

## Очистка промышленных сточных вод от фенола в поле электрогидравлического воздействия

© 2013. Л. Л. Журавлёва, д.т.н., Т. В. Холкина к.х.н.,

В. П. Севостьянов, д.т.н., П. Г. Никоноров, к.х.н.,

Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии,

e-mail: info@sar-ecoinst.org

Технология очистки промышленных сточных вод от фенола заключается в использовании высоковольтного короткоимпульсного электрогидравлического воздействия. При этом процесс протекает при комнатной температуре с использованием в качестве дополнительного окислителя стандартной перекиси водорода, не образующей с фенолом и продуктами его разложения экологически опасных соединений. Остаточные газы, выделяющиеся в виде оксидов углерода II и IV, легко удаляются из очищенных вод кипячением или отстаиванием, а элементный углерод – простым фильтрованием. В итоге, происходит снижение концентрации фенола в промышленных и сточных водах ниже уровня ПДК для питьевой воды.

A method of phenol removal from industrial waste water using high-voltage short-pulse electrohydraulic impact is suggested. The process occurs at room temperature and uses standard hydrogen peroxide as an additional oxidant which does not form any environmentally unsafe substances with phenol and products of its decomposition. Residual gases represented by carbon oxide and carbon dioxide can be easily removed from treated water by standard methods such as boiling and setting-out, and element carbon can be removed by simple filtration. As a result, the concentration of phenol in industrial waste water is reduced down to its trace amounts (less than 0,0005 mg/l), which is less than maximum concentration limit established by health and safety regulations for potable water.

Ключевые слова: очистка, промышленные сточные воды,  
электрогидравлическое воздействие, вода питьевая

Keywords: water treatment, industrial waste water,  
electrohydraulic impact, potable water

Растворимость фенола ( $C_6H_5OH$ ) в воде является одной из основных причин загрязнения сточных вод. Причём опасное действие фенола на организм человека и окружающую среду проявляется уже при очень незначительных его концентрациях. Например, предельное содержание фенола в воде не должно превышать санитарной нормы 0,001 мг/л, а для питьевой воды – в 20 раз меньше, т. е. 0,0005 мг/л.

Существует множество способов очистки промышленных сточных вод от фенола [1, 2].

Наиболее перспективными являются электрохимические методы разложения фенола. В частности предлагается осуществлять электрохимическое его окисление [3]. Метод позволяет добиться полного разрушения  $C_6H_5OH$ , но только до стадии образования органических кислот.

Особый интерес представляют работы, связанные с использованием электрического разряда [4]. Так, например, применяли «скользящий», импульсный электрический разряд по поверхности раздела «воздух – вода» и импульсный «коронный» разряд в газе [5]. Эти техни-

ческие решения позволили эффективно синтезировать в жидкой фазе активные частицы, такие, как озон, атомарный кислород, гидроксилы, участвующие впоследствии в окислении фенола в воде. Согласно [5], импульсный коронный разряд зажигали над поверхностью непрерывно перемешиваемого раствора фенола в воде. При этом пиковое межэлектродное напряжение составляло 50 кВ, расстояние между высоковольтным электродом и поверхностью воды – 4 см, длительность импульса – 100 нс, частота импульсов – 250 Гц. Таким способом была достигнута 70%-ная очистка воды при энергозатратах до 40 эВ на молекулу фенола.

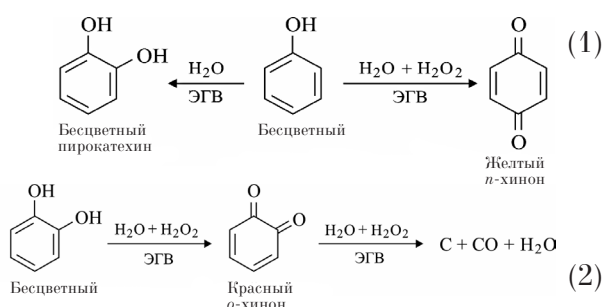
Из публикаций [4, 5] не ясно, до какой стадии разлагается фенол. Поэтому нами была сделана попытка применить высоковольтный короткоимпульсный электрический разряд не на поверхности, а непосредственно в объёме жидкости [6] с одновременным выяснением механизма разложения фенола. При этом в задачу входило полное разложение фенола до экологически «безопасных» продуктов – элементного углерода и его оксидов.

Для этой цели сточные фенолсодержащие воды подвергались электрогидравлическому воздействию (ЭГВ) [7] на установке [8].

Суть метода заключается в следующем.

Электрогидравлическим способом воздействовали на водные растворы фенола (до 5% масс.) при различных параметрах напряжения на электродах 20–30 кВ и количествах импульсов от 5 и выше. Концентрацию фенола определяли стандартным фотометрическим методом [9].

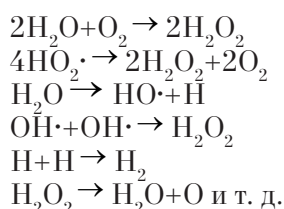
Эксперименты показали, что уже после пяти-шести импульсов фенол в данных условиях окислился без разложения до прозрачного и легко растворимого в воде пирокатехина по реакции (1) и далее (2).



