

# Действие диафрагменного разряда и озона на раствор красителя активного ярко-красного 6С

А. И. Максимов, И. Н. Субботкина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук,  
ул. Академическая, д.1, г. Иваново, 153045, Россия, e-mail: [is@pusk.by](mailto:is@pusk.by)*

Представлены данные по изменению оптической плотности раствора монохлортриазинового активного азокрасителя под действием диафрагменного разряда и озона. Определено, что эффективность воздействия этих окислительных систем зависит от среды раствора. Изменение концентрации окрашенных центров красителя в растворе под действием диафрагменного разряда проявляется только в кислой среде, тогда как озон оказывает заметное влияние как в кислой, так и в щелочной среде. Совместное воздействие исследуемых окислительных систем не проявляет эффекта аддитивности, а в некоторых случаях даже происходит его ослабление.

*Ключевые слова:* азокраситель, диафрагменный разряд, деструкция, озон.

УДК 537.525

## ВВЕДЕНИЕ

Удаление органических загрязнителей из сточных вод занимает важное место в исследованиях по защите окружающей среды. Тогда как вопрос деколоризации – один из ключевых в очистке текстильных сточных вод, поскольку неспособность солнечного света проникать глубоко через окрашенную воду приводит к нарушению самоочистительной способности водоемов. Традиционная биологическая очистка является неэффективной из-за того, что в молекулах органических красителей присутствует большое количество ароматических колец [1], а при физической адсорбции, несмотря на ее достаточную эффективность, после перевода органических загрязнителей из жидкой в твердую фазу требуется последующая переработка последней [1].

Большой интерес представляют собой так называемые улучшенные окислительные процессы без использования дополнительных химических агентов [2], цель которых – минерализация, то есть разложение исследуемых органических соединений до оксида углерода (IV), воды и неорганических ионов. Однако на практике полная минерализация требуется только для токсичных соединений. В большинстве случаев достаточно частичной деструкции органических соединений, для того чтобы сделать сточные воды более восприимчивыми к традиционной обработке. В улучшенных окислительных процессах происходит генерация сильных кислородосодержащих окислителей, таких как радикалы ОН, озон, синглетный кислород, пероксид водорода, радикалы НО<sub>2</sub>, причем наибольший интерес вызывают ра-

дикалы ОН, поскольку они относятся к сильнейшим окислительным агентам.

Электрические разряды, инициируемые непосредственно в жидкости или на ее поверхности, когда один электрод расположен над ней, а другой погружен в нее, рассматривались ранее в качестве методов деструкции некоторых органических соединений [3–6]. В представленной работе производилось сопоставление действия диафрагменного разряда на органический краситель (активный ярко-красный 6С) с действием пропускаемого через раствор озона.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучалось действие электрического подводного разряда типа диафрагменного и озона на водный раствор красителя. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Конструкция ячейки позволяла пропускать газ через рабочий объем раствора и проводить регистрацию изменения его оптической плотности в процессе воздействия диафрагменного разряда (рис. 1а). Озон генерировался в отдельной ячейке коронного разряда (рис. 1б) и пропускался через раствор. Для создания необходимой проводимости использовались добавочные электролиты HCl, NaCl и NaOH с концентрацией 0,01 моль/л. Параметры диафрагменного разряда были следующими:  $I = 80$  мА,  $U_{\text{раб}} = 500$  В. Время экспериментов составляло 30 минут, общий объем раствора – 500 мл.

