
ІННОВАЦІЙНІ АСПЕКТИ ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОБЕЗПЕКИ

УДК 502/504:544.558

МЕТОДИ ПЛАЗМОВО-ХІМІЧНОГО ЗНЕШКОДЖЕННЯ СТІЙКИХ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Ольшевський С.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
пр-т. Глушкова, 4Г, 03022, м.Київ
solaristics@gmail.com

Досліджено проблему знешкодження стійких органічних забруднювачів у водних розчинах. Розглянуто результати експериментальних та теоретичних розробок щодо створення плазмово-хімічних технологій по повному знешкодженню стійких хлорорганічних токсикантів у водних розчинах з продукуванням на виході горючих газових сумішей. Запропоновано гіпотезу використання провідного механізму деструкції високомолекулярних сполук у рідинній фазі під дією плазми газового розряду. *Ключові слова:* стійкі органічні забруднювачі, водний розчин, плазмово-хімічна очистка води.

Методы плазменно-химического обезвреживания стойких органических загрязнителей в водных растворах. Ольшевский С.В. Исследовано обезвреживание стойких органических загрязнителей в водных растворах. Рассмотрены результаты экспериментальных и теоретических исследований по созданию плазменно-химических технологий полного разложения стойких хлорорганических токсикантов в водных растворах с производством на выходе горючих газовых смесей. Предложена гипотеза по использованию ведущего механизма деструкции высокомолекулярных соединений в жидкостной фазе под действием плазмы газового разряда. *Ключевые слова:* устойчивые органические загрязнители, водный раствор, плазменно-химическая очистка воды.

Methods of plasma-enhanced chemical neutralization of persistent organic pollutants in aqueous solutions. Olszewski S. Investigated the neutralization of persistent organic pollutants in aqueous solutions. Re-examined results of experimental and theoretical studies on the creation of plasma-chemical technologies complete decomposition of persistent chlororganic toxicants in aqueous solutions with the production output of flammable gas mixtures. A hypothesis on the use of leading mechanism degradation of macromolecular compounds in the liquid phase under the influence of gas-discharge plasma. *Keywords:* persistent organic pollutants for aqueous solution, plasma-chemical treatment of water.

Вступ

Посилення темпів розвитку індустріальної революції і пов'язана з нею

людська діяльність неминуcho негативно впливають на стан навколишнього середовища. Зокрема, забруднення

сільськогосподарських територій пестицидами спричиняють серйозну загрозу майбутньому благополуччю людства. Для вирішення низки проблем, пов'язаних з забезпеченням екологічної безпеки, на Стокгольмській конференції ООН у 1972 році утворена спеціальна структура – Програма ООН по довкіллю (ЮНЕП, UNEP). У рамках цієї Програми в наступні три десятиліття велику увагу приділено різним аспектам найбільш небезпечної групи синтетичних хімічних токсикантів, об'єднаних загальним терміном «стійкі органічні забруднювачі» (СОЗ).

Уперше термін «СОЗ» (POPs) з'явився в Протоколі по стійких органічних забруднювачах до Конвенції 1979 року про трансграничне забруднення повітря на великі відстані [1], який був підписаний в м. Орхусі (Данія) 24 червня 1998 року [2]. У Протоколі перераховано 16 речовин: 11 пестициди (альдрін, хлордан, діельдрін, ДДТ, ендрін, мірекс, ГХЦГ (ліндан), токсафен, гептахлор, гексахлорбензол), 2 промислових хімікати (гексабромбіфеніли, поліхлорбіфеніли) і 3 нецільові побічні продукти (поліхлордібензодіоксіни, фуран і поліциклічні ароматичні вуглеводні).

В рамках цього Протоколу до СОЗ віднесено органічні речовини, які мають токсичні властивості; є стійкими; біологічно акумулюються; схильні до трансграничного атмосферного перенесення на великі відстані і осадження; ймовірно можуть викликати значні негативні наслідки для здоров'я людини або довкілля близько і далеко від їх джерел.

Проблеми, породжені хімічними речовинами та зумовлені процесами їх потрапляння і знаходження в при-

родному середовищі, взаємозв'язані і не можуть бути вирішені окремо. Про це свідчить прийняття в 1989 році Базельської Конвенції про контроль за трансграничним перевезенням небезпечних відходів і їх видаленням [3]. Посилення природоохоронного законодавства в промислово розвинених країнах у кінці 80-х років минулого століття призвело до значного збільшення витрат на видалення небезпечних відходів, у зв'язку з чим багато фірм для скорочення цих витрат стали практикувати відправлення багатьох видів небезпечних відходів, які містять СОЗ, в Східну Європу та країни, що розвиваються. Не уникнула таких "подарунків" і Україна. Для недопущення у подальшому такої практики і прийнята Базельська конвенція, яка набула чинності 5 травня 1999 року. У Додатку до цієї Конвенції перераховано типи відходів, СОЗ, що містять поліхлоровані дібензодіоксіни (ПХДД) та дібензофурані (ПХДФ), поліхлоровані біфеніли (ПХБ) і полібромовані біфеніли (ПББ).

У 1998 році за ініціативою ЮНЕП і Продовольчої та сільськогосподарської організації ООН (ФАО, ФАО) прийнята Роттердамська Конвенція про процедуру попередньої обґрунтованої згоди відносно окремих небезпечних хімічних речовин і пестицидів у міжнародній торгівлі [4], у яку включено 26 пестицидів, у тому числі і що відносяться до СОЗ.

У 2001 році прийнята Стокгольмська Конвенція про стійкі органічні забруднювачі [5], яка спрямована на охорону здоров'я людини і довкілля від СОЗ за допомогою заходів по скороченню або усуненню викидів в результаті умисного виробництва і

використання CO₂, заходів по скороченню або ліквідації викидів в результаті неумисного виробництва CO₂ і заходів по скороченню або ліквідації викидів, пов'язаних із запасами і відходами, які містять CO₂. Перелік CO₂ цієї Конвенції включав 8 пестицидів (альдрін, хлордан, діельдрін, ендрін, гептахлор, мірекс, токсафен, ДДТ), 2 промислові хімічні речовини (гексахлорбензол, який також може бути віднесений до групи пестицидів, поліхлоровані біфеніли) і 2 нецільові побічні продукти (поліхлоровані дібензопарадіоксин і поліхлоровані дібензофурані).

