

Prečišćavanje vode zagađene fenolom procesom hidrodinamičke kavitacije

Jedan od najčešćih organskih zagađivača industrijskih otpadnih voda je fenol. Za odstranjivanje fenola iz vode koriste se brojne metode, a jedna od njih je hidrodinamička kavitacija. Cilj istraživanja bio je ispitivanje mogućnosti redukcije sadržaja fenola procesom hidrodinamičke kavitacije. Prvobitno je konstruisan i izgrađen hidrodinamički kavitator tipa Venturija. Ispitan je uticaj početne koncentracije fenola, koncentracije vodonik-peroksida (H_2O_2), pH vrednosti i temperature. Koncentracija fenola u vodenom rastvoru merena je spektrofotometrijskom metodom. Spektri su snimljeni na spektrofotometru tipa UV/Vis mini 1240. Ispitivanje stepena redukcije sadržaja fenola vršeno je pri kavitacionom broju 0.2 i vremenu interakcije od pet minuta. Proces hidrodinamičke kavitacije se pokazao kao vrlo efikasna metoda za redukciju sadržaja fenola iz vode. Stepenn redukcije sadržaja fenola zavisi od koncentracije fenola, koncentracije vodonik-peroksida, pH vrednosti, dok temperatura vodenog rastvora fenola nije od presudnog značaja. Proces je najefikasniji pri koncentraciji fenola od 50 mg/L, koncentraciji vodonik-peroksida od 300 mg/L, pH = 3 i temperaturi od 20°C.

Uvod

Fenoli su organska jedinjenja kod kojih je -OH grupa direktno vezana za aromatično jezgro. Nose ime po svom najjednostavnijem predstavniku, fenolu, C_6H_5OH , a drugačije se nazivaju karbolinskim kiselinama, benzenolima, fenilnim kiselinama, hidroksibenzenima. To su bele kristalne supstance, specifičnog mirisa. Tačka topljenja im je 40.5°C, a tačka ključanja 182°C. Što se tiče hemijskih osobina, fenoli su blago kiseli. Fenolni molekul ima slabu tendenciju da izgubi H^+ jon sa hidroksilne grupe, čime nastaje fenolatni anjon $C_6H_5O^-$ (ili fenoksid), koji je veoma rastvorljiv u vodi, dok je sam fenol delimično rastvorljiv u vodi (9 g u 100 mL vode na 25°C) (Busca *et al.* 2008).

Fenoli su otrovne supstance, a toksični nivoi za čoveka se kreću od 10 do 24 $\mu g/L$ (Bruce *et al.* 1987). Bez obzira na tu činjenicu, koriste se kao

*Dorđe Ogrizović
(1998), Beograd,
Resavska 65/4, učenik
2. razreda III
beogradske gimnazije*

*MENTOR: Prof. dr
Borivoj Adnađević,
Fakultet za fizičku
hemiju Univerziteta u
Beogradu*

polazne supstance u sintezi različitih proizvoda prerađivačke industrije. Koriste se kao sirovina za dobijanje lekova, herbicida, sintetičkih smola, kao i u kozmetici, pa se visoke koncentracije fenola nalaze u otpadnim vodama naftnih rafinerija, u petrohemijskoj, farmaceutskoj i industriji uglja (Busca *et al.* 2008).

Za odstranjivanje fenola iz vode koriste se brojne metode (polimerizacija, elektrokoagulacija, ekstrakcija, biološke metode, napredan oksidacioni proces). Jedna od metoda odstranjivanja fenola je i hidrodinamička kavitacija (Kulkarni *et al.* 2013).

Pod kavitacijom se podrazumeva stvaranje mehurova pare u tečnosti koja struji. Upravo zbog formiranja mehura ili kaverna, kavitacija je i dobila ime. Do kavitacije dolazi kada pritisak tečnosti ima kritičnu vrednost, to jest kada dostigne vrednost pritiska pare tečnosti na trenutnoj temperaturi tečnosti (Mustapić 2012).

