

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ
ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК: 544.43

ВОЗМОЖНОСТИ КОРОННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА
ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ
ОТ ФЕНОЛА И ТЕТРАЦИКЛИНА

© 2024 г. И.М. Пискарев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт
ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, Россия

*E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Поступила в редакцию 02.07.2023

После доработки 23.09.2023

Принята к публикации 26.09.2023

Исследовали очистку воды от фенола и тетрациклина путем окисления озоном и гидроксильными радикалами, генерируемыми в коронном электрическом разряде. Для обработки большого объема применялась циркуляция жидкости. Установлено, что тетрациклин разлагается от концентрации 11 мг/л до $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ мг/л при дозе 140 Дж/50мл. Фенол разлагается медленнее, скорость окисления уменьшается при малых остаточных концентрациях. Концентрация фенола уменьшается от 13 мг/л до $(27 \pm 5) \cdot 10^{-3}$ мг/л при дозе 5×10^4 Дж/50мл. Проанализированы причины сильного уменьшения скорости окисления фенола при малых концентрациях в случае окисления гидроксильными радикалами.

Ключевые слова: озон, гидроксильные радикалы, фенол, тетрациклин.

DOI: 10.31857/S0044453724030178, **EDN:** QOVRFJ

ВВЕДЕНИЕ

Питьевая вода имеет высокий риск загрязнения органическими веществами, в числе которых могут быть фенолы и антибиотики. Источники загрязнения и пути попадания их в воду проанализированы в работах [1–5]. На первом месте как источник загрязнения антибиотиками стоит животноводство, на втором месте — медицина и фармацевтическая промышленность. Около 80–90% антибиотиков, употребляемых человеком и животными, не разлагаются в организме, выводятся в окружающую среду и попадают, в частности, в водные объекты. Антибиотики могут накапливаться в растительных и животных организмах дикой природы. Известно, что в природных водных объектах может содержаться от 1 до 100 мкг/л различных антибиотиков. Такая концентрация не может непосредственно оказывать токсического действия на организм человека.

Однако оппортунистические микроорганизмы сапрофиты, обитающие как в окружающей среде, так и в организме человека, в ответ на присутствие антибиотиков запускают механизмы антибиотикорезистентности, и в случае патологического процесса с участием устойчивых к антибиотикам микроорганизмов лечение может оказаться неэффективным [6, 7]. Поэтому глубокая очистка воды от антибиотиков является актуальной задачей.

Очистка загрязненной воды осуществляется контактированием ее с активными частицами, инициирующими химические реакции, в которых возможно окисление органических соединений до углекислого газа и воды и повреждающих оболочки живой клетки, что приводит к гибели клетки. Для обработки воды использовалась холодная плазма, абсорбционные методы, реакция Фентона, комбинированные воздействия, включающие активированный

ил, озонирование, УФ-излучение и введение перекиси водорода [8–13]. Мощным средством воздействия на растворенные антибиотики является соно-плазменная обработка с катализатором [14].

Скорость реакции окисления, как правило, пропорциональна концентрации окисляющегося вещества, поэтому по мере расходования загрязняющей примеси дальнейшая очистка затрудняется. Зависимость концентрации оставшегося в растворе вещества от дозы, создаваемой активными частицами, носит в этом случае экспоненциальный характер. Стремление увеличить концентрацию активных частиц в надежде ускорить реакцию и увеличить степень очистки приводит к тому, что частицы будут гибнуть во взаимодействиях между собой, не производя полезного эффекта [15]. Поэтому достижение глубокой степени очистки путем увеличения концентрации активных частиц будет малоэффективным. Вариантом достижения глубокой степени очистки может быть использование накопителя воды большого объема и циркуляция жидкости через устройство, в котором она будет контактировать с активными частицами.

В реальности такая схема применяется для очистки воды плавательных бассейнов. Активными частицами выбираются хлор или озон с добавлением хлора для обеспечения пролонгированного антимикробного эффекта. Оба метода (хлорирование и озонирование) имеют свои недостатки. Хлор – ядовитый газ, и его концентрация должна быть ограничена (ПДК для плавательных бассейнов 0.5 мг/м^3). Озон является более активным, но селективным окислителем. ПДК озона в воздухе помещений – 0.03 мг/м^3 . Он эффективно обеспечивает обеззараживание воды, но разрушает не все примеси. Для контроля концентрации опасных веществ применяются сложные приборы, значительно затрудняющие эксплуатацию оборудования.

