

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КРАСИТЕЛЯ SUNFIX RED SPD

ELECTROCHEMICAL DESTRUCTION OF THE DYE SUNFIX RED SPD

Е. Ю. Куршина, Л. М. Шаповалова, В. Б. Нурматова, С. А. Мурзалимова
E. Kirshina, L. Shapovalova, V. Nurmatova, S. Mirzalimova

*Научно-исследовательский институт окружающей среды и природоохранных технологий при
Госкомэкологии Республики Узбекистан, г. Ташкент, Республика Узбекистан
suvgeo.fh-lab@mail.ru*

*Research Institute of Environment and Environment Protection technologies under the State
Committee for Ecology of Republic of Uzbekistan, Tashkent, Republic of Uzbekistan.*

Приведены результаты деструкции активного красителя Sunfix Red SPD в электролизере с нерастворимыми анодами и разделением электродных пространств инертной мембраной. Определено влияние состава и концентрации электролита $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ на процесс электрохимической деструкции. Методом биотестирования определена токсичность исходного и обработанного раствора красителя. Показано, что степень вредного воздействия на окружающую природную среду обработанного раствора красителя низкая.

The results of destruction of Sunfix Red SPD reactive dye in electrolysis unit with insoluble anodes and separation of electrode areas with inert membrane are presented. The influence of composition and concentration of $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ electrolyte on electrochemical destruction process is determined. The toxicity of the original and treated dye solution has been determined by bio-testing method. It is shown that the environmental impact of treated dye solution is low.

Ключевые слова: активный краситель, электрохимическая деструкция, ОПТА, токсичность, биотестирование.

Key words: reactive dye, electrochemical destruction, ORTA, toxicity, biotesting.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2020-2-370-373>

Текстильная промышленность является одним из серьезных источников загрязнения окружающей среды. Это связано с использованием в технологических процессах широкого ассортимента красителей, поверхностно-активных веществ, окислителей и других химических реагентов. Современные красители характеризуются низкой способностью к биодеструкции, устойчивостью к химическим и температурным воздействиям окружающей среды. Попадая со сточными водами в объекты окружающей среды, красители не только очень заметны, нарушая эстетическое восприятие водной среды, но и угнетают жизнедеятельность экосистем и отрицательно влияют на процессы самоочищения водоемов. Некоторые красители остаются в окружающей среде в течение длительного времени [1].

Концентрация компонентов в сточных водах, изменяется в зависимости от количества используемого красителя. Чем более насыщенный цвет, получаемый при крашении, тем выше концентрация в сточной воде красителя - до 100 мг/л, электролита $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ - до 5,0 г/л, и щелочного агента Na_2CO_3 - 0,35 г/л.

При использовании процесса электрохимической деструкции для очистки сточных вод, содержащих красители, образуются более мелкие бесцветные молекулы, которые могут быть удалены при дальнейшей биологической обработке.

Присутствие в составе сточных вод высокой концентрации хлоридов позволяет использовать процесс косвенного окисления красителей на анодах ОПТА электрохимически генерированными окислителями, содержащими хлор и продукты его гидролиза (Cl_2 , HOCl , Cl_2O , ClO^- , ClO_2^-). При проведении процесса крашения в сульфатном электролите, необходимо определять концентрацию хлоридов экспериментальным путем. Наличие сульфат-ионов снижает значение выхода по току, т.к. эти ионы, имея с ионами Cl^- примерно одинаковую относительную подвижность в растворах, могут одновременно разряжаться на аноде, повышая общие затраты тока на выход активного хлора.