Аналіз розвитку запропонованих на міжнародному рівні заходів щодо гарантії екологічної безпеки засвідчує низький рівень розвитку промислових технологій утилізації CO₂ із наведеного переліку, в той час як сам цей перелік поповнюється новими позиціями. Складність створення таких технологій пов'язана не лише з надзвичайною хімічною стійкістю цих речовин за нормальних умов [6]. Зазвичай, деструктивні способи утилізації речовин пов'язані з використанням високих температур: спалювання, піроліз, електродугове випалювання тощо. Проте в реакторах, де відбуваються ці процеси, завжди існує перехідна зона між областю, де протікає інтенсивне розкладання цільових сполук, та середовищем за нормальних умов. Отже, такі реактори принципово містять зону, в якій з високою імовірністю можуть протікати зворотні процеси, що призводять до синтезу токсичних речовин. Наприклад, при знищенні хлорорганічних CO₂ в піролізних печах відбувається інтенсивне напруцювання діоксинів внаслідок фундаменталь-

них термодинамічних властивостей піролітичного розкладання ПХБ [7]. Тобто, має місце не загальне їх знешкодження, а лише перетворення одного різновиду CO₂ в інший. Ще складніше добитись необхідного результату при знищенні токсичних забруднювачів, які існують у вигляді водних розчинів. Проблема полягає в тому, що присутність молекул води, гідроксили та водню в зоні реакції за достатньо широкого діапазону температурних умов спричиняє каскадні процеси синтезу швидкодіючих отруйних речовин – наприклад, фосгену [8].

Одним із ефективних та небезпечних напрямів плазмово-хімічної очистки води від CO₂ може бути використання породжених електричними розрядами високоенергетичних хімічно-активних частинок як головного чинника деструкції токсичних молекул. Подолання конфлікту між потребами економіки сьогодні і необхідністю збереження навколишнього середовища, придатного для існування людства в майбутньому, може полягати в створенні новітніх інноваційних технологій, в яких затратна частина, пов'язана з утилізацією тих чи інших відходів, компенсується споживчою вартістю продуктів їх переробки. Оскільки протікання деструктивних реакцій за умови їх плазмової стимуляції може відбуватися в широкому спектрі альтернативних напрямів, то керування умовами такої стимуляції відкриває можливість необхідної селективності кінцевих продуктів процесу знешкодження. З результатів експериментів відомо, що обробка розрядною плазмою водних розчинів стійких високомолекулярних сполук може призводити до їх повної руйнації [9,10]. Проте питання зі скла-

ду кінцевих продуктів такої обробки залишається відкритим. Певного розуміння щодо вибору умов проведення плазмово-хімічної обробки водних розчинів токсичних високомолекулярних сполук можна одержати шляхом створення надійних комп'ютерних моделей кінетики хімічних процесів у розчинах, ініційованих внесенням в рідину активними факторами, породженими плазмою.

Плазмово-хімічні технології по знешкодженню високомолекулярних токсичних сполук у водних розчинах, які ґрунтуються на використанні високоенергетичних хімічно-активних частинок, потребують ефективних джерел таких часток, режим роботи яких близький до нормальних умов. Одним із методів опромінення поверхні рідини потоками таких часток може бути створення газорозрядної плазми атмосферного тиску, струм якої замкнено на робочу рідину [11].

Запропонована робота присвячена експериментальному та теоретичному дослідженню можливостей використання плазмово-рідинних систем атмосферного тиску для знешкодження окремих різновидів CO₂ у водних розчинах шляхом їх розкладання з утворенням газоподібних горючих продуктів та з'ясуванню вірогідних механізмів деструкції токсичних молекул під дією фізико-хімічних факторів, породжених плазмою.

Техніка експерименту

З метою виявлення найбільш ефективних чинників впливу плазми на хімічні процеси в рідинній фазі проведений порівняльний аналіз декількох плазмово-рідинних систем. Спільною характеристикою всіх розгля-

нутих систем є протікання розрядного струму крізь границю розділу плазма – робочий розчин.

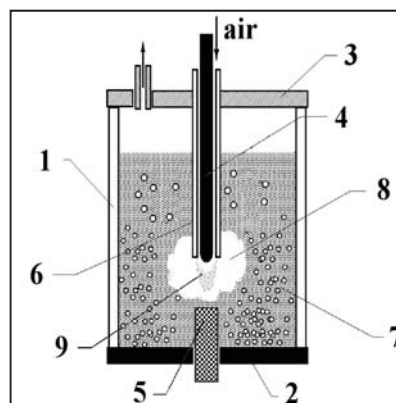


Рис. 1. Система з розрядом в газовому каналі з рідинною стінкою та додатковим ультразвуковим полем.

1 – кварцовий циліндр, робочий електрод, 3 – верхній фланець, 4 – опорний електрод, 5 – ультразвуковий випромінювач, 6 – ізолятор опорного електрода, 7 – робочий розчин, 8 – газовий канал, 9 – плазма.

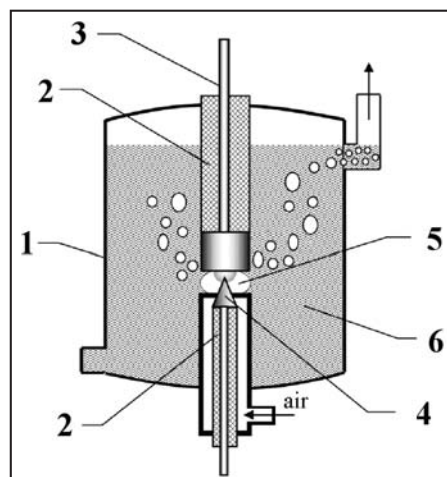


Рис. 2. Система з імпульсним розрядом в газовому каналі з рідинною стінкою.

1 – металевий корпус, 2 – ізолятори високовольних електродів, 3 – робочий електрод, 4 – опорний електрод, 5 – газовий канал, 6 – робочий розчин.

В одній з досліджуваних систем використовували розряд у газовому каналі з рідинною стінкою та додатковим ультразвуковим полем (система-1) [12]. Конструкцію цієї системи схематично зображено на рис.1. Вона складалась з робочої кварцової посудини циліндричної форми – 1, заповненої робочим розчином – 7. Динамічний газовий канал в об'ємі рідини – 8 створювали за допомогою продування повітря крізь простір між ізолятором – 6 та опорним електродом – 4. Для створення газорозрядної плазми – 9, струм якої протікав крізь поверхню робочого розчину на опорний електрод – 4, та занурений в рідину робочий електрод – 2 подавали постійну напругу величиною ~ 2 кВ. Додаткове ультразвукове поле частотою ~ 20 кГц створювали за допомогою феритового випромінювача. Регульовану акустичну потужність ультразвуку утримували вище порога збудження кавітації. Фланець – 3 використовували для герметизації системи. Постійна напруга живлення цієї системи обумовлює дуговий режим горіння розряду. Плазма такого розряду близька до рівноважної і середня енергія її частинок визначається температурою, яка в електричній дузі здебільшого визначається тепловим балансом.

Аналогічна система з імпульсним розрядом дозволила використовувати плазму з іншими характеристиками, а саме плазму іскрового розряду. Конструкція такої системи (система-2) схематично зображена на рис.2. Вона являла собою циліндричну камеру – 1, виконану з антикорозійної сталі в якій містився робочий розчин – 6. Газовий канал – 5 формували підведенням повітря з боку опорного електрода – 4. Для

створення серії іскрових розрядів між опорним електродом – 4 та робочим електродом – 3 подавали послідовність високовольтних імпульсів з амплітудою ~ 6 кВ, тривалістю ~ 4 мкс, та середньою енергією в імпульсі ~ 300 мДж. Інтервал часу між імпульсами становив ~ 200 мс.