Объектом исследований был выбран краситель монохлортриазиновый ярко-красный 6С с максимумом поглощения при  $\lambda = 530$  нм. Изме-

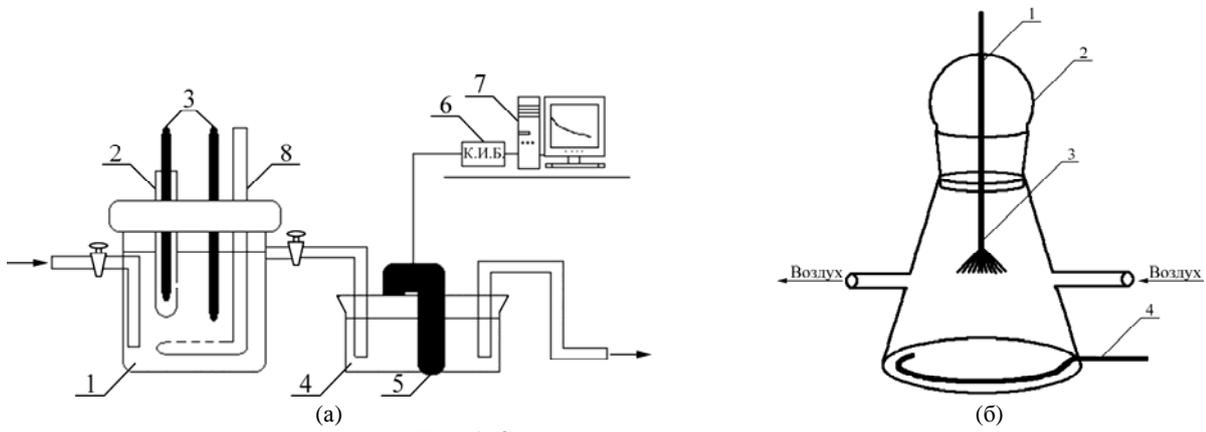


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

(а) 1 – плазмохимическая ячейка; 2 – кварцевая ампула с диафрагмой; 3 – электроды; 4 – ванна для спектрофотометрических исследований; 5 – датчик спектрофотометра; 6 – контрольно-измерительный блок; 7 – ПК; 8 – трубка для барботирования раствора озонем. Стрелками показано движение раствора.

(б) Схема ячейки для генерации озона коронным разрядом: 1 – ввод для потенциального электрода; 2 – крышка; 3 – анод; 4 – катод. Стрелками показан продув воздуха.

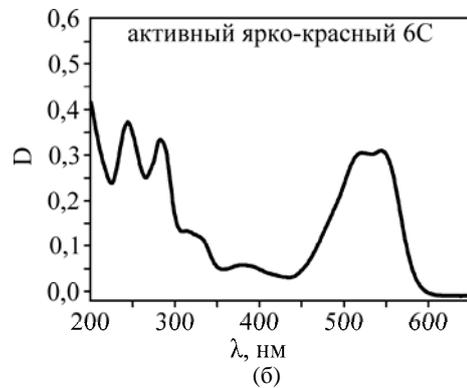
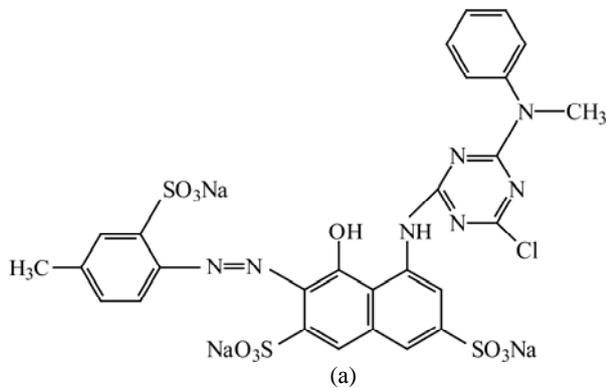


Рис. 2. Структурная формула (а) и спектр поглощения (б) красителя активного ярко-красного 6С.

