

# Воздействие электрических разрядов и окислительных агентов на водные растворы смеси двух органических красителей

А. В. Хлюстова<sup>а</sup>, А. И. Максимов<sup>а</sup>, Д. С. Панова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук,  
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, e-mail: kav@isc-ras.ru

<sup>б</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр-т, 7, г. Иваново, 153000, Россия

Изучаются воздействия электрических подводных разрядов на водные растворы смеси двух красителей. Экспериментальные результаты показали, что действие электрических разрядов может не вызывать деструкцию органических красителей. Согласно полученным данным, действие диафрагменного разряда всегда приводит к деструкции обоих красителей. Комбинирование электрических разрядов с озоном ускоряет процесс деколоризации раствора в несколько раз. Представлен возможный механизм разложения двух красителей на первичных стадиях процесса.

*Ключевые слова:* подводные электрические разряды, озон, пероксид водорода, механизм деструкции.

УДК 537.525

В последние десятилетия появились работы, освещающие деструкцию органических соединений под воздействием различных типов электрических разрядов и окислительных агентов. Ранее проведенные исследования [1–2] показали, что действие электрического разряда приводит к обесцвечиванию растворов красителей, деструкции большой органической молекулы и образованию более мелких осколков [3]. В [4] рассматривается действие импульсной короны над поверхностью водного раствора амарантового азокрасителя в атмосфере кислорода. Полное удаление красителя из раствора достигается за 1 час обработки. Использование диэлектрического барьерного разряда для разложения азокрасителя рассматривалось в [5]. Время и степень удаления последнего зависят от скорости газового потока, начальной рН раствора, концентрации растворенного красителя, природы газа и мощности. Полученные данные показали, что деколоризация красителя в атмосфере чистого кислорода и при средней мощности реактора происходит за 2 минуты, а полное удаление из раствора – за 90 минут. В ряде публикаций рассматриваются так называемые передовые окислительные методы для обесцвечивания сточных вод [6]. К ним относят различные комбинации озона, пероксида водорода и УФ излучения. Использование  $H_2O_2$  производится только в присутствии ионов  $Fe^{2+}$  (реакция Фентона). Согласно экспериментальным данным, с помощью УФ излучения ( $\lambda = 254$  нм) окрашенные сточные воды обесцвечиваются за 1–3 часа (степень обесцвеченности

30–47%). В случае применения озона обесцвечивание красителей протекает очень медленно, несмотря на высокую концентрацию  $O_3$ , комбинирование озона и УФ позволяет снизить время деколоризации до 30 минут. Комбинация УФ и  $H_2O_2$  может приводить к 99% деструкции органики за 120 минут. Полная деколоризация некоторых отдельных красителей происходит за 90 минут при одновременном действии озона и пероксида водорода. Воздействие отрицательного коронного разряда на поверхность водного раствора метиленового голубого изучалось в работе [7]. Авторы предположили, что активными частицами, инициирующими процесс окисления, являются озон, атомарный кислород, радикалы ОН и гидроксил-ионы. Обесцвечивание раствора имело место спустя 5 часов. В [8] проводилось сравнение действия тлеющего и диафрагменного разрядов на водный раствор метиленового голубого. Уже после 10 минут обработки диафрагменным разрядом наблюдалось полное обесцвечивание раствора, в то время как под действием торцевого разряда такой эффект достигается только спустя 40 минут. Анализ общего спектра поглощения и химического состава раствора после обработки показал, что действие диафрагменного разряда приводит к более глубокой деструкции, чем действие тлеющего.

Детальное изучение химических процессов, протекающих под действием электрических разрядов, необходимо для разработки возможных технологических процессов очистки. Несмотря на то, что иногда для сброса или последующего

повторного использования достаточно обесцвечивания сточных вод, необходимо знать, до какой степени происходит деструкция органической молекулы. Реальные сточные воды, например, красильных цехов текстильных предприятий, представляют собой смесь нескольких красителей. Цель нашей работы – изучение действия подводных разрядов и окислительных агентов на водные растворы смеси двух красителей.

### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема рабочей установки подробно описана в [9]. Конструкция ячейки позволяла проводить циркуляцию раствора и непосредственно в процессе воздействия электрического разряда регистрировать изменение его оптической плотности. При этом использовались спектрофотометрические датчики «Лаборатория L-микро» на длинах волн 525 и 595 нм. Электрическими подводными разрядами служили торцевой и диафрагменный разряды. Ток разряда составлял 140–160 (торцевой разряд) и 60–80 мА (диафрагменный разряд), рабочее напряжение не превышало 950 В. Эксперименты продолжались 25 минут. Озон, генерируемый коронным разрядом в отдельной ячейке, и пероксид водорода добавлялись в систему как окислительные агенты.

Смесь красителей готовилась смешением водных растворов двух органических красителей: родамина 6Ж ( $\lambda_{\max} = 525$  нм) и прямого голубого ( $\lambda_{\max} = 600$  нм) в равных пропорциях. Для создания проводимости раствор подкислялся HCl до pH = 3,5. Начальная концентрация красителей составляла 0,4 мг/л.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты воздействия электрических подводных разрядов на красители родамин 6Ж и прямой голубой не в смеси показали, что за время около 60 минут обработки наблюдалась 10% степень деколоризации растворов. На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения оптической плотности для родамина 6Ж и прямого голубого в смеси в ходе воздействия торцевого и диафрагменного разрядов в сравнении. Графики для двух красителей представлены раздельно из-за наложения друг на друга некоторых кинетических кривых деколоризации.

Отмечено, что действие только торцевого разряда минимально изменяет оптическую плотность для родамина 6Ж, а в случае прямого голубого даже прослеживается некоторое увеличение значений  $A/A_0$ . Действие диафрагменного разряда приводит к деструкции красителей как родамина 6Ж (рис. 1а), так и прямого голубого (рис. 1б).

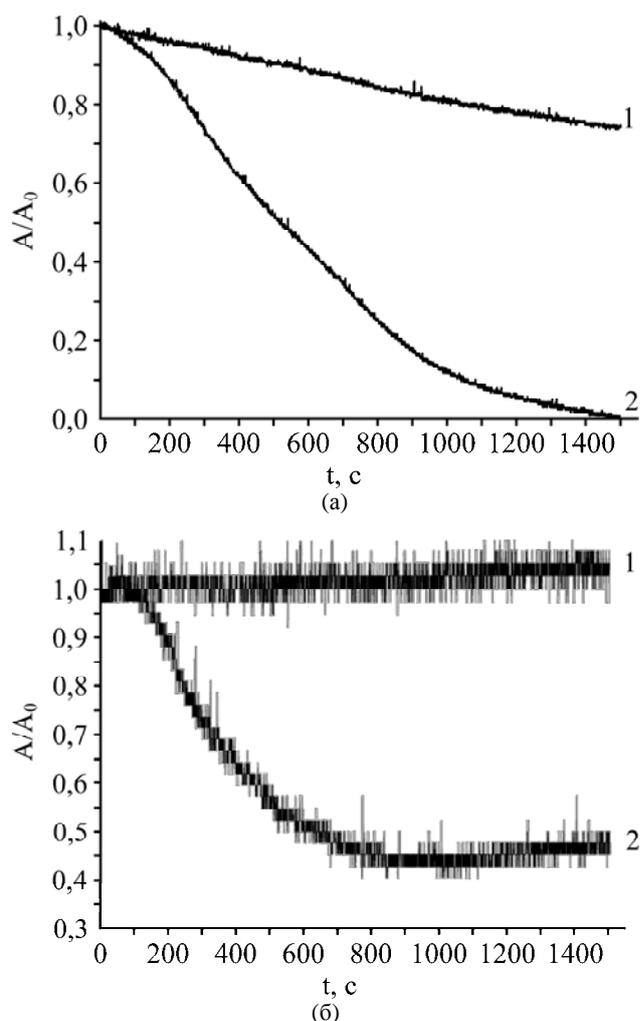


Рис. 1. Действие подводных электрических разрядов на раствор красителей родамина 6Ж (а) и прямого голубого (б) в смеси: 1 – торцевой; 2 – диафрагменный.

