

Житенев Б.Н., Белов С.Г., Наумчик Г.О.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ДОЗЫ ОЗОНА НА СТЕПЕНЬ ДЕСТРУКЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Введение. При разработке технологии очистки сточных вод методом озонирования возникает вопрос о токсичности продуктов распада разрушаемых соединений для сооружений биологической очистки города или для биосферы водоема-приемника сточных вод. В частности при очистке сточных вод предприятий легкой промышленности, содержащих красители, ПАВы, текстильно-вспомогательные вещества и так далее, в результате озонирования в сточной воде образуются продукты распада данных соединений, которые в большинстве являются сложными ароматическими соединениями.

При изучении литературных источников выяснилось, что механизм разрушения красителей озоном в водных растворах не исследован. В частности, не изучен механизм разрушения азосвязей ($—N=N—$), не рассмотрен вопрос о преимущественном взаимодействии озона с различными частями молекулы красителя, не исследован вопрос окончательного разрушения продуктов деструкции красителя до неароматических соединений. В отдельных публикациях лишь указывается, что продуктами деструкции красителей являются окислительные соединения (альдегиды, кетоны, органические кислоты) [1].

В данной работе приводится анализ процессов деструкции красителей при взаимодействии с озоном в водных растворах на основании спектрометрических исследований. Полученные спектры сопоставлялись с результатами стехиометрических соотношений, вытекающих из возможных вариантов протекания химических реакций при озонировании. Была исследована деструкция озоном пяти красителей, содержащих различные хромофорные группы (тиазиновый, индигоидный и азокрасители).

Методическая часть. Процесс исследования деструкции красителей под воздействием озона осуществлялся методом его точного дозирования в виде водного раствора. Схема установки для получения озонированной воды приведена в работе [2]. Концентрация озона в озонированной воде определялась с помощью прибора МЕДО-ЗОН 245/8 (Ж-30).

Эксперимент осуществлялся следующим образом. Заданное количество красителя в виде концентрированного водного раствора заливали в стакан объемом 1 л, далее при непрерывном перемешивании вводили заданную дозу озона в виде его водного раствора в дистиллированной воде. Необходимый объем озонированной воды для дозирования заданной удельной дозы озона рассчитывался следующим образом:

$$V_{O_3} = \frac{d_{O_3} \cdot V_{кр} \cdot C_{кр}}{C_{O_3}}$$

где V_{O_3} — объем озонированной воды для введения заданной дозы озона, л;

d_{O_3} — заданная удельная доза озона, мг/мг красителя;

$V_{кр}$ — обрабатываемый объем концентрированного раствора красителя, л;

$C_{кр}$ — концентрация красителя в концентрированном растворе, мг/л;

C_{O_3} — концентрация озона в озонированной воде, мг/л.

После этого доводили объем реакционной смеси до 1 л с целью приведения концентрации красителя в реакционной смеси к определенному значению (5...10 мг/л).

Далее исследовался спектр обработанного раствора. Исследо-

вания проводились при помощи сканирующего спектрофотометра СФ-2000 с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 50 мм. Шаг сканирования составлял 1 нм. Количество циклов накопления 3. Диапазон длин волн от 190 до 750 нм.

Экспериментальная часть. При очистке сточных вод предприятий легкой промышленности необходимо контролировать два основных показателя — окраска по степени разбавления и ХПК. Поэтому удельная доза для устранения окраски сточных вод должна подбираться исходя из условия полного разрушения хромофорной группы красителей, а максимальная удельная доза должна обеспечивать достаточный уровень снижения ХПК сточных вод.

Как известно, высокий коэффициент экстинкции органических красителей обусловлен наличием в их молекулах хромофорных групп [3]. Каждая хромофорная группа имеет характерный максимум поглощения в видимой области спектра. При полном разрушении хромофорной группы молекулы соответствующего красителя на спектрах полностью исчезает соответствующий максимум поглощения. Поэтому в данных исследованиях в качестве минимальной удельной дозы озона принималась наименьшая доза, при которой полностью исчезал максимум поглощения на характерной длине волны. Пример установления минимальной удельной дозы озона для разрушения хромофорной группы красителя представлен на рисунке 1.

В качестве максимальной удельной дозы озона при проведении исследований выбиралась такая доза, при которой озон полностью вступал в реакцию с красителями и продуктами его деструкции в течение 15 минут, т.е. на спектрах не прослеживался пик поглощения озона на длине волны 253,7 нм. Данное время требуется для полного разрушения озоном практически всех ароматических соединений. Даже такое стойкое к окислению ароматическое соединение, как нитробензол, полностью разрушается озоном в течение 15-ти минут. Спектры разрушения нитробензола озоном, на которых подтверждается данное утверждение, приведены на рисунке 2.

Спектр 1 соответствует исходному раствору нитробензола в воде при концентрации 5 мг/л. Спектры 2, 3, 4 и 5 соответствуют удельным дозам озона 0,5, 1, 1,5 и 2 мг/мг нитробензола. Как видно по пику поглощения на характерной длине волны 266 нм, данные удельные дозы являются недостаточными для полного разрушения нитробензола. Спектр 6 соответствует удельной дозе озона 2,3 мг/мг нитробензола. Он показывает, что в данном случае нитробензол был полностью разрушен.

В данной работе были определены минимальные (соответствует разрушению хромофорной группы) и максимальные (достаточная для разрушения красителя и продуктов его распада в течение 15 минут) дозы озона для пяти красителей, содержащих различные хромофорные группы: Метиленовый синий, Индигокармин, Хромовый темно-синий, Хризоидин и Конго красный. Также были выбраны промежуточные дозы озона между минимальными и максимальными дозами озона (в зависимости от величины промежутка — одна или две дозы).

