

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ деструкция органических красителей реактивом ФЕНТОНА И АНОЛИТОМ

Исследованы процессы обесцвечивания и окислительной деструкции модельных водных растворов индивидуальных красителей с использованием реактива Фентона и анолита, полученного электрохимической обработкой водного раствора NaCl. Установлено, что степени обесцвечивания превышают 99 %, при этом малорастворимые красители (дисперсный Lamprision Orange H3R, кубовый Indanthrone Green FFB и активный Turquoise Blue G) не подвержены глубокой окислительной деструкции. Приведены спектры электронного поглощения и результаты определения острой токсичности некоторых красителей и продуктов их окислительной деструкции.



Введение

В настоящее время особое внимание уделяется защите гидросферы. Текстильная промышленность является одним из серьезных источников загрязнения окружающей среды, используя большое количество химических реагентов и являясь источником сильнозагрязненных сточных вод [1]. Одними из наиболее токсичных и биологически труднорастворимых веществ являются органические красители.

Методы очистки вод от красителей выбирают исходя из различных параметров, таких как концентрация и вид загрязняющих веществ, объем сточных вод и стоимости процесса очистки. В настоящее время перспективно развиваются и применяются для обработки различных по составу сточных вод методы окислительной деструкции с использованием гипохлорита натрия, пероксида водорода и др.

В данной статье представлены результаты работы по обесцвечиванию и деструкции органических красителей с помощью реактива Фентона (пероксид водорода в присутствии солей железа), а также электрохимического раствора (анолита), получаемого из водного раствора хлорида натрия в установ-

Н.Е. Кручинина*,
доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой промышленной экологии, Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Ш. Аммар,
аспирант кафедры промышленной экологии, Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

ке электрохимической обработки воды и водных растворов «РЕДО» [2].

Материалы и методы исследования

Окислительную деструкцию индивидуальных красителей в водных растворах осуществляли при комнатной температуре в гомогенных и гетерогенных условиях. Объектами исследования являлись следующие органические красители (табл. 1).

При обработке красителей реактивом Фентона в исследуемый раствор добавляли рассчитанные количества раствора пероксида водорода и солей железа (II или III) или магнетита (Fe_3O_4). Остаточную концентрацию красителя определяли по прошествии 30 мин. Концентрацию пероксида водорода изменяли в диапазоне от 1 до 20 г/л; железа – от 5 до 100 мг/л и активного хлора в анолите – от 25 до 150 мг/л. Фентон-окисление проводили в диапазоне pH 2-5, подкисляя модельные растворы серной кислотой. Концентрации красителей и железа в растворах определяли фотометрическим методом, значение ХПК – арбитражным методом,

* Адрес для корреспонденции: krutch@muctr.ru

концентрацию активного хлора – титриметрически. Определение острой токсичности водных систем проводили методом биотестирования, используя в качестве тест-объектов дафнии *Daphnia Magna* и водоросли *Scenedesmus Quadricauda*.

Результаты и их обсуждение

Окисление органических красителей реактивом Фентона. Независимо от степени окисления эффективность обесцвечивания красителей с увеличением дозы железа возрастала (рис. 1).

Показано, что практически полное (> 99 %) обесцвечивание достигается при pH 2,5-3 и дозе Fe около 10 мг/л раствора красителя. Достижение максимального окисления красителей при pH 5 возможно, но требует гораздо более высоких доз железа. Вероятно, на начальном этапе окисления при pH 2,5-3 происходит генерация необходимого количества окислителей – кислородсодержащих радикалов, за счет которых происходит быстрое окисление красителей [3], а при pH 5 по мере протекания реакции железо начинает выступать и в другом качестве – участника обрыва цепи:

