

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

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КОРНІЄНКО ІВАН ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК: 628.3+544.77

**ДИСЕРТАЦІЯ**

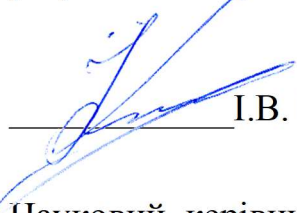
**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПЛАЗМОХІМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ  
ОРГАНІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ ВОД**

21.06.01 – екологічна безпека

хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



І.В. Корнієнко

Науковий керівник Гончарук Владислав Володимирович, доктор хімічних  
наук, академік НАН України

Київ – 2020

## АНОТАЦІЯ

**Корнієнко І.В.** Фізико-хімічні процеси плазмохімічної деструкції органічних компонентів вод. – Кваліфікаційна наукова праця 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 процесу очищення органовмістних вод методом плазмохімічної обробки низьковольтною плазмою з утворенням екологічно безпечних вторинних речовин, а також встановленню основних фізико-хімічних особливостей існування низьковольтної плазми у водному середовищі та впливу середовища на плазму.

Встановлено що плазмовий факел 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/мм<sup>2</sup>), а також величина втрат теплової енергії. В процесі існування плазми має постійно виконуватися умова, щоб енергія системи факела перевищувала суму наданої та втраченої енергії. Ця умова забезпечується завдяки виконанню деяких правил: це геометрія розміщення плазмового факела у площині та його довжина, щільність і розміри. Це сумарно вкладається в такий показник, як площа взаємодії плазмового факела із середовищем.

Під час існування плазмового факела у водному середовищі, довкола плазми утворюється проміжна 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 міжфазовому просторі газ–вода та поширення активних вторинних квазічастинок у середовищі. Також на формування атмосфери газового міхура впливає рН середовища, а газова фаза своєю чергою впливає на перебіг плазмових процесів. За значення рН > 7,0 існування плазми більш стабільне.

Існування плазми супроводжується: емісією електромагнітних хвиль широкого спектра – від далекого короткохвильового ультрафіолету до інфрачервоного випромінювання; кавітацією розчину; барботажем, газами плазмового факела; ударними хвилями, гідродарами; вібрацією; поширенням звукових хвиль. Комбінована дія фізичних явищ призводить до утворення високоактивних сполук ( $O_3$ ,  $-OH$ ,  $-OH_2$ ,  $H_2O_2$  та інших) та різних проміжних радикалів.

Утворені вільні радикали мають як окисні, так і відновні властивості. Частина вільних радикалів рекомбінує з утворенням води і виділенням тепла. Проте за наявності реакційноздатних компонентів у розчині вільні радикали вступають в реакцію 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. Також деструкції органічних компонентів сприяє інтенсивне УФ-випромінювання плазмового факела. Деструкція забрудників супроводжується виділенням теплової енергії, що нагріває розчину.

ПАР, барвники та гумінові речовини є постійними компонентами промислових і побутових стічних вод. У роботі продемонстровано, 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 % від початкової концентрації. Подальша деструкція перебігає значно повільніше і не є доцільною через підвищені витрати електроенергії. 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.

Дослідження деструкції барвників, що при порівняння досліджуваного методу з відомим методом коронного розряду продемонструвало, що витрати енергії на деструкцію одного компонента активний червоний 6СХ за рівних концентрацій приблизно рівні (з урахуванням теплових та електричних втрат на утворення плазми). Недоліками коронного розряду є необхідність застосування високої ( $> 10^4$  В) напруги, та утворення високотоксичних летких сполук (оксиди нітрогену, озон, ціан, ціановодень тощо).

На прикладі барвника активний помаранчевий ЖТ встановлено, що інтенсифікація процесу за рахунок зміни величини струму живлення в плазмовому факелі суттєво не впливає на швидкість деградації забрудника. Збільшення сили струму майже вдвічі – не дало пропорційної зміни в глибині та швидкості очищення барвника. Цей ефект обумовлений тим, що збільшення сили струму приводить лише до збільшення емісії електромагнітної енергії, що проявляється в збільшенні 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 параметром для плазмохімічної обробки є корисна площа взаємодії плазми та води.

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 поверхневому прошарку на поверхні реактора та у вигляді піни; малої дисперсної фази, седиментаційно стійкої від 30 до 90 діб; крупної дисперсної фази, седиментаційно нестійкої (1-2 доби). 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 екзофоліація до елементарних пакетів зі структурою нанотрубок та графену. Утворені структури збираються на поверхні реактора у вигляді піни. Слід зазначити, що далеко не всі частинки розпадаються на елементарні пакети. Значна частина їх формує багатошарові структури, які осаджуються на дні реактора. Розклад молекул ПАР також призводить до утворення в розчині дрібнодисперсних вуглецевмісних частинок. Механізм їх утворення пов'язаний із неповним відновленням вуглецю молекули ПАР. Формування нової вуглецевмісної фази відбувається у водному розчині, адсорбційні шари води на поверхні вуглецевої фази запобігають агломерації, укрупненню та седиментації частинок.

Встановлено, що у процесі обробки дослідних розчинів, утворюються нова дисперсна фаза, яка складається із декілька розмірних фракцій, які відрізняються седиментаційними властивостями. 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 їх, розміри частинок зменшуються до 1–10 мкм за рахунок розшаровування через виділення з поверхні адсорбованих газів і води.

Рентгенофазні дослідження утвореного продукту деструкції органічних компонентів, демонструють схожість отриманих зразків як з графітом, так і з графітом з піролізним вугіллям та природним вугіллям високого ступеня

метаморфізму (антрацитом). Структура отриманих результатів вуглецевмісних матеріалів, демонструє що 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 демонструє 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.

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. Поверхня карбонвмісного матеріалу осаду містить багато різноманітних оксигенових груп. До таких належать O–H ( $3240\text{см}^{-1}$ ), C=C ( $1620\text{-}1680\text{ см}^{-1}$ ), C=O ( $1718\text{см}^{-1}$ ), C–OH( $1223\text{см}^{-1}$ ), та C–O ( $1047\text{см}^{-1}$ ). Збільшення інтенсивності поглинання від  $3700$  до  $2400\text{см}^{-1}$ , пов'язане з оксидом графіту та обумовлено його властивостями. Оксид графіту поглинає у широкому спектрі через велику кількість поверхневих оксигенвмісних структур змінного складу. Суттєвий вклад у ІЧ-спектр оксиду графену вносить і значна кількість поверхнево адсорбованої води.

Перспективним є використання органовмісних вод і методу 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 органічних стічних вод, встановлено, що попередня плазмохімічна конверсія органічних 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  $\xi$  – потенціалом, так і завдяки досягненню бімодального складу дисперсної фази. Седиментаційна стійкість отриманого КВП значно поліпшується в порівнянні зі звичайними суспензіями вугілля в органічних 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.

**Ключові слова:** плазмохімія, плазма, деструкція, очищення, стічні води, поверхнево-активні речовини, гумат натрію, барвники, температура, вугілля, композиційне водовугільне паливо, дисперсійне середовище, дисперсна фаза, графен.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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. 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.

## ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.

## SUMMARY

**Kornienko I.V.** Plasma Chemical Technology for Treating Organic-Containing Wastewater. – 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 process of purification of organ-containing waters by the method of plasma chemical treatment of low-voltage plasma with the formation of environmentally safe secondary substances, as well as the establishment of basic physicochemical features of the existence of low-voltage plasma in the aquatic environment and the influence of the environment on the plasma.

It is established that the plasma torch directly interacts with the environment, which affects the process of its existence. An important parameter for the existence of a plasma, with low excitation potentials, is the amount of torch capacity and energy delivered (the optimum value of the concentration of the power source is 3-4 W / mm<sup>2</sup>), as well as the magnitude of heat loss. In the process of plasma existence, the condition that the energy of the torch system exceeds the amount of energy provided and lost must be constantly met. This condition is ensured by some rules: it is the geometry of the placement of a plasma torch in a plane and its length, density and dimensions. This is summed up in an indicator such as the area of interaction of the plasma torch with the environment.

During the existence of a plasma torch in an aqueous medium, an intermediate phase is formed around the plasma between the liquid and the plasma in the form of a gas bubble. In the gas layer, the process of condensation of the molecules and atoms of the plasma products is followed by their deposition on the

gas-water interphase space and the propagation of active secondary quasiparticles in the medium. Also, the formation of the atmosphere of the gas bubble is influenced by the pH of the media, and the gas phase, in turn, influences the flow of plasma processes. At  $\text{pH} > 7.0$ , the existence of plasma is more stable.

The existence of plasma is accompanied by emission of broad-spectrum electromagnetic waves - from far-short-wave ultraviolet radiation to infrared radiation; solution cavitation; bubbling, plasma flare gases; shock waves, shocks; vibration; the propagation of sound waves. The combined effect of physical phenomena leads to the formation of highly active compounds ( $\text{O}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and others) and various intermediate radicals.

Formed free radicals have both oxidizing and reducing properties. Part of the free radicals recombines with the formation of water and heat. However, in the presence of reactive components in solution, free radicals react with them. The process is non-stationary in nature, both oxidation and recovery reactions occur. As a result, the molecules of the pollutant undergo transformations, which are accompanied by the change and destruction of their structure, decomposition of some and formation of other intermediate products. Organic components are also degraded by the intense UV radiation of the plasma torch. The destruction of pollutants is accompanied by the release of thermal energy that heats the solution.

Surfactants, dyes and humic substances are permanent components of industrial and domestic wastewater. It is demonstrated in the paper that during the plasma chemical treatment all the investigated organic wastewater components are effectively disposed of. Examination of the test specimens shows that the main intensity falls within the interval from 5 to 10 min of treatment of the solution, in the subsequent the intensity of destruction decreases by reducing the selectivity of the method and the decay of the intermediate compounds. The depth of purification at a time interval of up to 20-30 minutes of treatment solution reaches 85-90% of the initial concentration. Further destruction is much slower and is not advisable

because of the increased electricity costs. Plasma-chemical treatment should be combined with biodegradation. According to the literature, the compounds formed by cleavage of a pollutant molecule are not highly toxic and can be successfully eliminated by biological purification methods.

The study of the degradation of dyes, which, when comparing the studied method with the known method of corona discharge, showed that the energy consumption for the destruction of one component active red 6CX at equal concentrations approximately equal (taking into account thermal and electrical losses on the formation of plasma). The disadvantages of corona discharge are the need to apply high ( $> 10^4$  V) voltage and the formation of highly toxic volatile compounds (nitrogen's, ozone, cyan, cyanogen, etc.).

On the example of the dye active orange RT it is established that the intensification of the process due to changes in the magnitude of the supply current in the plasma torch does not significantly affect the degradation rate of the pollutant. Increasing the current strength almost twice did not give a proportional change in the depth and speed of cleaning the dye. This effect is due to the fact that the increase of the current leads only to an increase in the emission of electromagnetic energy, which is manifested in an increase in the amount of destruction by 10–15%, but the contact area of the plasma and water remains unchanged under both conditions, and therefore we do not observe any significant proportional changes in the intensity of contaminant decomposition. Therefore, an important parameter for plasma chemical treatment is the useful plasma-water interface.

It is established that during the plasma chemical treatment of wastewater contaminated with organic components, a new carbon phase is formed in the solution, which contains a framework of two-dimensional layers of  $sp^2$ -hybridized carbon atoms. The formed phase consists of several dispersed fractional groups: solvated in the surface layer on the reactor surface and in the form of foam; small

dispersed phase, sedimentation resistant from 30 to 90 days; large dispersed phase, sedimentation unstable (1-2 days). Organic substances lose surface groups as a result of heat treatment in the plasma torch, as well as under the influence of free radicals and ions. The carbon frame formed has a graphite-like structure. Further exfoliation to elementary packages with nanotube and graphene structure is possible. The formed structures are collected on the surface of the reactor in the form of foam. It should be noted that not all particles break up into elementary packages. Much of them are formed by multilayer structures that are deposited at the bottom of the reactor. The decomposition of surfactant molecules also leads to the formation of fine carbon particles in solution. The mechanism of their formation is associated with the incomplete reduction of carbon of the surfactant molecule. The formation of a new carbon-containing phase occurs in aqueous solution, and adsorption layers of water on the surface of the carbon phase prevent agglomeration, aggregation and sedimentation of the particles.

It is established that in the process of processing the test solutions, a new dispersed phase is formed, which consists of several dimensional fractions, which differ in sedimentation properties. Much of the newly formed components form multilayer structures that are deposited at the bottom of the reactor. The main part of the carbon material in the solution contains particles of size 10-80 microns. After drying, the particle sizes are reduced to 1–10  $\mu\text{m}$  due to delamination due to the release of adsorbed gases and water from the surface.

X-ray studies of the formed product of destruction of organic components, show the similarity of the obtained samples with both graphite and graphite with pyrolysis coal and natural coal with a high degree of metamorphism (anthracite). The structure of the results obtained from carbon-containing materials demonstrates that, unlike graphite, it is not crystalline but mesomorphic. It has the appearance of a hexagonal lattice, not flat, characteristic of graphite, but with some spatial displacements due to differences in the electronic structure of graphite and graphene-like layers. The analysis of structural characteristics demonstrates these



differences. If in graphite the main basal response is observed at  $29^\circ$ , with an interlayer distance  $d = 0.335$  nm, then in nanocarbon this peak is slightly expanded due to the displacement of interlayer distances due to the presence of graphene structures in the material.

The analysis of the infrared spectra of carbon-containing materials from the surface layers shows their significant differences from the carbon material from the sediment. The graphene oxide layers in the graphite precipitate layer exhibit strong surface saturation with oxygen-containing groups. The surface of the carbon-containing material of the sediment contains many different oxygen groups. These include OH ( $3240\text{ cm}^{-1}$ ), C = C ( $1620\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ ), C = O ( $1718\text{ cm}^{-1}$ ), C-OH ( $1223\text{ cm}^{-1}$ ), and C-O ( $1047\text{ cm}^{-1}$ ). Increase in absorption intensity from  $3700$  to  $2400\text{ cm}^{-1}$  due to graphite oxide and due to its properties. Graphite oxide absorbs in a wide spectrum due to the large number of surface oxygen-containing structures of variable composition. Significant contribution to the IR spectrum of graphene oxide is also made by a considerable amount of surface adsorbed water.

The use of organ-containing water and the method of plasma-chemical treatment in formulations of composite water-coal (KVP) is promising. The organic matter of wastewater during combustion of KVP releases additional heat, which makes it possible to improve the energy characteristics of the resulting fuel. The obtained dispersion systems allow to achieve the bimodal particle distribution of the dispersed phase, the most desirable for KVP, without using additional grinding.

In the study of anthracite-based KVP with a solids content of 65% by mass, using a dispersion medium from organo-containing wastewater, it was found that the preliminary plasma-chemical conversion of organo-containing water used as a dispersion medium for composite water-coal fuels makes it possible to improve the performance of . Increased sedimentation stability and optimization of effective viscosity are achieved both by enhancing the electrostatic repulsion of suspension

particles with increased  $\xi$  potential and by achieving a bimodal dispersion phase composition. The sedimentation stability of the resulting KVP is significantly improved compared to conventional coal suspensions in organically containing wastewater and reaches 1 - 1.5 days without the addition of stabilizers. In addition, fine additives increase the reactivity of KVP and contribute to the increase in the caloric content and completeness of combustion of suspension fuel.

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

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	17
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. СТІЧНІ ВОДИ ТА ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКА, МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД, ПЛАЗМОХІМІЧНИЙ МЕТОД ОЧИЩЕННЯ	23
1.1. Проблема переробки та утилізації стічних вод в Україні	23
1.2. Види забруднень промислових стічних вод	24
1.3. Характеристики існуючих методів очищення стічних вод	25
1.4. Очистка води та стічних вод за допомогою плазми	29
1.4.1. Плазма та основні фізико-хімічні процеси деструкції органічних компонентів вод	29
1.4.2. Методи класифікації плазмохімічних реакторів	36
1.4.3. Типи плазмохімічних реакторів	38
1.4.3.1. Електрогідравлічні реактори	38
1.4.3.2. Барботаажний реактор	43
1.4.3.3. Реактори газозафазового розряду	47
Висновки до розділу 1	53
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	55
2.1. Об'єкт дослідження	55
2.1.1. Об'єкт дослідження та підготовка модельних розчинів забруднених вод	55
2.1.2. Плазмова електрохімічна установка	58
2.2. Методи дослідження	66
2.2.1. Вивчення ефективності плазмохімічного очищення	66
2.2.2. Визначення малих і слідових кількостей речовин фізико- хімічними методами експрес-контролю	67
2.2.3. Визначення фізичних параметрів плазмохімічного очищення води	77

2.3. Оцінка достовірності результатів	78
Висновки до розділу 2	80
<b>РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАЗМОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ</b>	<b>81</b>
3.1. Дослідження утворення нерівноважного низькотемпературного плазмового факела у водному середовищі	81
3.2. Енергетичний тепловий баланс системи плазмохімічної обробки води	90
3.3. Методи зменшення енергетичних витрат на плазмохімічний процес	96
Висновки до розділу 3	99
4. Дослідження деструкції органічних забрудників плазмохімічним методом	101
4.1. Плазмохімічні процеси руйнування органічних забрудників	101
4.2. Дослідження деструкції забруднень різної хімічної природи	111
4.2.1. Поверхнево-активні речовини	111
4.2.2. Гумінові речовини	116
4.2.3. Барвники	118
4.3. Дослідження продуктів деструкції забрудників	127
4.3.1. Формування нових компонентів у процесі плазмохімічного очищення стічних вод	127
4.3.2. Дослідження осаду після плазмохімічної обробки води	130
4.3.3. Застосування продуктів розкладу очищення органомістних стічних вод, методом плазмохімічної очистки, для стабілізації композиційного водовугільного палива	136
Висновки до розділу 4	143
Висновки	144
Список використаних джерел	146

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- АС – джерело змінного струму (низької частоти);
- ДВД – діелектричний бар’єрний розряд;
- ДС – джерело постійного струму;
- НВ – джерело високої напруги;
- Triton X-100 – *n*-третоктилфеніловий ефір поліетиленгліколю;
- АБСК – алкілбензолсульфоокислот;
- ГДК – гранично допустима концентрація;
- ДП – діелектричний пробій;
- КВП – композиційне водовугільне паливо;
- Неонол АФ 9-12 – оксіетилований нонілфенол;
- ПАР – поверхнево активні речовини;
- РЧ – радіочастота;
- СО – ступінь очищення;
- УФ / UV – ультрафіолетове та видиме випромінювання;
- ХСК – хімічне споживання кисню.

## ВСТУП

**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 ( $\beta$ - і  $\gamma$ -), 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  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  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 і завдання дослідження.** Дослідження плазмохімічної деструкції токсичних органовмістних 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 органовмістних забруднень у плазмовому факелі;
- дослідження новоутворених високодисперсних компонентів, продуктів розкладу органовмістних стічних вод.

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

**Предмет дослідження** – фізико-хімічні закономірності плазмохімічної обробки органівмістних 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 органівмістних 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 підтверджена можливість застосування низьковольтної плазми для очищення органівмістних 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 органівмістних 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.

## РОЗДІЛ 1

### СТІЧНІ ВОДИ ТА ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКА, МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД, ПЛАЗМОХІМІЧНИЙ МЕТОД ОЧИЩЕННЯ

#### **1.1. Проблема переробки та утилізації стічних вод в Україні**

Проблема забруднення джерел побутового та промислового водопостачання в Україні стоїть дуже гостро. Україна є розвиненою промислово-аграрною країною з великою концентрацією промисловості та інтенсивним сільським господарством. Густина населення також досить велика. Джерела водопостачання в Україні, а це, передусім, природні водойми річки та озера відчувають суттєві техногенне навантаження. Недосконале природоохоронне законодавство, очисні споруди, які давно відпрацювали свій ресурс, низька екологічна культура у промисловості сприяють зростанню кількості забруднень. Здатність водних джерел до самоочищення вже давно не компенсує негативний техногенний та антропогенний вплив на природу і стан водного середовища. Щороку утворюються мільйони тон забруднень, які мігрують у ґрунти і воду, отруюючи їх і тим самим зменшуючи придатну для здорового життя територію. Тому з кожним роком кількість води, придатної до вживання, стрімко зменшується. Але полишати таку гостру проблему без уваги неможливо.

Щорічно в Україні в середньому скидається більше 2000 мільйонів м<sup>3</sup> стічних вод, з яких лише 93,4 % очищається до технічного стану, а лише 86,2 % – до біологічно придатного рівня (табл. 1). Це проблема не лише України, а й усього світу.

Проблема вирішення питання екологічно безпечного очищення стічних вод гостро стоїть перед усім світом. Це є завданням надзвичайної важливості для сталого розвитку нашої планети. Більше ста країн світу не

мають якісної системи очищення стічних вод, а в багатьох країнах, де така система існує, вона не відповідає потребам і базується на застарілих технологіях. Стічна вода – це не сміття, яке необхідно викинути, а цінний стали ресурс, який може принести користь не лише природі, а й суспільству [8].

Таблиця 1 – Аналіз об'єму неочищених стічних вод в Україні з 2009 по 2015 рр.

Роки	Об'єм стічних вод	Очищено	Повне біологічне очищення	Не очищено	
				До технічного стану	До біологічного рівня
	МЛН м <sup>3</sup>	МЛН м <sup>3</sup>	МЛН м <sup>3</sup>	МЛН м <sup>3</sup>	МЛН м <sup>3</sup>
2009	2579,2	2362,5	2166,5	216,7	412,7
2010	2382,7	2091,97	1847,9	290,73	534,8
2011	1989,6	1920,9	1767,2	68,7	222,4
2012	1976,8	1887,36	1777,73	89,44	199,07
2013	1943,4	1866,46	1710,36	76,94	233,04
2014	1735,94	1639,22	1523,73	96,72	212,21
2015	1701,75	1597,48	1539,51	104,27	162,24
У середньому по Україні	2044,2	1909,4	1761,8	<b>134,79</b>	<b>282,35</b>

[1-7]

## 1.2. Види забруднень промислових стічних вод

Характер забруднення стічних вод може бути дуже різноманітним. У залежності від походження стічна вода може містити багато різних органічних та неорганічних сполук, техногенного та антропогенного походження. Багатокомпонентність складу, різномайття концентрацій, різна токсичність та фізико-хімічні властивості речовин, котрі створюють забруднення дуже ускладнює розробку та впровадження ефективних методів очищення.

Склад стічної води різноманітний, але в той же час прогнозований, оскільки залежить від виду використаної сировини та параметрів процесів її переробки. Це зумовлено двома факторами: по-перше – основні джерела забруднення це промисловість, різного роду виробництва (хімічна, нафтопереробна, харчова, аграрна, машинобудівна тощо) та побутові відходи (продукти життєдіяльності людини, миючі засоби, органічні відходи тощо); по-друге стічні води – строго регламентовані, по складу та концентрації розчинених речовин у воді, державними нормами, актами, законами [9], які створенні на підставі технічних можливостей очисних споруд.

В свою чергу це створює проблему, оскільки потужності промислових об'єктів, а також особливості виробничого процесу – створюють такі речовини і сполуки або таку кількість, що вони потребують попереднього до очищення стічних вод, перед скиданням її до каналізації.

Тому актуальність і гострота питання очищення стічних вод стоїть і сьогодні. Не просто очищення і зберігання відходів на смітниках, а переробки їх на вторинну сировину. Очищення стічних вод такими методами, щоб вони не створювали вторинних забруднень.

### **1.3. Характеристики існуючих методів очищення стічних вод**

Очищення води від забруднень може виконуватися різними методами, в залежності від характеристик та параметрів забруднюючих речовин (концентрація, хімічні та фізичні властивості). Способи очищення можна класифікувати у залежності від природи методів, якими забруднення нейтралізується або елімінується. **Вирізняють механічні методи, методи біологічного очищення, хімічні, фізико-хімічні методи.[10] Вони можуть бути використані як у самостійному вигляді, або як складові комплексних водоочисних споруд та систем. Особливості їх застосування**

**визначаються відповідно до характеристик забруднення води. Існуючі методи характеризуються наступними перевагами та недоліками.**

**Механічні методи** (окрема група фізичних методів), засновані на дії на домішки гравітаційного силового поля, що приводить до чисто механічного поділу домішок і води без структурно-хімічних змін домішок (седиментація, освітлення в підвішеному шарі, флотація, сепарація в гідроциклонах, центрифугування, фільтрування на повільних фільтрах, безнапірні фільтрування та ін.). Перевагами їх є доволі просте та стандартне апаратне оформлення. Такі системи очистки від забруднень придатні для видалення найбільш великих механічних домішок розміром до 10 мкм, суспензій і дисперсно-колоїдних часток із стічних вод. Недоліком, є неможливість очищення від органічних та неорганічних, біологічних забруднень, необхідність створювати фільтраційні поля та відстійні басейни, а при використанні різного роду центрифуг – потребує доволі складних інженерних виробів.[11]

**Фізико-хімічні методи очищення**, засновані на дії на водну систему зовнішніх фізичних сил (тиску, тепла, електричного та магнітного поля) або внутрішніх поверхневих міжмолекулярних сил, що призводять до видалення домішок без структурно-хімічних змін в системі (зворотний осмос, коагуляція, флокуляція, електродіаліз, електро- та гальванокоагуляція адсорбція на вугіллі, мінералах, іонний обмін, екстракція). Перевагами, є відносна простота і висока ефективність очистки. Дані методи здатні видаляти більшість хімічних та біологічних забрудників з високим рівнем якості, має відносно малі габарити. Недоліками методів є високі енерговитрати, необхідність у дорогих витратних матеріалах (сорбенти, іоніти, хімічні добавки) складність апаратного оформлення та коректного оперування, не вирішеність в багатьох випадках питань утилізації відпрацьованих матеріалів та накопичених концентрованих відходів.[11]

**Хімічні методи**, це в основному обробка реагентами - окислювачами, комплексоутворювачами, осаджувачами і нейтралізуючими агентами.

Перевагами є висока ефективність, простота, енергонезалежність методів. Недоліками, є необхідність продукування та транспортування реагентів та каталізаторів, та проблеми утилізації утворених вторинних забруднень. [11]

**Біологічні методи**, засновані на дії біологічно активних агентів, які викликають структурно-хімічні зміни в забруднювачі. Біологічне очищення переважно видаляє органічні сполуки, в якості продуктів споживання для екосистеми мікроорганізмів. Концентрація деяких менш засвоєваних сполук може бути знижена шляхом спільного метаболізму. Ефективність видалення обмежена мінімальною концентрацією забрудників, необхідних для підтримки екосистеми обробки, та в неможливості обробки всього спектру забрудників, а при обробці токсичних елементів і сполук накопичення їх в активному мулі.[12]

Досить цікавим є використання **фізико-хімічних методів** очищення води, оскільки в порівнянні з іншими методами має ряд переваг: можливість видалення із стічних вод токсичних, біохімічно неокислюємих органічних забруднень; досягнення більш глибокої і стабільної міри очищення; менші розміри споруд; менша чутливість до змін навантажень; можливість регулювання та автоматизації; більш глибоке дослідження кінетики процесів, а також питань моделювання, математичного опису і оптимізації, що важливо для правильного вибору і розрахунку апаратури; методи не пов'язані з контролем за діяльністю живих організмів; можливість рекуперації речовин. [13]

Фізико-хімічні методи, засновані на дії на водну систему зовнішніх фізичних силових полів (акустичного, електричного, електромагнітного, теплового тощо), що викликають структурно-хімічні зміни в системі. До фізико-хімічних методів очищення стічних вод відносяться коагуляція, флотація, іонний обмін, кристалізація, екстракцією, а також методи, пов'язані з накладанням електричного та магнітного поля - електрокоагуляція, електрофлотація, електроліз і інші. Ці методи використовують для видалення

із стічних вод тонкодисперсних зважених твердих і рідких частинок, розчинних газів, мінеральних і органічних речовин. Недоліками даних способів є енергозалежність, та необхідність використання реагентів (для деяких із методів).

З точки зору екологічної безпеки вирішення одного завдання не повинно створювати інших, очищення води від забрудників не повинно створювати вторинних відходів, як у процесах підготовки до очищення, так і під час утилізації відпрацьованих матеріалів. Це перспективний напрямок в системах водо підготовки та очистки стічних вод.

Узагальнюючи можна відзначити, що переважна більшість наявних способів водоочищення потребують витратних матеріалів та ведуть до утворення вторинних забруднень, відпрацьованих сорбентів, каталізаторів, фільтрів, мембран тощо.

Альтернативою є інноваційні методи очистки стічних вод, які не потребують додаткових матеріалів чи ресурсів, окрім відновних. На теперішній час, великий науковий інтерес викликає дослідження плазми, як в галузі фізики та галузі хімії. Результати дослідженням плазми виникають нові напрямки в розвитку науки та техніки, вже сьогодні плазму широко використовують в різних галузях. Плазмохімічні методи також досліджують і використовують у методах підготовки води та стічних вод[14].



## **1.4. Очистка води та стічних вод за допомогою плазми**

### **1.4.1. Плазма та основні фізико-хімічні процеси деструкції органічних компонентів вод**

Плазма – це частково або повністю іонізований газ, який містить вільні електрони, позитивні і негативні іони. У більш широкому сенсі, плазма може складатися з будь-яких заряджених частинок (наприклад, кварк-глюонна плазма). Квазінейтральність, котра означає, що сумарний заряд в будь-якому малому в порівнянні з розмірами системи об'ємі дорівнює нулю, є її ключовою відмінністю від інших систем, що містять заряджені частинки (наприклад, електронні або іонні пучки). Оскільки при нагріванні газу до досить високих температур, він переходить в плазму, вона називається четвертим (після твердого, рідкого і газоподібного) агрегатним станом речовини. Плазму можливо класифікувати (рис. 1) за температурі газу, температурі і щільності електронів та іонів, тиску, величиною струму, режиму харчування, термодинамічної рівноваги і ступеня іонізації (тобто співвідношенню щільності числа заряджених частинок до загальної щільності числа частинок, включаючи нейтральні і заряджені частинки).

В наслідок наявності в плазмі частково іонізованих заряджених часток (вільних електронів, іонів), плазма проводить електричний струм. У стаціонарному випадку плазма екранує постійне зовнішнє по відношенню до неї електричне поле за рахунок просторового розподілу зарядів. Однак через не нульову температуру заряджених частинок існує мінімальний масштаб, на відстанях менше якого квазінейтральність порушується. [15]

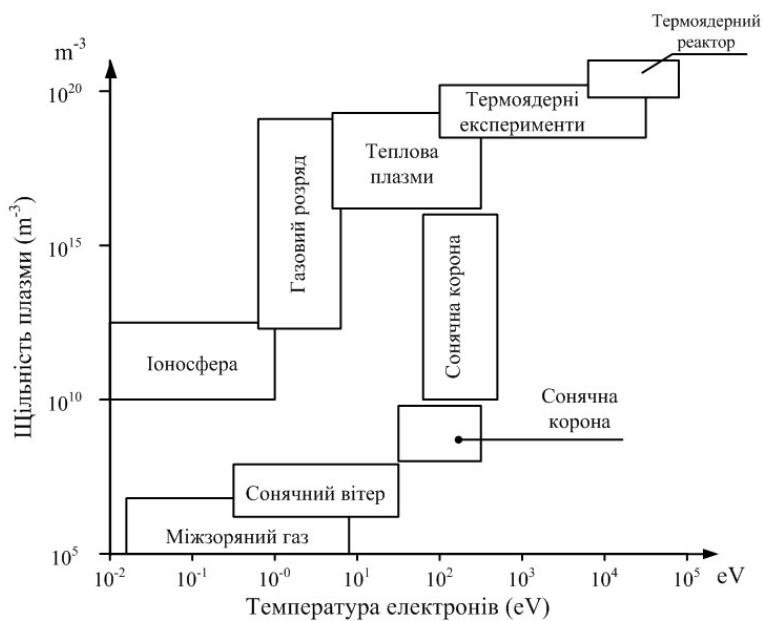
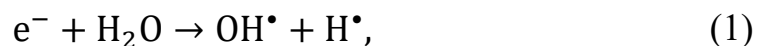


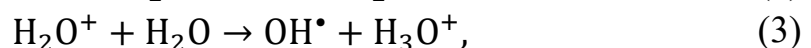
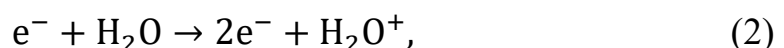
Рисунок 1 – Класифікація плазми, за її температурою та щільністю.

Деструкція органічних сполук у воді плазмою відбувається переважно в результаті процесів окиснення-відновлення ініційованих радикалами  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$ , атомарним киснем  $\text{O} (^3\text{P})$ ,  $\text{O}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Вони ілюструються наступними механізмами та типовими реакціями:

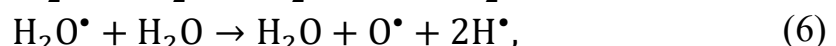
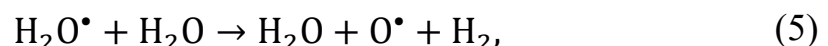
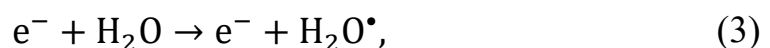
- дисоціація:



- іонізація:



- коливально-обертальне збудження:



Крім того, електролітичні процеси на поверхнях занурених електродів і на межі поділу фаз плазма-рідина також можуть створювати нові види часток та сполук. Далі отримані водні частки вносять вклад в плазмохімічні процеси

в воді. Крім того, можуть мати місце відновні реакції, викликані радикалами  $H^{\bullet}$  і супероксидного аніону ( $O_2^{\bullet-}$ ) і молекулярним воднем. Розчинність в воді і окисні потенціали деяких важливих реактивних видів плазми представлені в таблиці 2. Радикали, що утворюються в розряді, реагують з повітрям, утворюючи газоподібну суміш озону ( $O_3$ ). Оксиди азоту та аерозолі нитридної кислоти, які згодом розчиняються у воді і вступають в реакцію з органічними забруднювачами. Часто в якості цільового забруднювача вибирають барвники через їх небезпечний вплив на екосистему як відходи текстильної промисловості, а також через широк доступності адсорбційної спектроскопії для визначення їх кінетики розкладу. Фенольні забруднювачі води також часто використовують в дослідженнях окислення з використанням не теплової плазми, що узагально в двох недавніх оглядових роботах Чжан та ін. [16] і Цзян та ін. [17].

Таблиця 2 – Розчинність в воді і стандартний окисний потенціал деяких газофазних частинок у звичайних умовах [18-21].

Сполуки	Розчинність	Реакція	Потенціал окислення (В)
1	2	3	4
$OH^{\bullet}$	Період напіврозпаду: декілька мкс.	$OH^{\bullet} + H^+ + e \rightarrow H_2O$	2.81
$O(^3P)$	Час існування $\sim 10^{-5}$ с	$O + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$	2.42
$O^3$	2,27 мМоль/л	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2$	не обмежений	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	1.78
$HO_2^{\bullet}$	–	$HO_2^{\bullet} + 3H^+ + 3e \rightarrow 2H_2O$	1.50
$O_2$	0.28 мМоль/л	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	1.23
$O_2^{\bullet-}$	–	–	1.00
$ONOOH/ONOO_2^-$	Час напіврозпаду кислоти $\approx 20$ мс	$ONOOH + H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$	2.10

Продовження таблиці 2.

1	2	3	4
$\text{NO}_3^-$	Добре розчинний	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96
NO	1.55 мМоль/л при 37 °С	–	0.90
$\text{N}_2$	0.49 мМоль/л	–	–
$\text{NO}_2$	низька розчинність (гідроліз)	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$	0.90
$\text{NO}_2^-$	Гідроліз/диспропорційність при низькому рН	$3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^- + 2\text{NO}$	–
H	–	–	2.30
$\text{F}_2$	–	$1/2\text{F}_2 + \text{e} \rightarrow \text{F}^-$	2.87
$\text{MnO}_4^-$	–	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{Cl}_2$	Не розчинний	$1/2\text{Cl}_2 + \text{e} \rightarrow \text{Cl}^-$	1.36
$\text{Fe}^{3+}$	–	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77

Хоча під дією плазми в рідкій фазі може утворюватися багато видів реакційно здатних сполук, гідроксильні радикали  $\text{OH}^\bullet$ , атомарний кисень  $\text{O}(^3\text{P})$ , озон  $\text{O}_3$  і пероксид гідрогену  $\text{H}_2\text{O}_2$  вважаються найбільш важливими для деструкції органічних компонентів [19]. На додаток до цих хімічно агресивних компонентів, деякі фізичні чинники, наприклад, УФ-фотоліз, сильні електричні поля і ударні хвилі, можуть також робити внесок в процеси деструкції. Для цього УФ-випромінювання, що генерується в плазмовому факелі, повинно проникати або розсіюватися в рідкій фазі, щоб мати можливість взаємодіяти з органічними компонентами. Крім того, викликані плазмою зміни рідкого середовища також можуть сприяти плазмохімічній деструкції. Стверджується, що УФ-випромінювання в діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 280\text{-}240$  нм, може викликати деградацію органічних сполук [19]. Латароссі та ін. [22] також припустив, що ультрафіолетове випромінювання може генерувати заряджені частинки в воді таким чином, що накопичення заряду відбувається на зовнішній поверхні колоїдних частинок. Електростатична сила згодом генерується на поверхні частинок, викликаючи

її розпад в точці невеликої локальної кривизни, оскільки електростатичний сила обернено пропорційна квадрату локального радіусу. Крім того, фотони також можуть бути відповідальні за забезпечення необхідної енергії іонізації або дисоціації молекул води, що генерують хімічно активні частинки. Нарешті, ударні хвилі, створювані плазмою, також можуть значно підвищити ефективність плазмової обробки в процесах очистки, оскільки вони викликають кавітацію та перемішування розчину [23, 24].

Переважає більшість робіт присвячена кінетиці деструкції органічних сполук, а також часто дослідженню окислювально-відновних процесів у плазмохімічному факелі (рис. 2) [25-27]. Через різноманітність утворених в плазмі реакційно здатних частинок деструкція може відбуватися на різних стадіях окислення, включаючи деалкілювання, гідроксилування, нітрифікацію, дегалогенізацію і, у разі ароматичних сполук, розщеплення ароматичних кілець [28]. Проте, кількість робіт, присвячених аналізу токсичності розчинів, оброблених плазмою, дуже мала, хоча вони більш актуальні в прагненні наблизити цей тип передової технології знешкодження забруднень до реальних застосувань. А саме, навіть коли визначено шляхи окиснення, не завжди буває ясно, наскільки токсичні вторинні продукти розкладання в порівнянні з вихідними сполуками. Крім того, крім можливого утворення небезпечних органічних і неорганічних побічних продуктів деструкції, токсичність оброблених розчинів також може збільшуватися через перенесення токсичних речовин з газової фази в рідку фазу, особливо в газорозрядних реакторах, або через утворення небезпечних наночасток при ерозії електрода в електрогідравлічних розрядних реакторах.