На рисунке 3 представлен спектр поглощения раствора красителя Хризоидин в дистиллированной воде (концентрация 2,5 мг/л), а на рисунке 4 представлен набор спектров этого красителя (концентрация 10 мг/л), соответствующих обработке различными дозами озона. Различия в концентрациях исходного и обработанного озоном растворов красителя обусловлены тем, что при концентрации 10 мг/л Хризоидин поглощает настолько интенсивно, что оптическая плотность намного превышает диапазон измерений спектрофотометра СФ-2000.

Белов Сергей Григорьевич, к.т.н., доцент кафедры водоснабжения, водоотведения, охраны водных ресурсов Брестского государственного технического университета.

Наумчик Григорий Остапович, ассистент кафедры водоснабжения, водоотведения, охраны водных ресурсов Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

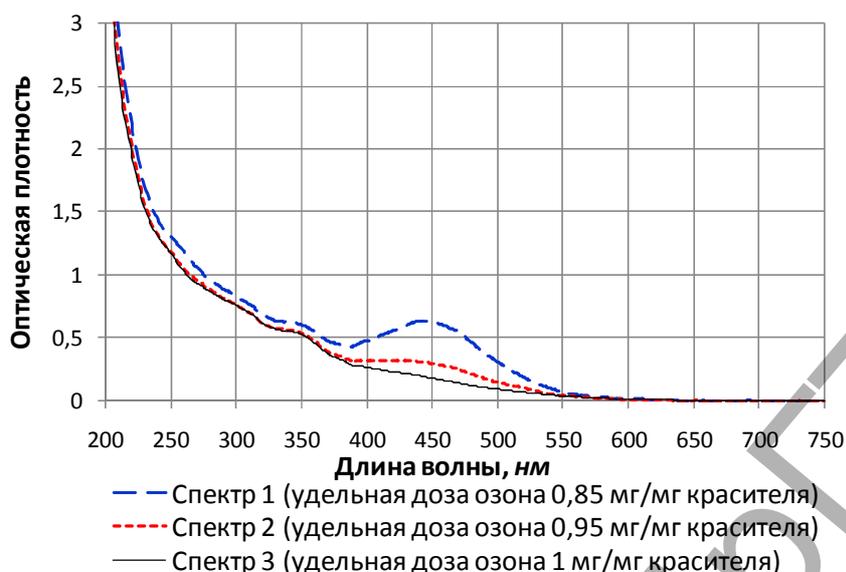


Рис. 1. Установление минимальной удельной дозы озона для разрушения хромофорной группы моноазокрасителя Хризоидин

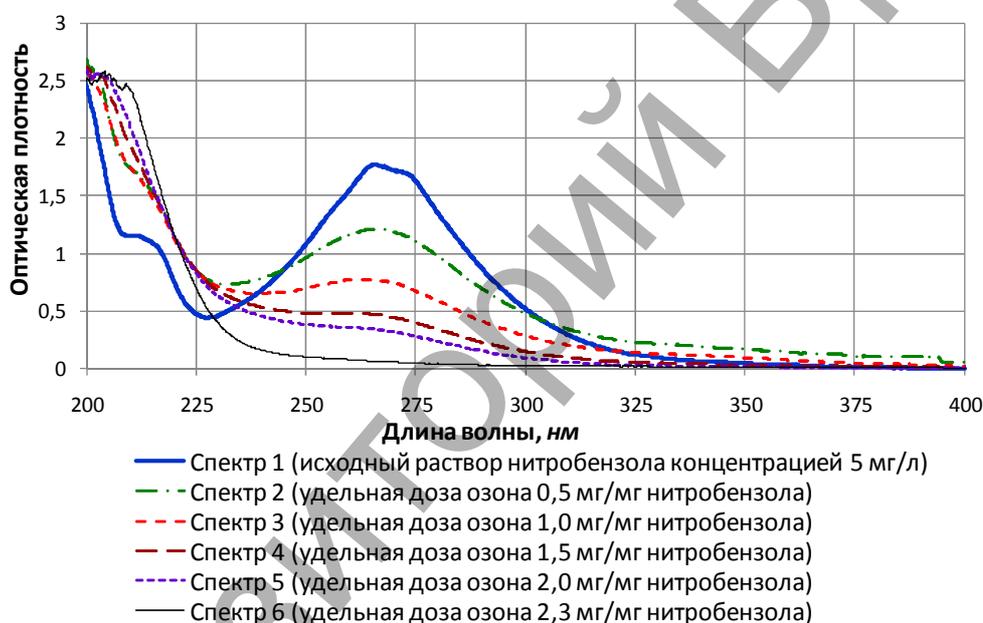
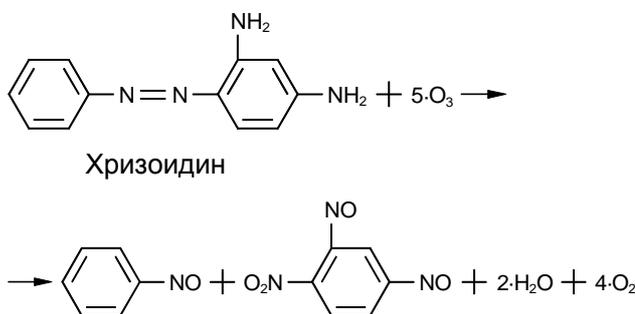


Рис. 2. Спектры разрушения нитробензола озона, полученные через 15 минут после озонирования

