

ОКИСЛЕНИЕ БИСФЕНОЛА А В ГИБРИДНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ СОВМЕСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ АКУСТИЧЕСКОЙ И НИЗКОНАПОРНОЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ

© 2021 г. Д. Г. Асеев^{a,*}, А. А. Батоева^a

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Байкальский институт природопользования, Улан-Удэ, Россия

*e-mail: Aseev.Denis.G@gmail.com

Поступила в редакцию 28.12.2020 г.

После доработки 23.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

Установлены кинетические закономерности деструкции Бисфенола А (БФА) с участием высоко-реакционноспособных кислородсодержащих радикалов, генерируемых *in situ*, в водной среде при воздействии акустической кавитации мегагерцового диапазона (1.7 МГц) и низконапорной гидродинамической кавитации (НГДК). Показано, что по эффективности и скорости деструкции БФА рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд: НГДК/УЗ/Fe²⁺/S₂O₈²⁻ > УЗ/Fe²⁺/S₂O₈²⁻ > УЗ/Fe²⁺/S₂O₈²⁻ > НГДК/УЗ/S₂O₈²⁻ > НГДК/УЗ > НГДК. Сделан вывод, что наличие синергического эффекта свидетельствует о существенной активации процессов окисления БФА при совместном воздействии высокочастотного ультразвука и НГДК в фентон-подобной железо-персульфатной системе НГДК/УЗ/Fe²⁺/S₂O₈²⁻. Установлено, что полная конверсия БФА в гибридной окислительной системе НГДК/УЗ/Fe²⁺/S₂O₈²⁻ достигается через 240 мин обработки, а минерализация органического вещества составляет 60%.

Ключевые слова: Бисфенол А, высокочастотный ультразвук, низконапорная гидродинамическая кавитация, комбинированные окислительные методы, активные формы кислорода, сульфатные анион-радикалы

DOI: 10.31857/S0044453721100022

Один из наиболее распространенных микро-поллютантов – Бисфенол А (БФА), который нашел широкое применение в промышленности при производстве пластмасс, эпоксидных смол и других полимерных материалов. Объем его производства составляет более 2.7 миллиона тонн в год. БФА относится к соединениям, оказывающим гормоноподобный эффект на живые организмы и вызывающим неблагоприятное воздействие на репродуктивную и иммунную системы [1]. Задача обезвреживания микрополлютантов, в частности БФА, актуальна и чрезвычайно важна для защиты водных экосистем и повышения качества питьевой воды.

Для решения проблемы снижения содержания органических микрополлютантов в водных экосистемах и питьевой воде необходимы разработка и внедрение инновационных технологий очистки природных и сточных вод. Наиболее перспективны для этого комбинированные окислительные

процессы (AOPs – Advanced Oxidation Processes), которые основаны на генерации в воде активных форм кислорода (АФК) и окислении ими органических загрязнителей до нетоксичных продуктов и их дальнейшей минерализации.

Наиболее многочисленные публикации посвящены изучению AOPs-систем, основанных на получении гидроксильных радикалов (ОН•) в качестве первичных АФК [2]. Среди наиболее перспективных методов генерации АФК с точки зрения экологической безопасности и энергоэффективности большое внимание исследователей привлекает сонохимический метод, заключающийся в облучении водной среды ультразвуком (УЗ). Эффективность деструкции загрязнителя зависит от выбора основных параметров УЗ – частоты колебаний и интенсивности. С точки зрения генерации АФК, а значит, и интенсификации процессов деструкции органических микрополлютантов, перспективно использование высокочастотного УЗ

(>100 кГц) [3, 4]. При облучении же низкочастотным УЗ (<100 кГц) формируется меньше кавитационных пузырьков, и они большего размера, что снижает выход АФК [5]. Как правило, в исследованиях как деструкции органических веществ, так и инактивации микроорганизмов, используется низкочастотный УЗ. Анализ литературы показал, что процессы деструкции загрязнителей высокочастотным УЗ мегагерцового диапазона практически не изучены, но имеются публикации, однозначно доказывающие перспективность его использования [6–12].