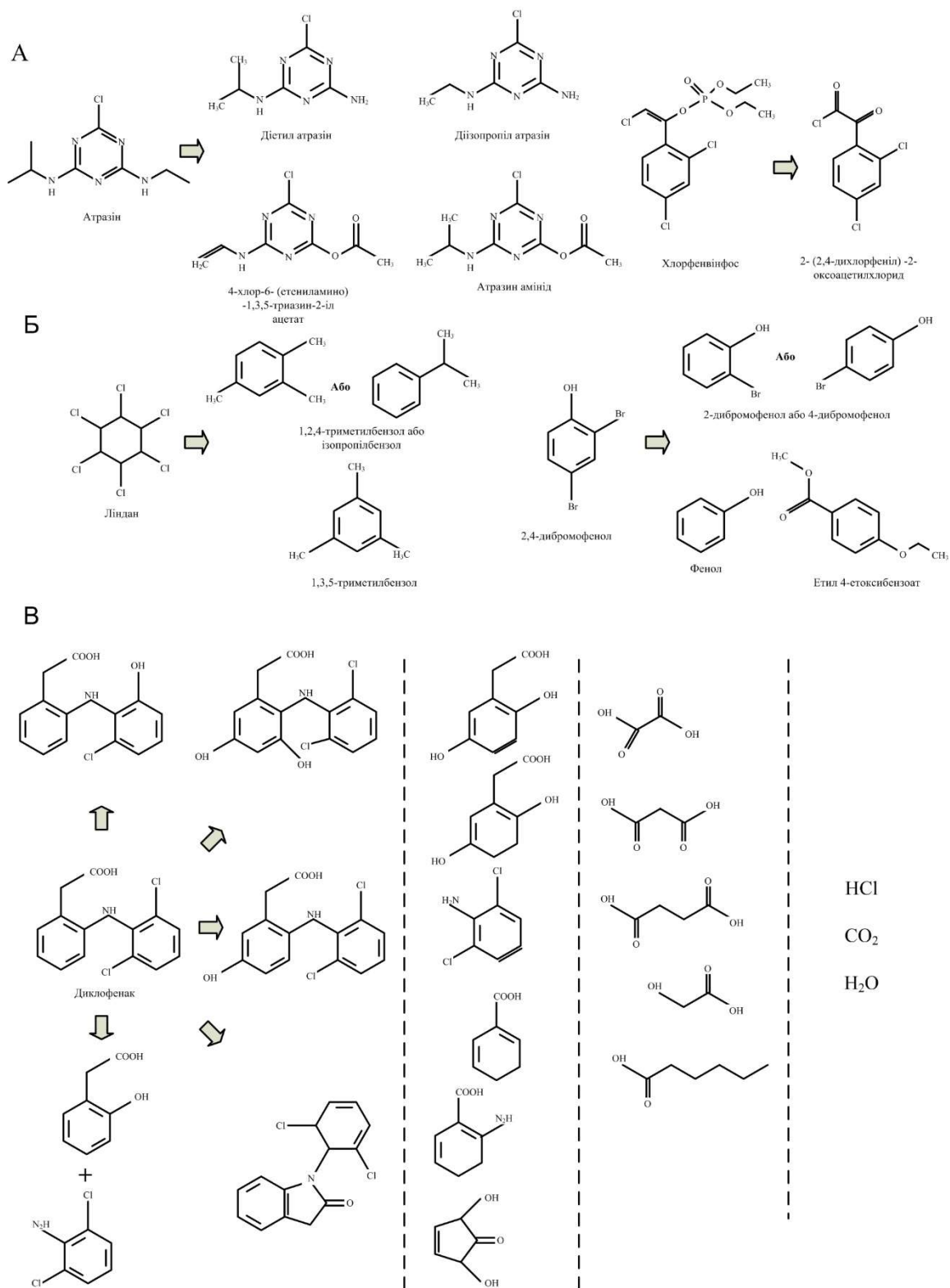


Рисунок 2 – Кінетика розкладу атразин, хлорфенвінфоса і 2,4-дібромфенола (А), ліндану (Б) та запропонований спосіб електроокислення деградації диклофенаку (В) [29, 30]).

Одною з найбільш помітних хімічних змін в рідинах які викликає плазма, є зміни рН середовища. Підкислення, викликане плазмою, було приписано багатостадійним реакціям, котрі відбуваються між активними компонентами плазми, що утворюються в газовій фазі, і рідиною на границі розділу плазма-рідина. Наприклад, було висловлено припущення, що підкислення під впливом плазми викликано розчиненням оксидів нітрогену, що утворюються в газовій фазі в об'ємі рідин [31]. Крім підкислення, плазмова обробка водних розчинів також призводить до інших змін, викликаних утворенням реакційноздатних часток, таких як  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , атомарний кисень,  $\text{NO}_x$  і т. д., які, як відомо, є сильними окисниками.

Через наявність вищезгаданих ефектів у процесі плазмової обробки рідин деякі дослідники намагалися з'ясувати, які кислоти спеціально створюються в рідинах, оброблених плазмою, і які хімічні реакції відіграють домінуючу або підтримуючу роль в підкисленні і подальшій деструкційній активності [31-37]. Розглядають дві гіпотези: перша - утворення азотистої/азотної кислоти, та друга - утворення кислоти, яку вони назвали «плазмова кислота», що містить катіони водню ( $\text{H}^+$ ) і радикали  $\text{O}_2^{\cdot -}$ . Однак хімічна кінетика реакцій, що відбуваються між хімічними речовинами, що генеруються плазмою, і компонентами рідкої фази, залишається не досить вивченою. Утворення хімічних речовин, що генеруються плазмою, залежить від багатьох параметрів, таких як плазмове середовище, тип газу-носія, тип розряду, прикладена напруга, полярність напруги, об'єм рідини, відстань між електродом і поверхнею рідини, електропровідність рідини, тривалість імпульсу тощо. Результати дослідження можуть бути різними в залежності від режимів розряду і їх різної енергоефективності, які можуть бути отримані при різних відстанях між електродами. Як правило, детальне вивчення реактивних частинок в рідкій фазі, обробленій плазмою, є одним з найважливіших майбутніх завдань для того, щоб отримати більш докладне уявлення про докладний механізм плазмової деструкції. Для цього в

найближчому майбутньому необхідно застосувати високоточні аналітичні методики рідини для тестування оброблених плазмою водних розчинів.

#### **1.4.2. Методи класифікації плазмохімічних реакторів**

Плазмові реактори для очищення води можна класифікувати за багатьма методами залежно від критеріїв. Один із популярний підходів розрізняє плазмохімічні методи за особливостями плазмово-водяних фаз і розподіляє реактори на основі конфігурації електродів, як у оглядах Бруггемані, Лейсі та Локсі та ін. [38, 39]. Спираючись на цей підхід плазмохімічні методи можна класифікувати наступним чином:

1. Безпосередньо у водному середовищі;
2. Безпосередньо у водному середовищі з барбатажом;
3. У газовій фазі над поверхнею води об'ємною або плівкою;
4. У газовій фазі з розпиленням води або аерозолі;
5. Поєднання попередніх способів;
6. Опосередковано, без прямого контакту із водою.

Відповідно, ці типи реакторів називаються (1) електрогідралічним розрядом, (2) барбатажним, (3) газофазним розрядом, (4) аерозольним, (5) гібридом і (6) віддаленими реакторами скидів. Основна ідея цієї класифікації полягає в тому, що загальна поверхня взаємодії плазми і води, є визначальним параметром для енергоефективності реактора. Припускають, що збільшення поверхні взаємодії плазми призведе до підвищення ефективності руйнування забрудників. Згідно з оглядами Малика, Цзяна та співавт., Бруггемана та Локка [40-42], поверхня взаємодії плазми може бути збільшена, генеруючи її в газових пухирцях, шляхом розпилення розчину через активну зону плазми, і шляхом перетворення розчину як тонкої плівки



вздовж розряду. Збільшення поверхні взаємодії плазми створює різні геометричні конфігурації реакторів.

Інший популярний підхід до класифікації реакторів базуються на методі електрогенерації плазми, за режимом прикладеної напруги. Плазмові методи за цим принципом, можна класифікувати так:

- a) Коронний і тліючий розряд;
- b) Світловий розряд;
- c) Діелектричний пробій (ДП);
- d) Діелектричний бар'єрний розряд (DBD);
- e) Дуговий розряд.

Всі режими можуть реалізовуватися або в газовій або в рідкій фазі [43]. У газовій фазі коронний розряд потребує найнижчого енергоспоживання, а дуговий розряд - найвищого. Швидкість деструкції має зворотну закономірність. Для обробки води з низькою концентрацією забруднюючих речовин запропоновано плазмохімічні методи з низькою енергією, такі як коронний і світловий розряд. З іншого боку, високоенергетичний дуговий розряд може бути більш ефективним для високих концентрацій забруднювачів [42, 39].

В залежності від типу використаної напруги можна виділити наступні види розряду:

1. Постійного струму (DC);
2. Змінного струму (низької частоти) AC;
3. Радіочастотний розряд;
4. Мікрохвильовий розряд.

### 1.4.3. Типи плазмохімічних реакторів

#### 1.4.3.1. Електрогідравлічні реактори

Електрогідравлічні реактори вивчалися протягом багатьох років завдяки їх важливій ролі в плазмових процесах для очищення води. З точки зору теорії, використовувати їх для очищення води є прийнятним завдяки відносно високому співвідношенню поверхні контакту плазми до поверхні води з об'ємом плазми і близькістю плазми до поверхні води. Крім того, вони створюють ударні хвилі, які сприяють органічному розкладанню. Проте, електрогідравлічні реактори, зазвичай, менш ефективні, ніж інші типи реакторів, що використовуються для знезараження води [40, 42]. Ймовірно, це пов'язано з необхідністю використовувати додаткову енергію для процесу кавітації, тобто утворення газової фази під час розряду. Найбільш відомі види електрогідравлічних розрядів - імпульсна дуга і імпульсний коронний розряд. В основному використовується конфігурація електродів стрижень - стрижень (рис. 3а), але також відомо про реактор із заземленим L-образним стаціонарним електродом та вібраційний стрижневий електрод (рис. 3б) [44, 45]. Метою застосування вібраційного електрода є полегшення електричного пробую і перемішування очищувального розчину. Також останнім часом більше уваги приліляється тому, що окрім органічної деградації, електрогідравлічний розряд імпульсної дуги застосовується для біологічного очищення [46, 47]. Часто, в якості матеріалу електродів вибирають такі вогнетривкі метали, як тантал, титан, вольфрам або відповідні сплави, через їх стійкість до корозії і ударних хвиль.

Вольфрам є менш корозійним, ніж титан і титановий сплав [46]. Часточки, які змиваються з титанових електродів, посилюють розкладання барвника метиленового блакитного. Автори пояснили це вдосконалення утворенням пероксиду титану від взаємодії  $H_2O_2$  з поверхнею частинок [48]. І навпаки, частинки, які змились з електродів з низьковуглецевої сталі

зменшують розкладання того ж самого забруднювача, можливо, через каталітичне розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  і поглинання радикалів  $-\text{OH}$  [24]. У той же час, згідно з даними, збільшується енергетична ефективність при розкладанні 2,4,6-тринітротолуолу [49] і метил-трет-бутилового ефіру [50] і при зменшенні відстані між електродами. В іншому дослідженні при деградації атразину спостерігається зворотний ефект [51]. Л. Хоанг та ін. віднайшов, що енергоефективність при розкладання 4-хлорфенолу у плазмовому реакторі на порядок нижча, ніж ефективність деградації у системах UV, UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$  і  $\text{O}_3$  [52].

Конфігурація занурених електродів типу вістря-вістря, як на рис. 3с, рідко зустрічається в науковій літературі. Реактор такого типу використовувався [53], для зниження температурного навантаження електродів і постійного оновлення поверхні електродів [54]. У випадку досить великих міжелектродних проміжків і низької амплітуди напруги, спостерігається нерозривний розряд. Із зменшенням відстані між електродами і підвищенні напруги, було отримано дуговий розряд, що, на думку авторів, було спричинено іскроутворенням на обох електродах [55].

Конфігурація електродів вістря-пластина (рис. 3d) часто використовується в електрогідравлічних реакторах, для отримання як тліючого типу розряду з під'єднанням до джерела постійного струму [56, 57], так і для коронного [58–60] розряду з позитивною полярністю. Радіус кривизни голки визначає напруженість електричного поля і тому є важливим параметром, що впливає на ініціювання розряду [61].

Платина підвищує деградацію забруднюючих речовин у порівнянні з NiCr, але тільки в комбінації з певними електролітами. Якщо взяти солі феруму (III), цей процес відбувається за рахунок відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  [58, 59]. Ерозія вольфраму, з іншого боку, викликає каталітичне окислення під дією згенерованої плазмою  $\text{H}_2\text{O}_2$  [62].

Для досягнення більш високого об'єму, охопленого плазмою, голковий електрод може бути замінений на багатоголковий електрод [63],

щітковий електрод [64], або пластинчатий електрод, покритий тонким керамічним шаром [65], варіанти показані відповідно на рис. 3е – г. Концентрація розряду в порах керамічного шару підвищує напруженість електричного поля на поверхні електрода [60]. За рахунок неоднорідностей, таких, як захоплені мікробульбашки всередині керамічного шару, електричне поле може бути локально сильніше. Крім того, деякі керамічні матеріали за допомогою такої каталітичної активності можуть підвищити ефективність розкладання органічних забруднень [66].

Зазвичай позитивні високовольтні імпульси застосовуються для покритого електрода [65]. Проте рекомендуються біполярні імпульси, оскільки монополярні імпульси викликають поляризацію кераміки, яка може загасити електричний розряд [67].

У деяких випадках анод і катод відокремлені один від одного перфорованим діелектричним бар'єром. Для більших значень коефіцієнту співвідношення діаметра перфорації до її товщини цей тип розряду називається розрядом діафрагми (рис. 3j), тоді як для менших співвідношень використовується термін капілярний розряд (рис. 3k). Для реакторів такого типу зазвичай використовують тліючий розряд в постійному електричному полі [68, 69] і імпульсний коронний розряд [70], але також можливо використовувати джерело змінного струму.

Енергоефективність при розкладанні барвників та фенолу у реакторах з діафрагмою є такою ж, як і у системі електродів «вістря-пластина» [39]. Також було зазначено схожість з тліючим електричним розрядом [69]. Важливо що, діафрагмовий розряд не знаходиться в безпосередньому контакті з електродами, що і запобігає ерозії електродів [68]. Розроблено також коаксіальний реактор, де покритий поліетиленом трубчастий анод з перфорацією був поміщений всередині циліндричного катода (рис. 3l) [71].

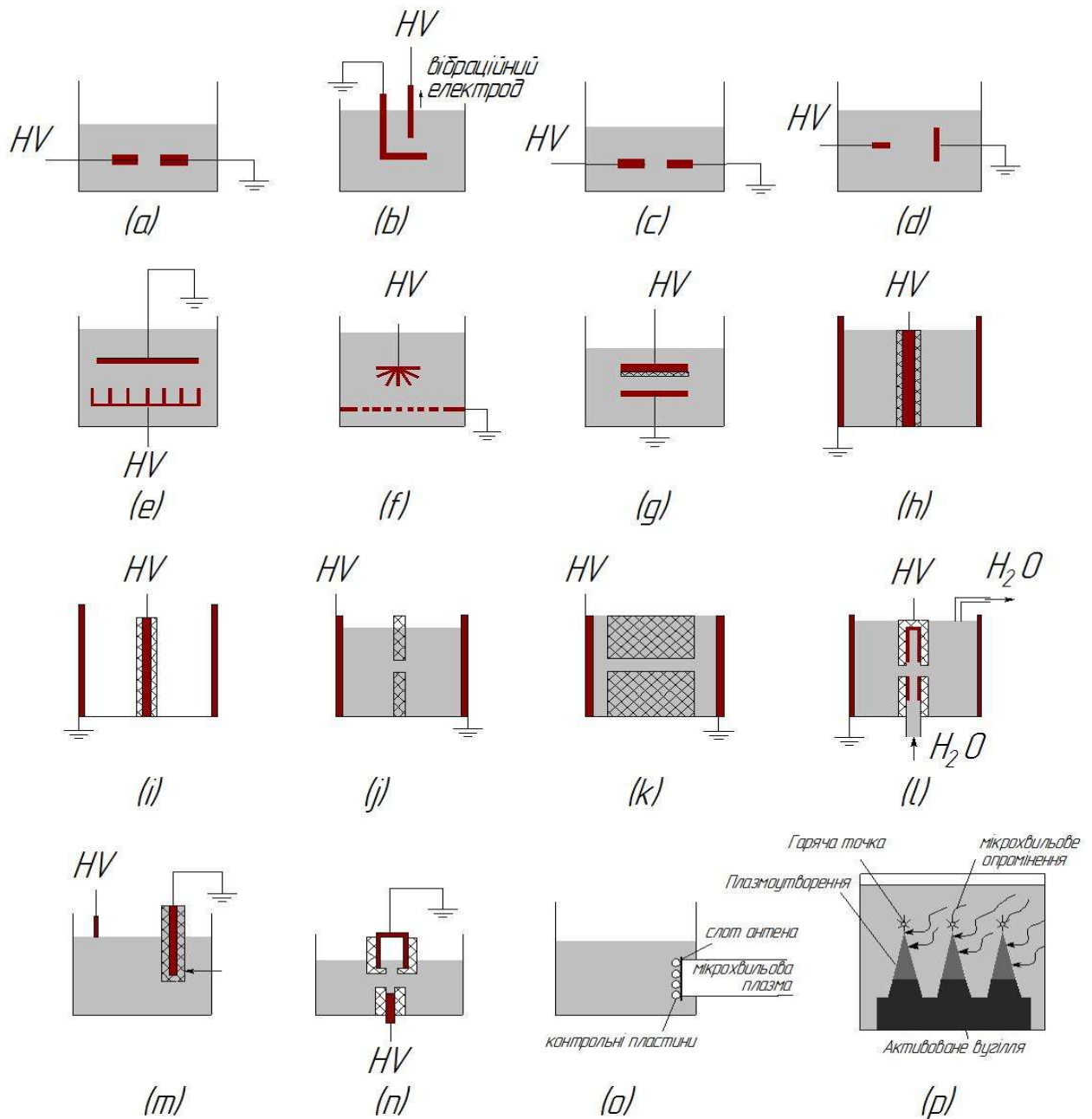


Рисунок 3 – Типи реакторів з електрогідравлічним розрядом: (а) імпульсна дуга, (б) імпульсна дуга з вібраційним електродом, (с) вістря-вістря, (д) вістря-пластина, (е) багато вістрів-пластина, (ф) щітка – пластини, (г) пластина-пластина з пористим керамічним покриттям, (h) коаксіальний вістря-циліндр з керамічним покриттям на дроті, (і) коаксіальний дріт-циліндр з керамічним покриттям дроту, (j) мембранний розряд, (к) капілярний розряд, (l) коаксіальний мембранний реактор за Шунком та ін. [81] з перфораціями в циліндричних електродах, покритих поліетиленовим шаром, (м) контактний тліючий розряд, (n) ДП розряд в кавітаційній

бульбашці на електроді; (o) мікрохвильова барботажна плазма з хвильоводом та антеною, і (p) формування "гарячої точки" плазми на поверхні активованого вугілля під дією мікрохвильового опромінення.

Для того, щоб збільшити об'єм плазми, була застосована коаксіальна геометрія, де і покритий стрижень [67], і дріт [60, 66] високовольтного електрода розташований на осі симетрії заземленого циліндричного електрода (рис. 3h – i).

Іншим поширеним типом електрогідравлічного розряду є тліючий контакт електричного розряду. Як зображено на рис. 3m, загострений анод розміщений верхівкою на поверхні води. Вона відокремлена від зануреного катода за допомогою склокерамічного бар'єру. Об'єм плазми можна збільшити за рахунок збільшення числа анодів. Нержавіюча сталь – кращий матеріал для анода, ніж платина для знебарвлення нафтол-орандж 7 [71].

Електрогідравлічний розряд також може генеруватися за допомогою радіочастот (РЧ) або мікрохвиль, але такі типи реакторів менш поширені. На рис. 3n показаний реактор, в якому плазма генерується в кавітаційній бульбашці на кінчику РЧ-електрода [73]. Продукування кавітаційної бульбашки за допомогою мікрохвиль показано на рис. 3o. У роботі [74] встановлено підвищення ефективності розкладання метиленового синього після установки пластини для контролю бульбашок і потроєння кількості дифракційних антен.

Іншим способом отримання підводної плазми із застосуванням мікрохвиль є додавання поглинаючого мікрохвилі матеріалу з великою площею поверхні, такого, як активоване вугілля, до розчину, що очищується. Під впливом мікрохвильового опромінення, делокалізовані  $\pi$ - електрони на поверхні активованого вугілля є гарячими точками (рис. 3p) які збільшують ефективність деструкції органічних речовин [75].

### 1.4.3.2. Барботажний реактор

Оскільки електрогідравлічний розряд, як правило, має низьку енергоефективність через складність ініціації розряду безпосередньо у водній фазі, багато уваги приділяється підвищенню ефективності формуванням розряду в поданих зовні бульбашках. Додатковою перевагою барботування є посилене перемішування розчину. Крім того, ініціювання розряду в газовій фазі мінімізує ерозію електродів, що подовжує термін служби системи. Барботований газ на ділянці розряду збільшує концентрацію радикалів в плазмі, як, наприклад, було зазначено Б. Саном та ін. [61] стосовно бульбашок кисню та аргону [76].

Загальноприйнятий спосіб полягає в тому, щоб перекачувати газ вгору через сопло-анод, розташоване під заземленим електродом [61], як показано на рис. 4а. В той же час, голковий анод іноді розміщується всередині діелектричного сопла, що подає газ (рис. 4b) [77]. Кінчик голки може бути розміщений нижче або вище кінцівки сопла. В літературі зустрічаються багато варіантів розташування, наприклад, анод-голка всередині перфорації в діелектричній пластині (рис. 4с) [78] та різні налаштування сопла (рис. 4d – e) [79, 80]. Одним з варіантів є розміщення під напругою високовольтного електрода перфоровані діелектричні пластини, як зазначили Ясуока та ін., Сато та ін., і Яматаке та ін. [76, 81, 82] (рис. 4 f-h), де кільцеподібний заземлений електрод розташований навколо газового карману. Ясуока та ін. визначили, що їх реактор з одним отвором (рис. 4h) є досить енергоефективним [76].

Підвищити енергоефективність можна також збільшуючи кількість сопел або отворів. У дослідженні Сато та ін. [81], реактор з одним отвором (рис. 4f) було порівняно з реактором з 9 отворами (рис. 4g). Багатошарова система, як на рис. 4і, де сітка під високою напругою в газовій фазі приєднано до пористої керамічної трубки, здається перспективною альтернативою [83]. Аналогічно, барботуючий газ через пористу керамічну трубку з

високовольтним електродом [84] (рис. 4j), дає більшу поверхню контакту плазма - вода.

Зовсім іншою є ситуація, коли бульбашки утворюються на заземленому електроді, як виявили Яматаке та ін. і Нікіфоров [82, 85] (рис. 4k). У реакторі на рис. 4h реакції з водою протікають більш інтенсивно, а довговічність електрода підвищена у порівнянні з реактором з рис. 4k, як було зазначено Яматаке та ін. [82]. У більшості реакторів, де використовується коронний розряд з позитивним пульсуючого струмом, рідше застосовується змінний струм [85] або джерело постійного струму [80, 82], що призводить до істотно різних результатів. Як показав Яматаке, плазму можна генерувати стабільно в реакторі з рис. 4h навіть без подачі потоку газу, оскільки газ  $O_2$  генерується з електролізу шляхом застосування позитивної постійної напруги, при цьому це не є доречним для реактора з рис. 4k. Мікророзрядний канал плазми робить її більш стабільною [80].

Газ також може бути барботований із заземленого електрода у напрямку багатоголкового або щіткового електрода під високою напругою [64, 86] (рис. 4l – m), або між 2 боковими електродами [87– 89] (рис. 4n – p). Системи розряду часто дуже схожі на електрогідравлічні системи. Для конфігурації пластина-пластина розряд відбувався всередині бульбашок, що покривають електроди [88].

Останній із загальноприйнятих типів барботажних реакторів має коаксіальну геометрію. Циліндричний діелектричний бар'єр може бути або



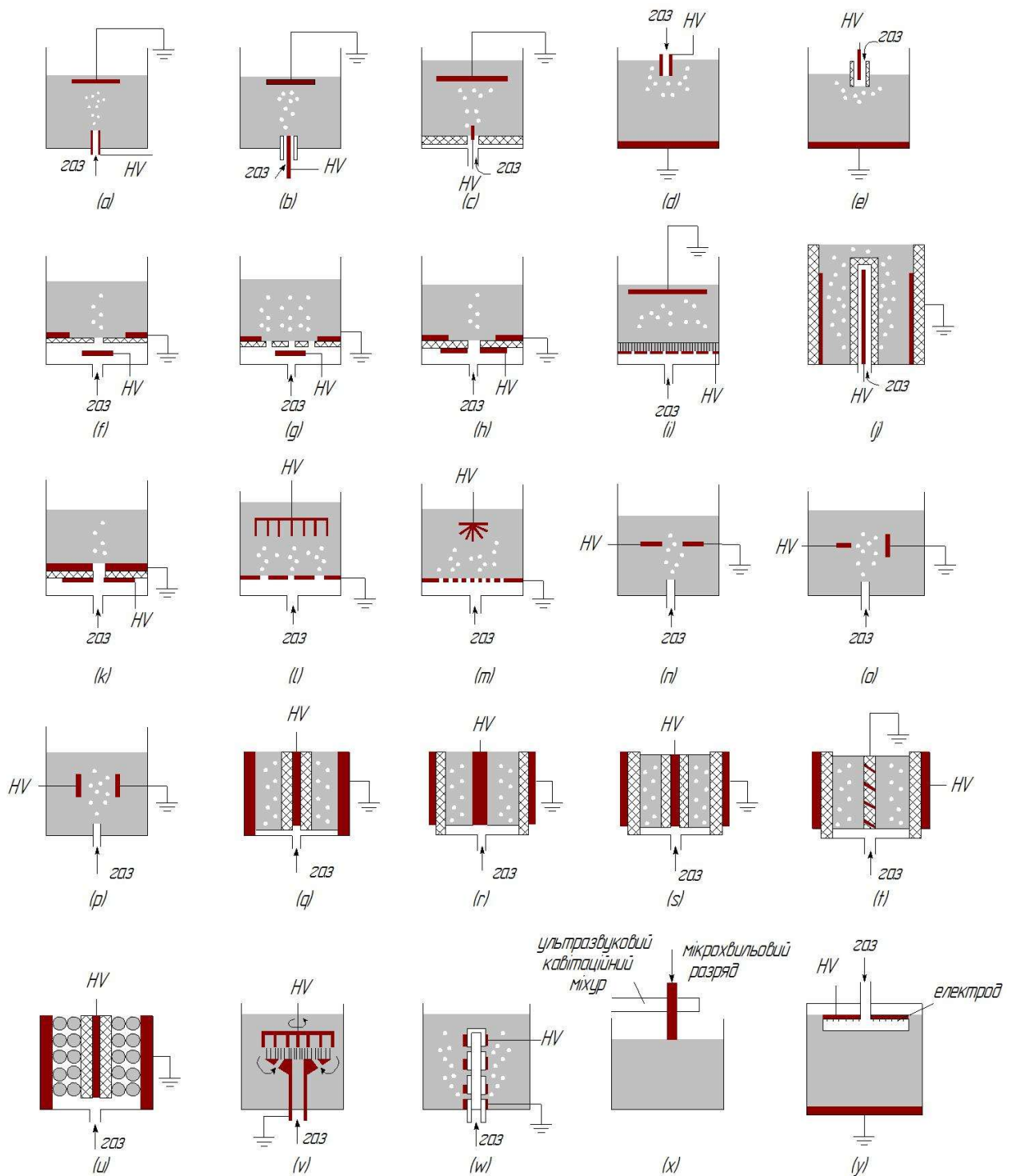


Рисунок 4 – Типи барботажних реакторів: (а) пластина – електрод (соплом) догори, (б) пластина – електрод з голкою вістрям догори, (с) отвір, що містить голчастий електрод-пластина, (д) пластина – електрод вістрям донизу, (е) пластина – електрод з голкою вістрям донизу, (f-h) отвір над електродом і внутрішній круглим заземленим електродом; (і) багатобулбашковий розряд на пористій керамічній трубці, що оточує

високовольтний дротовий електрод; q) реактор ДП з внутрішнім бар'єром, (r) реактор ДП із зовнішнім бар'єром, (s) реактор ДП з подвійним бар'єром, (t) реактор ДП зі спіральним електродом за Аокі та ін. [104], (u) реактор ДП з діелектричним скляним соплом та вугільним електродом, (v) реактор з коаксіальним дуговим розрядом з обертовим багатоголковим електродом за Джонсоном та ін. [105], (w) багатоелектродний реактор із ковзаючим розрядом, (x) мікрохвильовий розряд в кавітаційній ультразвуковій бульбашці, і (y) стаціонарна бульбашка під сіткою під високою напругою.

розміщений як на внутрішньому [90] чи зовнішньому електроді [82], так і на обох з них [82] (рис. 4q-s). Для одиничного бар'єру (решітковий) електрод може бути поміщений в контакт з водою для посилення локального електричного поля [90].

З подвійним бар'єром можна уникнути небажаної ерозії електродів. У дослідженні Яматаке та ін. [82], виявлено, що двобар'єрний реактор має більш високу ефективність розкладання оцтової кислоти порівняно з реактором з одним бар'єром з аналогічними розмірами. Монополярні імпульсні, біполярні імпульсні і високовольтні змінного струму найчастіше застосовуються до внутрішнього електрода. У дослідженні [91], проте, реактор з рис. 4t був використаний для генерування РЧ світло подібної плазми у бульбашках.

Заземлений спіральний електрод перешкоджав руху бульбашок в невеликому проміжку між електродами, що збільшує ймовірність розряду в бульбашках. Для одно бар'єрного реактора [92] (рис.2u) додавання сферичних скляних гранул значно підвищило енергетичну ефективність розкладання індігокарміну. Пориста керамічна сфера дала гірші результати, ніж скляні гранули, але краще, ніж інертні провідникові фрагменти.

Більш незвичайна запатентована конструкція реактора досліджується у роботі [95] (рис. 4v). У цьому реакторі високовольтний електрод є набором голок, який може обертатися зі швидкістю до 2500 об<sup>-1</sup>. Кисень прокачується через стаціонарний електрод і розпилюється для утворення бульбашкового

туману між електродами. Обертаючись, електрод розподіляє частинки ерозії рівномірно на стаціонарний електрод, запобігаючи піттингу і небажаних змін у відстані між електродами.

Анпіловим та ін. була розроблена багатоелектродна система рис. 4w [119]. На зовнішній стороні діелектричної трубки встановлено ряд циліндричних електродів. Один з крайніх електродів заземлений, а на інший екстремальний електрод подаються високовольтні імпульси. Було продемонстровано ефективність системи для дезінфекції біологічних стічних вод, конверсії метану та розкладання органічних відходів [93].

Крім бульбашкової кавітації електричним розрядом бульбашки також можуть генеруватися ультразвуковою кавітацією, що наведено в роботі Хорікоші та ін.[94] (рис. 4x). Стаціонарні бульбашки, однак, зазвичай не використовуються в барботажних реакторах, якщо тільки для діагностичних цілей. Yamabe et al. [95] пропонують рішення з реактором на рис. 4y. Цей реактор використовували для дослідження утворення плазми та розповсюдження її уздовж межі газ - вода, що є спільною особливістю барботажних реакторів і що робить відрізняє його, таким чином, від більшості газорозрядних реакторів.

### **1.4.3.3. Реактори газозрядного розряду**

#### **Корона і світловий розряд над поверхнею води**

Найбільш стандартний варіант розряду над поверхнею води має конфігурацію вістря-вода із заземленим водним електродом, як показано на рис. 5a. Тип розряду, що виробляється цим реактором - коронний, тліючий, або перехідний від тліючого до іскрового залежить від застосованої напруги, кривизни голки, відстані між електродами та полярності напруги [96, 97]. Для очищення води використовується, постійний струм а також монополярна імпульсна напруга. Менш поширеним є використання джерела змінного струму, хоча також трапляється [98]. Об'єм плазми може бути збільшений

шляхом заміни високовольтного голкового електрода на багатоголковий [118], щітку [64] або горизонтальний дріт [100] (рис. 5b-d). В експериментах Мійзакі та ін. [99] з багатоголковим електродом, енергетична ефективність для певної кількості розкладу фенолу була незалежною від типу розряду, амплітуди напруги, полярності застосованої напруги та кількості голкових електродів.

Згідно Дорса та ін., при атмосферному тиску тліючий розряд в повітрі виробляє оксиди газоподібного азоту, що призводять до утворення небажаних нітратів і нітритів [101]. Енергоефективність окислення фенолу в їх системі, що зображена на рис. 5e, було порівнянним з результатами отриманими в системах імпульсного коронного розряду. Шарма та ін., однак, порівняли свій реактор низького тиску на основі тліючого розряду постійного струму (рис. 5f) з даними реактора коронного розряду при атмосферному тиску і дійшли висновку, що енерговитрати на розкладання пентахлорфенолу в їх системі були менші [102]. Крім того, було виявлено, що експлуатаційні витрати на їхній реактор можна порівняти з витратами енергії на передові технології окислення на основі УФ. Але незрозуміло, наскільки ефективною буде така система низького тиску для застосування з великими об'ємами води або безперервним потіком води.

Важливо відзначити, що розміри і рух водної фази в реакторах цього типу можуть значно впливати на енергоефективність. У системі Шарма та ін., наприклад, швидкість перемішування збільшувала швидкість видалення пентахлорфенолу [102]. Рух води також відіграє важливу роль в променевих реакторах (рис. 5g).

У реакторах, запропонованих Джамрос та ін. [103], з катодом невеликого розміру в проточному рідкому середовищі (рис. 5h – i), ефективність деградації прямо залежала від швидкості потоку води, в той час, як швидкість потоку аргону з мікрофорсунок (рис. 5i) незначно впливала на

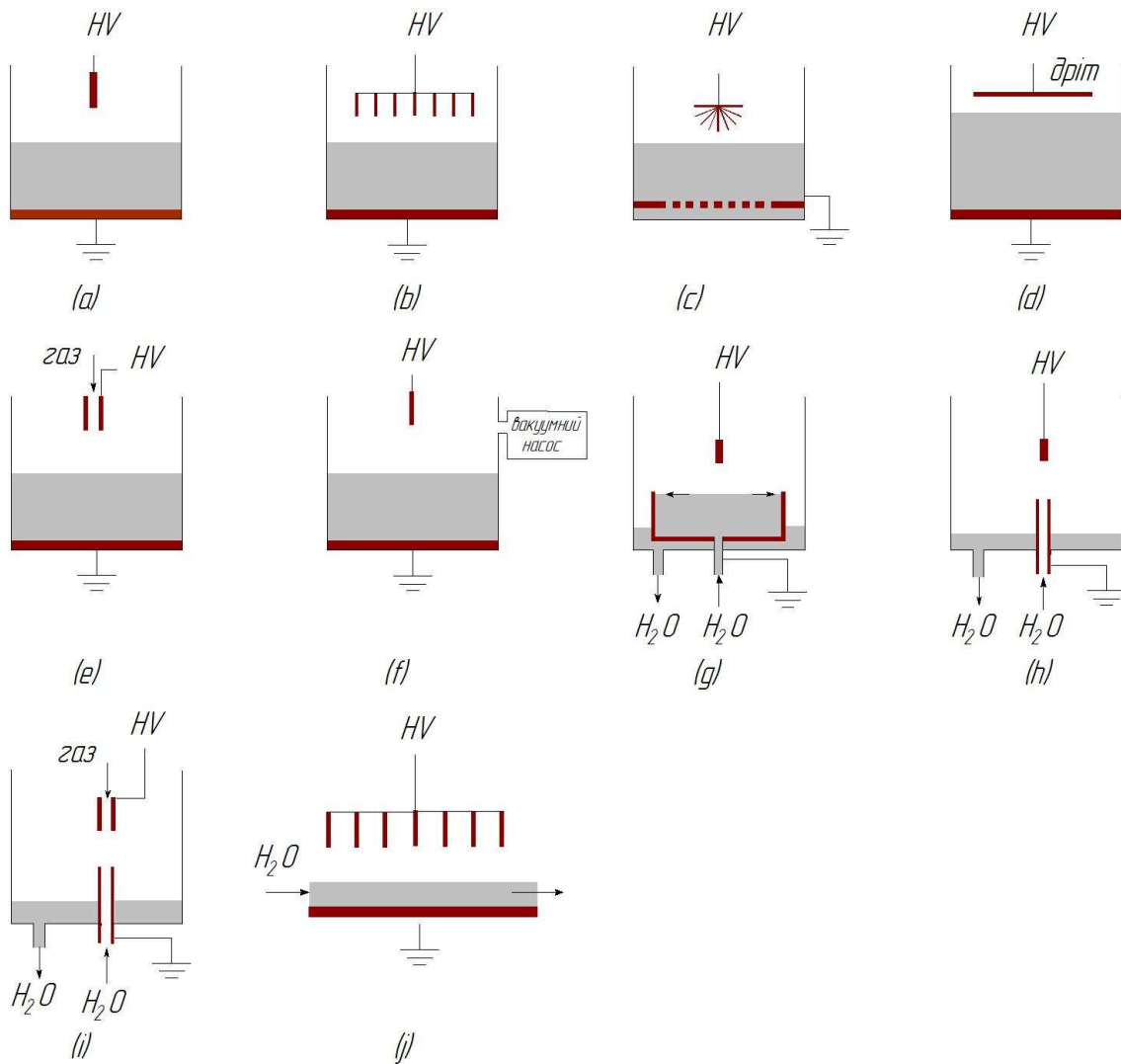


Рисунок 5 – Типи реакторів з коронним або тліючим розрядом над поверхнею води: (a) вістря-вода, (b) багатовістревий-вода, (c) щітка-вода, (d) дріт-вода, (e) сопловий електрод-вода, (f) реактор тліючого розряду з вістря з низькою напругою - вода, (g) вістря над радіальним потоком води, (h) з проточним рідким електродом, (i) мініатюрний струмінь над проточним рідким електродом, і (j) багатоелектродний елемент над проточним шаром води.

розкладання метилового червоного.

Перспективні результати пілотної системи з негативною імпульсною короною від вуглецевих катодів над водяною плівкою (рис. 5j) були опубліковані у роботах [104–106]. Система була схожою та більш ефективною, ніж пілотний удосконалений процес очищення УФ/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, і була аналогічною за енергоефективністю з способами [104, 105]. Більше того, плазмова пілотна система з додатковим введенням озону була більш рентабельною, ніж три інші системи окислення (О<sub>3</sub> / Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, О<sub>3</sub> / UV, і О<sub>3</sub> / Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>/ UV) [106][107].

### ДП над поверхнею води

ДП над горизонтальною поверхнею води найчастіше живиться від джерела змінної напруги, хоча також застосовується імпульсна висока напруга. Часто в якості діелектричного бар'єру використовують скло, особливо кварцеве, тоді як керамічні бар'єри на основі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, використовують значно рідше. Цікаво, що реактори з ДП над поверхнею води часто мають достатню енергоефективність для розкладання органічних речовин [108–110]. Найбільш типова конструкція ДП реактора в газовій фазі над поверхнею води показана на рис. 6а. У дослідженні [108] встановлено, що енергоефективність такого реактора збільшується за рахунок зменшення відстані між діелектричним бар'єрним електродом і поверхнею води. Вода також може бути залита між двома діелектричними бар'єрами, щоб уникнути ерозія одного з електродів, як у дослідженні Хійоса-Вальсеро та ін. [111] (рис. 6б). Більш екзотичний спосіб проведення ДП над поверхнею води показано на рис. 6с. Однак, цей пристрій не застосовувався для розкладання органічних речовин, а використовувався для біомедичних цілей [112]. В іншій менш поширеній конструкції вода може бути розташована над діелектричним бар'єром, при цьому непокритий високовольтний електрод розташований над поверхнею води, як у реакторі дріт-вода Моротта та ін. [113] (рис. 6д). У цьому реакторі енергоефективність розкладання фенолу із застосуванням електродів із нержавіючої сталі була в 3,2 рази вищою порівняно із електродів з Ni / Cr. Однак незрозуміло, чи є наслідком цей ефект використання дротів з Ni / Cr

більшого діаметру або результатом їх можливого інгібуючого впливу на озон або інші окислювачі. З іншого боку, матеріал заземлюючого електроду, що контактує з водою в багатьох реакторах ДП, є надзвичайно важливим фактором. У дослідженні Лесаг та ін. [114], використання субстрату з нержавіючої сталі призвело до кращої ефективності розкладання в порівнянні з використанням латуні. Це пояснюється тим, що корозія латунної підкладки під впливом нітрату призводить до утворення водного нітриту, який виділяє радикали ОН і тим самим пригнічує процес деградації. Нержавіюча сталь, як більш інертний метал, не створює такого ефекту.

