

Проведено аналіз сучасного стану деструктивних методів видалення фенолів із природних вод. Досліджено процеси вилучення фенолів із використанням реагенту Фентона, гідродинамічної кавітації, обробкою пероксидом водню, активованим вугіллям. Визначено межі використання окремих схем деструкції фенолів залежно від їх концентрації та параметрів рН вихідної води.

Ключові слова: гідродинамічна кавітація, гідроксильні радикали, очищення води.

A.N. KVARTENKO

National University of Water and Environmental Engineering, Rivne city

L.A. SABLIIY

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

I.B. GRUK

Rivne State Humanitarian University

REMOVAL OF PHENOLS FROM MULTI-COMPONENT UNDERGROUND WATERS BY METHOD OF HYDRODYNAMIC CAVITATION

The aim of this work is to study possibilities of using the method of hydrodynamic cavitation for destroying phenols in underground waters. As a result of carrying out the survey of present-day scientific researches and developments it was determined that under the use of the method of hydrodynamic cavitation there are created in water highly active OH radicals with the relatively oxidizing capability 2,05 which exceeds twice the relatively active capability of chlorine, by 1,56 times - of hydrogen peroxide and by 1,34 - of ozone. The kinetics was researched of phenols oxidation with concentrations 0,08-0,5 mg/cub. dm and 1,0 - 2,1 mg/cub. dm under different values of pH. As a result of carrying studies the possibility was determined of destroying phenols in a model solution on account of the emergence in the process of hydrodynamic cavitation of hydroxide radicals with their concentration up to 0,5 mg/cub. dm. It was established that under concentrations of phenols in a model solution from 0,5 to 1,5 mg/cub. dm the process of their destruction and oxidation may be conducted in two steps. At the first step - with the use of the hydrodynamic cavitation. At the second one - with the help of after-oxidation and sorption jointly of peroxide of hydrogen (with the concentration up to 100 mg/cub. dm) and 1 g/cub. dm of powder-like activated carbon with the 20 minutes contact period. The paper presents results of theoretical and experimental investigations concerning the use of the method of hydrodynamic cavitation for destroying phenols with the subsequent withdrawal of formed intermediates with the help of electrolyte solution beyond the boundary of reaction zone.

Key words: hydrodynamic cavitation, hydroxyl radicals, water purification.

За даними [1] 24,2% підземних вод основного водоносного горизонту України можна віднести до умовно захищених, 36,2% – до незахищених від антропогенних та природних забруднень. В окремих областях ці відсотки є значно вищими. Зокрема, в Волинській області вони складають, відповідно, 40,7 та 28,7%; Закарпатській – 1,8 та 91,2%; Житомирській – 9,8 та 67%; Рівненській – 81 та 15,6%. Проведені нами моніторингові дослідження параметрів якості підземних вод у 90 населених пунктах зазначених областей свідчать про наявність забруднень як природного (залізо, марганець, залізоорганічні сполуки, гумінові кислоти), так й антропогенного (феноли, амонійні сполуки, поверхнево активні речовини) походження. За даними наших досліджень із 20 водозаборів Рівненської та Волинської областей, придатних для господарсько-питного водопостачання без попереднього очищення, виявилися 29%, забрудненими (із концентраціями фенолів 0,0011 – 0,2 мг/дм³) – 41,6%, дуже забрудненими (із концентраціями фенолів 0,21 – 0,5 мг/дм³) – 29,4%. Більшість із вказаних забруднень не може бути видалена на діючих станціях знезалізнення і потребує застосування спеціальних методів водоочищення. Тому дослідження та впровадження нових технологій в цьому напрямку є досить актуальним завданням.