При проведении электролиза в хлоридной среде весьма вероятно образование хлорорганического соединения (R-Cl) при реакции продуктов окисления хлорида с органическим веществом. Образование стойких хлорорганических соединений во время электролиза было исследовано разными авторами. В некоторых работах указывается, что после образования соединения R-Cl оно быстро расходуется до окончания электролиза, в других, что R-Cl образуется в течение первых минут электролиза и далее остается постоянным [2]. Возможное присутствие 25 органических хлорорганических соединений было изучено методом GCMS. Только три из них были обнаружены после электрохимической обработки с низкой интенсивностью, в основном хлороформ (табл.1). Установлено, что его концентрация сильно зависит от концентрации Cl^- и значительно снижается при уменьшении количества хлорид-ионов [3].

Учитывая многокомпонентный состав сточных вод, возникает необходимость выполнения огромного объема аналитической работы, связанной с определением большого количества загрязнителей. При этом одного химического контроля недостаточно для оценки опасности сточных вод, содержащих красители, для биоценоза

очистных сооружений. В этом случае возникает необходимость токсикологического контроля с целью оценки комбинированного действия загрязняющих веществ сточных вод на водные экосистемы.

Таблица 1 – Концентрация хлорорганических соединений, образующихся при обработке реактивного оранжевого 4, плотность тока 3 мА/см² при различной концентрации NaCl

Концентрация NaCl, г/л	Обработка	Dichloromethane, мг/л	Chloroform, мг/л	Trichloroethylene, мг/л
	В исходной пробе	-	0,02	0,003
0	После электролиза	0,001	0,06	0,002
0,5	После электролиза	0,004	0,27	0,004
10,0	После электролиза	0,006	2,83	0,02

Целью настоящего исследования является разработка технологии электрохимической деструкции модельных хлоридсодержащих растворов красителей, при которых наблюдается низкая токсичность обработанных сточных вод. А также определить условия электродеструкции позволяющие получить высокую эффективность при минимальном количестве хлоридов в сульфатсодержащих растворах обесцвечивания и низкую токсичность обработанных сточных вод.

Образец текстильного красителя торговой марки SUNFIX Red SPD (Турция) предоставленный одним из текстильных предприятий, использовался в виде товарного продукта без очистки. Концентрация красителя в растворе определялась на спектрофотометре UV/vis (LibraS35) путем построения калибровочной кривой при $\lambda_{\max} = 543$ нм.

Исследования по определению технологических параметров процесса электрохимической деструкции проводили на модельных растворах следующего состава: концентрация красителя - 100 мг/л, электролита NaCl/Na₂SO₄ – 0,83-6,6 г/л, и щелочного агента Na₂CO₃ – 0,35 г/л.

Установка для обработки сточных вод состоит из электролизера с разделением электродных пространств, выпрямителя переменного тока, насосов и вспомогательных емкостей. Электролизер представляет собой цилиндрический корпус, в котором соосно расположены перфорированные аноды, выполненные из ОРТА, и катоды, выполненные из нелегированной стали. Анодная и катодная камеры разделены инертной мембраной. Электропитание осуществляется от источника постоянного тока – выпрямителя через анодный и катодный токоподводы.

Эффективность очистки оценивали по снижению цветности. В очищенном растворе определяли концентрацию активного хлора. Анализ проводили по общепринятым методикам. Токсичность красителя до и после обработки электрохимическим методом определялась по методикам [4,5].

В задачи исследований входило определение острого токсического действия красителя по смертности (летальности) дафний за определенный период экспозиции. Критерием острой токсичности (согласно вышеупомянутым методикам) служила гибель 50% и более дафний за 96 часов в исследуемой воде при условии, что в контрольном эксперименте гибель их не превышала 10%.

Таким образом, в экспериментах по определению острого токсического действия, выявлены:

- острая токсичность или средняя летальная концентрация красителя (кратность разбавления), вызывающая гибель 50% и более тест-организмов (ЛК₅₀₋₉₆, ЛКР₅₀₋₉₆);
- безвредная, не вызывающая эффекта острой токсичности, концентрация красителя (кратность разбавления водной вытяжки отходов, содержащих смеси веществ), вызывающая гибель не более 10 % тест-организмов (БК₁₀₋₉₆, БКР₁₀₋₉₆).