Также к наиболее перспективным методам генерации АФК можно отнести низконапорную гидродинамическую кавитацию (НГДК). Авторами работ [13–18] показано, что и при более низких давлениях (<10 атм), характерных для НГДК, возможно эффективное окисление примесей в воде.

В последние годы большое внимание исследователей, для деструкции органических загрязнителей, привлекают АОПс на основе сульфатных радикалов (англ. SR-AOPs – Sulfate Radical-based AOPs) с использованием пероксосульфосоединений в качестве их источников. В частности, сульфатные анион-радикалы ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) рассматриваются реальной альтернативой гидроксильным радикалам в силу их высокого окислительно-восстановительного потенциала ($E_0 = 2.5\text{--}3.1$ В), меньшей чувствительности к рН и высокой окислительной селективности по отношению к большинству загрязняющих веществ. Сульфатные анион-радикалы образуются при активации солей перокси- или пероксидисульфатов, при физическом воздействии, а также каталитическим способом в присутствии ионов переходных металлов [19].

Ранее нами экспериментально доказаны принципиальная возможность и эффективность процессов деструкции органических микрополлютантов в железо-персульфатной системе, активированной высокочастотным УЗ, УФ, УЗ/УФ [20–23]. Мы полагаем, что для интенсификации процессов очистки воды, а также повышения их экологической безопасности и энергоэффективности, большой научный и технологический интерес представляет совместное использование высокочастотного УЗ и НГДК. Исследования процессов деструкции органических микрополлютантов при одновременном воздействии высокочастотного УЗ в сочетании с НГДК ранее не проводились.

В данной работе представлены результаты исследования гибридных процессов, базирующихся на кавитационной активации окислительной деструкции органических микрополлютантов (на примере БФА), а именно при совместном воздействии НГДК и высокочастотного УЗ в фентон-подобной железо-персульфатной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – модельные водные растворы БФА. Концентрация БФА в водных растворах составляла 10 мг/л (43.80 мкмоль/л). При проведении исследований использовали следующие химические реагенты: вода дистиллированная, (ГОСТ 6709-72); Бисфенол А ($\geq 99\%$, Aldrich chem., США), калий надсернистый, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, (ГОСТ 4146-74), марки “ч.”, серная кислота, H_2SO_4 , (ГОСТ 4204-77), марки “х.ч.”, сульфат железа (II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (ГОСТ 6981-94), марки “х.ч.”, гидроксид натрия, (ГОСТ 4328-77), марки “ч.д.а.”.

На рис. 1 представлена схема лабораторной экспериментальной установки. Установка включает в себя: вертикальный многоступенчатый центробежный насос (Grundfos CRNE-15) со встроенным частотным преобразователем (Н), усреднитель с термостатированием, линию гомогенизации (3) для быстрого перемешивания веществ, напорную линию (4) с генератором кавитации (1) и манометр (М). Общий объем обрабатываемого раствора составлял 6.4 л. Все элементы экспериментальной установки выполнены из нержавеющей стали, стойкой к агрессивным средам. Генератор НГДК (1) выполнен в виде дроссельного устройства с форсункой диаметром 4 мм из инертного материала (фторопласт). В режиме НГДК насосом поддерживалось постоянное рабочее давление 5 атм. Эксперименты проводили при температуре 25°C. Работа установки организована следующим образом: рабочий раствор из усреднителя нагнетался насосом по напорной линии в генератор кавитации, где формировалась область пониженного давления и развивалась кавитация. Далее, последовательно рабочий раствор попадал в область ультразвукового поля, которое создавали два соосно направленных пьезо-керамических преобразователя (2). Частоту колебаний пьезо-керамических преобразователей задавали УЗ-генераторы.

После обработки жидкость либо возвращалась в реактор на повторную обработку, либо отводилась в резервуар очищенной воды. Контроль (T , рН) и отбор проб воды на анализ осуществлялся в течение эксперимента.

Текущую концентрацию БФА в ходе реакции определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity (“Agilent Technologies”, США) с флуориметрическим детектором. Хроматографическое разделение в режиме изократического элюирования проводили на аналитической колонке ZorbaxSB-C18 с размером частиц 5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила с ледяной уксусной кислотой в объемном соотношении 45 : 55, скорость элюирования 0.5 мл/мин, темпе-

ратура термостата колонки 35°C, объем вводимой пробы 70 мкл.