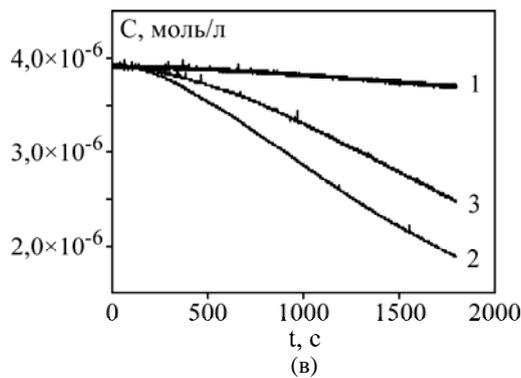
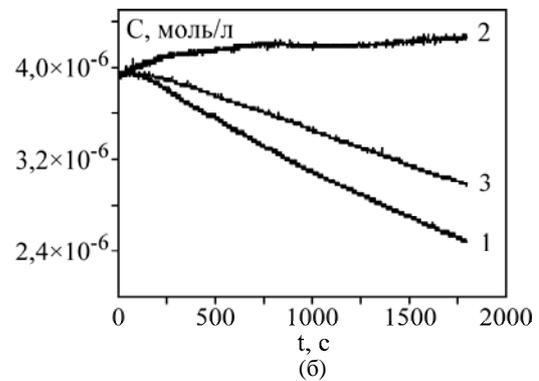
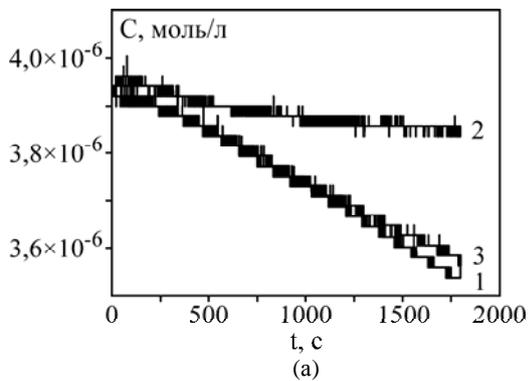
