

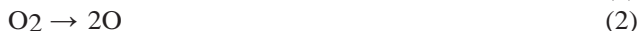
ПЛАЗМО-ХІМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ СТІЙКИХ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ У РІДИНАХ

This article is about a totally new method of destruction of persistent organic pollutants for water purification using radicals generated by plasma inside bubbles in water. This produces radicals short lifetime (atomic oxygen radicals and OH), which are effectively used for water purification, as those generated inside bubbles in water. High efficiency of this method in destruction of persistent organic pollutions in water is proved.

1. Введення

У процесі роботи підприємствами хімічної та фармацевтичної промисловості утворюється значна кількість рідких стоків, які містять високотоксичні органічні сполуки, що важко розкладаються. Ці органічні сполуки, як правило, містять ароматичне кільце, для розкладання якого необхідна значна енергія та спеціальні каталізатори. Методи, які зазвичай використовуються для очищення стічних вод (іонний обмін, мембранні, адсорбційні), виявляються малоефективними, так як не можуть розкласти ароматичне кільце. Останнім часом дослідники для цієї мети пропонують використовувати процеси прискореного окиснення (АОР), де використовується явище кавітації разом з сильними окисниками (O_3 , H_2O_2 , $KMnO_4$ та інші). Відомо, що ці процеси генерують радикал $\bullet OH$, здатний окислити майже всі токсичні забруднювачі, та забруднювачі, що не розкладаються мікроорганізмами, наявними у водному середовищі [1,2].

Кавітацію можна визначити як циклічне виникнення, формування, зріст та колапс мікробульбашок. Швидкий колапс бульбашок стискає адиабатично газ та пару, що призводить до утворення коротких та локальних гарячих точок [3]. Вважається, що на фінальній стадії колапсу температура всередині залишкової бульбашки перевищує 2000 К. За цих умов затримані молекули розчинених газів, пари та розчинених речовин можуть знаходитись у збудженому стані та дисоціювати. Таким чином, радикали $\bullet OH$ генеруються з дисоціації води та кисню [4].



За відсутності будь-якого органічного компоненту радикали $\bullet OH$ поєднуються і утворюють H_2O_2 . Так, вимірювання H_2O_2 під час кавітації – це метод, що може бути використаний для оцінки вивільнення радикалів $\bullet OH$ з бульбашки за визначених умов.

Більшість часу процеси АОР з деструкції водних органічних забруднювачів відбуваються з продуктивністю від хорошої до високої. Однак, у випадку промислових стічних вод та природної води процес деградації може бути ускладнений присутністю неорганічних об'єктів, які знижують ефективність дії радикалів $\bullet\text{OH}$ [5].

У своїх попередніх роботах ми використовували теоретично обґрунтовані [21–27], та експериментально установлені оптимальні режими роботи кавітаційного апарату гідродинамічної технології з мінімальним енерговикористанням, та, не дивлячись на це, спроба окислити ароматичні сполуки, що містять бензолні кільця, до неорганічного вуглецю виявилася малоєфективною. Наприклад, насичений розчин динітротолуолу (ДНТ) мав ХСК (хімічне споживання кисню) $380 \text{ mgO}_2/\text{l}$ до обробки, після обробки на кавітаторі в присутності озону величина ХСК зменшилась до $280 \text{ mgO}_2/\text{l}$. І хоча процеси АОР можуть бути застосовані для знищення DNT, наявного в водних ресурсах або в промислових стічних водах [9-20], наш досвід гідродинамічної обробки довів невелику ефективність цього методу.