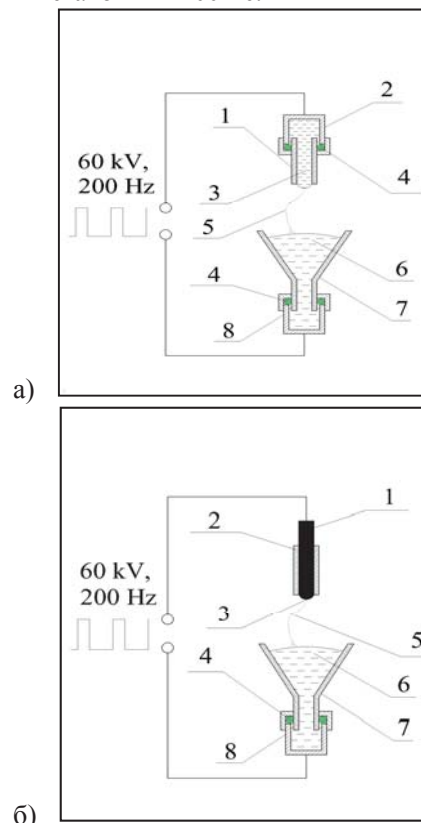


Рис. 3. Розрядна система з рідинним – а) та металевим – б) опорним електродом з імпульсно-періодичним високовольтним розрядом.

1 – опорний електрод, 2 а) – металева камера рідинного опорного електрода, 2 б) – ізолятор металевого опорного електрода, 3 а) – робоча рідина рідинного опорного електрода, 3 б) – поверхня металевого електрода наближена за формою до меніску, 4 – силіконове ущільнення, 5 – канал іскрового розряду, 6 – робочий розчин, 7 – посудина з робочим розчином, 8 – робочий електрод.

Іскровий розряд використаний в імпульсній системі мав довжину розрядного проміжку $d \leq 10$ мм. Такий розряд класифікують як іскровий розряд в умовах короткого стримера або коротка іскра [13]. Склад плазми короткої іскри суттєвою мірою залежить від процесів на поверхні металевих електродів. Умови довгого стримера $d \geq 20$ мм, приводять до створення плазми властивості якої не залежать від умов на електродах.

Розрядна система для реалізації довгого стримера (система–3) схематично зображена на рис.3. Для порівняння впливу матеріалу електрода на хімічні процеси в робочому розчині система була створена в двох модифікаціях: з рідинним – а) та металевим – б) опорним електродом. Рідинний опорний електрод складався з циліндричного кварцового ізолятора – 1.а), герметично введеного крізь силіконове ущільнення – 4 в нікелеву камеру для підведення струму – 2.а). Робочий розчин – 6 містився в скляній посудині конічної форми, що правила за робочий рідинний електрод – 7, яку герметично з'єднували із нікелевою камерою для підведення струму – 8 аналогічною до камери – 2. Опорний рідинний електрод заповнювали дистильованою водою – 3 а). Металевий опорний електрод – 1.б) розміщували в тефлоновому ізоляторі – 2 таким чином, щоб форма його робочої поверхні повторювала форму меніску рідинного електрода. Для пробою іскрового розряду між опорним та робочим електродами подавали серію високовольтних імпульсів напругою 75 кВ з частотою слідування 200 Гц. Плазмовий канал – 5 утворювався між поверхнею робочої рідини – 6, та поверхнею – 3, за

яку правив або меніск дистилату або робоча поверхня металевого електрода. Напруга пробою розряду на початку експозиції складала ~ 60 кВ. В процесі зміни хімічного складу під впливом плазми ця напруга зменшувалась в окремих випадках до 30 кВ. Середня енергія імпульсу становила ~ 200 мДж. Тривалість імпульсів дорівнювала 150 мкс.

На перший погляд, система з іскровим розрядом у повітряно-крапельному середовищі (рис.4.) випадає з наведеного ряду систем, оскільки в ній струм іскри протікає між металевими електродами. Однак є підстави вважати, що хімічні перетворення в рідинній фазі такої системи пов'язані не з іскровим розрядом між металевими електродами, а з довготривалим плазмовим процесом, який періодично збуджується в її об'ємі [14,15]. Згідно з матеріалами цих робіт, такий об'ємний процес може бути корельованою сукупністю іскрових розрядів між краплинами, які набувають різного заряду при взаємодії з плазмою основного розряду. Система з повітряно-крапельним середовищем (система – 4) складалась з кварцового корпусу циліндричної форми – 1. Основний розряд в системі пробивали між ізольованим кварцовою трубкою високовольтним електродом – 2, та заземленим електродом – 3. Повітряно-крапельне середовище – 4 створювали за допомогою ультразвукового розпилювача – 7. Розпилення робочого розчину – 5 здійснювали за допомогою ультразвукового фонтана – 6, який створювали дисковим п'єзоелектричним випромінювачем – 8. Частота ультразвукового поля становила 800 кГц, та акустична потуж-

ність ~ 60 Вт. Ультразвуковий розпилувач охолоджували проточною водою за допомогою оболонки – 9. Основний розряд живили серією імпульсів напругою 10 кВ, тривалістю 10 мкс та енергією $\sim 100 \div 200$ мДж. Інтервал часу між імпульсами був регульованим та становив $120 \div 400$ мс.

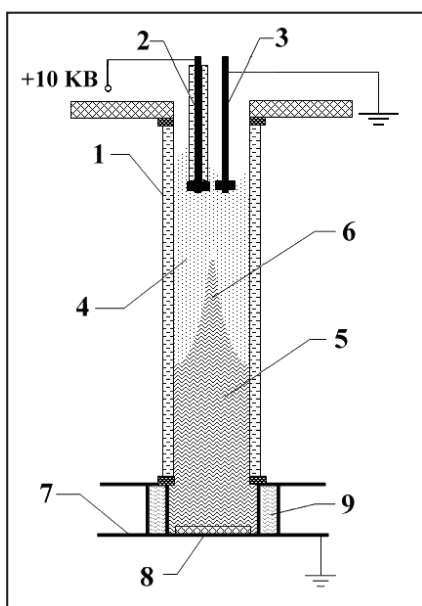


Рис. 4. Система з імпульсним розрядом в повітряно-крапельному середовищі.

1 – кварцова посудина, 2 – високовольний електрод в кварцовому ізоляторі, 3 – заземлений електрод, 4 – повітряно-крапельне середовище, 5 – робочий розчин, 6 – ультразвуковий фонтан, 7 – ультразвуковий розпилувач, 8 – п'єзоелемент, 9 – оболонка охолодження.

