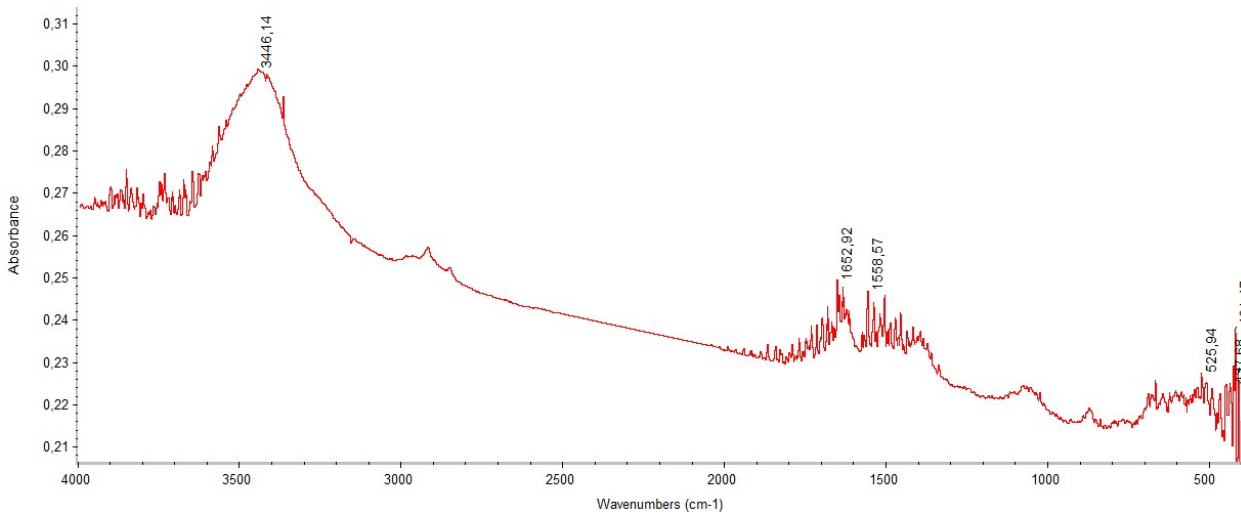


Рисунок 12 – ІЧ-спектри вуглецевмісних матеріалів (осад).

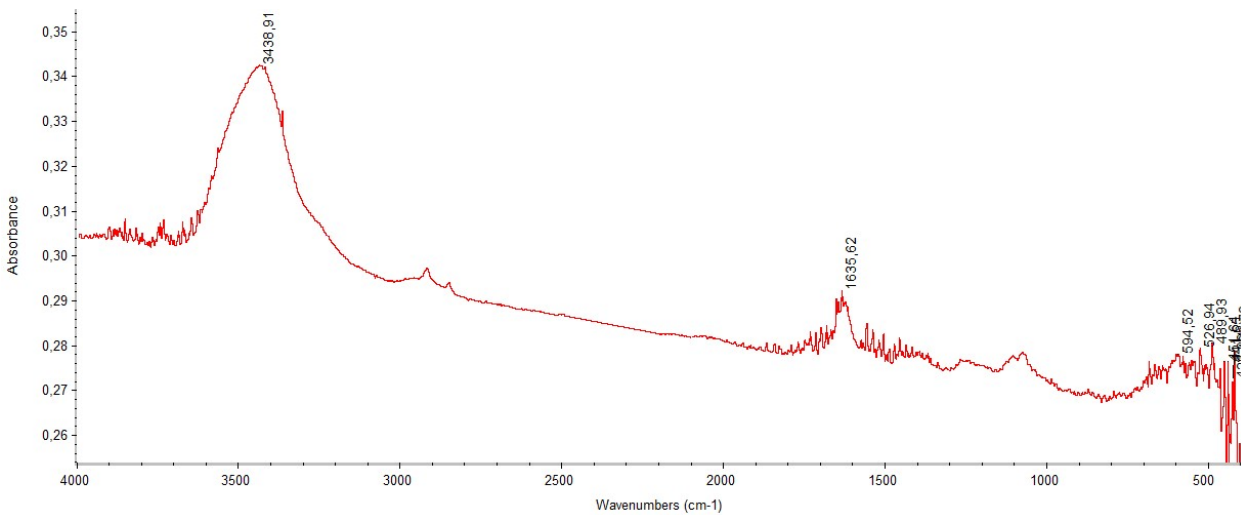


Рисунок 13 – ІЧ-спектри осаду вуглецевмісних матеріалів (приповерхневий шар).