Також для систем на основі ДП на ефективність розкладу впливає рух води. Відомі реактори з радіальними потоками [109] або плівкою проточної води [110, 115] для розкладання органічних речовин (рис. 6e – g). Також було описано обидві ситуації були з включенням пористого керамічного сегмента в зону між електродами (рис. 6h – i) [116, 117]. Цей пористий сегмент служить в якості орієнтира для проточної води. Це дає можливість не застосовувати електричний розряд на воду завдяки гідрофільній силі, а також зменшити розрядний проміжок і, таким чином, збільшення інтенсивності, стабільності, однорідності, і ефективності розряду. З такою конфігурацією може бути реалізований перехід від струмоподібного режиму до напіводнорідного режиму плазмового розряду [117].

Крім того, подібні керамічні матеріали можуть ефективно використовуватися як субстрат для фотокаталізаторів, де і субстрат, і каталізатор залишаються незмінними після використання [116]. Ще один екзотичний тип реактора, де стрижневий високовольтний електрод з діелектричним покриттям розташовувався поруч з падаючою плівкою води досліджували Lesage та ін. [114, 115] (рис. 6j). Реактор виявилось значно ефективнішим, ніж ковзаюча дуга над подібною падаючою плівкою води, частково через меншу корозію латунного субстрату при контакті з водою.

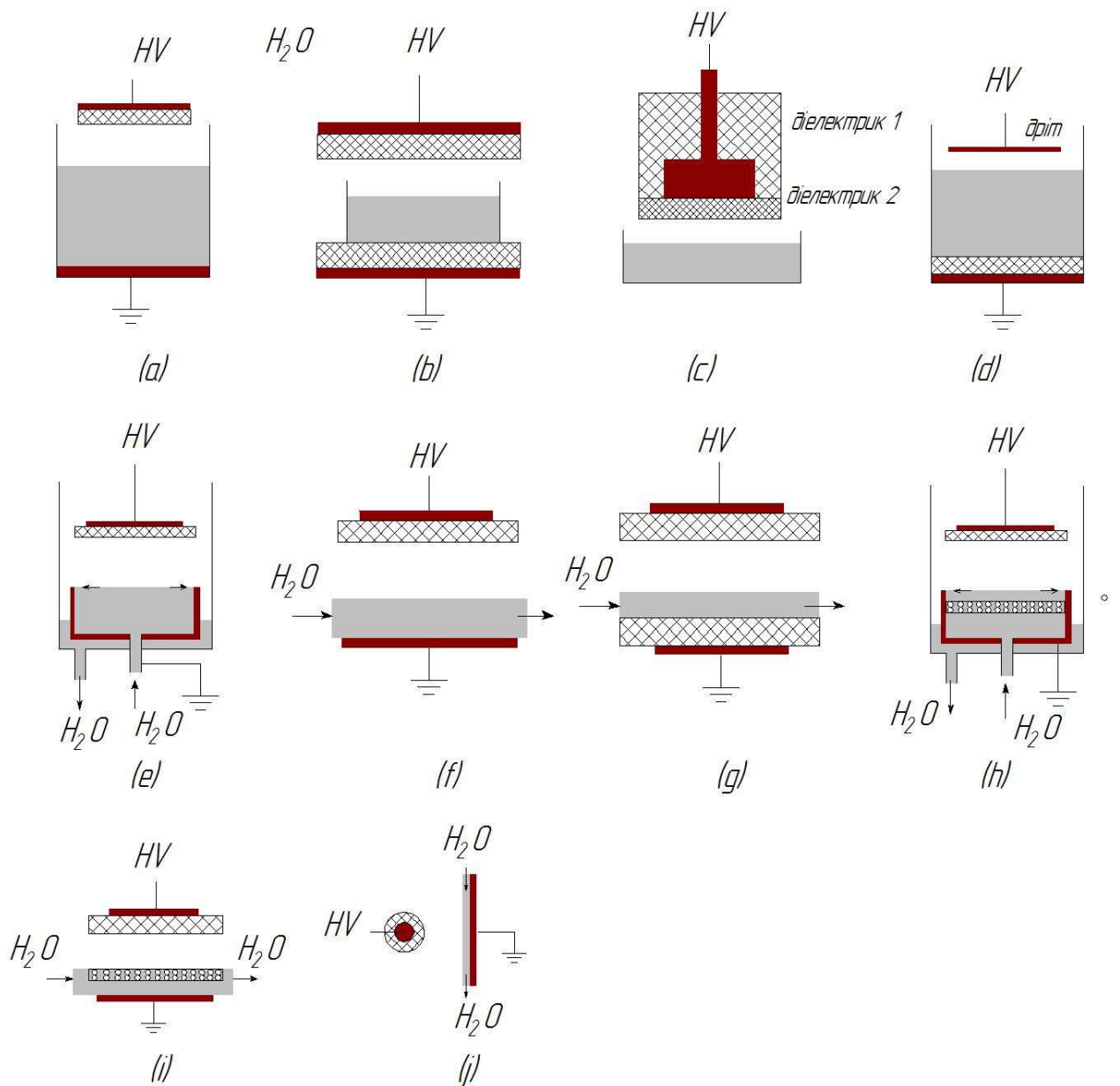


Рисунок 6 – Типи реакторів з ДП над поверхнею води: (а) ДП-вода, (б) шар води між ДП, (с) ДП над плаваючим електродом, (д) дрiт-вода ДП, (е) ДП вище радіального потоку води, (ф) ДП над потоком води, (г) потiк води між ДП, (г) ДП над радіальним потоком води на пористій кераміці, (і) ДП над потоком води на пористій кераміці, (j) стрижень ДП - падаюча водна плівка.



## Висновки до розділу 1

Проблема очищення стічних вод у світі вирішена не повністю. Вона є важливим аспектом екологічної безпеки людства в цілому, оскільки запаси прісної води становлять не більше 2,5 %, а води, придатної до пиття, – ще менші. Дослідження нових технологій і покращення існуючих методів очищення води від різних забрудників не припиняються.

Досить багато досліджень проводиться з різних методів очищення води. Через недоліки традиційних методів очистки, останнім часом, значного поширення набули новітні методи очистки та знешкодження на основі останніх досягнень науки. Одним з перспективних методів, є плазмохімічна очистка, яка дедалі більше застосовується для знешкодження шкідливих високотоксичних компонентів стічних вод. Перевагами плазмохімічної очистки є: універсальність – так як даний метод прийнятний для очищення широкого спектру органічних і багатьох неорганічних сполук; екологічно безпечним – так як даний метод не створює вторинних забруднень та перетворенні токсикантів у нешкідливі сполуки, 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.

З наведеного матеріалу слідує що плазмохімічні методи, мають багато різновидів апаратно-технологічного виконання. Всі вони мають свої переваги та недоліки. Основна частина робіт оперує високоенергетичною, високовольтною плазмою де застосовують високі напруги та досить складне апаратне оформлення. Тим часом кількість досліджень, присвячених низьковольтній плазмі недостатня, а також дослідники часто уникають використання змінного струму, в якості джерела збудження плазми. Однак цей різновид плазмохімічної очистки має ряд переваги: відсутності

випромінюванням ( $\beta$ - і  $\gamma$ -), швидкості обробки, менш жорстких вимогах до апаратурного оформлення, техніки безпеки. Також використання змінного струму позитивно впливає на процес очистки, згенеровані високоактивні компоненти та радикали плазми, за рахунок дії електричного поля змінної напруги, будуть краще розповсюджуватися в розчині, не налипаючи на одному з електродів.

Недостатньо висвітлені в літературі аспекти, які стосуються дослідженню хімічних особливостей процесів та перетворень, котрі відбуваються під час роботи плазмової системи. Особливо цікавою є можливість трансформації органічних забруднень у нано- та мікроструктури на основі карбону. Ці матеріали, подібні за структурою та властивостями до графену, фулерену, нанотрубок можуть бути цінним побічним результатом плазмохімічної конверсії органічних забруднень.

Утворені вуглецеві наноматеріали можуть слугувати у якості додаткових сорбентів та каталізаторів розкладу токсикантів. Отже необхідно більш детально розглянути та провести дослідження використання плазми для очищення стічних вод, із низько потенціальним джерелом збудження змінного струму.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою експериментальної роботи було вивчення можливостей очищення стічних вод від різноманітних органічних забрудників плазмовим методом; дослідження низьковольтної нерівноважної плазми у водному розчині, збудженої низьковольтною змінною напругою; дослідження властивостей плазми у водному середовищі та його впливу на властивості плазми; дослідження методики обробки стічних вод, виявлення фізичних та хімічних властивостей запропонованого методу.

#### **2.1. Об'єкт дослідження**

##### **2.1.1. Об'єкт дослідження та підготовка модельних розчинів забруднених вод**

Як основний об'єкт дослідження були вибрані забруднені стічні води Київського регіону. Але їх повний аналіз викликає досить значні труднощі, оскільки вони являють собою складний багатокомпонентний концентрований розчин, що ускладнює якісний аналіз результатів дослідження деструкції забрудників. Як альтернатива були використані модельні розчини з відомими компонентами найбільш поширених органічних забрудників: аніоноактивними та неіоногенними ПАВ, барвниками, синтетичними лікарськими засобами, гуміновими речовинами (табл. 3). Їх хімічну будову показано на рис. 10–14.

Вибір забруднювальних речовин був обумовлений тим, що вони широко застосовуються в промисловості: в рецептурах промислових і побутових мийних засобів, для забарвлення бавовняних, лляних і віскозних тканин, а також є постійними компонентами побутових і промислових стічних вод. Проблема їх знешкодження досить широко досліджується

різними авторами [120–126], і їх видалення пов'язане зі значними труднощами. Зокрема, ці речовини погано видаляються мембранними та іонообмінними методами, важко піддаються біодеградації через високу токсичність та інколи потребують використання агресивних і токсичних реагентів.

Як матеріал електрода та завантаження використовуються електротехнічний графіт марки А (ГОСТ 14692–78), а також мідь, залізо, титан. Розчинником виступає попередньо доочищена методом зворотного осмосу вода.

Таблиця 3 – Перелік досліджуваних сполук

Тип забрудника	Забруднювальна речовина	Примітки
Аніоноактивні ПАР	Алкілбензолсульфоокислот	АБСК, виробник ENASOL
Неіоногенні ПАР	Оксіетилований нонілфенол	Неонол АФ 9-12, кваліфікація «ч»
	<i>n</i> -третоктилфеніловий ефір поліетиленгліколю	Triton X-100, кваліфікація «ч.д.а.», виробник Dow Chemicals
Барвники	Активний червоний 6СХ	Procion red MX-5B, Sigma-Aldrich
	Активний помаранчевий ЖТ	Orange GT, $\lambda_{\text{макс.}} = 478$ нм
Гумінові речовини	Гумат натрію	–

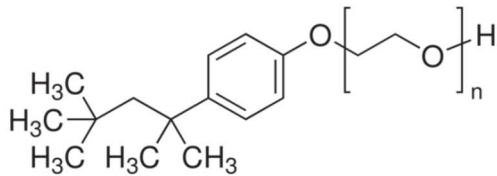


Рисунок 7 – TRITON X-100.

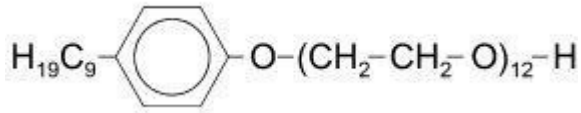


Рисунок 8 – НЕОКОЛ АФ 9-12.

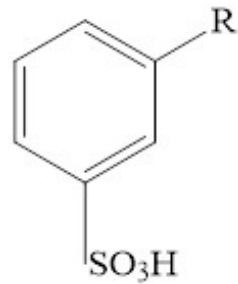


Рисунок 9 – АБСК, де R – вуглеводневий радикал  $C_{12}-C_{14}$ .

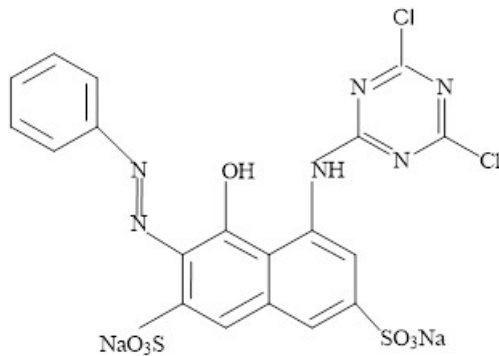


Рисунок 10 – Структурна формула барвника активний червоний 6СХ.

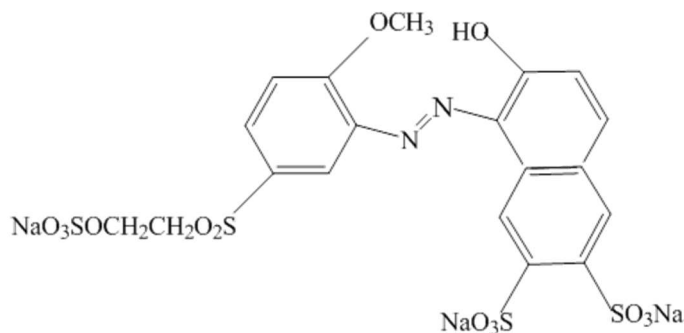


Рисунок 11 – Структурна формула барвника активний помарачевий ЖТ.

В експериментальній роботі при підготовці модельних розчинів використовувалися добре розчинні хімічні сполуки, які додатково не очищувалися і хімічно не оброблювалися. Концентрація цих розчинів указана в табл. 4

Таблиця 4 – Концентрація забруднювальних речовин у дослідних розчинах

Тип забрудника	Забруднювальна речовина	Концентрація речовини, мг/дм <sup>3</sup>
Аніоноактивні ПАР	Алкілбензолсульфокислот	20
Неіоногенні ПАР	Оксіетилований нонілфенол	100
	<i>n</i> -третоктилфеніловий ефір поліетиленгліколю	100
Барвники	Активний червоний 6СХ	25
	Активний помаранчевий ЖТ	25
Гумінові речовини	Гумат натрію	100

### 2.1.2. Плазмова електрохімічна установка

Для дослідження деструкції забруднювальних речовин, процесів плазмового розряду у водному середовищі за допомогою низьковольтною плазми було сконструйовано установку з різними реакторами за способом протікання плазми у площині: горизонтальний, вертикальний, каскадний. Метод утворення плазмового розряду – контактено-розривний.

*Установка з реактором із горизонтально та вертикально орієнтованою плазмою.* Для перших досліджень плазмохімічних процесів та макромізації процесу було створено установку з **реактором із горизонтально орієнтованою плазмою**, що зображена на рис. 12. Установка складається з блока живлення 1, механічної системи утримання електродів 2 та електродів 4, реакційної ємності з розчином 3. Як блок живлення використовується спеціалізований трансформатор марки ТДМ-180 (виробник ВАТ «Фирма СЕЛМА»). Цей трансформатор має задовільну навантажувальну характеристику, що забезпечує стає значення робочої

напруги 25–27 В та обмежує максимальний струм, який можна регулювати в межах від 38 до 180 А (обмеження досягається збільшенням власної реактивної потужності), значення  $\cos\varphi = 0,6$ . Силкові виводи із блока живлення під'єднані до графітових електродів 4. Електроди закріплені у механічній системі 2 так, що один із них має шарнірний механізм, який дає змогу утворити систему рухомого та нерухомого контактів. Реакційна ємність виготовлена із промислового гартованого скла товщиною 10 мм, склеєна хімічно нейтральним клеєм (що полімеризується під дією ультрафіолету), являє собою прямокутну ванну об'ємом 4,2 дм<sup>3</sup> (200×140×150 мм), корисний об'єм 2–2,5 дм<sup>3</sup>. Ванну встановлено на амортизуючу поверхню. Реактор встановлено у витяжній шафі.

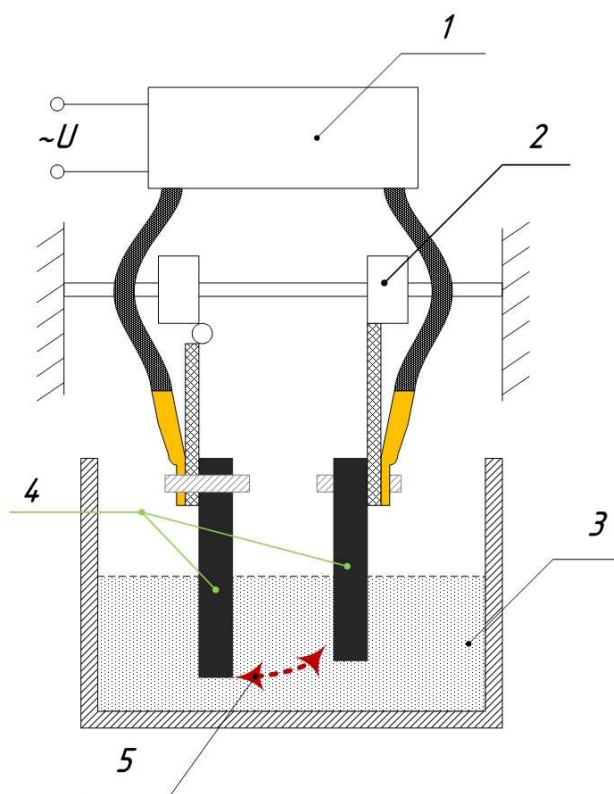


Рисунок 12 – Плазмохімічна установка з горизонтально орієнтованою плазмою: 1 – блок живлення; 2 – механічна система утримання електродів; 3 – реактор; 4 – рухомий та нерухомий електроди; 5 – плазмовий факел.

Утворення плазми 5 між електродами відбувається за такою методикою:

1. Рухомий та нерухомий електроди під дією механічних сил з'єднуються, внаслідок чого відбувається комутація електричного кола, що

призводить до наростання струму в колі. Відбувається процес контрольованого короткого замикання.

2. Унаслідок неідеального контакту електродів утворюються точки електричного контакту, в результаті чого відбувається протікання концентрованого електричного струму. Це спричиняє збільшення енергії контакту поверхні до критичних значень, що приводить до утворення електричної плазми.

3. Утворена плазма є провідником електричного струму, що є причиною її подальшого існування.

4. Далі електроди поступово розводяться (роз'єднуються), що дає змогу збільшити розміри плазмового факела, корисний об'єм та площу контакту плазми із середовищем. Існування такого плазмового факела досить стабільне.

5. Затухання плазми відбувається внаслідок збільшення відстані між електродами, у результаті чого розмір плазмового факела та площа контакту із середовищем збільшуються до таких значень, коли наданої енергії від джерела електричного живлення не вистачає. Плазма охолоджується і повністю конденсує до менших енергетичних рівнів, виконується рівність:

$$Q_i + \Delta U < A + \Delta Q_{\text{втрат}}, \quad (7)$$

де  $Q_i$  – енергія системи;

$\Delta U$  – зміна енергії;

$A$  – виконана робота;

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

*Плазмовий реактор із вертикально орієнтованою плазмою* (рис. 13), суттєво не відрізняється від попереднього, але має деякі конструктивні особливості системи утримання рухомого контакту, яка обладнана пантографним механізмом 2 для виконання вертикально-поступального руху. Також реактор був дообладнаний фланцями 3 для



проточного оброблення розчину і вимірювальними приладами 5. Цей варіант реактора був розроблений для подальшого вивчення властивостей низькоенергетичної нерівновісної плазми і показав кращі результати з утримання плазмового факела.

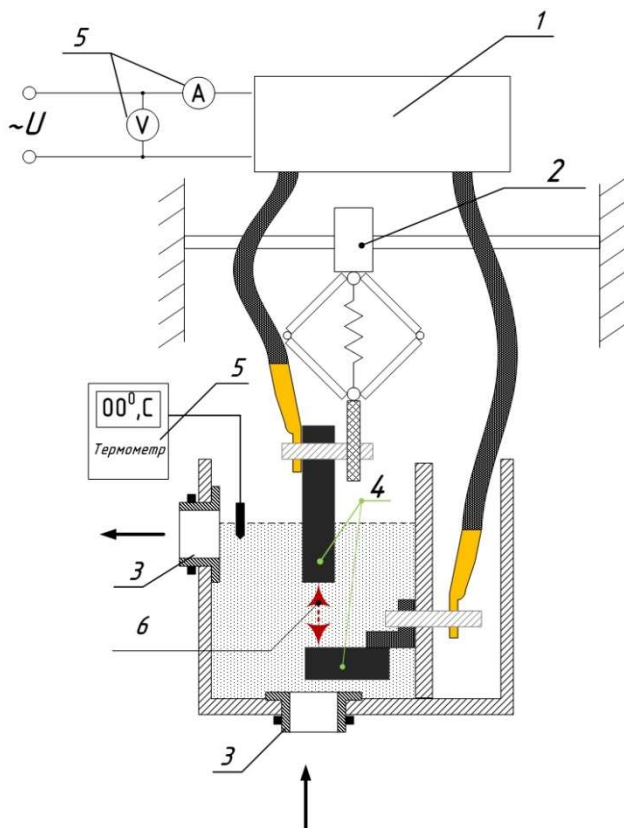


Рисунок 13 – Проточна плазмохімічна установка з вертикально орієнтованою плазмою: 1 – блок живлення; 2 – механічна система утримання електродів; 3 – фланці; 4 – рухомий та нерухомий електроди; 5 – вимірювальні прилади; 6 – плазмовий факел.

**Установка з каскадним реактором.** Спираючись на досягнення і отриманий результат у дослідженні плазмових процесів, ми створили новий тип реактора зі збільшеною площею взаємодії із плазмовим розчином. Це досягається завдяки наповненню простору між живлячими електродами електропровідним завантаженням 2, що зображено на рис. 14. Також реактор має нижчий поріг утворення плазми та її стійкого існування, що своєю чергою зменшує споживання електроенергії.

Конструкція установки із каскадним реактором зображена на рис. 14. Вона складається із блока живлення 4, виводи від якого під'єднанні до графітових електродів 1, простір між якими заповнений завантаженням у ванні реактора. Завантаження являє собою гранули квазісферичної форми діаметром від 10 до 20 мм, які мають електричну провідність і працюють як

біполярний електрод. Ванна реактора має фланці 3 для проведення проточних експериментів. Установа обладнана вимірювальними приладами 5: термометром, вольтметром, амперметром, лічильником електричної енергії. Об'єм ванни становить 2,8 дм<sup>3</sup>, із яких 50 % заповнені завантаженням, корисний об'єм розчину 1,3 дм<sup>3</sup>. Реактор встановлений на амортизуючих ніжках і витяжній шафі.

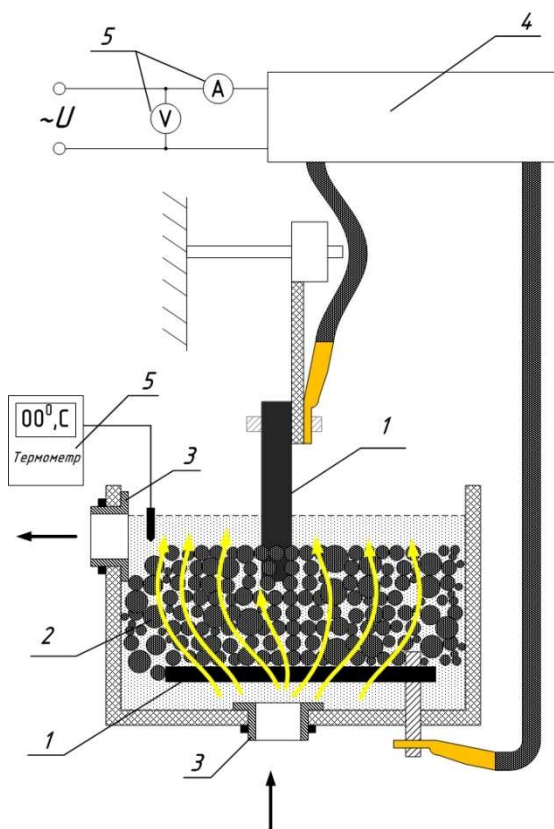


Рисунок 14 – Проточна плазмохімічна установа з каскадним реактором: 1 – електроди; 2 – завантаження із дисперсного модифікованого графіту; 3 – фланці; 4 – блок живлення; 5 – вимірювальні прилади.

Методика утворення плазмового факела схожа з попередньою, але має суттєві особливості. Утворення плазмового факела відбувається не між електродними, а між гранулами завантаження за таким механізмом:

1. Подана напруга між електродними 1 комутує електричне коло через завантаження, внаслідок чого починає протікати електричний струм контрольованого короткого замикання через гранули.

2. Унаслідок квазісферичної форми гранул утворюється неідеальний електричний контакт між ними, що спричиняє утворення точок електричного контакту, які концентрують електричний струм на поверхні гранул. Це

приводить до того, що енергія контакту поверхні збільшується до критичних значень та до утворення електричної плазми.

3. Утворена плазма є провідником електричного струму, що є причиною її подальшого існування.

4. Утворення плазми, викликане різким її вивільненням, супроводжується утворенням механічної енергії, гідравлічним ударом та кавітацією в розчині. Ця механічна енергія діє на неважкі гранули завантаження та спричиняє їх хаотичний рух, що збільшує відстань між гранулами, охопленими плазмою, та зменшує відстань між неробочими гранулами, що зумовлює повторні утворення плазмових факелів. Таким чином, досягається збільшена площа взаємодії плазми з розчином.

Каскадність процесу обумовлена тим, що кожна гранула являє собою провідник. Гранули між електродами утворюють складне паралельно-послідовне електричне з'єднання (рис. 15), у якому формуються електричні ланки (каскади) провідності, де гранули з'єднані між собою послідовно. І, згідно з першим законом Кіргофа, значення струму в ланці є сталим для всіх гранул ланки. Звідси утворена між першою парою гранул плазма приводить в рух гранули, як описано вище, і плазма утворюється на іншій парі гранул ланки, формуючи каскад плазмового переходу від однієї пари гранул до іншої пари цієї ланки (рис. 16). При руйнуванні ланки внаслідок хаотичного механічного руху утворюються нові ланки, і процес повторюється нескінченно.

5. Затухання плазми між гранулами завантаження відбувається з двох причин: по-перше, внаслідок критичного збільшення відстані між гранулами та об'єму і площі контакту плазми із середовищем, що призводить до її охолодження та конденсації до нижчих енергетичних рівнів (формула (7)); по-друге, внаслідок хаотичного руху гранул відбувається виключення даної ланки із електричного кола, що відрізає надходження енергії до плазмового факела.

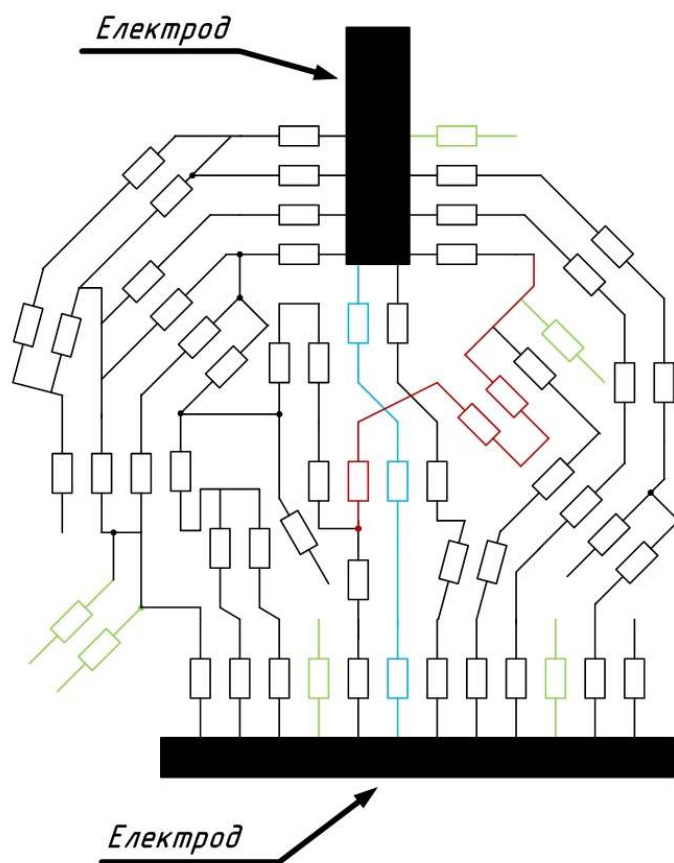


Рисунок 15 – Схема електрична завантаження реактора:

- □ — гранули;
- | — умовні електричні з'єднання;
- — — — — електричні ланки;
- □ — вільні гранули.

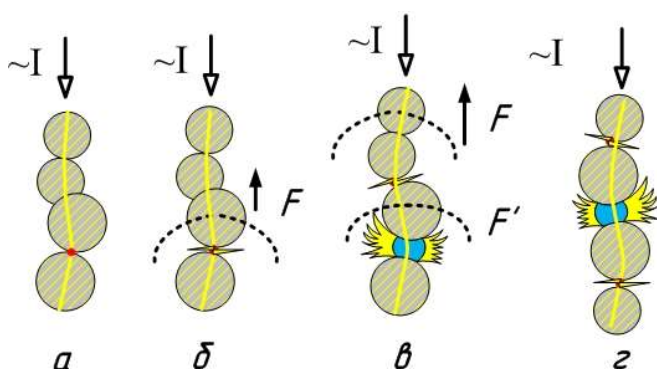


Рисунок 16 – Утворення плазмового каскаду між гранулами.

6. Припинення роботи плазмового реактора каскадного типу відбувається внаслідок зняття живлячої напруги з електродів  $I$ .

**Плазмохімічна установка з реактором коронного розряду.** Для порівняння результатів дослідження та зіставлення їх з існуючими методиками і результатами в плазмохімічній очистці стічних вод було виконано низку досліджень та зіставлень на установці коронного плазмохімічного розряду (рис. 17). Установка складається з блока живлення з контрольно-вимірювальними приладами  $I$ , який живить високовольтний

електрод 3 із насадкою, що являє собою сталевий диск, до якого приварено короткі штирі довжиною 2-3 мм і перерізом 0,1 мм. Високовольтний електрод закріплено за допомогою утримувача 2, який регулює відстань від диска до поверхні води. У реакційну ванну занурено другий заземлювальний електрод 4. Реактор встановлено у витяжній шафі, робочий об'єм реактора 0,3–0,5 дм<sup>3</sup>. Напруга живлення електродів 10000–25000 В, струм – до  $800 \times 10^{-6}$  А.

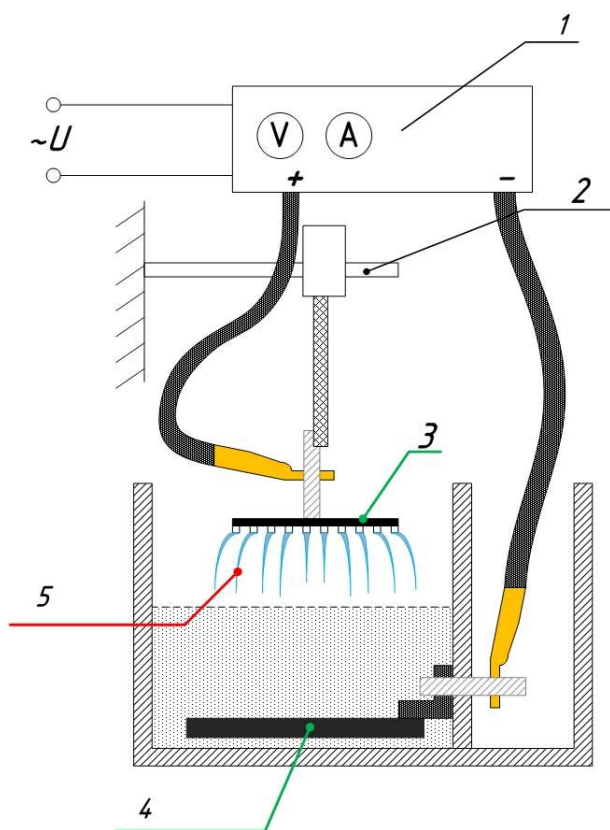


Рисунок 17 – Плазмохімічна установка з реактором коронного розряду: 1 – блок живлення з контрольно-вимірювальними приладами; 2 – механічна система утримання та регулювання високовольтного електрода; 3 – високовольтний електрод із насадкою; 4 – заземлювальний електрод; 5 – плазма коронного розряду.

Утворення плазми 5 між електродом і поверхнею розділу фаз відбувається за таким механізмом. Унаслідок великого напруження електричного поля між електродами  $3 \times 10^4$  В/см електрони нейтральних атомів міжелектродного простору отримують додаткову енергію, що дає їм змогу подолати заборонену зону та увійти в зону провідності. Вільні електрони під дією досить напруженого електричного поля отримують прискорення, внаслідок якого вони при зіткненні з іншими атомами призводять до вибивання електронів та іонізації наступних атомів. Таким

чином, відбувається лавиноподібне утворення іонізованих атомів і молекул газу діелектрика міжелектродного простору та утворення іонізованого газу – плазми. Утворена плазма існує, поки напруженість електричного поля не спаде до таких значень, що утворення вільних електронів не сприятиме лавиноподібній іонізації й іони рекомбінуватимуть із нейтральними молекулами, утворюючи негативно заряджені атоми, які переносять електричний струм до іншого електрода. Тому ми і спостерігаємо утворення плазових факелів, які не торкаються поверхні розділу фаз, але при цьому відбувається протікання струму в реакторі.

## **2.2. Методи дослідження**

### **2.2.1. Вивчення ефективності плазмохімічного очищення**

Ефективність плазмохімічної очистки води досліджуваних зразків визначається аналізом проб на вміст забруднювальної речовини до та після очищення. Ступінь очищення (CO) визначали за формулою

$$CO = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \%, \quad (8)$$

де  $c_0$  – початкова концентрація забруднювальної речовини;

$c$  – концентрація забруднювальної речовини після очищення.

Для графічного зображення результатів дослідження більш зручним виявилось визначення відносної залишкової кількості вмісту забруднювальних речовин  $R$  як величини, оберненої до ступеня очищення.

Для визначення ступеня очищення (залишкового вмісту забруднювальних речовин), а також динаміки процесу під час обробки відбиралися проби диференційним методом за проміжки часу в інтервалі від початку експерименту 1, 2, 5, 10, 20 хв і далі з кроком у 10 хв. Об'єм проб не перевищував 1 % від загального об'єму дослідного розчину, що несуттєво збільшує вплив на статистичну похибку під час експерименту.

## 2.2.2. Визначення малих і слідових кількостей речовин фізико-хімічними методами експрес-контролю

**Ультрафіолетова спектроскопія.** Електронна спектроскопія є одним із методів аналізу органічних речовин. З її допомогою вивчають електронну будову молекул, встановлюють положення таутомерних рівноваг, визначають константи дисоціації кислот і основ, кінетичні параметри реакцій, оцінюють енергію різноманітних внутрішньо- і міжмолекулярних взаємодій [127].

Ультрафіолетовим (УФ) випромінюванням, або УФ-світлом, називається електромагнітне випромінювання з довжинами хвиль 10–400 нм. Видимим випромінюванням, або видимим світлом, називається електромагнітне випромінювання з довжинами хвиль 400–750 нм, яке сприймається людським оком у вигляді колірних відчуттів. У діапазоні 80–750 нм розташовується більшість смуг поглинання органічних сполук, обумовлених переходами між енергетичними рівнями валентних електронів у їх молекулах.

Електронна спектроскопія вивчає електронні переходи між валентними молекулярними орбіталями.

Залежно від будови молекула органічної сполуки може містити такі п'ять типів молекулярних орбіталей:  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  і  $n$ . Орбіталі  $\sigma$  і  $\pi$  виступають зв'язуючими, на яких, відповідно, знаходяться  $\sigma$ -електрони одинарних зв'язків (C-C, C-H, C-O, C-N, C-S, C-Hlg тощо) та  $\pi$ -електрони кратних зв'язків (C=C, C=N, C=O, C $\equiv$ C, C $\equiv$ N тощо) (рис. 18). Зв'язуючим орбіталям відповідають розривлюючі (антизв'язуючі) орбіталі  $\sigma^*$  і  $\pi^*$ . Молекули, що містять гетероатоми з неподільними електронними парами (O:, N:, S:, Hlg: тощо), мають також  $n$ -орбіталі незв'язуючих неподільних електронних пар, не беруть суттєвої участі в утворенні хімічного зв'язку.

У результаті між п'ятьма різновидами молекулярних орбіталей –  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$ ,  $\pi^*$  і  $\sigma^*$  – реалізуються чотири типи енергетичних переходів:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,

$n \rightarrow \sigma^*$  і  $n \rightarrow \pi^*$  (рис. 18). Переходи  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  і  $\pi \rightarrow \pi^*$  є дозволеними за правилами орбітальної симетрії, всі інші можливі комбінації переходів заборонені. Однак формально заборонені переходи  $n \rightarrow \sigma^*$  і  $n \rightarrow \pi^*$  все ж реалізуються з невеликою ймовірністю і проявляються в електронних спектрах у вигляді поглинання, що має відносно невисоку інтенсивність.



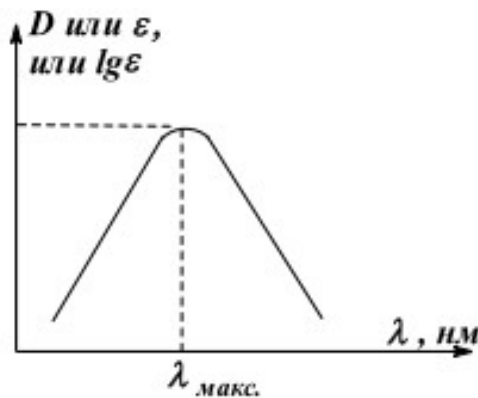
Рисунок 18 – Валентні молекулярні орбіталі (МО) і електронні переходи в молекулах органічних сполук.

Електронні спектри або спектри в УФ і видимій областях є залежністю поглинання випромінювання від довжини хвилі випромінювання. Як міра поглинання використовується оптична щільність  $D$  (закон Бугера–Ламберта–Бера), коефіцієнт екстинкції  $\epsilon$  або його десятковий логарифм  $\lg \epsilon$ . Дані електронних спектрів поглинання зазвичай відображають у вигляді кривих поглинання в координатах: величина поглинання – довжина хвилі світла. Спектр характеризується: положенням максимуму смуги поглинання –  $\lambda_{\text{макс.}}$ ; інтенсивністю поглинання; формою лінії поглинання (рис. 19). Якщо



речовина забарвлена, то в її спектрі спостерігаються смуги поглинання у видимій області.

Рисунок 19 – Електронний спектр речовин.



*Закон Бугера–Ламберта–Бера.* Поглинання світла (електромагнітного випромінювання) називається явищем зменшення енергії світлової хвилі при її поширенні в речовині, внаслідок чого відбувається перетворення енергії хвилі на енергію речовини або на енергію вторинного випромінювання, яка має інший спектральний склад та інші напрямки поширення.

Поглинання монохроматичного електромагнітного випромінювання кількісно описується об'єднаним законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$D = \log I_0/I = \varepsilon \times c \times l, \quad (9)$$

де  $D$  – оптична щільність;

$I_0$  – інтенсивність випромінювання;

$I$  – інтенсивність пройденого світла;

$c$  – молярна концентрація речовини, моль/л;

$l$  – довжина шляху світла;

$\varepsilon$  – молярний коефіцієнт екстинкції (поглинання), л/моль × см.