Для объяснения отсутствия эффекта воздействия торцевого разряда на прямой голубой необходимо отметить, что последний относится к красителям с разобщенными азогруппами, для которых характерен эффект внутримолекулярного смешения цветов, то есть цвет красителя приблизительно соответствует цвету смеси красителей, которые могли бы образоваться в результате разрыва молекул по месту разобщающих связей и групп [10]. Тогда можно предположить, что действие электрического разряда разрушает исходную молекулу красителя и приводит к появлению в растворе смеси его составляющих, имеющих максимум поглощения в этой же области спектра.

Известно, что зажигание электрического разряда как над поверхностью, так и в объеме электролита приводит к генерации химически активных частиц, таких как H, OH,  $e_{solv}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , синглетного кислорода и т.д. Если деструкция красителей происходит в результате взаимодействия окислителей, то с помощью отдельной серии экспериментов можно выяснить роль таких

частиц, как пероксид водорода (в кислой среде взаимодействует  $\text{HO}_2$  радикал) и озон. На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения оптической плотности раствора смеси при действии окислителей  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ . Действие озона на раствор приводит к 30% степени деструкции обоих красителей. Добавление к смеси красителей пероксида водорода в начальный период вызывает аналогичную озону эффективность воздействия (рис. 2, кривые 2). Это может означать, что механизм взаимодействия этих окислителей с молекулой красителя одинаковый. Комбинирование двух окислителей не усиливает их действие (эффект аддитивности воздействия) (рис. 2, кривые 3). Объяснение этого может быть следующим. Согласно [11] в водном растворе между пероксидом водорода и озоном протекает реакция

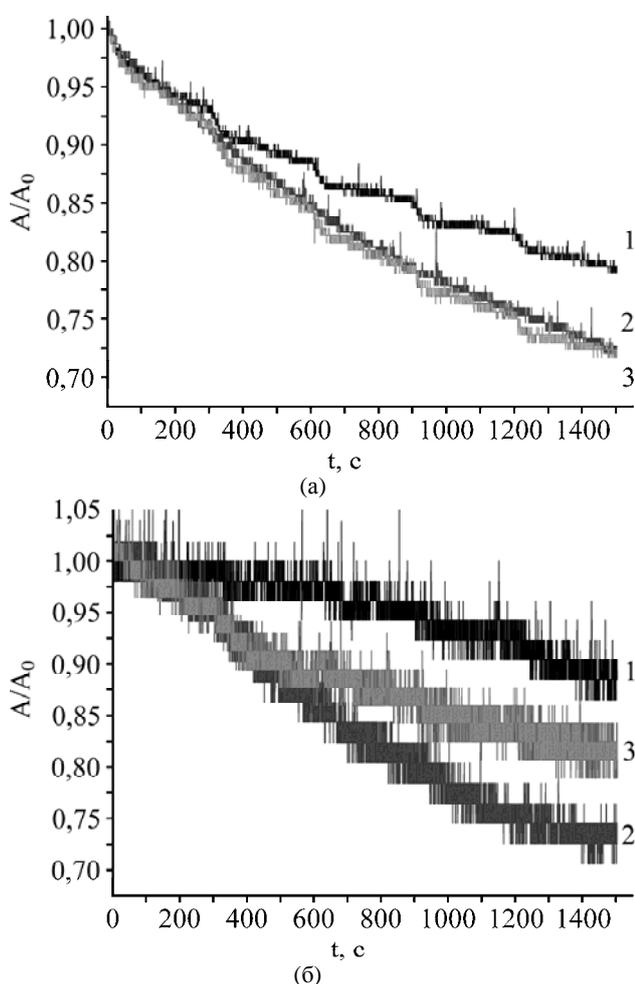
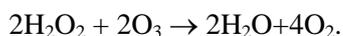


Рис. 2. Воздействие окислителей на раствор красителей родамина 6Ж (а) и прямого голубого (б) в смеси: 1 – пероксид водорода; 2 – озон; 3 –  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ .

И в растворе имеет место процесс «медленно» окисления органической молекулы растворенным в воде кислородом.

При комбинировании электрических разрядов и окислителей предполагалось, что произойдет

усиление их действия. Действительно, согласно данным, представленным на рис. 3, совместное воздействие электрических разрядов и озона приводит к увеличению скорости деструкции красителей в несколько раз с первых секунд обработки. В случае красителя родамина 6Ж (рис. 3а) основной процесс деструкции красителя при действии торцевого разряда и озона происходит в начальные 500 секунд воздействия (рис. 3а, кривая 1), в то время как воздействие диафрагменного разряда и озона вызывает протекание более медленного процесса разрушения красителя (рис. 3а, кривая 2).

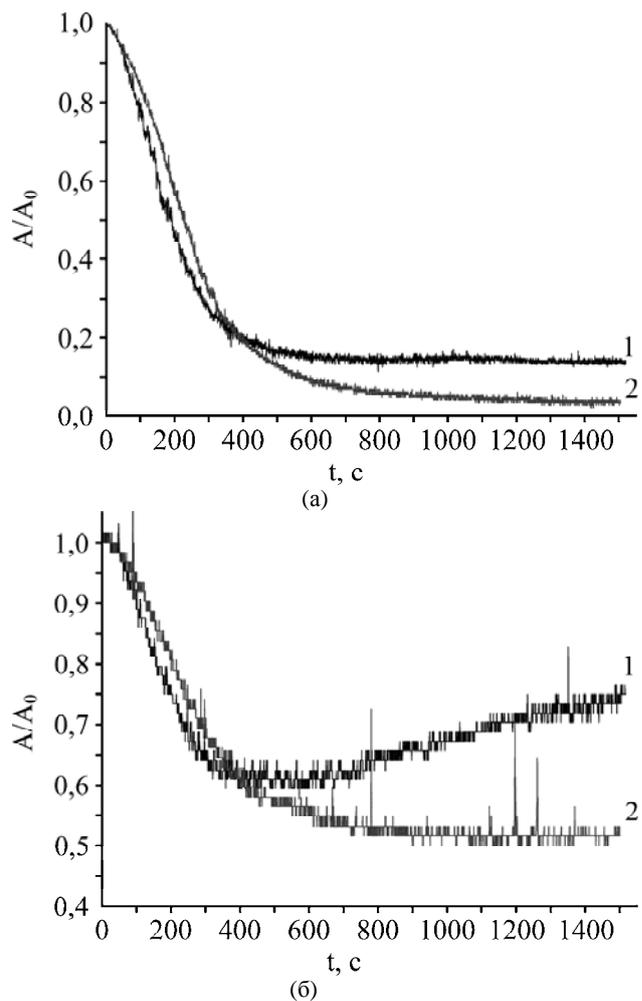


Рис. 3. Комбинированное действие электрических разрядов и озона на красители родамина 6Ж (а) и прямого голубого (б) в смеси: 1 – торцевой; 2 – диафрагменный.

Интересная картина наблюдается для прямого голубого красителя при воздействии торцевого разряда и озона (рис. 3б, кривая 1). В начальные 300–400 секунд воздействия регистрируется уменьшение оптической плотности, а после 500 секунд замечен монотонный рост значений. Объяснить это можно образованием неустойчивой ионной формы диазония, которая способна присоединить к себе отщепленные диаминафтоловые группы и снова образовать исходную молекулу красителя (схема 1). Протекание данного