Гидроксильные радикалы, генерируемые в коронном электрическом разряде, являются сильным окислителем. Озон и перекись водорода, также генерируемые в коронном разряде, являются сильными дезинфицирующими агентами [16]. Поэтому представляет интерес изучить возможности коронного электрического разряда для глубокой очистки питьевой воды.

Работа посвящена изучению окисления фенола и тетрациклина в водном растворе при

малых концентрациях реагентов под действием коронного электрического разряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обработка проб жидкости осуществлялась коронным электрическим разрядом. Основными активными частицами, обеспечивающими окисление примесей воды, были гидроксильные радикалы, озон и перекись водорода, хотя роль перекиси водорода мала [16]. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Объемы обрабатываемой жидкости составляли 50 мл (диапазон доз до $5 \times 10^4 \text{ Дж/50 мл}$) и 80 л (диапазон доз до 150 Дж/50 мл). Под мощностью дозы здесь принимается мощность электрического разряда, расходуемая на генерацию активных частиц, нормированная на определенный объем обрабатываемой жидкости (здесь – 50 мл).

При обработке жидкости объемом 50 мл использовались конструктивные элементы, обозначенные на рис. 1 цифрами 1, 2, 3 и 4. Объем реакционного сосуда 2 составлял 0.5 литра, диаметр – 9 см. На дно реакционного сосуда 2 наливалась обрабатываемая жидкость, дно которой заземлялось. Над поверхностью жидкости располагались семь разрядных электродов, на которые через РС-матрицу 4 [16] подавалось высокое напряжение 11 кВ отрицательной полярности. Расстояние между электродами и поверхностью жидкости – 6.5 мм. Ток разряда с каждого электрода – 70 мкА. Полный ток разряда – 0.5 мА. Мощность дозы, создаваемой в жидкости, – $290 \pm 20 \text{ Дж/50 мл}$ в минуту. В этих условиях под действием коронного разряда образовывалась озono-гидроксильная смесь [16], обеспечивающая окисление растворенных в воде веществ. Перемешивание жидкости происходило за счет диффузии и воздействия на поверхность раствора электронного ветра, обусловленного движением заряда в электрическом поле от электродов к жидкости.

Жидкость объемом 80 литров обрабатывалась в реакционном сосуде полным объемом 100 литров, диаметром 40 см. Число разрядных электродов – 49. Параметры разряда на каждом электроде – такие же, как при обработке 50 мл. Полный ток разряда – 3.5 мА. Дно сосуда также заземлялось. Для перемешивания раствора и контактирования жидкости с активными частицами осуществлялась циркуляция обрабатываемой жидкости. Со дна сосуда насосом М

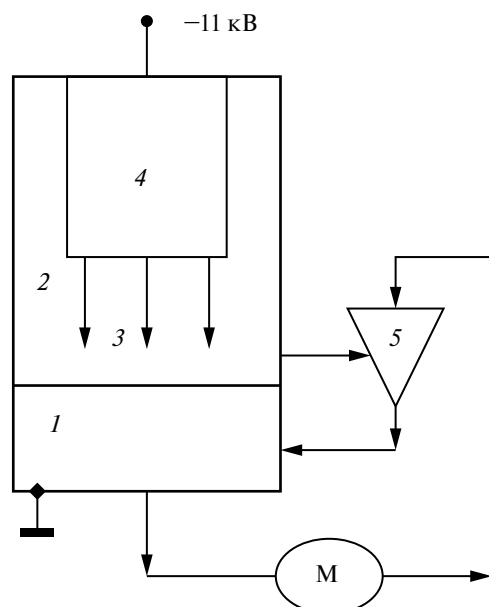


Рис. 1. Схема эксперимента. Цифрами обозначены: 1 – обрабатываемая жидкость, 2 – реакционный сосуд, 3 – разрядные электроды, 4 – RC-матрица, 5 – эжектор, М – водяной насос.