Аналіз літературних даних дозволив зробити висновок щодо сучасних методів очищення води від фенолів, заснованих на окисних здатностях озону, пероксиду водню, перманганату калію, хлору. Застосування H₂O₂ дозволяє проводити окиснення великої кількості органічних забруднень. Цей підхід засновано на генерації гідроксильних радикалів OH[•] із H₂O₂ в присутності каталізатора – іонів заліза. Недоліком системи Фентона є доволі вузький оптимальний для реакції діапазон рН (від 2,0 до 4,0) та неможливість регенерації каталізатора. Гідроксильний радикал на відміну від інших окисників має найбільшу відносну окиснювальну здатність, причому на відміну від хлору та хлорнуватистої кислоти він не утворює токсичних продуктів у процесах хімічної реакції деструкції фенолів. Крім того, в порівнянні з KMnO₄, H₂O₂, O₃ реакції деструкції можуть йти за значень рН вихідної води без додаткового підкислення, як у випадку з H₂O₂, або підлуження, як з O₃. Існує кілька методів, доступних для отримання OH[•] радикалів, які можна поділити на фотохімічні та нефотохімічні. Фотохімічні методи: (O₃/УФ); (H₂O₂/УФ); (УФ – TO₂) [2, 3] є одночасно окислювальними і фотолітичними процесами. Відносний внесок кожного з елементів

залежить від багатьох факторів: інтенсивність і спектр ультрафіолетового опромінювання; співвідношення фаз окиснювачів, інтенсивності УФ; концентрації забруднень і їх природи; вмісту деяких компонентів природної води, які можуть виступати каталізаторами розкладу O₃ або частками OH· радикалів. До не фотохімічних методів слід віднести: озонування в лужному середовищі (рН>8,5); озонування в присутності пероксиду водню (O₃/H₂O₂); використання реагенту Фентона H₂O₂/Fe²⁺/рН (3,0...5,0). Проте наведені методи є досить дорогими та складними в експлуатації в системах водопостачання малих населених пунктів. Тому для очищення природних підземних вод від складних органічних сполук необхідним є такий метод, який дозволяє генерувати гідроксильні радикали й одночасно є простим та недорогим в експлуатації.

Проведений огляд сучасних наукових досліджень та розробок дозволив зробити висновок, що при використанні методу гідродинамічної кавітації (ГДК) у воді утворюються OH· радикали, необхідні для очищення від фенолів. Дослідженням методу ГДК присвячені наукові роботи Вітьєнко Т.М., Гумницького Я.М., Дубровської О.Г., Кулагіна В.А., Немчинного А.Ф., Промтова М.А., Федоткіна І.М., Шевчук Л.І. та ін. [4–9]. Сутність методу ГДК пов'язана з одночасною дією двох механізмів: розповсюдженням ударних хвиль поблизу колапсуючих кавітаційних мікропухирців та ударною дією кумулятивних мікроструменів при їх несиметричному колапсі. В результаті відбувається локальне підвищення температури та тиску поблизу пухирця з утворенням високоактивної області для проведення різних хімічних реакцій та процесів. Відомо, що при обробці рідин в умовах ГДК відбувається активація молекул води з утворенням активних мономерних молекул H₂O* [4]. Одночасно з цим у фазі стиснення парогазових бульбашок відбувається генерування радикальних продуктів розкладу молекул води [5, 6]:



В роботі [6] за допомогою методу “спинових пасток” під час сонолізу води була доведена присутність радикалів H· і OH·. За наявності у кавітаційній бульбашці кисню можливі реакції трансформації радикалів:



Дослідження кавітаційної обробки води в атмосфері різних газів дозволило ряду авторів [7,9] виявити присутність хімічного фактору в процесі накопичення у воді молекулярного кисню, пов'язане із рекомбінацією створених радикалів:



В роботах [4, 5] наведено механізми реакцій рекомбінації радикалів та зазначено, що остаточними продуктами у воді після проходження процесу ГДК можуть бути H₂O ⇒ H₂O*, H·, OH·, H⁺, OH⁻, H₂, H₂O₂. Підкреслено можливість реакції між радикальними продуктами H· та молекулами пероксиду водню:

