

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

DOI: 10.20535/1810-0546.2018.3.130202

УДК 676.166+661.123

В.В. Гончарук, Р.Є. Кліщенко, І.В. Корнієнко*

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, Україна

ДЕСТРУКЦІЯ БАРВНИКА АКТИВНИЙ ЧЕРВОНИЙ 5СХ У ПРОТОЧНОМУ ПЛАЗМОХІМІЧНОМУ РЕАКТОРІ

Проблематика. Очищення стічних вод від барвників є актуальною і не до кінця вирішеною екологічною проблемою. Недостатньо очищені стічні води порушують екологічний баланс природних водойм, які є джерелами водопостачання, та збільшують негативний техногенний вплив на довкілля. Існуючі технології очищення мають низку обмежень як науково-технічного, так і економічного характеру. Тому в роботі запропоновано інноваційну технологію плазмохімічної деструкції у рідкому середовищі.

Мета дослідження. Робота спрямована на вивчення плазмохімічної деструкції барвника активний червоний 5СХ (Procion red MX-5B, Sigma-Aldrich).

Методика реалізації. Для очищення стічних вод, забруднених барвником, використовували плазмову електрохімічну установку з модифікованим плазмогенеруючим модулем. Концентрацію активного червоного 5СХ у процесі плазмохімічної обробки визначали методом ультрафіолетової спектроскопії та спектроскопії у видимій області. Спектри розчинів активного червоного 5СХ реєстрували на спектрофотометрі Shimadzu UV2450, діапазон довжин хвиль $\lambda = 200\text{--}700$ нм.

Результати дослідження. Встановлено, що плазмохімічна обробка барвника активний червоний 5СХ викликає швидке руйнування його молекули. На першій стадії молекула розщеплюється на два ароматичних фрагменти. Надалі починається деградація проміжних ароматичних сполук.

Висновки. Барвник активний червоний 5СХ може бути успішно знешкоджений у плазмохімічному апараті. Утворені продукти розпаду мають невисоку токсичність і можуть бути успішно знешкоджені методами біологічного очищення. У перспективі планується більш докладне вивчення деградації напівпродуктів розкладу барвника та дослідження можливості їх знешкодження через поєднання плазмохімічної деструкції з подальшим біологічним очищенням.

Ключові слова: плазмохімічний реактор; очищення; барвник активний червоний 5СХ; деструкція; температура.

Вступ

Очищення стічних вод від барвників є актуальною і не до кінця вирішеною екологічною проблемою [1]. Виробництво і застосування барвників пов'язані зі споживанням величезних об'ємів води. В середньому на 1 т барвника витрачається 200–250 м³ води. Барвники, які використовуються нині, вирізняються високою стабільністю. Їх висока хімічна стабільність і світлостійкість, необхідні в технології фарбування, обертаються труднощами при очищенні та знешкодженні стічних вод підприємств, які виробляють або використовують барвники. Недостатньо очищені стічні води порушують екологічний баланс природних водойм, які є джерелами водопостачання, та збільшують негативний техногенний вплив на довкілля. Більшість барвників токсичні для флори і фауни, мають канцерогенну і мутагенну дію [1, 2]. Їх наявність у джерелах водопостачання становить небезпеку і для здоров'я людини.

Для очищення стічних вод від барвників запропоновані екстракційні, сорбційно-коагуляційні, мембранні, біологічні та інші методи [1–3]. У деяких випадках їх застосування дає змогу досягти високих ступенів очищення. Однак ці методи мають низку обмежень як науково-технічного, так і економічного характеру. Використання адсорбції на активному вугіллі обмежене сферою лише водорозчинних барвників, біодеградація недостатньо ефективна через біотоксичність багатьох барвників, обробка окисниками (озонування, хлорування, H₂O₂, реагент Фентона) вимагає використання агресивних і токсичних реагентів [2, 3]. Номенклатура барвників дуже широка, і серед них дуже багато відносяться до важкознешкоджуваних компонентів. У стічних водах барвники часто знаходяться в сумішах з іншими органічними і мінеральними компонентами, які заважають очищенню. Всі вказані вище методи вимагають витратних матеріалів (реагенти-окисники, мембрани, сорбенти), що ускладнює і здорожчує процес. Їх використання призводить до форму-

* corresponding author: iwanywka1993@gmail.com

вання вторинних техногенних забруднень у вигляді відпрацьованих сорбентів, фільтратів, концентратів, промивних вод, отруєних і відпрацьованих мембран тощо. Таким чином, проблеми очищення й утилізації повторюються на іншому рівні. Для комплексного вирішення цієї проблеми потрібні інноваційні безвідходні технології.