Степень минерализации органического субстрата оценивали по изменению содержания растворенного органического углерода (РОУ), определяемого на анализаторе Shimadzu TOC-L CSN (предел обнаружения 50 мкг/л).

Кинетику окисления изучали по убыли концентрации БФА в ходе реакции. Константу скорости псевдопервого порядка (k') реакции окисления БФА рассчитывали по кинетическому уравнению:

$$\ln C_t = \ln C_0 - k't,$$

где C_0 – начальная концентрация БФА, C_t – концентрация БФА в реакционном растворе при времени t . Эффективность деструкции БФА определяли по формуле:

$$\mathcal{D} = \frac{(C_0 - C_t) \times 100\%}{C_0},$$

где \mathcal{D} – эффективность деструкции БФА (%), C_0 – начальная концентрация БФА, C_t – концентрация БФА в момент времени t .

Наличие синергического эффекта – ключевой фактор при оценке эффективности гибридных окислительных систем. Для их количественной оценки используют так называемый синергический индекс, который вычисляют на основе некоторых кинетических показателей окислительных процессов: констант скоростей, эффективностей или начальных скоростей. В нашем случае для расчета синергического индекса использовали эффективность деструкции БФА:

$$\varphi_1(240 \text{ мин}) = \frac{\mathcal{D}_{\text{НГДК/УЗ/Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{\mathcal{D}_{\text{НГДК/УЗ}} + \mathcal{D}_{\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}$$

и эффективность минерализации РОУ:

$$\varphi_2(240 \text{ мин}) = \frac{M_{\text{НГДК/УЗ/Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{M_{\text{НГДК/УЗ}} + M_{\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}.$$

Значение $\varphi > 1$ свидетельствует о возникновении синергического эффекта, $\varphi = 1$ – аддитивного, $\varphi < 1$ – негативного.

Аналогичный подход использован в [24, 25]. В работе [26] синергический эффект оценивался с использованием констант скорости реакций в индивидуальных процессах и при их комбинации. Однако данный подход не позволил бы нам провести корректную оценку, так как в нашем случае индивидуальный процесс в системе $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ не описывается уравнением псевдопервого порядка.

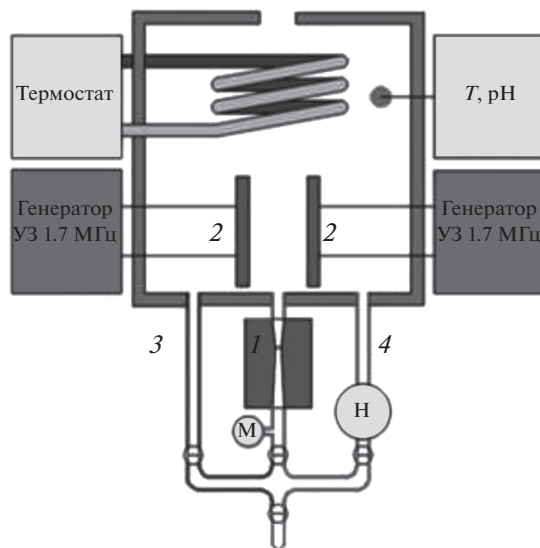
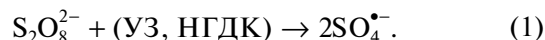


Рис. 1. Схема лабораторной экспериментальной установки.

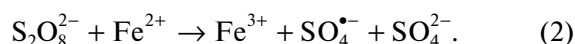
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование кинетики окисления БФА в условиях НГДК ($k' = 1.25 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$), а также при совместном воздействии НГДК и акустической кавитации НГДК/УЗ ($k' = 5.83 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$), показало увеличение константы скорости в 4.7 раза в системе НГДК/УЗ, вероятно, за счет образования дополнительных ОН-радикалов образующихся в условиях высокочастотного УЗ. В то же время снижения РОУ не наблюдалось. При введении окислителя скорость окисления БФА в системе НГДК/УЗ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ по сравнению с НГДК/УЗ увеличилась в 1.57 раза ($k' = 9.17 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$), а степень минерализации РОУ составила 9% ($k' = 4.11 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$) (рис. 2).