Поэтому (по аналогии с [2]) было предложено ЭГ-обработку водного раствора фенола осуществлять в присутствии окислителя – перекиси водорода, количество которой рассчитывалось на полное окисление фенола до оксида углерода (II).

Известно, что при обычных условиях взаимодействие фенола с перекисью водорода затруднено. Однако перекись была выбрана нами в качестве окислителя по трём причинам.

Во-первых,  $H_2O_2$  является доступным окислителем многотоннажной химии. Во-вторых, если коронный разряд образуют активные частицы, разлагающие фенол [5] над поверхностью воды, то при ЭГ-воздействии активные свободные радикалы появляются непосредственно в её объёме. С их участием образуется перекись водорода (качественно регистрируемая стандартными методами) и атомарный кислород по цепному механизму, в частности [10]:



В-третьих,  $H_2O_2$  не вносит посторонних (в том числе, экологически опасных) ионов и разлагается до воды и газообразного кислорода.

При проведении экспериментов было установлено, что во всех пробах на первой стадии наблюдалось появление жёлтой окраски раствора, усиливающейся в зависимости от количества импульсов. Наличие окраски объясняется присутствием жёлтого пара-хинона (2), т. е. продукта окисления фенола, который при обычных условиях практически не образуется [11].

При дальнейшей электрогидравлической обработке происходит окисление пара-хинона до бурого по цвету продукта, связанного с образованием смеси пара-хинона и красного орто-хинона [12].

Механизм реакций (2) подтверждается (после удаления избытка перекиси водорода нагревом смеси на водяной бане при  $T=60^\circ C$ , в течение 30 мин.) качественной реакцией на хлорное железо [11]. При добавлении  $FeCl_3$  наблюдалось изменение окраски с жёлтой (бурой) на зелёную. Появление зелёного цвета позволяет сделать вывод о механизме протекания указанных выше химических реакций по схемам (2).

Орто-хинон – соединение неустойчивое. При дальнейшем ЭГ-воздействии (2) фиксируется его окисление до углерода (присутствующего в пробе в виде мелкодисперсного порошка) и появление газообразных оксидов углерода (II) и (IV).

Отсутствие фиолетовой окраски в системе «вода – перекись водорода – фенол –  $FeCl_3$ » позволяет однозначно говорить об отсутствии окисленных продуктов фенола в водно-фенольной смеси, что подтверждается качественной реакцией [11] и количественным стандартным фотометрическим методом [9].

### Экспериментальная часть

Для очистки промышленных сточных фенолсодержащих вод использовалось соотношение компонентов, удовлетворяющее следующим основным химическим реакциям:

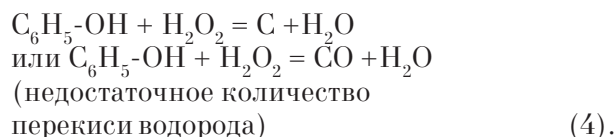
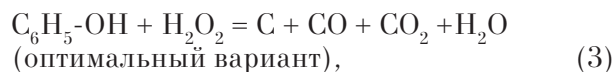
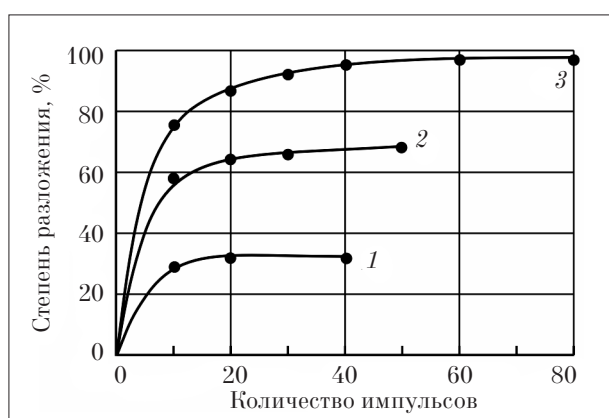


Таблица 1

Электрогидравлическое воздействие на систему «H<sub>2</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>»

| Напряжение на электродах, кВ | Количество импульсов | Примечание  |
|------------------------------|----------------------|---|
| 8–25                         | 80–100               | Растворы обладают различной интенсивностью красно-бурой окраски на качественную реакцию с хлоридом железа (III). Разложение фенола неполное |
| 25–30                        | 110–120              | Режим воздействия оптимальный.  |
| 25–30                        | 150–250              | Увеличение количества импульсов ЭГВ приводит к лишним энергетическим затратам   |
| 35–40                        | 110–120              | Увеличение напряжения на электродах приводит к лишним энергетическим затратам   |
| 15–20                        | До 1000              | Разложение фенола неполное. Напряжение на электродах недостаточно. Увеличение количества импульсов не эффективно                            |



**Рисунок.** Зависимость степени разложения 5% раствора фенола в воде от количества импульсов электрогидравлической обработки с разрядным напряжением: 1 – 10; 2 – 20 и 3 – 30 кВ

С этой целью использовались 1000 мл сточной воды со следующими концентрациями фенола: 0,05 % масс., и 0,5% масс., а также с его значительным избытком 5,0% масс. Рассчитанное количество перекиси водорода по реакции (2) в пересчёте на его товарную концентрацию составляло 10,8, 108,5 и 1075,0% масс. соответственно. Параметры установки типа ТХ-50,0-9 [8]: напряжение 20–35 кВ, разрядная ёмкость 1,2 мкф, энергия импульса 500–600 Дж и длительность разряда 30–40 мкс.