В усіх розглянутих системах вимірювали параметри плазми та хімічний склад робочих розчинів, який змінювався внаслідок дії активних факторів плазми. Електрофізичні характеристики досліджуваних розрядів реєстрували прямими вимірюваннями за допомогою ємнісних високо-

вольтних датчиків та трансформаторів струму з використанням швидкісних цифрових осцилографів «MTX1052» виробництва Metrix та «Regol DS1102M». Параметри плазми реєстрували методами емісійної спектроскопії для чого використовували CCD-спектрометри «Solar T II» та «OceanOptics S2000». Реєстрацію хімічного складу робочих розчинів здійснювали методами спектрофотометрії, рідинно-газової хроматографії та газової хромато-мас-спектрометрії. Спектри поглинання реєстрували спектрометром «Solar T II». Якісний та кількісний хроматографічний аналіз здійснювали за допомогою газового хроматографа «Кристаллюкс 4000M» виробництва компанії МетаХром та хромато-мас-спектрометра «Clarus 600» виробництва компанії PerkinElmer.

Механізми плазово-хімічної деструкції CO₂ у водних розчинах

Найбільш розповсюджена гіпотеза щодо механізму протікання хімічних перетворень органічних речовин у водних розчинах під дією плазми базується на тому, що плазма є постачальником хімічно-активних нестабільних реагентів, які й спричиняють малоймовірні за нормальних умов реакції деструкції стійких сполук.

З метою встановлення породжених плазмою реагентів проведені спектрофотометричні дослідження дистильованої води обробленою розрядом в системах 1 ÷ 4. Спектри поглинання розчинів зафіксовані для всіх систем, мали подібну форму та відрізнялись лише кількісними хара-

ктеристиками. Аналіз абсорбційних спектрів дає підстави стверджувати, що напрацьованими плазмою реагентами є пероксид водню, азотна та азотиста кислоти. Так, зображений на рис. 5 експериментально вимірний абсорбційний спектр та синтезований із спектрів стандартних розчинів пероксиду водню, азотної та азотистої кислот повністю співпадають. За законом Бугера – Ламберта – Бера ніяких додаткових речовин, крім перелічених, у дистильованій воді не напрацьовується.

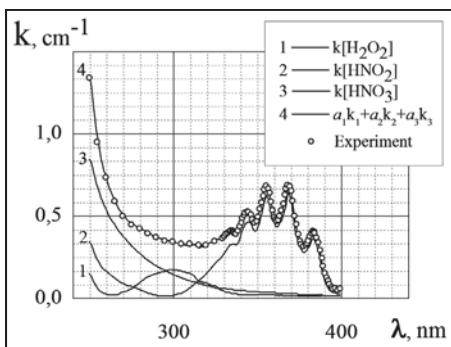


Рис. 5. Абсорбційний спектр водного дистилляту обробленого плазмою газового розряду в повітрі.

1 – спектр стандартного розчину пероксида водню, 2 – спектр стандартного розчину азотистої кислоти, 3 – спектр стандартного розчину азотної кислоти, 4 – спектр обробленого дистилляту: суцільна крива – суперпозиція кривих 1 ÷ 3, точки результат експерименту.

Фенільні сполуки, особливо ПХБ, є стійкими до хімічної руйнації кислотами і навіть більш сильними, ніж азотна та азотиста, проте при плазмовій обробці водних розчинів різних сполук, у тому числі і поліхлорбіфенілів, має місце часткове, а, в певних режимах, повне їх знищення. Цей факт свідчить про те, що збу-

дження деструктивних реакцій за участю фенільних груп у системах, що має швидше фізичну, ніж хімічну природу.

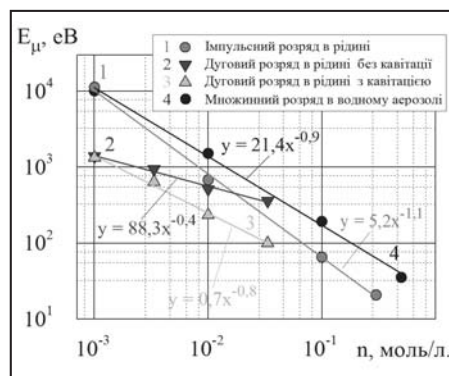


Рис. 6. Залежність енергії, витраченої на створення плазми, у відношенні до кількості зруйнованих молекул фенолу від концентрації розчину.

Крива 1 – імпульсний розряд в газовому каналі з рідинною стінкою; 2 – дуговий розряд в газовому каналі з рідинною стінкою без збудження кавітації; 3 – дуговий розряд в газовому каналі з рідинною стінкою із збудженням кавітації, 4 – довготривалий об’ємний плазмовий процес в повітряно-крапельному середовищі.

Для з’ясування реактивної ефективності плазмового знешкодження фенільних сполук проведено досліді по плазмовій обробці водних розчинів фенолу для систем 1, 2, 4. В результаті експерименту методами спектрофотометрії встановлено залежність концентрації залишків фенолу від часу експозиції розрядом. На основі виявлених залежностей та особливостей досліджених систем були побудовані в логарифмічному масштабі залежності енергії E_{μ} , витраченої на створення плазми відносно кількості зруйнованих молекул фенолу

та концентрації розчину (рис.6.). Сіра лінія з круглими сірими маркерами ілюструє відповідну залежність для системи–2. Чорна лінія з круглими чорними маркерами відноситься до системи–4. Сірі лінії з трикутними маркерами характеризують систему–1. Темно-сіра лінія з трикутними маркерами, орієнтованими верхівкою вниз, відповідає випадку з відсутністю кавітації в об'ємі робочого розчину. Світло-сіра лінія з трикутними маркерами, орієнтованими верхівкою вгору, відповідає випадку з наявністю кавітації в робочому об'ємі. Таке представлення результатів вимірювань дозволяють зробити висновок – чи процес деструкції відбувається внаслідок однієї елементарної реакції, чи в результаті каскадних ланцюгових реакцій. Якщо залежність в логарифмічному масштабі має вигляд прямої лінії, то це означає, що відповідна величина залежить від свого аргументу за ступеневим законом:

$$E_{\mu} = An^{\alpha}, \text{ де } A, \alpha - \text{ константи.}$$

Для наших залежностей у випадку, коли α приймає значення 1 та за умови виконання закону Арреніуса, хімічні реакції протікають у один акт взаємодії. Випадок, коли α відрізняється від 1, означає що відбувається протікання ланцюга каскадних хімічних реакцій або порушення закону Арреніуса. Останнє для рідини при кімнатній температурі за атмосферного тиску мало імовірно.

Аналіз отриманих залежностей дає підстави стверджувати, що використання саме іскрового розряду (криві – 1, 4. рис.6) може призвести до руйнації молекул фенолу в одноатомних реакціях. Більш того, в системі

4 при збільшенні концентрації до 20 моль/л енергія, витрачена на плазмово-хімічне руйнування однієї цільової молекули, змінює порядок енергії її дисоціації. Тобто, досягається максимально-можлива енергетична ефективність плазмово-хімічного знищення фенолу.