Postoje četiri tipa kavitacije, koji se razlikuju po načinu na koji dolazi do formiranja mehurova: akustična kavitacija (kavitacija se događa usled varijacija u pritisku koje nastaju primenom zvučnih talasa, uglavnom ultrazvuka (16 kHz–100 MHz)), optička kavitacija (nastaje prolaskom fotona visoke energije (laser) kroz tečnost), čestična kavitacija (nastaje prolaskom snopa elementarnih čestica (snop neutrona) kroz tečnost) i hidrodinamička kavitacija. Od ove četiri kavitacije samo su akustična i hidrodinamička od industrijskog značaja zbog relativne lakoće podešavanja i postizanja željenih intenziteta kavitacionih uslova, koji su pogodni za različite fizičke i hemijske transformacije.

U ovom istraživanju je primenjena hidrodinamička kavitacija. Hidrodinamička kavitacija predstavlja stvaranje, rast i imploziju mehurova pare u tečnosti koja struji, nastalih usled varijacija u pritisku. Ona se uspostavlja propuštanjem tečnosti kroz suženje, kao što je ploča sa otvorima ili Venturijeva cev. Ovaj proces se zasniva na Bernulijevoj jednačini, po kojoj važi da zbir statičkog, hidrostatičkog i hidrodinamičkog pritiska mora biti isti na bilo kom preseku neke strujne cevi:

$$p + \rho gh + \frac{\rho V^2}{2} = \text{const.}$$

(p – pritisak, ρ – gustina tečnosti, V – brzina tečnosti, h – visina, g – ubrzanje sile Zemljine teže).

Prilikom prolaska tečnosti kroz suženje, kinetička energija raste na račun lokalnog pritiska, pri čemu dolazi do formiranja mehurova. Kako zatim dolazi do širenja mlaza tečnosti, pritisak ponovo raste što rezultuje implozijom mehurova (Mustapić 2012). Tada dolazi do fragmentacije molekula pri čemu nastaju izuzetno jake sile, koje su u stanju da raskidaju hemijske veze u bilo kom materijalu koji se nalazi rastvoren u tečnosti, pa tako i u fenolima. Fenol se redukuje do vode i ugljenik(IV)-oksida (Yiyu *et al.* 2012).

Cilj istraživanja bio je ispitivanje kinetike uklanjanja sadržaja fenola procesom hidrodinamičke kavitacije.

Materijal i metode

Prvobitno je konstruisan i izgrađen hidrodinamički kavitator tipa Venturija (slika 1). Izgled cele aparature dat je na slici 2.

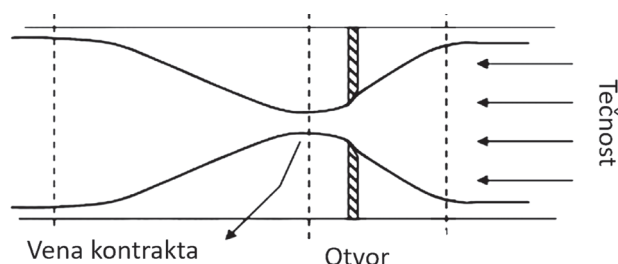
Na stepen redukcije sadržaja fenola ispitivan je uticaj:

- početne koncentracije fenola (varirala od 15 mg/L do 300 mg/L);
- koncentracije vodonik-peroksida (H_2O_2) (varirala od 50 mg/L do 300 mg/L);
- pH vrednosti (varirala od 3 do 5);
- temperature (varirala od 5°C do 20°C).

Stepen redukcije sadržaja fenola izračunat je prema formuli:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100\%$$

gde je α stepen redukcije, C_0 početna koncentracija fenola u vodenom rastvoru, a C_1 koncentracija fenola u vodenom rastvoru nakon procesa hidrodinamičke kavitacije.