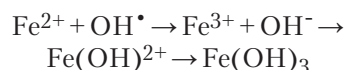


Таблица 1

Перечень исследуемых органических красителей

№	Краситель	Название по международному рубрикатору C.I. (Colour Index); CAS (Chemical Abstract Service/Химическая Реферативная Служба Кодировки); FAT (индекс)
1.	Corafix Yellow 3RF	Reactive yellow 145 CAS# 93050-80-7
2.	Rafafix Red 3BS	Reactive red 195 CAS# 93050-79-4
3.	Synozol Blue KHL	C.I. Reactive Blue 94
4.	Turquoise Blue G	Reactive blue 21 CAS# 12236-86-1
5.	Cibacron Yellow LS-R-HC	C.I. Reactive Yellow 208 FAT 45'171/A
6.	Cibacron Red LS-6G-HC	C.I. Reactive Red RUE 55 FAT 45'164/A
7.	Cibacron Blue LS-3R-HC	C.I. Reactive Blue TZ 3926 FAT H.R.4086
8.	Indanthrone Green FFB	Vat green FFB 59825 CAS # 128-58-5
9.	Lamprison orange H3R	Disperse orange 25 CAS # 31482-56-1

Н.А. Иванцова,
кандидат химических наук, ассистент кафедры промышленной экологии, Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Н.А. Тимашева,
кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии, Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

М.В. Габленко,
аспирант кафедры промышленной экологии, Российский государственный химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

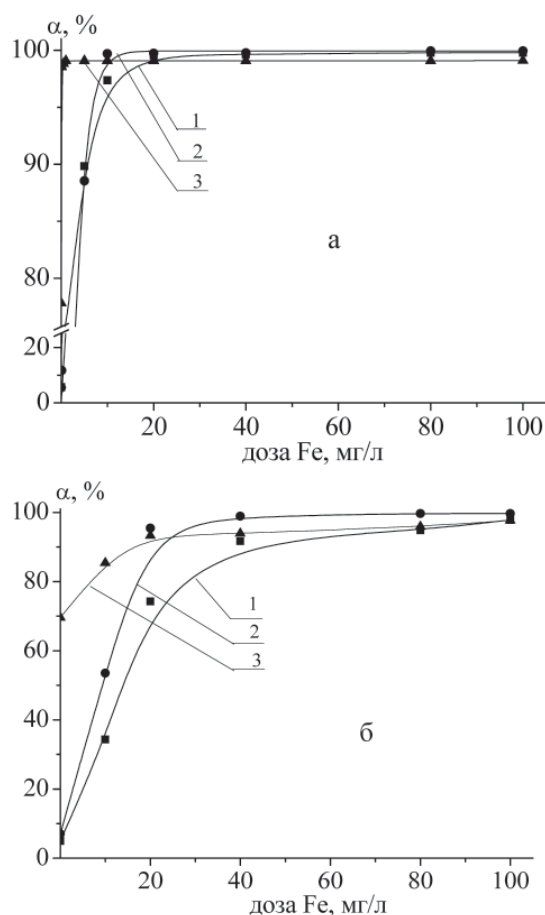
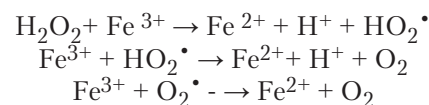


Рис. 1. Зависимость обесцвечивания красителя от концентрации Fe²⁺. Исходная концентрация красителей 1,36 г/л, пероксида водорода 10 г/л при pH 2,5-3 (а) и pH 5 (б): Corafix Yellow 3RF (1), Rafafix Red 3BS (2), Synozol Blue KHL (3).

За счет этого происходит снижение концентрации окислителей и, как следствие, снижение степени обесцвечивания.