Використання дугового розряду, навпаки, спричиняє саме каскадні реакції (крива–2, рис.6). Той факт, що збудження в робочому розчині кавітації посилює ефект деструкції фенолу (крива –3 рис. 6.), також свідчить на користь гіпотези про фізичні механізми збудження деструктивних реакцій, оскільки кавітація не може створювати нові реагенти, а може лише забезпечувати збудження окремих внутрішніх ступенів свободи тих молекул, що вже існують у розчині. У системі 3 проведено дослідження з знешкодження деяких з найбільш стійких та розповсюджених СО₂, а саме тих речовин, що входять до списку хлорорганічних пестицидів, фунгіцидів та інсектицидів. Проведено обробку водних розчинів речовин р,р'-DDT, DDE та альдрін. Концентрація речовин в розчині становила ~ 1 мг/л. Використовували такі режими оброблення розчинів: позитивний і негативний потенціал на розчині для випадку рідинного опорного електрода (рис. 3а), та позитивний і негативний потенціал на розчині у випадку металевого опорного електрода (рис. 3б). Розчини обробляли імпульсно-періодичним розрядом з частотою 200 Гц протягом 60 хв. Хімічний склад органічних сполук у розчині до та після обробки встановлено методами рідинно-газової хроматографії та газової хромато-мас-спектрометрії. Результати

хімічного аналізу водних розчинів p,p' -DDT, оброблених імпульсно-періодичним високовольтним розрядом, показали повне знищення p,p' -DDT внаслідок такої обробки для всіх випробуваних режимів. Цей факт ілюструють відповідні хроматограми, наведені на рис.7. З наведених хроматограм видно, що пік, який відповідає p,p' -DDT (на хроматограмі це пік з часом утримання 17.59 хви-

лин), присутній лише на хроматограмі з необробленим розчином (рис.7 а). Інші хроматограми, що відповідають розчинам, обробленим плазмою, при використанні різного матеріалу опорного електрода та різної полярності потенціалу на робочому розчині, – відповідного хроматографічного піку не містять. Аналогічні результати були отримані також для DDE та альдріну.

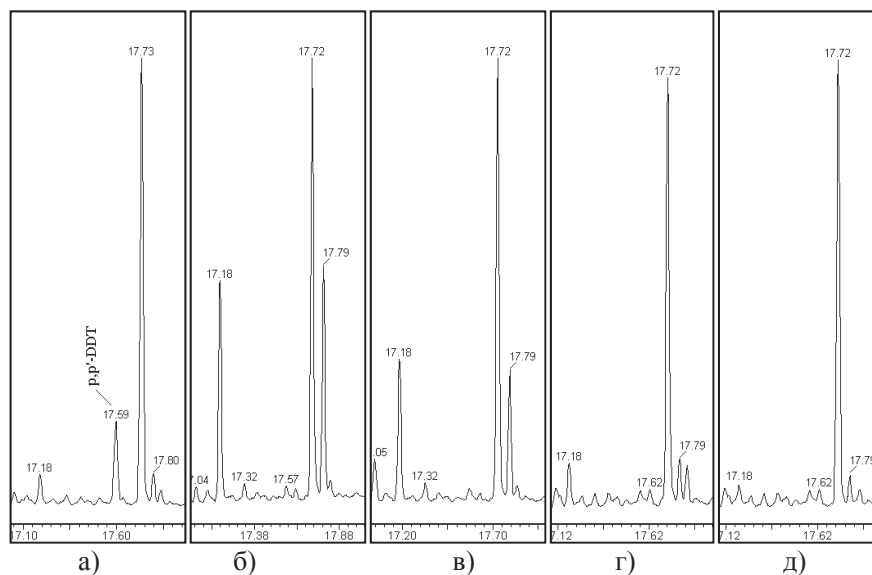


Рис. 7. Результати хромато-маспектрометричного аналізу результатів експозиції водного розчину p,p' -DDT плазмою високовольтного імпульсно-періодичного розряду. Фрагмент хроматограми а) відповідає необробленому розчину. Фрагменти б), в) – розчину, обробленому розрядом з рідинним опорним електродом та позитивним і негативним потенціалом на розчині – відповідно. Фрагменти г), д) – розряд з металевим опорним електродом та позитивним і негативним потенціалом на розчині.

З метою побудови кінетичної моделі механізму плазово-хімічної деструкції високомолекулярних сполук проведено експериментальні дослідження електрофізичних характеристик іскрового розряду в досліджуваній плазово-рідинній системі. Вони показали, що форма імпульсу напруги на розряді, який пробивається між двома

водними поверхнями або між металевою та водною поверхнею, певним чином еволюціонує в процесі експозиції розчину плазмою (рис.8.). Форма імпульсу напруги умовно складається з гострого піку амплітудою від 30 до 60 кВ та тривалістю $\sim 10\div 50$ μ s та трапецієвидного імпульсу амплітудою $10\div 20$ кВ та тривалістю $\sim 50\div 100$ μ s. Високо-

вольтний гострий пік відповідає ємнісному режиму горіння розряду, трапецієвидний – індуктивному. Еволюція розрядного імпульсу полягала в зростанні крутизни Ξ_C заднього фронту «ємнісного» піку, та зменшенні кута нахилу Θ_L «плато» індуктивного режиму. Рис. 9 ілюструє залежність від часу експозиції цих показників форми імпульсу напруги на розряді. З результатів експерименту видно, що еволюція форми імпульсу переважно відбувається в перших 120 сек. експозиції робочого розчину плазмою. Порівняння кривих еволюції форми імпульсу для металевих та рідинних робочих електродів дають підстави вважати, що ця еволюція пов'язана із зміною електропровідності розчинів внаслідок зміни їх хімічного складу під дією плазми. Тобто, активні частки, породжені в плазмі, потрапляють у розчин і в основному визначають фізико-хімічний стан рідини. Одночасно фізико-хімічний стан рідини визначає умови пробою та особливості формування каналу розряду, що суттєво ускладнює досліджувану систему в порівнянні із класичним випадком металевих електродів.

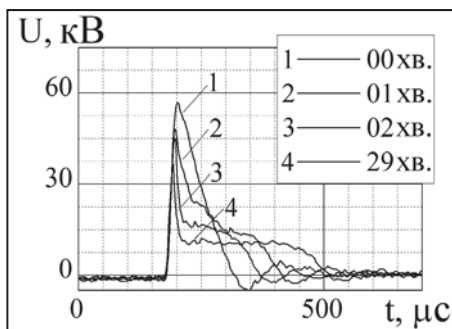


Рис. 8. Еволюція форми імпульсу напруги протягом експозиції розчину плазмою. Крива – 1 відповідає стану розчину на початку обробки, 2 – експозиції протягом 1 хв., 3 – 2 хв., 4 – 29 хв.