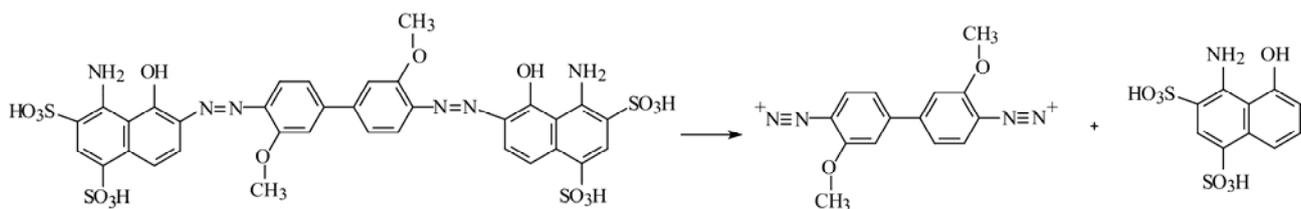


Схема 1.

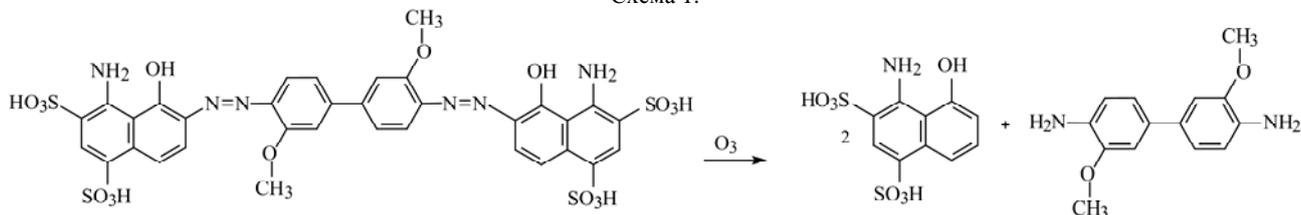


Схема 2.

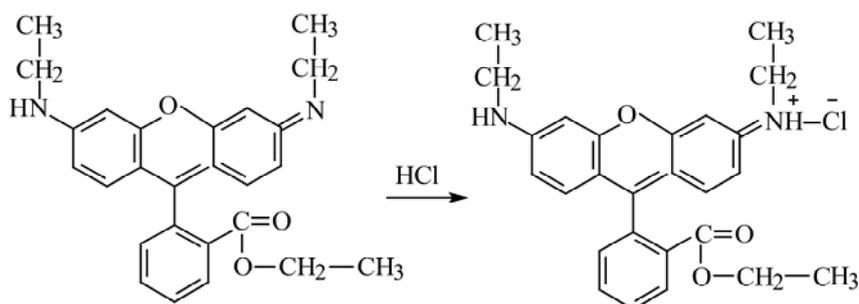


Схема 3.

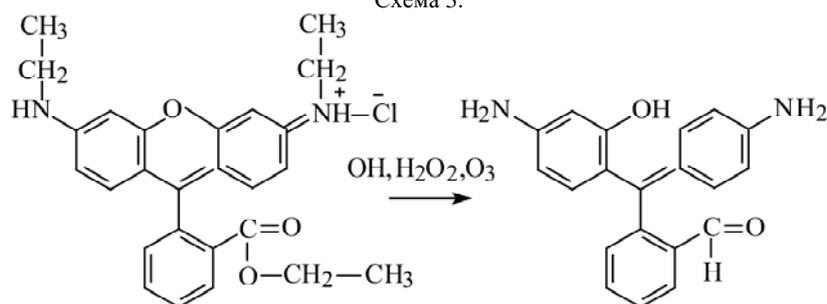


Схема 4.

