

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

DOI: 10.20535/1810-0546.2018.4.141259

УДК 628.3+544.77

В.В. Гончарук, Р.Є. Кліщенко, І.В. Корнієнко*

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, Україна

ДЕСТРУКЦІЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ І ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН У ПЛАЗМОХІМІЧНОМУ РЕАКТОРІ

Проблематика. Очищення стічних вод від поверхнево-активних (ПАР) і гумінових речовин є актуальною і не до кінця вирішеною екологічною проблемою. ПАР є одними з найшкідливіших забруднювачів природних водойм, які є джерелами промислового та побутового водопостачання. Існуючі технології очищення мають низку обмежень як науково-технічного, так і економічного характеру. Тому в роботі запропоновано інноваційну технологію плазмохімічної деструкції в рідкому середовищі.

Мета дослідження. Вивчення плазмохімічної деструкції різних видів ПАР і гумінових речовин.

Методика реалізації. Для очищення стічних вод, забруднених ПАР і гуміновими речовинами, використовували плазмову електрохімічну установку. Ефективність деструкції ПАР і гумінових речовин контролювали за інтенсивністю поглинання методом УФ-спектроскопії та спектроскопії у видимій області. Спектри розчинів ПАР і гумату натрію реєстрували на спектрофотометрі “Schimadzu UV2450”, діапазон довжин хвиль $\lambda = 200\text{--}700$ нм.

Результати дослідження. Встановлено, що плазмохімічна обробка призводить до руйнування молекул ПАР і гумату натрію. Деструкція відбувається за рахунок руйнування ароматичних ядер молекул ПАР і гумату.

Висновки. ПАР і гумінові речовини можуть бути успішно знешкоджені в плазмохімічному апараті. Ступінь деструкції може перевищувати 90 %. У процесі плазмохімічної очистки формується значна кількість дрібнодисперсних вуглецевмісних матеріалів. У перспективі планується більш докладне дослідження механізму деструкції ПАР і гумінових речовин, а також вивчення властивостей отриманих дрібнодисперсних вуглецевмісних матеріалів.

Ключові слова: плазмохімічний реактор; очищення; поверхнево-активні речовини; гумат натрію; деструкція; температура.

Вступ

Технології плазмової обробки широко використовуються протягом тривалого часу в різних галузях промисловості (металургія, енергетика, органічний синтез тощо). Останнім часом ця технологія почала застосовуватися також і для обробки стічних вод, які містять органічні компоненти. 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 [1].

Поверхнево-активні (ПАР) та гумінові речовини є постійними компонентами промислових і побутових стічних вод. Труднощі їх видалення спонукають до розробки нових методів їх знешкодження [2–4]. Серед новітніх методів, запропонованих і розроблених останнім часом для знешкодження органічних забруднень у стічних водах, застосовують озонування, фотоліз під дією ультрафіолетового (УФ) випромінювання, обробку жорстким електромагнітним випромінюванням (β і γ), фотокаталіз і низку термічних методів (піроліз, газифікацію, спалювання у факелі, плазмову обробку). Плазмова обробка стічних вод має низку переваг над згаданими вище способами. Обробка за високих температур, які досягаються у плазмовому факелі, дає змогу практично повністю усунути викиди SO_2 , NO_x , CO і низки 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 шляхового покриття.

Органічні сполуки з поліконденсованими ароматичними кільцями, до яких відносяться гумінові речовини, належать до найбільш стійких забруднювачів. Їх повний розклад з руйнуванням ароматичного кільця відбувається у досить жорстких умовах.

Робота плазмохімічного реактора супроводжується розкладом молекул води, утворенням і рекомбінацією різних іонів та радикалів із формуванням високоактивних проміжних спо-

* corresponding author: iwanywka1993@gmail.com

лук. Комбінована дія високих температур і вільних радикалів на структури з поліконденсованих ароматичних кілець може призводити до формування високодисперсних вуглецевмісних структур, подібних за структурою до оксиду графіту, нанотрубок і графену.