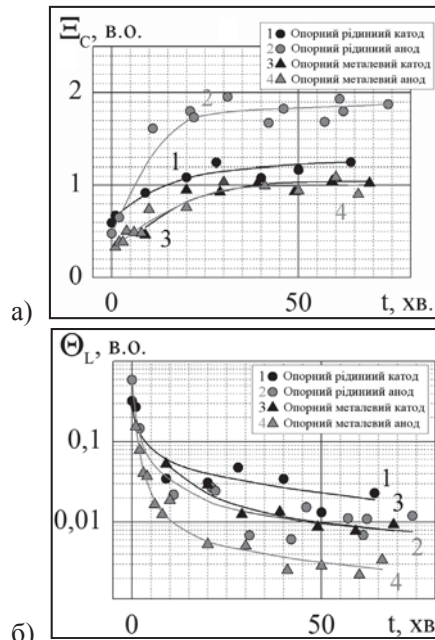


Рис. 9. Залежність крутизни Ξ_C заднього фронту високовольтного піку розрядного імпульсу – а) та кута нахилу Θ_L «плато» індуктивного режиму горіння розряду – б) для різних конфігурацій розрядної системи.

Круглі маркери відповідають рідинному опорному електроду, трикутні – металевому. Чорним кольором позначено випадок позитивного потенціалу на робочому розчині, сірим – негативного.

Кінетичну модель іскрового розряду між поверхнями рідини будували як розвиток класичної моделі довгого стримеру [16] за умови рідинних електродів. Кінцева мета моделювання полягала в обчисленні кількості частинок, що потрапляють у рідинну фазу з плазми за один високовольтний імпульс, розрахунку залежності відносної електропровідності від часу та порівнянні її з експериментально отриманими кривими. Згідно з [16], класична базова фізична модель довгого стримеру включає рівняння неперервності для електронів,

позитивних і негативних іонів різних молекул з урахуванням джерела фотоіонізації та електронно-збуджених молекул:

$$(n_e \vec{v}_e) = (k_i N + k_i^* n^*) n_e - (k'_a + k''_a N) N_e n_e + (k_d N + k_d^* n^*) n_- - \beta_{ei} n_+ n_e + S_\phi \quad (1);$$

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} + \nabla \cdot (n_+ \vec{v}_+) = (k_i N + k_i^* n^*) n_e - \beta_{ei} n_+ n_e - \beta_{ii} n_- n_+ + S_\phi \quad (2);$$

$$\frac{\partial n_-}{\partial t} + \nabla \cdot (n_- \vec{v}_-) = (k'_a + k''_a N) N_e n_e - (k_d N + k_d^* n^*) n_- - \beta_{ii} n_- n_e \quad (3);$$

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = k^* N n_e - k_i^* n^* n_e - k_q N n^* \quad (4);$$

$$\vec{v}_k = \vec{v}_{др.k} - D_k \nabla (\ln(n_k)) \quad (5).$$

Де, N, n^*, n_e, n_+, n_- (скорочено: n_k) – концентрації нейтралів, збуджених молекул, електронів, позитивних та негативних іонів; відповідно, $\vec{v}_k, \vec{v}_{др.k}$ – швидкість та дрейфова швидкість k -ї компоненти плазми; D_k – коефіцієнт дифузії k -ї компоненти плазми; S_ϕ – джерело фотоіонізації; β_{ei}, β_{ii} – коефіцієнти електронно-іонної та іон-іонної рекомбінації.

Наводимо рівняння Пуассона для електричного поля:

$$\Delta \varphi = e \frac{n_e + n_+ - n_-}{\epsilon_0}, \quad E = -\nabla \varphi \quad (6).$$

Рівняння балансу енергії для газової температури:

$$c_v N \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_n jE + Q_{vT} + Q_{eT} \quad (7),$$

та релаксаційне рівняння:

$$\frac{\partial \mathbf{E}_v}{\partial t} = \lambda_v jE - Q_{vT},$$

$$Q_{vT} = \frac{\mathbf{E}_v - \mathbf{E}_v(T)}{\tau_v(T)} \quad (8).$$

Де j – густина струму; E – подовжене поле в каналі; c_v – теплоємність однієї молекули; λ_x – частина енергії, що пішла на збудження x -го внутрішнього ступеню свободи; Q_{vT}, Q_{eT} – внесок тепла від дезбудження коливних та електронних станів молекул; $\mathbf{E}_v(T)$ – рівноважна коливна енергія; $\lambda_{vT}(T)$ – час vT – релаксації.

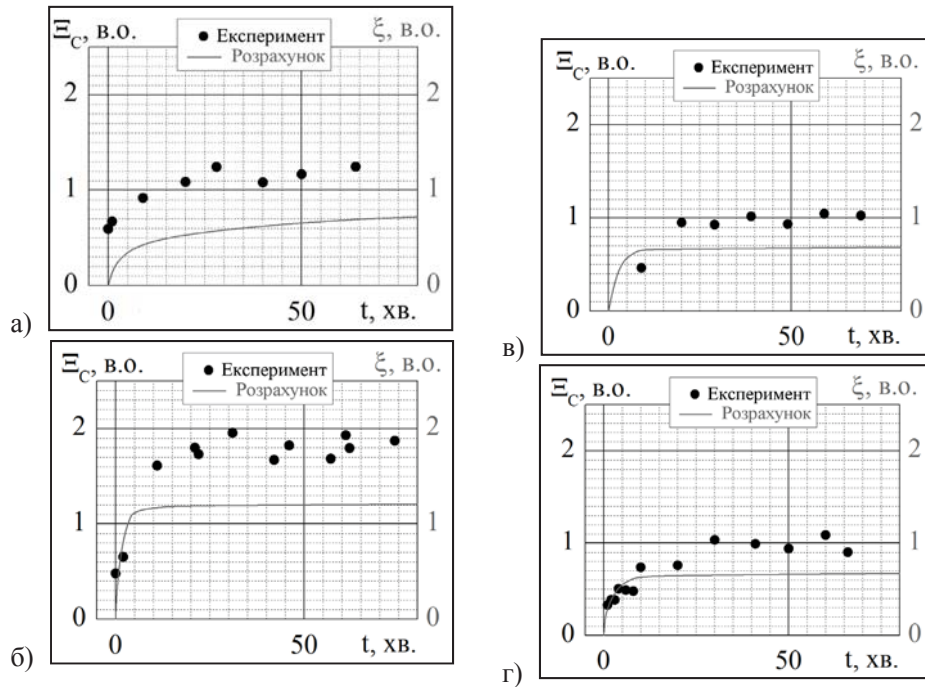


Рис. 10. Розрахункова залежність крутизни заднього фронту високовольтного піку розрядного імпульсу – ξ в порівнянні з експериментом – I_C . Графіки а), б) – відносяться до випадку рідинного опорного електрода, графіки в), г) – металевому. Графіки а), в) ілюструють випадок позитивного потенціалу на розчні, б), г) – негативного. Суцільна сіра крива – розрахунок, чорна маркери – експеримент.

