

ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ РАСТВОРОВ АЗОКРАСИТЕЛЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ХеВr-ЭКСИЛАМПЫ

Н.И. Филиппова, инженер, Г.Г. Матафонова, научный сотрудник,

В.Б. Батоев, заведующий лабораторией

Байкальский институт природопользования СО РАН

e-mail: nataly-light@rambler.ru

Исследована эффективность обесцвечивания водных растворов азокрасителя прямого синего KM ультрафиолетовым излучением ХеВr-эксилампы (282 нм) при различной исходной концентрации пероксида водорода и величине pH среды. Определены оптимальные условия процесса.

Ключевые слова: ультрафиолетовое излучение, эксилампа, пероксид водорода, азокраситель, обесцвечивание

Азокрасители являются важнейшим классом органических окрашивающих веществ в технологии красильно-отделочных производств. Как известно, в молекулах азокрасителей содержится одна или несколько азогрупп $-N=N-$, связывающих между собой фрагменты ароматических или гетероароматических соединений. Они широко применяются для крашения шерсти, кожи, бумаги, пластических масс, резины и т.д. Известно, что образующиеся в процессе крашения производственные сточные воды могут содержать 10–15% от исходного количества красителя в технологическом растворе, причем многие азокрасители и их метаболиты токсичны и обладают канцерогенными свойствами [1]. Высокая светопрочность, устойчивость к химическим и температурным воздействиям современных азокрасителей при недостаточной очистке стоков способствуют их накоплению в водных экосистемах [1, 2].

Для удаления красителей из сточных вод на практике используются, в основном, реагентные, сепаративные и деструктивные методы [3]. Из деструктивных методов наиболее высокий потенциал имеют прогрессивные окислительные технологии, или АОТ (advanced oxidation technologies). Среди них

ведущее место принадлежит технологиям, использующих обработку ультрафиолетовым (УФ) излучением красителей, в присутствии сильных окислителей или фотокатализаторов, в результате которой генерируются реакционноспособные частицы и достигается высокий окислительный эффект [4].

Эксилампы являются современными источниками УФ-излучения, получаемого за счет распада эксимерных (димеров инертных газов или галогенов) или эксиплексных (галогенидов инертных газов) молекул. Спектр излучения эксиламп, в отличие от традиционно используемых ртутных ламп, представляет собой узкую полосу соответствующей молекулы, в которой может быть сосредоточено более 80% от общей мощности излучения [5]. Обесцвечивающий и деструктивный эффект УФ-излучения эксиламп в присутствии окислителей представляет большой научный и технологический интерес, поскольку может быть использован для экспрессной очистки стоков от красителей.

Целью данной работы являлось определение эффективности обесцвечивания водных растворов азокрасителя прямого синего KM (ПС KM) (рис. 1) УФ-излучением эксилампы как в присутствии пероксида водорода (УФ/ H_2O_2), так и без него.

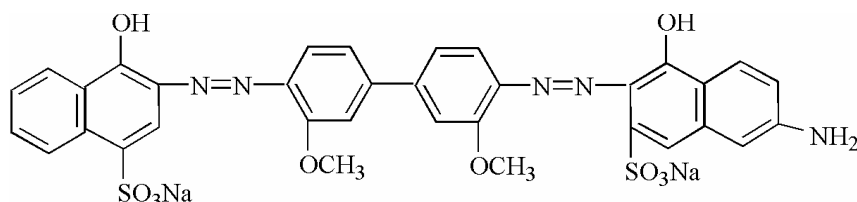


Рис. 1. Химическая структура азокрасителя прямого синего KM.

Экспериментальная часть

Источником УФ-излучения являлась эксилампа барьерного разряда на молекулах ХеВr, излучающая на длине волны 282 нм (рис. 2).

Исходная концентрация ПС KM в облу-

чаемом растворе составляла 5 мг/л.

Водные растворы ПС KM (объем 10 мл) облучали при перемешивании на магнитной мешалке в кювете, расположенной под выходным окном эксилампы.