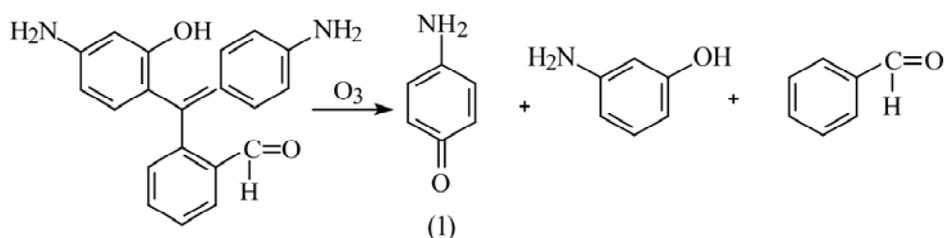


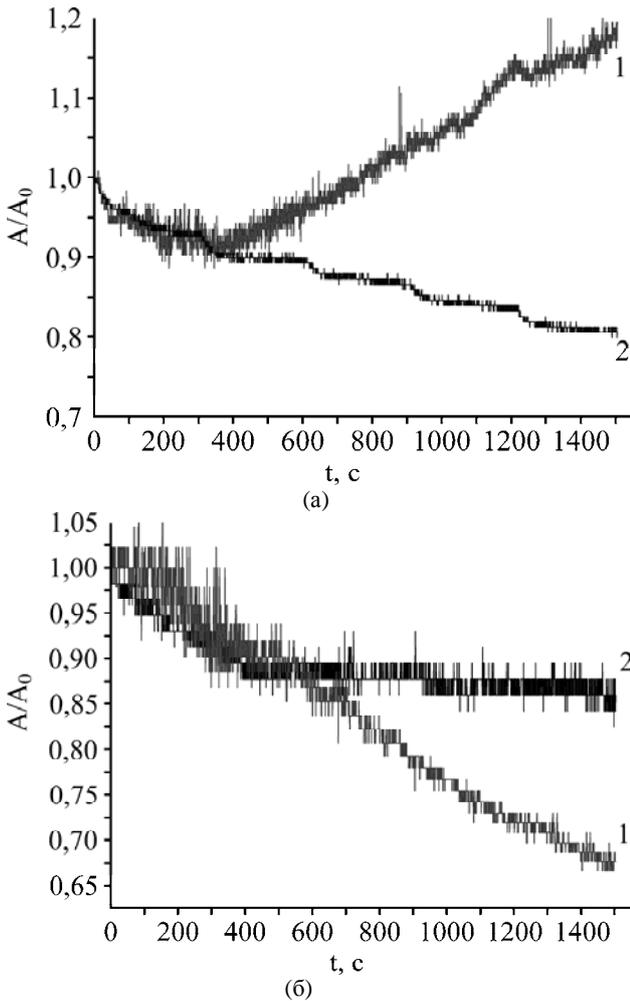
Схема 5.

процесса возможно из-за специфики строения красителя в растворе.

Механизм разрушения молекулы красителя прямого голубого при действии электрических разрядов и озона может протекать по следующему механизму. При воздействии сильного окислителя, такого как  $O_3$ , усиленного действием электрического разряда, в молекуле диазокрасителя протекает реакция отщепления аминонафтоловой части молекулы по азотным связям (схема 2) с образованием трех составляющих, которые прозрачны в данной области спектра (600 нм).

При помещении красителя родамина 6Ж в кислую среду, образуется ионное состояние (схема 3), которое при воздействии окислительных агентов приводит к отрыву группы  $NH-Et$  с обеих сторон молекулы (см. схему 4). Под действием первичных окислительных агентов ( $OH$ -радикалов) в первую очередь разрушается кислородный мостик, ответственный за насыщенность окраски, с образованием гидроксигруппы и отрывом эфирной группы. Далее происходит взаимодействие с озоном, приводящее к дальнейшей деструкции молекулы с образованием частицы аминоквинона (схема 5, соединение (1)),

которая также обладает высокой окислительной способностью.