Постановка задачі

Метою роботи є вивчення деструкції ПАР і гумінових речовин у плазмохімічному реакторі та дослідження зразків вуглецевмісних матеріалів, отриманих у результаті плазмохімічної деструкції.

Методика експерименту

Для очищення стічних вод від ПАР і гумінових речовин використовували плазмову електрохімічну установку з модифікованим плазмогенеруючим модулем, конструкція якого зображена на рис. 1.

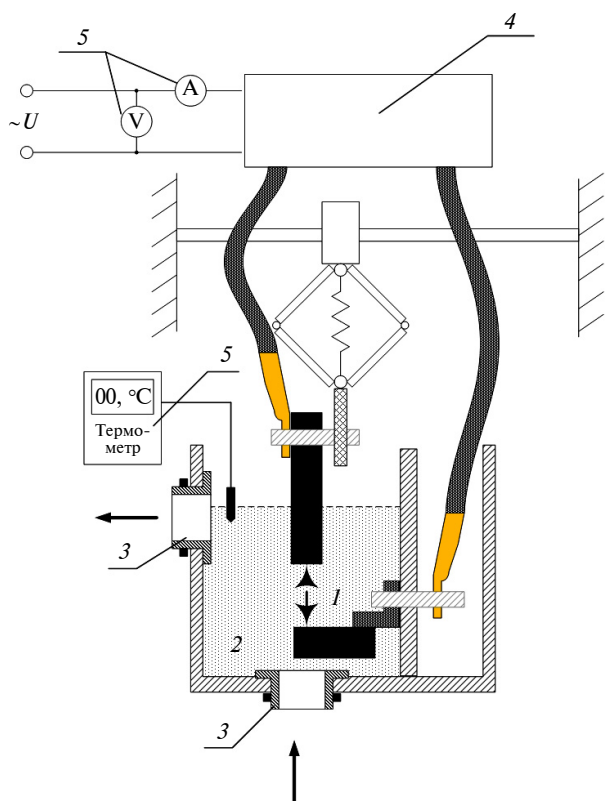
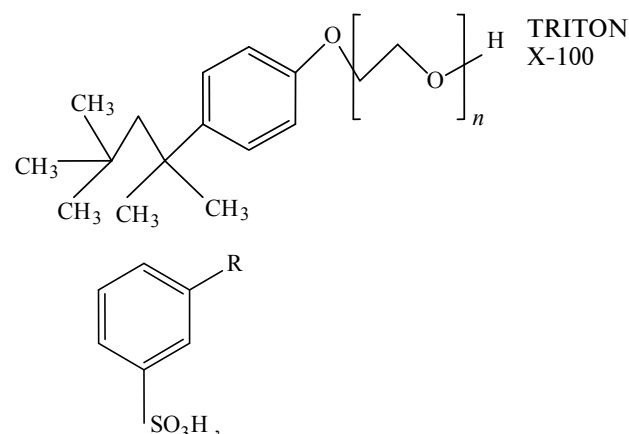


Рис. 1. Схема плазмохімічного реактора для очищення води від поверхнево-активних і гумінових речовин: 1 – електроди, 2 – завантаження з дисперсного модифікованого графіту, 3 – патрубки вводу та відведення води, 4 – блок живлення зі спадною вольт-амперною характеристикою, 5 – прилади контролю

Основна частина установки – електродний блок, який складається з двох електродів: робочого (розрядного), встановленого вертикально до коаксіальної ємності, та допоміжного, розміщеного внизу горизонтально. Електроди виготовлені з графіту марки ГЕ. Вертикальний електрод має пристрій регулювання глибини занурення та відстані від горизонтального електрода. Така конструкція дає змогу забезпечити стабільне плавне горіння плазмового факела. Кількість оброблюваного розчину – 1 дм³. Експерименти виконували за сили струму 45 А і напруги 22–25 В. Як об'єкти очистки використовували модельні розчини ПАР і гумінових речовин. Як модельні забруднювачі використовували аніоноактивний ПАР алкілбензолсульфофосфат (АБСК, виробництво ENASOL) та неіоногенний ПАР TRITON X-100 (виробництво Dow Chemicals). Усі ПАР технічної кваліфікації були використані без додаткової очистки. Вибір їх обумовлений тим, що вони широко застосовуються у рецептурах промислових і побутових мийних засобів, а їх знешкодження досить широко досліджувалося різними авторами. З літературних даних [1–4] зрозуміло, що їх видалення пов'язане зі значними труднощами, зокрема, ці речовини погано затримуються мембранними та іонообмінними методами, важко піддаються біодеградації через високу токсичність. Хімічна будова та структура досліджуваних ПАР є такими:



де R – вуглеводневий радикал C_{12} – C_{14} АБСК.

Також було вивчено деструкцію розчину гумату натрію, отриманого лужним вилугуванням торф'яного ґрунту, відібраного з болота біля м. Ірпінь, за методикою [5].

Вихідна концентрація всіх ПАР у розчині – 20 мг/дм³, гумату натрію – 100 мг/дм³. Ефективність деструкції розчинів ПАР і гумату натрію

визначали за зниженням інтенсивності поглинання в УФ-області для ПАР та у видимій області для гумату натрію в часі. Спектри розчинів ПАР і гумату натрію реєстрували на спектрофотометрі "Schimadzu UV2450", 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 попаданню в кювети зважених частинок.

Результати і їх обговорення

Основними діючими факторами плазмохімічного очищення є комбінований вплив високої температури, електричного поля і УФ-випромінювання на об'єкт обробки [6]. На електродах та в об'ємі оброблюваної води формуються різноманітні активні субстанції, атомарні кисень і водень, активні реакційноздатні іони та радикали. Деструкції також сприяє нагрівання розчину та інтенсивне УФ-випромінювання плазмового факела.

На рис. 2–4 наведено спектри розчинів досліджуваних речовин до та після дії плазмового факела з різною тривалістю обробки. Поглинання TRITON X-100 та АБСК в УФ-області пов'язане з поглинанням π -електронів ароматичного кільця. Рис. 2–4 ілюструють зміни поглинання (абсорбції) ϵ в діапазоні 200–700 нм залежно від часу обробки у хвилинах.

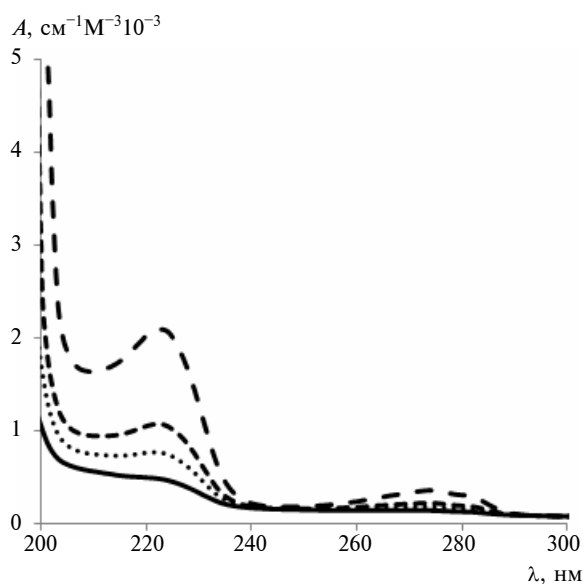


Рис. 2. Спектри розчину TRITON X-100 до та після обробки плазмовим методом залежно від тривалості обробки: — — — — 0 хв; - · - · - 5 хв; ······ 10 хв; ————— 15 хв