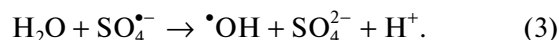
В окислительных системах с участием УЗ и/или НГДК происходит активация персульфата вследствие гомолитического разрыва связи $-\text{O}-\text{O}-$ с образованием сульфатных анион-радикалов:



Активация персульфата происходит также в присутствии металлов переменной валентности:



Так, в присутствии ионов железа (II) происходит увеличение как начальной скорости реакции, так и эффективности окисления БФА. При реакции сульфатных анион-радикалов с водой в растворе могут формироваться также и гидроксильные радикалы [27, 28]:



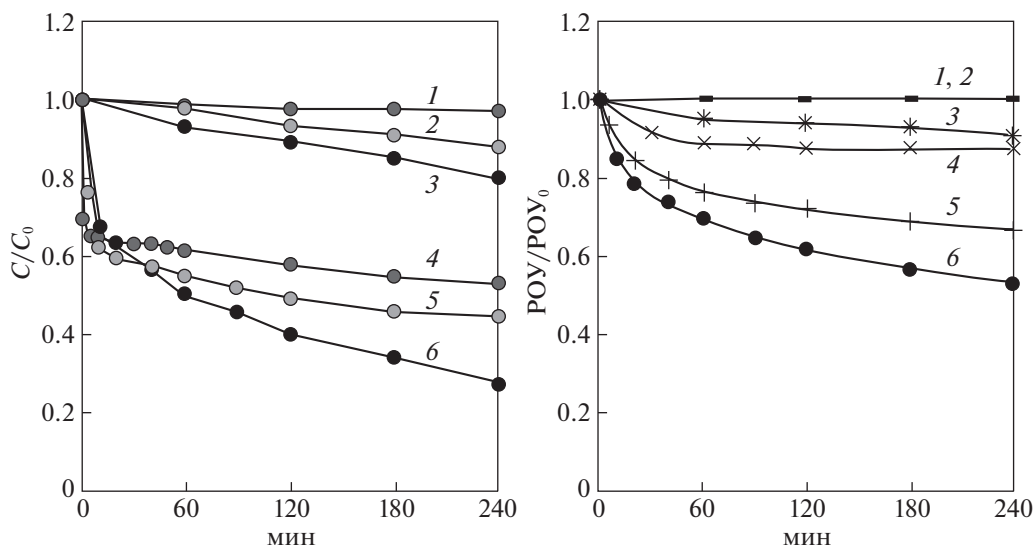
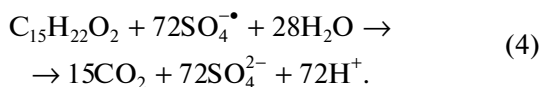


Рис. 2. Деструкция БФА и минерализация РОУ в различных окислительных системах; 1 – НГДК, 2 – НГДК/УЗ, 3 – НГДК/УЗ/ $S_2O_8^{2-}$, 4 – $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$, 5 – УЗ/ $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$, 6 – НГДК/УЗ/ $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$; $C_0(\text{БФА}) = 43.8$ мкмоль/л; $C_0(S_2O_8^{2-}) = 219$ мкмоль/л, $C_0(Fe^{2+}) = 5$ мг/л.

В фентон-подобной окислительной системе $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$, несмотря на высокую начальную скорость реакции окисления БФА и минерализации РОУ, эффективность процессов деструкции не превышает 47% и минерализации 12%. Такой результат связан с полным израсходованием окислителя, изначально взятого в недостатке $[S_2O_8^{2-}]_0$: $[БФА]_0 = 5 : 1$, что значительно ниже стехиометрически необходимого количества для полной минерализации БФА по гипотетическому уравнению реакции:



В гибридной окислительной системе НГДК/УЗ/ $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ процессы деструкции БФА и минерализации РОУ не останавливаются и протекают более интенсивно вследствие генерирования *in situ* АФК, о чем свидетельствует рост эффективности окисления и минерализации РОУ. При этом в окислительных системах НГДК/УЗ/ $S_2O_8^{2-}$

и НГДК/УЗ/ $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ степень превращения БФА увеличивается с 20 до 72%, а степень минерализации РОУ с 9 до 46%.

