

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 628.31

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

**И**сследована 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.

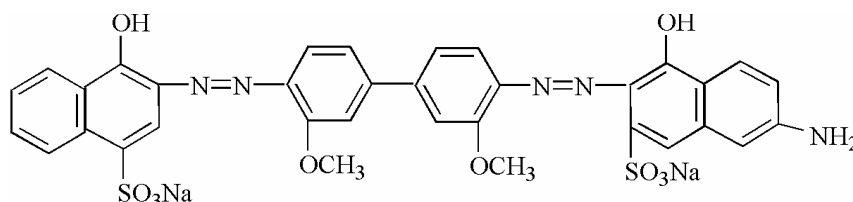


Рис. 1. Химическая структура азокрасителя прямого синего KM.

### 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.

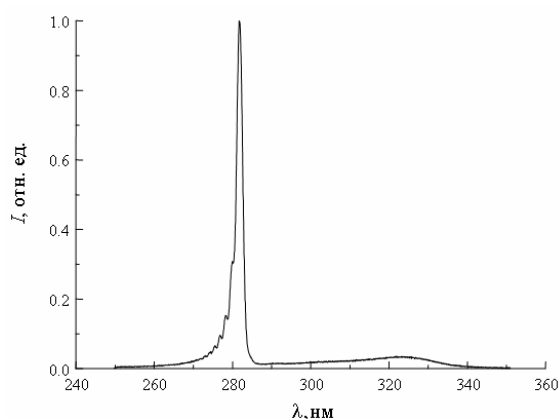


Рис. 2. Спектр излучения XeBr-эксилампы (282 нм).

Средняя интенсивность УФ-излучения составила 6.5 мВт/см<sup>2</sup>. Остаточную концентрацию ПС КМ в процессе облучения определяли спектро-фотометрически (спектрофотометр Agilent Technologies 8453, Германия), величину рН контролировали на иономере И-160 (РУП «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь). Заданное значение рН раствора доводили внесением 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 10% NaOH.

#### Результаты и их обсуждение

##### Обесцвечивание растворов ПС КМ без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

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

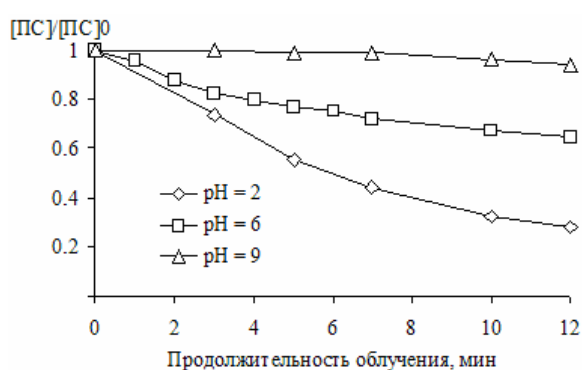


Рис. 3. Динамика изменения концентрации азокрасителя ПС КМ при облучении XeBr-эксилампой без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при различных значениях рН.

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

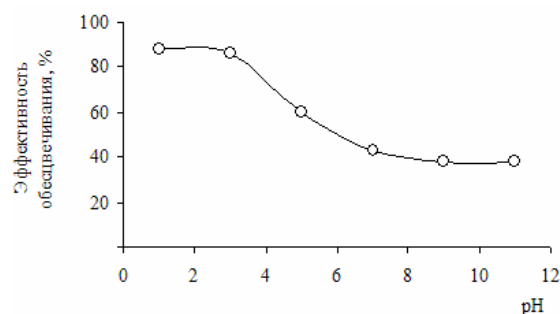


Рис. 4. Зависимость эффективности обесцвечивания растворов азокрасителя ПС КМ без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при различных значениях рН, продолжительность облучения 20 мин.

Предполагается, что при значениях рН среды ниже, чем рK<sub>a</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

##### Влияние концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

На втором этапе нами изучена эффективность обесцвечивания растворов ПС КМ по схеме УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в зависимости от исходной концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и рН среды. Известно, что в результате фотолиза H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> генерируются реакционноспособные гидроксильные радикалы OH<sup>•</sup> (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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от 0.5 до 0.9 г/л, эффективность обесцвечивания раствора при рН 6 (величина рН исходного раствора) после 4 мин облучения повышается от 84 до 100%, соответственно (рис. 5).

Это обусловлено увеличением концентрации OH<sup>•</sup>-радикалов (1), что приводит к повышению скорости их взаимодействия с хромофорной группой и обесцвечивания раствора.

Дальнейшее увеличение концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> приводило к ингибированию реакции и снижению эффективности обесцвечивания на 14%.

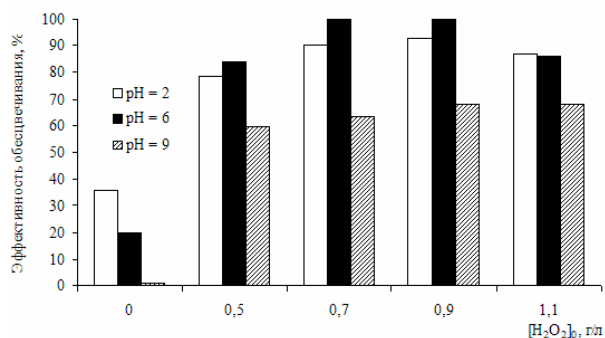
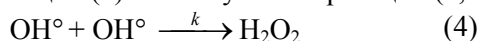


Рис. 5. Зависимость эффективности обесцвечивания растворов ПС КМ от pH и исходной концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, продолжительность облучения 4 мин.