Згідно із законом Бугера–Ламберта–Бера інтенсивність монохроматичного випромінювання зменшується експоненціально в міру проходження через поглинаюче середовище. Це співвідношення виражає залежність оптичної щільності від концентрації поглинаючої речовини.

*Спектрометр.* Основними вузлами спектрофотометра – приладу для реєстрації електронних спектрів в УФ і видимій областях – як оптичного спектрометра є: джерело випромінювання, монохроматор, кювети, які заповнюються розчинами речовин, і детектор (рис. 20).

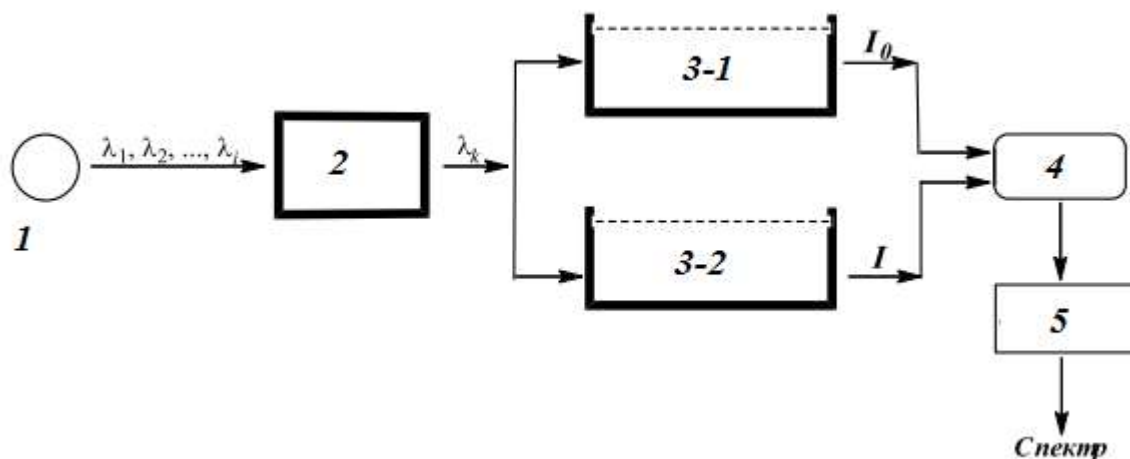


Рисунок 20 – Принципова схема оптичного спектрометра:

- 1 – джерело випромінювання;
- 2 – монохроматор;
- 3-1 – кювета з розчинником;
- 3-2 – кювета з дослідним зразком;
- 4 – детектор;
- 5 – комп'ютер.

В УФ-області починає проявлятися поглинання молекулярного кисню – нижче 200 нм – і азоту – нижче 160 нм ( $\lambda_{\text{макс.}} = 100$  нм), – які знаходяться в атмосфері. Для реєстрації спектрів у цьому діапазоні необхідно вакуумувати прилад, що вимагає спеціальної техніки. Тому більшість рутинних досліджень в електронній спектроскопії проводяться в розчинах при використанні випромінювання з довжинами хвиль більше 190 нм.

Для проведення досліджень деструкції забруднювальних речовин СО використовувався спектрометр фірми «Shimadzu» – модель UV-2450

(технічні параметри наведені в табл. 5), діапазон довжин хвиль  $\lambda = 200\text{--}700$  нм. Аналіз проводили в кварцових кюветах товщиною 10 мм. Як розчин порівняння застосовували дистильовану воду. Проби для аналізу фільтрували крізь паперовий фільтр (синя стрічка) для запобігання потраплянню в кювети зважених частинок.

Таблиця 5 – Технічні параметри спектрометра «Shimadzu», модель UV-2450

<b>Спектральний діапазон</b>	190~1100 нм
<b>Монохроматор</b>	Монохроматор: система Черні–Тернера з безабераційної полірованої голографічної решітки
<b>Роздільна здатність</b>	0,1 нм
<b>Спектральна ширина щілини</b>	0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 нм
<b>Оптична схема</b>	Двоканальна
<b>Похибка встановлення довжини хвилі</b>	$\pm 0,3$ нм
<b>Повторюваність довжини хвилі</b>	$\pm 0,1$ нм
<b>Швидкість сканування</b>	Висока, середня, повільна, дуже повільна
<b>Джерело випромінювання</b>	50 Вт галогенові лампи, дейтерієва лампа, вбудоване автоматичне позиціонування ламп
<b>Перемикач джерела світла</b>	За вибором у діапазоні від 283 до 393 нм
<b>Розсіювання випромінювання</b>	Менше 0,015 % (220,0 нм NaI, 340,0 нм NaNO <sub>2</sub> )
<b>Детектор</b>	Фотопомножувач R-928
<b>Режими фотометрії</b>	Поглинання (Abs.), пропускання (%), відбиття (%), енергія (E)
<b>Фотометричний діапазон</b>	Поглинання: $-4\sim 5$ Abs Пропускання: 0~999,9 % Відбиття: 0~999,9 %
<b>Фотометрична точність</b>	$\pm 0,002$ Abs (0~0,5 Abs) NIST 930D фільтр $\pm 0,004$ Abs (0,5~1,0 Abs) NIST 930D фільтр $\pm 0,3$ % T (0–100 % T) NIST 930D фільтр

Продовження таблиці 5 – Технічні параметри спектрометра «Shimadzu», модель UV-2450

<b>Фотометрична похибка</b>	$\pm 0,001 \text{ Abs (0~1,0 Abs)} \pm 0,01 \% T$
<b>Дрейф</b>	Менше 0,0004 Abs/год
<b>Корекція базової лінії</b>	Автоматична

**Визначення хімічного споживання кисню титрометричним методом [128].** Титрометричний метод вимірювання величини хімічного споживання кисню (ХСК) заснований на окисненні органічних речовин надлишком біхромату калію ( $K_2Cr_2O_7$ ) у розчині сірчаної кислоти при нагріванні за наявності каталізатора – сульфату срібла. Залишок біхромату калію визначають титруванням розчином солі Мора і за різницею обчислюють кількість  $K_2Cr_2O_7$ , витрачену на окиснення органічних речовин.

Приготування розчинів і реактивів.

- *Розчин біхромату калію з молярною концентрацією еквівалента  $0,25 \text{ моль/дм}^3$ .* Виготовляється із попередньо просушеного (протягом 2 год за температури  $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) біхромату калію (масою  $6,129 \pm 0,001 \text{ г}$ ), перенесеного в мірну колбу об'ємом  $500 \text{ см}^3$  і розведеного дистильованою водою до мітки та перемішаного. Для виготовлення розчину концентрацією  $0,025 \text{ моль/дм}^3$  отриманий розчин розводиться в пропорції 1:10.

- *Розчин солі Мора з молярною концентрацією еквівалента  $0,25 \text{ моль/дм}^3$ .* Виготовляється із солі Мора (масою 49 г), яку переносять у мірну колбу об'ємом  $500 \text{ см}^3$  і розчиняють дистильованою водою з додаванням  $10 \text{ см}^3$  концентрованої сірчаної кислоти. Після охолодження розчин доводять до об'єму до мітки мірної посудини. Для виготовлення розчину концентрацією  $0,025 \text{ моль/дм}^3$  отриманий розчин розводиться в пропорції 1:10.

- *Розчин індикатора.* Як індикатор слугує розчин N-фенілантранілової кислоти. Для виготовлення розчину використовують  $0,25 \text{ г}$  N-фенілантранілової кислоти,  $12 \text{ см}^3$  розчину гідроксиду натрію (0,4 %) і доводять до об'єму  $250 \text{ см}^3$ .

- *Розчин сульфату срібла.* Для виготовлення розчину використовують 5 г сульфату срібла ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), розведеного в 1  $\text{дм}^3$  концентрованої сірчаної кислоти.

Методика вимірювання.

Аналізовану пробу води перемішують енергійним збовтуванням і відбирають потрібний обсяг піпеткою. Цей обсяг залежить від передбачуваної величини ХСК і підбирається з таким розрахунком, щоб на окиснення витрачалось 40–60 % біхромату калію, який додається. Так само вибирають концентрації біхромату калію і солі Мора для виконання вимірювань (табл. 6).

Таблиця 6 – Вибір концентрації біхромату калію і солі Мора

Передбачуваний діапазон величини ХСК, $\text{мг/дм}^3$	Об'єм аліквоти проби води, $\text{см}^3$	Використовувані молярні концентрації еквівалента біхромату калію і солі Мора, $\text{моль/дм}^3$
4–50	20	0,025
45–100	10	0,025
90–200	5	0,025
180–500	20	0,25
450–1000	10	0,25
900–2000	5	0,25

Далі в колбу установки для визначення ХСК за допомогою піпетки вносять аліквоту проби води, доводять її, якщо необхідно, дистильованою водою до  $20 \text{ см}^3$ , додають  $10,0 \text{ см}^3$  розчину біхромату калію з молярною концентрацією еквівалента 0,025 або 0,25  $\text{моль/дм}^3$  (табл. 6) і  $30 \text{ см}^3$  розчину сульфату срібла в концентрованій сірчаній кислоті. Для рівномірного кипіння в колбу кидають 2-3 капіляри, приєднують до неї зворотний холодильник, нагрівають вміст на піщаній бані у витяжній шафі до початку кипіння (виділення бульбашок). Продовжують кип'ятити пробу протягом 2 год,

контролюючи, щоб під час кип'ятіння зберігався жовтий колір проби. Якщо проба зеленіє, треба зупинити процес і взяти меншу аліквоту для окиснення.

Після охолодження установки промивають холодильник дистильованою водою (близько 50 см<sup>3</sup>), від'єднують його, додають у колбу, обмиваючи її стінки, ще 50 см<sup>3</sup> дистильованої води, знову охолоджують, переносять пробу в конічну колбу, двічі омиваючи колбу, де кип'ятилися проба, дистильованою водою (по 20–30 см<sup>3</sup>). Додають 3-4 краплі розчину, 10 крапель розчину фенілантранілової кислоти і титрують надлишок біхромату калію, який не прореагував, розчином з солі Мора відповідної концентрації (табл. 6) до переходу забарвлення індикатора з червоно-фіолетового в синювато-зелене.

Аналогічним чином проводять нульове вимірювання з 20 см<sup>3</sup> дистильованої води.

За отриманими результатами розраховують ХСК, мг/дм<sup>3</sup>, за формулою:

$$X = \frac{8,0 \times (V_{MX} - V_M) \times C_M \times 1000}{V}, \quad (10)$$

де  $V_{MX}$  – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування в нульовому вимірюванні, см<sup>3</sup>;

$V_M$  – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування дослідної проби, см<sup>3</sup>;

$C_M$  – молярна концентрація еквівалента розчину солі Мора 0,25 або 0,025 моль/дм<sup>3</sup>;

$V$  – об'єм проби води, взятої для визначення ХСК, см<sup>3</sup>.

### **Визначення концентрації перекису водню в пробах води [129].**

Вимірювання концентрації перекису водню в пробах води засноване на його взаємодії з барвником лейкокристалічним фіолетовим за наявності пероксидази. В результаті реакції утворюється забарвлена сполука з максимумом поглинання при 591 нм. Кількісний аналіз проводять на основі

залежності величини поглинання при 591 нм від масової концентрації обумовленої речовини в градієнтних розчинах.

Градування виконують методом серій вимірювань із наперед відомою концентрацією перекису водню.

Приготування розчинів і реактивів.

Розчин перекису водню. Основний розчин (розчин № 1) – 0,005 моль/дм<sup>3</sup>, виготовляється із 0,5 см<sup>3</sup> концентрованого розчину перекису водню, розведеного дистильованою водою в мірній колбі об'ємом 1000 см<sup>3</sup>. Робочий розчин перекису водню (розчин № 2) –  $1 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, виготовляється із 0,5 см<sup>3</sup> розчину № 1, розведеного в мірній колбі об'ємом 250 см<sup>3</sup>.

Ацетатний буферний розчин – 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, рН 4,5. Виготовляється зі 177 см<sup>3</sup> розчину ацетату натрію (концентрація 0,1 моль/дм<sup>3</sup>), що доводиться до мітки ємності об'ємом 500 см<sup>3</sup> розчином оцтової кислоти (концентрація 0,1 моль/ дм<sup>3</sup>), приготованим із фіксаналу.

Розчин барвника лейкокристалічного фіолетового. Виготовляють із 50 мг барвника з додаванням 1,1 мл концентрованої соляної кислоти, розводять у мірній колбі об'ємом 100 см<sup>3</sup> дистильованої води.

Розчин пероксидази 0,04 %. Виготовляють із 10 мг пероксидази, яку розчиняють у 25 см<sup>3</sup> ацетатного буферного розчину.

Градуваний розчин. У пронумеровані пробірки поміщають по 5 см<sup>3</sup> дистильованої води ( $V_1$ ), додають по 1 см<sup>3</sup> ацетатного буферного розчину ( $V_{\text{буф}}$ ), по 0,2 см<sup>3</sup> розчину барвника лейкокристалічного фіолетового ( $V_{\text{кр}}$ ) і робочого розчину № 2 ( $V_{\text{р-ну2}}$ ) за табл. 7. Далі додають 0,2 см<sup>3</sup> пероксидази ( $V_{\text{ферм}}$ ) і доводять розчин дистильованою водою ( $V_2$ ) до об'єму 10 см<sup>3</sup>. Розчин витримується 15 хв.

Таблиця 7 – Характеристика градуйованого розчину

№	$V_1$ , см <sup>3</sup>	$V_2$ , см <sup>3</sup>	$V_{\text{буф}}$ , см <sup>3</sup>	$V_{\text{кр}}$ , см <sup>3</sup>	$V_{\text{ферм}}$ , см <sup>3</sup>	$V_{\text{р-ну2}}$ , см <sup>3</sup>	$C(\text{H}_2\text{O}_2)$ , МКМОЛЬ/ДМ <sup>3</sup>	$C(\text{H}_2\text{O}_2)$ , МКГ/ДМ <sup>3</sup>
1	5,0	3,6	1,0	0,2	0,2	0,00	0,0	0,0
2	5,0	3,4	1,0	0,2	0,2	0,2	0,2	6,8
3	5,0	3,2	1,0	0,2	0,2	0,4	0,4	13,6
4	5,0	3,0	1,0	0,2	0,2	0,6	0,6	20,4
5	5,0	2,8	10,0	0,2	0,2	0,8	0,8	27,2
6	5,0	2,6	1,0	0,2	0,2	1,0	1,0	34,0
7	5,0	2,1	1,0	0,2	0,2	1,5	1,5	51,0
8	5,0	1,6	1,0	0,2	0,2	2,0	2,0	68,0
9	5,0	1,1	1,0	0,2	0,2	2,5	2,5	85,0
10	5,0	0,6	1,0	0,2	0,2	3,0	3,0	102,0

Методика вимірювання.

За довжини хвилі 591 нм спектрометром у кюветі довжиною 1 см попередньо проводиться вимірювання оптичної щільності виготовлених градуйованих розчинів 2–10 порівняно з градуйованим розчином № 1. Отримані результати перевіряють не менше як тричі.

За отриманими даними із застосуванням комп'ютерної обробки будується характеристика регресії значень оптичної щільності до концентрації перекисну водню:  $D = f(C)$ , де  $D$  – оптична щільність,  $f(C)$  – характеристика регресії.

Вимірювання концентрації дослідних зразків відбувається таким чином. Дослідну пробу води розміщують у двох пробірках по 5 см<sup>3</sup>, далі у кожен пробірку додають по 1 см<sup>3</sup> ацетатного буферного розчину, по 0,2 см<sup>3</sup> розчину барвника лейкокристалічного фіолетового та в одну з пробірок – 0,2 см<sup>3</sup> пероксидази. Далі розчин доводиться до об'єму 10 см<sup>3</sup>, після відстою 15



хв проводиться вимірювання. Вимірювання оптичної щільності потрібно проводити порівняно з градуйованим розчином № 1.

З отриманих значень оптичної щільності вмісту перекису водню ( $D_1$ ) віднімають значення оптичної щільності паралельної проби без додавання пероксидази ( $D_2$ ). За градуйованими залежностями для значення  $D = (D_1 - D_2)$  визначають масову частку перекису водню.

### **2.2.3. Визначення фізичних параметрів плазмохімічного очищення води**

#### **Електротехнічні параметри.**

Процес плазмохімічної обробки пов'язаний з електротехнічними процесами, які відіграють суттєву роль у плазмоутворенні. Для фіксації параметрів установки в процесі обробки визначалися основні електротехнічні параметри, а саме напруга джерела живлення, активний струм у реакторі, витрати електричної енергії. Параметри визначалися за допомогою безпосереднього вимірювання вольтметром, амперметром через вимірювальний шунт й електричним трифазним лічильником струму.

Для визначення виконаної плазмохімічним реактором роботи виконуються розрахунки за формулою:

$$A_p = 3,6 \times 10^6 \times \Delta c \cdot \cos \varphi \quad (11)$$

де  $A_p$  – кількість витраченої на роботу установки енергії, Дж;

$3,6 \times 10^6$  – перевідний коефіцієнт  $\text{кВт} \times \text{г} \rightarrow \text{Дж}$ ;

$\Delta c$  – абсолютна зміна показників лічильника, од.;

$\cos \varphi$  – коефіцієнт реактивного навантаження блока живлення:  $\cos \varphi = 0,6$ ;

#### **Тепловий баланс.**

Не меншу роль у плазмохімічному процесі відіграє визначення теплового балансу системи, оскільки процес екзотермічний, що є якісним

показником корисної дії установки, технологічних показників теплової напруженості й теплового навантаження реактора, а також загальних витрат енергії на плазмохімічний процес.

Оцінювання теплових процесів виконувалося за допомогою прямого вимірювання температури за допомогою термопари, під'єднаної до мультиметра (фірма «UNI-T», модель UT60E, із можливістю під'єднання до комп'ютера), точність вимірювання  $\Delta T = 1 \text{ }^\circ\text{C}$  у діапазоні від  $-22$  до  $+1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Зміна теплової енергії системи розчину визначалася за формулою

$$Q_p = c \times m \times \Delta T + Q_{\text{втрат}}, \quad (12)$$

де  $Q_p$  – витрати теплової енергії на розчин, Дж;

$c$  – питома теплоємність речовини, Дж/кг  $\times \text{ }^\circ\text{C}$ ;

$m$  – маса дослідної речовини, кг;

$\Delta T$  – абсолютна зміна температури речовини,  $^\circ\text{C}$ ;

$Q_{\text{втрат}}$  – енергія постійних теплових втрат реактора, Дж.

Виходячи з теплового балансу системи, встановлюється теплова рівновага:

$$Q = A_p - A_{\text{плазми}} - Q_p + Q_{\text{деструкції}}, \quad (13)$$

де  $Q$  – результуюче значення теплового балансу, Дж;

$A_{\text{плазми}}$  – виконана робота на утворення плазми та її емісію, Дж;

$Q_{\text{деструкції}}$  – виділення теплової енергії внаслідок деструкції забрудника.

### 2.3. Оцінка достовірності результатів

Для оцінки достовірності отриманих експериментальних даних застосовувались статистичні методи обробки отриманих результатів, методом непрямих вимірів.

Метод непрямих вимірів передбачає вимірювання фізичних величин декілька разів (у середньому рівна 5), так і передбачає частину величин визначати – одноразовими вимірами. Метод визначення не прямої похибки визначається як шукане значення обчислене за формулою, що зв'язує цю величину з величинами, отриманих прямих вимірювань.

При непрямих вимірах шукана величина визначається залежністю:

$$z = f(a, b, c, \dots), \quad (14)$$

де  $a, b, c, \dots$  – прямо вимірювані величини, які є аргументом функції  $z$ .

При непрямих вимірах за виміряне значення приймається значення функції (14), обчислене за виміряними значеннями аргументів:

$$\bar{z} = f(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, \dots), \quad (15)$$

де  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, \dots$  – значення прямо вимірюваних величин, що є аргументом функції  $\bar{z}$ .

Обробку достовірності непрямих вимірювань визначено наступним чином. Знаходять усі значення, які входять у розрахункову формулу, а також їх абсолютну і відносну похибки:  $a = \bar{a} \pm \Delta_a, \varepsilon_a$ ;  $b = \bar{b} \pm \Delta_b, \varepsilon_b$ ;  $c = \bar{c} \pm \Delta_c, \varepsilon_c \dots$ . За рівнянням (15) визначаємо значення  $\bar{z}$ , при виміряних величинах аргументів  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, \dots$ . Вести формулу для розрахунку похибки шуканої величини  $z$ , як функції похибок прямо виміряних величин.

Абсолютна похибка, для функції  $z$ :

$$\Delta_z = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial a} \Delta_a\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b} \Delta_b\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial c} \Delta_c\right)^2 + \dots}, \quad (16)$$

де  $\Delta_a, \Delta_b, \Delta_c, \dots$  – абсолютні похибки прямо вимірюваних величин;

$\frac{\partial f}{\partial a}, \frac{\partial f}{\partial b}, \frac{\partial f}{\partial c}, \dots$  – похідні шуканої функції  $z$ . Для розрахунку похідної

необхідно використовувати значення величин  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, \dots$

Абсолютні похибки  $\Delta_a, \Delta_b, \Delta_c, \dots$  повинні бути визначені для довірчої ймовірності  $\alpha = 0,95$ . Тому похибки, отримані при одноразових прямих вимірах і мають довірчу ймовірність  $\alpha = 1$ , необхідно перерахувати за наступними формулами:

$$\Delta_a = \frac{2}{3} \Delta_{va}; \Delta_b = \frac{2}{3} \Delta_{vb}; \Delta_c = \frac{2}{3} \Delta_{vc}, \quad (17)$$

Відносна похибка, для функції  $z$ :

$$\varepsilon_z = \frac{\Delta_z}{z} 100\%, \quad (18)$$

## **Висновки до розділу 2**

У даному розділі наведено опис використаних у дослідженні методик експериментів, лабораторних установок, методів аналізу зразків та обробки одержаних результатів, які запечуть задовільну точність та похибку вимірів. Наведено характеристики об'єктів і предметів дослідження.

## РОЗДІЛ 3

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАЗМОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

#### **3.1. Дослідження утворення нерівноважного низькотемпературного плазмового факела у водному середовищі**

Хоча в науковій періодиці і в нашому огляді зустрічається багато різноманітних типів плазмових електрогідравлічних реакторів, але реактори з низьковольтними джерелом збудження змінного струму процесу малодосліджені, тому потребують більш детального розгляду та проведення додаткової дослідницької роботи як з виявлення технічних і технологічних процесів, так і щодо фундаментального розуміння перебігу процесу утворення й існування плазми в рідкому середовищі.

Під час використання першого побудованого реактора з горизонтально орієнтованою плазмою були виявленні деякі властивості плазмового факела, а також застосованих електродів.

***Взаємодія плазми із середовищем.*** Першою встановленою властивістю плазмового факела було те, що він, взаємодіючи із середовищем, піддається впливу сил виштовхування Паскаля й Архімеда з рідини (рис. 21). Цей ефект негативно впливав на процес горіння факела, призводив до його нестабільності та частих самовільних затухань. Це виникало з тієї причини, що V-подібно зімкнуті до верху реакційної ванни електроди мали характерне збільшення міжелектродної відстані. Внаслідок цього під дією сил виштовхування плазмовий факел спрямовувався догори, поступово збільшуючи площу взаємодії і тим самим самовільно активуючи механізм затухання.

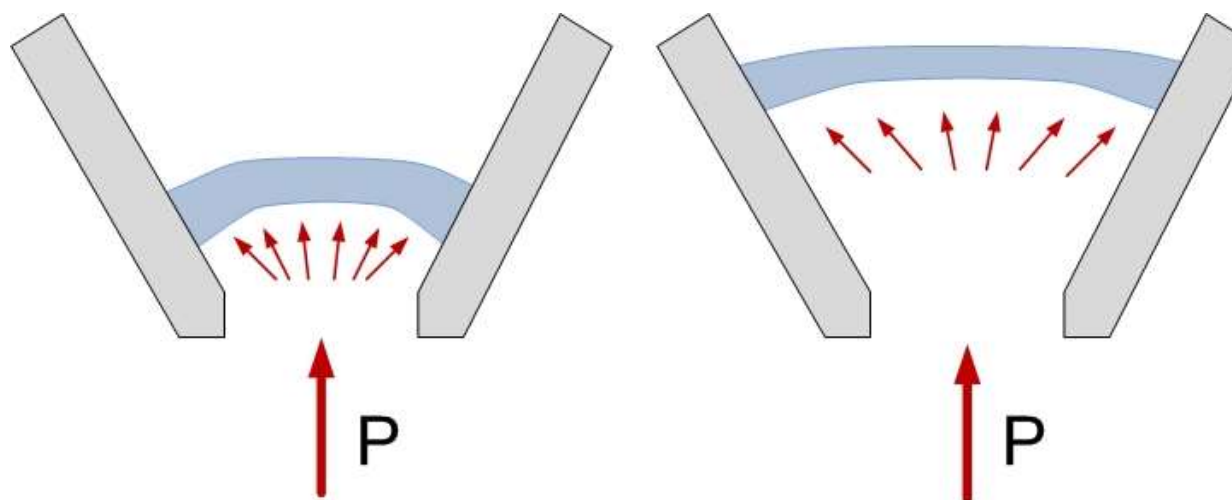


Рисунок 21 – Вплив тиску середовища на плазмовий факел.

***Вплив густини та щільності електричного струму у факелі.***

Встановлено, що для стабільності горіння плазмового факела важливими параметрами є густина струму у факелі. Погіршення цих параметрів викликає нестабільність факела внаслідок недостатньої концентрації енергії збудження плазми, що викликає її конденсацію. Оптимальне значення потужності для системи на розрахунковій поверхні електрода становить 3-4 Вт/мм<sup>2</sup>, за значень менше 2,3 Вт/мм<sup>2</sup> факел не горить, максимальним допустимим значенням є 4,6 Вт/мм<sup>2</sup>, що обумовлено обмеженням матеріала електрода. Виконання цієї умови досягається з рахунок правильної форми електрода, але в процесі експериментальної роботи було встановлено, що V-подібно зімкнуті електроди мають характерний знос контактних поверхонь унаслідок їх ерозії під впливом високих температур плазми, що призводить до збільшення контактної площі електрода та зменшення значення густини струму плазмового факела (рис. 22).



Рисунок 22 – Характерний клиноподібний знос контактних поверхонь електрода.

*Дослідження матеріалів електродів.* Проводились роботи з дослідження можливості застосування електродів, виготовлених із різних матеріалів, а також їх комбінації з графітовими. Експериментально опрацьовувались електроди: зі сталі, з міді, з титану, а також їх комбінації з графітовими електродами. Використання мономатеріалів як електродів, крім графітового, продемонструвало свою технологічну недоцільність, оскільки в процесі утворення плазмового факела температура середовища безпосередньо на вістрі електрода підвищується до досить високих значень (не менше 4500 °С). Це призводить до швидкого руйнування електродів, а в більшості випадків – до їх зварювання. Якщо ж вдається утворити плазмовий факел, то його існування короткочасне та нестабільне. Кращі результати демонстрували комбіновані електроди сталь–графіт, мідь–графіт, титан–графіт – ці електродні пари більш стабільні до утворення плазмового факела, майже не схильні до ефекту зварювання. Однак життєвий цикл металевих електродів дуже малий, що не задовольняє умови їх використання в подальших роботах.

Найкращими в роботі показали себе графітові електроди, що обумовлено їх фізичними властивостями. Електроди з графіту мають найвищу температуру кипіння (4200 °С), а також досить малу різницю між температурою плавлення та кипіння, високу теплопровідність. Це в підсумку дає задовільні механічну міцність і стійкість, відсутність схильності до

зварювання. Також потрібно відзначити, що графіт досить інертний матеріал, а це зменшує вплив на чистоту експериментальної роботи.

*Існування плазми у водному середовищі (рис. 23).* Результати перших експериментів продемонстрували необхідність пошуку нових конструкцій з метою покращення процесу утворення плазмового факела та його більшої стабільності. Це привело до створення реактора з вертикально орієнтованою плазмою. Такий тип реактора зменшив негативний вплив виштовхувальних сил середовища на плазмовий факел, а також дав можливість покращити густину струму у факелі за рахунок більш стабільної площі контактної поверхні, яка не змінюється в процесі роботи.

Отримання стабільного плазмового факела у водному середовищі дало можливість певним чином зрозуміти процеси, механізм взаємодії водного середовища та плазми.



Рисунок 23 – Типовий вид плазмового факел у водному середовищі між електродами.

При розгляді процесу було встановлено, що утворена плазма внаслідок високої температури формує навколо себе парогазовий захисний пазир (рис. 24), через який взаємодіє із рідким середовищем. Механізм утворення пазира відбувається таким чином: разом з утворенням точок контакту та збільшенням температури контакту підвищується і температура поверхні рідини, яка омиває контакт (емісія теплової енергії). Унаслідок різкої зміни температури контакту – майже удару – відбувається миттєве закипання



поверхні рідини, де точка кипіння води набагато нижча. Утворена плазма, збільшуючи свою енергію, пропорційно збільшує емісію тепла в середовище – збільшує газовий шар, який розділяє рідку фазу та плазмовий факел. Таким чином, встановлюється конвекційний баланс взаємодії переходу енергетичних рівнів матерії.

Утворена плазма наповнюється компонентами (атомами та іонами) тіла електрода (С-С), а також змочених частинок рідкої фази та фази парогазового пузиря (Н, О). Поверхня розділу фаз плазма–газ набагато холодніша за саме тіло плазмового факела, внаслідок чого відбувається постійна конденсація компонентів плазми та їх перенесення у газову фазу з подальшим рухом до поверхні розділу газ–рідина (середовище). І навпаки, компоненти газової фази, спрямовані до поверхні плазмового факела у результаті тиску середовища, заповнюють вивільнений простір.

Крім указаних вище явищ, плазмовий факел супроводжується й іншими процесами (рис. 25):

- емісією електромагнітних хвиль широкого спектра – від далекого короткохвильового ультрафіолету до інфрачервоного випромінювання;
- кавітацією розчину;
- барбатажем, газами плазмового факела;
- ударними хвилями, гідроударами;
- вібрацією;
- поширенням звукових хвиль.

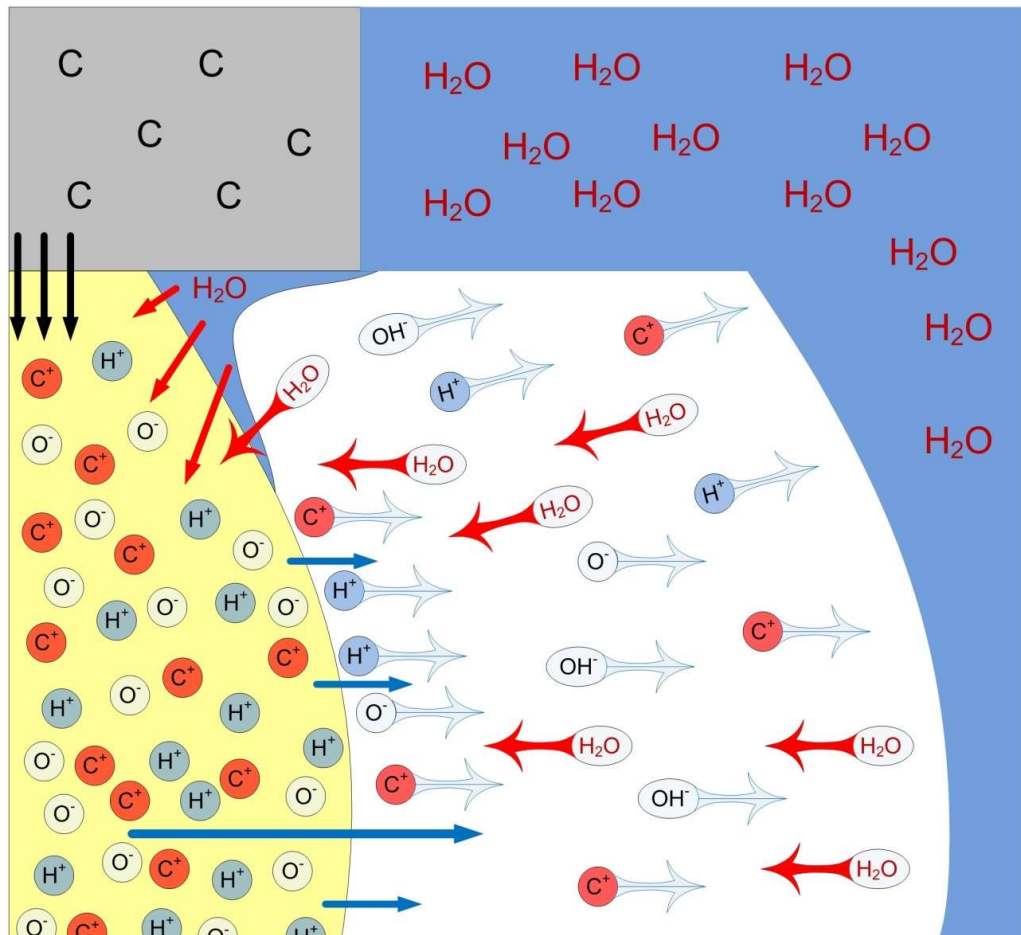


Рисунок 24 – Модель міжфазового простору плазма–газ–рідина.

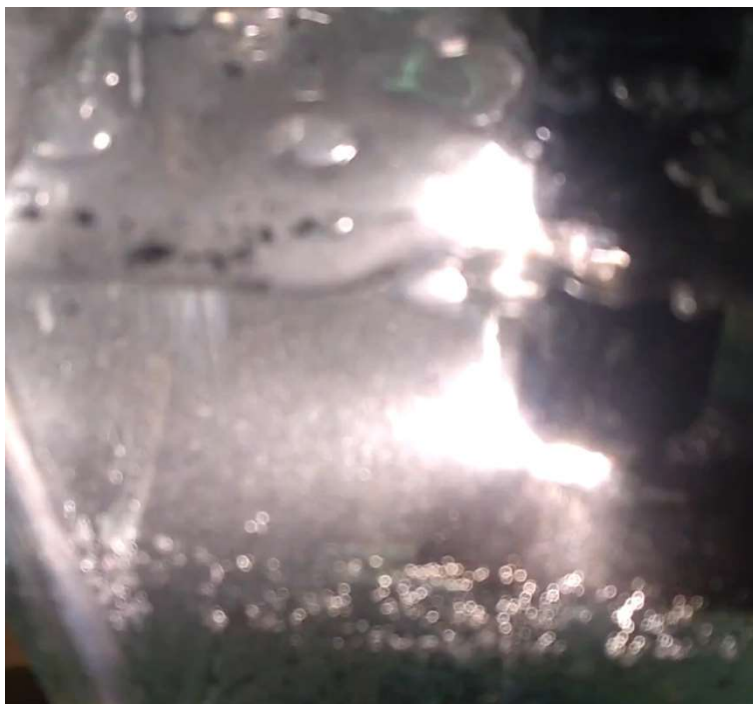


Рисунок 25 – Емісія електромагнітної енергії від плазми у водному середовищі, що супроводжується кавітацією розчину.

### *Вплив рН середовища на плазму та вплив плазми на рН-баланс.*

Дослідження змін рН продемонструвало досить цікаві результати. Було проведено низку експериментів з виявлення змін рН середовища та його впливу на стабільність плазмового процесу. Як дослідні зразки використовувались модельні розчини дистильованої води з додаванням у неї лужних розчинів і кислот (KOH, NaOH, HCl). Результати досліджень зведені до табл. 8.

Таблиця 8 – Зміна значень рН

Час обробки, хв	Лужне середовище	Кисле середовище	Час обробки, хв	Нейтральне середовище
Необроблений розчин	10,7	2,34	Необроблений розчин	7,25
1	10,67	3,14	5	6,43
2	10,62	3,13	10	6,41
3	10,52	3,11	20	7,25
5	10,4	3,11	25	8,68
7	9,04	3,11	–	–

З табл. 8 видно, що найкращі результати демонструють лужні розчини: плазмовий факел у таких розчинах найстабільніший. Це зумовлено тим, що в процесі утворення парового пузиря на поверхні розділу фаз газ–рідина концентруються (адсорбуються) –ОН-радикали, які рекомбінують з атомами водню (-H), що призводить до підвищення концентрації сингулярного кисню в газовій фазі і цим самим сприяє існуванню плазми в більш концентрованій атмосфері кисню, а також пояснює нейтралізацію розчину. У випадку із кислим середовищем плазмовий факел дуже нестабільний і схильний до самозатухання.

Експеримент із нейтральними розчинами дає змогу говорити про те, коливання рН середовища, імовірно, пояснюється утворенням  $H_2O_2$ , концентрація якого в процесі роботи реактора змінюється.

**Оптимізація процесу. Підвищення ефективності плазмохімічного процесу очищення води.** Ефективним показником роботи плазмохімічної установки є корисна площа активної взаємодії плазми та середовища. Дослідження моноутвореного факела плазми продемонстрували, 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 потужності та часу обробки. Розуміння цієї проблеми потребувало нових конструкції та моделі реактора, в результаті чого було створено установку з каскадним реактором (рис. 26).



Рисунок 26 – Утворення плазми в завантаженні каскадного реактора.

Ця установка відрізняється кращими показниками корисної площі активної взаємодії плазми із середовищем, що зумовлено більш розподіленим

існуванням плазми в об'ємі ванни реактора за рахунок електропровідного завантаження. Фактичне значення об'єму та площі взаємодії важко встановити унаслідок хаотичності та швидкоплинності процесу, однак упевнено можна стверджувати, що площа взаємодії плазми з поверхнею збільшилась не менше ніж у 5 разів. Однак очікуваного повного розподілення плазми та потенціалу в усьому об'ємі ванни досягти не вдалося. Ефективна зона розділилася на два шари – високої та низької ефективності плазмоутворення. Висока зона сконцентрована біля ввідного (вільно підвішеного) електрода, утворюючи і покриваючи його площу плазмовим шаром. Низькоефективна зона розподілена углиб від ввідного електрода до електропровідного завантаження на глибину 25–50 мм. Характерним для низькоефективної зони є те, що плазмові факели існують нетривалий період, на відміну від висоефективної, і зі збільшенням глибини до завантаження інтенсивність їх утворення зменшується.

Позитивним результатом такого типу реактора є зменшення споживаного струму в системі від 20 до 25 % для стабільної та ефективної роботи. Недоліки цього реактора такі: по-перше, не досягнуто повного розподілення плазмового факела по ванні реактора, що можна покращити за рахунок збільшення кількості ввідних електродів; по-друге, під час роботи реактора може виникнути мертвий режим – припинення утворення плазми: внаслідок термомеханічного руйнування гранул електропровідного завантаження та його хаотичного руху гранули можуть утворити ідеальний електричний контакт, що унеможливилює процес утворення плазмового факела.

### 3.2. Енергетичний тепловий баланс системи плазмохімічної обробки води

Важливим аспектом є розуміння процесів існування плазми – ефективності її утворення – є встановлення балансу теплової енергії системи, розподілення енергії між усіма частинами системи, виявлення фактично необхідної енергії для утворення плазми. Для визначення енергетичного балансу системи дослідну установку дообладнано додатковими приладами контролю витрат електричної енергії та датчиками температури. Всі експерименти проводились за кімнатної температури лабораторії 15–18 °С та атмосферного тиску 1 Па.