Slika 1.
Poprečni presek
Venturijeve
kavitacione cevi

Figure 1.
Cross section of
Venturi cavitation
tube

Koncentracija fenola u vodenom rastvoru određena je standardnom metodom (spektrofotometrijska metoda sa 4-aminoantipirinom), ISO 6439: 1990.

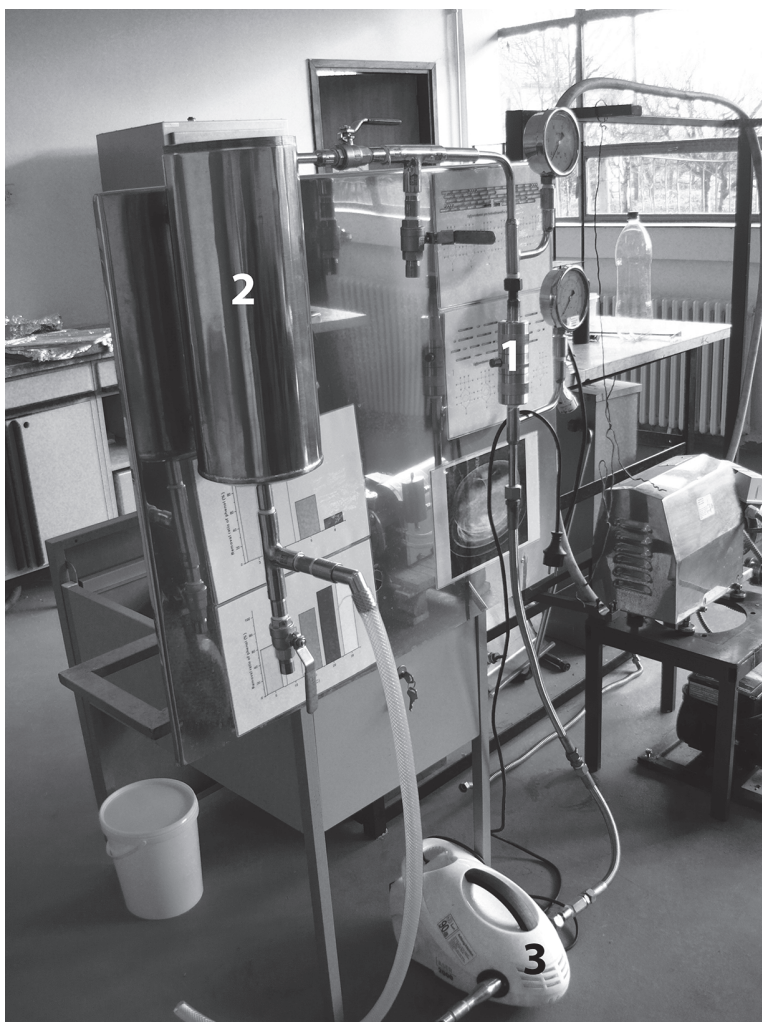
Spektri su snimljeni na spektrofotometru tipa UV/Vis mini 1240 (Shimadzu, Japan). Apsorbanca rastvora određivana je na $\lambda = 510 \text{ nm}$ i računata preko formule:

$$A = 1.362 \cdot m (\text{mg}) + 0.006$$

dobijene na osnovu prethodne kalibracije instrumenta u Laboratoriji za zaštitu životne sredine Rudarskog instituta u Beogradu (Sandra Petković, Određivanje fenola u vodi, ASTM D 1783-01 metod, test metod B – direktna fotometrija)

