

Сравнение режимов обработки водных растворов фенола плазмой наносекундного разряда

Д.В. Белоплотов, Д.А. Сорокин*

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

**rff.qep.bdim@gmail.com*

Аннотация. Исследовалась эффективность разложения фенола в грунтовой и дистиллированной водах, обработанных плазмой наносекундного разряда в воздухе над поверхностью раствора. Установлено, что фенол в грунтовых водах разлагается значительно хуже, чем в дистиллированной воде. Показано, что значение имеет не средняя мощность разряда, а продолжительность его воздействия. Так, при воздействии плазмой наносекундного разряда при частоте следования импульсов напряжения 100 и 1000 Гц степень разложения фенола в дистиллированной воде составила 0.497 и 0.537, а энергоэффективность 541 и 65 мг/кВт·ч, соответственно. Длительность обработки составила 1000 сек. При воздействии плазмой разряда с частотой следования импульсов напряжения 100 Гц и продолжительности воздействия 13000 сек степень разложения фенола составила 92%, а энергоэффективность снизилась до 171 мг/кВт·ч.

Ключевые слова: фенол, разложение загрязнителей, низкотемпературная плазма, наносекундный разряд

1. Введение

Фенол – органическое соединение, присутствующее в сточных водах различных химических, нефтеперерабатывающих и текстильных фабрик [1, 2]. В России предельно допустимая концентрация фенола для бутилированной воды составляет 0.001 мг/л. Выброс фенола в грунтовые воды может привести к серьезным экологическим проблемам. В странах с развитой промышленностью масштабы проблемы загрязнения сточных и подземных вод фенолом велики.

Сложность удаления фенола из воды заключается в его высокой устойчивости к традиционным методам очистки воды, таким как механическая фильтрация или хлорирование. Однако начинают разрабатываться плазменные методы удаления органических загрязнителей [3]. Эти методы основаны на воздействии на молекулы загрязнителя различных окислителей, образующихся в низкотемпературной плазме разряда в воздухе в контакте с водой. В данной работе мы исследовали эффективность разложения фенола в дистиллированной и грунтовой водах при воздействии плазмой разряда в воздухе над поверхностью водного раствора. Цель – определить эффективный режим обработки водных растворов, а также сравнить степень разложения фенола в дистиллированной и грунтовой водах.

2. Описание эксперимента и методы

Экспериментальная установка для обработки водного раствора плазмой разряд в атмосферном воздухе над поверхностью раствора представляла собой разрядную ячейку (реактор), к которой был подключен генератор высоковольтных наносекундных импульсов напряжения отрицательной полярности ГИН-100-1 (– 25 кВ, 4.4 нс при согласованной нагрузке). Энергия импульса составляла 26 мДж. Запуск высоковольтного генератора контролировался цифровым генератором задержки BNC-565. Межэлектродный узел (диод) представлял собой высоковольтный электрод малого радиуса кривизны (игла из нержавеющей стали) и плоский заземленный электрод. Расстояние между электродами составляло 6 мм. Кварцевая кювета заполнялась водным раствором так, чтобы заземленный

электрод находился под водой, а игла оставалась на воздухе. Над поверхностью воды, а также в радиальном направлении формировался диффузный разряд.

Были подготовлены растворы фенола в дистиллированной и грунтовой водах с концентрацией $C = 8.75$ мг/л. Раствор фенола в дистиллированной воде был модельным объектом, а в грунтовой воде – близким к реальности. В последнем эксперименте концентрация фенола была увеличена в 2 раза ($C = 17.5$ мг/л).

Диагностика водных растворов осуществлялась фотометрическим методом, основанным на образовании фенольных соединений с 4-аминоантипирином (1-фенил-2.3-диметил-4-аминопиразолоном) в присутствии гексацианоферрата калия $[K_3Fe(CN)_6]$ и персульфата аммония $[(NH_4)_2S_2O_8]$ при pH 10. Электронные спектры поглощения растворов измерялись на спектрофотометре UVIKON 943.

Энергоэффективность η оценивался по простой формуле $\eta = C \cdot V \cdot D \cdot P^{-1} \cdot t^{-1}$ [4], где C – концентрация фенола, V – объём водного раствора, D – степень разложения, P – мощность, t – время.