Механизмы каталитического разложения пероксида водорода в системах H₂O₂/Fe²⁺ и H₂O₂/Fe³⁺ имеют много общего. Различие состоит в механизме инициирования, а именно, начальная скорость распада H₂O₂ в присутствии Fe²⁺ значительно выше, чем в случае Fe³⁺, что обычно объясняют низкой концентрацией радикалов HO₂[•], расходующихся на восстановление Fe³⁺. Кроме того, требуется некоторое время, чтобы в системе возникли ионы Fe²⁺ [4]:



Доказано (рис. 2), что для получения высоких степеней обесцвечивания исследуемых красителей достаточно использовать перок-

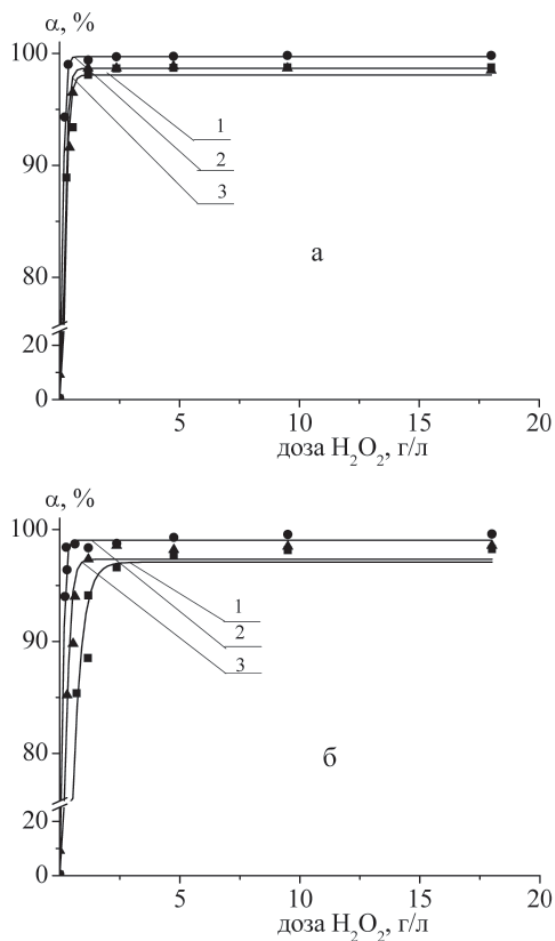


Рис. 2. Зависимость степени обесцвечивания красителей при $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (а) и $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (б) от концентрации пероксида водорода. Исходная концентрация красителей 1,36 г/л, pH 2,5-3 Corafix Yellow 3RF (1), Rafafix Red 3BS (2), Synozol Blue KHL (3).

сид водорода в концентрации 1-2 г/л, железа (Fe^{2+} или Fe^{3+}) – 50 мг/л при pH 2,5-3. Помимо степеней обесцвечивания красителей, были определены значения ХПК до и после обработки растворов реактивом Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), а также остаточные концентрации железа (C_{Fe} , мг/л) (табл. 2).

Таблица 2

ХПК и концентрации железа до и после обработки реактивом Фентона (система $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Краситель	Исходные значения			Конечные значения		
	$C_{\text{кр}}$, мг/л	ХПК, мгО/л	C_{Fe} , мг/л	$C_{\text{кр}}$, мг/л	ХПК, мгО/л	C_{Fe} , мг/л
Corafix Yellow 3RF	1360	1500	100	20	352	0,13
Rafafix Red 3BS		1085		0,10	292	0,14
Synozol Blue HF-2GL		1690		0,10	364	0,22
Turquoise Blue G		2360		1160	1330	77,90
Cibacron Yellow LS-R		1195		400	884	11,20
Cibacron Red LS-6G		1125		8	224	0,04
Cibacron Blue LS-3R		1070		40	985	0,29
Indanthrone Green FFB		1465		990	1150	82,10
Lamprision orange H3R		2225		1230	1305	92,30

Эти эксперименты проведены в условиях, когда достигалось максимальное обесцвечивание красителей – при концентрации пероксида водорода 10 г/л и pH 2,5-3. В отношении красителей Turquoise Blue G, Indanthrone Green FFB и Lamprision Orange H3R окислительная деструкция малоэффективна. Относительно высокие остаточные значения ХПК для других красителей могут служить косвенным доказательством того, что их окислительная деструкция протекает с образованием продуктов, подверженных окислению в жестких условиях арбитражного способа определения ХПК.