Как показывают спектры, представленные на рисунке 4, удельная доза озона, соответствующая разрушению хромофорной системы красителя Хризоидин, составляет 1 мг О₃/мг красителя. Согласно стехиометрическому соотношению для разрушения азосвязи данного красителя, удельная доза озона должна составлять 0,23 мг О₃/мг красителя. Данное соотношение нарушается по той причине, что молекула красителя Хризоидин содержит два заместителя —NH₂ (аминогруппы) в бензольном ядре, которые, как известно [4], легко вступают в реакции окисления, в том числе и с озоном. Конечной стадией окисления аминогруппы, является нитрогруппа (—NO₂). Реакция протекает через промежуточные стадии (арилгидросиламин, нитрозосоединение), при этом на каждую стадию окисления расходуется одна молекула озона. Скорость реакции окисления аминогруппы в бензольном ядре под действием озона с увеличением глубины окисления замедляется, поэтому при разрушении красителя Хризоидин озона, окисление аминогрупп вероятно не доходит до конечной стадии, а останавливается на стадии нитрозогруппы (—NO). Поэтому, с учетом наблюдаемой в опытах удельной дозы озона для разрушения хромофорной системы красителя Хризоидин, возможное уравнение реакции может быть представлено следующим образом:



Согласно данному уравнению реакции после деструкции азосвязи молекула Хризоидина распадается на нитрозобензол и нитродинитрозобензол. Однако возможны и другие варианты деструкции: нитробензол и тринитрозобензол, нитрозобензол и динитроарилгидросиламин и т.д. Точный вариант протекания реакций может быть установлен только в результате дополнительных исследований с использованием качественных реакций.

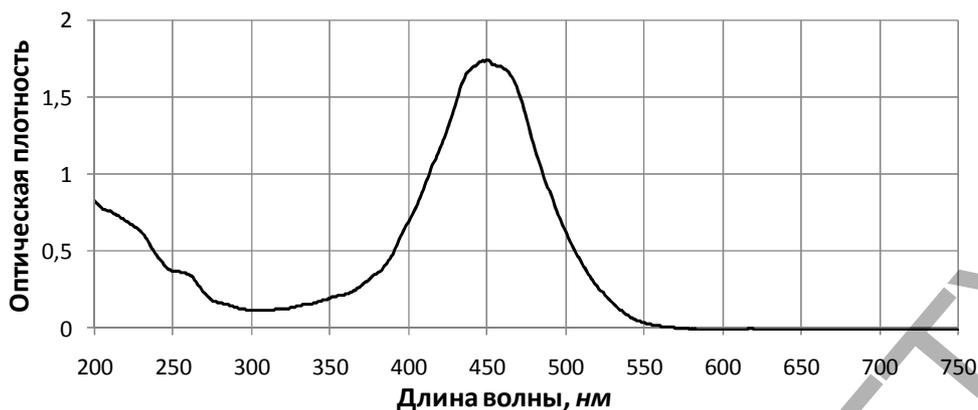


Рис. 3. Спектр водного раствора красителя Хризоидин с концентрацией 2,5 мг/л

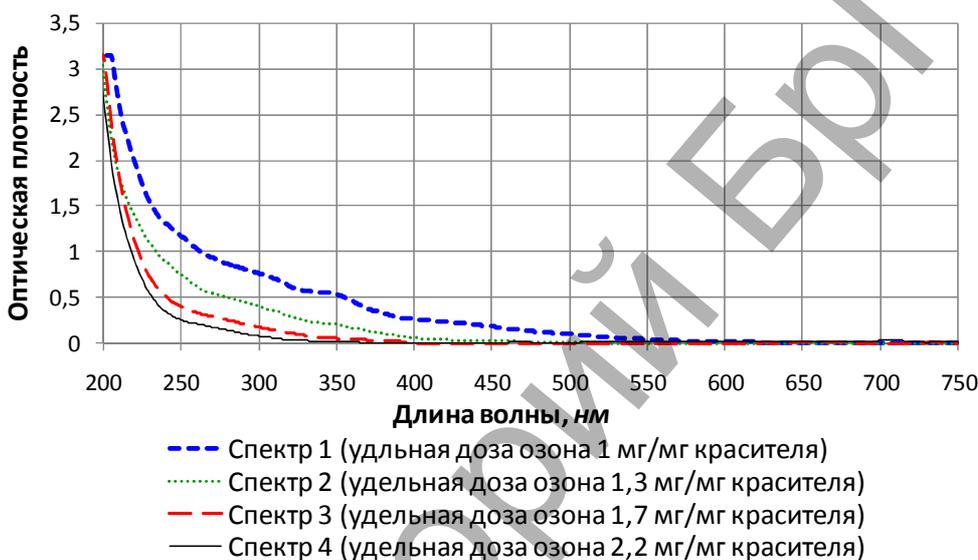
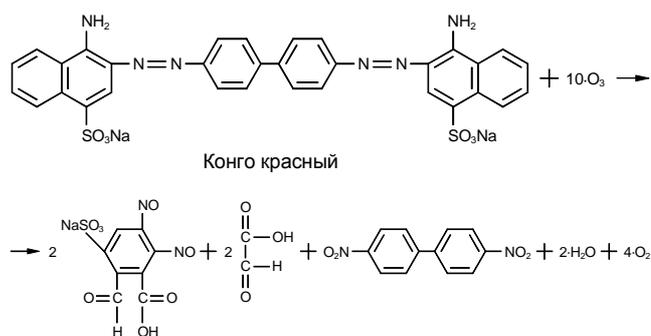


Рис. 4. Спектры водного раствора красителя Хризоидин с концентрацией 10 мг/л, обработанного различными удельными дозами озона

Спектры 2 и 3 соответствуют увеличивающимся удельным дозам озона, а спектр 4 — максимальной удельной дозе озона 2,2 мг/мг красителя, определенной в соответствии с условием, обоснованном на примере деструкции нитробензола озоном (см. начало экспериментальной части). Данные спектры показывают, что при увеличении удельной дозы озона до 1,3 мг/мг красителя практически полностью исчезает поглощение в видимой области, что свидетельствует о дальнейшем разрушении крупных фрагментов молекулы красителя, хотя поглощение в ультрафиолетовой области остается еще довольно высоким. Дальнейшее увеличение удельной дозы озона до 1,7 мг/мг красителя приводит к значительному снижению поглощения в ультрафиолетовой области, что говорит о разрушении ароматических соединений. Спектр 4, соответствующий максимальной удельной дозе озона, показывает, что основное поглощение в ультрафиолетовом диапазоне происходит ниже 250 нм, что может свидетельствовать о разрушении основного количества ароматических соединений и накоплении органических оксисоединений алифатического ряда.