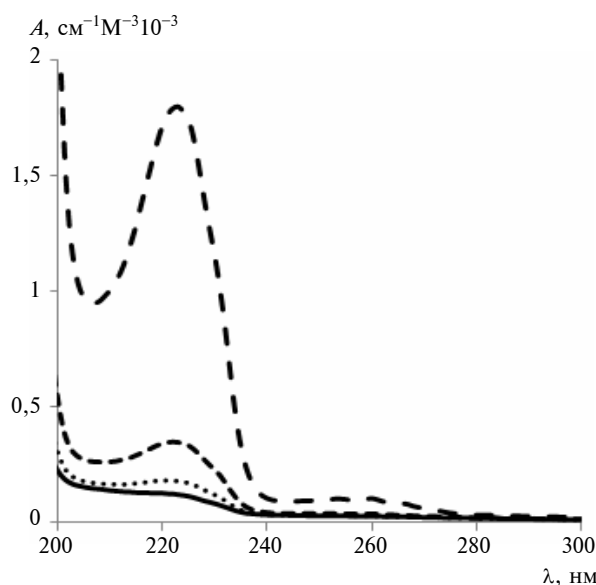


Рис. 3. Спектри розчину АБСК до та після обробки плазмовим методом залежно від тривалості обробки: — — — — 0 хв; - · - · - 5 хв; ······ 10 хв; ————— 15 хв

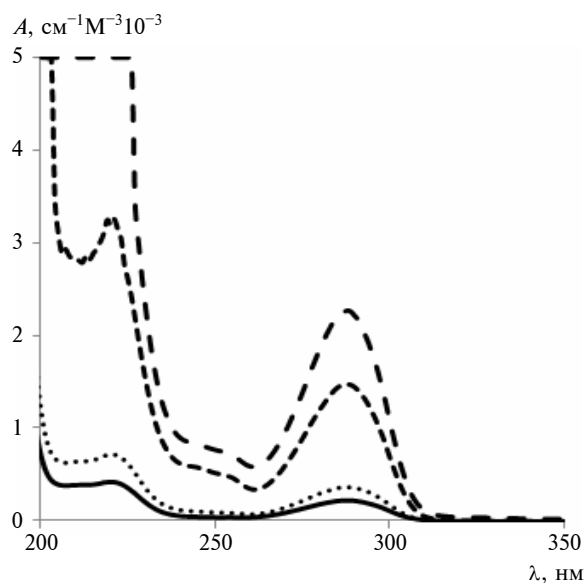


Рис. 4. Спектри розчину гумату натрію до та після обробки плазмовим методом залежно від тривалості обробки: — — — — 0 хв; - · - · - 5 хв; ······ 10 хв; ————— 15 хв

Ефективність деструкції ПАР TRITON X-100 і АБСК оцінювалась за зниженням ϵ у максимумах поглинання. Для TRITON X-100 $\epsilon_{\text{макс}} - 222$ нм, для АБСК $\epsilon_{\text{макс}} - 223$ нм. Ефективність деградації гумату натрію оцінювалась за двома максимумами поглинання: $\epsilon_{\text{макс1}} - 218$ нм, $\epsilon_{\text{макс2}} - 288$ нм. Як видно з наведених

даних, плазмова обробка викликає значне зниження концентрації всіх забруднювачів. Таблиця ілюструє ефективність деструкції TRITON X-100, АБСК і гумату натрію в часі.

Таблиця. Відносне зменшення концентрації забруднень залежно від тривалості обробки

Час обробки, хв	Відносна концентрація речовини в розчині, %		
	TRITON X-10	АБСК	Гумат натрію
0	100	100	100
5	51,4	19,3	65,2
10	36,8	9,9	16,1
20	23,5	6,7	9,9

З таблиці видно, що всі застосовані забруднення досить ефективно розкладаються в плазмохімічному реакторі. Поступове зниження інтенсивності поглинання в діапазоні 218–225 нм

свідчить про те, що основний механізм деградації ПАР і гумату – це руйнування ароматичних кілець під дією активних радикалів, згенерованих у плазмовому факелі. Найбільш інтенсивно розкладається АБСК. Ця ПАР, на відміну від TRITON X-10, є іоногенною і дисоційованою в розчині, і її деструкція може інтенсифікуватись міграцією іонів до електродів та приелектродними реакціями.