Наразі перспективним методом є використання високовольтних розрядів (утворення плазми в рідині). Сутність впливу високовольтних розрядів полягає в наступному: високі енергії імпульсних розрядів в поєднанні з цілим комплексом явищ, які супроводжують електричний розряд в рідині, такі як ударні хвилі стиснення і розрядження, сильні гідропотоки, імпульси електромагнітного випромінювання, явища кавітації і радіолізу сприяють руйнуванню міжмолекулярних і міжатомних зв'язків розчинених у воді органічних речовин. Експерименти ведуться при дуже великих напругах $\sim 40\,000 \text{ В}$ з відстанню між електродами в 3 см , що спрямовують розряди в рідину кожні $500\text{-}1500$ наносекунд. Введенням диспергованого повітря в канал розряду ми значно підсилили окислювальні процеси деструкції стійких органічних речовин. Можна виділити три фази: 1) утворюється порожнина, 2) газ впорскується у воду, 3) фаза імпульсно-іскрового розряду. На рис. 1 показані процеси, що відбуваються за плазмо-хімічним методом.

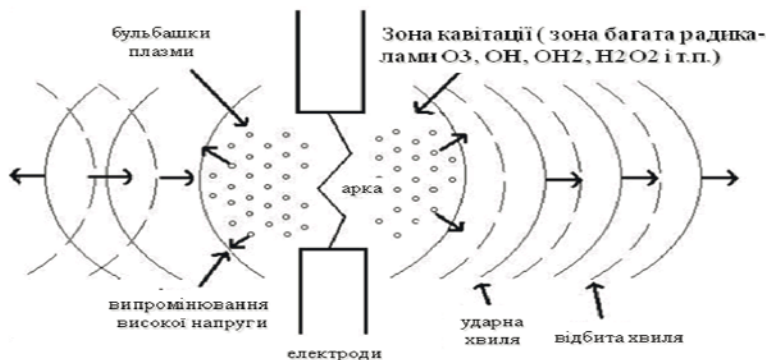


Рис. 1. Процеси, що відбуваються за плазмо-хімічним методом

В якості стійкого органічного забруднювача був обраний 2,4-Дінітротолуол (DNT), який добре узагальнює всі складності з усунення речовин ароматичного ряду. DNT – органічна сполука, що широко застосовується в хімічній промисловості для виготовлення синтетичних фарбників, а також використовується у фармацевтичній індустрії. DNT - це токсичний елемент. У разі потрапляння в організм людини впливає на розлади центральної нервової системи, серцево-судинну систему і кров, призводячи до утворення метгемоглобіна і, тим самим, унеможливаючи роботу крові по доставці кисню в клітини. Підтверджено доказами, що DNT не може бути повністю знищено традиційною обробкою, що передує постачанню питної води, і в деяких випадках може призвести до утворення побічних продуктів з підвищеною ендокринно руйнуючою дією [6–8]. The U.S. Environmental Protection Agency визначила усунення DNT з навколишнього середовища одним із найпріоритетніших завдань сьогодення.

2. Експерименти

2.1. Обладнання

Для визначення можливості деструкції ДНТ у рідинах була розроблена, побудована і використана установка, яка надавала можливості послідовно ускладнювати експеримент, додаючи до головного блока, де генеруються розряди з високою енергією імпульсу і утворюється плазма, інше обладнання, а саме: для барбатування повітряно-газової суміші, для здійснення UV-опромінення.

Характеристики установки наведені в табл. 1.

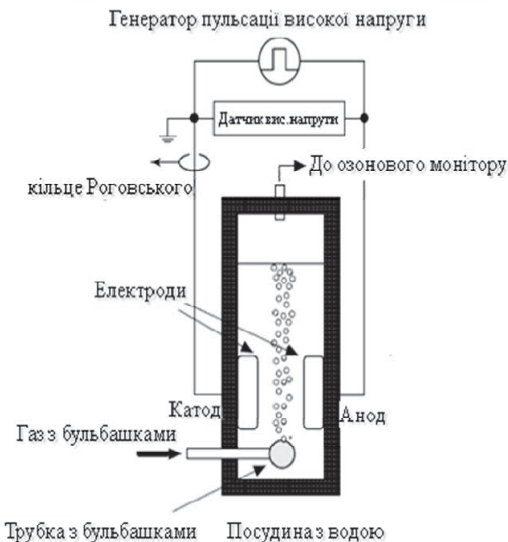
Таблиця 1

Характеристики деструктора стійких органічних забруднювачів на базі плазмо-хімічної технології