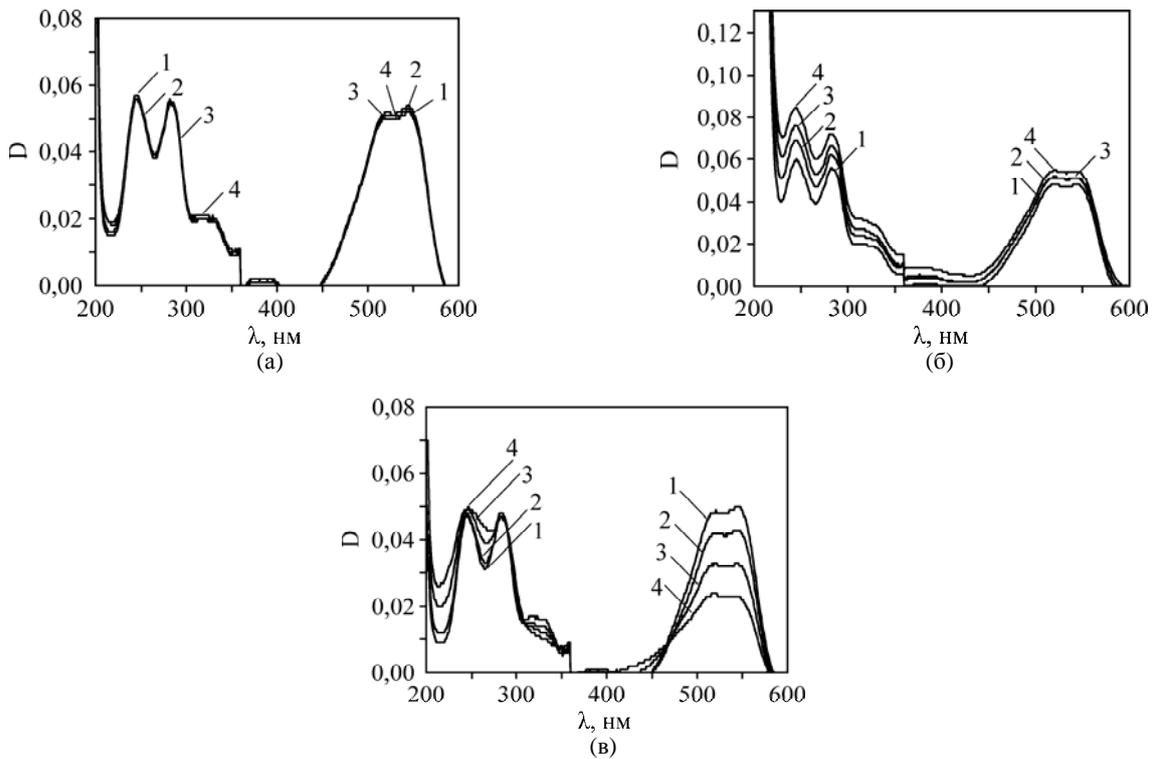
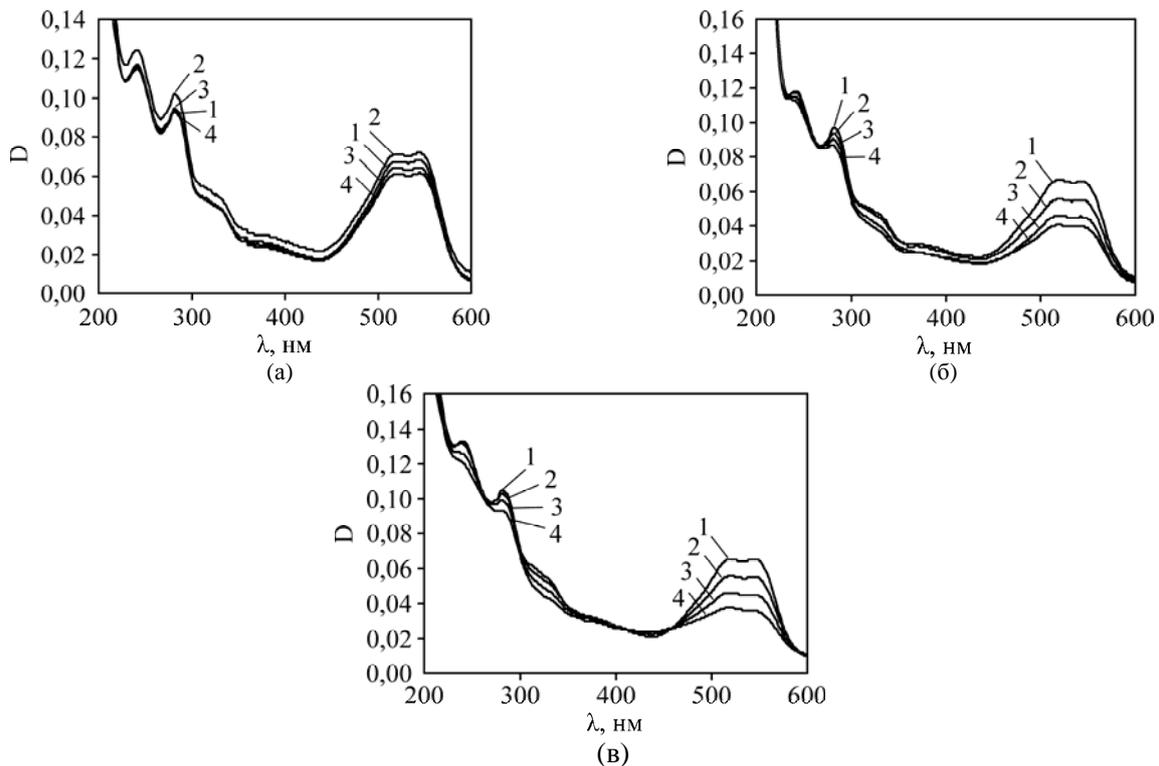