Математична модель системи описується функцією  $Q$ :

$$Q = A_p - A_{\text{плазми}} - Q_p + Q_{\text{деструкції}}, \quad (19)$$

де  $Q$  – результуюче значення теплового балансу, Дж;

$A_{\text{плазми}}$  – виконана робота на утворення плазми та її емісію, Дж;

$Q_{\text{деструкції}}$  – виділення теплової енергії внаслідок деструкції забрудника,

звідки за значення  $Q_{\text{деструкції}} = 0$ , що видно з різниці графіків термограми (рис. 27) чистого розчину та органічно насиченого розчину, рівність  $Q$  повинна набувати вигляду

$$Q = A_p - A_{\text{плазми}} - Q_p = 0, \quad (20)$$

а вся виконана робота повинна витратитися на роботу з утворення плазмового факела, а також на емісію теплової та світлової енергії і теплових втрат  $Q_p$ :

$$A_p = A_{\text{плазми}} + Q_p. \quad (21)$$

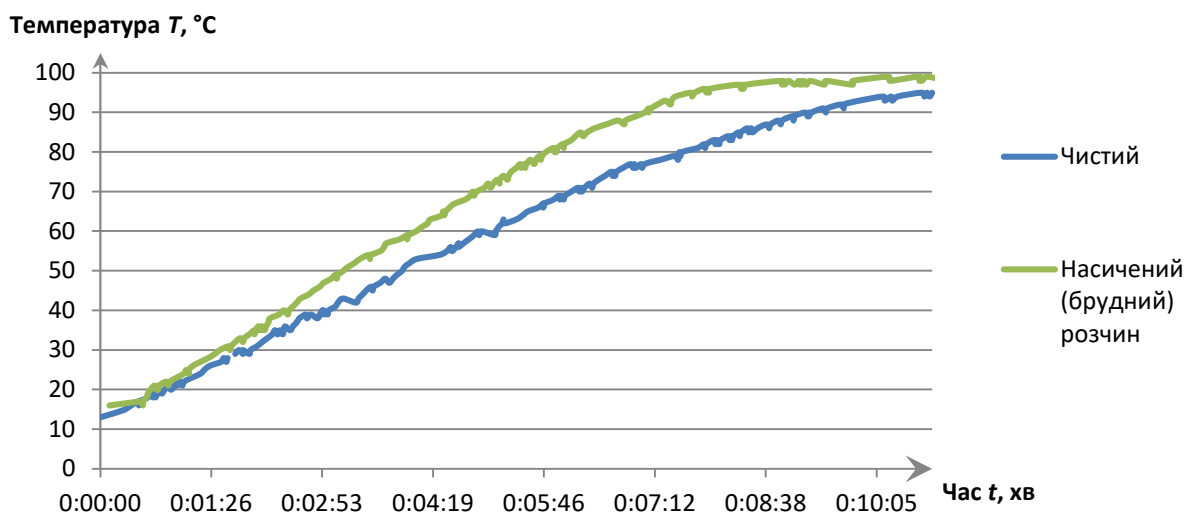


Рисунок 27 – Теплова характеристика розчинів у реакторі.

Теплова емісія енергії  $Q_p$  плазмового факела являє собою похідну суми зміни теплової енергії системи розчину та теплових втрат реактора і виражається витратою енергії на зміну величини енергії системи:

$$Q_p = c \times m \times \Delta T + Q_{\text{втрат}}, \quad (22)$$

де  $Q_p$  – витрати теплової енергії на розчин, Дж;

$c$  – питома теплоємність речовини, Дж/кг  $\times$   $^{\circ}\text{C}$ ;

$m$  – маса дослідної речовини, кг;

$\Delta T$  – абсолютна зміна температури речовини,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$Q_{\text{втрат}}$  – енергія постійних теплових втрат реактора, Дж.

Змінна  $Q_{\text{втрат}}$  характеризує величину втрат у результаті постійного охолодження реактора атмосферою і є похідною  $\Delta T \frac{dx}{dT}$  у проміжку часу виміру:

$$Q_{\text{втрат}} = c \times m \times \Delta T_{\text{втрат}}, \quad (23)$$

де  $Q_p$  – витрати теплової енергії на розчин, Дж;

$c$  – питома теплоємність речовини, Дж/кг  $\times$   $^{\circ}\text{C}$ ;

$m$  – маса дослідної речовини, кг;

$\Delta T_{\text{втрат}}$  – абсолютна зміна температури речовини,  $^{\circ}\text{C}$ .

Змінна  $\Delta T_{\text{втрат}}$  є емпіричною величиною, отриманою в результаті дослідницької роботи для цього типу реактора з моноплазмою та завантаженням робочого розчину масою 2 кг. Характеристика постійної зміни втрат у часовому діапазоні зображена на графіку (рис. 28).

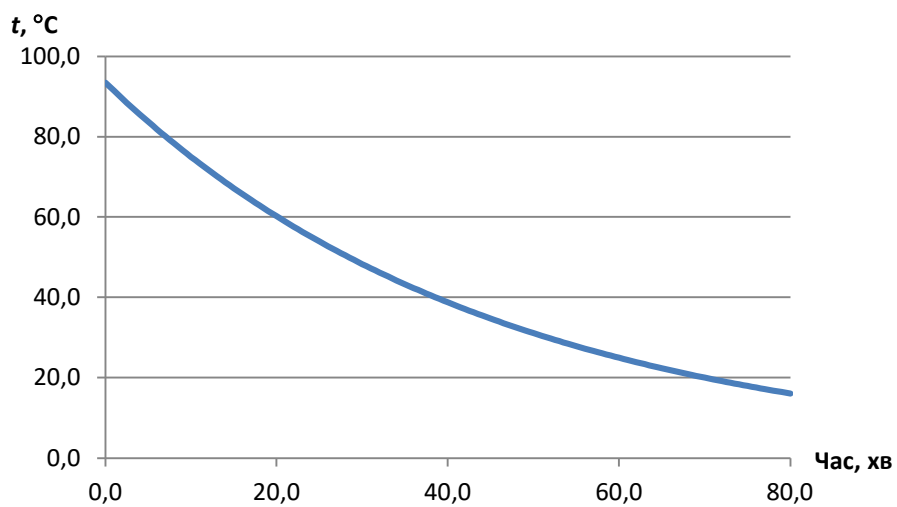


Рисунок 28 – Термограма зміни температури розчину внаслідок постійних втрат.

З наведеного графіка можна розрахувати моментальні значення постійних втрат за одиницю часу  $Q' = Q_{\text{втрат}}/\text{хв}$  за відповідної величини температури розчину. Результати розрахунку зведені до табл. 9.



Таблиця 9 – Розрахунок постійних теплових втрат системи

Температура розчину $T, ^\circ\text{C}$	Швидкість зміни температури $\Delta T_{\text{втрат}}/\text{хв}, ^\circ\text{C}/\text{хв}$	Теплоємність розчину $c, \text{Дж}/\text{кг} \times ^\circ\text{C}$	Маса розчину $m, \text{кг}$	Швидкість постійних втрат $Q', \text{Дж}/\text{хв}$
20	0,444	4183	2	3714,50
25	0,555	4179	2	4638,69
30	0,666	4174	2	5559,77
35	0,777	4174	2	6486,40
40	0,888	4174	2	7413,02
45	0,999	4177	2	8345,65
50	1,110	4181	2	9281,82
55	1,221	4182	2	10212,44
60	1,332	4182	2	11140,85
65	1,443	4185	2	12077,91
70	1,554	4187	2	13013,20
75	1,665	4191	2	13956,03
80	1,776	4195	2	14900,64
85	1,887	4202	2	15858,35
90	1,998	4208	2	16815,17
95	2,109	4214	2	17774,65

Звідси було отримано залежність швидкості  $Q' = 187,25 \times T - 67,802$ , що зображено на графіку (рис. 29). Оскільки величина втрат є лінійною, то для зручного розрахунку використовується середнє арифметичне значення  $Q'$  у діапазоні вимірюваних температур експерименту.

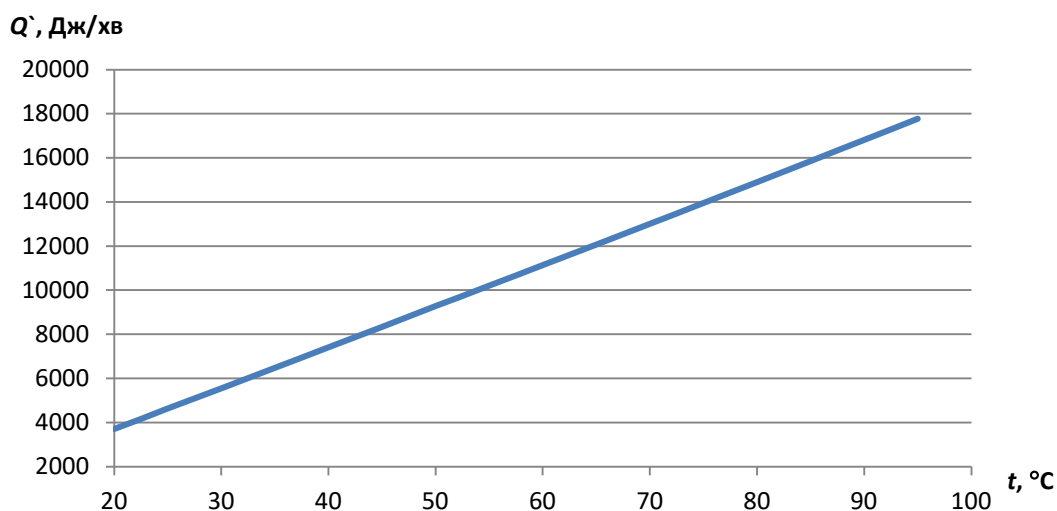


Рисунок 29 – Швидкість постійних теплових втрат  $Q'$ .

У такому випадку формула для обчислення  $Q_{\text{втрат}}$  для такого типу реактора набуває вигляду

$$Q_{\text{втрат}} = \frac{(187,25 \times T_1 - 67,802) + (187,25 \times T_2 - 67,802)}{2} \times t, \quad (24)$$

де  $T_1, T_2$  – кінцева та початкова температури розчину реактора, °C;

$t$  – час експерименту, хв.

***Розрахунок теплового балансу системи та визначення витрат енергії на утворення плазмового факела.*** Для визначення теплового балансу системи виконано серію експериментів. Особливою умовою експерименту, що ставився, було отримання даних при безперервному стабільному процесі, під час якого самого затухання факела не відбувається. Результати найкращого експерименту, що задовольняв умови розрахунку, зведені до табл. 10.

Таблиця 10 – Вхідні дані розрахунку енергетичної моделі

Параметри	Одиниці вимірювання	Значення
Маса розчину	кг	2
Початкова температура $T_1$	°C	18
Кінцева температура $T_2$	°C	45
Час оброблення $t$	хв	4
Витрати електроенергії $\Delta c$	кВт × год	0,14
Коефіцієнт потужності	cos $\varphi$	0,6
Теплоємність розчину $c$	Дж/кг × °C	4183
Режим роботи	–	Безперервний
Струм реактора	А	100
Напруга реактора	В	24

Звідси:

Постійні теплові втрати реактора  $Q_{\text{втрат}}$ :

$$Q_{\text{втрат}} = \frac{(187,25 \times 18 - 67,802) + (187,25 \times 45 - 67,802)}{2} \times 4 = \quad (25)$$

$$= 23354 \text{ Дж};$$

теплова емісія системи  $Q_p$ :

$$Q_p = 4183 \times 2 \times (45 - 18) + 23354 = 250154 \text{ Дж}; \quad (26)$$

робота, виконана блоком живлення,  $A_p$ :

$$A_p = 3,6 \times 10^6 \times 0,14 \times 0,6 = 302400 \text{ Дж}. \quad (27)$$

Із формули (21), витрата енергії на утворення плазми та емісію електромагнітної хвильової енергії  $A_{\text{плазми}}$  становить:

$$A_{\text{плазми}} = A_p - Q_p, \quad (28)$$

звідки

$$A_{\text{плазми}} = 302400 - 250154 = 52246 \text{ Дж.} \quad (29)$$

Потужність, що витрачається на існування плазмового факела,  $P$  визначається за формулою

$$P = \frac{A_{\text{плазми}}}{t \times 60}, \quad (30)$$

звідки

$$P = \frac{52246}{4 \times 60} = 217,7 \text{ Вт.} \quad (31)$$

Отриманні розрахунки демонструють, що для існування плазмового факела та емісії електромагнітної енергії витрачається досить малий відсоток енергії системи (всього 10,4%), а факел споживає невисоку потужність (усього 217 Вт). Великий відсоток втрат зумовлений електричними процесами та недосконалістю блока живлення (до 40%), але якщо вдосконалити технологію плазмоутворення та реактор, то ці втрати можна зменшити в рази. Близько 49,6% енергії витрачається на теплові процеси, однак ці втрати є відновлюваними і можуть бути використані в майбутньому для повторної генерації електроенергії чи для інших господарчих потреб.

### **3.3. Методи зменшення енергетичних витрат на плазмохімічний процес**

Проведений аналіз плазмохімічних процесів демонструє досить нераціональне використання електричної енергії, що зумовлено недосконалістю конструкції установки, оскільки її основне завдання має науково-дослідний характер. Однак для практичного застосування

використаної методики величину енергетичних втрат на очищення стічних вод необхідно звести до більш раціональних значень.

Отже, з наведеної енергетичної моделі видно, що основні втрати енергії розподіляються майже порівну між електричними та тепловими. Електричні втрати викликані досить високими втратами реактивної потужності. Це зумовлено особливістю роботи блока живлення установки, оскільки утворена плазма є досить добрим провідником електричної енергії, а в електричному колі відбувається процес контрольованого короткого замкнення, який і обмежується реактивною потужністю самого блока живлення. Хоча сама плазма є активною потужністю, теплові втрати пов'язані з безпосереднім контактом плазмового факела із середовищем. Внаслідок цього відбувається розсіювання енергії плазмового факела в середовище, що зумовлює його нагрівання.

Зазначені вище недоліки можна частково усунути, а деякі навіть використовувати для власних потреб.

*Електричні втрати.* Електричні втрати системи можна істотно зменшити до  $\eta = 85\text{--}95\%$  к.к.д. за рахунок впровадження іншої схеми живлення. Замість спеціального трансформатора для обмеження сили струму слід використовувати схему на базі напівпровідникових елементів, двократного перетворення енергії, з широтно-імпульсним або частотно-імпульсним регулюванням потужності під управлінням мікропроцесорної системи керування. Ця схема (рис. 30) хоча й ускладнює саму установку, однак дає можливість досить суттєво скоротити витрати електричної енергії.

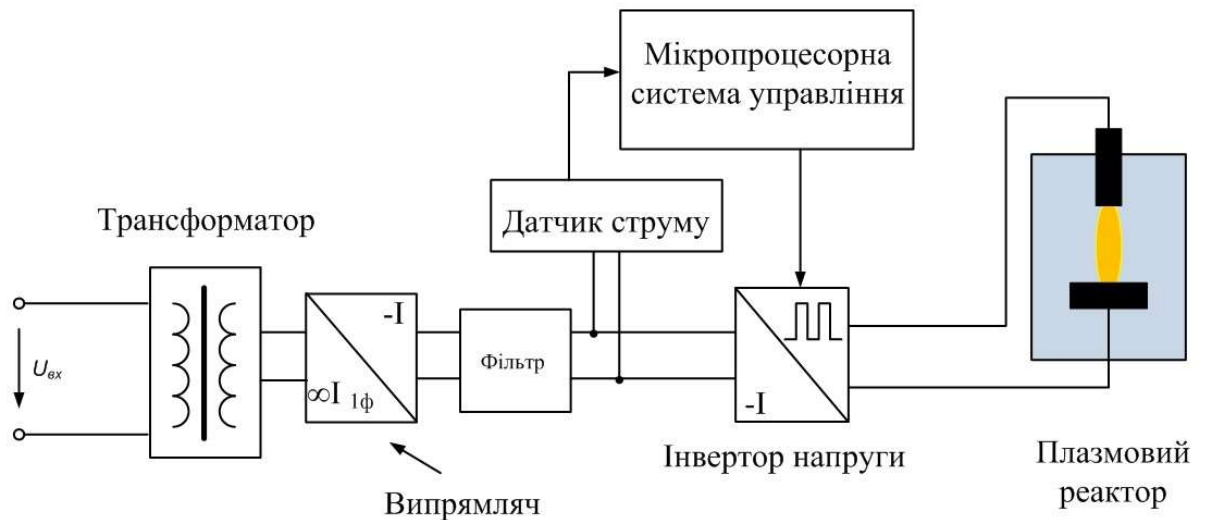


Рисунок 30 – Принципова схема блока живлення плазмохімічної установки.

*Теплові втрати.* Теплові втрати системи не можна зменшити, оскільки ізолювати плазму від середовища неможливо. Надлишкове тепло в системі має досить паразитичний характер, його надлишок негативно впливає на технологічні процеси плазмохімічної очистки, і ми вимушені його видаляти. Найлегше просто розсіяти його в атмосфері, однак це не надто раціонально. Надлишок теплової енергії можна використовувати двома способами: або відновити і знов згенерувати в електричну енергію, або використати її для опалення чи інших потреб. Можлива і синергія обох варіантів, оскільки ні перший, ні другий варіант не дає змоги повністю відновити витрачену енергію – лише частково. Ефективно можна згенерувати та відновити від 7 до 35 % теплових втрат залежно від методу. У випадку безпосереднього використання теплової енергії чи синергії методів можна довести відсоток корисної дії системи до рекуперації корисної енергії до 43 %.

Можливу модель відновлення теплової енергії зображено на схемі (рис. 31), яка може виконуватися за допомогою як теплообмінника, так і охолоджувальної сорочки на реакторі. Як теплообмінне тіло можуть застосовуватися різні матеріали, але більш доцільним буде використання розчинів із низькою температурою кипіння. Споживачами теплової енергії

можуть виступати як прямі генератори електричної енергії (елементи Пельтьє), так і механічні газотурбіни. Іншим методом використання теплової енергії є її застосування як обігрівача.

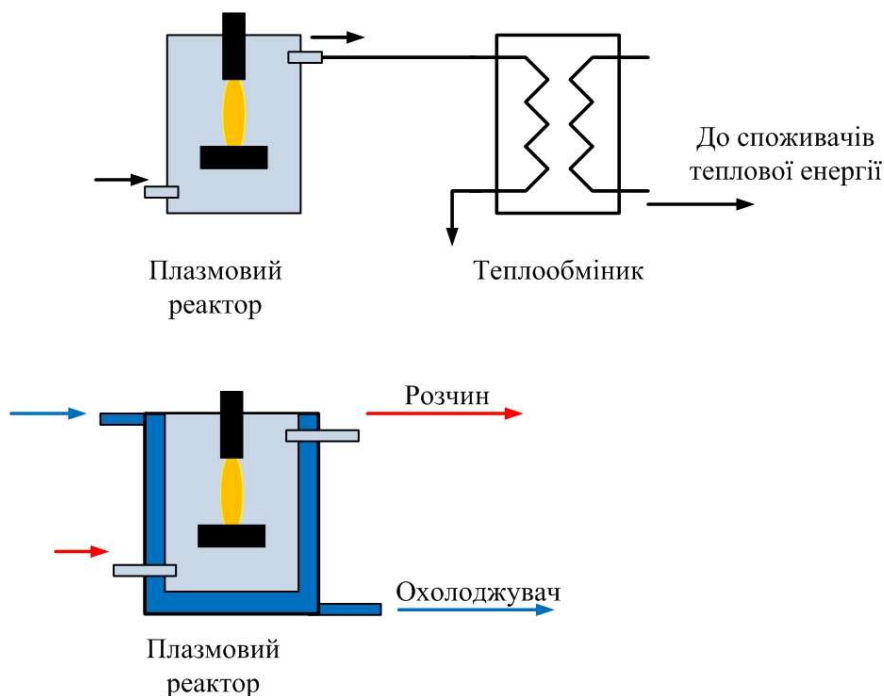


Рисунок 31 – Модель відведення теплової енергії.

Отже, означені вище заходи можуть привести до скорочення витрат електричної енергії в плазмохімічних процесах гідророзрядної плазми: електротехнічні заходи сприятимуть скороченню та економії електричних втрат від 34 до 38 % від загальних втрат; теплотехнічні заходи можуть повернути в мережу від 3,5 до 17 % витраченої енергії. Сумарно це може зменшити витрати електричної енергії до 65 %, а також дати до 4-5 % корисної теплової енергії.

### Висновки до розділу 3

Встановлено що плазмовий факел безпосередньо взаємодіє із середовищем, яке впливає на процес його існування. Важливим параметром для існування плазми, за умов низьких потенціалів її збудження, є надана

енергія плазмовому факелу (оптимальне значення концентрації потужності джерела струму становить 3-4 Вт/мм<sup>2</sup>), а також величина втрат теплової енергії. В процесі існування плазми має постійно виконуватися умова, щоб енергія системи факела перевищувала суму наданої та втраченої енергії. Ця умова забезпечується завдяки виконанню деяких правил: це геометрія розміщення плазмового факела у площині та його довжина, щільність і розміри. Це сумарно вкладається в такий показник, як площа взаємодії плазмового факела із середовищем.

Під час існування плазмового факела у водному середовищі, довкола плазми утворюється проміжна фаза між рідиною та плазмою у вигляді газового міхура. В газовому прошарку відбувається процес конденсації молекул і атомів продуктів плазми з подальшим їх осіданням на ній границі газ–вода та поширення активних вторинних квазічастинок у середовищі. Також на формування атмосфери газового міхура впливає рН середовищ, а газова фаза у свою чергу впливає на перебіг плазмових процесів. За значення рН > 7,0 існування плазми більш стабільне.

Існування плазми супроводжується: емісією широкого спектра електромагнітних хвиль— від далекого короткохвильового ультрафіолету до інфрачервоного випромінювання; кавітацією розчину; барботажем газами плазмового факела; ударними хвилями, гідроударами; вібрацією; поширенням звукових хвиль. Комбінована дія фізичних явищ призводить до утворення високоактивних сполук (O<sub>3</sub>, -ОН, -ОН<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> та інших) та різних проміжних радикалів.



## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕСТРУКЦІЇ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНИКІВ ПЛАЗМОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

#### 4.1. Плазмохімічні процеси руйнування органічних забрудників

Плазмохімічна конверсія відходів у розчині є дуже складною для вичерпного опису оскільки включає різні хімічні та фізичні процеси, такі як окислення, відновлення, розрив хімічних зв'язків з формуванням вільних вторинних радикалів, напівпродуктів тощо. Ці процеси є нерівноважними через нерівномірний розподіл плазмового факела у об'ємі, та нестехіометричними. Вони залежать від природи забруднень та їх концентрації, які в свою чергу варіюються у природних та промислових стічних водах у широких межах.

Механізм реакцій процесу плазмохімічної конверсії дуже складний і не передбачуваний. На першій стадії відбувається комбінований вплив електричного поля, температури і УФ-випромінювання на об'єкт обробки. Це приводить до розкладу молекул води під час роботи плазмохімічного реактора з утворенням та рекомбінацією різноманітних радикалів і формуванням високоактивних проміжних сполук (рис. 32).

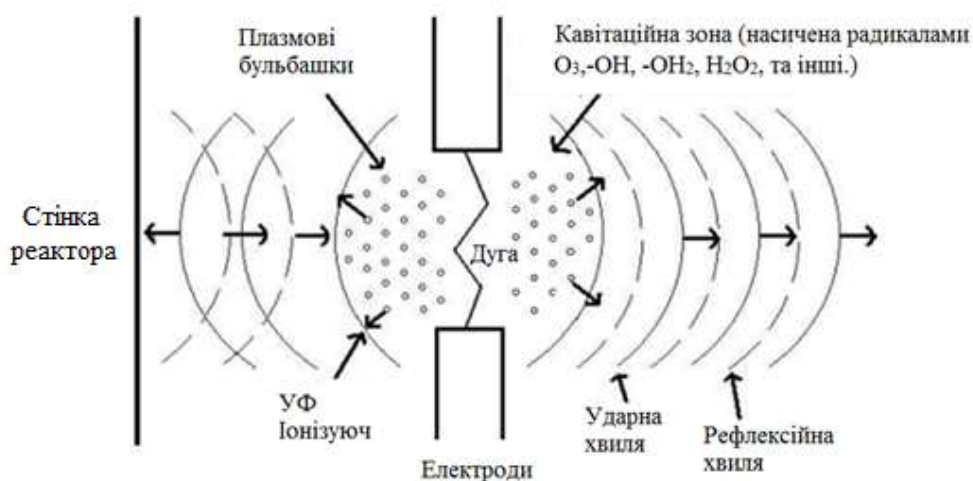


Рисунок 32 – Плазмохімічна модель розчину.

Механізм реакцій утворення вільних радикалів оснований на утворенні в розчині від плазми вільних електронів  $e^-$ , фотокаталізі. Це приводить до генерації  $H^\bullet$  - та  $OH^\bullet$  -іонів унаслідок дисоціації, іонізації та коливально-обертального збудження молекул води, збуджені молекули води можуть утворювати активні радикали.

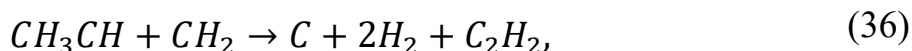
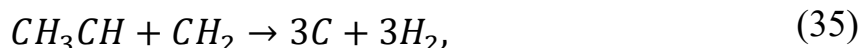
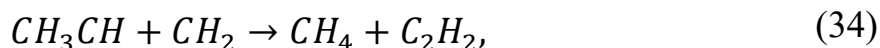
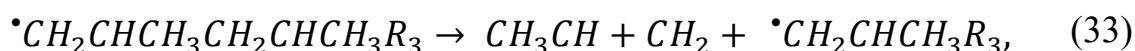
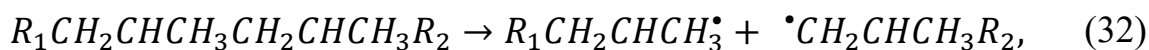
Гідроксильні радикали є життєво важливими окисниками у процесі утворення плазми, які допомагають в окисненні плазми під час обробки води. Їх реакція з органічними сполуками може бути розділена на три різних механізми: виділення атома водню, електрофільне приєднання до ненасичених зв'язків та транспорт електронів. У випадку ненасичених аліфатичних вуглеводнів або спиртів відділення водою є первинною для органічного зменшення з отриманням  $H_2O$  та органічного радикала.

Плазмохімічні процеси супроводжуються піролізними процесами. Механізм реакції піролізу для полімерів в основному розподіляється на чотири групи: випадкові розриви ланцюга, деполімеризація, карбонізація та реакції відщеплення бічних груп. У випадковому розрізі ланцюга розрив основного ланцюга відбувається для отримання менших молекул випадкових розмірів. Послідовне видалення мономерних одиниць з ланцюга визначається як деполімеризація і це призводить до утворення вільних радикалів і ланцюгових реакцій. У реакціях карбонізації та деструкції побічних груп виникають зшивання, утворення полімерів прямого ланцюга, циклізація та ароматизація шляхом дегідрування. І механізми розсічення ланцюга, і деполімеризація передбачають ініціювання, поширення, перенесення ланцюга та реакції припинення.

Відповідно до стандартної вільної енергії Гіббса для реакцій, потреба в енергії для розщеплення зв'язку C-C менша, ніж відведення водню. Також розшарування ланцюгів зв'язків C-C на кінцях молекул є більш ймовірним, ніж у центрі молекули. У плазмовому реакторі зіткнення між молекулами полімеру та електронами та іонами плазми ініціюють процес  $\beta$ -деструкції. За цим слідує ряд реакцій, які перетворюють органічні фрагменти в реагенти і,

згодом, у кінцеві продукти шляхом радикального розкладання, радикальної ізомеризації, перенесення водню та або додавання радикалів. Ланцюг реакцій припиняється, коли два радикали поєднуються або пропорційно утворюють стабільні продукти. Відносна чутливість вторинних та первинних реакцій призводить до діапазону складів продуктів, залежно від температури та часу перебування у високотемпературній плазмовій області.

Наведемо на прикладі кінетики плазмового піролізу поліпропілену [130] для перетворення відходів пластмас у газоподібне паливо та корисні хімічні речовини. Спостерігається, що водень і ацетилен є основними компонентами газу, що утворюється в плазмовому реакторі (форм. 32-36).

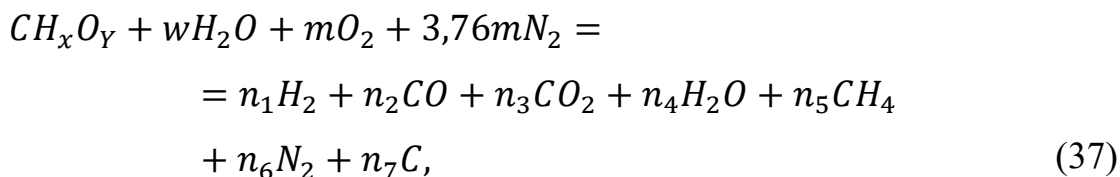


де,  $R_1 = (-CH_2CHCH_3-)_l$ ,  $R_2 = (-CH_2CHCH_3-)_m$ ,  $R_3 = (-CH_2CHCH_3-)_n$ .

Реакція (32) - це ініціююча реакція, реакція (33) - це реакція β-деструкції. Ці дві реакції загальноприйняті при термічній деградації поліпропілену. Реакції (34) - (36) - це деякі з можливих реакцій утворення водню, ацетилену та метану.

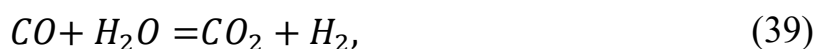
Зазначмо, що у звичайному процесі газифікації рівноважний стан не досягається, оскільки температура досить низька менше 1000 К. В той час, при більш високих температурах процесу плавлення полімерів супроводжується і газифікацією, враховуючи, що час перебування компонентів достатньо довгий. [131]. Результати досліджень вказують [132] на те, що газовий продукт в основному містить CO та H<sub>2</sub>, а також інші компоненти, такі як CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> і т.д. Розробка моделі рівноваги

базується на хімічних реакціях, які краще описують процес газифікації. Тверді відходи описуються його остаточним аналізом ( $C_xH_yO$ ), а сумарна реакція газифікації записується як:



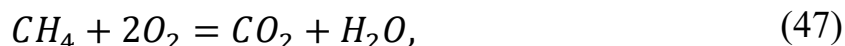
Де,  $w$  – кількість води на кмоль відходів,  $m$  – кількість кисню на кмоль відходів,  $n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6, n_7$ , – коефіцієнти газоподібних продуктів та карбону.

Рівновага розраховується за допомогою масових та енергетичних балансів разом із трьома незалежними реакціями, що включають  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  та  $C$  (карбон). Питомі зміни теплоти та ентальпії газових продуктів виражаються як функція температури газифікації, і постійної рівноваги хімічних реакцій, які:



Після піролізу, вивільненні гази реагують один з одним або з киснем (за наявності) в реакціях гомогенної газової фази. Також одержаний карбон може вступати в реакцію з газами піролізу та киснем (за наявності). Спрощені формули хімічного перетворення описують ці реакції:



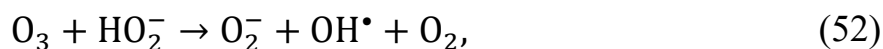


Високі температури приводять до розкладання води, а в комплексі з УФ-випромінюванням – до утворення синглетного кисню та озону. Це може сприяти таким реакціям: коли кисень піддається впливу електричного розряду, то атом кисню може генеруватися через дисоціацію  $O_2$  і підвищувати швидкість утворення  $OH\cdot$ :



Атоми кисню можуть безпосередньо реагувати із забруднювальними речовинами, або брати участь у реакціях  $O_2$ , що приводить до утворення  $O_3$  – алотропної форми кисню, яка є сильним окисником і відіграє роль акцептора в перенесенні електронів для окиснення металів та інших активованих ароматичних сполук.

Озон нестійкий і розкладається за допомогою циклічно-ланцюгового механізму для отримання гідроксильних радикалів у нейтральних та основних розчинах. Крім того, наявний у плазмі  $H_2O_2$  може реагувати із  $HO_2^-$  з додатковим утворенням  $OH\cdot$ :



Завдяки короткому часу існування вільні радикали рекомбінують між собою та з іонами, наявними у водному розчині, формуючи активні сполуки  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  за такими схемами:



Встановлено, що під час плазмохімічної обробки за інтервал часу 5 хв. відбувається збільшення концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$ , до 2,1 мг/г з подальшим насиченням розчину та зменшенням інтенсивності (рис. 33).

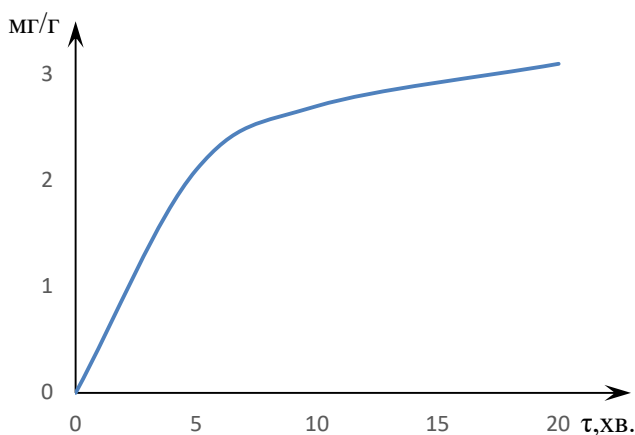
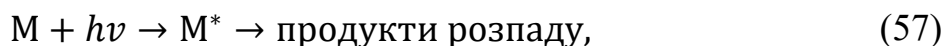


Рисунок 33 – Зміна концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  в розчині під час плазмохімічної обробки.

Під дією УФ-випромінювання органічна молекула (M) його поглинає і переходить у збуджений стан ( $\text{M}^*$ ). Тоді збуджена молекула повернулася до свого звичайного стану, але за цей короткий період збуджені молекули і можуть розкладатися:



*Синергетичні ефекти при плазмодеструкції.* Плазмохімічна деструкція є комбінованим процесом, під час якого на токсичні компоненти органічних вод розкладаються, під дією ряду чинників. Основними, з яких є процеси: термодеструкція, фотодеструкції, 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.

Очищуване середовище завжди мінералізоване, тобто містить більшу чи меншу кількість іонів у розчині, котрі забезпечують електропровідність. Під дією комбінованого впливу чинників плазмохімічного процесу у очищуваному об'ємі змінюється рН, концентрація розчинених сполук та іонізація розчину.

Оскільки вода під дією електролізу фотолізу та плазмолізу здатна генерувати велику кількість вільних радикалів на основі оксисену, гідрогену, гідроксилу, пероксидних сполук, вільних радикалів та інших активних комплексів, слід докладно зупинитися на особливостях цих процесів.

Одним з основних чинників деструкції органічних молекул є їх атака електрофільними реагентами, у водному середовищі представленими оксигенвмісними компонентами. Схематично синергетичні ефектів можна зображено на рис. 34.

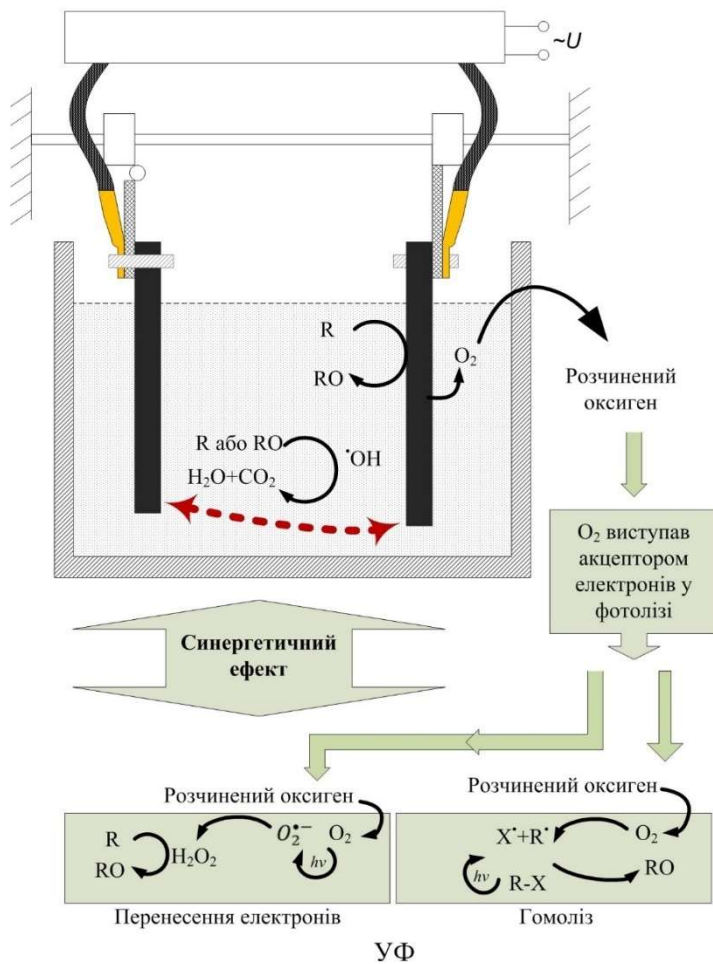
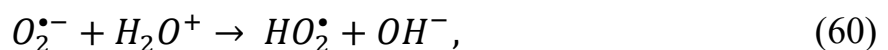


Рисунок 34 – Можливі синергетичні ефекти впливу при плазмохімічній обробці органовмістних вод.

Оксиген генерується як продукт електролізу та фотолізу а також частина його перебуває у воді у розчиненому стані. Оскільки кисень хімічно активний та агресивний у присутності органічних забруднювачів та на поверхні електродів з графіту, котрий є формою карбону, відбуваються еволюція кисню та формування активних сполук та радикалів. Схематично це можна ілюструвати такими хімічними перетвореннями, які не претендують на повноту, але відображають основні шляхи конверсії кисню у активні сполуки :







Критичними факторами формування тут може бути ряд параметрів: температура, сила струму та напруга, рН, кількість розчиненого у воді кисню. Згенеровані на електродах та утворені у результаті вторинних реакцій реакційно здатні агресивні сполуки та радикали мігрують у об'єм розчину та руйнують структурні одиниці органічних молекул, зокрема барвників та ПАР.

В результаті молекули забруднень зазнають трансформацій, що супроводжуються зміною і руйнуванням їх структури, розкладанням одних і формуванням інших напівпродуктів. З урахуванням основних деструкційних факторів можна розглянути два основних шляхи руйнування органічних забрудників на основі фенолу: під дією ОН-радикала та озону  $O_3$  (рис. 35, 36).

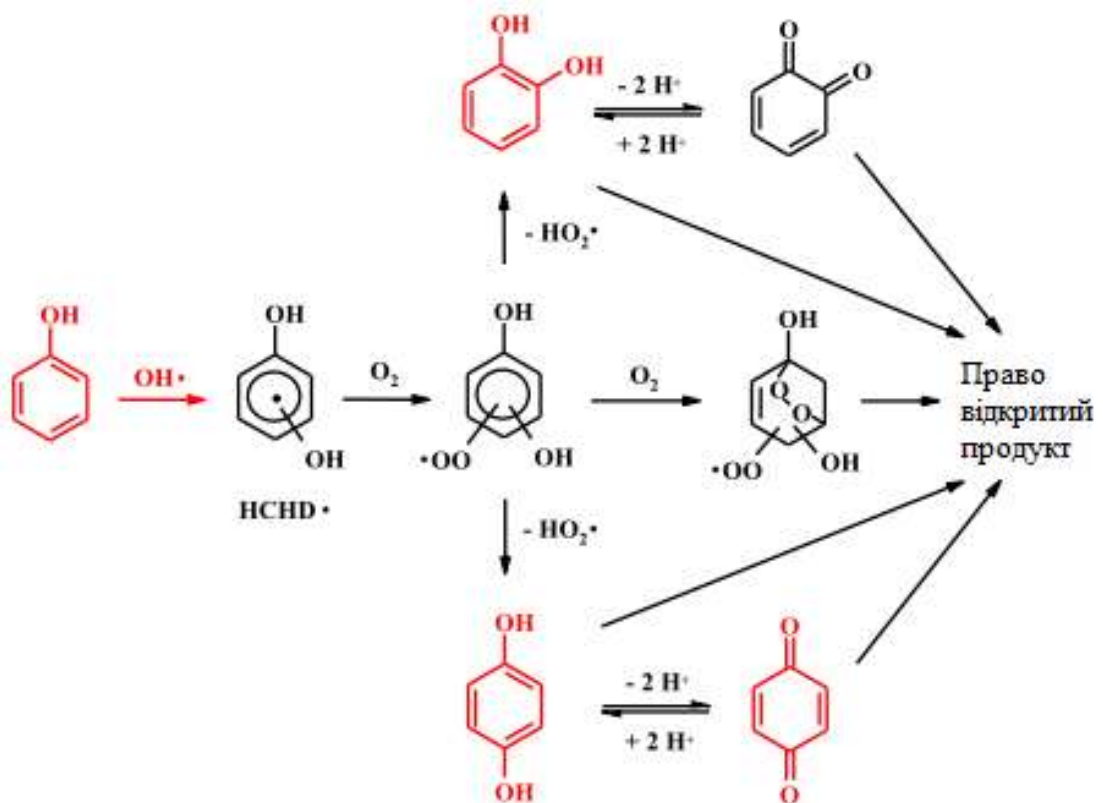


Рисунок 35 – Схема деструкції за ОН-механізмом.