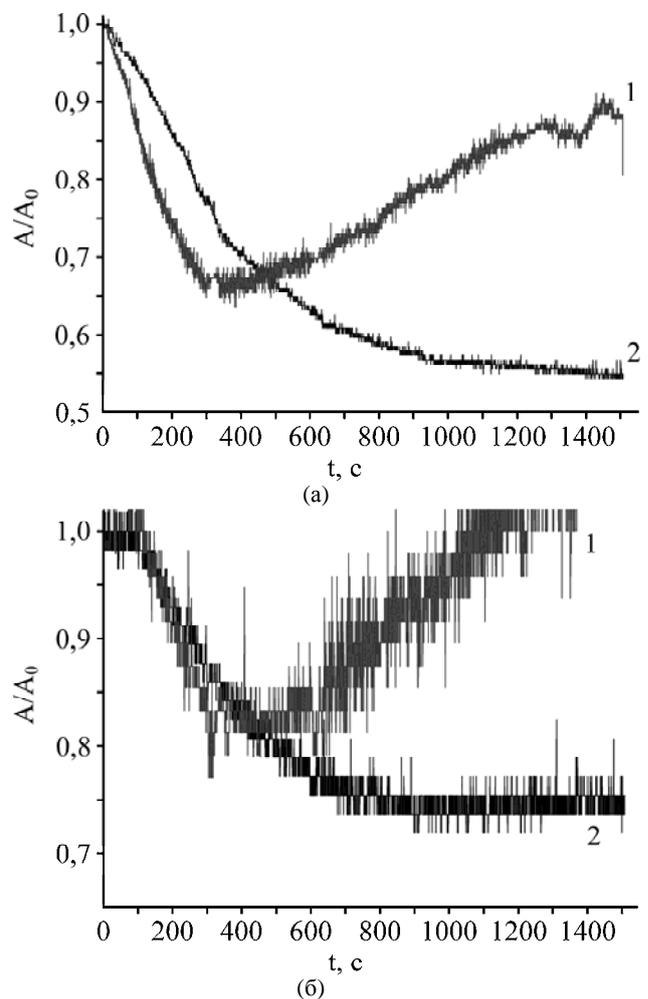
**Рис. 4.** Кинетические кривые изменения оптической плотности в максимуме поглощения при комбинировании воздействия электрических разрядов и  $H_2O_2$  на красители родамина БЖ (а) и прямого голубого (б): 1 – торцевой; 2 – диафрагменный.

Дальнейший процесс деструкции может протекать с участием частиц неполного окисления молекул красителей с участием соединения (1).

Мы полагаем, что активные частицы, обладающие восстановительными свойствами (радикалы  $H$ ,  $e_{solv}$ ), в процессе деструкции молекулы органического красителя не участвуют, так как известно, что воздействие восстановителей приводит к образованию лейкоформ красителей, у которых полностью отсутствует поглощение в видимой области спектра [12].

Результаты экспериментов, проведенных при комбинировании действия электрических разрядов и пероксида водорода, показали, что это не приводит к заметному эффекту воздействия (рис. 4). При воздействии на краситель родамина БЖ в случае торцевого разряда значение оптической плотности начинает увеличиваться после 300 с обработки (рис. 4а, кривая 1). Причиной этого могут быть химические процессы, проис-

ходящие в растворе. Если добавление пероксида водорода рассматривать как дополнительный источник ОН-радикалов, то вначале гидроксил-радикалы участвуют в процессе разрушения кислородного мостика в молекуле красителя по схеме 3, а затем начинают встраиваться в сопряженную  $\pi$ -систему его молекулы. Согласно теории цветности [10] ОН-группа является ауксохромом и при встраивании в систему молекулы красителя вызывает увеличение интенсивности окраски (гиперхромный эффект). На основании этого было предположено, что действие торцевого разряда в присутствии пероксида водорода создает условия для встраивания гидроксогруппы в молекулу красителя, вызывая усиление окраски. Это предположение подтверждается электронными спектрами поглощения.



**Рис. 5.** Изменение оптической плотности растворов красителей родамина БЖ (а) и прямого голубого (б) в процессе воздействия электрических разрядов совместно с озоном и пероксидом водорода: 1 – торцевой; 2 – диафрагменный.

Для красителя прямого голубого такого эффекта датчик оптической плотности не регистрировал (рис. 4б). Комбинирование пероксида водорода с торцевым разрядом не оказывает существенного влияния на начальных стадиях по сравнению с совместным действием диафраг-

менного разряда и  $H_2O_2$ . Однако это оказывает влияние на степень деструкции по окончании эксперимента (до 35%).