Рис. 3. Изменение концентрации в растворе красителя ярко-красного 6С под действием  $O_3$  (1); диафрагменного разряда (2);  $O_3$  и диафрагменного разряда (3) в разных средах: NaCl (а), NaOH (б), HCl (в).



**Рис. 4.** Изменение спектра поглощения красителя активного ярко-красного 6С под действием диафрагменного разряда (1 – исходный раствор; 2 – 10 мин; 3 – 20 мин; 4 – 30 мин) в различных средах: NaCl (а), NaOH (б), HCl (в).

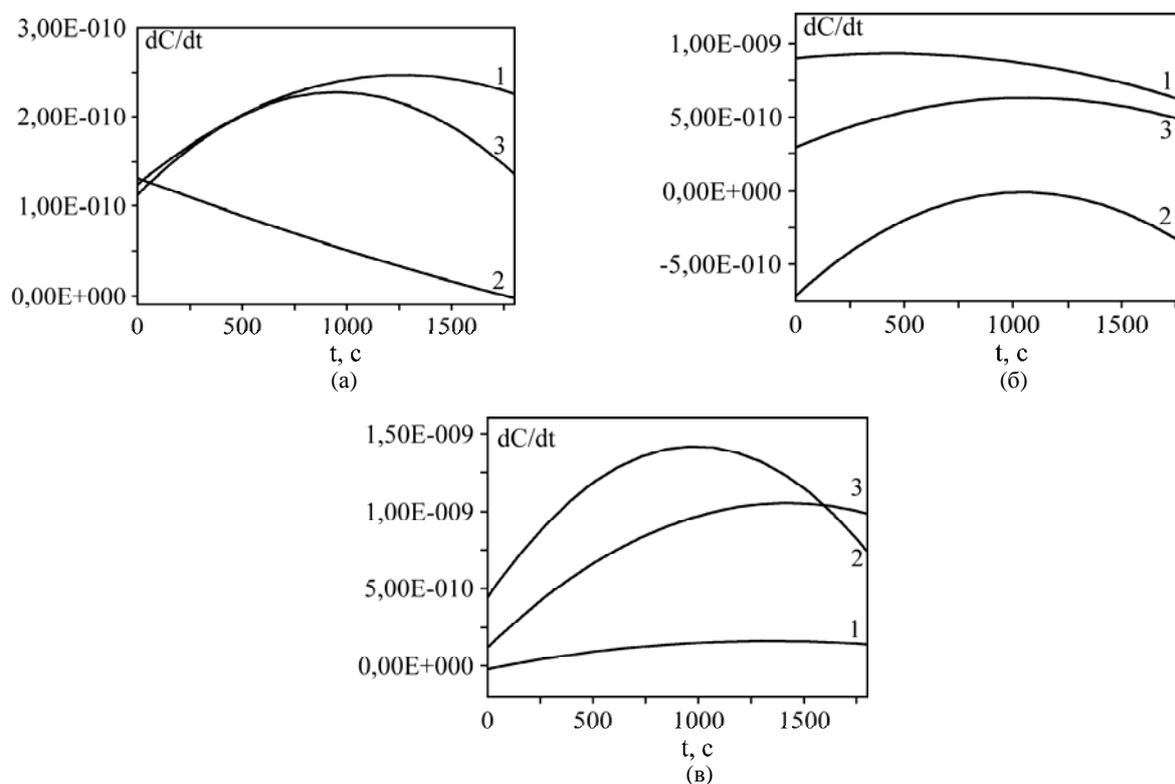


**Рис. 5.** Изменение спектра поглощения красителя активного ярко-красного 6С под действием барботируемого через раствор озона (1 – исходный раствор; 2 – 10 мин; 3 – 20 мин; 4 – 30 мин) в различных средах: NaCl (а), NaOH (б), HCl (в).

нение оптической плотности в процессе горения разряда регистрировалось спектрофотометрическими датчиками «Лаборатория L-микро» на длине волны 530 нм. Структурная формула и спектр поглощения водного раствора красителя представлены на рис. 2. Концентрация красителя составляла  $3,92 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены кривые изменения оптической плотности раствора красителя в процессе обработки. Предполагается, что за окрашенность молекулы ответственны центры окраски (например,  $-N=N-$ связи) [7]. Как показали экс-



**Рис. 6.** Скорости изменения концентрации окрашенных центров в растворе активного ярко-красного 6С во времени под действием O<sub>3</sub> (1); диафрагменного разряда (2); O<sub>3</sub> и диафрагменного разряда (3) в разных средах: NaCl (а), NaOH (б), HCl (в).