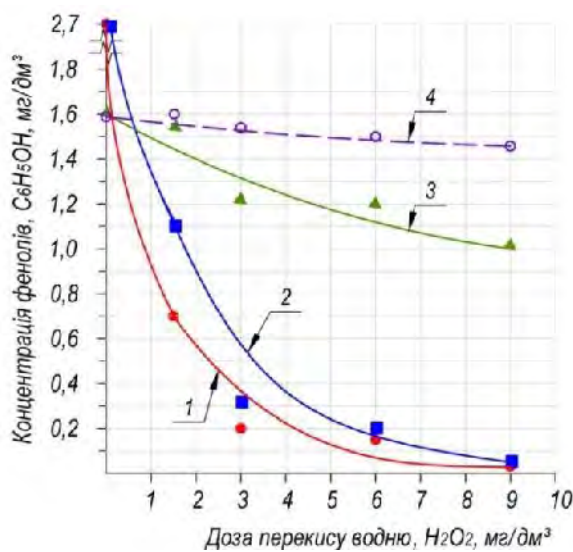


Таким чином, в результаті процесу ГДК здатний утворювати високоактивні радикали OH· із відносною окислювальною здатністю 2,05, яка перевищує в два рази відносну активну здатність хлору, в 1,56 рази – пероксиду водню та у 1,34 рази – озону.

Метою даної роботи є визначення можливості використання методу ГДК для деструкції фенолів у підземних водах.

Дослідження проводилися в декілька етапів. На першому етапі нами було досліджено кінетику окиснення фенолів в залежності від рН модельного розчину та доз пероксиду водню в присутності іонів заліза(II) (15 мг/дм³). Модельні розчини об'ємом 1 дм³ готували на основі водопровідної води із внесенням фенолу (2,7 мг/дм³ та 1,6 мг/дм³) та коригуванням рН, відповідно до 5,0; 5,5; 6,0; 6,5. Далі з кожного об'єму із відповідними рН та концентраціями фенолів відбирали по чотири проби об'ємами по 100 мл, додавали розрахункову концентрацію сульфату заліза (II) та пероксиду водню. Після перемішування впродовж 30 хв додавали розчин коагулянту оксихлориду алюмінію (20 мг/дм³) та

фільтрували через паперовий фільтр «синя стрічка», визначаючи концентрацію фенолів у фільтраті. Результати досліджень представлено на рис 1. Найбільш ефективними виявилися процеси окиснення

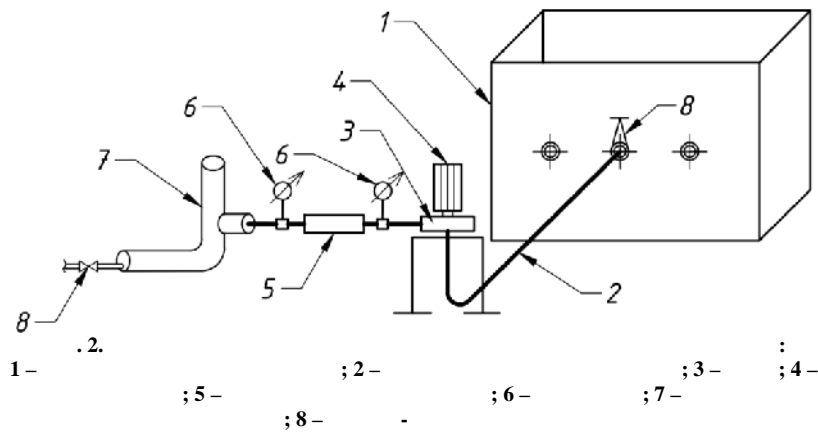


1. (II) :
1 – =5,0; 2 – =5,5; 3 – =6,0; 4 – =6,5

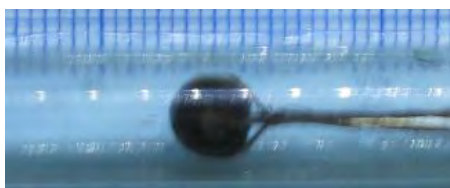
фенолів при рН 5,0 та рН 5,5 (рис. 1, криві 1, 2).

У цих випадках пероксид водню функціонує як окисник і процес частково відбувається за реакцією Фентона, коли на кожний окиснений пероксидом водню іон Fe^{2+} утворюється додатковий радикал $OH\cdot$, який в подальшому приймає участь в окисненні фенолу. В результаті необхідна кількість пероксиду водню в зоні реакції в присутності іонів Fe^{2+} зменшується в 1,5 рази і становить 10 мг/дм^3 , замість очікуваних $16,2 \text{ мг/дм}^3$, необхідних для повного видалення присутніх у воді фенолів. У біля нейтральних водах іони Fe^{2+} окислюються киснем повітря до Fe^{3+} , який не є каталізатором процесу, а пероксид водню може проявляти як окисні, так і відновні властивості, що значно гальмує швидкість окиснення.