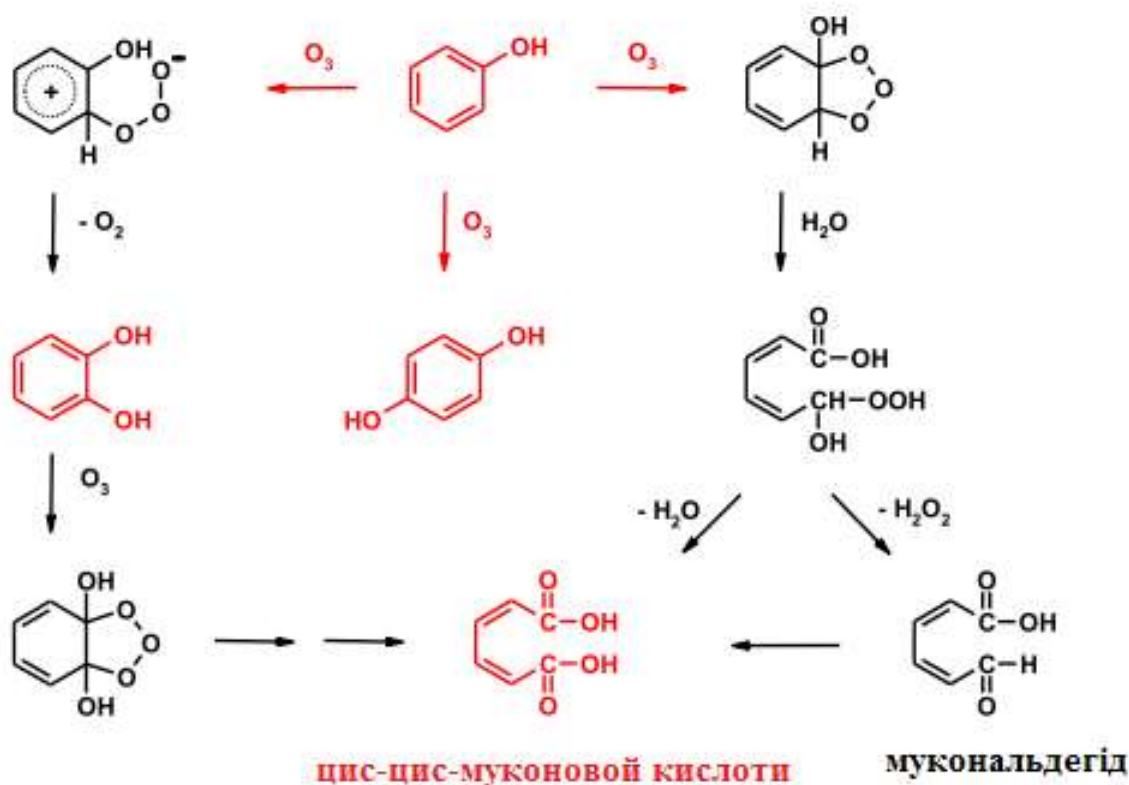
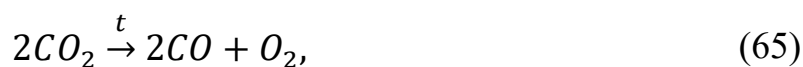


Рисунок 36 – Схема деструкції за O<sub>3</sub>-механізмом.

В процесі плазмохімічної обробки, ми спостерігаємо коливання рН, викликані хімічними та плазмохімічними процесами. Наявність розчинених газів, зокрема, кисню, а також його генерація за рахунок електрохімічних та плазмохімічних процесів піролізу у водному розчині, веде до того, що на першому етапі обробки в інтервалі 1-2 хв. спостерігаємо інтенсифікацію окислювальних процесів. Дія вільних електронів, УФ-випромінювання, високих температур призводить до реакцій зі сполуками карбону. Відбувається перехід від частково окислених органічних компонентів, до відновлення карбону за механізмом реакцій Будара:



## 4.2. Дослідження деструкції забруднень різної хімічної природи

### 4.2.1. Деструкція поверхнево-активних речовин

#### Вивчення можливості плазмохімічної деструкції ПАР

*Методика експерименту.* Як дослідний реактор використовується плазмовий реактор із вертикально орієнтованою плазмою з такими характеристиками: напруга живлення – 24 В; сила струму – 100 А; частота струму – 50 Гц; робоча температура розчину – 20 - 95 °С; матеріал електрода – графіт. Як модельні забруднення використовувалися: *n*-третоктилфеніловий ефір поліетиленгліколю (TRITON-X-100); оксиетирований нонілфенол (Неонол АФ 9-12). Параметри дослідного розчину: об'єм розчину – 2 дм<sup>3</sup>; концентрація розчину (для всіх розчинів) – 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Дослідження та реєстрацію ступеня очищення модельних розчинів виконували методом УФ-спектрометрії за допомогою спектрометра «Schimadzu UV2450» у діапазоні довжини хвилі  $\lambda = 200\text{--}300$  нм, аналіз проводили в кварцових кюветах. Для дослідження динаміки процесу в інтервалі часу відбиралися дослідні проби об'ємом 5 см<sup>3</sup>, що становить не більше 0,3 % від загального об'єму модельного розчину в інтервалах часу. Як розчин порівняння використовувалася дистильована вода. Відповідно до УФ-спектрів вибраних ПАР (рис. 37) для реєстрації процесу плазмохімічної

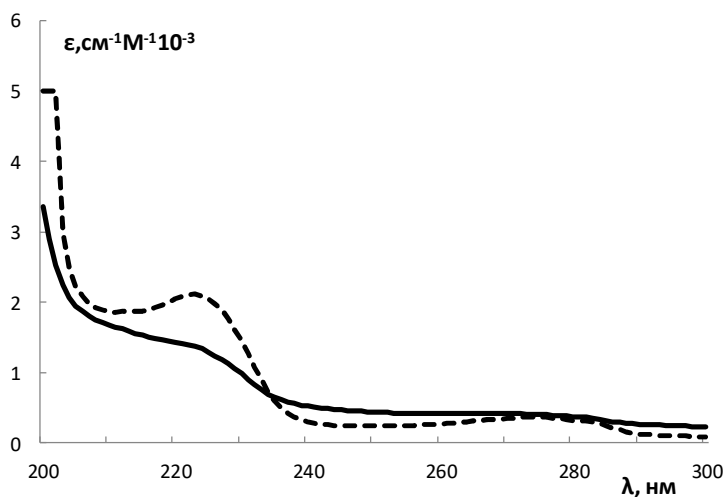


Рисунок 37 – УФ-спектри:  
TRITON X-100 (пунктирна  
лінія), Неонол АФ-9-12  
(суцільна лінія).

обробки була вибрана довжина хвилі  $\lambda = 224$  нм, так як вона характерна для бензольного кільця, вказуючи на часткову або повну деструкцію ПАР.

Температурний режим розчину контролювався за допомогою термopари, електричні параметри фіксувалися візуально за допомогою амперметра, вольтметра та лічильника електричної енергії.

У процесі плазмохімічної обробки спостерігається підвищення температури розчинів із виділенням газів і утворенням частинок вуглецю на поверхні та в об'ємі розчинів. Електроліз води відбувається за потенціалів, які значно перевищують потенціал розкладання води. При електролізі в таких режимах на електродах можливе утворення атомарного водню і синглетного кисню, які мають високу реакційну активність щодо органічних речовин [133]. Деструкції сприяє й інтенсивне УФ-випромінювання плазмового факела [134, 135].

Літературні дані про механізм деструкції ароматичних сполук за спільного впливу високих температур і УФ-випромінювання не дають змоги однозначно судити про механізм реакції й утворених продуктів деструкції з огляду на різноманіття реакцій, які перебігають [134]. Можна припустити, що кисневмісні оксиетильні групи та гідрофобна  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$  частина молекули ПАР окиснюються до карбоксильних сполук і згоряють у плазмовому факелі з утворенням  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$ -група за нестачі кисню дає деяку кількість вуглецевих частинок, які утворюють суспензію в плазмовому реакторі.

Частина молекул ПАР, що розкладається найважче, являє собою ароматичне кільце. За даними [134], його окиснення проходить через проміжну форму: утворюється гідроксициклогексадієніловий радикал, який формує низку проміжних продуктів розпаду, серед яких 1-4 бензохінон, гідрохінон, біфеніл, надалі утворюються різні конденсовані продукти зі структурою хінонів. Ядро хінонів не є ароматичним, тому зміни в УФ-діапазоні досліджуваних ПАР до та після очищення, що пов'язані зі

зниженням інтенсивності смуги поглинання, характерної для бензольного кільця, вказують на часткову або повну деструкцію ПАР.

На рис. 38 наведено залежності зміни концентрації ПАР від часу очищення.

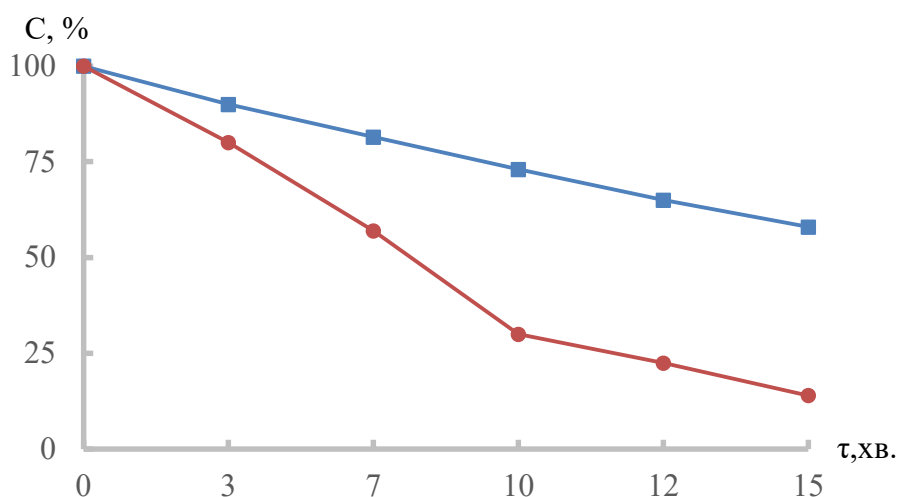


Рисунок 38 – Зниження концентрації ПАР TRITON X-100 (червона крива) та Неонол АФ-9-12 (синя крива) у процесі плазмохімічного очищення залежно від часу обробки.

Як видно з наведених даних, спостерігається зниження концентрації досліджених ПАР унаслідок часткової або повної деструкції в плазмовому факелі. Більш ефективно руйнуються молекули TRITON X-100. Його концентрація після 15 хв обробки впала до 14 %. Така поведінка обумовлена особливостями хімічної будови цієї ПАР. Очевидно, розгалужені алкільні ланцюги, наявні в її структурі, можуть бути успішно атаковані вільними радикалами, згенерованими в плазмовому факелі та на електродах. Зв'язки С-С у таких сполках зазнають сильнішої просторової напруги і тому легше руйнуються з розривом ланцюгів і утворенням простіших сполук аж до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .

Неонол АФ 9-12 з лінійною структурою гідрофобної частини зазнає руйнації в плазмовому факелі в значно меншому ступені. Так, за 15 хв концентрація АФ 9-12 знизилася до 57 %. Для збільшення ступеня деструкції потрібні більш тривалі режими плазмохімічної обробки. Однак збільшення часу деструкції лімітується виділенням тепла процесу обробки.

Плазмохімічна обробка є екзотермічним процесом, оскільки однією з його стадій є окиснення органічних компонентів розчину. Вода при цьому поступово нагрівається до кипіння, і процес очищення припиняється.

### **Порівняння неіоногенних і аніоноактивних ПАР**

*Методика експерименту.* Як дослідний реактор використовується плазмовий реактор каскадного типу з такими характеристиками: напруга живлення – 24 В; струм плазми – 45 А; частота струму – 50 Гц; робоча температура розчину – 20–95 °С; матеріал електрода та завантаження гранул – графіт. Як дослідні забрудники використовувалися: *n*-третоктилфеніловий ефір поліетиленгліколю (TRITON-X-100); алкілбензолсульфо кислота (АБСК). Параметри дослідного розчину: об'єм розчину – 1,3 дм<sup>3</sup>; концентрація розчину (для всіх розчинів) – 20 мг/дм<sup>3</sup>.

Дослідження та реєстрацію ступеня очищення модельних розчинів виконували методом УФ-спектрометрії за допомогою спектрометра «Schimadzu UV2450» у діапазоні довжини хвилі  $\lambda = 200\text{--}350$  нм, аналіз проводився у кварцових кюветах. Для дослідження динаміки процесу в інтервалі часу відбиралися дослідні проби об'ємом 5 см<sup>3</sup>, що становить не більше 0,5 % від загального об'єму модельного розчину в інтервалах часу. Як розчин порівняння використовувалася дистильована вода.

Температурний режим розчину контролювався за допомогою термopар, електричні параметри фіксувалися візуально за допомогою амперметра, вольтметра та лічильника електричної енергії.

Отримані спектри розчинів залежно від часу обробки модельних розчинів наведено на рис. 39, 40.

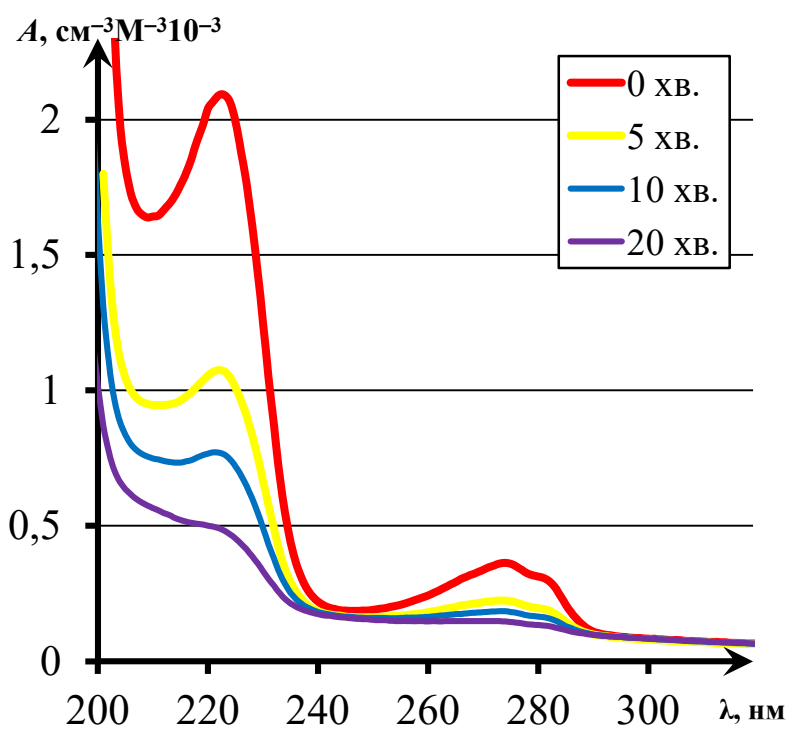


Рисунок 39 – Спектри розчину TRITON X-100 до та після обробки плазмовим методом залежно від тривалості обробки.

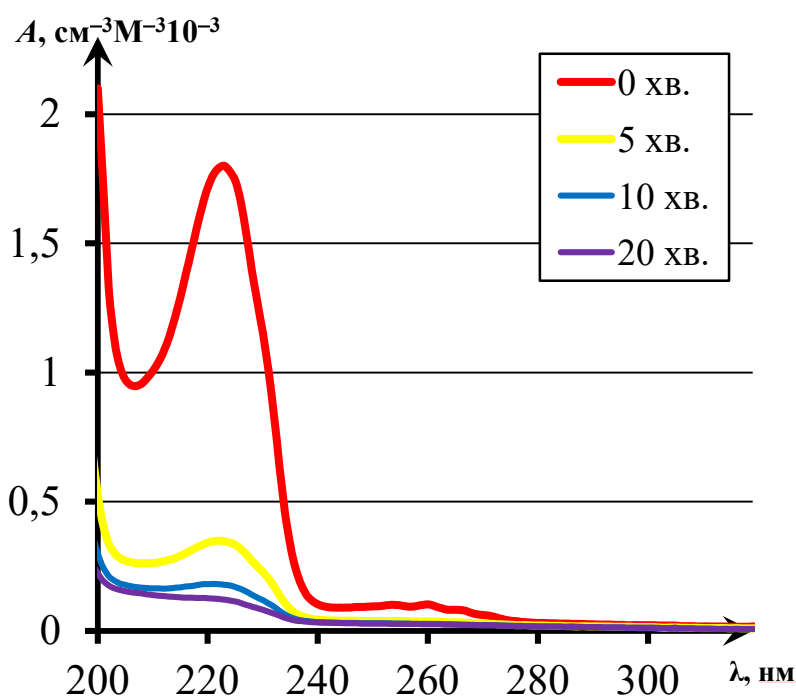


Рисунок 40 – Спектри розчину АБСК до та після обробки плазмовим методом залежно від тривалості обробки.

Ефективність деструкції ПАР TRITON X-100 та АБСК оцінювалась за зниженням  $\varepsilon$  у максимумах поглинання. Для TRITON X-100  $\lambda_{\text{макс.}} = 222$  нм, для АБСК  $\lambda_{\text{макс.}} = 223$  нм. Як видно з наведених даних, плазмова обробка викликає значне зниження концентрації досліджуваних ПАР. Табл. 11 ілюструє ефективність деструкції TRITON X-100, АБСК у часі.

Таблиця 11 – Відносне зменшення концентрації забруднень залежно від тривалості обробки

Час обробки, хв	Відносна концентрація речовини в розчині, %	
	TRITON X-10	АБСК
0	100	100
5	51,4	19,3
10	36,8	9,9
20	23,5	6,7

З табл. 11 видно, що всі застосовані забруднення досить ефективно розкладаються в плазмохімічному реакторі. Поступове зниження інтенсивності поглинання в діапазонні 218–225 нм свідчить про те, що основний механізм деградації ПАР – це руйнування ароматичних кілець під дією активних радикалів, згенерованих у плазмовому факелі. Найбільш інтенсивно розкладається АБСК. Ця ПАР, на відміну від TRITON X-100, є іоногенною і дисоційованою в розчині, і її деструкція може інтенсифікуватись міграцією іонів до електродів та приелектродними реакціями.

#### 4.2.2. Деструкція гумінових речовин

*Методика експерименту.* Як дослідний реактор використовується плазмовий реактор каскадного типу з такими характеристиками: напруга живлення – 24 В; струм плазми – 45 А; частота струму – 50 Гц; робоча температура розчину – 20–95 °С; матеріал електрода та завантаження гранул – графіт. Як дослідний забрудник використовувався гумат натрію. Параметри дослідного розчину: об'єм розчину – 1,3 дм<sup>3</sup>; концентрація розчину – 100 мг/дм<sup>3</sup>; розчинник – дистильована вода.



Дослідження та реєстрацію ступеня очищення модельних розчинів виконували методом УФ-спектроскопії за допомогою спектрометра «Schimadzu UV2450» у діапазоні довжини хвилі  $\lambda = 200\text{--}350$  нм, аналіз проводився в кварцових кюветах. Для дослідження динаміки процесу в інтервалі часу відбиралися дослідні проби об'ємом  $5\text{ см}^3$ , що становить не більше 0,5 % від загального об'єму модельного розчину в інтервалах часу. Як розчин порівняння використовувалася дистильована вода.

Температурний режим розчину контролювався за допомогою електронного термометра, електричні параметри фіксувалися візуально за допомогою амперметра, вольтметра та лічильника електричної енергії.

Результати дослідження спектрів модельних розчинів залежно від часу обробки наведено на графіках УФ-спектроскопії (рис. 41).

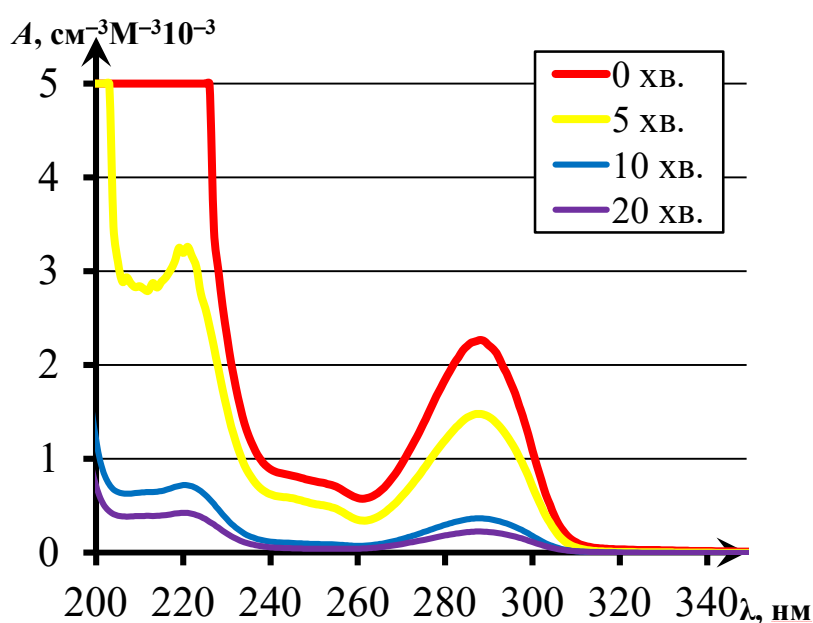


Рисунок 41 – Спектри розчину гумату натрію до та після обробки плазмовим методом залежно від тривалості обробки.

Ефективність деградації гумату натрію оцінювалася за двома максимумами поглинання:  $\lambda_{\text{макс1.}} = 218$  нм,  $\lambda_{\text{макс2.}} = 288$  нм. Як видно з наведених даних, плазмова обробка викликає значне зниження концентрації забрудників – до 90,1 %. Під час обробки спостерігається утворення вуглецевої піни, яка має високу реакційну здатність (схильна до самозаймання).

Для оцінки повноти деструкції гумінових речовин було проведено аналіз хімічного споживання кисню (ХСК) у розчинах з різною тривалістю обробки. Результати наведено на рис. 42.

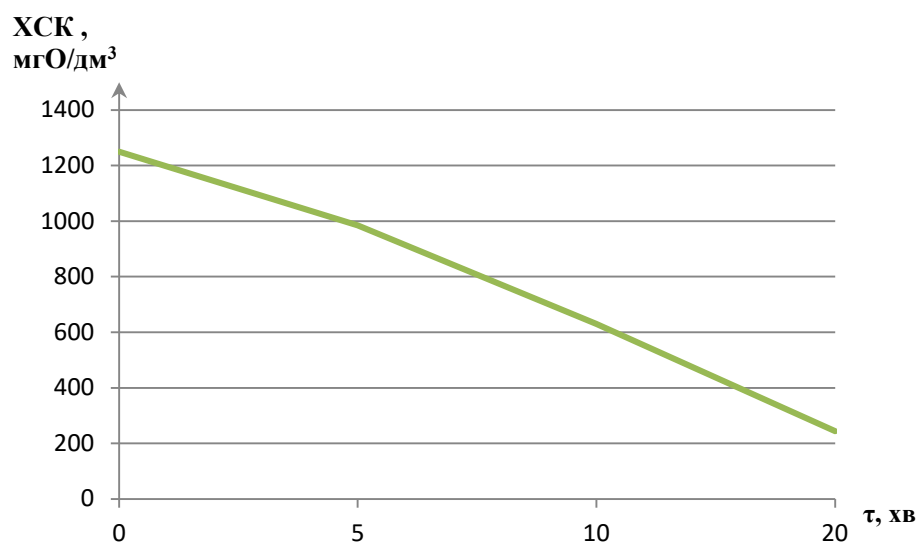


Рисунок 42 – Зменшення ХСК розчину гумату натрію в процесі плазмохімічної обробки.

Як видно з рис. 42, ХСК зменшується з 1250 до 245 мгО/дм<sup>3</sup> розчину, відносно зниження кількості органічної складової в розчині за 20 хв – 80 %.

#### 4.2.3. Вивчення деструкції барвників

##### Порівняння різних типів плазмової очистки

*Методика експерименту.* Як дослідний реактор використовуються:

1) плазмний реактор каскадного типу з такими характеристиками: напруга живлення – 24 В; струм плазми – 45 А; частота струму – 50 Гц; робоча температура розчину – 20–95 °С; матеріал електрода та завантаження гранул – графіт; 2) реактор коронного розряду з такими характеристиками: напруга живлення – 15000 В; струм плазми – 500 мкА; частота струму – постійний; матеріал електрода – сталь. Як модельний забрудник використовувався активний червоний 6СХ. Параметри дослідного розчину: об'єм розчину –

0,3 та 1,3 дм<sup>3</sup> (для коронного); концентрація розчину (для всіх розчинів) – 25 мг/дм<sup>3</sup>.

Дослідження та реєстрацію ступеня очищення модельних розчинів виконували методом УФ-спектрометрії за допомогою спектрометра «Schimadzu UV2450» у діапазоні довжини хвилі  $\lambda = 200\text{--}700$  нм, аналіз проводився у кварцових кюветах. Для дослідження динаміки процесу в інтервалі часу відбиралися дослідні проби об'ємом 5 см<sup>3</sup>, що становить не більше 0,5 % від загального об'єму модельного розчину в інтервалах часу. Для коронного розряду не здійснювався відбір проб у процесі обробки; виконувалось декілька експериментів із різним інтервалом обробки. Як розчин порівняння використовувалася дистильована вода.

Температурний режим розчину контролювався за допомогою електронного термометра, електричні параметри фіксувалися візуально за допомогою амперметра, вольтметра та лічильника електричної енергії.

Результати дослідження спектрів модельних розчинів залежно від часу обробки наведено на графіках УФ-спектроскопії (рис. 43).

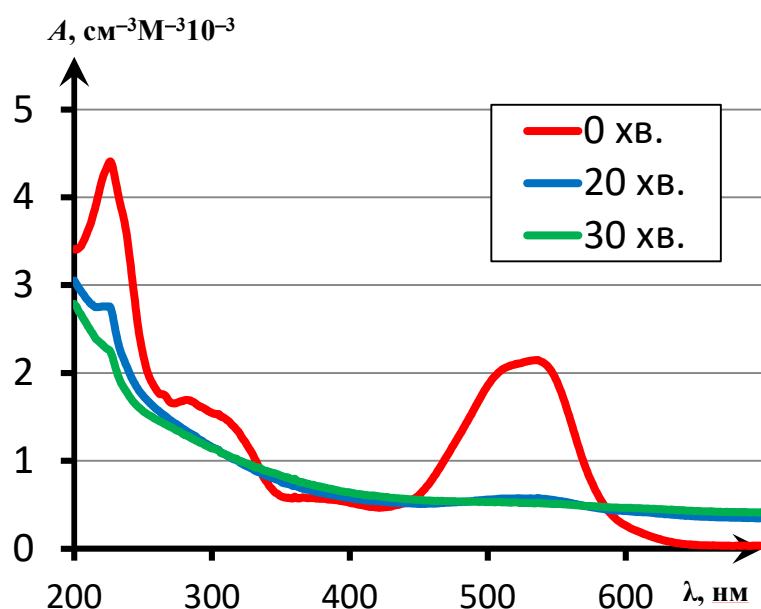


Рисунок 43 – Спектри поглинання в УФ і видимій областях барвника активний червоний 6СХ залежно від часу обробки.

У результаті роботи плазмохімічної установки інтенсивне знебарвлення розчину барвника (візуально) відбувається в перші 5–7 хв. Рис. 43 ілюструє зміну поглинання (абсорбції)  $\lambda$  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.

Цей процес відповідає руйнуванню хромофорної діазогрупи  $N=N$  у молекулі барвника. В УФ-ділянці спектра процесу розпаду діазогрупи відповідає зменшення поглинання в діапазоні 290–310 нм [136]. Молекула барвника розпадається на 2 фрагменти. В основі фрагмента 1 лежить бензольне кільце, а в основі фрагмента 2 – нафталінове і триазинове. Одночасно відбувається гідроліз сульфогруп в ароматичних кільцях (рис. 44).

Подальша деструкція фрагментів 1 і 2, імовірно, призводить до деструкції фрагмента 2 з відщепленням триазинового кільця та формуванням продуктів окиснення бензольного і нафталінового кілець. Процес руйнування ароматичних кілець пов'язаний зі змінами поглинання в діапазоні 270–275 нм [136, 137] 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 1 і 2 (рис. 44), які також поглинають УФ-випромінювання в цьому діапазоні. В подальшому можливе формування хінону, нафтохінону, бензойної, муконової кислот і деяких інших сполук [136, 137].

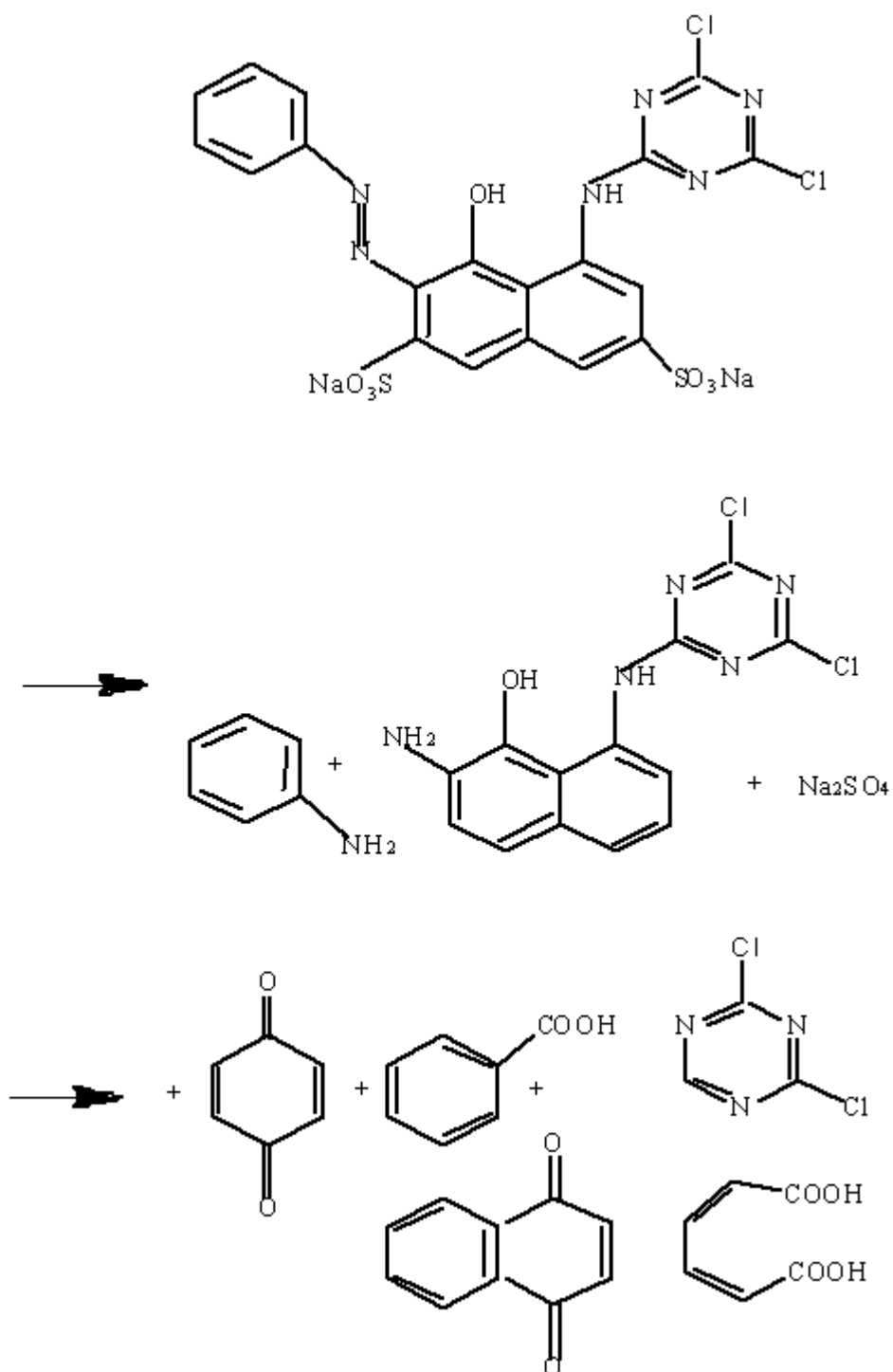


Рисунок 44 – Імовірний механізм деструкції барвника активний червоний 6СХ у плазмовому реакторі.

Для оцінки і порівняння результатів дослідження, оскільки потужність установок і об'єм реакторів різні, необхідно розрахувати питомі витрати для кожного з методів. Для розрахунку питомих витрат використовується формула

$$\Delta P' = \frac{A \cdot \eta_{\text{плазми}}}{m \cdot (100 - \rho)} \quad (66)$$

де  $\Delta P'$  – питомі витрати енергії на деструкцію, Дж/кг × %;

$m$  – маса дослідної речовини, кг;

$A$  – витрати електричної енергії, Дж.

$\eta_{\text{плазми}}$  – коефіцієнт корисної дії плазмової установки (для дослідних установок для корони = 1; для каскада = 0,104).

Результати розрахунків занесені до табл. 11.

Таблиця 12 – Порівняння плазмохімічних методів обробки

Час обробки, хв	Каскад			Корона		
	Концентрація забрудника $\rho$ , %	Витрати електричної енергії, Дж	Питомі витрати енергії $\Delta P'$ , Дж/кг × %	Концентрація забрудника $\rho$ , %	Витрати електричної енергії, Дж	Питомі витрати енергії $\Delta P'$ , Дж/кг × %
0	100	0	0	100	0	0
10	47	720000	1084,75	92	4500	1875
20	31	1116000	1288,31	76	9000	1250
30	10	1584000	1401,77	52	13500	937,5

Як видно з розрахованих даних, питомі витрати електричної енергії для обох методів є зіставними до глибини очистки приблизно 50 % від початкової концентрації. Метод коронного розряду більш економічний на 10–15 %. Однак метод гідророзрядного утворення плазми є більш ефективним за інтенсивністю і глибиною очищення порівняно з коронним.

### Дослідження методики інтенсифікації процесу за рахунок регулювання сили струму в реакторі

*Методика експерименту.* Як дослідний реактор використовується плазмовий реактор каскадного типу з такими характеристиками: напруга

живлення – 24 В; струм плазми – 45 і 80 А; частота струму – 50 Гц; робоча температура розчину – 20–95 °С; матеріал електрода та завантаження гранул – графіт. Як модельний забрудник використовувався активний помаранчевий. Параметри дослідного розчину: об'єм розчину – 1,3 дм<sup>3</sup>; концентрація розчину (для всіх розчинів) – 25 мг/дм<sup>3</sup>.

Дослідження та реєстрацію ступеня очищення модельних розчинів виконували методом УФ-спектрометрії за допомогою спектрометра «Schimadzu UV2450» у діапазоні довжини хвилі  $\lambda = 200\text{--}700$  нм, аналіз проводився в кварцових кюветах. Для дослідження динаміки процесу в інтервалі часу відбиралися дослідні проби об'ємом 5 см<sup>3</sup>, що становить не більше 0,5 % від загального об'єму модельного розчину в інтервалах часу. Як розчин порівняння використовувалася дистильована вода.

Температурний режим розчину контролювався за допомогою термopар, електричні параметри фіксувалися візуально за допомогою амперметра, вольтметра та лічильника електричної енергії.

У результаті роботи плазмохімічної установки візуально встановлено, що інтенсивне знебарвлення барвника відбувається в перші 3–5 хв. Рис. 45, 46 ілюструють зміни поглинання (абсорбції) в діапазоні 200–700 нм залежно від часу обробки. Інтенсивність максимуму поглинання барвника в діапазоні 470–485 нм, що визначає помаранчевий колір барвника, поступово зменшується.

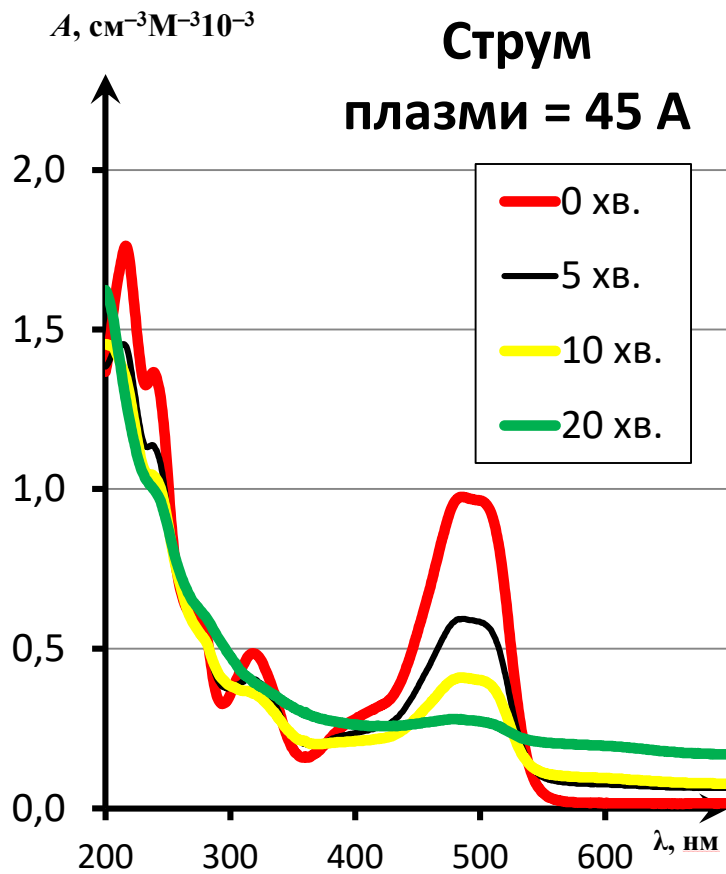


Рисунок 45 – Спектри поглинання в УФ і видимій областях барвника активний помаранчевий ЖТ при  $I = 45 \text{ А}$  залежно від часу обробки.