На рисунке 5 представлены спектры, полученные при обработке различными удельными дозами озона раствора красителя Конго красный с концентрацией 8 мг/л. На спектрограммах хромовая группа данного красителя исчезала при удельной дозе озона 0,75 мг/мг красителя (спектр 1).

Вероятное уравнение реакции, соответствующее разрушению хромовой группы Конго красный с учетом удельной дозы 0,75 мг/мг красителя представлено ниже:



Данное уравнение составлено с учетом того, что при удельной дозе озона 0,75 мг/мг красителя на одну молекулу красителя Конго красный приходится 10...11 молекул озона. Из литературных источников известно, что при взаимодействии озона с нафталином к его молекуле максимально может присоединяться пять молекул озона, при этом наиболее интенсивно взаимодействуют первые две молекулы. Поэтому до разрушения азосвязей несколько молекул озона взаимодействует с ядрами нафталина по механизму присоединения и, как в случае с Хризоидином, с аминогруппами по радикальному механизму.

При дальнейшем увеличении удельной дозы озона до 1,25 и 1,75 мг/мг красителя (спектры 3 и 4 на рисунке 5), также как и в случае с Хризоидином, происходит разрушение крупных остатков молекулы красителя, поглощающих в видимой области и значительное уменьшение поглощения в ультрафиолетовой области спектра, что свидетельствует о разрушении сложных ароматических соединений и накоплении в реакционной смеси более простых оксисоединений

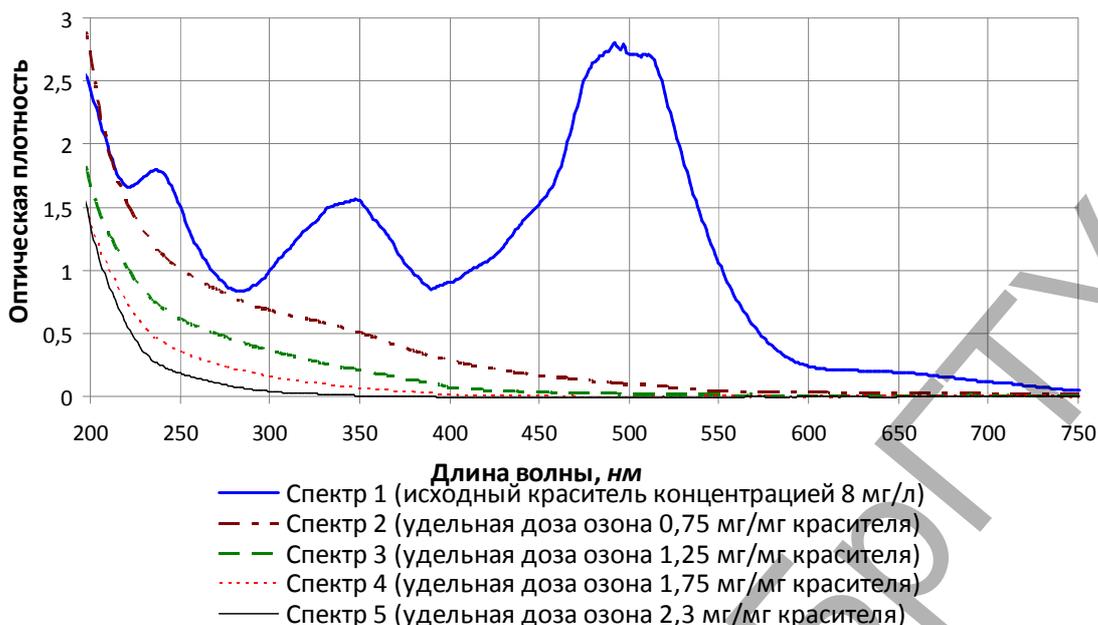
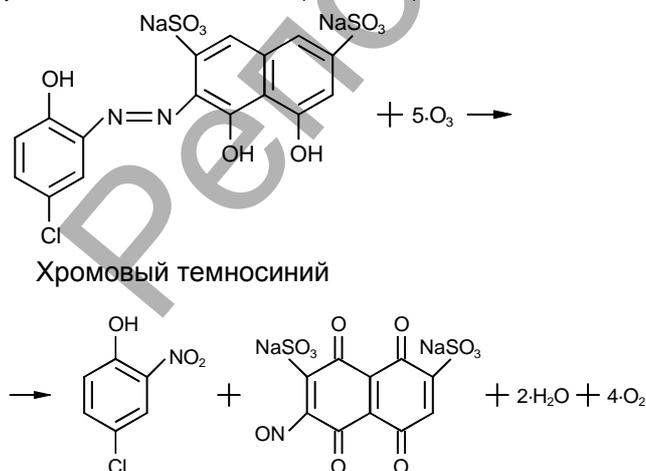


Рис. 5. Спектры водного раствора красителя Конго красный с концентрацией 8 мг/л, обработанного различными удельными дозами озона

алифатического ряда. При введении максимальной удельной дозы озона 2,3 мг/мг красителя наблюдается практически полное отсутствие поглощения выше 300 нм и значительное снижение поглощения в остальном ультрафиолетовом диапазоне, т.е. происходит глубокая деструкция ароматических соединений.