Эффективное окисление красителей протекает в кислой среде. Однако такие воды не могут быть сброшены в природные водоемы или городскую канализационную сеть. Подщелачивание этих растворов приводит к выпадению осадка гидроксида железа, который в дальнейшем необходимо утилизировать или захоранивать. В то же время образующийся осадок гидроксида железа проявляет коагуляционную активность в отношении как остаточных количеств красителей, так и продуктов их окисления. Было предложено обработать отделенный от обесцвеченных растворов шлам кислотой и повторно использовать полученный кислый раствор соли железа в Фентон-процессе для обесцвечивания растворов красителей (рис. 3).

Такая организация процесса позволит уменьшить расход соли железа и значительно снизить объем подлежащих захоронению шламов. При использовании в Фентон-процессе соли железа, регенерированной из шлама, обесцвечивание красителей наблюдалось в течение нескольких минут. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из представленных в таблице данных следует, что значение ХПК очищенной воды при использовании регенерированной соли



Рис. 3. Организация процесса регенерации железосодержащих шламов.

Таблица 3

Обесцвечивание раствора Rafafix Red 3BS (Снач.= 1,36 г/л) регенерированным сульфатом железа в присутствии H₂O₂ (10 г/л) при pH 2 и исходной концентрации Fe²⁺ 50 мг/л

Регенерат	ХПК, мгО/л	C _{кр.} , мг/л	C _{ост.} (Fe), мг/л
Исходный раствор Fe ²⁺	292	0,10	0,14
Регенерат 1	535	0,10	0,12
Регенерат 2	644	0,12	0,13
Регенерат 3	705	0,13	0,13
Регенерат 4	606	0,11	0,12
Регенерат 5	510	0,11	0,13

железа увеличивается (~600 мгО/л), оставаясь практически постоянным при 5-кратной регенерации. Это можно объяснить тем, что кислый регенерат содержит продукты окисления красителя, вносящие вклад в показатель ХПК. Однако постепенного накопления их в шламе не происходит, поскольку максимальное содержание продуктов окислительной деструкции в шламе ограничено концентрацией коагулянта (гидроксида железа) в системе. Остаточная концентрация железа в обесцвеченном растворе составляет десятки доли миллиграмма.

Достигнутый показатель ХПК позволяет направить обесцвеченную воду в городской коллектор или на стадию дополнительной биологической очистки (включая биопруды). В ряде публикаций [5, 6] сообщалось, что обесцвечивание красителей реактивом Фентона может достаточно полно протекать при использовании в качестве катализатора оксида железа и других природных железосодержащих минералов. Поэтому была предпринята попытка провести деструкцию красителей при внесении в систему магнетита (Fe₃O₄), получаемого в результате взаимодействия железного скрапа с коксом [7]. Установлено, что в гетерогенной системе, содержащей пероксид водорода и магнетит, также протекают окислительно-деструктивные процессы. Степень обесцвечивания увеличивается с увеличением дозы пероксида водорода и магнетита. Обесцвечивание красителей в системе Fe₃O₄/H₂O₂ протекает значительно медленнее (в течение 5-6 ч), чем в присутствии Fe(II) и Fe(III) в ионной форме.

Окисление красителей раствором анолита. Раствор анолита обладает окислительными свойствами и также может быть использован для окислительной деструкции органических веществ, в том числе красителей. Применение анолита может существенно упростить и удешевить существующие технологии обесцвечивания сточных вод, а также сни-



Таблица 4

Обесцвечивание красителей раствором анолита ($C_{a.x.} = 50$ мг/л; 30 мин)