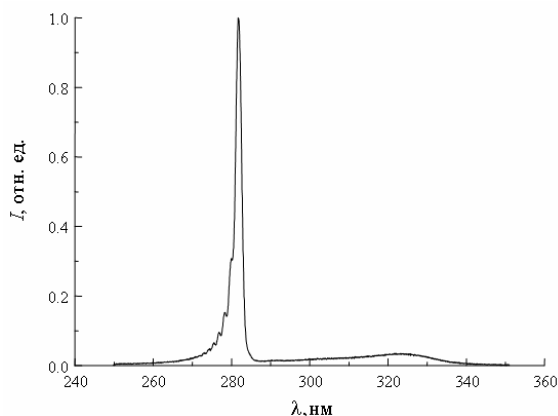


Рис. 2. Спектр излучения XeBr-эксилампы (282 нм).

Средняя интенсивность УФ-излучения составила 6.5 мВт/см^2 . Остаточную концентрацию ПС КМ в процессе облучения определяли спектро-фотометрически (спектрофотометр Agilent Technologies 8453, Германия), величину pH контролировали на иономере И-160 (РУП «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь). Заданное значение pH раствора доводили внесением 20% H_2SO_4 или 10% NaOH .

Результаты и их обсуждение

Обесцвечивание растворов ПС КМ без H_2O_2

На первом этапе нами проведен прямой фотолиз азокрасителя ПС КМ без H_2O_2 при различных исходных значениях pH раствора. Зависимости соотношения остаточной концентрации азокрасителя прямого синего [ПС] и его исходной концентрации [ПС]₀ от продолжительности облучения при pH 6 (исходное значение pH раствора красителя), pH 2 и pH 9 представлены на рис. 3.

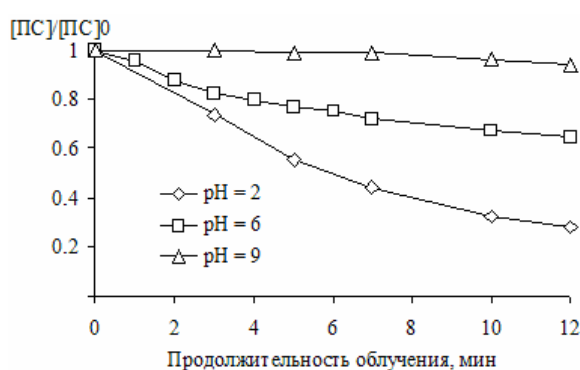


Рис. 3. Динамика изменения концентрации азокрасителя ПС КМ при облучении XeBr-эксилампой без H_2O_2 при различных значениях pH.

Из рисунка следует, что максимальная эффективность обесцвечивания растворов ПС КМ достигается в кислой среде. Так, увеличение pH от 1 до 11 привело к понижению эффективности обесцвечивания после облучения в течение 20 мин от 87 до 38%, соответственно (рис. 4).

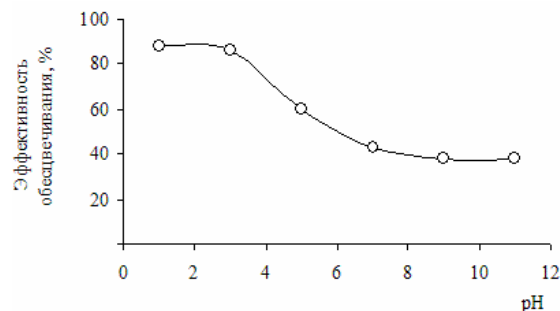


Рис. 4. Зависимость эффективности обесцвечивания растворов азокрасителя ПС КМ без H_2O_2 при различных значениях pH, продолжительность облучения 20 мин.

Предполагается, что при значениях pH среды ниже, чем pK_a красителя, его молекула протонируется, что приводит к смещению электронной плотности в хромофорной группе и нарушению сопряженности системы [6]. Протонированная форма молекулы является фотохимически более нестабильной и легче подвергается атаке фотонов. В щелочной же среде скорость обесцвечивания уменьшается за счет усиления электронного сопряжения между группами в молекуле красителя в результате депротонирования [6, 7].