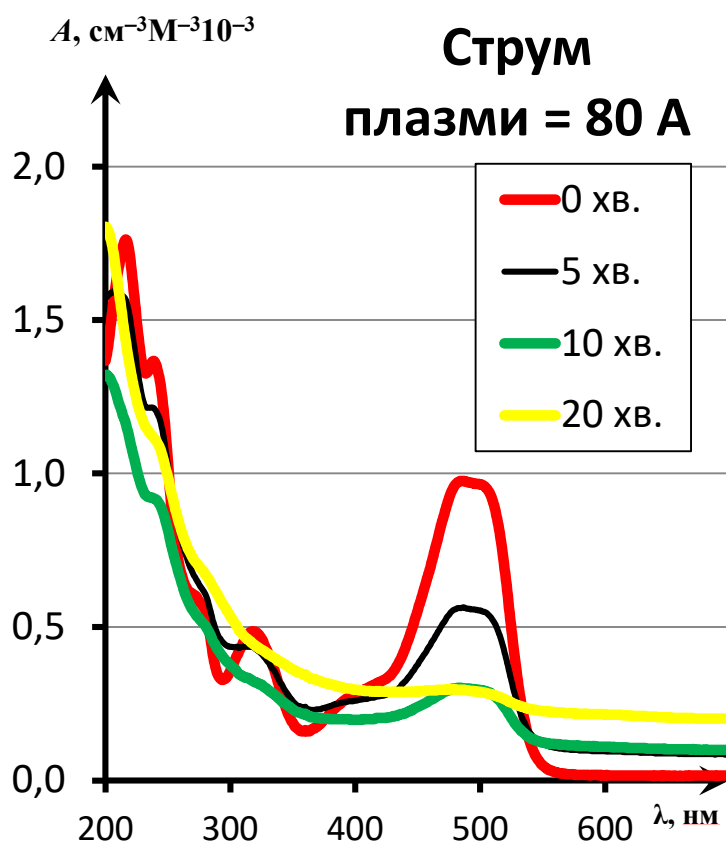


Рисунок 46 – Спектри поглинання в УФ і видимій областях барвника активний помаранчевий ЖТ при  $I = 80 \text{ А}$  залежно від часу обробки.



Цей процес відповідає руйнуванню хромофорної діазогрупи N=N у молекулі барвника. В УФ-ділянці спектра процесу розпаду діазогрупи відповідає зменшення поглинання в діапазоні 310–330 нм [138]. Молекула барвника розпадається на 2 фрагменти. В основі фрагмента 1 лежить бензольне кільце, а в основі фрагмента 2 – нафталінове. Одночасно відбувається гідроліз сульфогруп замісників у ароматичних кільцях (рис. 47).

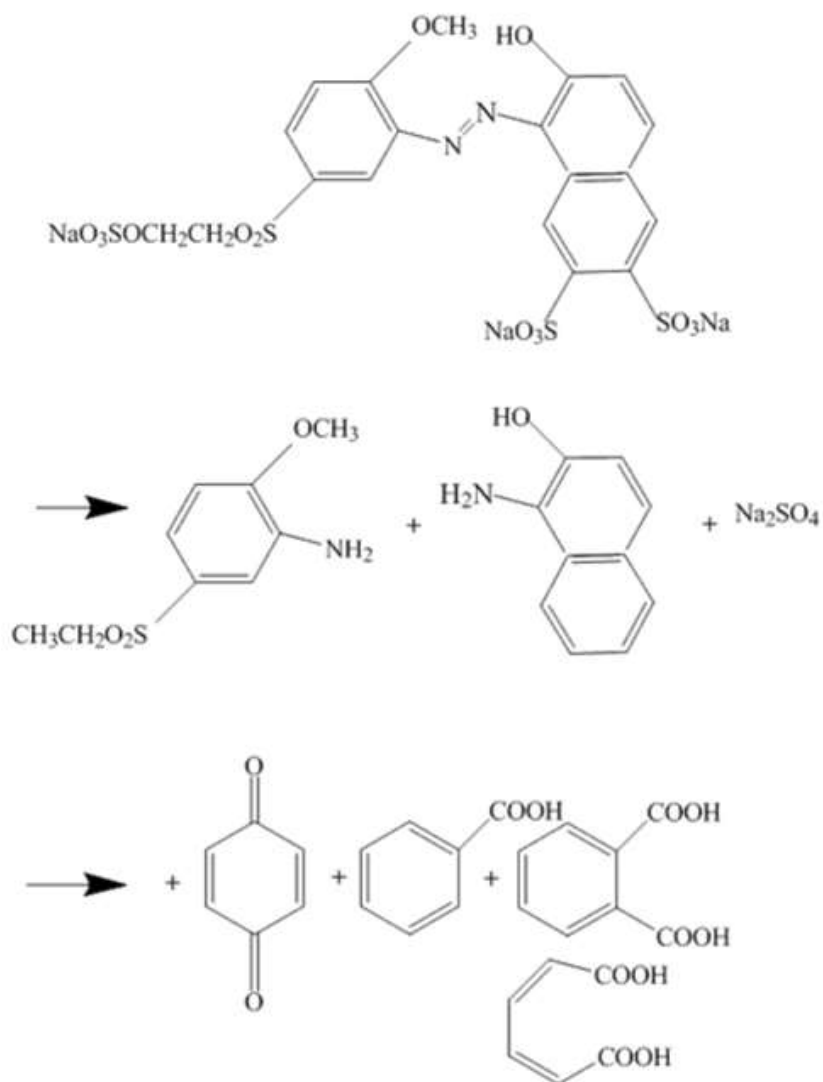


Рисунок 47 – Імовірний механізм деструкції барвника активний помаранчевий ЖТ у плазмовому реакторі.

Подальша деструкція фрагментів 1 і 2, імовірно, призводить до утворення продуктів окиснення бензольного і нафталінового кілець. Процес руйнування ароматичних кілець пов'язаний зі змінами поглинання в діапазоні 270–275 нм [139]. Після 5 хв обробки абсорбція в цій області навіть

дещо зростає, що узгоджується з утворенням ароматичних фрагментів 1 і 2 (рис. 45, 46). Після 10 хв обробки інтенсивність абсорбції в цьому діапазоні починає знижуватися, що свідчить про деградацію ароматичних кілець. При цьому можливе формування *n*-бензохінону, нафтохінону, фталевої, муконової кислот і низки інших сполук [140], а максимуми поглинання зміщуються в діапазони, відповідні сформованим структурам напівпродуктів розкладу.

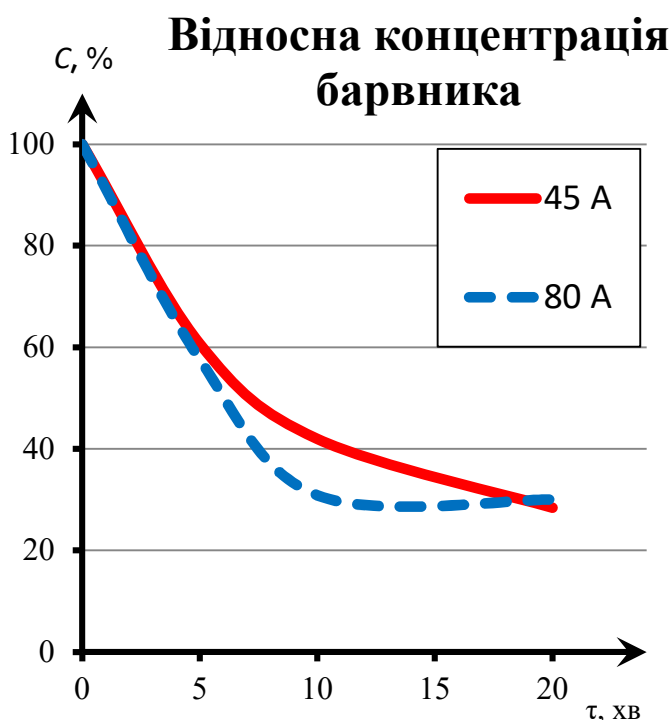


Рисунок 48 – Кінетичні криві деструкції барвника активний помаранчевий ЖТ при  $I = 45$  і  $80$  А, побудовані за зниженням інтенсивності поглинання розчину при  $\lambda_{\text{макс.}} = 478$  нм.

Для дослідження інтенсифікації процесу та порівняння результатів було вибрано довжину хвилі  $\lambda_{\text{макс.}} = 478$  нм. Як видно з рис. 48, кінетичні криві деструкції барвника при  $I = 45$  і  $80$  А відрізняються несуттєво. Деяка відмінність спостерігається після 10 хв обробки. При  $I = 80$  А процес розкладання за 10 хв проходить на 69 %, а при  $I = 45$  А – на 58 %. Після 20 хв деструкція в обох випадках однакова і становить  $\sim 71$  %. Таким чином, плазмохімічна обробка при  $I = 80$  А тривалістю 10 хв практично еквівалентна обробці  $I = 45$  А протягом 20 хв.

За даними [141], сполуки, що утворюються при розщепленні молекули барвника, не відносяться до високотоксичних і мають добру здатність до біодеградації. Гранично допустима концентрація (ГДК) для барвника активний помаранчевий ЖТ не встановлена, проте для близького за хімічною будовою барвника активний яскраво-червоний 5СХ ГДК у воді об'єктів господарського і побутового водокористування становить 0,003 мг/л. Цей показник орієнтовно можна використовувати й для порівняння токсичності активного помаранчевого ЖТ і сполук, що утворилися в результаті його деструкції. Для порівняння, ГДК бензойної кислоти становить 0,6 мг/л, *n*-бензохінону – 0,05 мг/м<sup>3</sup> (у повітрі робочої зони). Оскільки параметр ГДК визначено далеко не для всіх сполук, у перспективі планується більш детальне дослідження токсичності початкового і кінцевих продуктів методами біотестування. З метою знизити енерговитрати також планується комбінування плазмохімічної обробки на 1-й стадії з розкладанням найбільш біотоксичних компонентів і остаточного видалення продуктів плазмохімічної деструкції методом біодеградації.

### **4.3. Дослідження продуктів деструкції забрудників**

#### **4.3.1. Формування нових компонентів у процесі плазмохімічного очищення органовмістних вод**

Для низки органічних компонентів, що містяться у стічних водах (гумінові та фульвокислоти, компоненти палива, розчинники), характерна наявність ароматичних структур із конденсованих бензольних кілець. У процесі плазмової обробки у водному розчині з цих речовин формується нова фаза, яка містить каркас двовимірних шарів із *sp*<sup>2</sup>-гібридизованих атомів вуглецю. Наявність високополярного середовища (вода з розчиненими солями) створює адсорбційно-сольватні шари на поверхні новосформованої вуглецевої фази, стабілізує їх агрегативну і коагуляційну стійкість, а також

не дозволяє утвореним вуглецевим моношарам формувати конгломерати, укрупнюватися і коагулювати.

Гумінові речовини, які належать до забрудників, що їх дуже важко видалити, мають у своїй основі макромолекули, складені з поліконденсованих ароматичних циклів, на кінцях яких розміщені активні групи (карбоксильні, фенольні, карбонільні, аміно, оксиметильні тощо). Їх деструкція у плазмовому факелі може приводити до формування графітоподібних структур, елементарні пакети яких подібні за будовою до графену. Механізм їх утворення можна проілюструвати схемою, зображеною на рис. 49.

Гумінові речовини втрачають поверхневі групи в результаті термообробки у плазмовому факелі та під дією вільних радикалів та іонів (а). Утворений вуглецевмісний каркас (б) має структуру, подібну до графіту. В подальшому можлива ексfolіація до елементарних пакетів зі структурою нанотрубок і графену. Утворені структури збираються на поверхні реактора у вигляді піни. Слід зазначити, що далеко не всі частинки розпадаються на елементарні пакети. Значна частина їх формує багатошарові структури, які осаджуються на дні реактора. Розклад молекул ПАР також призводить до утворення в розчині дрібнодисперсних вуглецевмісних частинок. Механізм їх утворення пов'язаний із неповним відновленням вуглецю молекули ПАР. Формування нової вуглецевмісної фази відбувається у водному розчині, адсорбційні шари води на поверхні вуглецевої фази запобігають агломерації, укрупненню та седиментації частинок.

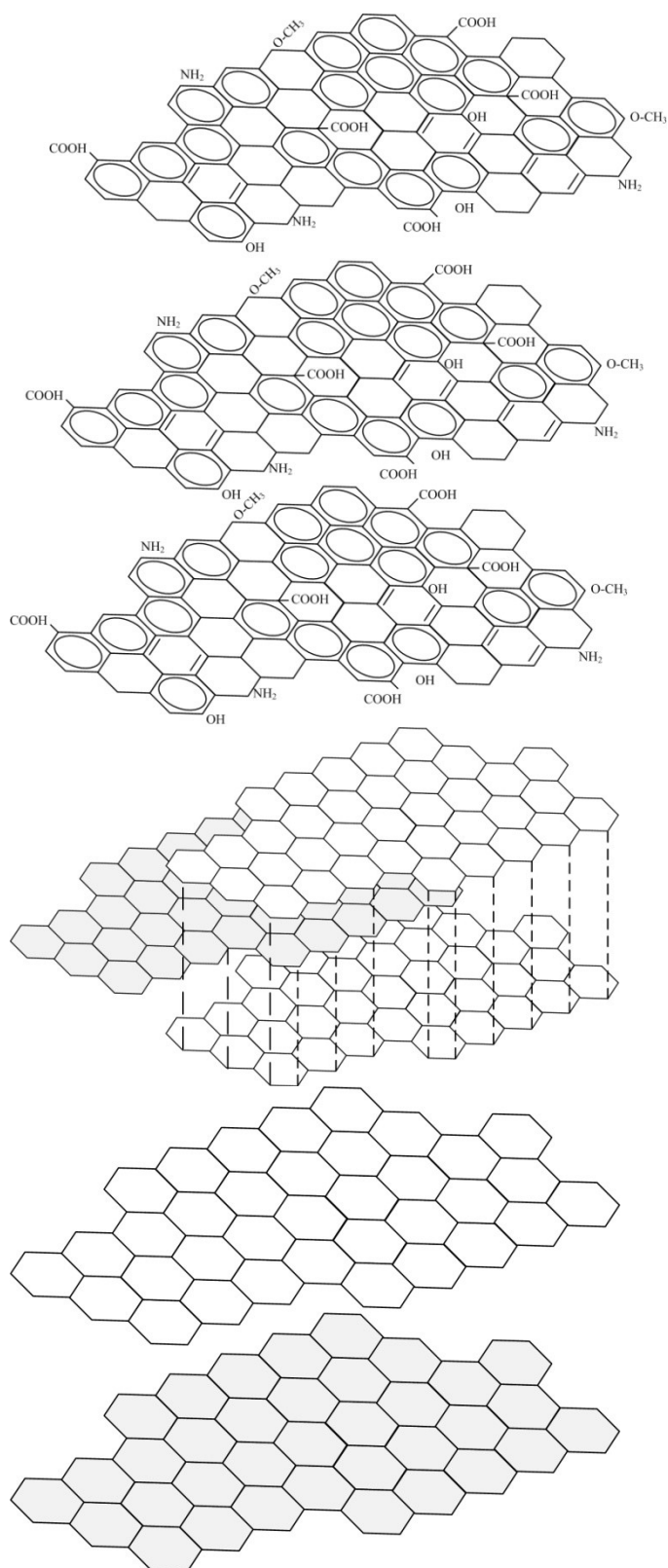


Рисунок 49 – Імовірна схема деструкції гумінових речовин під час плазмохімічної обробки та формування графітоподібних структур і елементарних пакетів графену.

Значна частина утворених у результаті плазмохімічної обробки вуглецевих частинок спливають і концентруються на поверхні води та не седиментують протягом тривалого часу (до 30 діб). Така їх поведінка свідчить про їх нанорозмірність. На рис. 50, А, Б наведено фотографії зразків

отриманих вуглецевих частинок, зроблені за допомогою оптичного та електронного мікроскопів. Видно, що зразки мають добре розвинену поверхню і у їх структурі наявні елементарні графеноподібні пакети.

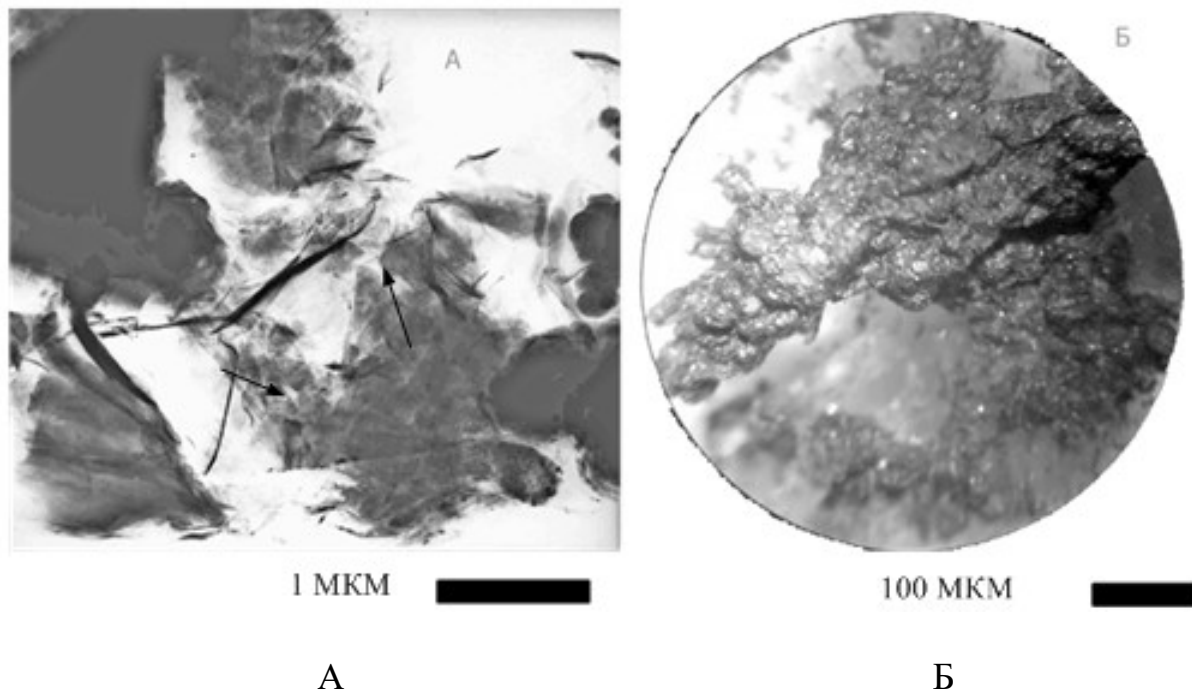


Рисунок 50 – Фотографії зразків отриманих вуглецевих частинок, зроблені за допомогою електронного (А – збільшення  $14 \cdot 10^4$ ) та оптичного (Б – збільшення 340) мікроскопів.

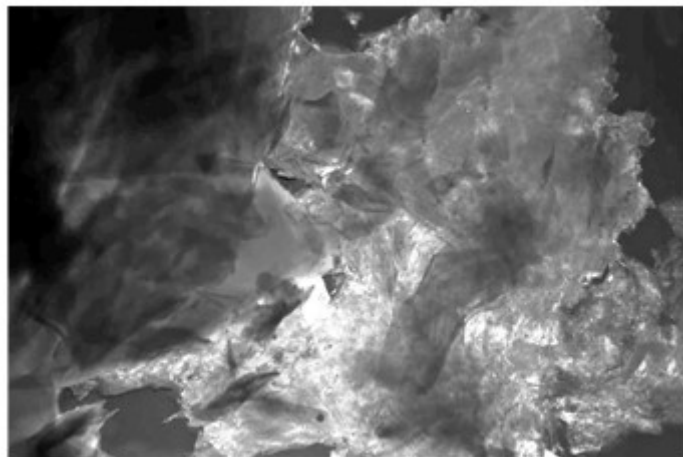
#### 4.3.2. Дослідження осаду після плазмохімічної обробки води

##### Дослідження отриманих зразків під електронним мікроскопом

У процесі обробки дослідних розчинів, як продемонстровано вище, утворюються декілька розмірних фракцій, які відрізняються седиментаційними властивостями. Для встановлення розмірності новоутворених фракцій та їх характеру за допомогою електронного мікроскопа (РЭМ-106) виконано дослідження зразків, утворених на поверхні реактора, і седиментаційно стійких зразків, що знаходились у розчині.

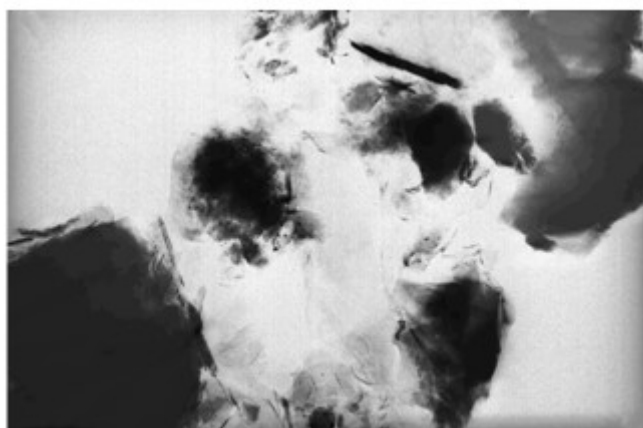
Як видно з наведених знімків (рис. 51), неупорядковані лінії шириною 30 нм пересікають зразки. На знімках видно, що зразки складаються із зерна в півках графеноподібних структур. Крім того, розриви в шарах структур

А



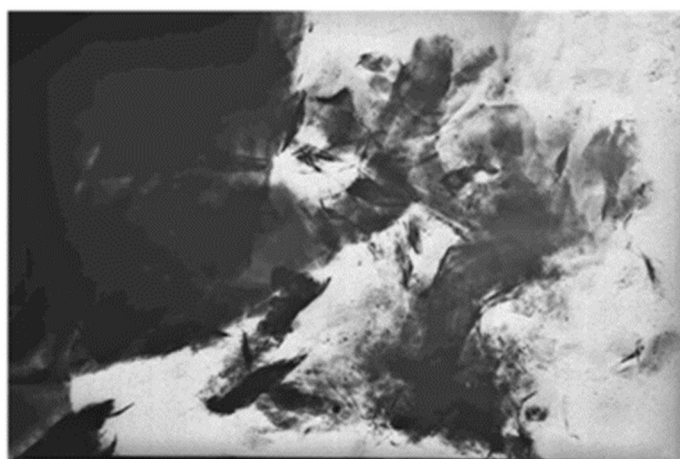
1 МКМ

Б



1 МКМ

В



1 МКМ

Рисунок 51 – Фотографії зразків отриманих вуглецевих частинок, зроблені за допомогою електронного мікроскопа (А – збільшення  $10 \cdot 10^4$ ; Б – збільшення  $10 \cdot 10^4$ ; В – збільшення  $10 \cdot 10^4$ ).

знаходяться під кутами  $60^\circ$  і  $120^\circ$ , що вказує на ріст та руйнування всередині шарів графіту. Менш явною ознакою наявності текстури графеноподібних структур є наявність брижі у напрямку перпендикулярних шарів структур, що відповідає літературним даним [142].

### **Аналіз ІЧ-спектрометрії**

Робота плазмохімічної установки призводить до термо-, фото-, та плазмоконтверсії забруднювачів. При цьому генерується значна за об'ємом кількість високодисперсних вуглецевмісних матеріалів. Частина їх утворює об'ємний осад унизу плазмохімічної комірки. Інша частина вуглецевмісного матеріалів не тоне і концентрується в приповерхневому шарі.

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. 52 поверхня карбонвмісного матеріалу осаду містить багато різноманітних оксигенових груп. До таких належать O–H ( $3240\text{см}^{-1}$ ), C=O ( $1718\text{см}^{-1}$ ), C=C ( $1620\text{-}1680\text{ см}^{-1}$ ), C–OH( $1223\text{см}^{-1}$ ), та C–O ( $1047\text{см}^{-1}$ ). 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  $2400\text{см}^{-1}$  через велику кількість поверхневих оксигенвмісних структур змінного складу. Суттєвий вклад у ІЧ-спектр оксиду графену вносить і значна кількість поверхнево адсорбованої води.



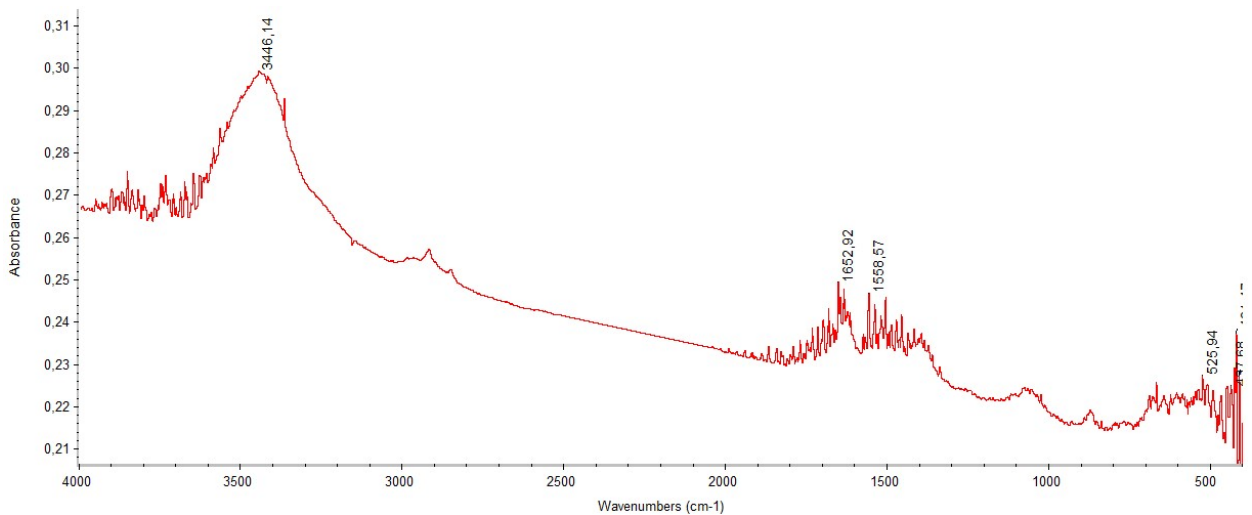


Рисунок 52 – ІЧ-спектри вуглецевмісних матеріалів (осад).

Велика кількість поверхневих оксигенвмісних груп, концентрується по краях та на поверхні шарів оксиду графіту і робить його поверхню гідрофільною. Гідрофільні поверхневі групи взаємодіють силами Ван дер Вальса з водним середовищем, адсорбують гідрофільні субстанції про що свідчить велика кількість адсорбованої води, зареєстрована на ІЧ- спектрах.

Природа та хімічний склад карбонвмісного матеріалу, який концентрується у приповерхневому шарі, значно 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. 53) спостерігається значно менше поглинання, пов'язане з невеликою кількістю поверхневих груп. Поверхня цих частинок складена з досить однорідних графітових шарів. Зазнала незначного окиснення. Це можливо пов'язане з тим, що у поверхневий шар попадає відновлений карбонвмісний матеріал, а у осаді концентрується окиснені гідрофільні вуглецеві конгломерати.

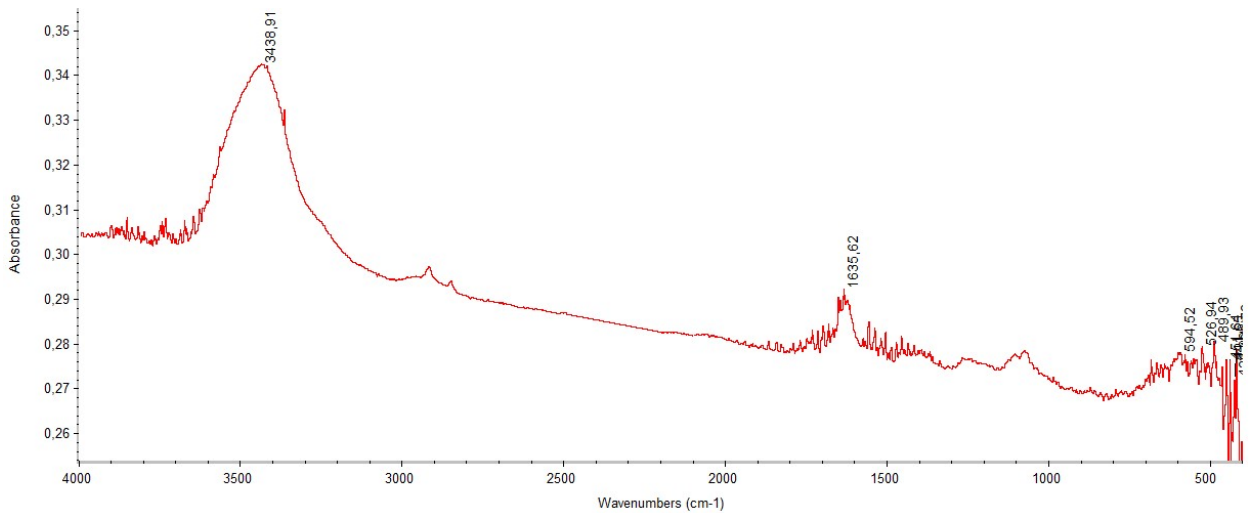


Рисунок 53 – ІЧ-спектри осаду вуглецевмісних матеріалів (приповерхневий шар).

Таким чином, аналіз ІЧ-спектрів демонструє наявність двох типів карбонвмісних матеріалів у системі після плазмохімічної обробки. Завдяки двом конкуруючим процесам окиснення та відновлення у плазмохімічній комірці генеруються два типи карбонвмісного матеріалу: окисненого гідрофільного осаду, який складається з оксиду графіту (графену) з поверхневими оксигенвмісними групами, та гідрофобного матеріалу, який за хімічною будовою подібний до графіту та графену.

### Рентгенофазовий аналіз

Фазово-компонентний склад зразків вуглецевмісних наноматеріалів вивчено за допомогою рентгendifрактометра ДРОН–2,0 з фільтрованим кобальтовим випромінюванням. Рентгенофазовий аналіз (рис. 54) вуглецевмісних наноматеріалів демонструє схожість отриманих зразків як з графітом, так і схожість графіту з піролізним вугіллям та природним вугіллям високого ступеня метаморфізму (антрацитом). Відстань між ароматичними шарами в гексагональній кристалічній решітці графіту за нормальних умов становить  $d = 0,335$  нм, діаметр гексагонального шару – 20 нм, його висота – 58 нм. Енергія зв'язку ( $E$ ) між гексагональними шарами

графіту становить 4,2–18,2 кДж моль, а між атомами вуглецю в гексагональних шарах – 710 кДж/моль.

Структура отриманих вуглецевмісних наноматеріалів, на відміну від графіту, є не кристалічною, а мезоморфною. Вона складається з гексагональної решітки, не плоскої, характерної для графіту, а з деякими просторовими зміщеннями, пов'язаними з відмінностями в електронній структурі графіту і графеноподібних шарів. Аналіз структурних характеристик показує ці відмінності. Якщо в графіту основний базальний відгук спостерігається при  $2\theta$  з міжшаровою відстанню  $d = 0,335$  нм, то в

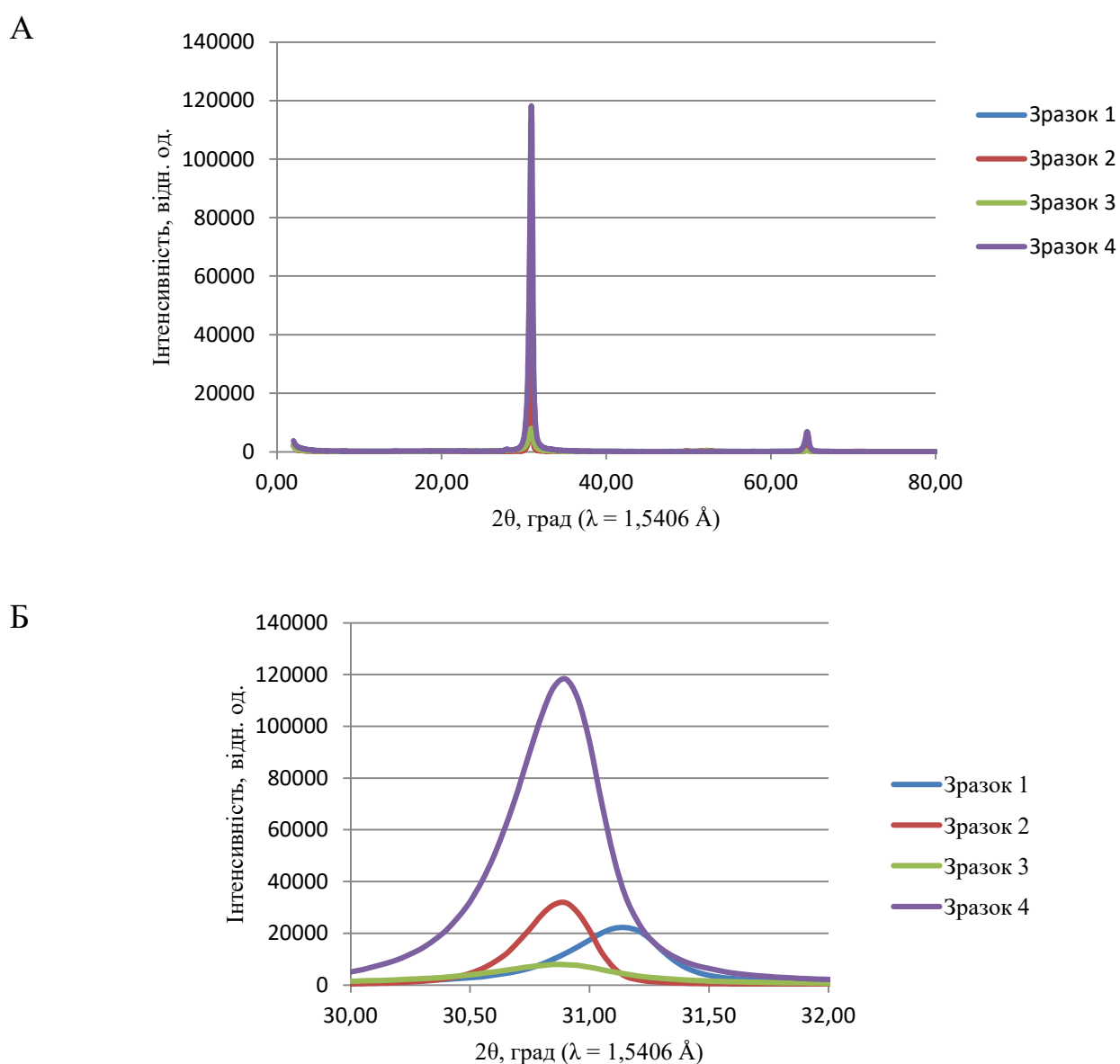


Рисунок 54 – Рентгенофазовий аналіз (А – повний; Б – детальний).

нановуглецю цей пік дещо розширений за рахунок зміщення міжшарових відстаней через наявність у матеріалі графеноподібних структур. Інших помітних піків на дифрактограмі не спостерігається, що свідчить про високу чистоту отриманого вуглецю та відсутність помітного числа органовмістних функціональних груп, які могли б сформуватися під час синтезу нановуглецю.

#### **4.3.3. Застосування продуктів розкладу органовмістних стічних вод методом плазмохімічної очистки для стабілізації композиційного водовугільного палива**

Перспективним є використання органовмістних стічних вод у рецептурах композиційного водовугільного палива (КВП). При цьому органічні речовини стічних вод під час спалювання КВП виділяють додаткове тепло, що дає можливість поліпшити енергетичні характеристики одержуваного палива.

Отримання КВП становить складну колоїдно-хімічну проблему, оскільки суспензії повинні мати не тільки максимальну концентрацію дисперсної фази, але й певні реологічні властивості (в'язкість  $\eta$  у межах 1-2 Па·с за швидкості зсуву  $D_r = 9 \text{ c}^{-1}$ ), а також вони мають бути седиментаційно й агрегативно стійкими [143].

Стабільність КВП на основі високозольного вугілля марок Б, Г, Д, ДГ значно вища, ніж низькозольного. При цьому зростає й максимальна концентрація твердої фази водовугільної суспензії [144]. Однак зольність цих сортів вугілля досягає 20–30 % і є енергетичним баластом, оскільки знижує калорійність. Більш цікавими для застосування у складі КВП є висококалорійні та низькозольні марки вугілля: антрацит А і Т. Однак ці види вугілля мають більш однорідну поверхню з невеликою кількістю

функціональних груп і значно гірше стабілізуються в дисперсних середовищах.

Для підвищення агрегативної та седиментаційної стійкості таких КВП у дисперсійне середовище слід вводити добавки стабілізаторів. Добре відомими стабілізаторами КВП є лігносульфонати натрію, кальцію і магнію, сульфовані похідні нафталіну і меламіну С-3, НФ, Дофен, MELMENT [144, 145]. Однак ці стабілізатори чутливі до змін рН, іонного складу розчину і типу вугілля. До того ж при використанні у складі КВП рідких відходів, що містять органічні речовини, змінюється характер просторових колоїдних структур, які формуються при додаванні пластифікаторів, стабілізаторів і диспергаторів. Деякі компоненти стічних вод (ПАР, поліелектроліти) деактивують дію стабілізаторів. Органічні молекули, адсорбуючись поверхнею вугільних частинок, модифікують їх властивості, змінюють електрокінетичний потенціал, а це веде до зміни реологічної поведінки композиційних дисперсій.

Альтернативним шляхом вирішення проблеми є введення до складу КВП деякої кількості високореакційних вуглецевих добавок для інтенсифікації формування стабільних просторових структур, які забезпечують бажані властивості КВП. Це також сприяє можливості отримання КВП із максимальним вмістом твердої фази, що неможливо без застосування бімодального помелу вугілля, де поряд із грубодисперсними частинками з розміром  $>100$  мкм наявні також дрібнодисперсні частинки  $<50$  мкм [146]. Перспективним шляхом вирішення цієї проблеми є застосування як дисперсійного середовища органовмістних стічних вод, попередньо оброблених плазмохімічно. Вуглецевмісні частинки, які формуються з органічних забруднень за рахунок конверсії у плазмовому факелі, можуть забезпечити стабілізацію та бімодальний розподіл у КВП.

Було проведено дослідження КВП на основі антрациту (табл. 14) із вмістом твердої фази 65 % мас. із застосуванням як дисперсійного

середовища органовмістних стічних вод (табл. 13): ЗРАЗОК-1 – стічними водами після очищення сивушного масла; ЗРАЗОК-2 – стічні води після промивки деталей технічного призначення. КВП оброблювалися в плазмовому реакторі з вертикально орієнтованою плазмою з такими характеристиками: напруга живлення – 24 В; струм плазми – 45 А; частота струму – 50 Гц; робоча температура розчину – 20–95 °С; матеріал електрода – графіт.

Поверхня вугілля має мозаїчну структуру і складається з областей з різною полярністю (гідрофільністю та гідрофобністю). Тому взаємодія між дисперсною фазою й дисперсійним середовищем у водних розчинах реалізується переважно за рахунок неоднорідної структури поверхні вугілля, де є високополярні мінеральні включення. Їх кількість збільшується з підвищенням зольності вугілля, тому стабільність КВП на основі високозольного вугілля значно вища, ніж низькозольного. При цьому зростає й максимальна концентрація твердої фази водовугільної суспензії. Однак підвищена зольність вугілля знижує калорійність КВП. З цієї причини найбільш бажаними для виготовлення КВП є висококалорійні та низькозольні марки вугілля антрацит.

Таблиця 13 – Склад органовмістних стічних вод, використаних для приготування КВП

Концентрація компонента, мг\дм <sup>3</sup>	№ зразка	
	1 (рН 5,4)	2 (рН 9,3)
1	2	3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	260	25
Cl <sup>-</sup>	1275	87
CO <sup>2-</sup>	–	280
Оцтова кислота	21,5	
Дизельне пальне		12,6

Продовження таблиці 13

1	2	3
Толуол		1,1
Бутанол-2	5,3	
Пропанол-2	1,8	
Пентанол-2	7,6	
Також зразки містять <5 мг/дм <sup>3</sup> ПАР (ROKAnol NL6). ROKAnol NL6 є неіоногенною ПАР із групи етоксильованих жирних спиртів.		