| Параметр | Величини |
|---------------------------------|-----------------|
| Частота повторення | 101-102 Гц |
| Імпульс напруги | 5-15 кВ |
| Імпульс струму | 103-104 А |
| Час наростання імпульсу напруги | 10-5-10-6 с |
| Проміжок | 25-35 мм |
| Енергія імпульсу | ≈1 кДж |
| Електричне поле на електроді | 0.1 -10 кВ/см |
| Природа плазми | Квазі термальна |
| Ударна хвиля | Сильна |
| UV | Сильна |
| Утворення тепла | Сильне |
| Вплив електропровідності | Пошук |

Частина експерименту проводилася з барбатуванням повітряно-газової суміші, що додавалась безпосередньо в реактор. Корпус реактора виконаний з прозорого матеріалу, який добре протистоїть складним фізико-хімічним процесам, що відбуваються у реакторі та дозволяє вести візуальні спостереження за протіканням процесу деструкції.

На рис. 2 зображена схема експериментального обладнання.



Схематична діаграма експериментального апарату

Рис. 2. Схема експериментального обладнання

На рис. 3 зображено установку з деструкції стійких органічних забруднювачів на базі плазмо-хімічної технології.

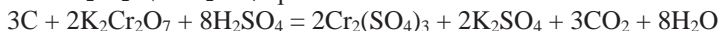


Рис. 3. Деструктор стійких органічних забруднювачів на базі плазмо-хімічної технології

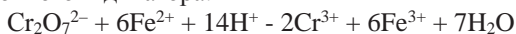
2.2. Аналізи

2.2.1. Визначення хімічного споживання кисню

Хімічним споживанням кисню (ХСК) називається величина, що характеризує загальний вміст у воді відновників (неорганічних і органічних), які реагують з сильними окисниками. ХСК – це кількість кисню (в мг), яка потрібна для хімічного окиснення всіх органічних і неорганічних відновників в 1 дм³ води. Найбільш поширеним для визначення ХСК як природних, так і стічних вод є дихроматний метод, в якому окиснення речовин проводиться сумішшю $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ при кип'ятінні:



Надлишок дихромату титрують розчином солі Мора ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) в присутності N-фенілантранілової кислоти як окисно-відновного індикатора:



Дихроматом окислюються майже всі органічні речовини на 95-98%, оскільки є окремі хімічні речовини, які окислюються надзвичайно повільно і настільки інертні до окиснення, що навіть після двохгодинного кип'ятіння з сильним окиснювачем можуть бути лише частково окисненими. Проте тільки цей метод дає уявлення про присутність в пробі практично всіх органічних (легко- і важкоокислюваних) забруднюючих речовин і мінеральних домішок води і надавати об'єктивну інформацію про ступінь загальної забрудненості води. Крім органічних речовин, показник ХСК включає споживання кисню на окиснення неорганічних сполук [28]: NO_2^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, Fe^{2+} , SO_3^{2-} тощо.

Визначення ХСК здійснювали згідно методики, наведеної у [29]. Пробу в 5 см³ або менший її об'єм, доведений дистильованою водою до 50 см³, вміщували в колбу із шліфом для кип'ятіння. Додавали 20 см³ 0,2 н розчину дихромату калію.