периментальные данные, воздействие электрического разряда и озона на раствор оказывается разным в зависимости от природы добавочного электролита (среды рабочего раствора). Так, в нейтральной и щелочной средах действие озона (кривые 1) приводит к деколоризации раствора, в то время как в HCl заметных изменений не видно. Действие электрического разряда (кривые 2), наоборот, в кислой среде дает максимальный эффект воздействия на краситель, а в щелочной – приводит к росту центров окраски в растворе. Нами было предположено, что совместное действие электрического разряда и озона приведет к усилению эффекта воздействия. Однако, как показали наши данные, кривые 3 располагаются между кривыми воздействия диафрагменного разряда и озона по отдельности.

Одновременно с регистрацией изменения оптической плотности раствора в максимуме поглощения красителя брались пробы (с интервалом 10 минут) для снятия спектра поглощения в диапазоне 190–600 нм (рис. 4). Спектр поглощения раствора красителя регистрировался с помощью спектрофотометра СФ 104 Аквилон. Как видно из кривых поглощения, в длинноволновой области картина аналогична данным, полученным *in situ*. Данные из коротковолновой области дают более подробную картину происходящих процессов. Так, если действие диафрагменного разряда в нейтральной среде не приводит к заметным изменениям во всем спектре поглоще-

ния, то в растворе NaOH происходит увеличение значений оптической плотности не только в длинноволновой области, но и по всему регистрируемому спектру. И только в кислой среде заметны монотонное уменьшение в длинноволновой области и незначительные изменения в коротковолновой.

Спектры поглощения раствора, снятые спустя 5 часов после воздействия, показали наличие пост-эффекта. В случае NaCl и HCl действие пост эффекта сводится к дополнительному снижению значений оптической плотности во всем регистрируемом диапазоне на 12 и 35% соответственно. В щелочной среде имеет место уменьшение оптической плотности раствора по сравнению с исходным на 20%.

На рис. 5 представлены электронные спектры поглощения исследуемого раствора красителя, через который пропускали озон. Степени деструкции активного ярко-красного 6С с HCl и NaOH в качестве добавочных электролитов близки по своим значениям и составляют около 40%, в среде NaCl деструкция – порядка 10%.

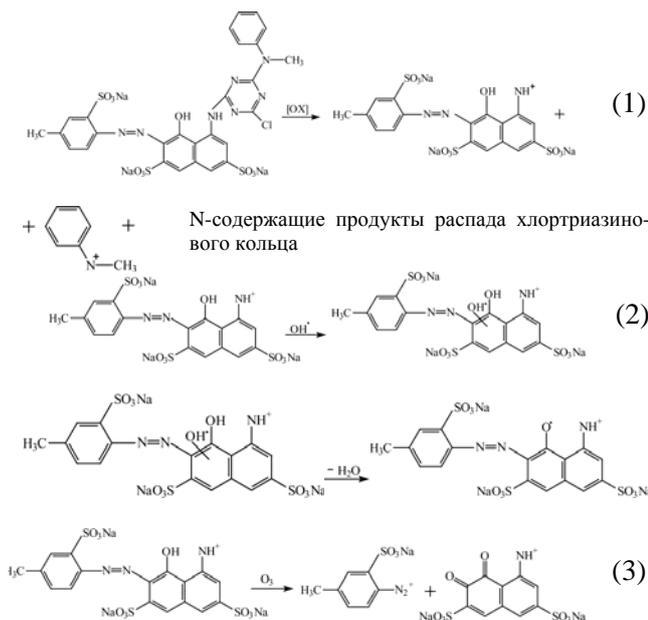
Нами были сделаны оценки скоростей изменения оптической плотности раствора красителя под воздействием различных факторов (рис. 6).