Обесцвечивание растворов ПС КМ в присутствии H_2O_2

Влияние концентрации H_2O_2

На втором этапе нами изучена эффективность обесцвечивания растворов ПС КМ по схеме $\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$ в зависимости от исходной концентрации H_2O_2 и pH среды. Известно, что в результате фотолиза H_2O_2 генерируются реакционноспособные гидроксильные радикалы $\text{OH}^\bullet$ (1). Механизм дальнейшего окисления красителя гидроксильными радикалами определяется природой присутствующих заместителей и в упрощенном виде его можно представить схематически (2, 3).



Установлено, что при увеличении концентрации H_2O_2 от 0.5 до 0.9 г/л, эффективность обесцвечивания раствора при pH 6 (величина pH исходного раствора) после 4 мин облучения повышается от 84 до 100%, соответственно (рис. 5).

Это обусловлено увеличением концентрации $\text{OH}^\bullet$ -радикалов (1), что приводит к повышению скорости их взаимодействия с хромофорной группой и обесцвечивания раствора.

Дальнейшее увеличение концентрации H_2O_2 приводило к ингибированию реакции и снижению эффективности обесцвечивания на 14%.

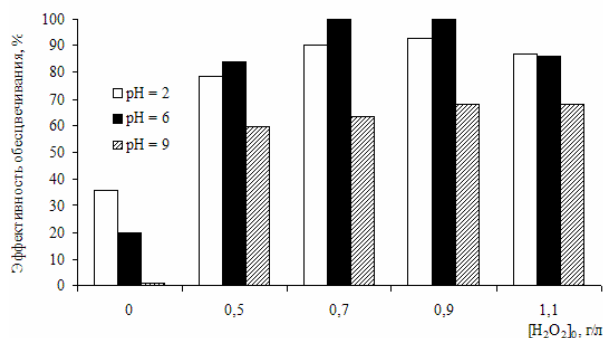
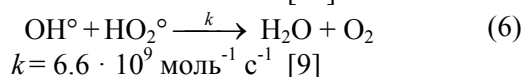
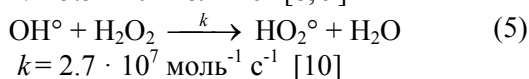
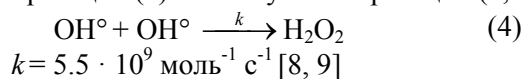


Рис. 5. Зависимость эффективности обесцвечивания растворов ПС КМ от pH и исходной концентрации H₂O₂, продолжительность облучения 4 мин.

При избыточном содержании H₂O₂ в растворе протекают конкурирующие реакции: образующиеся OH[•]-радикалы подвергаются димеризации (4) или вступают в реакции (5, 6).



Поскольку гидроксипероксидные радикалы HO₂[•] являются менее реакционноспособными, чем OH[•]-радикалы [9], повышение их концентрации не оказывает заметного влияния на скорость обесцвечивания. Поэтому при условиях нашего эксперимента оптимальная концентрация H₂O₂ составила 0.9 мг/л.

Влияние pH среды

Скорость фотолиза H₂O₂, как известно, зависит от pH среды, что оказывает влияние на скорость УФ/H₂O₂-деградации органического загрязнителя [4, 11]. Эффективность обесцвечивания раствора азокрасителя ПС КМ в сильноокислой среде (pH 2) также повышалась с увеличением концентрации H₂O₂ до 0.9 мг/л (рис. 5), но была ниже в среднем на 7.6%, чем в исходной слабоокислой среде. Причем после 1 мин облучения скорость обесцвечивания при pH 2 (степень обесцвечивания 50%) была выше, чем при pH 6 (степень обесцвечивания 31%), далее скорость заметно снижалась (рис. 6).

Полагаем, что на начальном этапе реакции преобладает «эффект» протонирования молекулы красителя при достаточной концентрации OH[•]-радикалов. Далее содержание OH[•]-радикалов может уменьшаться в силу мешающего влияния сульфат-ионов, присутствующих в результате подкисления раствора H₂SO₄ [12]. Ранее установлено, что неорганические анионы кислот и солей способны взаимодействовать с OH[•]-радикалами с образованием радикальных неорганических ани-