Рентгенофазні дослідження (рис. 14) демонструють схожість отриманих зразків як з графітом, так і з графітом з піролізним вугіллям та природним вугіллям високого ступеня метаморфізму (антрацитом). Структура отриманих вуглецевмісних наноматеріалів, на відміну від графіту, є не кристалічною, а мезоморфною. Вона має вигляд гексагональної решітки, не плоскої, характерної для графіту, а з деякими просторовими зміщеннями, пов'язаними з відмінностями в електронній структурі графіту та графеноподібних шарів. Аналіз структурних характеристик (рис. 14) показує ці відмінності. Якщо в графіту основний базальний відгук спостерігається при $2\theta^\circ$, з міжшаровою відстанню $d = 0,335$ нм, то в нановуглецю цей пік дещо розширений за рахунок зміщення міжшарових відстаней через наявність у матеріалі графеноподібних структур.

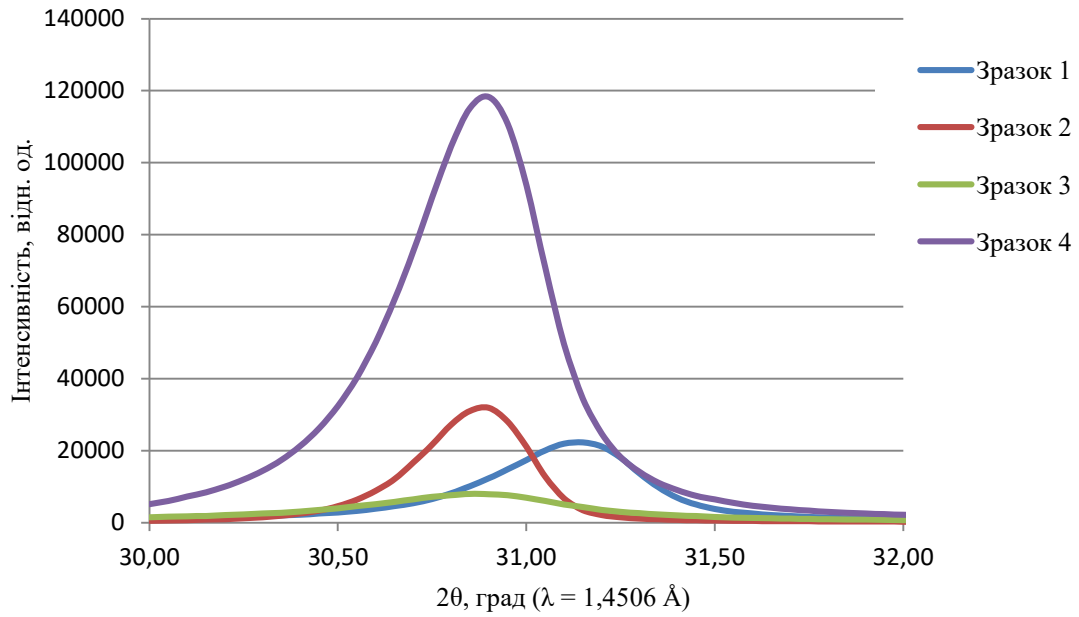


Рисунок 14 – Рентгеноструктурний аналіз новоутвореної вуглецевої фази.

Значна частина новоутворених компонентів формує багатошарові структури, які осаджуються на дні реактора. Основна частина вуглецевого матеріалу в розчині містить частинки розміром 10–80 мкм. Після висушування розміри частинок зменшуються до 1–10 мкм за рахунок ексфоліації через виділення з міжчастинкового простору адсорбованих газів і води (рис. 15).