№	Краситель	Исходная концентрация красителя (мг/л)	Остаточная концентрация красителя (мг/л)	Степень обесцвечивания красителя (α , %)
1	Corafix Yellow 3RF	50	2,2	95,6
2	Rafafix Red 3BS	50	не обнаружено	100,0
3	Synozol Blue HF-2GL	58	не обнаружено	100,0
4	Turquoise Blue G	138	89,7	35,1
5	Cibacron Yellow LS-R	67	8,9	86,7
6	Cibacron Red LS-6G	34	1,0	97,1
7	Cibacron Blue LS-3R	68	не обнаружено	100,0
8	Indanthrone Green FFB	74	57,4	22,4
9	Lamprision orange H3R	68	36,4	46,5

зять впоследствии нагрузку на сооружения биологической очистки.

Обнаружено, что при увеличении дозы анолита по активному хлору ($C_{a.x.}$) цветность пробы снижается. Максимальные степени обесцвечивания при наименьшей дозе анолита ($C_{a.x.} = 25$ мг/л) присущи Corafix Yellow 3RF, Rafafix Red 3BS, Synozol Blue KHL, Cibacron Blue LS-3R-HC, Lanaset Blue 2R и Cibacron Red LS-6G-HC. Красители Turquoise Blue, Indanthrone Green FFB и Lamprision Orange H3R устойчивы к окислению анолитом (табл. 4) в течение нескольких суток. Скорость окисления остальных красителей при увеличении концентрации анолита также возрастает, что является важным критерием в очистке воды. В любом случае время обесцвечивания красителей анолитом в большинстве случаев исчисляется минутами и редко превышает 1 час.

Взаимодействие сложных органических молекул с хлорсодержащими окислителями может привести к образованию токсичных хлорсодержащих органических соединений. Оценка токсичности исходных и обесцвеченных растворов красителей методами биотестирования (табл. 5) подтверждает, что использование анолита и реактива Фентона приводит к существенному снижению токсичности растворов. Причем реактив Фентона в этих процессах более эффективен, чем раствор анолита.

Критерием острой токсичности (ЛКР – летальная кратность разбавления) служит гибель 50 и более процентов дафний за 96 ч в исследуемой воде при условии, что в контрольном эксперименте гибель не превышает 10 %, а также подавление уровня флуоресценции хлорофилла водорослей на 50 % и более по сравнению с контролем в течение 96-часовой экспозиции. Безвредной (не

Ключевые слова:

окисление,
красители,
очистка,
реактив Фентона,
анолит

вызывающей эффекта острой токсичности) считается концентрация, вызывающая гибель не более 10 % тест-организмов. или вызывающая снижение уровня флуоресценции хлорофилла не более чем на 20 % по сравнению с контролем. В экспериментах обычно определяют безвредную кратность разбавления (БКР) исследуемой воды или летальную (ЛКР). В ходе проведения исследований были проанализированы следующие пробы (табл. 5): исходный раствор красителя с исходной концентрацией 1,36 г/л; растворы красителя после обработки их с помощью реактива Фентона ($C_{Fe^{2+}} = 50$ мг/л, $C_{H_2O_2} = 2$ г/л; pH ~ 3); растворы красителя после их обработки с помощью анолита ($C_{a.x.} = 75$ мг/л; pH 6).

Качественная оценка превращений органических красителей в результате их окислительной деструкции. Химические превращения, которые претерпевают молекулы красителей в ходе окислительной деструкции, чрезвычайно сложны. Результатом этих превращений является не только разрушение хромофорных групп, но и, вероятно, разрушение бензольных, нафталиновых, антрахиноновых и других группировок, входящих в состав исходных молекул. Для подтверждения этой гипотезы был использован метод электронной спектроскопии водных растворов всех изученных красителей в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

На рис. 4 в качестве примера приведены спектры поглощения только двух из девяти красителей и продуктов их окисления анолитом и реактивом Фентона, полученные с использованием сканирующего спектрофотометра SPECORD-M40. И в том и в другом случае эксперименты проводили в условиях, обеспечивающих максимальное обесцвечи-