На спектрах, представленных на рисунке 6, показаны результаты озонирования водного раствора кислотного моноазокрасителя Хромовый темносиний.

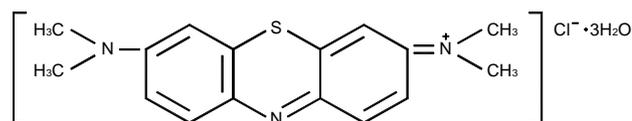
На спектре, соответствующем удельной дозе озона 0,4 мг/мг красителя, достаточной для разрушения хромофорной системы (спектр 1) видно, что поглощение в видимой области продуктов распада красителя довольно значительное по сравнению с красителем Конго красный, хотя оба данных красителя содержат в своем составе нафталиновые ядра. Это можно объяснить тем, что в молекуле красителя Хромовый темносиний нафталиновый остаток более защищен от окисления ядра, чем в молекуле красителя Конго красный, поэтому на стадии разрушения хромофорной системы нафталиновый остаток не разрушается, а окисляется до хинона по радикальному механизму, и после этого происходит разрыв азосвязи. Образующаяся после разрыва азосвязи сульфокислота нитрознафтохинона обладает довольно значительным поглощением в видимой области спектра. Уравнение реакции, соответствующее удельной дозе озона 0,4 мг/мг красителя приведено ниже:



При увеличении удельной дозы озона в 1,5 раза (до 0,6 мг/мг красителя) происходит разрушение основного количества

нитрозохинонов, имеющих поглощение в видимом диапазоне, а при увеличении удельной дозы озона до 0,85 мг/мг красителя полностью исчезает поглощение в видимой области спектра и значительно снижается поглощение в ультрафиолетовой области, при этом общий уровень поглощения на длине волны 300 нм сопоставим с таковым для предыдущих исследованных красителей (см. рисунок 4 спектр 4 и рисунок 5 спектр 5). Большая удельная доза озона не применялась, поскольку при дозах более 0,85 мг/мг красителя после выдерживания озонированного раствора красителя в течение 15 минут оставался непрореагировавший озон.

В данном исследовании кроме азокрасителей также было исследована эффективность применения озона к красителям других классов. Одним из таких красителей является Метиленовый синий, относящийся к классу хиноиминовых красителей. В молекуле данного красителя содержится серосодержащий тиазинный цикл:



Метиленовый синий

Минимальная доза озона для разрушения хромофорной группы данного красителя составила около 1,05 мг/мг красителя, что соответствует семи молекулам озона на одну молекулу разрушаемого красителя. Из литературных источников [5] известно, что данный краситель обладает окислительными свойствами, и поэтому довольно стойко действует окислителями. Это проявляется в механизме его разрушения озонном. Оказалось, что молекула исходного красителя более стойка к окислению, чем продукты деструкции. Данное утверждение основывается на анализе спектров водного раствора данного красителя, обработанного различными удельными дозами озона (рисунок 7).

Как показывают спектр 2, поглощение раствора красителя Метиленовый синий в видимой области при добавлении минимальной дозы, в отличие от предыдущих красителей, исчезало полностью, что свидетельствует об отсутствии крупных молекул продуктов деструкции. При анализе возможных реакций взаимодействия молекулы красителя с озоном данное явление можно объяснить только тем, что после разрушения молекулы красителя, которое скорее всего происходит по тиазинному кольцу, образуются продукты распада, которые более легко вступают в реакцию с озоном, чем исходная молекула красителя. Поэтому на деструкцию каждой молекулы

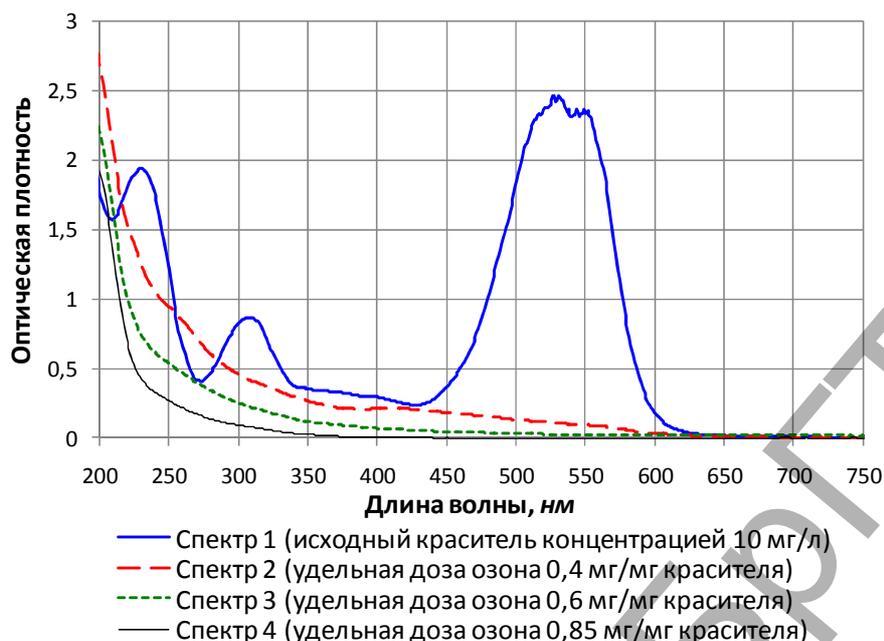


Рис. 6. Спектры водного раствора красителя Хромовый темносиний с концентрацией 10 мг/л, обработанного различными удельными дозами озона