Перспективним методом очищення таких стічних вод є їх термічна обробка. При цьому мінімізуються витрати додаткових компонентів, методи термодеструкції універсальні й не складні в апаратному оформленні та керуванні, легко автоматизуються. Найважливішим фактором ефективної термообробки є досягнення високої температури, яка забезпечує розкладання навіть термостійких органічних забруднень. Великі об'єми стічних вод на фоні низьких концентрацій забруднювачів ускладнюють проведення термодеструкції звичайними методами через значні енерговитрати на нагрівання і випаровування води. Бажано проводити деструкцію прямо в рідкій фазі, уникаючи витрат енергії на фазові переходи.

Ефективним методом термообробки при цьому може слугувати обробка високотемпературною плазмою. Комбінований вплив високої температури, фотодеструкції із застосуванням ультрафіолетового (УФ) випромінювання, електрохімічних окисно-відновних процесів дає змогу знешкодити навіть забруднення з підвищеною хімічною стабільністю.

Постановка задачі

Метою роботи є вивчення деструкції барвника активний червоний 5СХ у проточному плазмохімічному реакторі.

Методика експерименту

Для очищення стічних вод, забруднених барвником, використовували плазмову електрохімічну установку, описану в [4], з модифікованим плазмогенеруючим модулем, конструкція якого показана на рис. 1.

Установка ємністю 2 дм³ складається з двох електродів і насадки з інертного струмопровідного матеріалу, розміщених зверху і знизу. Простір між електродами заповнений насадкою з частинок квазісфероїдної форми, які мають електронну провідність і частково працюють як біполярні електроди. Коефіцієнт заповнення комірки – 50 %. Така конструкція

дає змогу ефективно і рівномірно розподіляти електричне поле в об'ємі комірки, внаслідок чого досягається плавне горіння плазмового факела і зменшується енергоспоживання. Фактична кількість оброблюваного розчину – 1 дм³.

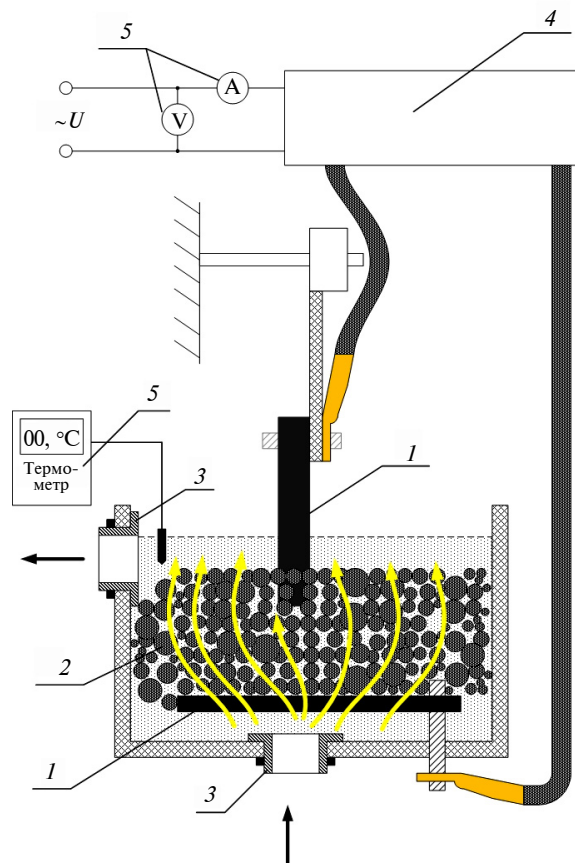


Рис. 1. Схема плазмохімічного реактора для очищення води від барвника: 1 – електроди, 2 – загрузка з дисперсного модифікованого графіту, 3 – патрубки вводу та відведення води, 4 – блок живлення зі спадною вольт-амперною характеристикою, 5 – прилада контролю