Розширення класичної моделі на випадок рідинних електродів полягає в нехтуванні поверхневими ефектами, зокрема, фотоemisією з поверхні. Джерелом фотоіонізації були лише ізотропні об'ємні процеси. Зникнення часток на поверхні рідини розглядали як поступову втрату кінетичної енергії частинок набутої в плазмі на непружні зіткнення з молекулами розчину. Для рідинної фази розглядали збудження всіх внутрішніх ступенів свободи та ударну дисоціацію молекул. Константи елементарних процесів здебільшого брали з бази NIST. Ті константи, яких бракувало в базі, розраховували з квантово-механічних принципів за допомогою відомого пакета Gaussian 09W. За пла-

змо-утворюючий газ обирали суміш повітря з молекулами води та виключали з розгляду процеси з атомарними іонами металу. У газовій фазі компонентний склад суміші вважали неоднорідним уздовж аксіальної осі системи. Аксіальні профілі концентрації молекул води та компонентів повітря обчислювали за аналітичною теорією [17], виходячи з умов тепло масопереносу крізь границю рідина-газ при дифузному випаровуванні.

Результати моделювання розряду показали, що поведінка електропровідності в часі якісно збігається з отриманими на експерименті залежностями I_C та Θ_L . Цей факт ілюструють розраховані залежності крутизни ξ заднього

фронту високовольтного піку наближенням його форми за експоненціальним законом і зіставленням з вимірними в експерименті Ξ_C (рис. 10). Виявлено різке зростання електропровідності у декілька разів у початкові моменти часу з подальшим виходом на насичення. Проте задовільного кількісного збігу ні за характером часу виходу на насичення, ні за рівнем зростання електропровідності запропонована модель не показала. Розрахований час виходу на насичення був втричі меншим від експериментального, а рівень наведеної електропровідності приблизно в 2 рази нижчим від отриманих на експерименті для всіх досліджуваних розчинів. Найкращий кількісний збіг результатів експерименту та розрахунку мав місце для дистильованої води. Розрахований характерний час в межах похибки експерименту збігався з експериментальним, а розрахований рівень насичення приблизно в 1,3 разів був нижчий від експериментального. Розбіжності розрахунків з експериментом можуть бути пояснені тим, що в моделі не було враховано, що продукти ударної дисоціації складних органічних молекул також є нестійкими і відбувається цілий ланцюг поступового розпаду складних фрагментів [18]. Останнє приводе до суттєвого збільшення електропровідності розчину, через генерацію в його об'ємі більшої кількості носіїв струму, ніж внаслідок обчисленої кількості актів ударної дисоціації.

Незважаючи на кількісні розбіжності з експериментом, порядок величин та характер залежностей запропонована модель описує задовільно, отже її результати разом з отриманими на експерименті можуть бути використані для висунення ро-

бочої гіпотези щодо механізму деструкції CO_3 у водних розчинах. Провідним механізмом впливу плазми на рідинну фазу, закладеним в модель, є ударна дисоціація молекул рідини внаслідок іон-молекулярних зіткнень на границі розділу фаз. На користь саме такого механізму говорить наведена сукупність експериментальних даних. Узагальненням окреслених результатів можуть бути такі положення:

- хімічна природа високоенергетичних частинок, які потрапляють в рідинну фазу з плазми, слабо впливає на швидкість та інтенсивність процесів деструкції високомолекулярних хлороорганічних сполук у водних розчинах і позначається лише на складі кінцевих продуктів їх розпаду;
- характер процесів деструкції високомолекулярних хлороорганічних сполук у водних розчинах значно залежить від енергії часток плазми, що бомбардують поверхню рідини. Частки з енергіями в інтервалі $1\div 10$ eV переважно спричиняють каскадні хімічні реакції деструкції складних молекул частки з енергіями;
- якісна поведінка електрофізичних властивостей розчину хлороорганічних сполук, що перебував під дією плазми, отримана внаслідок числових розрахунків з використанням моделі, в якій прийнято, що основним процесом деструкції складних молекул є ударна дисоціація в іон-молекулярних зіткненнях, задовільною мірою збігається з експериментальними результатами.

Наведені положення дають підстави вважати гіпотезу, що ударна дисоціація

в іон-молекулярних зіткненнях є провідним механізмом знешкодження CO₂ у водних розчинах, найбільш достовірною. Проте створення надійної теорії на підставі висунутої гіпотези потребує подальшого накопичення експериментального матеріалу та уточнення теоретичних моделей.

Продукти плазово-хіміної деструкції p,p'-DDT у водних розчинах

Феноменологічними спостереженнями зафіксовано, що газофазні продукти, які виділяються внаслідок обробки розчинів у певних режимах розряду, є горючою речовиною. У випадку позитивного потенціалу на розчині та рідинного опорного електрода спостерігали самозаймання газованих продуктів хімічних реакцій,

що протікали в об'ємі розчину. Зона горіння була розташована на дні посудини, під шаром рідини біля металевої поверхні струмо-підвідної камери (8, рис.3).

Сучасні аналітичні методики встановлення та визначення кількісного вмісту речовин орієнтовані на апріорні дані щодо цільової речовини, яка підлягає аналізу. Оскільки якісний склад газофазних продуктів реакцій деструкції CO₂ у проведених експериментах не відомий і є предметом встановлення, то для постановки експериментів з використанням аналітичних меток необхідно оцінити хімічний склад об'єктів аналізу альтернативними методами. Таким альтернативним методом було обрано моделювання хімічної кінетики в розчині, ґрунтоване на даних хроматографії та результатах моделювання розряду.

Таблиця 1. Продукти деструкції p,p'-DDT (C₁₄H₉Cl₅) під дією плазми високовольтного імпульсно-періодичного розряду. Темним кольором позначена наявність відповідної речовини.

Речовина	Вихідний розчин	Рідинний електрод		Металевий електрод	
		На розчині +	На розчині –	На розчині +	На розчині –
C ₁₀ H ₁₈ O ₂					
C ₂₂ H ₄₄					
C ₁₉ H ₃₄ O ₂					
C ₂₂ H ₄₂ O ₄					
C ₁₉ H ₃₈ O ₂					
C ₁₆ H ₃₄ O					
C ₂₇ H ₅₆					
C ₁₄ H ₉ Cl ₅					
C ₂₂ H ₄₂ O ₄					

Створення комп'ютерної моделі хімічної кінетики фактично зводиться до правильного вибору початкових реагентів, умов протікання процесів та визначення констант швидкостей обраних реакцій. Отже, розв'язання задачі щодо встановлення хімічного складу газофазних продуктів плазової деструкції p,p'-

DDT у водному розчині проводили за допомогою пакета KinTek Global Kinetic Explorer V 4.0. Початковими умовами для протікання реакцій в розчині вважали ударну дисоціацію молекул води та p,p'-DDT частинками плазми, якісний склад та енергію яких брали з числових

розрахунків кінетики плазми для умов експерименту.