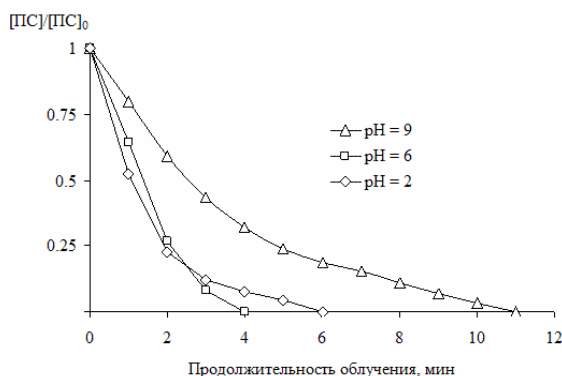
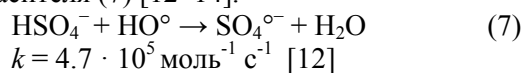
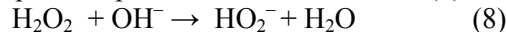


Рис. 6. Динамика изменения концентрации азокрасителя ПС КМ при облучении ХеВг-экслаймпой при различных значениях pH, [H₂O₂]₀ = 0.9 г/л.

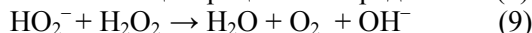
онов, обладающих низкой реакционной способностью и не участвующих в деградации красителя (7) [12–14].



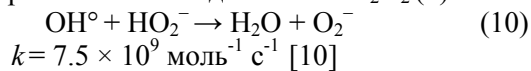
В щелочной среде выраженный эффект H₂O₂ не выявлен, средняя эффективность обесцвечивания при этом составила 65%. При высоких значениях pH в растворе также протекают реакции, конкурирующие с фотолизом H₂O₂ и уменьшающие количество OH[•]-радикалов в системе. В щелочной среде молекула H₂O₂ в растворе депротонируется с образованием сопряженной основной формы – гидроксипероксидного аниона HO₂⁻ (8).



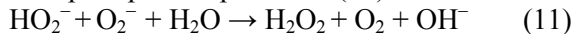
Гидроксипероксидный анион HO₂⁻ далее взаимодействует с остаточным H₂O₂ и также понижает концентрацию OH[•]-радикалов (9).



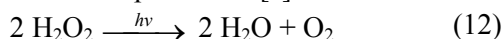
При данных условиях в среде происходит быстрая дезактивация образованных OH[•]-радикалов путем реакции с анионом HO₂⁻ (10), скорость которой на 2 порядка превышает скорость их взаимодействия с H₂O₂ (5).



Реакционная способность HO₂⁻ и его основной формы O₂^{•-} по отношению к органическим соединениям относительно низкая, и в водном растворе они склонны к диспропорционированию (11).

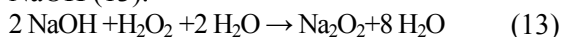


Кроме того, в щелочной среде пероксид водорода, как известно, является нестабильным и легко подвергается разложению с образованием воды и кислорода (12), теряя при этом свойства источника OH[•]-радикалов [9].



Ранее также было отмечено, что внесение NaOH в раствор сильно ингибирует окислительные процессы УФ/H₂O₂ по отношению к азокрасителям – Реактивному Красному 120 [15], Реактивному Оранжевому 4 [14]. Пока-

зано, что содержание H_2O_2 в растворе может уменьшаться и за счет взаимодействия с NaOH (13).



Таким образом, комплекс конкурирующих реакций способствует уменьшению эффективной концентрации H_2O_2 и, соответственно, OH° -радикалов, что приводит к снижению скорости обесцвечивания в щелочной среде.

Сопоставление спектров поглощения растворов до и после обработки (рис. 7) показало уменьшение поглощения при 565 нм (хромофорная группа) и 320 нм (нафталиновая группа), что свидетельствует о деградации ароматических колец в молекуле ПС КМ, наряду с обесцвечиванием раствора (разрушением хромофорной группы).

Заключение

Установлено, что наибольшая скорость обесцвечивания растворов азокрасителя прямого синего КМ УФ-излучением ХеВг-эксилампы без H_2O_2 достигается в кислой среде при pH 2, а в случае присутствия H_2O_2 – при исходной величине pH раствора красителя (pH 6). Оптимальная концентрация H_2O_2

составила 0.9 г/л. Ингибирующий эффект в силу конкурирующих реакций наблюдается в щелочной среде и при высокой концентрации H_2O_2 в растворе. Полагаем, что приведенные нами данные свидетельствуют о перспективности применения УФ/ H_2O_2 -обработки с использованием ХеВг эксилампы для эффективного обесцвечивания растворов азокрасителей и их деградации.