3. Результаты и обсуждение

В первом эксперименте, во-первых, сравнивалась степень разложения фенола в дистиллированной и грунтовой водах, а во-вторых, определялось влияние частоты следования импульсов (или средней мощности разряда) на деградацию фенола в дистиллированной воде.

При наносекундном разряде в воздухе над поверхностью водных растворов фенола разряд был диффузным как при частоте 100, так и 1000 Гц. Однако образование филаментов наблюдалось вблизи кончика электрода при частоте 1000 Гц. Это может свидетельствовать о локальном перегреве из-за увеличения мощности (26 против 2.6 Вт). Кроме того, температура водного раствора увеличилась до 50 °С. При 100 Гц температура образцов не изменилась. Результаты представлены на Рис. 1.

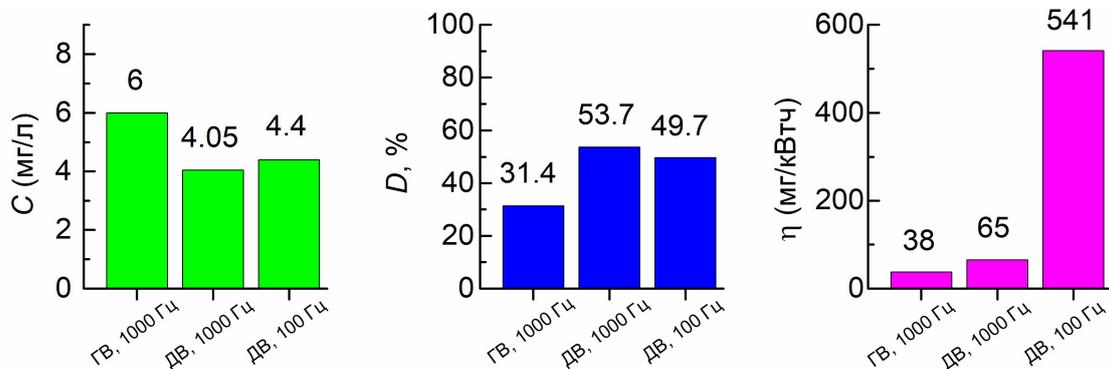


Рис. 1. Концентрации фенола C , степень разложения D и энергоэффективность η режима очистки водного раствора фенола ($C = 8.75$ мг/л) плазмой наносекундного разряда в воздухе над поверхностью раствора. Длительность обработки 1000 сек. ГВ – грунтовая вода. ДВ – дистиллированная вода.

Из полученных данных видно, что степень разложения фенола в грунтовой воде ниже, чем в дистиллированной. Обусловлено это наличием в грунтовых водах различных солей и прочих частиц, которые легче вступают в химические реакции, чем фенол. Во-вторых, установлено, что степень разложения фенола в дистиллированной воде при мощности разряда, различающейся на порядок (26 и 2.6 Вт), практически одинакова: 53.7% при 1000 Гц и 49.7% при 100 Гц. При этом продолжительность обработки была одинаковой

(1000 секунд). Установлено, что энергоэффективность разложения фенола различается почти на порядок: 541 мг/кВт·ч при 100 Гц против 65 мг/кВт·ч при 1000 Гц.

Этот результат показывает, что важна не столько интенсивность обработки, сколько её продолжительность. Поверхность воды имеет ограниченную возможность поглощать химически активные вещества в единицу времени, поэтому увеличение частоты следования импульсов не даёт положительного эффекта. Реактивные частицы могут погибнуть в воздухе, не достигнув воды. Следует отметить, что данный результат справедлив для обработки поверхности стоячей воды. Требуются сравнительные эксперименты по обработке поверхностей движущейся воды.

Во втором эксперименте была выполнена на порядок более длительная обработка водного раствора фенола при частоте 100 Гц. Был приготовлен водный раствор фенола в грунтовой воде с концентрацией фенола $C = 17.5$ мг/л. Такие изменения условий были сделаны для установления возможности достижения степени разложения фенола в подземных водах более 90% при более высокой концентрации. Результаты представлены на Рис. 2.