Установлено, что скорость процесса не постоянна и меняется в процессе воздействия. Из представленных кривых видно, что эффекта аддитивности воздействия электрического разряда и озона не обнаружено. В некоторых случаях,

наоборот, происходит ослабление эффекта (рис. 5а и б).

Ниже представлены реакции, которые, возможно, протекают в исследуемых системах. Первая реакция демонстрирует разрушение молекулы красителя в начальный момент времени под действием окислителя. При этом не происходит изменения окраски раствора, поскольку хромофорная группа активного ярко-красного БС остается неизменной. Можно предположить, что в нейтральной и щелочной средах процесс деструкции будет частично обратим. На основе данных [8] выдвинуто предположение по дальнейшему возможному взаимодействию радикала ОН с частью молекулы, содержащей хромофорную группу (реакция 2). Нестабильный продукт, образующийся в последней реакции, в дальнейшем разлагается на малые молекулы по различным окислительным путям. В добавление к реакции с ОН радикалом могут протекать и другие реакции, такие как прямое выделение водорода из нафталинового кольца, вследствие наличия различных активных частиц. То есть образование промежуточных и конечных продуктов может быть комплексным.

В отличие от радикала ОН озон обладает высокой избирательностью взаимодействия с ненасыщенными N=N-связями. Механизм разложения красителя с участием озона на первой стадии включает прямое взаимодействие с ненасыщенными двойными связями N=N при электрофильном замещении (реакция 3). Образовавшиеся в результате реакции продукты далее способны окисляться до неорганических остатков:



## ЛИТЕРАТУРА

1. Konstantinou I.K., Albanis T.A. TiO<sub>2</sub>-assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, **49**, 1–14.
2. Adel Al-Kdasi, Azni Idris, Katayon Saed, Chuah Teong Guan. Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes – a Review. *Global Nest: the Int. J.* 2004, **6**(3), 222–230.
3. Максимов А.И., Хлустова А.В., Субботкина И.Н. Исследование деструкции красителя метиленового голубого в водном растворе под действием тлеющего и диафрагменного разрядов. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2009, **52**(9), 116–120.
4. Khlustova A.V., Maximov A.I., Subbotkina I.N. The Electrical Discharge Action on the Wastewater for Cleaning. *High temperature material processes*. 2010, **14**(1–2), 185–191.
5. Hlina M., Domlatil J., Brozec V., Hrabovsky M. Azo-Dye Orange II Degradation in Plasma Torch with Gerdient Arc. *High temperature material processes*. 2010, **14**(1–2), 89–94.
6. Magureanu M., Mandache N.B., Pavrulescu V.I. Degradation of Organic Dyes in Water by Electrical Discharges. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007, **27**, 589–598.
7. Сергеева И.Н., Титова Ю.В., Максимов А.И. Исследование действия тлеющего и диафрагменного разрядов атмосферного давления на раствор метиленового синего. *Электронная обработка материалов*. 2002, **39**(4), 34–39.
8. Mok Y.S., Jo J.O., Lee H.J., Ahn H.T., Kim J.T. Application of Dielectric Barrier Discharge Reactor Immersed in Wastewater to the Oxidative Degradation of Organic Contaminant. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007, **27**(1), 51–64.

Поступила 11.03.12

## Summary

The data of optical solution density changes of chlorotriazine active azo-dye under the action of the diaphragm discharge and ozone are presented. The efficiency of these oxidizing systems is found out to depend on the solution medium. The changing of the dye colored centers concentration in the solution under action of the diaphragm discharge appears only in acid medium whereas ozone appreciably influence in both the acid medium and alkaline medium. The additivity effect of the joint activity of the investigated oxidizing systems is not found. In some cases the decrease of the additivity effect is observed.

**Keywords:** azo-dye, diaphragm discharge, destruction, ozone.