Таблица 5

Результаты биотестирования исходных и обесцвеченных растворов красителей

Краситель	Критерий токсичности	Исходный раствор	После обработки реактивом Фентона с последующим подщелачиванием	После обработки анолитом
Corafix Yellow 3RF		Дафнии		
	БКР	246	20	75
	ЛКР	104	2	14
		Водоросли		
	БКР	127	7	32
Rafafix Red 3BS		Дафнии		
	БКР	262	73	103
	ЛКР	72	3	29
		Водоросли		
	БКР	128	16	60
Synozol Blue HF-2GL		Дафнии		
	БКР	991	123	242
	ЛКР	90	2	69
		Водоросли		
	БКР	216	17	163
Turquoise Blue G		Дафнии		
	БКР	313	6	41
	ЛКР	44	1	4
		Водоросли		
	БКР	130	3	16
Indanthrone Green FFB		Дафнии		
	БКР	421	32	105
	ЛКР	57	7	28
		Водоросли		
	БКР	181	12	54
Lamprision Orange H3R		Дафнии		
	БКР	233	25	228
	ЛКР	64	5	46
		Водоросли		
	БКР	124	12	107
	ЛКР	20	3	43

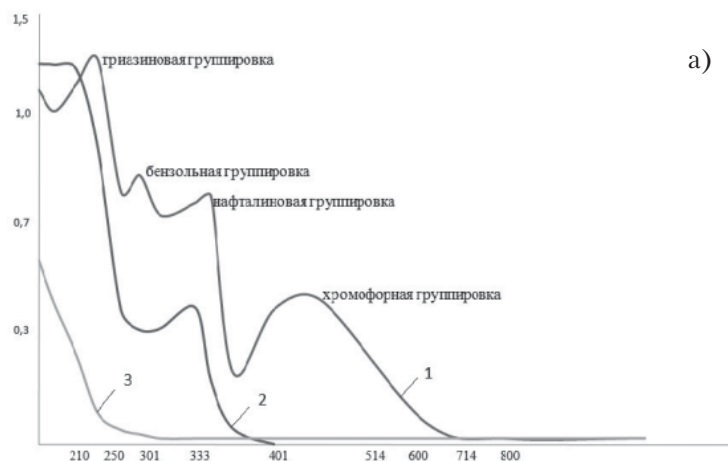
вание растворов красителей с исходной концентрацией 1,36 г/л.

Электронный спектр поглощения красителя Corafix yellow 3RF (рис. 4-а) содержит полосы поглощения с максимумами при 230, 275, 340 и 420 нм, соответствующие триазиновой, бензольной, нафталиновой и хромофорной азо- группировкам. В электронном спектре поглощения раствора Corafix yellow 3RF, обработанного анолитом, наблюдается только полоса поглощения с максимумом 310 нм с меньшей, по сравнению с исходным красителем, интенсивностью. Это свидетельствует о неполном разложении нафталиновых группировок и глубокой деструкции бензольных колец, триазина и хромофорной группировки. Использование реактива Фентона приводит к глубокой деструкции молекулы красителя, о чем свидетельствует отсутствие выраженных полос поглощения на электронных спектрах. Электронный спектр поглощения Lamprision Orange H3R (рис. 4-б) не претерпевает столь существенных изменений в результате обработки растворов этого красителя окислителями, и в растворе обнаруживаются достаточно высокие концентрации исходных функциональных и хромофорной группировок.