Все исследования проводились в строго одинаковых условиях при использовании идентичной химической посуды во всех экспериментах, по 3 повторности, каждого из тестируемых образцов.

В качестве тест-объекта использовался представитель низших ракообразных – пресноводный веслоногий рачок дафния (*Daphnia longispina* O.F.Muller) в возрасте не менее 24 часов и разницей между особями не более 8 часов. Выращивание культуры дафний и биотестирование проводилось в экспериментальном помещении площадью 16 м² с предусмотренными для этих целей условиями освещения и кондиционирования воздуха (лаборатория защиты водных ресурсов, НИИ окружающей среды и природоохранных технологий, Госкомэкологии РУз). Экспериментальное помещение представляет собой изолированное помещение с лампами дневного (холодного) света.

Для определения класса опасности исследуемых образцов методом биотестирования в условиях жаркого и засушливого климата, с резкими температурными колебаниями, была использована *Daphnia longispina* O.F.Muller, так как *Daphnia longispina* O.F. Muller является обычным компонентом озерно-прудового комплекса гидробионтов различных равнинных озер Узбекистана.

Биотестирование на дафниях проводилось в стаканах объемом 300 см³, которые заполнялись на 200 см³ исследуемым тестовым раствором с разной концентрацией (степенью разбавления). Началом теста по установлению острого токсического воздействия на дафнии являлся момент добавления тест-объектов в стаканы. В них помещалось по 10 дафний в возрасте 24 часа с разницей между особями не более 8 часов, которые отлавливались из культиваторов с синхронизированной культурой. Для установления острой токсичности тестового вещества в течение 96 часов исследуемый раствор тестировался в 6-ти разбавлениях: 1:40, 1:66,7, 1:100, 1:200, 1:400 и 1:1000.

Основными параметрами, влияющими на эффективность деградации красителей в процессе электрохимической обработки, являются: плотность тока, время обработки, состав и концентрация электролита (рис. 1 и 2).

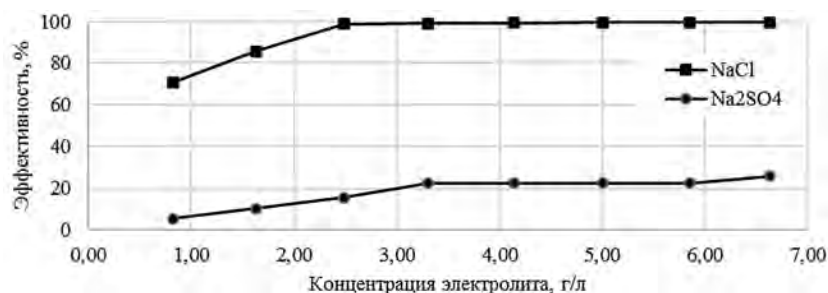


Рисунок 1 – Влияние концентрации электролитов на эффективность обесцвечивания и напряжение при плотности тока 200 A/m^2 ($C[\text{Red SPD}] = 100,0 \text{ mg/dm}^3$, $C[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,35 \text{ g/dm}^3$, $\text{pH} = 10,78$, комнатная температура)

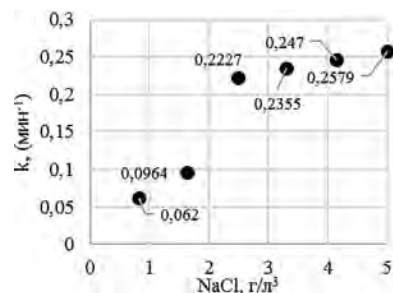


Рисунок 2 – Кинетическая константа деградации при различных концентрациях NaCl

Как видно из рисунка 1 в хлоридсодержащих растворах обесцвечивание азокрасителей на электродах ОРТА проводится достаточно эффективно. В присутствии NaCl эффективность электродеградации (далее – ЭД) повышается, что может быть связано с взаимодействием электрогенерированного хлора/гипохлорита с молекулой красителя. Эффективность обесцвечивания при использовании в качестве электролита Na₂SO₄ ниже, чем у NaCl. Это объясняется тем, что обесцвечивание в присутствии Na₂SO₄ связано с образованием персульфат-ионов, которые могут окислять органические красители, но окислительная способность персульфат-ионов значительно ниже, чем хлора/гипохлорита.