Експерименти виконували за сили струму 45 А і напруги 24 В. Як об'єкти очистки використовували модельні розчини барвника активний червоний 5СХ (Procion red MX-5B, Sigma-Aldrich) (концентрація барвника ~50 %, λ_{max} – 538 нм). Реактив додатково не очищувався. Його хімічну будову наведено на рис. 2.

Ефективність деструкції барвника контролювалася за зниженням інтенсивності забарвлення розчинів у часі. Вихідна концентрація барвника в розчині – 25 мг/дм³. Концентрацію активного червоного 5СХ у процесі плазмохімічної обробки визначали методом УФ-спектроскопії та спектроскопії у видимій області.

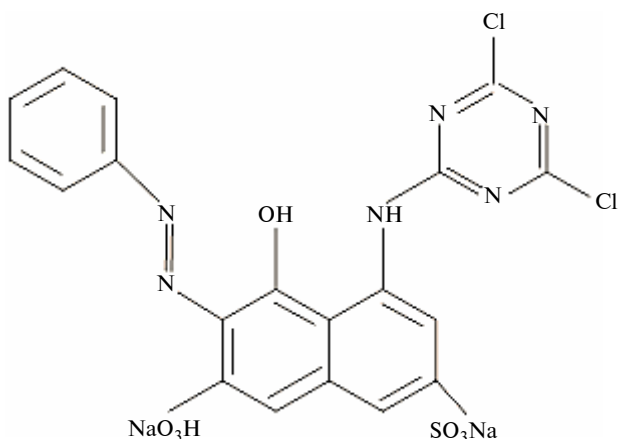


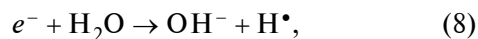
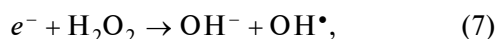
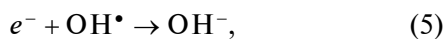
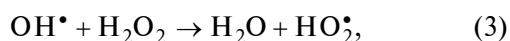
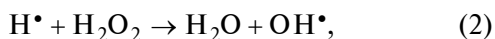
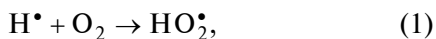
Рис. 2. Структурна формула барвника активний червоний 5CX

Спектри розчинів активного червоного 5CX реєстрували на спектрофотометрі Shimadzu UV2450, діапазон довжин хвиль $\lambda = 200\text{--}700$ нм. Аналіз проводили в кварцових кюветах товщиною 10 мм. Як розчин порівняння застосовували дистильовану воду.

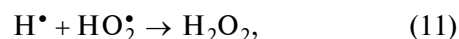
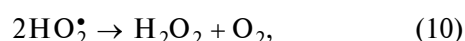
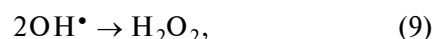
Результати і обговорення

Під час плазмохімічного очищення відбувається комбінований вплив електричного поля, температури і УФ-випромінювання на об'єкт обробки. У змінному електричному струмі на електродах відбувається електроліз води з утворенням атомарних кисню і водню. Крім того, під час роботи плазмохімічного реактора відбувається розклад молекул води з утворенням та рекомбінацією різноманітних радикалів і формування високоактивних проміжних сполук.

Основні схеми виникнення та рекомбінації радикалів наведено нижче:



Вільні радикали рекомбінують між собою та іонами, наявними у водному розчині, формують активні сполуки H_2O_2 , O_2 , H_2 за такими схемами:



Реакції (1)–(12) та деякі інші виникають у результаті дії на воду УФ-випромінювання, електромагнітного випромінювання (β і γ), фотокаталізу. З ними пов'язані головні механізми деструкції складних органічних молекул забруднень, які містяться у стічних водах.