Суміш перемішували і до неї доливали 10 см³ концентрованої сірчаної кислоти. Розчин перемішували, до колби приєднували обернений скляний холодильник і ставили на електроплитку. Розчин кип'ятили протягом двох годин, після чого промивали стінки холодильника 25 см³ дистильованої води, від'єднували холодильник. Колбу з реакційною сумішшю охолоджували. В колбу додавали 3-4 краплі розчину N-фенілантранілової кислоти. Залишок дихромату калію титрували розчином 0,1 н солі Мора до зміни забарвлення розчину. Таким же чином проводили холостий дослід, замість проби використовували дистильовану воду. Похибка вимірювань становить 3-5%.

Розраховували ХСК за рівнянням: $ХСК = ((V_1 - V_2) \times T \times K \times 1000) / V$, [мг/дм³],

де: V_1 – об'єм розчину солі Мора, витрачений на холостий дослід, см³;

V_2 – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування проби, см³;

V – об'єм проби води взятої на аналіз, см³;

$T = 1,6$ мг – маса кисню, яка еквівалентна 1 см³ 0,2 н розчину $K_2Cr_2O_7$;

K – поправочний коефіцієнт до концентрації солі Мора.

2.2.2. Визначення ступеню окислення органічних речовин

Ступінь окислення – це показник ефективності очищення води від органічних речовин шляхом їх окислення (в конкретному випадку під дією кавітації в присутності інших технологій і без), виражений у відсотках. Ступінь окислення розраховували за формулою:

$$\text{Ст.окисн.} = 100 - \text{ХСК} \times 100 / \text{ХСК}_0 \quad [\%],$$

де: ХСК_0 – початкове значення ХСК, мг/дм³;

ХСК – поточне значення ХСК в момент часу t , мг/дм³.

2.2.3. Визначення загального органічного вуглецю (ТОС)

Загальний органічний вуглець (англ. ТОС – Total Organic Carbon) є одним з найважливіших сумарних параметрів, що характеризують забруднення води органічними речовинами. Цей параметр являє собою абсолютну величину, що показує вміст усіх органічних сполук. ТОС вимірювався прямим методом. В рамках цього метода проба спалюється в спеціальному реакторі, де максимальна температура перевищує 1000°C, вода випаровується, органічні сполуки окислюються до CO₂. Концентрація CO₂ аналізується недисперсним інфрачервоним детектором. Для повного окислювання органічних сполук використовуємо каталізатори, оксиди міді або платини. Каталітичне спалювання дозволяє визначити ТОС в межах від 0 до 4000 мг/л. Для розширення меж вимірювання ТОС необхідно розвести проби дистильованою водою.

3. Результати та їх аналіз

3.1. Обробка розчину з вмістом DNT зі стічних вод виробництва DNT підприємством Китаю.

The U.S. Environmental Protection Agency визначила усунення DNT з навколишнього середовища одним із найпріоритетніших завдань сьогодення. Деградація відбувається послідовними відщепленнями гідрогену та приєднанням гідроксилу, що проходить, послідовно утворюючи такі молекули, як 2,4-дінитробензіловий спирт, 2,4-дінитробензойний альдегід і 2,4-дінитробензойну кислоту. Подальша заміна нітро- і карбоксильних груп гідроксилом призводить до утворення 2,4-дігідроксібензойної кислоти та 2,4-дінитрофенолу відповідно. Більшість стадій реакції мають низькі енергетичні бар'єри, деякі стадії контролюються дифузією. Весь реакційний процес є сильно екзотермічним. На рис. 4 зображено хід перебігу реакції з деструкції DNT з утворенням багатьох перехідних продуктів (Int) та кінцевих.

У табл. 2 наведені значення Хімічного споживання кисню (COD): 1) до деструкції розчину з вмістом DNT, 2) після деструкції, 3) після використання сорбенту.