Гумінові речовини, які належать до забруднень, що дуже важко видалити, мають у своїй основі макромолекули, складені з полікондесованих ароматичних циклів, на кінцях яких містяться активні групи (карбоксильні, фенольні, карбонільні, аміно, оксиметильні тощо). Їх деструкція у плазмовому факелі може призводити до формування графітоподібних структур, елементарні пакети яких подібні за будовою до графену. Механізм їх утворення може бути ілюстровано схемою, зображеною на рис. 5.

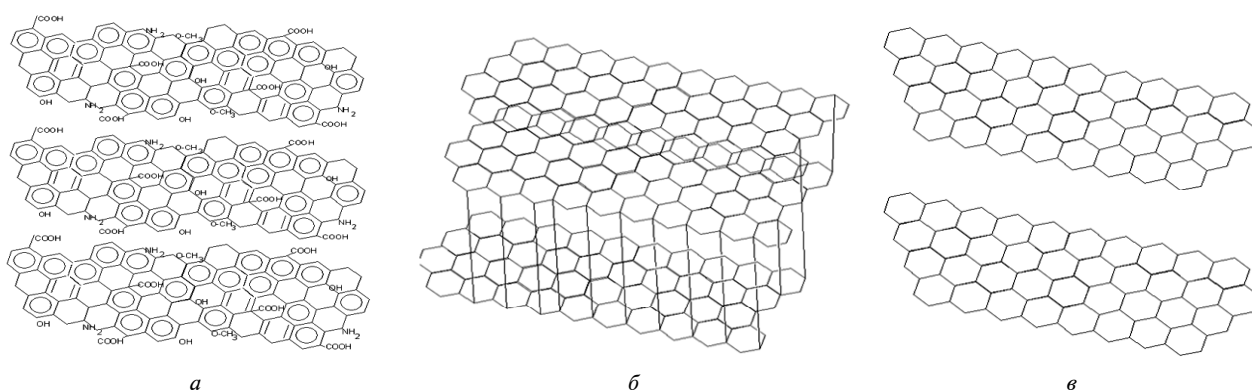


Рис. 5. Імовірна схема деструкції гумінових речовин під час плазмохімічної обробки і формування графітоподібних структур та елементарних пакетів графену: *а* – структурна будова молекул гумінових речовин; *б* – відщеплення та деструкція поверхневих активних груп гумінових речовин і формування вуглецевого каркаса; *в* – розщеплення вуглецевого каркаса на елементарні нановуглецеві пакети і формування графітоподібних структур

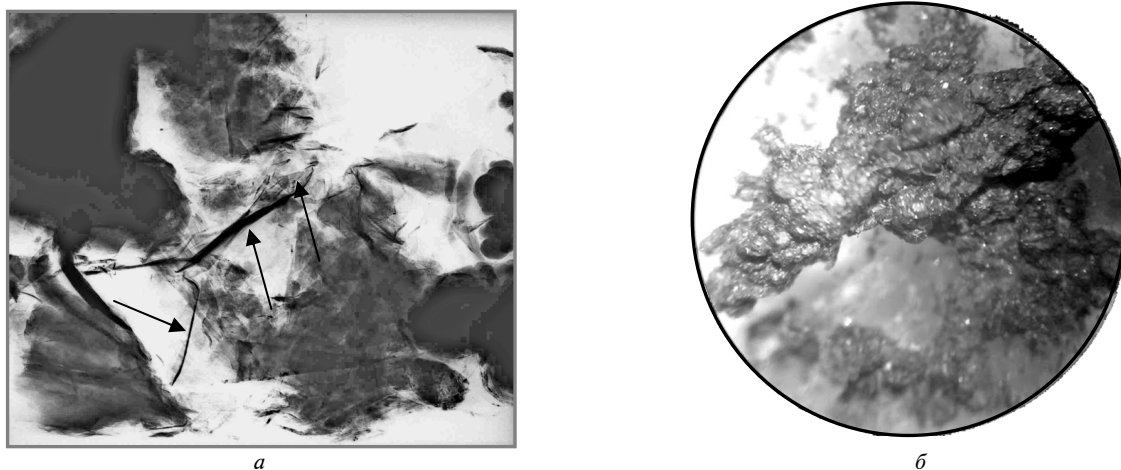


Рис. 6. Фотографії зразків отриманих вуглецевих частинок, зроблені з допомогою електронного (*а* – $\times 14 \cdot 10^4$) та оптичного (*б* – $\times 340$) мікроскопів