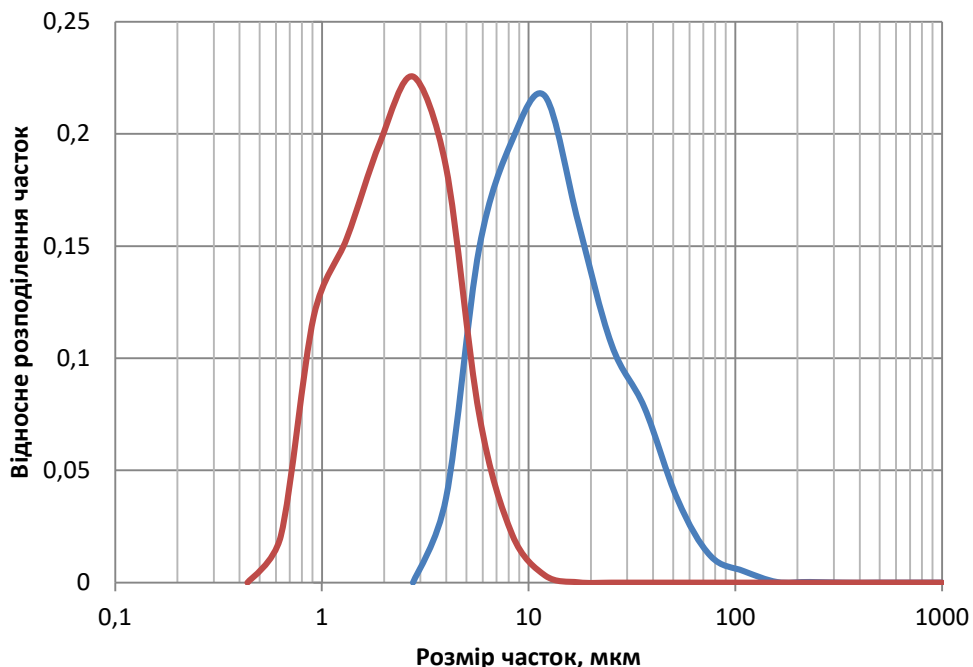


Рисунок 15 – Гранулометричний склад вуглецевого матеріалу, отриманого плазмохімічною конверсією (синій – у розчині, червоний – після відстоювання та висушування).

Перспективним є використання органовмістних стічних вод і плазмохімічної обробки в рецептурах композиційного водовугільного палива (КВП). Органічні речовини стічних вод під час спалювання КВП виділяють додаткове тепло, що дає можливість поліпшити енергетичні характеристики одержуваного палива. Отримані дисперсні системи дають змогу досягти бімодального розподілу частинок дисперсної фази, найбільш бажаного для КВП, не застосовуючи додаткового помелу.

При дослідженні КВП на основі антрациту із вмістом твердої фази 65% мас., із застосуванням дисперсійного середовища з органовмістних стічних вод, встановлено що попередня плазмохімічна конверсія органовмістних вод, які використовуються у якості дисперсійного середовища для композиційного водовугільного палива, дає змогу покращити експлуатаційні властивості КВП. Зростання седиментаційної стабільності та оптимізація ефективної в'язкості досягаються як за рахунок підсилення електростатичного відштовхування частинок суспензії зі збільшеним ξ – потенціалом, так і завдяки досягненню бімодального складу дисперсної фази. Седиментаційна стійкість отриманого КВП значно поліпшується в порівнянні зі звичайними суспензіями вугілля в органовмістних стічних водах і досягає 1 – 1,5 діб без добавок стабілізаторів. Крім того, високодисперсні добавки збільшують реакційну здатність КВП сприяють збільшенню калорійності і повноти спалювання суспензійного палива.

ВИСНОВКИ

1. Вперше досліджено фізико-хімічні особливості процесів плазмохімічної деструкції органічних компонентів стічних вод низьковольтною плазмою, та експериментально доведено придатність запропонованої методики та її ефективність при очистці органовмістних вод, що містять ПАР, гумінові речовини та барвники.
2. Розроблено та виготовлено новий тип проточного каскадного плазмохімічного реактора. Підвищення ефективності очищення органовмістних вод досягається особливостями конструкції та застосуванням дисперсної об'ємної загрузки активної зони плазмохімічного реактора. Даний тип реактора захищений патентом України на корисну модель.
3. Вивчено закономірності плазмохімічної деструкції ПАР, барвників та гумінових речовин. Показано, що плазмохімічна обробка характеризується високою швидкістю (за 20–30 хвилин досягається до 90% деструкції) і її ефективність мало залежить від типу забруднення. Встановлено, що основним механізмом деструкції ПАР, гумінових речовин та барвників є руйнування ароматичних кілець та подвійних зв'язків під дією активних радикалів, згенерованих у плазмовому

факелі. Обчислено енергетичний баланс системи, що впливає на деструкцію органічних компонентів. Показано можливі шляхи зниження енергоспоживання системи.

4. Уперше встановлено і експериментально підтверджено що в процесі плазмохімічного розкладу органічних компонентів стічних вод формуються високодисперсні вуглецеві матеріали, подібні за структурою до оксиду графіту, нанотрубок та графену.