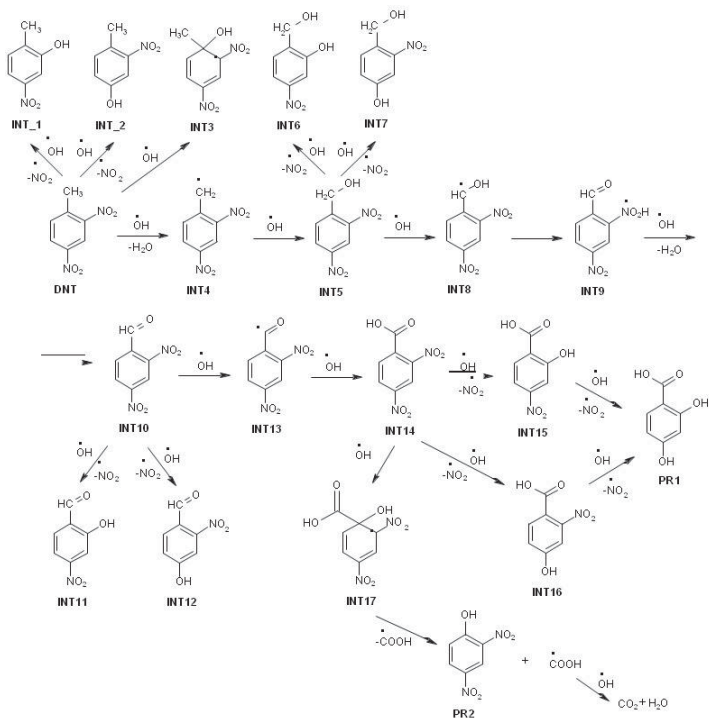


Рис. 4. Хід перебігу реакції з деструкції DNT з утворенням багатьох перехідних продуктів (Int) та кінцевих

Таблиця 2

Значення хімічного споживання кисню (COD)

| | | COD, мг/л | |
|--|---|-------------------------------------|--------|
| | 1 | Розчин DNT – джерело | 5480,0 |
| | 2 | Розчин DNT – плазма, фільтр – папір | 439,0 |
| | 3 | Розчин DNT, фільтр – вугілля | 230,0 |

У табл. 3 наведені значення вмісту загального органічного вуглецю (TOC): 1) до деструкції розчину з вмістом DNT, 2) після деструкції, 3) після використання сорбенту.

Значення вмісту загального органічного вуглецю (ТОС)

| | | ТОС, мг/л | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------------|--------|
| | | 1 | 2 |
|  | | Розчин DNT – джерело | 1290,0 |
| | | Розчин DNT – плазма, фільтр – папір | 140,0 |
| | | Розчин DNT, фільтр – вугілля | 120,0 |

Таким чином, ми бачимо, що в результаті первинної обробки досягнуто ступеню окислення розчину з вмістом DNT майже на рівні 92%. А при фільтрації обробленого розчину через вугільний фільтр цей показник склав майже 96%. Попередні дослідження за технологією гідродинамічної кавітації показували зниження COD (хімічного споживання кисню) з 380 мгО₂/л до обробки до 280 мгО₂/л., що визначало ступінь окислення на рівні лише 26%.

Обробка розчину з вмістом стійких органічних забруднювачів на базі бензолного кільця показала, що деякі аліфатичні кислоти: щавлева, мурашина та оцтова кислоти ще залишаються в розчині. Було виявлено, що ці сполуки невіддатливі кавітаційній дії, що призводить до низького видалення ТОС та COD. Це, в основному, завдяки їх високому гідрофільному характеру. Ці сполуки з високим рівнем розчинності не накопичуються на поверхні кавітаційної бульбашки та залишаються в основному розчині. Потім більшість радикалів •ОН, які мають дуже короткий термін життя, об'єднуються і формують перекис водню перед реакціями з органічними цілями [30]. Ці кінцеві сполуки вже можуть бути розкладені мікроорганізмами і потім можуть бути знищені під час подальшої біологічної обробки.