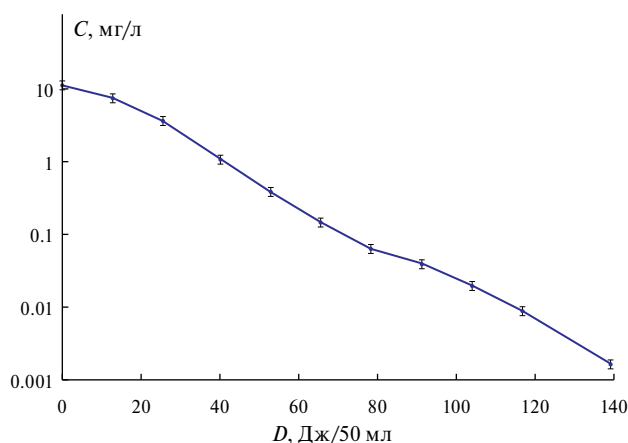


Рис. 2. Зависимость концентрации тетрациклина (C) в водном растворе от дозы обработки коронным электрическим разрядом (D).

жидкость подавалась на эжектор 5. Производительность насоса – 480 литров в час. Давление на входе эжектора – 3 атм. Эжектор высасывал из разрядной полости сосуда озono-гидроксильную смесь, которая образовывалась под действием коронного электрического разряда в воздухе и парах воды. Из эжектора вода подавалась обратно в сосуд 2. Время жизни гидроксильных радикалов в озono-гидроксильной смеси ~ 1 с, на поддержание жизни гидроксильных радикалов расходовался озон [16]. В эжекторе гидроксильные радикалы и озон контактировали с примесями воды, обеспечивая их окисление. Мощность дозы, создаваемой в жидкости, составляла 1.3 ± 0.1 Дж/50 мл в минуту.

Для экспериментов использовались химически чистые реактивы: фенол («Лаверна», г. Москва) и тетрациклина гидрохлорид (ООО «Озон», г. Жигулевск). Химические реактивы растворялись в дважды дистиллированной воде, pH 6.5. Начальная концентрация фенола составляла 13 мг/л, тетрациклина – 11 мг/л.

Концентрацию реактивов в диапазоне от максимальной до 1 мг/л определяли по спектрам поглощения, измеряемым спектрофотометром СФ-102 («Аквион», г. Москва). Фенол: линия поглощения – 270 нм, коэффициент экстинкции $\epsilon = (1.45 \pm 0.05) \times 10^3$ л(моль см) $^{-1}$, тетрациклин $\lambda = 390$ нм, $\epsilon = (12 \pm 1) \times 10^3$ л(моль см) $^{-1}$.

Коэффициенты экстинкции и калибровка выходов определялись по эталонным растворам.

При концентрациях меньше 1 мг/л содержание реактивов определялось по спектрам флуоресценции флуориметром «Флуорат-02 Панорама» (Санкт-Петербург). Фенол: линия возбуждения – 270 нм, линия регистрации – 295 нм; тетрациклин: линия возбуждения – 390 нм, линия регистрации – 520 нм. Положение линий возбуждения и регистрации определялось экспериментально [17]. Калибровка флуориметра осуществлялась по эталонным растворам фенола и тетрациклина гидрохлорида согласно техническому описанию флуориметра. Калиброванные растворы получали методом последовательного разведения. Чувствительность прибора «Флуорат-02 Панорама» согласно техническому описанию составляет 10^{-3} мг/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость концентрации тетрациклина в водном растворе от дозы обработки озono-гидроксильной смесью представлена на рис. 2. Обработка раствора осуществлялась в реакторе объемом жидкости 80 л при циркуляции жидкости со скоростью 480 л/ч. Из рисунка видно, что концентрация тетрациклина экспоненциально уменьшается и при дозе ~ 140 Дж/50 мл достигает

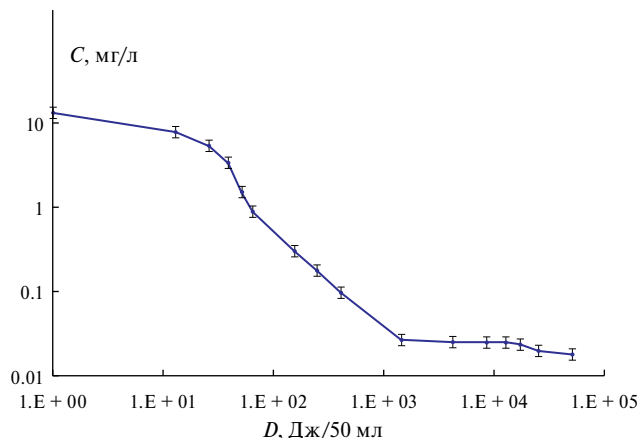


Рис. 3. Зависимость концентрации фенола в водном растворе от дозы обработки коронным электрическим разрядом.