5. Продемонстровано можливість отримання композиційного водовугільного палива модифікованого додаванням високодисперсного вуглецю. Це дає змогу інтенсифікувати контактні міжчастинкові взаємодії для підсилення структурно – механічного бар'єру і, завдяки цьому, суттєво підвищити седиментаційну та агрегативну стійкість композиційного водовугільного палива.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гончарук В.В. Деструкция неионогенных ПАВ в плазмохимическом реакторе / В.В. Гончарук, Р.Е. Клищенко, **И.В. Корниенко** // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39, № 6. – С. 642–650.
2. Гончарук В.В. Деструкція барвника активний червоний 5СХ у проточному плазмохімічному реакторі / В.В. Гончарук, Р.Є. Кліщенко, **І.В. Корнієнко** // KPI Science News. – 2018. – № 3. – С. 93–98.
3. Гончарук В.В. Деструкція поверхнево-активних і гумінових речовин у плазмохімічному реакторі / В.В. Гончарук, Р.Є. Кліщенко, **І.В. Корнієнко** // KPI Science News. – 2018. – № 4. – С. 85–90.
4. Гончарук В.В. Деструкция красителя активного оранжевого ЖТ в проточном плазмохимическом реакторе / В.В. Гончарук, Р.Е. Клищенко, **И.В. Корниенко** // Химия и технология воды. – 2018. – Т. 40, № 4. – С. 357–364.
5. Макаров А.С., Плазмохімічна технологія стабілізації композиційного водовугільного палива на основі органовмісних стічних вод / А.С. Макаров, Р.Є. Кліщенко, О.І. Егурнов, **І.В. Корнієнко** // Український хімічний журнал. – 2019. – Т. 85, № 7. – С. 49–56.
6. Goncharuk V.V. The use of plasma-chemical technologies in the treatment of organic wastewater / V.V. Goncharuk, R.E. Klishenko, **I.V. Kornienko** // Science and society – Methods and problems of practical application. Proceedings of the 8th International conference. Accent Graphics Communications and Publishing (August 15, 2019), Vancouver, Canada. 2019. PP. 135–138.

7. Плазмохімічний реактор для очищення води від органічних речовин: пат. на корисну модель UA 130092 / В.В. Гончарук, Р.Є. Кліщенко, **І.В. Корнієнко**. – Опубл. 2018.

[1-7] Участь у постановці задач, планування експериментальних досліджень, проведення експериментальних досліджень, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написання тезисів.

АНОТАЦІЯ

Корнієнко І.В. Фізико-хімічні процеси плазмохімічної деструкції органічних компонентів вод. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2019.

Дисертація присвячена вивченню фізико-хімічних особливостей процесів плазмохімічної деструкції органічних компонентів вод, низькотемпературною плазмою. Експериментально доведено придатність запропонованої методики та її ефективність при очистці органовмістних вод, що містять ПАВ, гумінові речовини та барвники. Встановлено, що основним механізмом деструкції органовмістних компонентів – є руйнування сполук та їх ароматичних кілець під дією активних радикалів згенерованих у плазмовому факелі.

Вивчено закономірності плазмохімічної деструкції ПАВ, барвників та гумінових речовин. Показано, що плазмохімічна обробка характеризується високою швидкістю (за 20–30 хвилин досягається до 90% деструкції) і її ефективність мало залежить від типу забруднення. Обчислено енергетичний баланс системи, що впливає на деструкцію органічних компонентів. Показано можливі шляхи зниження енергоспоживання системи.

Розроблений новий тип проточного каскадного плазмохімічного реактора, дає змогу суттєво підвищити ефективності очищення органовмістних вод. Що завдяки досягається особливостями конструкції та застосуванням дисперсної об'ємної завантаження активної зони плазмохімічного реактора.

Уперше встановлено і експериментально підтверджено, що в процесі плазмохімічного розкладу органічних компонентів стічних вод формуються високодисперсні вуглецеві матеріали, подібні за структурою до оксиду графіту, нанотрубок та графену.

Продемонстровано можливість отримання композиційного водовугільного палива модифікованого додаванням високодисперсного вуглецю. Це дає змогу інтенсифікувати контактні міжчастинкові взаємодії для підсилення структурно - механічного бар'єру і, завдяки цьому, суттєво підвищити седиментаційну та агрегативну стійкість композиційного водовугільного палива.