Низкая эффективность обесцвечивания за 20 минут обработки наблюдается при концентрациях NaCl 0,825 и 1,625 г/л, а при концентрации NaCl 3,3 г/л остаточная концентрация красителя составляет менее 1,0 мг/л. Увеличение концентрации NaCl до 3,3 г/л увеличивает скорость деградации, обеспечивая эффективность 99,3 %. При дальнейшем увеличении концентрации NaCl наблюдается незначительное увеличение эффективности обесцвечивания. Из данных, представленных на рисунке 2 видно, что при концентрациях NaCl выше 3,3 г/л кинетическая константа скорости деградации остается относительно постоянной ($0,2355 \approx 0,247 \approx 0,2579$). Снижение ХПК при этом составляет 80-83%.

В связи с тем, что процесс ЭД при использовании только сульфата натрия в качестве электролита проходит с низкой эффективностью необходимо было определить минимальную концентрацию вводимых хлоридов для проведения эффективной обработки. Установлено, что обесцвечивание раствора красителя в процессе ЭД увеличивалось с ростом концентрации хлорид-ионов. При концентрации NaCl 0,825 г/л, при времени ЭД 60 минут эффективность обесцвечивания не превышает 95 %. Увеличение исходной концентрации NaCl до 1,625 г/л при времени ЭД 40 минут позволяет снизить концентрацию Red SPD в растворе ниже 1,0 мг/л.

Исследуемые на токсичность образцы модельных растворов, содержащих красители, и условия их подготовки представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Условия подготовки модельных растворов, содержащих красители

Наименование	Условия подготовки к биотестированию	
Образец №1	Исходный раствор	Нейтрализация раствора с pH 10,7 до pH 8,23
Образец №2	Концентрация NaCl - 3,3 г/л. Эффективность очистки 83%	Перед проведением анализов остаточный активный хлор удаляли добавлением необходимого количества тиосульфата натрия
Образец №3	Концентрация NaCl - 3,3 г/л. Эффективность очистки - 99,3%	Перед проведением анализов остаточный активный хлор удаляли добавлением необходимого количества тиосульфата натрия
Образец №4	Концентрация NaCl - 3,3 г/л. Эффективность очистки - 99,3%	Проба выдержана в течение 4 ч
Образец №5	Концентрация Na ₂ SO ₄ - 3,3 г/л, NaCl - 1,625 г/л. Эффективность очистки 99,2%	Перед проведением анализов остаточный активный хлор удаляли добавлением необходимого количества тиосульфата натрия

Исследование на токсичность представленных образцов показало:

Образец №1. Период исследований - 96 часов. Гибель исследуемого тест-объекта *Daphnia longispina* O.F. Muller более 10% имела место при разведении образца в 100 раз.

Безвредная кратность разбавления тестируемого вещества при котором гибель тест-объектов не отмечена, наблюдается при кратности разбавления 1:200. Таким образом, образец №1 относится к IV классу опасности – мало опасный отход. Степень вредного воздействия на окружающую природную среду низкая.

Образец №2. Период исследований - 96 часов. Гибель исследуемого тест-объекта *Daphnia longispina* O.F. Muller более 10% имела место при разведении образца в 100 раз.

Безвредная кратность разбавления тестируемого вещества при котором гибель тест-объектов не отмечена, наблюдается при кратности разбавления 1:200. Таким образом, образец №2 относится к IV классу опасности – мало опасный отход. Степень вредного воздействия на окружающую природную среду низкая.