Ispitivanje stepena redukcije sadržaja fenola vršeno je pri kavitacionom broju 0.2 i vremenu interakcije od pet minuta. Kavitacioni broj je bezdimenzionalna veličina, predstavlja veoma važan parametar u hidrodinamičkoj kavitaciji. Računa se kao:

$$C_v = \frac{p_2 - p_v}{\frac{1}{2} \rho V_0^2}$$



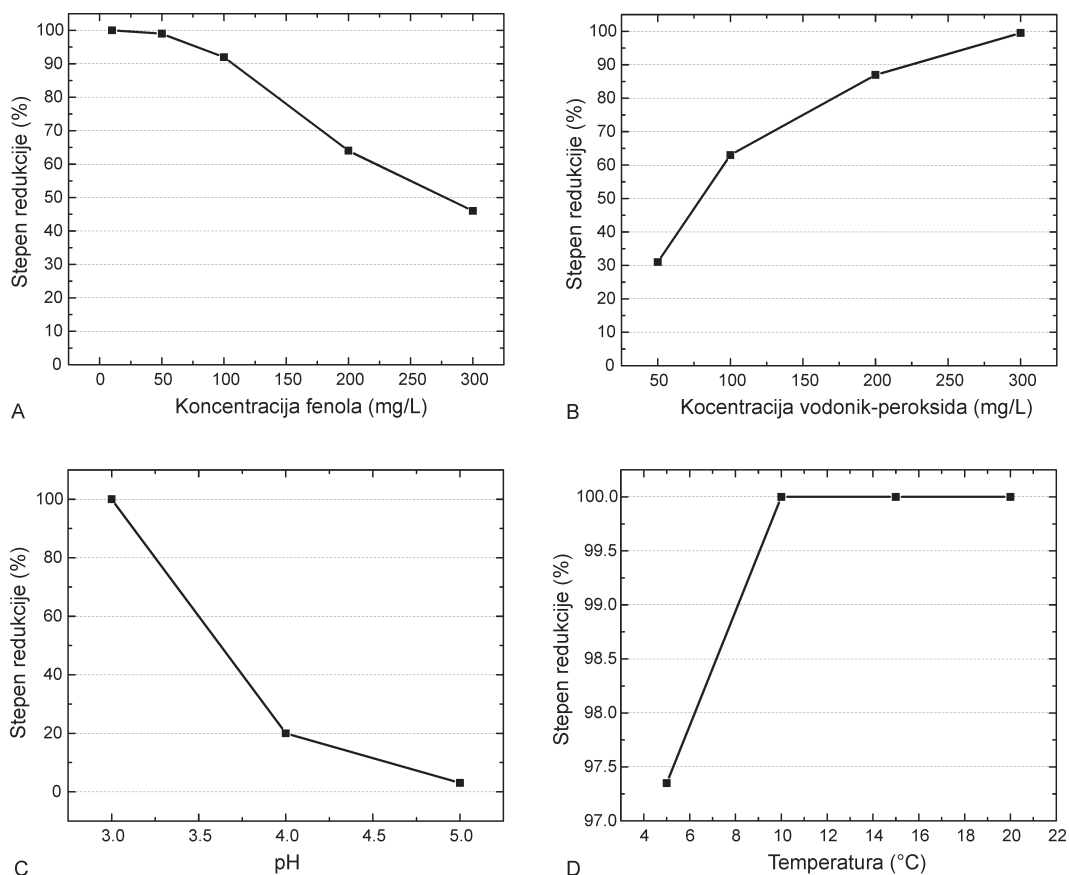
Slika 2.
Hidrodinamički
kavitator tipa
Venturija (Fakultet za
fizičku hemiju UB,
Rudarski institut,
Laboratorija za zaštitu
životne sredine).
1 – Venturijeva
kavitaciona cev;
2 – kotao (protočni
bojler u koji se sipa
voda zagađena
fenolom, zapremine
5 l); 3 – pumpa (pod
pritiskom propušta
tečnost kroz
kavitacionu cev i tako
se uspostavlja ciklični
proces).

Figure 2.
Hydrodynamic
cavitator Venturi type
(Faculty of physical
chemistry UB, Mining
institute, Laboratory of
environment
protection).
1 – Venturi cavitation
tube; 2 – boiler (5 l
combi boiler in which
phenol contaminated
water is poured);
3 – pump (pumps
liquid through the
cavitation tube).

gde je C_v kavitacioni broj, p_2 izlazni pritisak iza otvora ploče ili cevi, p_v napon pare tečnosti, ρ gustina tečnosti i V_0 prosečna brzina tečnosti. Kavitacija se događa kada je kavitacioni broj manji od jedan (Mustapić 2012).