Електрохімічні реакції на електродах і на поверхні сферодних частинок насадки приводять до утворення різноманітних вільних радикалів, які мають як окисні, так і відновні властивості. Частина вільних радикалів рекомбінує з утворенням води і виділенням тепла, проте за наявності реакційноздатних компонентів розчину вільні радикали реагують із ними. Процес має нестаціонарний характер, відбуваються реакції як окиснення, так і відновлення. В результаті молекули барвника зазнають трансформацій, що супроводжуються зміною і руйнуванням їх структури, розкладанням одних і формуванням інших напівпродуктів. Деструкцію також спричиняє нагрівання розчину і утворення в ньому реакційноздатних частинок унаслідок інтенсивного УФ-випромінювання плазмового факела.

У результаті роботи плазмохімічної установки візуально інтенсивне знебарвлення розчину барвника відбувається в перші 5–7 хв. Рис. 3 ілюструє зміни поглинання (абсорбції) ϵ у діапазоні 200–700 нм залежно від часу обробки. Інтенсивність максимуму поглинання у видимій області (515–550 нм), який визначає червоний колір барвника, поступово зменшується (рис. 3).

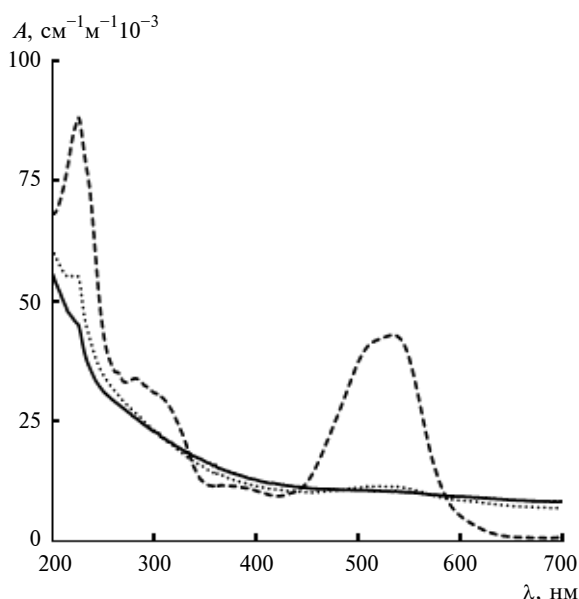


Рис. 3. Спектри поглинання в УФ і видимій області барвника активний червоний 5CX залежно від часу обробки: — 0 хв; — 20 хв; — 30 хв

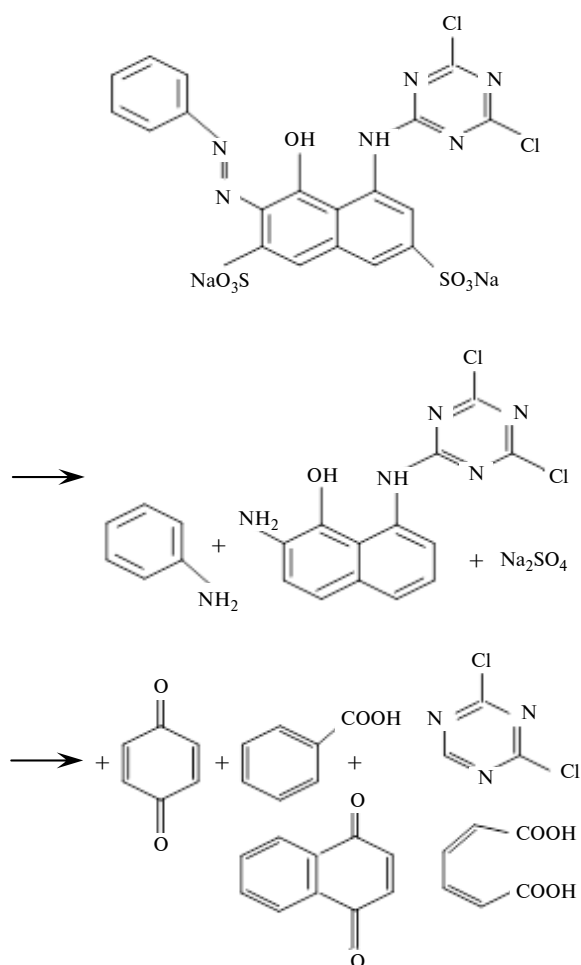


Рис. 4. Імовірний механізм деградації барвника активний червоний 5CX у плазмовому реакторі