Сравнительный анализ окислительных систем показывает, что деструкция БФА в комбинированных системах происходит более эффективно по сравнению с отдельными окислительными процессами (рис. 2). По эффективности и скорости деструкции БФА рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд: НГДК/УЗ/ $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-} > УЗ/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-} > УЗ/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-} > НГДК/УЗ/S_2O_8^{2-} > НГДК/УЗ > НГДК$.

При увеличении концентрации окислителя в гибридной окислительной системе НГДК/УЗ/ $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$, при мольном соотношении $[S_2O_8^{2-}]_0$: $[БФА]_0 = 15 : 1$, что составляет ~42% от стехиометрически необходимого, наблюдается практически полная конверсия БФА, а степень минерализации РОУ достигает 60% (рис. 3).

Высокие значения синергических индексов, как по деструкции БФА ($\phi_1 > 1$), так и по минерализации РОУ ($\phi_2 \gg 1$) свидетельствуют о реализации сложного, радикально-цепного механизма деструкции органических веществ в гибридной окислительной системе (табл. 1).

Полученные результаты указывают на перспективность использования комбинированных окислительных систем в сочетании с низконапорной гидродинамической и акустической ка-

Таблица 1. Эффективность деструкции (\mathcal{E}) и минерализации (M) РОУ в момент времени $t = 240$ мин

Окислительная система	\mathcal{E} , %	ϕ_1	M , %	ϕ_2
НГДК/УЗ	13		0	
$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$	47	1.2	12	3.83
НГДК/УЗ/ $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$	72		46	

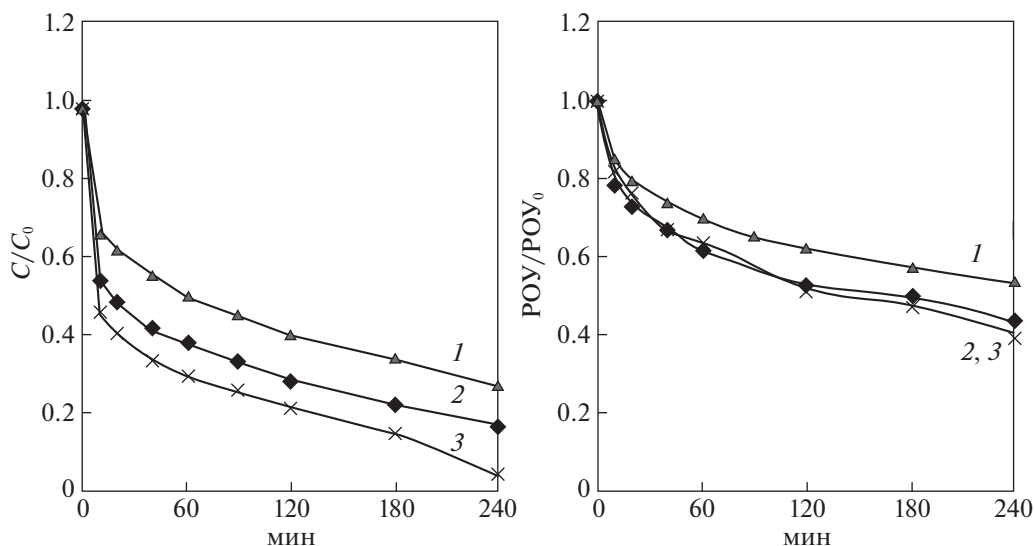


Рис. 3. Деструкция БФА и минерализация РОУ в гибридной окислительной системе НГДК/УЗ/ $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ при различных соотношениях $[BFA]_0 : [S_2O_8^{2-}]$; 1 – $[BFA]_0 : [S_2O_8^{2-}] = 1 : 5$, 2 – $[BFA]_0 : [S_2O_8^{2-}] = 1 : 10$, 3 – $[BFA]_0 : [S_2O_8^{2-}] = 1 : 15$; $C_0(BFA) = 43.8$ мкмоль/л, $C_0(Fe^{2+}) = 5$ мг/л.