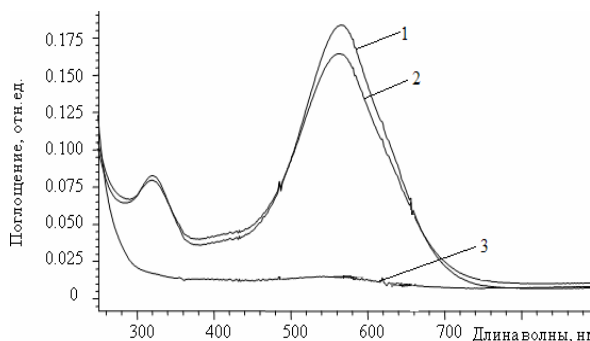


Рис. 7. Изменение спектров поглощения растворов азокрасителя ПС КМ при облучении ХеВг-эксилампой, pH 6: 1 – исходный спектр до УФ-облучения; 2 – спектр после УФ-облучения в течение 5 мин; 3 – спектр после УФ/ H_2O_2 -обработки в течение 5 мин, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.9$ г/л.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Isik, M. A batch kinetic study on decolorization and inhibition of Reactive Black 5 and Direct Brown 2 in an anaerobic mixed culture / M. Isik, D. T. Sponza // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 55. – P. 119–128.
2. Соболева, Н. М. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды / Н. М. Соболева, А. А. Носович, В. В. Гончарук // *Химия и технология воды*. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 125–159.
3. Ибадуллаев, Ф. Ю. Электрохимическая очистка сточных вод от красителей / Ф. Ю. Ибадуллаев // *Химия и технология воды*. – 2001. – Т. 13, № 6. – С. 597–606.
4. Oppenlander, T. Photochemical purification of water and air, Advanced Oxidation Processes (AOP): principles, reaction mechanisms, reactor concepts / T. Oppenlander. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003.
5. Эксилампы – эффективные источники спонтанного УФ- и ВУФ-излучения / М. И. Ломаев [и др.] // *Успехи физ. наук*. – 2003. – Т. 173, № 2. – С. 201–217.
6. Feng, X. Investigation of 207 nm UV radiation for degradation of organic dye in water / X. Feng, Sh. Zhu, H. Hou // *Water SA*. – 2006. – Vol. 32. – P. 43–48.
7. He, Y. Y. pH effect on the spectroscopic behaviour and photo induced generation of semiquinone anion radical of hypocrellin B / Y. Y. He, J. Y. An, L. J. Jiang // *Dyes and Pigments*. – 1999. – Vol. 41. – P. 79–87.
8. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution / G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 17. – P. 513–886.
9. UV/ H_2O_2 treatment of rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modelling / N. Daneshvar, M.A. Behnajady, M. Khayyat, A. Mohammadi, M.S. Seyed Dorraji // *Desalination*. – 2008. – Vol. 230. – P. 16–26.
10. Galindo, C. UV- H_2O_2 oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study / C. Galindo, A. Kalt // *Dyes and Pigments*. – 1998. – P. 27–35.
11. Crittenden, J. C. A kinetic model for H_2O_2 /UV process in a completely mixed batch reactor / S. Hu, D. W. Hand, S. A. Green // *Water Res.* – 1999. – Vol. 33. – P. 2315–2328.
12. Galindo, C. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74) / C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*. – 2001. – Vol. 141. – P. 47–56.
13. Liao, C. H. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H_2O_2 /UV process. / C.H. Liao, S.F. Kang, F.A. Wu // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 44. – P. 1193–2000.
14. Muruganandham, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV- H_2O_2 process / M. Muruganandham, M. Swaminathan // *Dyes and Pigments*. – 2004. – Vol. 62. – P. 269–275.
15. Marechal, A. M. L. Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H_2O_2 /UV / A.M.L. Marechal, Y.M. Slokar, T. Taufer // *Dyes and Pigments*. – 1997. – Vol. 33. – P. 281–298.