Висновок

Проведені дослідження за допомогою розробленої нової технології плазмо-хімічної деструкції показали, що навіть в складних середовищах, що містять значні об'єми неорганічних радикалів-прибиральників •ОН, і за нейтрального рівня рН, коли ефективність процесу Фентона повністю заблокована, а гідродинамічна кавітація давала результати по ступеню окиснення на рівні лише 26%, і отримати показник ступеню окислення на рівні 92%, а після фільтрації через вугільний фільтр досягти рівня 96%. Що дозволяє скидати такі стічні води в природні водні об'єкти.

Було доведено ефективність плазмо-хімічного методу щодо деструкції стійких органічних забруднювачів на прикладі DNT, наявного в стічних водах DNT-синтезуючого підприємства в Китаї.

Наше обладнання, розроблене на основі плазмо-хімічної технології деструкції стійких органічних речовин, виявив ряд переваг цієї технології, а саме: високий ступінь деструкції, висока швидкість деструкції, незалежний до рівня рН розчину, не потребує коштовних реагентів, мінімальне споживання енергії, компактність, безпечність.

1. *P. R. Gogate, A. B. Pandit*, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 553–597.
2. *S. A. Parsons, A. Byrne*. Water treatment applications, in: S. Parson (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, 2004, pp. 329–346.
3. *L. A. Crum*, Comments on the evolving field of sonochemistry by a cavitation physicist, *Ultrason. Sonochem.* 2 (1995) S147–S152.
4. *T. J. Mason, C. Pe'trier*, Ultrasound processes, in: S. Parson (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, 2004, pp. 185–208.
5. *E. Lipczynska-Kochany, G. Sprah, S. Harmas*, Influence of some ground-water and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction, *Chemosphere* 30 (1995) 9–20.
6. *R. Kuruto-Niwa, Y. Terao, R. Nozawa*, Identification of estrogenic activity of chlorinated bisphenol A using a GFP expression system, *Environ. Toxicol. Phar.* 12 (2002) 27–35.
7. *P. E. Stackelberg, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, A. K. Henderson, D. B. Reissman*, Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant, *Sci. Total Environ.* 329 (2004) 99–113.
8. *G. V. Korshin, J. Kim, L. Gan*, Comparative study of reactions of endocrine disruptors bisphenol A and diethylstilbestrol in electrochemical treatment and chlorination, *Water Res.* 40 (2006) 1070–1078
9. *Oh S. Y.* Reductive removal of 2,4-dinitrotoluene and 2,4-dichlorophenol with zero-valent iron-included biochar / *S. Y. Oh, Y. D. Seo, K. S. Ryu* // *Bioresource Technol* – 2016. – Vol. 216 –1014–1021. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.061>
10. Degradation Effect and Mechanism of Dinitrotoluene Wastewater by Magnetic Nano-Fe₃O₄/H₂O₂ Fenton-like / *S. Jiang* [et al.] // *Ozone: Sci. Engin* – 2016 – Vol. 38, N 3 – 225–232. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1080/01919512.2015.1115716>
11. *Ho P. C.* Photooxidation of 2,4-dinitrotoluene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide / *P. C. Ho* // *Environ. Sci. Technol.* – 1986. – Vol. 20, N 3. – P. 260–267. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1021/es00145a007>
12. Effects of surfactants on reduction and photolysis (>290 nm) of nitroaromatic compounds / *R. A. Larson* [et al.] // *Environ. Sci. & Technol.* – 2000. – Vol. 34, N 3. – P. 505–508. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1021/es990891e>
13. Fenton oxidation of 2,4- and 2,6-dinitrotoluene and acetone inhibition / *Y. He* [et al.] // *Front. Environ. Sci. Engin. China* – 2008. – Vol. 2, N 3. – P. 326–332. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1007/s11783-008-0038-4>
14. *Mohanty N. R.* Oxidation of 2,4-dinitrotoluene using Fenton's reagent: Reaction mechanisms and their practical applications / *N. R. Mohanty, I. W. Wei* // *Hazard. Waste Hazard. Mater.* – 1993. – Vol. 10, N 2. – P. 171–183. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1089/hwm.1993.10.171>
15. Electrochemical Reduction of 2,4-Dinitrotoluene in Aprotic and pH-Buffered Media / *E. J. Olson* [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. Vol. 119, N 23. – P. 13088–13097. Way of