На другому етапі дослідження проводилися на напіввиробничій установці (рис. 2). Метою дослідження було вивчення умов деструкції фенолів за методом ГДК – коагуляція – фільтрування. До складу установки входили: ємність з модельним розчином об'ємом 900 дм^3 , насос 3 (продуктивністю $4,3 - 6,7 \text{ м}^3/\text{год}$ та напором $2,2 \text{ ат}$), електродвигун 4, гідродинамічний кавітатор 5, манометри 6, контактна камера 7 діаметром 100 мм та об'ємом 12 дм^3 , запірно-регулююча арматура 8.



Модельний розчин готували на водопровідній воді з концентраціями фенолів $0,08; 0,3; 0,5; 1,0; 1,4; 1,6; 2,1 \text{ мг/дм}^3$ та різними величинами показника рН. Кавітаційний пристрій було обладнано знімними соплами діаметрами $5,3; 6,4; 8,4 \text{ мм}$ та насадками різних типів. В процесі проведення досліджень вивчали режими роботи ГДК з точки зору ефективності деструкції складних органічних комплексів при зміні геометрії течії. Установка працювала наступним чином: модельний розчин із певними значеннями рН та концентрацією розчинних фенолів із ємності 1 по всмоктувальному патрубку 2 насоса 3 подавався до гідродинамічного кавітатора 5. Оброблена вода надходила до контактної камери 7, де відбувався контакт деструктурізованих органічних сполук із реакційно здатними радикалами атомарного кисню $O\cdot$, гідроксильними радикалами $OH\cdot$, молекулярним киснем O_2 , які ініціювали перебіг всіх подальших радикальних реакцій за участю фенолів та їх похідних. Через певні періоди часу ($5, 30, 60, 90, 120 \text{ хв}$) проводили відбір проб із контактної колони. Проби обробляли розчином оксихлориду алюмінію дозою 20 мг/дм^3 та нейногенним флокулянтном. Після утворення пластівців проводили фільтрування обробленого модельного розчину через паперовий фільтр «синя стрічка» із подальшим визначенням концентрації фенолів у фільтраті.



а



б



в



г

На рис. 3 наведено результати візуальних досліджень виникнення кавітаційного потоку рідини в камері змішування кавітатора при різних типах насадок.

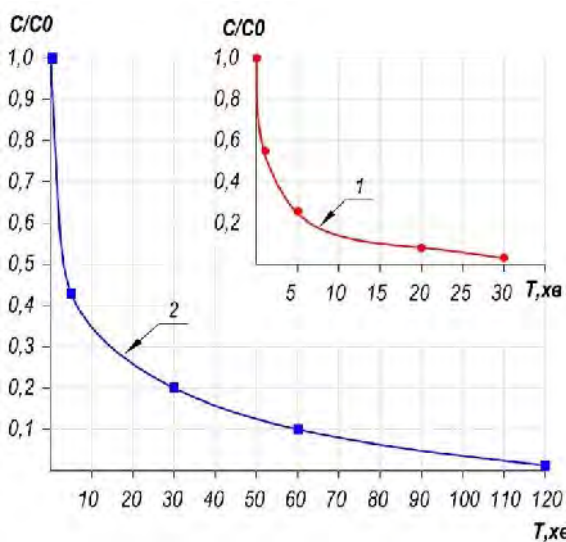
На рис.4 наведено результати досліджень деструкції фенолів в кавітаційному потоці при концентраціях $0,08$ та $0,5 \text{ мг/дм}^3$ при рН розчину $6,4 - 6,5$. Діаметр сопла становив $5,3 \text{ мм}$, в якості насадки використовували металеву кулю діаметром $14,5 \text{ мм}$ (рис. 3 а-б).