Rezultati i diskusija

Uticaj početne koncentracije fenola na stepen redukcije prikazan je na slici 3A. Ispitan je pri $\text{pH} = 3$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \text{ mg/L}$, na sobnoj temperaturi. Uočeno je da sa povećanjem koncentracije fenola u vodenom rastvoru stepen redukcije opada. Pri kavitacionom procesu nastaju kavitacioni mehuri, koji, pod visokim pritiskom i temperaturom, razlažu fenol do CO_2 i H_2O . Takođe je uočeno da je pri ovim uslovima stepen redukcije potpun do koncentracije fenola u vodenom rastvoru od 50 mg/L .



Slika 3.

- A. Uticaj početne koncentracije fenola na stepen redukcije
- B. Uticaj vodonik-peroksida na stepen redukcije
- C. Uticaj pH vrednosti na stepen redukcije
- D. Uticaj temperature vodenog rastvora fenola na stepen redukcije

Figure 3.

- A. Influence of initial phenol concentration
- B. Influence of hydrogen peroxide on the degree of reduction
- C. Influence of pH value on the degree of reduction
- D. Influence of temperature on the degree of reduction

Promena stepena redukcije uslovljena promenom koncentracije vodonik-peroksida ispitana je pri koncentraciji fenola od 50 mg/L, pri pH = 3 i na sobnoj temperaturi (slika 3B). Pri koncentraciji H_2O_2 manjoj od 200 mg/L stepen redukcije je veoma nizak. Stepen redukcije sadržaja fenola je potpun pri koncentraciji vodonik-peroksida od 300 mg/L. Vodonik-peroksid, jako oksidaciono sredstvo, neophodan je kao izvor slobodnih OH radikala koji pomažu oksidaciju fenola (Yiyu *et al.* 2012).

Uticaj pH vrednosti na stepen redukcije sadržaja fenola ispitan je pri $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \text{ mg/L}$, koncentraciji fenola od 50 mg/L , na sobnoj temperaturi. Pri pH vrednosti većoj od 3, stepen redukcije sadržaja fenola je izuzetno nizak (slika 3C). Fenol se mnogo lakše razlaže u kiseljoj sredini, te je ovo razlog niske pH vrednosti. pH vrednost ima presudan uticaj i preovlađujući efekat na stepen redukcije (Santos *et al.* 2005).

Na grafiku 3D prikazan je uticaj temperature na stepen redukcije fenola koji je ispitan pri $\text{pH} = 3$ i $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 300 \text{ mg/L}$ i koncentraciji fenola od 50 mg/L . Stepen redukcije sadržaja fenola raste sa povećanjem temperature, a potpun je već na temperaturi od 10°C . Temperatura nema presudan uticaj na stepen redukcije, zato što je u trenutku implozije mehura tokom procesa hidrodinamičke kavitacije temperatura izuzetno visoka (Mustapić 2012), pa početna vrednost ovog parametra nema značajnog uticaja na sam proces.

Zaključak

Hidrodinamička kavitacija sa kavitatorom tipa Venturija pri kavitacionom broju 0.2 pokazala se kao efikasna metoda za redukciju sadržaja fenola iz vode. Stepen redukcije zavisi od koncentracije fenola, koncentracije vodonik-peroksida i pH vrednosti.

Presudan uticaj na stepen redukcije ima koncentracija vodonik-peroksida koji predstavlja izvor slobodnih OH radikala koji oksiduju fenol, kao i pH vrednost, pošto se fenol mnogo lakše razlaže u kiseljoj sredini. Temperatura nema značajan uticaj na stepen redukcije sadržaja fenola, s obzirom da je već pri 5°C on vrlo visok (preko 95%), a potpun je na sobnoj temperaturi. Proces je najefikasniji pri koncentracijama fenola do 50 mg/L , koncentraciji vodonik peroksida od 300 mg/L , $\text{pH} = 3$ i temperaturama preko 10°C .