Ключові слова: плазмохімія, плазма, деструкція, очищення, стічні води, поверхнево-активні речовини, гумат натрію, барвники, температура, вугілля,

композиційне водовугільне паливо, дисперсійне середовище, дисперсна фаза, графен.

АННОТАЦІЯ

Корниенко І.В. Фізико-хімічні процеси плазмохімічної деструкції органічних компонентів вод. – На правах рукопису.

Дисертація на соискание ученої ступені кандидата хімічних наук по спеціальності 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2019.

Дисертація присвячена вивченню фізико-хімічних особливостей процесів плазмохімічної деструкції органічних компонентів вод, низькотемпературної плазми. Експериментально доведено придатність запропонованої методики та її ефективність при очищенні органосодержащих вод, що містять ПАВ, гумінові речовини та барвники. Встановлено, що основним механізмом деструкції органосодержащих компонентів – є руйнування зв'язань та їх ароматичних кілець під впливом активних радикалів, сгенерованих в плазменній факелі.

Вивчені закономірності плазмохімічної деструкції ПАВ, барвників та гумінових речовин. Показано, що Плазмохімічна обробка характеризується високою швидкістю (за 20–30 хвилин досягається до 90% деструкції) та її ефективність мало залежить від типу забруднення. Вивчено енергетичний баланс системи, впливає на деструкцію органічних компонентів. Показано можливі шляхи зниження енергопотреблення системи.

Розроблено новий тип проточного каскадного плазмохімічного реактора, який дозволяє суттєво підвищити ефективність очищення органосодержащих вод. Це досягається особливостями конструкції та застосуванням дисперсної об'ємної завантаження активної зони плазмохімічного реактора.

Вперше встановлено та експериментально підтверджено, що в процесі плазмохімічного розкладання органічних компонентів стічних вод формуються високодисперсні вуглецеві матеріали, схожі за структурою до оксиду графіта, нанотрубок та графіна.

Продемонстровано можливість отримання композиційного водоугольного палива модифікованого додаванням високодисперсного вуглецю. Це дозволяє інтенсифікувати контактні між частинками взаємодії посилення структурно-механічного бар'єра та, завдяки цьому, суттєво підвищити седиментаційну та агрегативну стійкість композиційного водоугольного палива.

Ключові слова: плазмохімія, плазма, деструкція, очищення, стічні води, поверхню-активні речовини, гумат натрію, барвники, температура,

уголь, композиционное водоугольное топливо, дисперсионная среда, дисперсная фаза, графен.

ABSTRACT

Kornienko I.V. Physicochemical processes of plasma-chemical degradation of organic components of water. – Manuscript.

Dissertation for the Degree of Candidate of Chemical Sciences in specialty 21.06.01 – Environmental Safety. – A.V. Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the study of the physicochemical features of the processes of plasma-chemical destruction of the organic components of water, low-temperature plasma. The suitability of the proposed method and its effectiveness in the purification of organically containing waters containing surfactants, humic substances and dyes has been experimentally proved. It has been established that the main mechanism of destruction of organo-containing components is the destruction of compounds and their aromatic rings under the action of active radicals generated in a plasma torch.

The laws of plasma-chemical destruction of surfactants, dyes, and humic substances were studied. It is shown that the plasma-chemical treatment is characterized by a high speed (up to 90% of destruction is achieved in 20-30 minutes) and its effectiveness depends little on the type of contamination. The energy balance of the system is calculated; it affects the destruction of organic components. Possible ways to reduce system power consumption are shown.

A new type of flow-through cascade plasma-chemical reactor has been developed, which can significantly increase the efficiency of organ-containing water purification. What is achieved by the design features and the use of dispersed volumetric loading of the core of a plasma chemical reactor.

It was first established and experimentally confirmed that during the plasma-chemical decomposition of organic wastewater components highly dispersed carbon materials are formed, similar in structure to graphite oxide, nanotubes and graphene.

The possibility of obtaining a composite carbonaceous fuel modified by the addition of finely dispersed carbon is demonstrated. This makes it possible to intensify the interactions between particles between interactions and enhancements of the structural and mechanical barrier and, due to this, significantly increase the sedimentation and aggregative stability of composite coal-water fuel.

Keywords: plasma chemistry, plasma, destruction, treating, wastewater, surfactants, sodium humate, dyes, temperature, coal, composite water-coal fuel, dispersion medium, dispersed phase, graphene.