значения $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ мг/л. Доза 140 Дж/50 мл достигается за время циркуляции в течение 60 мин, что соответствует шестикратному обмену жидкости в сосуде 2. Экспоненциальная зависимость означает, что деградация тетрациклина может быть описана реакцией второго порядка. Концентрация тетрациклина $(1-2) \cdot 10^{-3}$ мг/л наблюдается в природных источниках, и об их очистке речи не идет [5]. Поэтому степень очистки воды, достижимая при обработке коронным электрическим разрядом, может быть приемлемой. Повышенная концентрация антибиотиков может наблюдаться в водопроводной воде городов. Такая вода нуждается в усиленной очистке. Полученный в работе результат означает, что водопроводная вода может быть подвергнута глубокой очистке от тетрациклина путем обработки озono-гидроксильной смесью, генерируемой коронным электрическим разрядом. Скорость реакции с уменьшением концентрации тетрациклина уменьшается, но расход энергии на очистку воды остается в разумных пределах. Предпочтительным способом обработки является циркуляционная обработка в течение времени, зависящего от степени загрязнения воды, с использованием накопительной емкости.

Зависимость концентрации фенола от дозы обработки озono-гидроксильной смесью представлена на рис. 3. Из рис. 3 видно, что зависимость не является экспоненциальной. После обработки дозой 1400 ± 50 Дж/50 мл концентрация уменьшается, достигает значения 0.027 ± 0.005 мг/л и дальше с ростом дозы меняется слабо. Обработка дозами до 150 Дж/50 мл осуществлялась в объеме 80 л, при больших

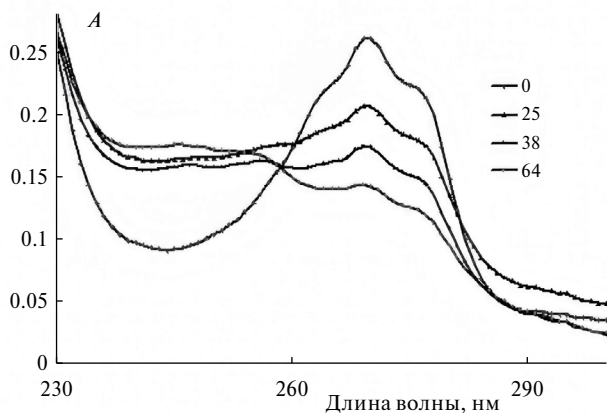
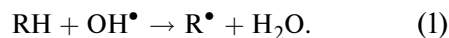


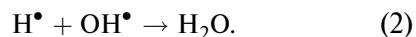
Рис. 4. Спектры поглощения раствора фенола (0 – исходный) после обработки дозами 25, 38 и 64 Дж/50 мл.

дозах обрабатывался объем 50 мл. При дозе $5 \cdot 10^4$ Дж/50 мл концентрация фенола уменьшается только до 0.018 ± 0.005 мг/л. Причиной более медленного убывания концентрации фенола по сравнению с тетрациклином может быть протекание обратных реакций, которые особенно сильно сказываются при малых концентрациях фенола. Механизм окисления фенола под действием озона и гидроксильных радикалов различается. Озон не радикал, радикальные продукты не образуются [18], поэтому при окислении только озоном такого эффекта не наблюдается.

Рассмотрим спектры поглощения раствора фенола после обработки коронным электрическим разрядом, в котором образуется озono-гидроксильная смесь (рис. 4). Основными активными частицами в разряде являются окислители: гидроксильные радикалы и озон [19]. В случае окисления органических соединений RH гидроксильными радикалами первой стадией является отрыв атома водорода:



Такой процесс возможен, если энергия, выделяющаяся при образовании молекулы воды, будет достаточной, чтобы оторвать атом водорода у молекулы RH. В реакции отрыва атома водорода выделяется энергия 115 ккал/моль [20]:

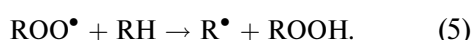


Этой энергии достаточно, чтобы оторвать атом водорода из любого положения в ароматическом кольце [21]. При взаимодействии