На рис. 5 наведено результати досліджень деструкції фенолів при концентрації у модельному розчині від $1,0$ до $2,1 \text{ мг/дм}^3$ та різних значеннях рН. При концентраціях фенолів у розчині $2,0 \text{ мг/дм}^3$ та величині рН $6,3$ деструкція та видалення фенолів лише за допомогою ГДК складала $48-55\%$ (рис. 5, графік 1). Максимальну деструкцію спостерігали одразу на виході із ГДК та в перші хвилини контакту $OH\cdot$ радикалів із розчином. При збільшенні терміну контакту до 60 хв в обробленому розчині спостерігали

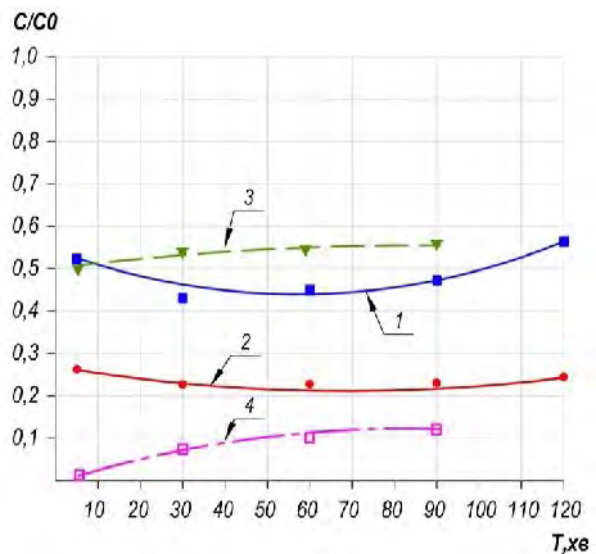
підвищення концентрації фенолів (рис. 5, графік 1), що свідчить про проходження реакції у зворотному напрямку, недостатню окисну потужність системи та необхідність своєчасного виведення окиснених сполук за межі зони реакції із залученням процесу коагуляції. При використанні трьох рециклів концентрація залишкового фенолу у розчині становила 0,003 – 0,001 мг/дм³. Однак використання такого методу для станцій водоочищення не є економічним, і тому необхідно було розглянути інші можливості підвищення окисної потужності системи.

При використанні сопла d=5,3 мм та конусної латунної насадки (рис. 3, в, г) ефективність окиснення фенолів досягала 70% на виході з ГДК. Проте при тривалому контакті без обробки розчином коагулянту, як у попередньому випадку, спостерігали процес відновлення фенолів у розчині (крива 2). Однак при використанні такої конфігурації сопла та насадки можливим є окиснення до 1,0 мг/дм³ розчинних фенолів в умовах «жорсткої» кавітації. Проведені дослідження щодо вивчення окисної спроможності системи при введенні до зони кавітації кисню із атмосфери повітря зменшували ефективність деструкції фенолів на 15 – 25 % (крива 3). У цьому випадку спостерігали явище демпфуючого впливу вільних газових включень на ефективність кавітаційно-кумулятивного процесу [7]. При цьому рідину, яка оточує кавітаційну бульбашку, вже не можна вважати такою, що не підлягає стисканню [8]. Згідно з [7], при вмісті вільного газу в рідині φ>10 – 20% швидкість звуку різко знижується, тому при достатньо малих швидкостях руху границі пухирців кумулятивні ефекти практично відсутні, оскільки вся його енергія знижується до енергії акустичного випромінювання та швидко гаситься у середовищі, яке стискається.

Грунтуючись на результатах теоретичних та експериментальних досліджень [4, 5] щодо утворення ОН[•] радикалів в результаті взаємодії Н[•] радикалів із пероксидом водню (реакція 6), нами було запропоновано введення в зону кавітації 3% розчину перексиду водню концентрацією 30 мг/дм³. Створене таким чином додаткове джерело ОН[•] радикалів дозволило підвищити ефективність деструкції фенолів при початковій їх концентрації 1,4 мг/дм³ та величинах рН 7,0 – 7,2 до 80%. Для досягнення необхідного ступеня очищення нами було проведено дослідження по доокисненню залишкових концентрацій фенолів за допомогою суміші перексиду водню концентрацією 80 – 100 мг/дм³ та 1 г/дм³ активованого вугілля з наступним 20-хвилинним контактом (крива 4).