Варианты электрогидравлического воздействия на водо-фенол-перекисную систему в зависимости от величины межэлектродного напряжения и количества импульсов представлены в таблице 1 и на рисунке. Критерием эффективности применения ЭГВ является отсутствие окраски водной системы и фиолетовой окраски качественной реакции на фенол.

Электроды можно изготовить из вольфрама, молибдена, титана или их сплавов. При этом количество импульсов и величина разрядного напряжения не зависят от глубины погружения электродов. В свою очередь, величина и стабильность поддержания электрического разряда зависят от диэлектрической проницаемости сточной воды. Поэтому изменение этих параметров подбирается экспериментально за счёт изменения расстояния между электродами. Типично эта величина меняется в пределах 1–10 мм. При величине зазора между электродами менее 1 мм наблюдается интенсивная коррозия электродов, а более 10 мм – затухание электрического разряда. Продолжительность импульса может варьировать от 5 до 10 мкс, что наиболее оптимально при работе установки с напряжением возбуждения на электродах 25–30 кВ.

Таблица 2

Сравнительный анализ влияния электрического разряда на разложение фенола в воде

| Способ электрического воздействия   | Степень разложения, % |     |     | Расположение электродов   | Конечные продукты разложения              |
|-------------------------------------|-----------------------|-----|-----|---------------------------|---|
|                                     | Количество импульсов  |     |     |                           |   |
|                                     | 50                    | 100 | 300 |                           |   |
| Скользкий (пробойный) разряд [4, 5] | –                     | 6,7 | 10  | Над поверхностью жидкости | –   |
| Коронный разряд [4, 5]              | –                     | 61  | 90  | Над поверхностью жидкости | –   |
| ЭГ-разряд в окислительной среде     | 100                   | –   | –   | В объёме жидкости         | C, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O |

В таблице 2 приведён сравнительный анализ влияния скользящего, коронного [5] и электрогидравлического разрядов на разложение фенола в воде.

Таким образом, преимущество рассмотренной технологии заключается в том, что за счёт высоковольтного (разрядное напряжение 25–30 кВ) короткоимпульсного (20–30 импульсов продолжительностью 5–10 мкс каждый) электрогидравлического воздействия принципиально снижается расход электроэнергии. При этом процесс протекает при комнатной температуре с использованием стандартной перекиси водорода, не образующей с фенолом и продуктами его разложения экологически опасных соединений. Остаточные газы, выделяющиеся в виде оксидов углерода (II) и (IV), легко удаляются из очищенных вод простым кипячением или отстаиванием, а элементный углерод – простым фильтрованием. В итоге, происходит снижение концентрации фенола в промышленных и сточных водах до его следовых количеств (менее 0,0005 мг/л), т. е. менее уровня ПДК по санитарным нормам для питьевой воды [13].

### Литература

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
2. Тенишев Ю.С. Проблема очистки сточных термальных вод от фенолов. М.: Мингазпром, 1982. 35 с.
3. Черкинский С.Н. // Гигиена и санитария. 1980. № 11. С. 72–73.
4. Пат. 2136602 Россия. МПК C02F1/46. Устройство для очистки и обеззараживания воды / Н.Д. Рязанов, К.Н. Рязанов. Заявл. 01.06.1998. Опубл. 10.09.1999.
5. Пат. 2108977 Россия. МПК C02F1/48. Способ очистки сточных вод от фенола / Д.М. Медведев, В.А. Аболенцев, С.В. Коробцев, В.Л. Ширяевский. Заявл. 30.12.1992. Опубл. 20.04.1998.
6. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1986. 253 с.
7. Пат. РФ № 2326055. Способ очистки промышленных сточных вод от фенола / Т.В. Холкина, В.П. Севостьянов, И.Д. Кособудский, П.Г. Никоноров. Опубл. 10.06.2008. Бюл. № 16.
8. Севостьянов В.П., Ракидин С.А., Пудовкин Н.Г. Установка электрогидравлического удара // Приборы и техника эксперимента. 2000. № 3. С. 321–324.
9. Коренман М.И. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. 358 с.
10. Севостьянов В.П., Ракидин С.А. Экстремальные физические воздействия в технологии производства изделий знакосинтезирующей электроники. Саратов: СГАП, 1999. 228 с.
11. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1973. 622 с.
12. Неницеску К.Д. Органическая химия. Т. 1. М.: Иностранная литература, 1962. 132 с.
13. ГОСТ 2874-8. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. М.: Изд-во Стандартов.