с гидроксильными радикалами ароматическое кольцо будет разрушаться и концентрация фенола будет убывать с образованием низкомолекулярных продуктов. Кроме реакции (1) с отрывом атома водорода из любого положения в кольце может происходить отрыв водорода от группы OH с образованием радикала PhO•:



Продолжением реакции (1) в присутствии кислорода будет образование гидропероксида:



Гидропероксид может восстанавливать фенол, т.е. будет происходить обратная реакция:



Альтернативной реакцией окисления фенола при взаимодействии с озоном может быть образование гидрохинона. Максимум спектра поглощения гидрохинона находится при длине волны 288 нм. Из рис. 4 видно, что оптическая плотность линии поглощения фенола 270 нм в реакции с озоно-гидроксильной смесью уменьшается, линия поглощения гидрохинона не появляется. Это значит, что основную роль в реакции с озоно-гидроксильной смесью играют гидроксильные радикалы, которые отрывают атом водорода из любого положения. Таким образом, глубокая очистка воды от фенола с использованием гидроксильных радикалов оказывается малоэффективной. Для очистки от фенола можно рекомендовать сорбционные методы [10].

Таким образом, концентрация тетрациклина, растворенного в воде, экспоненциально уменьшается при обработке озоно-гидроксильной смесью до уровня 10^{-3} мг/л, не представляющего опасности для человека. Концентрация фенола при малых концентрациях медленно уменьшается в реакции с озоно-гидроксильной смесью, что обусловлено протеканием обратных реакций, инициированных гидроксильными радикалами. ПДК для фенола в питьевой воде — 10^{-3} мг/л. Такой степен очистки под действием гидроксильных радикалов не достигается. Для обработки больших объемов воды можно рекомендовать использование накопительной

емкости и циркуляцию жидкости через область генерации активных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеева С.С., Гудилова О.С. // XXI век. Техносферная безопасность. 2021. Т. 6. № 3. С. 251.
2. Mishra S., Singh A.K., Cheng L., Hussain A., Maiti A. // Environmental Research. 2023. V. 26. № 1. 115678.
3. Терехова В.А., Руднева И.И., Порохов А.А. и др. // Вода: химия и экология. 2019. № 3–6. С. 92.
4. Faleye A.C., Adegoke A.A., Ramluckan K. et al. // J. of Water and Health. 2017. V. 15.6. P. 982.
5. Парамонов С.Г., Зеликова Д.Д., Склярова Л.В., Алтухова И.М. // Формулы Фармацеи. 2022. Т. 4. № 1. С. 76.
6. Антропова Н.С., Ушакова О.В., Водянова М.А., Савостикова О.Н. // Российский журнал восстановительной медицины. 2020. № 4. С. 36.
7. Jendrzewska N., Karwowska E. // Water Sci. Technol. 2018. V. 77. № 9–10. P. 2320.
8. Chen C.X., Aris A., Yong E.L., Noor Z.Z. // Environmental Science and Pollution Research. 2022. V. 29. P. 4787.
9. Nguyen P.T., Nguyen H.T., Tran U.N.P., Bui H.M. // J. of Chemistry. 2021. V. 2021. Article ID 9981738. P. 13.
10. Umrantecanun S., Eren O., Ayse G. // Intern. J. of Advances in Science Engineering and Technology. 2018. V. 6. Issue 4. Sp. 1. P. 2321.
11. Phoon L., Ong C.C., Mohamed M.S. et al. // J. of Hazardous Materials. 2020. V. 400. № 5. 122961.
12. Adil S., Maryam B., Kim E.-J., Dulova N. // Environmental Research. 2020. V. 189. 109889.
13. Das S., Sengupta S. // Water Conservation Science and Engineering. 2023. V. 8. A. 10.
14. Abramov V., Abramova A., Bayazitov V. et al. // Processes. 2022. V. 10. 2063. <https://doi.org/10.3390/pr10102063>.
15. Пискарев И.М. // Журн. технической физики. 1999. Т. 69. № 1. С. 58.
16. Piskarev I.M. // IEEE Transaction on Plasma Science. V. 49. № 4. P. 1363.
17. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
18. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
19. Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 3. С. 223.
20. Ivanova I.P., Piskarev I.M., Trofimova S.V. // American J. of Phys. Chemistry. 2013. V. 2. № 2. P. 44.
21. Luo Y.-R. Handbook of Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press LLC. Boca Raton. London, New York, Washington. 2003. 94 p.