Образец №3. Период исследований - 96 часов. Гибель исследуемого тест-объекта *Daphnia longispina* O.F. Muller более 10% имела место при разведении образца 1:66,7.

Безвредная кратность разбавления тестируемого вещества при котором гибель тест-объектов не отмечена, наблюдается при кратности разбавления 1:100. Таким образом, образец №3 относится к IV классу опасности – мало опасный отход. Степень вредного воздействия на окружающую природную среду низкая.

Образец №4. Период исследований – 96 часов. Гибель исследуемого тест-объекта *Daphnia longispina* O.F. Muller более 10% имела место при разведении образца 1:66,7.

Безвредная кратность разбавления тестируемого вещества при котором гибель тест-объектов не отмечена, наблюдается при кратности разбавления 1:100. Таким образом, образец №4 относится к IV классу опасности – мало опасный отход. Степень вредного воздействия на окружающую природную среду низкая.

Образец №5. Период исследований - 96 часов. Гибель исследуемого тест-объекта *Daphnia longispina* O.F. Muller более 10% имела место при разведении образца 1:66,7.

Безвредная кратность разбавления тестируемого вещества при котором гибель тест-объектов не отмечена, наблюдается при кратности разбавления 1:100. Таким образом, образец №5 относится к IV классу опасности – мало опасный отход. Степень вредного воздействия на окружающую природную среду низкая.

Результаты проведенных исследований показали, что деструкция красителя Red SPD концентрацией 100 мг/л происходит достаточно эффективно при плотности тока 200 А/м² и концентрации NaCl 3,3 г/л. При этом достигается обесцвечивание до нормативных показателей и снижение ХПК на 80-85%.

При использовании в качестве электролита сульфат-ионов эффективность электродеструкции не превышает 25 %. Установлено, что концентрация NaCl – 1,625 г/л в составе сульфатсодержащего электролита позволяет при времени обработки 40 минут снизить концентрацию Red SPD до 1,0 мг/л.

Биотестирование необработанной и обработанной воды, содержащей краситель Red SPD показало, что степень вредного воздействия на ОПС обработанного раствора красителя низкая.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hao, O. J. Decolorization of wastewater / O. J. Hao, H. Kim, P.C. Chang, // Critic. I Rev. in Env. Scien. and Tech, 2000. – Vol. 30. – P. 449-505.
2. Da Silva, R. G. Electrochemical Degradation of Reactive Dyes at Different DSA[®] Compositions / R. G. da Silva, S. A. Neto, A.d R. De Andrade // J. Braz. Chem. Soc., 2011. – Vol. 22. – No. 1. – P. 126-133.
3. Riera-Torres, M. Colour Removal of Three Reactive Dyes by UV Light Exposure After Electrochemical Treatment / M. Riera-Torres, Maria-Carmen Gutiérrez // Chemical engineering journal, 01 Gener 2010. – vol. 156, núm.1. – P. 114-120. – [Электронный ресурс]. URL: <http://hdl.handle.net/2117/7921/>. – DOI :10.1016/j.cej.2009.10.006. – (Дата обращения: 02.02.2020).
4. Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. – М.: «АКВАРОС», 2007. – 45 с.
5. РД 118.02-90 «Методическое руководство по биотестированию воды». Ташкент, 2007. – 35 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ МОДУЛЕЙ В УСЛОВИЯХ БЕЛАРУСИ

MODELING OF ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF PHOTOVOLTAIC SOLAR MODULES IN BELARUS

В. В. Ковшик, В. И. Красовский
V. Kovshik, V. Krasovsky

*Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ,
г. Минск, Республика Беларусь
slava.kovshik@yandex.by
Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus*

Представлены результаты моделирования электрических характеристик фотоэлектрических солнечных модулей в условиях Беларуси, выполненные по регулярным метеорологическим данным ГУ «Республиканский гидрометеорологический центр».

The results of modeling the electrical characteristics of photovoltaic solar modules in Belarus, based on regular meteorological data of the state institution “Republican Hydrometeorological Center”.