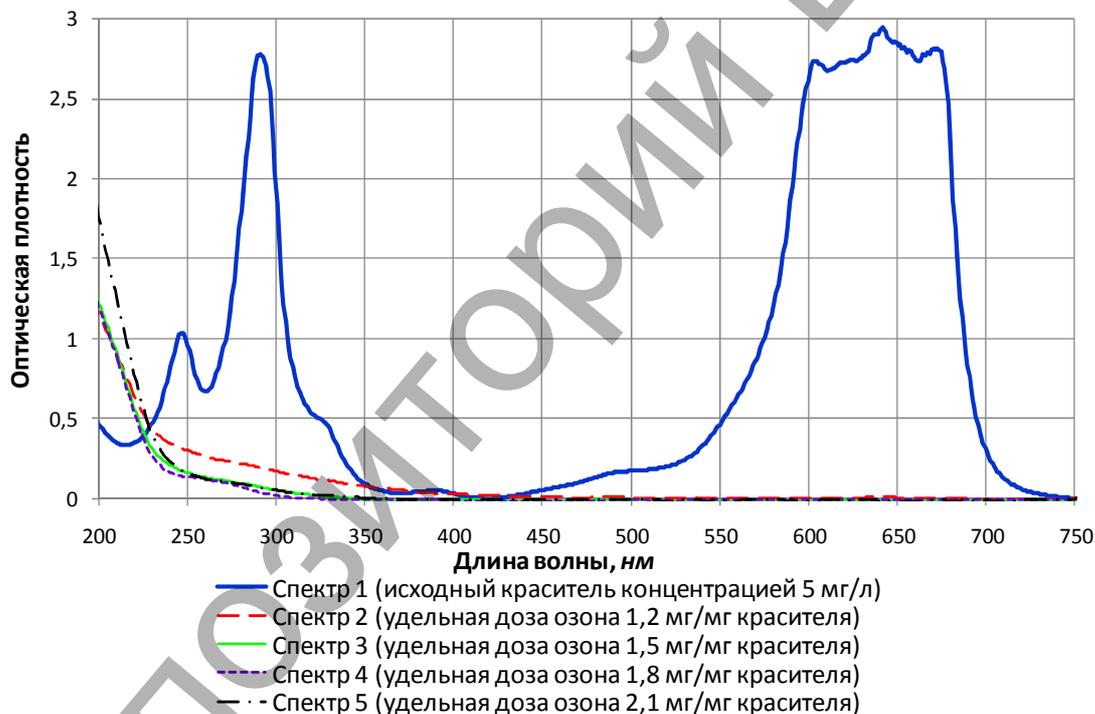


Рис. 7. Спектры водного раствора красителя Метиленовый синий с концентрацией 5 мг/л, обработанного различными удельными дозами озона

красителя расходуется 7 молекул озона, хотя для разрушения хромофорной группы было бы достаточно одной молекулы. Это также подтверждается тем, что спектры 3...5 соответствующие более высоким удельным дозам озона различаются незначительно, поскольку уже при минимальной дозе происходит глубокая деструкция продуктов распада красителя. Точное уравнение реакции взаимодействия озона с красителем Метиленовый синий на основании имеющейся информации написать затруднительно, поскольку при такой глубине деструкции возможно образование значительного количества различных соединений различной структуры. Например, при разрушении трибутиламина (химическая формула $(C_4H_9)_3N$) озоном в продуктах распада обнаружено около сорока различных соединений [6].

На рисунке 8 представлены спектры, полученные после обработки различными удельными дозами озона водного раствора кра-

сителя Индигокармин, имеющего индигоидную хромофорную группу. В основе данной хромофорной группы лежит двойная связь $(>C=C<)$, которая соединяет между собой две половины молекулы красителя, имеющие в своем составе гетероциклы. Поскольку двойная связь очень легко подвергается окислению озоном по механизму присоединения (озонолизу), деструкция данного красителя протекает очень легко с низкой удельной дозой — 0,055 мг/мг красителя.

Уравнение реакции, соответствующее деструкции молекулы красителя показывает, что при этом образуется изатинсульфо кислота и перекись водорода:

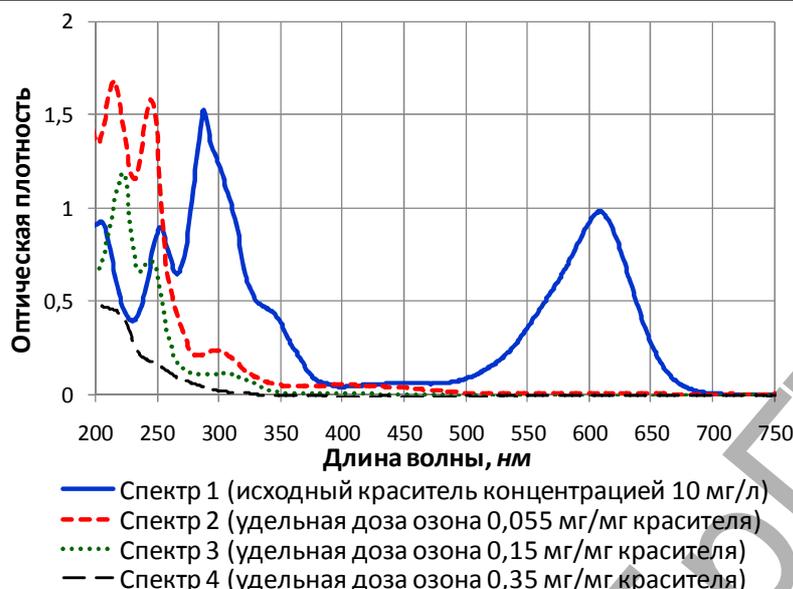


Рис. 8. Спектры водного раствора красителя Индигокармин с концентрацией 10 мг/л, обработанного различными удельными дозами озона