витацией для деструкции трудноокисляемых микрополлютантов, в частности БФА.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН в рамках государственного задания № 0273-2021-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rezg R., El-Fazaa S., Gharbi N., Mornagui B. // *Environ. Int.* 2014. V. 64. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.12.007>
2. Cheng M., Zeng G., Huang D. et al. // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 284. P. 582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>
3. Mark G., Tauber A., Laupert R. et al. // *Ultrason. Sonochem.* 1998. V. 5. P. 41. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(98\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(98)00012-1)
4. Barati A.H., Mokhtari-Dizaji M., Mozdarani H. et al. // *Iran. J. Radiat. Res.* 2006. V. 3. № 4. P. 163. <http://ijrr.com/article-1-188-en.html>
5. Sathishkumar P., Mangalaraja R.V., Anandan S. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2016. V. 55. № 3. P. 426. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.139>
6. Kirpalani D.M., McQuinn K.J. // *Ultrason. Sonochem.* 2006. V. 13. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2005.01.001>
7. Ferkous H., Merouani S., Hamdaoui O. // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 34. P. 580. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.027>
8. Thangavadeivel K., Owens G., Okitsu K. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 23370.
9. Ghodbane H., Hamdaoui O. // *Ultrason. Sonochem.* 2009. V. 16. P. 593. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.11.006>
10. Aseev D.G., Batoeva A.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 89. № 9. P. 1585. <https://doi.org/10.1134/S0036024415090046>
11. Gao S., Hemar Y., Ashokkumar M. et al. // *Water Res.* 2014. V. 60. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.038>
12. Hua I., Thompson J. // *Water Res.* 2000. V. 15. P. 3888. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00121-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00121-4)
13. Sivakumar M., Pandit A.B. // *Ultrason. Sonochem.* 2002. № 9. P. 123. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(01\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00122-5)
14. Gogate P.R., Shirgaonkar I.Z., Sivakumar M. et al. // *AIChE J.* 2001. № 47. P. 2526. <https://doi.org/10.1002/aic.690471115>
15. Suslick K.S., Mdeleleni M.M., Ries J.Y.T // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 39. P. 9303. <https://doi.org/10.1021/ja972171i>
16. Chakinala A.G., Gogate P.R., Burgess A.E. et al. // *Ultrason. Sonochem.* 2008. V. 15. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.01.003>
17. Chakinala A.G., Gogate P.R., Chand R. et al. // *Ultrason. Sonochem.* 2008. V. 15. P. 164. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.02.008>
18. Gallard H., De Laat J. // *Water Res.* 2000. V. 34. P. 3107. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00074-9)
19. Guerra-Rodríguez S., Rodríguez E., Singh D.N. et al. // *Water.* 2018. V. 10. P. 1828. <https://doi.org/10.3390/w10121828>
20. Aseev D.G., Sizykh M.R., Batoeva A.A. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2017. V. 91. I. 12. P.2331. <https://doi.org/10.1134/S0036024417110024>
21. Khandarkhaeva M.S., Aseev D.G., Sizykh M.R., Batoeva A.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. I. 11.

- P. 2177.
<https://doi.org/10.1134/S003602441611011X>
22. *Budaev S.L., Batoeva A.A., Khandarkhaeva M.S., Aseev D.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 3. P. 604.
<https://doi.org/10.1134/S0036024417030049>
23. *Aseev D.G., Batoeva A.A., Sizykh M.R.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 9. P. 1813.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418090030>
24. *Shiraz D.A., Takdastan A., Borghei S.M.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 249. P. 463.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.045>
25. *Khandarkhaeva M., Batoeva A., Sizykh M. et al.* // J. Environ. Manage. 2019. V. 249. 109348.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109348>
26. *Alexopoulou C., Petala A., Frontistis Z. et al.* // Appl. Catal., B Environ. 2019. V. 244. P. 178.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.058>
27. *Grčić I., Vujević D., Koprivanac N.* // Chem. Eng. J. 2010. V. 157. № 1. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.042>
28. *Tang S., Li N., Yuan D. et al.* // Chemosphere. 2019. V. 234. P. 658.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.112>