При совместном воздействии торцевого разряда и обоих окислительных агентов (рис. 5) вначале происходит резкое уменьшение значений оптической плотности, а спустя 300 с воздействия регистрируется рост значений для двух красителей. По нашему предположению, при совместном присутствии двух окислителей и торцевого разряда в случае прямого голубого красителя так же, как и в случае красителя родамина БЖ, создаются условия для встраивания ауксохромной группы ОН в сопряженную  $\pi$ -систему голубого красителя. Как показывают экспериментальные данные, при воздействии диафрагменного разряда, как в присутствии дополнительных окислителей, так и без них, таких условий не возникает.

### ВЫВОДЫ

Экспериментальные результаты показали, что при введении дополнительных окислителей действие электрических подводных разрядов не приводит к деструкции красителей. Комбинирование торцевого разряда с пероксидом водорода создает условия для возникновения гиперхромного эффекта (повышение интенсивности окраски) для красителя родамина БЖ. В случае прямого голубого красителя условия для такого эффекта возникают при действии торцевого разряда, озона и пероксида водорода. Совместное действие электрических разрядов и озона вызывает интенсификацию процесса деструкции в начальные моменты воздействия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. Основные закономерности плазмоиницированного окисления красителя монохлортриазинового синего в водном растворе. *Текстильная химия*. 1998, (1), 20–23.
2. Janca J., Kuzmin S., Maximov A., Titova J., Czernochowski A. Investigation of the Chemical Action of the Gliding and "Point" Arcs Between the Metallic Electrode and Aqueous Solution. *Plasma Chem. Plasma Process.* 1999, **19**, 53–67.
3. Mok Y.S., Jo J.O., Lee H.T., Ahn H.T., Kim J.T. Application of Dielectric Barrier Discharge Reactor Immersed in Wasterwater to the Oxidative Degradation of Organic Contaminant. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007, **27**(1), 51–64.

4. Mok Y.S., Ahn H.T., Kim J.T. Treatment of Dyeing Wastewater by Using Positive Pulsed Corona Discharge to Water Surface. *Plasma Sci. Technol.* 2007, **9**, 71–75.
5. Tang Q., Jiang W., Zhang Yi., Wei W., Lim T.M. Degradation of Azo Dye Acid Red 88 by Gas Phase Dielectric Barrier Discharges. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2009, **29**, 291–305.
6. Al-Kdasi A., Idris A., Saed K., Guan C.T. Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes. *Global Nest: Int. J.* 2004, **6**, 222–230.
7. Максимов А.И., Сергеева И.Н., Кузьмин С.М. Иницирование процесса окисления красителя неравновесной плазмой в условиях вакуума и плазменно-растворных системах. *Текстильная химия*. 1997, (2), 70–72.
8. 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, (4), 34–39.
9. Максимов А.И., Субботкина И.Н. Действие диафрагменного разряда и озона на раствор красителя активного ярко-красного 6С. *Электронная обработка материалов*. 2013, **49**(3), 58–62.
10. Степанов Б. И. *Введение в химию и технологию органических красителей*. М.: Химия, 1984. 592 с.
11. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. *Перекись водорода*. М.: Иностранная литература, 1958. 580 с.
12. Бородкин В. Ф. *Химия красителей*. М.: Химия, 1981. 248 с.

Поступила 16.03.12

После доработки 07.05.12

### Summary

This work studies the action of the electrical underwater discharge on the aqueous solution of the mixture of two dyes. Experimental findings demonstrate that an electrical discharge does not obligatory cause the destruction of organic dyes. While, according to the obtained data, the diaphragm discharge always results in the destruction of both dyes. The combination of the electrical discharge with ozone leads to several-times acceleration of the solution decolorization. A possible mechanism of the destruction of two dyes at the initial stage is suggested.

*Keywords: underwater electrical discharges, ozone, hydrogen peroxide, mechanism of destruction.*