4. : 1 – 0,08 / ³; 2 – 0,5 / ³



5. 1 – 2,1 / ³, 6,3; 2 – 1,55 / ³, 6,5; 3 – 1,2 / ³, 6,4; 4 – 0,6 / ³, 6,4

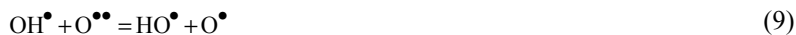
У результаті поєднання цих інгредієнтів спостерігали інтенсивне виділення активного кисню, який проводив процес доокиснення фенолів із їх одночасною сорбцією на поверхні активованого вугілля. Ефективність видалення фенолів на другому ступені складала 0,5–0,6 мг/дм³. Результати експериментальних досліджень, графіки фільтроциклів яких планується навести у наступних публікаціях, було підтверджено у виробничих умовах на станції водоочищення в с. Балашівка Рівненської області.

На основі відомого вільно-радикального механізму утворення ОН[•] радикалів в кавітаційному потоці [4–7] нами розроблено механізм деструкції фенолів із наступним виведенням утворених інтермедіатів за допомогою розчину електроліту за межі зони реакції.

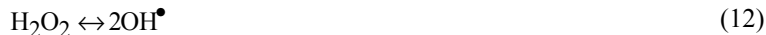
На початку процесу в ГДК реакція перебігає за вільно-радикальним механізмом із створенням на першій стадії гідроксильних радикалів ОН[•], які, в свою чергу, породжують розгалужену ланцюгову реакцію:



В якості проміжних продуктів може утворюватися H_2O_2 :



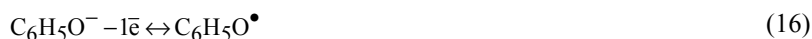
У середині бульбашок під дією кавітаційного тиску P та температури $T=10000K$, H_2O_2 дисоціює за радикальним механізмом:



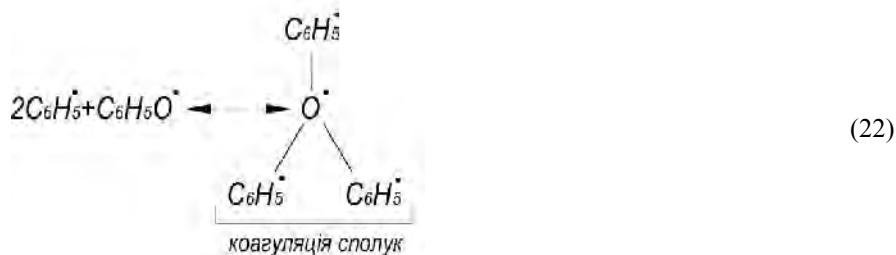
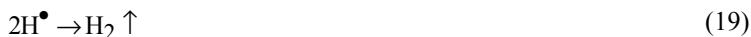
Феноли у воді дисоціюють як кислоти:



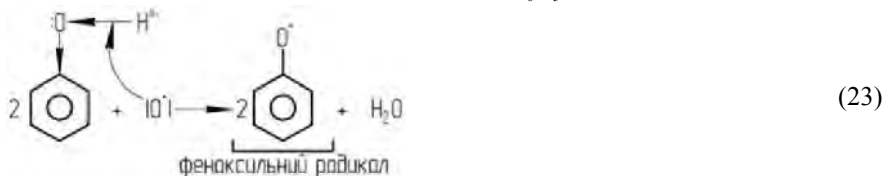
У кавітаторі відбуваються радикальні реакції:



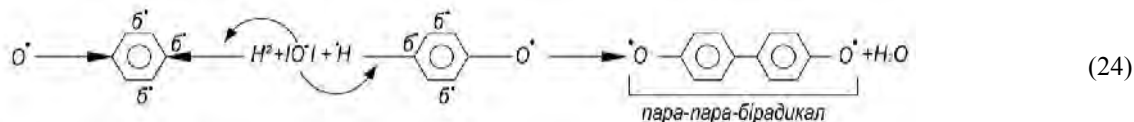
Рекомбінація:



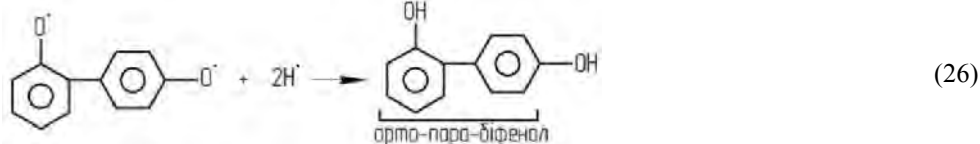
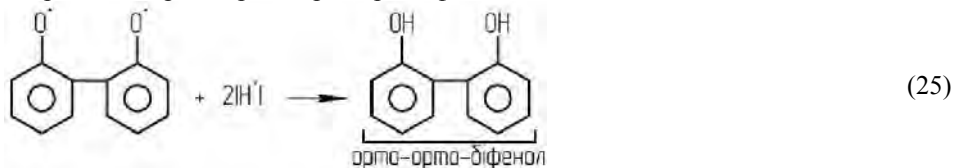
Відомо, що під дією одно електронних окисників, таких як радикал атомарного кисню O^\bullet , що утворюється за реакцією (12, 13), феноли легко окиснюються в похідні дигідроксифенолу або до гідроксифенілового ефіру. Спочатку утворюються фенокисильні радикали $C_6H_5O^\bullet$:



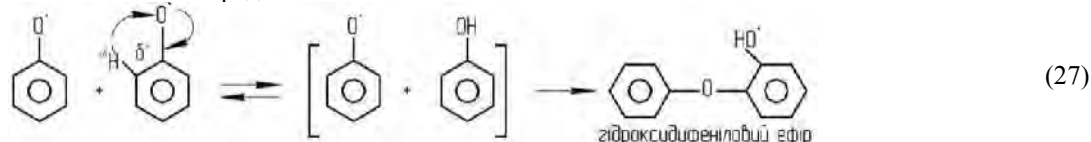
В подальшому фенокисильні радикали піддаються димеризації в результаті утворення нових зв'язків — між орто-орто; орто-пара та пара-пара положенням вихідних радикалів за рівняннями:



В умовах гідродинамічної кавітації в кислому або слабкокислому середовищі при $pH=5,5 - 6,0$ (при надлишку H^+) аналогічно створюються орто-пара та орто-ортобіфеноли:



Також можливе утворення нових $-O$ зв'язків між атомом кисню одного радикалу та атомом вуглецю в орто-положенні іншої радикальної частинки:



Отже, існує можливість утворення п'яти різних типів димерів, які знаходяться в рівновазі з вихідними фенокисильними радикалами. В подальшому наведені вище димери піддаються ізомеризації у похідні дигідроксидифенілу, або гідроксидифенілового ефіру, наявність яких у досліджуваному розчині підвищує ефективність вилучення фенолів шляхом подальшої коагуляції з використанням оксихлориду алюмінію в якості коагулянта.

В результаті проведених досліджень встановлено можливість деструкції фенолів у модельному розчині за рахунок виникнення в процесі ГДК гідроксильних радикалів. При концентраціях фенолів від 0,5 до 1,5 мг/дм³ для посилення окисної здатності системи рекомендовано введення в кавітаційний потік розчину пероксиду водню.

1. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2003 році / М. М. Гіроль, С. Б. Проценко, В. С. Кравченко та ін. ; під заг. ред. М. М. Гіроля. – Рівне : ВАТ Рівненська друкарня, 2005. – 143 с.
2. Гончарук В.В. Фотокаталитическое деструктивное окисление органических соединений в водных средах / В.В. Гончарук // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – № 5. – С. 345–355.
3. Dowideit P., Fang X. The fate of peroxyl radicals in aqueous solution II // Wat. Sci. Tech. –1997. – Vol. 35, № 4. – P. 9–15.
4. Механізм та кінетичні закономірності інтенсифікуючої дії гідродинамічної кавітації у хіміко-технологічних процесах : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.08 / Вітенько Тетяна Миколаївна ; Терноп. нац. техн. ун-т ім. І. Пулюя. – Т., 2010. – 436 арк.
5. Вітенько Т.Н. Механізм активуючого діяння гідродинамічної кавітації на воду / Т.Н. Вітенько, Я.М. Гумницький // Химия и технология воды. – К., 2007. – № 5. – С. 231–237.
6. Маргулис М.А. Основы звукохимии / М.А. Маргулис. – М. : Химия, 1984. – 272 с.
7. Дубровская О.Г. Технология гидротермодинамической обработки природных и сточных вод с использованием эффектов кавитации : дис. ... кандидата технических наук : 01.04.14, 05.23.04 / Дубровская Ольга Геннадьевна / Сиб. федер. ун-т. – Красноярск, 2007. – 134 с. : ил.
8. Айвени Р. Численный анализ явления схлопывания кавитационного пузырька в вязкой сжимаемой жидкости / Р. Айвени, Ф. Хэммит // Теоретические основы инженерных расчетов. Сер. Д. М. – 1965. – Т. 87. № 4. – С. 140–150.
9. Шевчук Л. І. Очищення води від органічних та біологічних забруднень в умовах кавітації : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.21, Нац. техн. ун-т України "Київ. політехн. ін-т" / Шевчук Лілія Іванівна. – Київ, 2015. – 400 с.

References

1. Nacional'na dopovid' pro jakist' pitnoї vodi ta stan pitnogo vodopostachannja v Ukraїni u 2003 roci / M. M. Giroľ, S. B. Procenko, V. S. Kravchenko ta in. ; pid zag. red. M. M. Giroľja. – Rivne : VAT Rivnens'ka drukarnja, 2005. – 143 s.
2. Goncharuk V.V. Fotokataliticheskoe destruktivnoe okislenie organicheskikh soedinenij v vodnyh sredah / V.V. Goncharuk // Himija v interesah ustojchivogo razvitija. – 1997. – № 5. – S. 345–355.
3. Dowideit P., Fang X. The fate of peroxyl radicals in aqueous solution II // Wat. Sci. Tech. –1997. – Vol. 35, № 4. – P. 9–15.
4. Mehanizm ta kinetichni zakonomirnosti intensifikujuchoї diї gidrodinamichnoї kavitacii u himiko-tehnologichnih procesah : dis. ... d-ra tehn. nauk : 05.17.08 / Viten'ko Tetjana Mikolaїvna ; Ternop. nac. tehn. un-t im. I. Puljuja. – T., 2010. – 436 ark.
5. Viten'ko T.N. Mehanizm aktivirujushhego dejstvija gidrodinamicheskoi kavitacii na vodu / T.N. Viten'ko, Ja.M. Gumnickij // Himija i tehnologija vody. – K., 2007. – № 5. – S. 231–237.
6. Margulis M.A. Osnovy zvukohimii / M.A. Margulis. – M. : Himija, 1984. – 272 s.
7. Dubrovskaja O.G. Tehnologija gidrotermodynamicheskoi obrabotki prirodnyh i stocnyh vod s ispol'zovaniem jeffektov kavitacii : dis. ... kandidata tehniceskikh nauk : 01.04.14, 05.23.04 / Dubrovskaja Ol'ga Gennad'evna / Sib. feder. un-t. – Krasnojarsk, 2007. – 134 s. : il.
8. Ajveni R. Chislennyj analiz javlenija shlopyvanija kavitacionnogo puzyr'ka v vjazkoj szhimaemoj zhidkosti / R. Ajveni, F. Hjemmit // Teoreticheskie osnovy inženernyh raschetov. Ser. D. M. – 1965. – T. 87. № 4. – S. 140–150.
9. Shevchuk L. I. Ochishhennja vodi vid organichnih ta biologichnih zabrudnen' v umovah kavitacii : dis. ... d-ra tehn. Nauk : 05.17.21, Nac. tehn. un-t Ukraїni "Kiiv. politehn. in-t" / Shevchuk Lilija Ivanivna. – Kiiv, 2015. – 400 s.

Рецензія/Peer review : 13.10.2017 р.

Надрукована/Printed :24.10.2017 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Н.Б. Голуб