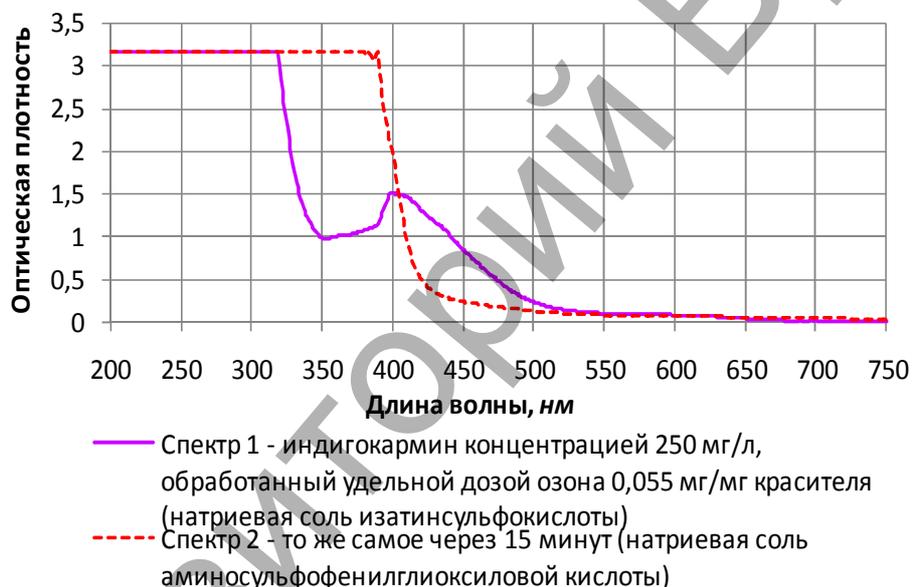
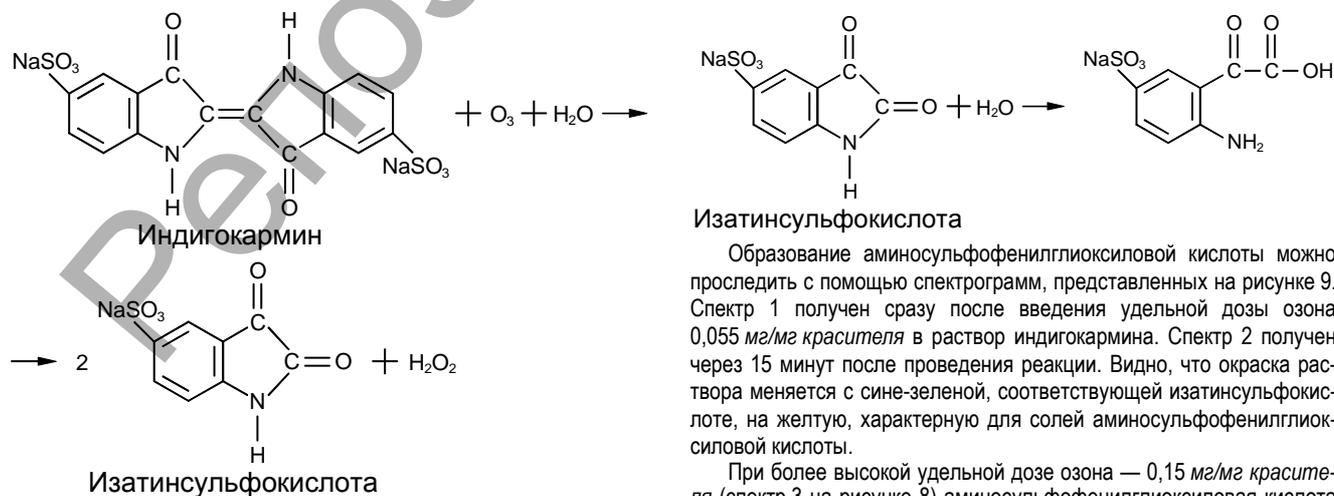


Рис. 9. Спектры, показывающие переход изатинсульфонокислоты в аминсульфофенилглиоксильную кислоту



Изатинсульфонокислота в водном растворе через некоторое время присоединяет воду с разрывом индольного цикла:

Образование аминсульфофенилглиоксильной кислоты можно проследить с помощью спектрограмм, представленных на рисунке 9. Спектр 1 получен сразу после введения удельной дозы озона 0,055 мг/мг красителя в раствор индигокармина. Спектр 2 получен через 15 минут после проведения реакции. Видно, что окраска раствора меняется с сине-зеленой, соответствующей изатинсульфонокислоте, на желтую, характерную для солей аминсульфофенилглиоксильной кислоты.

При более высокой удельной дозе озона — 0,15 мг/мг красителя (спектр 3 на рисунке 8) аминсульфофенилглиоксильная кислота также подвергается деструкции, о чем косвенно свидетельствует исчезновение поглощения в видимом диапазоне спектра. Однако, наличие интенсивных максимумов поглощения на длинах волн

223 нм, 246 нм и 302 нм показывает, такой дозы озона еще не достаточно для разрушения всех ароматических соединений. При увеличении удельной дозы озона до 0,36 мг/мг красителя (спектр 4 на рисунке 8) наблюдается практически полное разрушение всех ароматических соединений.