Zahvalnost. Zahvaljujem se Sandri Petković i Mihajlu Gigovu iz Laboratorije za zaštitu životne sredine Rudarskog instituta u Beogradu, gde sam izveo istraživanje. Takođe, veliku zahvalnost dugujem MSc Jovani Radosavljević i dr Milanu Radovanoviću na tehničkoj pomoći tokom pisanja ovog rada.

Napomene. Istraživanje je sprovedeno i u sklopu Regionalnog centra za talente Beograd II, a predstavljeno je i na Internacionalnoj konferenciji mladih naučnika 2016. godine u Rumuniji. Ovom se prilikom izuzetno zahvaljujem Regionalnom centru za talente Beograd II, a posebno Filipu Boškoviću.

Tokom maja i avgusta 2015. godine izvedeno je istraživanje koje je obuhvatalo uzorkovanje vode iz Kolubare, oko Rudarskog basena Kolubara. U uzorcima uzetim u maju nađene su povišene koncentracije fenola u vodi, dok je u uzorcima vode iz avgusta koncentracija fenola bila ispod granice detekcije metode, verovatno zbog obilnih padavina koje su pretihodile uzimanju uzoraka.

Literatura

- Bruce R. M., Santodonato J., Neal M. W. 1987. Summary review of the health effects associated with phenol. *Toxicology and Industrial Health*, **3** (4): 535.
- Busca G., Berardinnelli S., Resini C., Arrighi L. 2008. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, **160** (2): 265.
- Kulkarni S. J., Jayant P. K. 2013. Review on research for removal of phenol from wastewater. *International Journal of Scientific and Research Publications*, **3** (4): 1.
- Mustapić N. 2012. Intenzifikacija procesa proizvodnje biodizela pomoću kavitacije. Doktorska disertacija. Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Vukovarska ul. 58, 51000 Rijeka, Hrvatska. Dostupno na: http://www.riteh.uniri.hr/media/filer_public/85/1a/851a348a-0ae3-4091-8f99-33c74b6d49a4/nenad_mustapic_intenzifikacija_procesa_proizvodnje_biodizela_pomocu_kavitacije.pdf
- Yiyu L. U., Yong L. I. U., Binwei X. I. A., Weiqin Z. U. O. 2012. Phenol oxidation by combined cavitation water jet and hydrogen peroxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **20** (4): 760.
- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Garcia-Ochoa F. 2005. Influence of pH on the wet oxidation of phenol with copper catalyst. *Topics in catalysis*, **33** (1-4), 181.

Dorđe Ogrizović

Purification of Water Contaminated with Phenol through the Process of Hydrodynamic Cavitation

One of the most common organic pollutants of industrial waste water is phenol. In order to remove phenol from water numerous methods are used which, however, have numerous deficiencies. Hydrodynamic cavitation is one method of removing phenol from water, and the aim of this research was to examine the possibility of reducing phenolic content in water using this process.

Firstly, a Venturi type hydrodynamic cavitator was constructed and built. The influence of the initial concentration of phenol was examined, as well as the concentration of hydrogen peroxide (H₂O₂), pH value and temperature. The concentration of phenol in the aqueous solution was measured using the spectrophotometric method. Spectra were recorded on a spectrophotometer, type UV/Vis mini 1240 (Shimadzu, Japan). Examining

the degree of reduction of the phenol content was done at a cavitation number of 0.2 and interaction time of five minutes.

The process of hydrodynamic cavitation proved to be a very efficient method for the reduction of phenolic content in water. The degree of reduction of phenolic content depends on the phenolic concentration, H_2O_2 concentration and pH value, while the temperature of the phenolic aqueous solution is not of crucial importance. This process is most efficient at phenolic concentrations below 50 mg/L, hydrogen peroxide concentration of 300 mg/L, pH = 3 and temperatures above 10°C.