Імовірні продукти розкладу *p,p'*-DDT за даними хроматографії для кожного режиму наведено в таблиці 1.

За допомогою комп'ютерного симулятора здійснювали перевірку моделі для максимально можливого переліку хімічних реакцій. При цьому послідовно відкидалися реакції, що призводили до стаціонарного набору високомолекулярних сполук, який не збігався з результатами хроматографічних досліджень. Обчислені концентрації газофазних продуктів реакції давали кількісні оцінки складу горючої речовини, що утворювалась у результаті плазмово-хімічної деструкції *p,p'*-DDT.

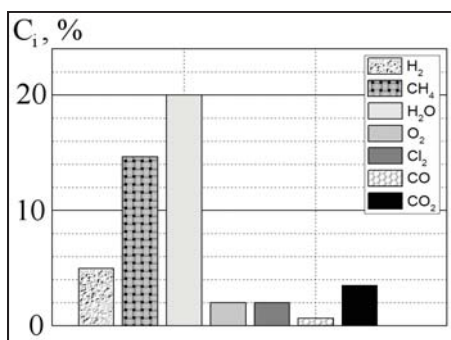


Рис. 11. Склад газофазних продуктів деструкції *p,p'*-DDT високовольтним іскровим розрядом за результатами моделювання. Текстурою виділені імовірні горючі компоненти.

Наведені експериментальні результати одержані за стаціонарних умов моделювання хімічних процесів у розчині. Обчислені концентрації газофазних продуктів реакції давали кількісні оцінки складу горючої речовини (рис.11.), що утворювалась в результаті плазмово-хімічної деструкції *p,p'*-DDT. Отримані оцінки які-

сного та кількісного складу газофазних продуктів показали, що водень становить ~ 5% горючої суміші, чадний газ ~ 0.7%, етилен ~14.7%. Решта складових являла собою набір більш важких вуглеводнів, якісний склад яких є чутливим до обраної системи реакцій, і в умовах запропонованого підходу не може бути встановлений з достатнім ступенем достовірності.

Висновки

- Результати експерименту та розрахунків дають підстави вважати, що найбільш імовірний механізм плазмово-хімічної деструкції стійких хлорорганічних забруднювачів у водних розчинах є пряме збудження дисоціативних коливних станів їх молекул в актах іон – молекулярних зіткнень. Для цього механізму більш доцільні високовольтні імпульсні розряди. Додатковим механізмом збудження таких станів може бути передача енергії збудження обертальних станів молекул води в множинних зіткненнях з молекулами забруднювача. Цей механізм більш притаманний дуговим розрядам.

- Методами газової хроматографії було доведено, що обробка водного розчину *p,p'*-DDT, DDE та альдріну плазмою високовольтного імпульсно-періодичного розряду призведе до їх повного розкладення. Газофазні продукти цього розкладання є сумішшю горючих речовин і можуть бути використані в технологіях створення штучних палив.

- У результаті комп'ютерної симуляції імовірних хімічних процесів, що протікають у водному розчині *p,p'*-DDT, було визначено

оцінку якісного та кількісного складу газофазних продуктів його деструкції. Оцінки показали, що водень становить ~ 5% горючої суміші, чадний газ ~ 0,7%, етилен ~14,7%.

Література

1. Convention on Long-Range Trans-boundary Air Pollution, Geneva, 1979.
2. The 1998 Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs).
3. Basel Convention on the Control of Transboundary Movement of Hazardous Wastes and their Disposal, Basel, 1989.
4. Rotterdam Convention on the Prior Informed Consent Procedure for Certain Hazardous Chemicals and Pesticides in International Trade, Rotterdam, 1998.
5. Стокгольмська конвенція о стойких органических загрязнителях. Стокгольм, 2001. (Стокгольмська конвенція про стійкі органічні забруднювачі. СПД "Вальд", Київ).
6. Donnelly J.R., Dupuy E.A., McDaniel D.D. et al// Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment/Eds. L.H.Keith, C.Rappe,G.Choundhary. Stoneham. MA:Butterworth Publ., 1985. P.339.
7. В.Г. Петров Исследование термодинамики реакций полибромированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в установках по сжиганию отходов // Вестник удмуртского университета 2013. вып. 1 физика. химия с.22.
8. Касимов А.М., Семенов В.Т., Щербань Н.Г., Мясоєдов В.В. Современные проблемы и решения в системе управления опасными отходами. - Харьков: ХНАГХ, 2008. - 510 с.
9. Присяжневич И.В., Шаповал В.А., Юхименко В.В., Черняк В.Я., Ольшевський С.В., Трохимчук А.К., Кухта Б.Н. Токсичность водных растворов после плазменной обработки // Тезисы докладов международной научно-практической конференции "Энергоэффективность" 15-17 октября 2007 г., Киев, Украина, стр. 94-95.
10. Sergij Olszewski, Valeriy Chernyak, Evgen Martysh, Oleg Nedybalyuk, Vitalij Yukhymenko, Sergij Sidoruk, Iryna Prysyazhnevich, Olena Solomenko PLASMA ASSISTED DISTRUCTION OF ORGANIC MOLECULS IN DYNAMIC PLASMA-LIQUID SYSTEMS // 7th International Conference "Electromagnetic Devices and Processes in Environment Protection" ELMECO- 7, September 28 - 30, 2011, Nałęczów, Poland - P.17-18(Contributed Papers).
11. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М., "Наука", 1979. – 248 с.
12. S.V. Olszewsky, O.V. Solomenko, V.Ya. Chernyak, N.V. Belenok Influence Of ultrasonic radiation on the properties of plasma in a gas discharge immersed in a liquid. //ISSN 2071-0186. Ukr. J. Phys. 2010. Vol. 55, No. 10, p.1089.
13. Лозанский Э.Д., Фирсов О.Б. Теория искры. М., Атомиздат, 1975, 272 с.
14. Serge Olszewski, Waldemar Wójcik Simulation of long-lived plasma process, created by the impulse discharge in droplet environment// IAPGOŚ 4a/2012 p.42.
15. Serge Olszewski, Tamara Lisitchenko, Vitalij Yukhymenko Long-lived plasma process, created by impulse discharge in micro-disperse droplet environment.//Acta Polytechnica 53(2):213–218, 2013
16. БАЗЕЛЯН Э.М. РАЙЗЕР Ю.П. Искровой разряд: Учеб. пособие: Для вузов. М.:Изд-во МФТИ.– 1997.-320 с.
17. В. В. Кузнецов Условия переноса тепла и массы на границе раздела жидкость-газ при диффузионном испарении //Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics 2010, 3(2), 216-227с.
18. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений.– Л.: Химия.– 1986.–176 с.