Заключение. На основании выполненных исследований можно сделать вывод, что все использованные в работе красители эффективно разрушаются озоном. При этом для разрушения хромофорной группы необходимы сравнительно невысокие удельные дозы озона, которые в зависимости от класса красителя составили:

- для азокрасителей 0,4...1 мг/мг красителя;
- для триазинового красителя Метиленовый синий 1,05 мг/мг красителя;
- для индигоидного красителя Индигокармин 0,055 мг/мг красителя.

Такое сильное отличие удельных доз для разрушения хромофорной группы красителей объясняется различной стойкостью двойных связей, входящих в хромофорную группу красителя, к действию озона. Было выяснено, что азосвязь (—N=N—), входящая в хромофорную группу азокрасителей сравнима по стойкости к

действию озона, с двойными связями (>C=C<), входящими в состав молекул ароматических соединений.

На стойкость молекулы красителя к действию озона также влияет наличие заместителей, которые могут повышать стойкость молекулы красителя к окислению (нитрозогруппа, нитрогруппа, хиноновая группа), или окисляться легче, чем двойные связи ароматического ядра молекулы (аминогруппа, гидроксилламиновая группа, альдегидная группа). Это видно на примере деструкции озоном хромофорной группы красителей Хризоидин и Конго красный, содержащих аминогруппы в ароматических ядрах, которые окисляются раньше, чем происходит разрыв двойных связей хромофорной группы. В случае с триазиновым красителем Метиленовый синий продукты деструкции его молекулы, образующиеся при озонировании, являются более легко окисляемыми озоном, по сравнению с исходными молекулами красителя, поэтому требуется высокая удельная доза озона для разрушения хромофор-

ной группы. Напротив, индигоидная двойная связь (>C=C<) намного легче реагирует с озоном, чем другие двойные связи, входящие в хромофорную группу молекулы красителя Индигокармин, в результате для деструкции его хромофорной группы требуется наименьшая удельная доза озона среди исследованных красителей, которая точно соответствует стехиометрии.

Как и следовало ожидать, с увеличением удельной дозы озона наблюдается усиление деструкции продуктов распада молекул красителей. Сложные соединения с конденсированными ароматически-

ми ядрами или ароматические гетероциклические соединения, которые образуются при распаде хромофорной группы красителей при невысокой удельной дозы озона, деструктируются до более простых и соответственно более стойких к окислению ароматических нитро- или нитрооксисоединений, содержащих одно бензольное ядро. При дальнейшем увеличении удельной дозы озона происходит озонлиз простых ароматических соединений с разрывом бензольных ядер, в результате образуются алифатические оксисоединения. Данная закономерность прослеживается на спектрах, соответствующих увеличивающимся удельным дозам озона.

При применении удельной дозы озона, достаточной для взаимодействия с продуктами распада красителя в течение 15-ти минут наблюдается практически полный распад всех ароматических соединений. Это также подтверждается спектрами, соответствующими максимальным удельным дозам озона на рисунках 4...8, при этом данные удельные дозы озона являются наиболее оптимальными для исследованных красителей. Подобную методику после некоторой доработки можно использовать при определении оптимальных доз озона для очистки сточных вод предприятий легкой промышленности. Для этого необходимо провести более глубокие исследования состава продуктов распада ароматических соединений в водных растворах под действием озона. Также необходимо исследовать влияние дозы озона на изменение ХПК и БПК продуктов распада красителей, с целью выявления влияния данной технологии на процесс биологической очистки.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Мунтер, Райн. Очистка промышленных стоков / Райн Мунтер // Устойчивый водный менеджмент в бассейне Балтийского моря: Программа Балтийского университета / Уппсальский университет; под науч. ред. Ларс-Кристер Лундин. – Уппсала, 2000. – Книга 2: Использование и менеджмент водных ресурсов. – С. 219–236.
2. Житенев, Б.Н. Применение озона для снижения окраски сточных вод текстильных предприятий легкой промышленности / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2010. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 90–97.
3. Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
4. Чичибабин, А.Е. Основные начала органической химии: в 2 т. / А.Е. Чичибабин. – М.: Росхимиздат, 1958. – 2 т.
5. Краткая химическая энциклопедия: в 5 т. / Редкол.: И.Л. Кнунянц (гл. ред.) [и др.]. – М: Советская энциклопедия, 1964. – Т. 3. – 1112 с.
6. Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков – М.: Наука, 1974. – 324 с.

Материал поступил в редакцию 21.02.12

ZHITENEV B. N., BELOV S.G., NAUMCHIK G.O. Spectrophotometrical research of doze-ozone influence on the destruction level of dye-stuff in water solutions

The article deals with the results of spectrophotometrical research of appropriatenesses of damage of dye-stuff of different classes. Spectra of absorbing of water solutions of dye-stuff treated by various specific ozone dozes have been obtained. For the explored dye-stuff minimal ozone dozes, resulting in destruction of chromophores of dye-stuff have been fixed. Besides, the researchers have found out ozone dozes, necessary for destruction of aromatic compounds, being built due to destruction of due-stuff. Probable equations of reactions of the explored dye-stuff with ozone while their chromophores being destroyed have been adduced. It has been found out, that minimal ozone doze necessary for destruction of chromophores depends of a molecule in due-stuff.

УДК 628.16

Житенев Б.Н., Андреев С.В.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ПРИРОДНЫХ ВОД КОАГУЛИРОВАНИЕМ И КАТАЛИТИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ В ЦЕЛЯХ ТЕХНИЧЕСКОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Введение. По обеспеченности водными ресурсами Республика Беларусь находится в благоприятных условиях. Имеющие ресурсы

природных вод вполне достаточны для удовлетворения как современных, так и перспективных потребностей страны.

Андреев Светлана Васильевна, старший преподаватель кафедры водоснабжения, водоотведения и охраны водных ресурсов Брестского государственного технического университета. Беларусь, БрГУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.