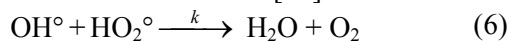
При избыточном содержании H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе протекают конкурирующие реакции: образующиеся OH<sup>•</sup>-радикалы подвергаются димеризации (4) или вступают в реакции (5, 6).



$$k = 5.5 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1} [8, 9]$$



$$k = 2.7 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1} [10]$$



$$k = 6.6 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1} [9]$$

Поскольку гидроксипероксидные радикалы HO<sub>2</sub><sup>•</sup> являются менее реакционноспособными, чем OH<sup>•</sup>-радикалы [9], повышение их концентрации не оказывает заметного влияния на скорость обесцвечивания. Поэтому при условиях нашего эксперимента оптимальная концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> составила 0.9 мг/л.

#### Влияние pH среды

Скорость фотолиза H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, как известно, зависит от pH среды, что оказывает влияние на скорость УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-деградации органического загрязнителя [4, 11]. Эффективность обесцвечивания раствора азокрасителя ПС КМ в сильнокислой среде (pH 2) также повышалась с увеличением концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до 0.9 мг/л (рис. 5), но была ниже в среднем на 7.6%, чем в исходной слабокислой 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<sup>•</sup>-радикалов. Далее содержание OH<sup>•</sup>-радикалов может уменьшаться в силу мешающего влияния сульфат-ионов, присутствующих в результате подкисления раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [12]. Ранее установлено, что неорганические анионы кислот и солей способны взаимодействовать с OH<sup>•</sup>-радикалами с образованием радикальных неорганических ани-

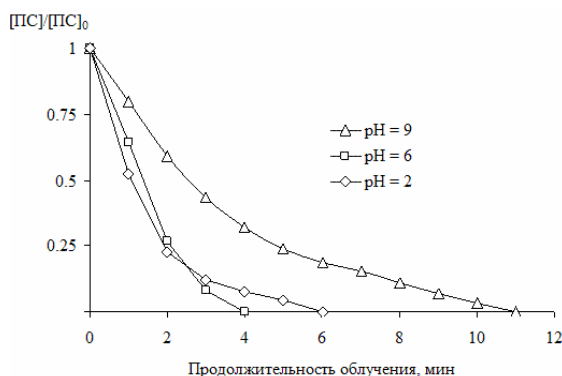
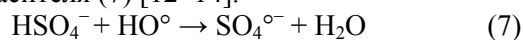


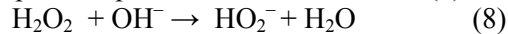
Рис. 6. Динамика изменения концентрации азокрасителя ПС КМ при облучении ХеВr-эксилампой при различных значениях pH, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0.9 г/л.

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

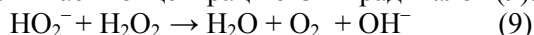


$$k = 4.7 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1} [12]$$

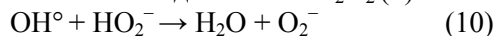
В щелочной среде выраженный эффект H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не выявлен, средняя эффективность обесцвечивания при этом составила 65%. При высоких значениях pH в растворе также протекают реакции, конкурирующие с фотолизом H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и уменьшающие количество OH<sup>•</sup>-радикалов в системе. В щелочной среде молекула H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе депротонируется с образованием сопряженной основной формы – гидроксипероксидного аниона HO<sub>2</sub><sup>-</sup> (8).



Гидроксипероксидный анион HO<sub>2</sub><sup>-</sup> далее взаимодействует с остаточным H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и также понижает концентрацию OH<sup>•</sup>-радикалов (9).

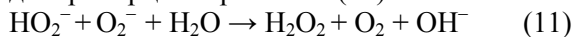


При данных условиях в среде происходит быстрая дезактивация образованных OH<sup>•</sup>-радикалов путем реакции с анионом HO<sub>2</sub><sup>-</sup> (10), скорость которой на 2 порядка превышает скорость их взаимодействия с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5).

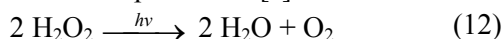


$$k = 7.5 \times 10^9 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1} [10]$$

Реакционная способность HO<sub>2</sub><sup>-</sup> и его основной формы O<sub>2</sub><sup>-</sup> по отношению к органическим соединениям относительно низкая, и в водном растворе они склонны к диспропорционированию (11).

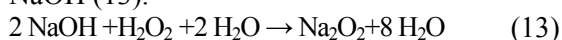


Кроме того, в щелочной среде пероксид водорода, как известно, является нестабильным и легко подвергается разложению с образованием воды и кислорода (12), теряя при этом свойства источника OH<sup>•</sup>-радикалов [9].



Ранее также было отмечено, что внесение NaOH в раствор сильно ингибирует окислительные процессы УФ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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,  $OH^\circ$ -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.

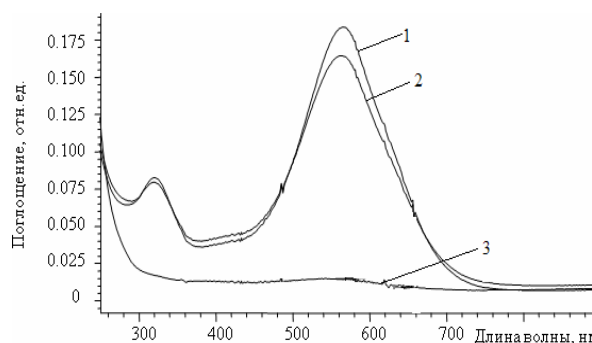


Рис. 7. Изменение спектров поглощения растворов азокрасителя ПС КМ при облучении ХеВг-эксилампой, pH 6: 1 – исходный спектр до УФ- облучения; 2 – спектр после УФ-облучения в течение 5 мин; 3 – спектр после УФ/ $H_2O_2$ -обработки в течение 5 мин,  $[H_2O_2]_0 = 0.9$  г/л.

#### 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.