Гумінові речовини втрачають поверхневі групи в результаті термообробки у плазмовому факелі, а також 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 багатшарові структури, які осаджуються на дні реактора. Розклад молекул ПАР також призводить до утворення у розчині дрібнодисперсних вуглецевмісних частинок. Механізм їх утворення пов'язаний з неповним відновленням вуглецю молекули ПАР. Формування нової вуглецевмісної фази проходить у водному розчині, адсорбційні шари води на поверхні вуглецевої фази запобігають агломерації, укрупненню та седиментації частинок. Значна частина утворених у результаті плазмохімічної обробки вуглецевих частинок спливають та концентруються на поверхні води і не седиментують протягом тривалого часу (до 30 діб). Така їх поведінка свідчить про їх нанорозмірність. На рис. 6 наведено фотографії отриманих зразків вуглецевих частинок, зроблені з допомогою оптичного та електронного мікроскопів. Видно, що зразки мають добре розвинену поверхню, і у їх структурі наявні елементарні графеноподібні пакети.

У процесі обробки спостерігається утворення вуглецевмісної піни на поверхні розчинів. Піна є продуктом деструкції органічних

забруднень з адсорбованими молекулами ПАР і має високу реакційну здатність (схильна до самозаймання).

Висновки

Вивчено плазмохімічну деструкцію ПАР TRITON X-100 і АБСК, а також гумату натрію. Для очищення стічних вод, забруднених ПАР і гуміновими речовинами, використовували плазмову електрохімічну установку з модифікованим плазмогенеруючим модулем. Концентрацію ПАР TRITON X-100, АБСК і гумату натрію в процесі плазмохімічної обробки визначали методом УФ-спектроскопії та спектроскопії у видимій області. Спектри розчинів TRITON X-100, АБСК і гумату натрію реєстрували на спектрофотометрі "Schimadzu UV2450", діапазон довжин хвиль $\lambda = 200\text{--}700$ нм.

Встановлено, що плазмохімічна обробка є ефективною для очищення стічних вод від TRITON X-100, АБСК і гумату натрію. Після обробки тривалістю 20 хв ступінь деструкції TRITON X-100 дорівнює 76,5 %, для АБСК і гумату натрію цей показник становить відповідно 93,3 та 90,1 %. У результаті деструкції утворюється значна кількість вуглецевмісних матеріалів, які містять нанорозмірні частинки.

У перспективі планується більш докладне дослідження механізму деструкції ПАР і гумінових речовин, а також вивчення властивостей отриманих дрібнодисперсних вуглецевмісних матеріалів.

References

- [1] V. Goncharuk *et al.*, "Variation of total toxicity of cationic SAS solutions in ozonization, UV radiation, and O₃/UV treatment", *J. Water Chem. Technol.*, vol. 29, no. 6, pp. 282–289, 2007. doi: 10.3103/S1063455X07060033
- [2] 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 Res.*, vol. 7, no. 10, pp. 1407–1415, 1973. doi: 10.1016/0043-1354(73)90114-0
- [3] M. Brum and J. Oliveira, "Removal of humic acid from water by precipitate flotation using cationic surfactants", *Minerals Eng.*, vol. 20, no. 9, pp. 945–949, 2007. doi: 10.1016/j.mineng.2007.03.004
- [4] M. Ncibi *et al.*, "As-synthesized multi-walled carbon nanotubes for the removal of ionic and non-ionic surfactants", *J. Hazardous Mater.*, vol. 286, pp. 195–203, 2015. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.12.039
- [5] E. Blyumberg *et al.*, "Method for production of humic acids", RU Patent 2015951, 2001.
- [6] V. Goncharuk *et al.*, "Destruction of nonionic surfactants in a plasma-chemical reactor", *J. Water Chem. Technol.*, vol. 39, no. 6, pp. 355–359, 2017. doi: 10.3103/S1063455X1706008X