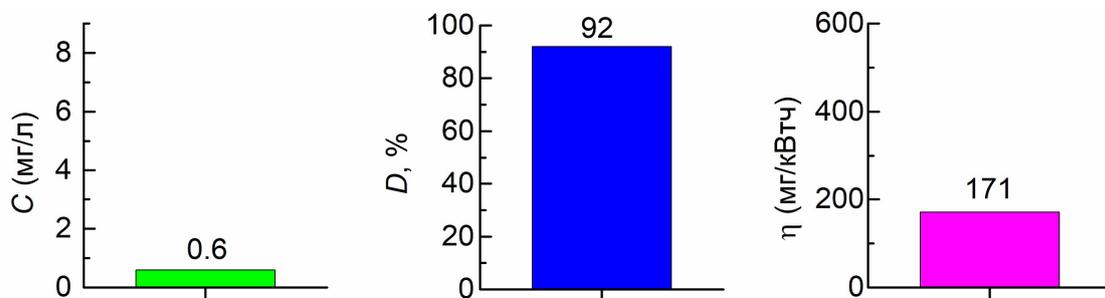


Рис. 2. Концентрации фенола C , степень разложения D и энергоэффективность η режима очистки раствора фенола ($C = 17.5$ мг/л) в грунтовой воде плазмой наносекундного разряда в воздухе над поверхностью раствора. Длительность обработки 13000 сек.

Анализ раствора фенола в грунтовой воде ($C = 17.5$ мг/л) после длительной обработки (3.6 часа) плазмой показал, что степень разложения фенола достигает 92%, а энергоэффективность составила 171 мг/кВт·ч. Эта величина в несколько раз меньше, чем в первом эксперименте (541 мг/кВт·ч, см. Рис. 1), когда степень разложения составила 49.7% при длительности обработки 1000 с. Уменьшение энергоэффективности вызвано тем, степень деградации со временем достигает насыщения. Можно с уверенностью утверждать, что по мере приближения степени разложения к 100% энергоэффективность снизится ещё в несколько раз, если не на порядок.

4. Выводы

Исследовано разложение фенола в дистиллированной и грунтовой водах при обработке поверхности водного раствора плазмой наносекундного разряда в воздухе. Показано, что степень разложения фенола в грунтовой воде в несколько раз ниже, чем в дистиллированной при одинаковых условиях воздействия. Эту разницу можно объяснить тем, что грунтовые воды содержат вещества и частицы различного рода, которые «отвлекают» на себя часть химически активных частиц (окислителей), образующихся в плазме и в слое плазма-жидкость. При этом лучшие результаты достигнуты не за счет интенсификации процесса за счёт увеличения на порядок частоты следования импульсов (или мощности разряда), а за счёт увеличения продолжительности обработки при меньших удельных дозах воздействия. Причина кроется в ограниченной скорости поглощения реакционноспособных частиц водой.

Интенсивность обработки, вероятно, будет иметь значение при очистке движущейся воды. В этом случае необходимо успеть «накачать» водный раствор загрязнителя химически активными веществами (окислителями) в часть воды, подвергающуюся воздействию плазмы. Это может стать предметом будущих исследований.

Благодарности

Исследование выполнено за счёт средств гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2022-1238, 13 октября 2022 года.

5. Список литературы

- [1] M. Farhan Hanafi and N. Sapawe, A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes, *Materials Today: Proceedings*, vol. **31**, May 2021; doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.258
- [2] J. Sun, Q. Mu, H. Kimura, V. Murugadoss, M. He, W. Du, and C. Hou, Oxidative degradation of phenols and substituted phenols in the water and atmosphere: a review, *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. **5**, 627, Mar. 2022; doi: 10.1007/s42114-022-00435-0
- [3] H. Zeghioud, P. Nguyen-Tri, L. Khezami, A. Amrane, and A. A. Assadi, Review on discharge Plasma for water treatment: mechanism, reactor geometries, active species and combined processes, *J. Water Process Eng.*, vol. **38**. 101664, 2020; doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101664
- [4] S. M. Allabakshi, P.S.N.S.R. Srikar, S. Gomosta, R.K. Gangwar, and S.M. Maliyekkal, UV-C photon integrated surface dielectric barrier discharge hybrid reactor: A novel and energy-efficient route for rapid mineralisation of aqueous azo dyes, *J. Hazard. Mater.*, vol. **446**, 130639, Mar. 2023; doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.130639