Цей процес відповідає руйнуванню хромофорної діазогрупи $N=N$ у молекулі барвника. В УФ-ділянці спектра процесу розпаду діазогрупи відповідає зменшення поглинання в діапазоні 290–310 нм [5]. Молекула барвника розпадається на 2 фрагменти, в основі фрагмента 1 лежить бензольне кільце, а в основі фрагмента 2 – нафталінове і триазинове. Одночасно перебігає гідроліз сульфогруп в ароматичних кільцях (рис. 4).

Подальша деструкція фрагментів 1 і 2, імовірно, призводить до деструкції фрагмента 2 з відщепленням триазинового кільця та формуванням продуктів окиснення бензольного і нафталінового кілець. Процес руйнування ароматичних кілець пов'язаний зі змінами поглинання в діапазоні 270–275 нм [5, 6] і відбувається повільніше, ніж деструкція хромофорної діазогрупи $N=N$. Після 20 хв обробки абсорбція в області 270–275 нм зменшується на ~27 % і далі практично не змінюється, що узгоджується з утворенням ароматичних фрагментів 1 і 2 (рис. 3), які також поглинають УФ-випромінювання у цьому діапазоні. У подальшому можливе формування хінону, нафтохінону, бензойної, муконової кислот і деяких інших сполук [5, 6].

При цьому максимуми поглинання зсуваються в частини спектра, відповідні сформованим структурам напівпродуктів деструкції (рис. 3). Плазмохімічна деструкція барвника активний червоний 5CX практично закінчується за 20 хв. Подальша деструкція перебігає значно повільніше і не є доцільною через підвищені витрати електроенергії. Плазмохімічну обробку доречно комбінувати з біодеградацією. За даними [3–5], сполуки, які утворюються при розщепленні молекули барвника, не є високотоксичними і можуть бути успішно знешкоджені методами біологічного очищення.

Висновки

Вивчено плазмохімічну деструкцію барвника активний червоний 5CX. Для очищення стічних вод, забруднених барвником, використовували плазмову електрохімічну установку з модифікованим плазмогенеруючим модулем. Концентрацію активного червоного 5CX у процесі плазмохімічної обробки визначали методом УФ-спектроскопії та спектроскопії у видимій області. Спектри розчинів активного червоного 5CX реєстрували на спектрофотомет-

pi Shimadzu UV2450 (діапазон довжин хвиль $\lambda = 200\text{--}700$ нм).

Встановлено, що плазмохімічна обробка барвника активний червоний 5CX викликає швидке руйнування його молекули. На першій стадії молекула розщеплюється на два ароматичних фрагменти. Далі починається деградація проміжних ароматичних сполук. Утворені продукти розпаду мають невисоку токсичність і

можуть бути успішно знешкоджені методами біологічного очищення. У перспективі планується більш докладне вивчення деградації напівпродуктів розкладу барвника та дослідження можливості їх знешкодження поєднанням плазмохімічної деструкції з подальшим біологічним очищенням.

References

- [1] *Water Science*. [Online] Available: <https://www.youtube.com/watch?v=1OZ7Vm8YVsc>
- [2] S. Ong *et al.*, “Dye waste treatment”, *Water*, vol. 3, no. 1, pp. 157–176, 2011. doi: 10.3390/w3010157
- [3] L.C. Chiang *et al.*, “Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants”, *Water Sci Technol*, vol. 36, no. 2-3, 1997. doi: 10.1016/s0273-1223(97)00378-8
- [4] V. Goncharuk *et al.*, “Destruction of nonionic surfactants in a plasma-chemical reactor”, *J. Water Chem. Technol.*, vol. 39, no. 6, pp. 355–359, 2017. doi: 10.3103/S1063455X1706008X
- [5] Y. Liu *et al.*, “Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts”, *Chemosphere*, vol. 61, no. 1, pp. 11–18, 2005. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.03.069
- [6] C. So *et al.*, “Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation”, *Chemosphere*, vol. 46, no. 6, pp. 905–912, 2002. doi: 10.1016/s0045-6535(01)00153-9