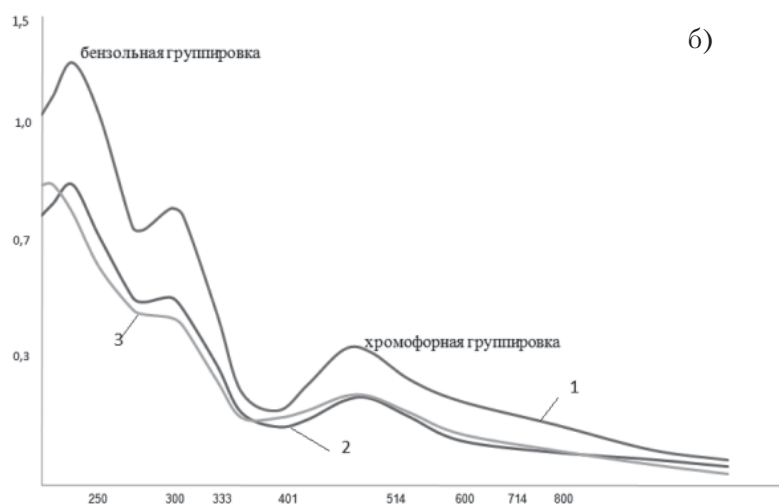
Заключение

На примере индивидуальных растворов красителей показано, что окислительная деструкция красителей (исключая малорастворимые) реактивом Фентона и анолитом приводит к обесцвечиванию и достаточно глубокому разрушению молекул красителей с одновременным снижением токсичности очищаемых растворов. Этот





а)



б)

Рис. 4. Электронные спектры красителей Corafix Yellow 3RF (а) и Lamprison Orange H3R (б). 1 – исходный раствор красителя, 2 – после обработки анолитом, 3 – после обработки реактивом Фентона. $C_{a.x.} = 75$ мг/л; $C_{H_2O_2} = 10$ г/л; $C_{Fe^{2+}} = 50$ мг/л.

прием может быть использован на предприятиях текстильной промышленности для предварительной обработки сточных вод, направляемых затем на стадию биологической очистки на городских или локальных очистных сооружениях.

Литература

1. Киселев А.М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов // Российский Химический Журнал. Современные проблемы текстильной химии (часть 1). 2002. Т. XLVI, № 1. С. 20-31.
2. Патент 2142427 Российская Федерация, МКИ C02F1/46. Устройство для электрохимической обработки воды и водных растворов [Текст] / Габленко В.Г., Сазонов А.Ф.; –№ 98118534/28; заявл. 12.10.1998 г.; опубл. 10.12.1999 г.
3. Szpyrkowicz L. Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent / L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul // Water Res. 2001. V. 35. № 9. P. 2129–2136.
4. Sychev A. Y. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the activation of organic substrates / A.Y. Sychev, V.G. Isak // Russian Chemical Reviews. 1995. № 64. P. 1105-1129.
5. Huan-yan Xu. A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration / Huan-yan Xu, Murari Prasad // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 65. P. 1186-1192.
6. Oliver Sze Nga Sum Photo-assisted fenton mineralization of an azo-dye acid black 1 using a modified laponite clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst / Oliver Sze Nga Sum, Jiyun Feng, Xijun Hub, Po Lock Yue // Topics in Catalysis. 2005. V. 33, № 1-4. P. 233-242.
7. Абрамов В.О. Ультразвуковой гальванокоагуляционный комплекс очистки загрязненных вод / В.О. Абрамов, Г.Б. Векслер, М.С. Муллакаев, В.М. Баязитов [и др.] // Экология и промышленность России. 2009. № 10. С. 2-5.

N.E.Kruchinina, Sh. Ammar, N.A. Ivancova, N.A. Timasheva, M.V.Gablenko

OXIDATIVE DEGRADATION OF ORGANIC DYES BY FENTON'S REAGENT AND ANOLYTE

Fenton's reagent and anolyte was produced by electrochemical treatment of NaCl aqueous solution and then used in decolouration and oxidation processes of individual dyes aqueous solutions. The degree of

decolouration process was established to exceed 99%, with poorly soluble dyes (disperse Lamprison Orange H3R, cubic Indanthrone Green FFB and active Turquoise Blue G) not being oxidated. Electronic absorption

spectra and data on toxicity of certain dyes and oxidative degradation products have been presented.

Key words: oxidation, dyes, purification, Fenton's reactant, anolyte