Access: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02840>

16. *Jho E. H.* Different fate of Pb and Cu at varied peroxide concentrations during the modified Fenton reaction in soil and its effect on the degradation of 2,4-dinitrotoluene / E. H. Jho, J.-W. Jung, K. Nam // *J. Chem. Technol. Biotechnol.*– 2013. – Vol. 88, N 8. – P. 1481–1487. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.3991>
17. Comprehensive Investigations of Kinetics of Alkaline Hydrolysis of TNT (2, 4, 6-Trinitrotoluene), DNT (2, 4-Dinitrotoluene), and DNAN (2, 4-Dinitroanisole) // L. Sviatenko [et al.]// *Environ. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 48, N 17. – P. 10465–10474. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1021/es5026678>
18. Evaluation of remediation processes for explosive-contaminated soils: kinetics and Microtox® bioassay / S. Y. Oh [et al.]// *J. Chem. Technol. Biotechnol.*– 2016 – Vol. 91. – P. 928–937. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.4658>
19. *Mahbub P.* Application of photo degradation for remediation of cyclic nitramine and nitroaromatic explosives / P. Mahbub, P. N. Nesterenko // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. –P. 77603–77621. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA12565D>
20. Chen W.-S. Mineralization of dinitrotoluenes in industrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation / W.-S. Chen, Y.-C. Jhou, C.-P. Huang // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 252. –P. 166–172. Way of Access: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.033>
21. *Прохасько Л.С.* Гидродинамика и расчет кавитационных смесителей непрерывного действия: автореферат дис. на соиск. уч. степени канд. техн. наук. Пермь: Изд-во ПГТУ, 2000. 20 с.
22. *Спиридонов Е.К., Прохасько Л.С., Боковиков В.С., Валиев А.Х.* Смеситель кавитационного типа Патент РФ № 2158627 от 10.11.2000. Приоритет изобретения 23.03.1999 г.
23. *Прохасько Л.С., Ребезов М.Б., Зинина О.В., Залилов Р.В., Мазаев А.Н., Асенова Б.К., Ярмаркин Д.А.* Смеситель кавитационного типа для жидких пищевых сред. Патент на полезную модель РФ № 136741 от 20.01.2014. Приоритет изобретения 16.04.2013 г.
24. *Прохасько Л.С., Ребезов М.Б., Асенова Б.К., Зинина О.В., Залилов Р.В., Ярмаркин Д.А.* Применение гидродинамических кавитационных устройств для дезинтеграции пищевых сред. Сборник научных трудов SWorld. 2013. Т. 7. № 2. С. 62–67.
25. *Прохасько Л.С., Залилов Р.В., Ребезов Я.М.* Расчет кавитационных устройств для обработки жидких пищевых сред. Техника и технология пищевых производств: мат. IX междунар. науч.- технич. конф. (25–26 апреля 2013 г). Могилев: МГУП, 2013. С. 260.
26. *Прохасько Л.С., Ярмаркин Д.А.* Математическая модель рабочего процесса гидродинамического кавитационного смесителя. Технические науки — от теории к практике. 2013. № 10. С. 61–65.
27. *Прохасько Л.С., Ярмаркин Д.А.* К вопросу об определении продольных размеров гидродинамических кавитационных устройств. Естественные и математические науки в современном мире. 2013. № 10–11.
28. *Жмур Н.С.* Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях аэротенками / Н. С. Жмур – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
29. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова // Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 336с.
30. *A. Henglein,* Sonochemistry: historical developments and modern aspects, *Ultrasonics* 25 (1987) 6–16.

Поступила 20.03.2017г.