Антрацит характеризується високим ступенем метаморфізму та відносно однорідною поверхнею, яка складається переважно з поліконденсованих ароматичних структур із невеликим, порівняно з менш метаморфізованим вугіллям, числом функціональних груп [144]. У сильноокислій області заряд досліджених марок вугілля позитивний через адсорбцію Н<sup>+</sup>-іонів із дисперсійного середовища. При підвищенні рН зростає дисоціація поверхневих функціональних груп-донорів Н<sup>+</sup>-іонів, вище рН 3,5–4,5 заряд поверхні стає негативним. Але абсолютні значення  $\xi$ -потенціалу для антрациту у воді та органічній середовищі 1 і 2 (табл.13) у діапазоні рН 4–8,7 не перевищують 30 мВ (рис. 55).

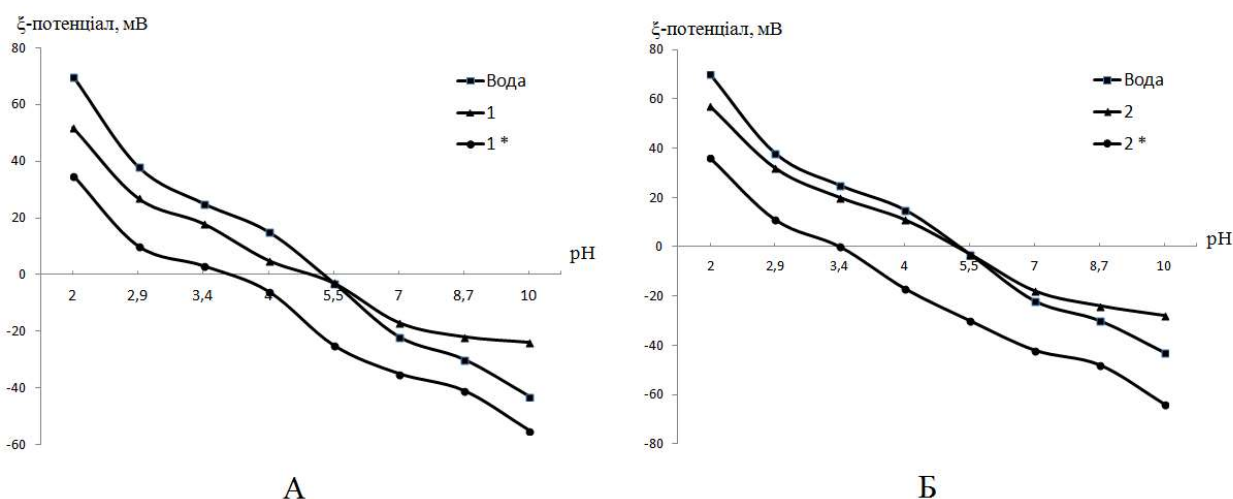


Рисунок 55 –  $\xi$ -потенціал частинок антрациту у воді та в органічній середовищах 1 (А) і 2 (Б) до (1, 2) та після (1\*, 2\*) плазмохімічної обробки як функція рН дисперсійного середовища.

У зразках КВП, приготованих на стічних водах, абсолютні величини  $\xi$ -потенціалу дещо зменшуються як в сильнокислому, так і в лужному середовищах (рис. 55, А, Б, криві 1, 2). Характер кривих принципово не змінюється, проте наявність органічних компонентів у дисперсійному середовищі знижує його діелектричну проникність і веде до ослаблення дисоціації поверхневих активних груп і адсорбції іонів із розчинів, що призводить до зменшення поверхневого заряду. До того ж великі органічні молекули екранують активні центри поверхні вугілля.

КВП, виготовлені з антрациту грубодисперного помелу без додавання модифікаторів і високодисперсного вуглецю, мають задовільні значення ефективної в'язкості (0,78–0,96 Па·с, рис. 56), але седиментаційно нестійкі. Їх стабільність становить 0,2–0,25 доби, чого зовсім недостатньо для технологічних процесів.

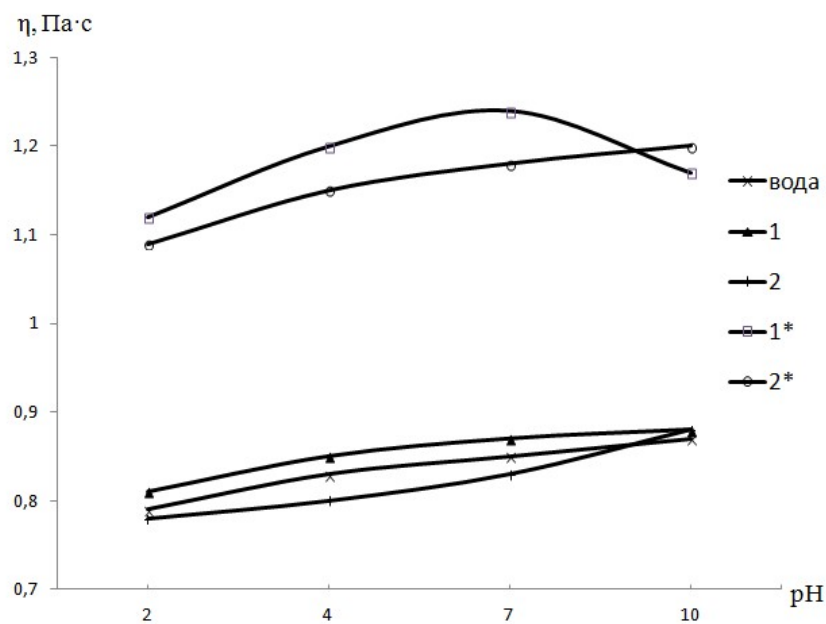


Рисунок 56 – Ефективна в'язкість КВП, виготовлених на воді та на організовмісних середовищах 1 і 2 до (1, 2) та після (1\*, 2\*) плазмохімічної обробки за різних рН дисперсійного середовища.



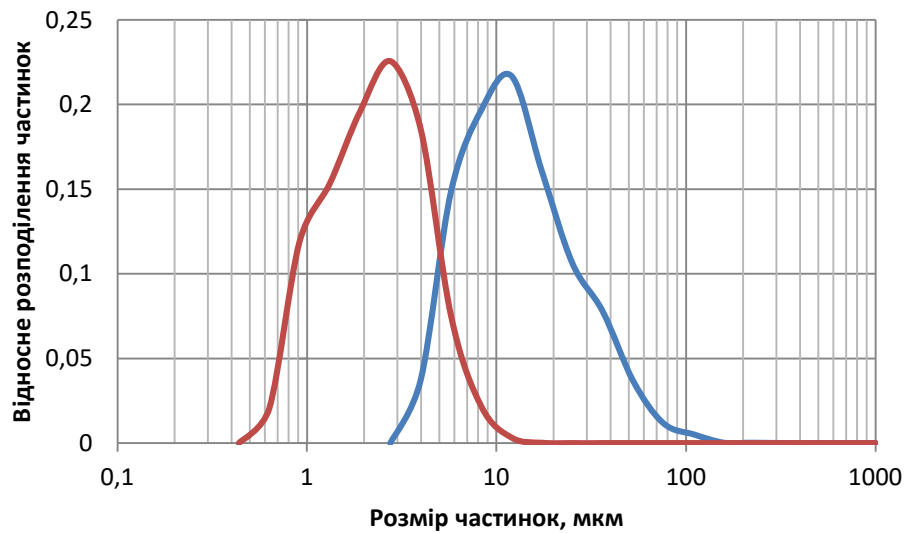


Рисунок 57 – Гранулометричний склад вуглецевого матеріалу, отриманого плазмохімічною конверсією (синій – у розчині, червоний – після відстоювання та висушування).

Для підвищення стабільності КВП органовмістні стічні води попередньо обробляли у плазмохімічному реакторі. Дія плазмового факела протягом 15 хв приводить до конверсії значної частини органічної складової у високодисперсний вуглецевий матеріал. Гранулометричний склад вуглецевого матеріалу в розчині та висушеного після відстоювання осаду наведено на рис. 57. Основна частина вуглецевого матеріалу в розчині має розміри 10–80 мкм. Після висушування розміри частинок зменшуються до 1–10 мкм за рахунок розшаровування унаслідок виділення з поверхні адсорбованих газів та води. Отримані дисперсні системи дають змогу досягти бімодального розподілу частинок дисперсної фази, найбільш бажаного для КВП, не застосовуючи додаткового помелу.

Крім того, частинки пройшли плазмохімічну активацію, їх питома поверхня збільшується пропорційно зменшенню розміру. Також на активованій поверхні формуються різноманітні функціональні групи (фенольні, карбоксильні, гідроксильні, лактонні тощо).

Розгалужена поверхня частинок вугілля з великою кількістю поверхневих груп сприяє утворенню стійких міжчастинкових контактів і

підвищує стабільність КВП, а також збільшує його реакційну здатність під час горіння КВП, що позитивно впливає на калорійність і повноту спалювання суспензійного палива.

Таблиця 14 –  $\xi$ -потенціал частинок дисперсної фази у різних дисперсійних середовищах, мВ

рН КВП	Антрацит				
	Дисперсійне середовище				
	Вода	№ 1	№ 2	№ 1 Пл*	№ 2 Пл*
2	70	52	57	35	36
2,9	38	27	32	10	11
3,4	25	18	20	3	0
4	15	5	11	-6	-17
5,5	-3	-3	-3	-25	-30
7	-22	-17	-18	-35	-42
8,7	-30	-22	-24	-41	-48
10	-43	-24	-28	-55	-64

\* – зразки після плазмохімічної конверсії.

Зміни  $\xi$ -потенціалу для зразків КВП, виготовлених на плазмохімічно модифікованих дисперсійних середовищах, значно відрізняються від кривих на рис. 55, перш за все деяким зсувом  $\xi$ -потенціалу в негативну область. Це пояснюється впливом додаткових активних центрів у вигляді полярних функціональних груп, сформованих на високодисперсних частинках плазмохімічно згенерованого вуглецевмісного матеріалу.

Спостерігається також і суттєве зростання абсолютних значень  $\xi$ -потенціалу, який досягає у лужному середовищі (рН 10) 55–64 мВ для антрациту. Відповідно, збільшується електростатичне відштовхування частинок вугілля і покращуються ефективна в'язкість, яка у модифікованих зразків становить 1,1–1,5 Па·с, та седиментаційна стійкість (1-2 доби).

## Висновки до розділу 4

Встановлено, що під час плазмохімічної обробки всі досліджувані органічні компоненти вод досить ефективно знешкоджуються. Вивчення дослідних зразків показує, що основна деструкція припадає на інтервал від 5 до 10 хв обробки розчину, в подальшому інтенсивність спадає за рахунок зменшення селективності методу та розпаду проміжних сполук. Глибина очистки при інтервалі часу до 20 – 30 хв обробки розчину досягає 85 – 90 % від початкової концентрації. Подальша деструкція перебігає значно повільніше і не є доцільною через підвищені витрати електроенергії. Плазмохімічну обробку доцільно комбінувати з біодеградацією. Сполуки, які утворюються при розщепленні молекули забрудників, не є високотоксичними і можуть бути успішно знешкоджені методами біологічного очищення.

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 поверхневому прошарку на поверхні реактора та у вигляді піни; малої дисперсної фази, седиментаційно стійкої від 30 до 90 діб; крупної дисперсної фази, седиментаційно нестійкої (1-2 доби). 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.

Перспективним є використання органомісних вод і вуглецевмісних мікро- та наночастинок в рецептурах композиційного водовугільного палива (КВП).

## 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2009 році*, Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, Київ, 2010, 710 с.
2. *Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2010 році*, Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, Київ, 2011, 564 с.
3. *Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2011 році*, Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, Київ, 2012, 642 с.
4. *Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2012 році*, Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, Київ, 2013, 450 с.
5. *Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2013 році*, Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, Київ, 2014, 454 с.
6. *Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2014 році*, Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, Київ, 2015, 423 с.
7. *Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2015 році*, Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, Київ, 2016, 421 с.

8. *Wastewater: The Untapped Resource*, in *WWAP (United Nations World Water Assessment Programme)*, Report 2017, The United Nations World Water Development. Paris, UNESCO, 2017, 180 p.
9. *Правила приймання стічних вод до систем водовідведення та Порядок визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення*, в *Офіційний вісник України*, Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, № 316 від 01.12.2017; № 10 від 02.02.2018 р., стор. 132, стаття 383, код акта 88931/2018.
10. Л.И. Матус и Е.Э. Нефедьева, *Конспект лекций по дисциплине “Методы очистки сточных вод,”* ч. 1. Волгоград, РФ: ВолГГТУ, 2017, 88 с.
11. T. Stephenson and R. Stuetz, *Principles of Water and Wastewater Treatment Process*. London, UK: International Water Association, 2009.
12. J. Grady *et al.*, *Biological Wastewater Treatment*, 3rd ed. Hoboken: CRC Press, 2011.
13. *Фізико-хімічні способи очистки стічних вод, коагуляція та флокуляція забруднень стічних вод – Теоретичні основи захисту навколишнього середовища – Навчальні матеріали для студентів.* (2018). [Online]. Available: [https://studme.com.ua/18741114/ekologiya/fiziko-himicheskie\\_sposoby\\_ochistki\\_stochnyh\\_vod.htm](https://studme.com.ua/18741114/ekologiya/fiziko-himicheskie_sposoby_ochistki_stochnyh_vod.htm)
14. V. Goncharuk *et al.*, “The diaphragm discharge and its use for water treatment,” *Journal of Water Chemistry and Technology*, vol. 30, no. 5, pp. 261–268, 2008.
15. *Плазма.* (2019). [Online]. Available: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D0%BC%D0%B0> [Accessed 26 May 2019].
16. Z. Jufang *et al.*, “Remove of phenolic compounds in water by low-temperature plasma: A review of current research,” *J. Water Resour. Prot.*, vol. 1, pp. 99–109, 2009. doi: 10.4236/jwarp.2009.12014

17. B. Jiang et al., “Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 236, pp. 348–368, 2014. doi: 10.1016/j.cej.2013.09.090
18. J.L. Brisset and J. Pawlat, “Chemical effects of air plasma species on aqueous solutes in direct and delayed exposure modes: Discharge, post-discharge and plasma activated water,” *Plasma Chem. Plasma Process*, vol. 36, pp. 355–381, 2016. doi: 10.1007/s11090-015-9653-6
19. Y. Yang et al., *Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2012.
20. S. Imai et al., “In-water plasma generation on a liquid wall using a compact device and dedicated power supply,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 43, pp. 2166–2173, 2015. doi: 10.1109/tps.2015.2429571
21. V.I. Parvulescu et al., *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.
22. M. Laroussi et al., “Decontamination of water by excimer UV radiation,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 30, pp. 1501–1503, 2002. doi: 10.1109/tps.2002.804208
23. I. Hwang et al., “Water electrode plasma discharge to enhance the bacterial inactivation in water”, *Biotechnol. Biotechnol. Equip.*, vol. 32, pp. 530–534, 2018. doi: 10.1080/13102818.2017.1321969
24. J.H. Park et al., “A comparative study for the inactivation of multidrug resistance bacteria using dielectric barrier discharge and nano-second pulsed plasma,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 13849, 2015. doi: 10.1038/srep13849
25. H. Ghodbane et al., “Non-thermal plasma degradation of anthraquinonic dye in water: Oxidation pathways and effect of natural matrices,” *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 17, pp. 372–384, 2014. doi: 10.1515/jaots-2014-0223



26. J.E. Foster et al., "Towards high throughput plasma based water purifiers: Design considerations and the pathway towards practical application," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 51, p. 293001, 2018. doi: 10.1088/1361-6463/aac816
27. L. Feng, *Advanced Oxidation Processes for the Removal of Residual non-Steroid Anti-Inflammatory Pharmaceuticals From aqueous Systems*. Champs-sur-Marne, France: University of Paris-Est, 2014.
28. M. Magureanu et al., "Plasma processes for the treatment of water contaminated with harmful organic compounds," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 51, p. 313002, 2018. doi: 10.1088/1361-6463/aacd9c
29. M. Hijosa-Valsero et al., "Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma," *J. Hazard. Mater.*, vol. 262, pp. 664–673, 2013. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.09.022
30. X. Zhao et al., "Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism," *Electrochim. Acta*, vol. 54, pp. 4172–4179, 2009. doi: 10.1016/j.electacta.2009.02.059
31. S. Ikawa et al., "Effects of pH on bacterial inactivation in aqueous solutions due to low-temperature atmospheric pressure plasma application," *Plasma Process. Polym.*, vol. 7, pp. 33–42, 2010. doi: 10.1002/ppap.200900090
32. K. Oehmigen et al., "The role of acidification for antimicrobial activity of atmospheric pressure plasma in liquids," *Plasma Process. Polym.*, vol. 7, pp. 250–257, 2010. doi: 10.1002/ppap.200900077
33. T. von Woedtke et al., "Plasma-liquid-interactions: Chemistry and antimicrobial effects," in *Plasma Bio-Decontamination, Medicine and Food Security*. Berlin, Heidelberg, Germany: Springer, 2012, pp. 67–78. doi: 10.1007/978-94-007-2852-3\_6
34. K. Satoh et al., "Pulsed-plasma disinfection of water containing *Escherichia coli*," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, pp. 1137–1141, 2007. doi: 10.1143/JJAP.46.1137

35. Z. Machala et al., “Formation of ROS and RNS in water electro-sprayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 10, pp. 649–659, 2013. doi: 10.1002/ppap.201200113
36. N. Shainsky et al., “Non-equilibrium plasma treatment of liquids, formation of plasma acid,” In *Proc. ISPC-20 20th International Symposium on Plasma Chemistry*, Philadelphia, PA, USA, 24–29 July 2011, pp. 5–8.
37. A. Helmke et al., “The acidification of lipid film surfaces by non-thermal DBD at atmospheric pressure in air,” *New J. Phys.*, vol. 11, p. 115025, 2009. doi: 10.1088/1367-2630/11/11/115025
38. P. Bruggeman and C. Leys, “Non-thermal plasmas in and in contact with liquids,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 053001, 2009. doi: 10.1088/0022-3727/42/5/053001
39. B. Locke *et al.*, “Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 882–905, 2006. doi: 10.1021/ie050981u
40. M.A. Malik, “Water purification by plasmas: which reactors are most energy efficient?” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 30, pp. 21–31, 2010. doi: 10.1007/s11090-009-9202-2
41. P.J. Bruggeman and B.R. Locke, “Assessment of potential applications of plasma with liquid water,” in *Low Temperature Plasma Technology—Methods and Applications*, P. K. Chu and L. XinPei, Eds. Boca Raton, FL: CRC Press, 2014, pp. 367–399. doi: 10.1201/b15153-16
42. B. Jiang *et al.*, “Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 236, pp. 348–368, 2014.
43. E.-J. Lee *et al.*, “Application of underwater dielectric barrier discharge as a washing system to inactivate *Salmonella typhimurium* on perillar leaves,” in *Proc.*

2015 *IEEE Int. Conf. Plasma Sciences (ICOPS)*, 2015, pp. 1–1. doi: 10.1109/plasma.2015.7179709

44. N. Parkansky *et al.*, “Submerged arc breakdown of sulfadimethoxine (SDM) in aqueous solutions,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 28, pp. 583–592, 2008. doi: 10.1007/s11090-008-9145-z

45. N. Parkansky *et al.*, “Submerged arc breakdown of methylene blue in aqueous solutions,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 32, pp. 933–947, 2012. doi: 10.1007/s11090-012-9385-9

46. Q.-X. Lin *et al.*, “The research on pulsed arc electrohydraulic discharge with discharge electrode and its application to removal of bacteria,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 43, pp. 1029–1039, 2015. doi: 10.1109/tps.2015.2402164

47. L. Zhu *et al.*, “The research on the pulsed arc electrohydraulic discharge and its application in treatment of the ballast water,” *Journal of Electrostatics*, vol. 71, pp. 728–733, 2013. doi: 10.1016/j.elstat.2013.04.003

48. N. Parkansky *et al.*, “Decomposition of dissolved methylene blue in water using a submerged arc between titanium electrodes,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 33, pp. 907–919, 2013. doi: 10.1007/s11090-013-9465-5

49. P. Lang *et al.*, “Oxidative degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by ozone in an electro-hydraulic discharge reactor,” *Environmental Science & Technology*, vol. 32, pp. 3142–3148, 1998. doi: 10.1021/es980052c

50. D. M. Angeloni *et al.*, “Removal of methyl tertbutyl ether from water by a pulsed arc electrohydraulic discharge system,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, pp. 8290–8293, 2006. doi: 10.1143/jjap.45.8290

51. N. Karpel Vel Leitner *et al.*, “Generation of active entities by the pulsed arc electro-hydraulic discharge system and application to removal of atrazine,” *Water Research*, vol. 39, pp. 4705–4714, 2005. doi: 10.1016/j.watres.2005.09.010

52. L.V. Hoang and B. Legube, "Degradation of 4-chlorophenol by pulsed arc discharge in water-estimation of the energy consumption," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 16, pp. 1604–1608, 2009. doi: 10.1109/tdei.2009.5361580
53. Š. Potocký *et al.*, "Needle electrode erosion in water plasma discharge," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 918–923, 2009. doi: 10.1016/j.tsf.2009.07.172
54. P. Baroch *et al.*, "Generation of plasmas in water: utilization of a high-frequency, low-voltage bipolar pulse power supply with impedance control," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 20, p. 034017, 2011. doi: 10.1088/0963-0252/20/3/034017
55. T. Takeda *et al.*, "Morphology of high-frequency electrohydraulic discharge for liquid-solution plasmas," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 36, pp. 1158–1159, 2008. doi: 10.1109/tps.2008.925713
56. Q. Lu *et al.*, "Degradation of 2,4-dichlorophenol by using glow discharge electrolysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, pp. 526–531, 2006. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.001
57. Q. Lu *et al.*, "Glow discharge induced hydroxyl radical degradation of 2-naphthylamine," *Plasma Science and Technology*, vol. 7, p. 2856, 2005. doi: 10.1088/1009-0630/7/3/017
58. S. Mededovic *et al.*, "Aqueous-phase mineralization of S-triazine using pulsed electrical discharge," *IJPEST*, vol. 1, pp. 82–90, 2007.
59. S. Mededovic and B.R. Locke, "Side-chain degradation of atrazine by pulsed electrical discharge in water," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 2702–2709, 2007. doi: 10.1021/ie070020a
60. P. Sunka *et al.*, "Generation of chemically active species by electrical discharges in water," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 8, p. 258, 1999.

61. B. Sun *et al.*, “Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water,” *Journal of Electrostatics*, vol. 39, pp. 189–202, 1997. doi: 10.1016/s0304-3886(97)00002-8
62. P. Lukes *et al.*, “The catalytic role of tungsten electrode material in the plasmachemical activity of a pulsed corona discharge in water,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 20, p. 034011, 2011. doi: 10.1007/s11090-013-9482-4
63. H. Zheng *et al.*, “p-Nitrophenol enhanced degradation in high-voltage pulsed corona discharges combined with ozone system,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 33, pp. 1053–1062, 2013. doi: 10.1007/s11090-013-9482-4
64. C.W. Chen *et al.*, “Ultrasound-assisted plasma: a novel technique for inactivation of aquatic microorganisms,” *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp. 4493–4497, 2009. doi: 10.1021/es900345z
65. M. M. Sein *et al.*, “Studies on a non-thermal pulsed corona plasma between two parallel-plate electrodes in water,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, p. 225203, 2012. doi: 10.1088/0022-3727/45/22/225203
66. P. Lukes *et al.*, “Effect of ceramic composition on pulse discharge induced processes in water using ceramic-coated wire to cylinder electrode system,” *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 52, pp. D800-D806, 2002.
67. P. Lukes *et al.*, “The role of surface chemistry at ceramic/electrolyte interfaces in the generation of pulsed corona discharges in water using porous ceramic-coated rod electrodes,” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, pp. 719–728, 2009. doi: 10.1002/ppap.200900025
68. Y.J. Liu and X.Z. Jiang, “Phenol degradation by a nonpulsed diaphragm glow discharge in an aqueous solution,” *Environmental Science & Technology*, vol. 39, pp. 8512–8517, 2005. doi: 10.1021/es050875j
69. L. Wang, “4-Chlorophenol degradation and hydrogen peroxide formation induced by DC diaphragm glow discharge in an aqueous solution,” *Plasma*

*Chemistry and Plasma Processing*, vol. 29, pp. 241–250, 2009. doi: 10.1007/s11090-009-9172-4

70. V. Goncharuk *et al.*, “The diaphragm discharge and its use for water treatment,” *Journal of Water Chemistry and Technology*, vol. 30, pp. 261–268, 2008.

71. P. Šunka *et al.*, “Potential applications of pulse electrical discharges in water,” *Acta Physica Slovaca*, vol. 54, pp. 135–145, 2004.

72. X. Jin *et al.*, “An improved multi-anode contact glow discharge electrolysis reactor for dye discoloration,” *Electrochimica Acta*, vol. 59, pp. 474–478, 2012. doi: 10.1016/j.electacta.2011.11.001

73. T. Maehara *et al.*, “Influence of conductivity on the generation of a radio frequency plasma surrounded by bubbles in water,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 20, p. 034016, 2011. doi: 10.1088/0963-0252/20/3/034016

74. T. Ishijima *et al.*, “Efficient production of microwave bubble plasma in water for plasma processing in liquid,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 19, p. 015010, 2010. doi: 10.1088/0963-0252/19/1/015010

75. N. Remya and J.-G. Lin, “Current status of microwave application in wastewater treatment—a review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 166, pp. 797–813, 2011. doi: 10.1016/j.cej.2010.11.100

76. K. Yasuoka *et al.*, “An energy-efficient process for decomposing perfluorooctanoic and perfluorooctane sulfonic acids using dc plasmas generated within gas bubbles,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 20, p. 034009, 2011. doi: 10.1088/0963-0252/20/3/034009

77. W. Bian *et al.*, “Enhanced degradation of p-chlorophenol in a novel pulsed high voltage discharge reactor,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, pp. 906–912, 2009. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.156

78. Y. Zhang *et al.*, “Methyl orange degradation by pulsed discharge in the presence of activated carbon fibers,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 159, pp. 47–52, 2010.
79. N. Lu *et al.*, “Electrical characteristics of pulsed corona discharge plasmas in chitosan solution,” *Plasma Science and Technology*, vol. 16, pp. 128–133, 2014. doi: 10.1088/1009-0630/16/2/08
80. M. Kurahashi *et al.*, “Radical formation due to discharge inside bubble in liquid,” *Journal of Electrostatics*, vol. 42, pp. 93–105, 1997. doi: 10.1016/s0304-3886(97)00146-0
81. K. Sato *et al.*, “Water treatment with pulsed discharges generated inside bubbles,” *Electrical Engineering in Japan*, vol. 170, pp. 1–7, 2010.
82. A. Yamatake *et al.*, “Water purification by atmospheric DC/pulsed plasmas inside bubbles in water,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 1, pp. 91–95, 2007.
83. J. Li *et al.*, “Degradation of phenol in water using a gas–liquid phase pulsed discharge plasma reactor,” *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 4283–4288, 2007. doi: 10.1016/j.tsf.2006.02.070
84. N. Lu *et al.*, “Treatment of dye wastewater by using a hybrid gas/liquid pulsed discharge plasma reactor,” *Plasma Science and Technology*, vol. 14, pp. 162–166, 2012. doi: 10.1088/1009-0630/14/2/15
85. A.Y. Nikiforov, “An application of AC glow discharge stabilized by fast air flow for water treatment,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 37, pp. 872–876, 2009. doi: 10.1109/tps.2009.2017747
86. H. Wang *et al.*, “Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system coupled with TiO<sub>2</sub> photocatalysis,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 83, pp. 72–77, 2008. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.02.004

87. H. Lee *et al.*, “The effect of liquid phase plasma for photocatalytic degradation of bromothymol blue,” *Science of Advanced Materials*, vol. 6, pp. 1627–1631, 2014.
88. T. Miichi *et al.*, “Generation of radicals using discharge inside bubbles in water for water treatment,” *Ozone: Science & Engineering*, vol. 24, pp. 471–477, 2002. doi: 10.1080/01919510208901636
89. P. Vanraes *et al.*, “Electrical and spectroscopic characterization of underwater plasma discharge inside rising gas bubbles,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, p. 245206, 2012. doi: 10.1088/0022-3727/45/24/245206
90. R. Zhang *et al.*, “Plasma induced degradation of indigo carmine by bipolar pulsed dielectric barrier discharge (DBD) in the water–air mixture,” *Journal of Environmental Sciences (China)*, vol. 16, pp. 808–812, 2004. doi: 10.1109/ias.2004.1348415
91. H. Aoki *et al.*, “Plasma generation inside externally supplied Ar bubbles in water,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 17, p. 025006, 2008. doi: 10.1088/0963-0252/17/2/025006
92. R.-b. Zhang *et al.*, “Enhancement of the plasma chemistry process in a three-phase discharge reactor,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 14, pp. 308–313, 2005. doi: 10.1088/0963-0252/14/2/012
93. E. M. Barkhudarov *et al.*, “Multispark discharge in water as a method of environmental sustainability problems solution,” *Journal of Atomic and Molecular Physics*, vol. 2013, pp. 1–12, 2013. doi: 10.1155/2013/429189
94. S. Horikoshi *et al.*, “A novel liquid plasma AOP device integrating microwaves and ultrasounds and its evaluation in defluorinating perfluorooctanoic acid in aqueous media,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 18, pp. 938–942, 2011. doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.01.003



95. C. Yamabe *et al.*, “Water treatment using discharge on the surface of a bubble in water,” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 2, pp. 246–251, 2005. doi: 10.1002/ppap.200400077
96. P. Bruggeman *et al.*, “Water surface deformation in strong electrical fields and its influence on electrical breakdown in a metal pin–water electrode system,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. 4779, 2007. doi: 10.1088/0022-3727/40/16/007
97. P. Bruggeman *et al.*, “Influence of the water surface on the glow-to-spark transition in a metal-pin-to-water electrode system,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 17, p. 045014, 2008. doi: 10.1088/0963-0252/17/4/045014
98. L.O.D.B. Benetoli *et al.*, “Effect of temperature on methylene blue decolorization in aqueous medium in electrical discharge plasma reactor,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 22, pp. 1669–1678, 2011. doi: 10.1590/s0103-50532011000900008
99. Y. Miyazaki *et al.*, “Pulsed discharge purification of water containing no degradable hazardous substances,” *Electrical Engineering in Japan*, vol. 174, pp. 1–8, 2011.
100. M. Magureanu *et al.*, “Pulsed corona discharge for degradation of methylene blue in water,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 33, pp. 51–64, 2013. doi: 10.1007/s11090-012-9422-8
101. M. Dors *et al.*, “Phenol oxidation in aqueous solution by gas phase corona discharge,” *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, vol. 9, pp. 139–143, 2006. doi: 10.1515/jaots-2006-0204
102. A. Sharma *et al.*, “Destruction of pentachlorophenol using glow discharge plasma process,” *Environmental Science & Technology*, vol. 34, pp. 2267–2272, 2000. doi: 10.1021/es981001i

103. P. Jamróz *et al.*, “Atmospheric pressure glow discharges generated in contact with flowing liquid cathode: production of active species and application in wastewater purification processes,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 34, pp. 25–37, 2014. doi: 10.1007/s11090-013-9503-3
104. I. Even-Ezra *et al.*, “Application of a novel plasma-based advanced oxidation process for efficient and cost-effective destruction of refractory organics in tertiary effluents and contaminated groundwater,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 11, pp. 236 – 244, 2009. doi: 10.5004/dwt.2009.807
105. D. Gerrity *et al.*, “An evaluation of a pilot-scale nonthermal plasma advanced oxidation process for trace organic compound degradation,” *Water Research*, vol. 44, pp. 493–504, 2010. doi: 10.1016/j.watres.2009.09.029
106. A. Mizrahi and I. M. Litaor, “The kinetics of the removal of organic pollutants from drinking water by a novel plasma-based advanced oxidation technology,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 52, pp. 5264–5275, 2013. doi: 10.1080/19443994.2013.808392
107. P. Vanraes *et al.*, “Electrical discharge in water treatment technology for micropollutant decomposition,” in *Plasma Science and Technology – Progress in Physical States and Chemical Reactions*. IntechOpen, 2016, pp. 429–447. doi: 10.5772/61830
108. Y. Hu *et al.*, “Application of dielectric barrier discharge plasma for degradation and pathways of dimethoate in aqueous solution,” *Separation and Purification Technology*, vol. 120, pp. 191–197, 2013. doi: 10.1016/j.seppur.2013.10.005
109. S.P. Li *et al.*, “Degradation of nitenpyram pesticide in aqueous solution by low-temperature plasma,” *Environmental Technology*, vol. 34, pp. 1609–1616, 2013.

110. J. Feng *et al.*, “Degradation of aqueous 3,4-dichloroaniline by a novel dielectric barrier discharge plasma reactor,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, pp. 4447–4459, 2015. doi: 10.1007/s11356-014-3690-1
111. M. Hijosa-Valsero *et al.*, “Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 262, pp. 664–673, 2013. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.09.022
112. G. Fridman *et al.*, “Floating electrode dielectric barrier discharge plasma in air promoting apoptotic behavior in melanoma skin cancer cell lines,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 27, pp. 163–176, 2007. doi: 10.1007/s11090-007-9048-4
113. E. Marotta *et al.*, “Advanced oxidation process for degradation of aqueous phenol in a dielectric barrier discharge reactor,” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 8, pp. 867–875, 2011. doi: 10.1002/ppap.201100036
114. O. Lesage *et al.*, “Degradation of 4-chlorobenzoic acid in a thin falling film dielectric barrier discharge reactor,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, pp. 10387–10396, 2014. doi: 10.1021/ie403772t
115. O. Lesage *et al.*, “Treatment of 4-chlorobenzoic acid by plasma-based advanced oxidation processes,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 72, pp. 82–89, 2013. doi: 10.1016/j.cep.2013.06.008
116. S. Li *et al.*, “Degradation of thiamethoxam in water by the synergy effect between the plasma discharge and the TiO<sub>2</sub> photocatalysis,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 53, pp. 3018–3025, 2014. doi: 10.1080/19443994.2014.884478
117. P. Baroch *et al.*, “Special type of plasma dielectric barrier discharge reactor for direct ozonization of water and degradation of organic pollution,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 085207, 2008. doi: 10.1088/0022-3727/41/8/085207

118. J.-L. Brisset *et al.*, “Chemical reactivity of discharges and temporal post-discharges in plasma treatment of aqueous media: examples of gliding discharge treated solutions,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, pp. 5761–5781, 2008. doi: 10.1021/ie701759y
119. A. Anpilov *et al.*, “Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, p. 993, 2001.
120. В.В. Гончарук, *Наука о воде*. Київ, Україна: Наукова думка, 2010, 512 с.
121. S.-T. Ong *et al.*, “Dye waste treatment,” *Water*, vol. 3, pp. 157–176, 2011.
122. L.-C. Chiang *et al.*, “Electrochemical oxidation treatment of refractory organic pollutants”, *Water Science and Technology*, vol. 36, no. 2-3, pp. 123–130, 1997.
123. V. Goncharuk *et al.*, “Variation of total toxicity of cationic SAS solutions in ozonization, UV radiation, and O<sub>3</sub>/UV treatment,” *Journal of Water Chemistry and Technology*, no. 6, pp. 282–289, 2007. doi: 10.3103/s1063455x07060033
124. M. Stiff and R. Rootham, “The effect of temperature on the removal of non-ionic surfactants during small-scale activated-sludge sewage treatment—II. Comparison of a linear alkyl phenol ethoxylate with branched-chain alkyl phenol ethoxylates,” *Water Research*, no. 10, pp. 1407–1415, 1973. doi: 10.1016/0043-1354(73)90114-0
125. M. Brum and J. Oliveira, “Removal of humic acid from water by precipitate flotation using cationic surfactants,” *Minerals Engineering*, vol. 9, pp. 945–949, 2007. doi: 10.1016/j.mineng.2007.03.004
126. M. Ncibi *et al.*, “As-synthesized multi-walled carbon nanotubes for the removal of ionic and non-ionic surfactants”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 286, pp. 195–203, 2015. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.12.039
127. С.Ю. Вязьмин и др., *Электронная спектроскопия органических соединений*. СПб, Россия: СПбГЛТА, 2011, 43 с.

128. *Химическое потребление кислорода в водах. Методика измерений титриметрическим методом*, РД 52.24.421-2012, 2012.
129. *Пероксид водорода. Определение содержания в воде*, ГОСТ 32460-2013, 2013.
130. L. Tang et al., "Pyrolysis of polypropylene in a nitrogen plasma reactor," *Industr. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, pp. 1145–1150, 2003. doi: 10.1021/ie020469y
131. H. Jianjun et al., "Thermodynamic study of water-steam plasma pyrolysis of medical waste for recovery of CO and H<sub>2</sub>," *Plasma Sci. Technol.*, vol. 7, no. 6, p. 3148, 2005. doi: 10.1088/1009-0630/7/6/018
132. A. Mountouris et al., "Solid waste plasma gasification: Equilibrium model development and exergy analysis," *Energy Conversion and Management*, vol. 47, pp. 1723–1737, 2006. doi: 10.1016/j.enconman.2005.10.015
133. A.A. Joshi et al., "Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 41, no. 1, pp. 3–30, 1995. doi: 10.1016/0304-3894(94)00099-3
134. A.A. Heath et al., "Effects of temperature, oxygen level, ionic strength, and pH on the reaction of benzene with hydroxyl radicals in aqueous atmospheric systems," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, no. 4, pp. 822–830, 2013. doi: 10.1016/j.jece.2013.07.023
135. V. Goncharuk et al., "The use of redox potential in water treatment processes," *Journal of Water Chemistry and Technology*, vol. 32, no. 1, pp. 17–32, 2010.
136. Y. Liu et al., "Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts," *Chemosphere*, vol. 61, no. 1, pp. 11–18, 2005. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.03.069
137. C. So et al., "Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation," *Chemosphere*, vol. 46, no. 6, pp. 905–912, 2002. doi: 10.1016/s0045-6535(01)00153-9

138. V.M. Correia *et al.*, “Characterisation of textile wastewaters – a review,” *Environmental Technology*, vol. 15, no. 10, pp. 917–929, 1994. doi: 10.1080/09593339409385500
139. R. Bhatnagar *et al.*, “Electrochemical oxidation of textile industry wastewater by graphite electrodes,” *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 49, no. 8, pp. 955–966, 2014. doi: 10.1080/10934529.2014.894320
140. A. Maljaeri *et al.*, “Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method,” *Desalination*, vol. 249, pp. 1074–1078, 2009. doi: 10.1016/j.desal.2009.05.016
141. *Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы.* СПб, РФ: АНО НПО “Профессионал,” 2004, 1142 с.
142. U. Bangert *et al.*, “Manifestation of ripples in free-standing graphene in lattice images obtained in an aberration-corrected scanning transmission electron microscope,” *Physical Status Solidi (A)*, vol. 206, no. 6, pp. 1117–1122, 2009. doi: 10.1002/pssa.200824453
143. A.S. Makarov *et al.*, “The impact of the water salt content on the properties of coal-aqueous suspensions,” *Journal of Water Chemistry and Technology*, vol. 6, p. 357, 2011.
144. C. Wang *et al.*, “The effect of inorganic salt in wastewater on the viscosity of coal water slurry,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 14, p. 14171, 2019.
145. M. Liu *et al.*, “Effect of waste liquid produced from the hydrothermal treatment of both low-rank coal and sludge on the slurryability of coal sludge slurry,” *Fuel*, vol. 203, pp. 1–10, 2017. doi: 10.1016/j.fuel.2017.04.091
146. A.S. Makarov *et al.*, “Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel,” *Journal of Water Chemistry and Technology*, vol. 4, p. 180, 2014.