В.В. Гончарук, Р.Е. Клищенко, И.В. Корниенко

ДЕСТРУКЦИЯ КРАСИТЕЛЯ АКТИВНЫЙ КРАСНЫЙ 5CX В ПРОТОЧНОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Проблематика. Очистка сточных вод от красителей является актуальной и не до конца решенной экологической проблемой. Недостаточно очищенные сточные воды нарушают экологический баланс природных водоемов, являющихся источниками водоснабжения, и увеличивают негативное техногенное воздействие на окружающую среду. Существующие технологии очистки имеют ряд ограничений как научно-технического, так и экономического характера. Поэтому в работе предложена инновационная технология плазмохимической деструкции в жидкой среде.

Цель исследования. Работа направлена на изучение плазмохимической деструкции красителя активный красный 5CX (Procion red MX-5B, Sigma-Aldrich).

Методика реализации. Для очистки сточных вод, загрязненных красителем, использовали плазменную электрохимическую установку, с модифицированным плазмогенерирующим модулем. Концентрацию активного красного 5CX в процессе плазмохимической обработки определяли методом УФ-спектроскопии и спектроскопии в видимой области. Спектры растворов активного красного 5CX регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV2450, диапазон длин волн $\lambda = 200\text{--}700$ нм.

Результаты исследования. Установлено, что плазмохимическая обработка красителя активный красный 5CX вызывает быстрое разрушение его молекулы. На первой стадии молекула расщепляется на два ароматических фрагмента. В дальнейшем начинается деградация промежуточных ароматических соединений.

Выводы. Краситель активный красный 5CX может быть успешно обезврежен в плазмохимическом аппарате. Образующиеся продукты распада имеют невысокую токсичность и могут быть успешно обезврежены методами биологической очистки. В перспективе планируется более детальное изучение деградации полупродуктов разложения красителя и исследование возможности их обезвреживания путем объединения плазмохимической деструкции с последующей биологической очисткой.

Ключевые слова: плазмохимический реактор; очистка; краситель активный красный 5CX; деструкция; температура.

V.V. Goncharuk, R.E. Klishchenko, I.V. Kornienko

DESTRUCTION OF AZO DYE PROCION RED MX-5B IN FLOWING PLAZMA-CHEMICAL REACTOR

Background. Wastewater treatment from dyes is an actual and not fully resolved environmental problem. Insufficiently purified wastewater disrupts the ecological balance of natural reservoirs that are sources of water supply and increases the negative man-made impact on the environment. The existing purification technologies have a number of limitations both scientific and technical, and economic nature. Therefore, the innovative technology of plasma-chemical destruction in a liquid medium is proposed in the work.

Objective. The aim of the paper is study of the plasma-chemical destruction of azo dye Procion red MX-5B.

Methods. A plasma electrochemical unit with a modified plasmogenesis module was used to purify waste water contaminated with the dye. The concentration of Procion red MX-5B in the process of plasma-chemical treatment was determined by UV spectroscopy and spectroscopy in the visible region. Spectra of solutions of Procion red MX-5B were recorded on the Shimadzu UV2450 spectrophotometer, the wavelength range $\lambda = 200\text{--}700$ nm.

Results. It was established that plasma-chemical treatment of azo dye Procion red MX-5B causes rapid destruction of its molecule. In the first stage, the molecule is split into two aromatic fragments. Subsequently, the degradation of intermediate aromatic compounds begins.

Conclusions. It was determined that azo dye Procion red MX-5B can be successfully neutralized in the plasma chemical device. The resulting decomposition products have low toxicity and can be successfully neutralized by biological purification methods. In the future there are plans to study in more detail the degradation of the dye semiproducts and the possibility of their neutralization by combining plasmochemical destruction with subsequent biological purification.

Keywords: plasma chemical reactor; purification; azo dye Procion red MX-5B; destruction; temperature.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
5 квітня 2018 року

Прийнята до публікації
31 травня 2018 року