В.В. Гончарук, Р.Е. Клищенко, И.В. Корниенко

ДЕСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ И ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Проблематика. Очистка сточных вод от поверхностно-активных (ПАВ) и гуминовых веществ представляет собой актуальную и не до конца решенную экологическую проблему. ПАВ – это одни из наиболее опасных загрязнителей природных во-

доемов, являющихся источниками бытового и промышленного водоснабжения. Существующие технологии очистки имеют ряд ограничений как научно-технического, так и экономического характера. Поэтому в работе предложена инновационная технология плазмохимической деструкции в жидкой среде.

Цель исследования. Изучение плазмохимической деструкции разных видов ПАВ и гуминовых веществ.

Методика реализации. Для очистки сточных вод, загрязненных ПАВ и гуминовыми веществами, использовали плазменную электрохимическую установку. Эффективность деструкции ПАВ и гуминовых веществ контролировали по интенсивности поглощения методом УФ-спектроскопии и спектроскопии в видимой области. Спектры растворов ПАВ и гумата натрия регистрировали на спектрофотометре "Schimadzu UV2450", диапазон длин волн $\lambda = 200\text{--}700$ нм.

Результаты исследования. Установлено, что плазмохимическая обработка вызывает разрушение молекул ПАВ и гуминовых веществ. Деструкция осуществляется за счет разрушения ароматических ядер молекул ПАВ и гумата.

Выводы. ПАВ и гуминовые вещества могут быть успешно обезврежены в плазмохимическом аппарате. Степень разрушения может превышать 90 %. В процессе плазмохимической очистки формируется значительное количество мелкодисперсных углеродсодержащих материалов. В перспективе планируется более подробное изучение механизма деструкции ПАВ и гуминовых веществ, а также исследование свойств полученных мелкодисперсных углеродсодержащих материалов.

Ключевые слова: плазмохимический реактор; очистка; поверхностно-активные вещества; гумат натрия; деструкция; температура.

V.V. Goncharuk, R.E. Klishchenko, I.V. Kornienko

DESTRUCTION OF SURFACTANTS AND HUMIC SUBSTANCES IN PLAZMA-CHEMICAL REACTOR

Background. Wastewater treatment from surfactants and humic substances is an actual and not fully resolved environmental problem. Surfactants are one of the most dangerous pollutants of natural water bodies, which are sources of domestic and industrial water supply. The existing purification technologies have a number of limitations of both scientific and technical, and economic nature. Therefore, the innovative technology of plasma-chemical destruction in a liquid medium is proposed in the work.

Objective. The aim of the paper is examination of plasma-chemical destruction of surfactants and humic substances.

Methods. A plasma electrochemical unit with a modified plasmogenesis module was used to purify waste water contaminated with the dye. The concentration of surfactants and humic substances in the process of plasma-chemical treatment was determined by UV spectroscopy and spectroscopy in the visible region. Spectra of solutions of surfactants and humic substances were recorded on a spectrophotometer "Schimadzu UV2450", the wavelength range $\lambda = 200\text{--}700$ nm.

Results. It was established that plasma-chemical treatment of surfactants and humic substances causes rapid destruction of their molecules. Destruction is carried out by degradation of aromatic nuclei of molecules of surfactants and humic substances.

Conclusions. It was determined that surfactants and humic substances can be successfully decomposed in the plasma chemical device. The degree of destruction was established to be more than 90 %. A large amount of fine-dispersed carbon particles was determined as result of plazma-chemical decomposition. In prospect, we plan to study the mechanism of destruction of surfactants and humic substances more detailed, as well as the properties of the obtained fine-dispersed carbon particles.

Keywords: plasma chemical reactor; purification; surfactants; humic substances; destruction; temperature.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
20 червня 2018 року

Прийнята до публікації
6 вересня 2018 року