

В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко, Ю.О. Швадчина, А.Н. Сова

ВЛИЯНИЕ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА КИНЕТИКУ РАЗЛОЖЕНИЯ КАТИОННЫХ ПАВ ОЗОНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Изучена кинетика деструкции алкилпиридиний бромидов при озонировании, УФ-облучении и O_3 /УФ-обработке их модельных растворов. Показана целесообразность использования O_3 /УФ-обработки для разложения катионных ПАВ указанного типа в водной среде, близкой к нейтральной (рН 6 – 8). Определены параметры процесса, обеспечивающие синергический характер совместного действия озона и УФ-излучения на исследуемые соединения.

Предотвращение загрязнения объектов окружающей среды катионными ПАВ (КПАВ) актуально из-за присущей им высокой бактерицидной активности, токсичности по отношению к гидробионтам и биорезистентности [1]. Часть КПАВ, имеющих промышленное значение, являются четвертичными аммониевыми основаниями с атомом азота в гетероциклическом кольце (производные пиридина, хинолина, фталазина, бензимидазола и др.). В настоящее время интенсивно развиваются различные фотоокислительные и фотокаталитические процессы деструкции подобных токсичных и резистентных примесей сточных вод [2, 3]. Возможность минерализации последних при комбинированных химико-биологических способах очистки изучена в [4, 5].

Цель данной работы – исследование кинетики деструкции КПАВ типа алкилпиридиний бромидов при озонировании, УФ-облучении и O_3 /УФ-обработке их растворов для обоснования наиболее целесообразных режимов разложения ПАВ этого типа, предшествующего биосорбции на активном угле.

Методика эксперимента. В качестве объектов использовали додецилпиридиний бромид (ДПБ) и цетилпиридиний бромид (ЦПБ) общего состава $[C_5H_5NC_nH_{2n+1}]^+Br^-$, где n равно соответственно 12 и 16.

Опыты проводили на модельных растворах в дистиллированной (рН₀ 5,9 ± 0,1) и умягченной водопроводной водах (рН₀ 7,9 ± 0,1) при начальной концентрации КПАВ 50 мг/дм³, по аналогии с изученными ранее анионными ПАВ (АПАВ) и неионогенными ПАВ (НПАВ) [6, 7]. Основные растворы ЦПБ и ДПБ готовили в дистиллированной воде при концентрации соответственно 0,2 и 1,0 г/дм³, учитывая значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) цетилпири-

диний бромид и додецилпиридиний бромид – соответственно $7 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (269 мг/дм³) и $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (4,9 г/дм³) [8].

Модельные растворы ЦПБ и ДПБ при исходной концентрации 50 мг/дм³, полученные разбавлением основных растворов дистиллированной или умягченной водопроводной водой, обрабатывали озоном, УФ-излучением и O₃/УФ на лабораторной установке, оснащенной компьютерной системой регистрации параметров озонирования [6, 7], в кварцевом реакторе ($V = 0,4$ дм³) при боковом облучении с помощью ртутно-кварцевой лампы низкого давления ДБ-15, заключенной вместе с реактором в общий кожух из алюминиевой фольги. Скорость подачи озона в реактор составляла 0,7 – 3,0 мг/(мин·дм³), интенсивность УФ-облучения ($I_{\text{УФ}}$) – 5 Вт/дм³.

Эффективность процессов окисления ЦПБ и ДПБ оценивали по изменению их остаточных концентраций в растворах, обработанных указанными способами, а также значений ХПК, перманганатной окисляемости (ПО) и их соотношения, характеризующего долю легкоокисляемых компонентов реакционной смеси.

Концентрацию ЦПБ и ДПБ в растворах контролировали спектрофотометрическим (по A_{260}) и титриметрическим методами. Последний основан на разрушении с помощью АПАВ интенсивно окрашенного ионного ассоциата КПАВ и красителя бромфенолового синего (БФС) при определенном значении pH среды [9]. Для точного определения низких концентраций (0,2 – < 5 мг/дм³) использовали фотометрическую модификацию методики [10]. УФ-спектры регистрировали на приборе SPECORD UV-VIS. Полоса поглощения в УФ-области с максимумом при 260 нм характеризует $\pi - \pi^*$ -переходы в пиридиновом кольце. Окрашенные ассоциаты КПАВ с красителем образуются по группе, несущей заряд (катиону алкилпиридиния, содержащему 10 – 16 атомов углерода).

Результаты и их обсуждение. Анализ кинетических кривых разложения ЦПБ и ДПБ при озонировании, УФ-облучении и O₃/УФ-обработке их модельных растворов (рис. 1 – 3) показывает, что при постоянной интенсивности УФ-облучения характер его совместного с озоном действия на исследуемые соединения зависит от скорости подачи озона.

Деструкция ЦПБ при O₃/УФ-обработке происходит значительно быстрее, чем отдельно при озонировании или УФ-облучении, как в дистиллированной (рис. 1), так и умягченной водопроводной водах (рис. 2).

Интенсивность полосы поглощения, соответствующей π, π^* -переходам в гетероциклическом кольце исследуемого соединения ($\lambda = 260$ нм), после O₃/УФ-обработки в течение 8 мин его растворов в обеих средах снижается на 80 – 84, концентрация катиона цетилпиридиния – на 95 – 98 % (см. рис. 1, 2). В то же время степень разложения ЦПБ по указанным показателям при

озонировании его раствора в течение 20 мин ($\text{pH}_0 \sim 6$) составляет 11 и 42, а при УФ-облучении в течение 20 мин – соответственно 60 и 31 %.

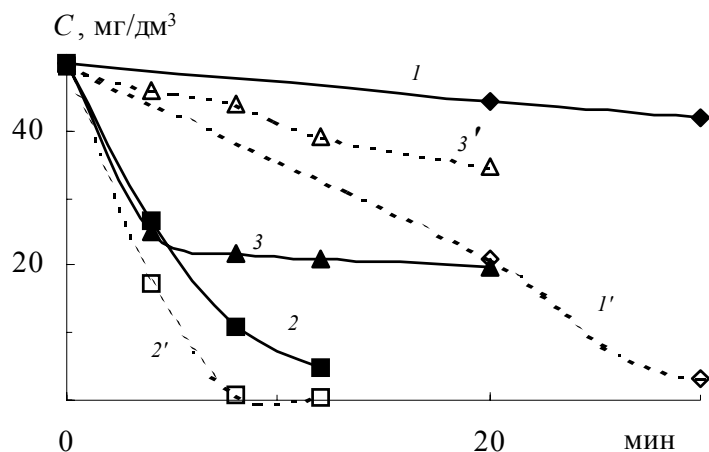


Рис. 1. Изменение концентрации цетилпиридиний бромиды при озонировании (1, 1'), O_3 /УФ-обработке (2, 2') и УФ-облучении (3, 3') его растворов в дистиллированной воде по данным спектрофотометрического (1 – 3) и титриметрического (1' – 3') методов контроля. Скорость подачи O_3 : 2,5 (1, 1'), 2,7 (2, 2') мг/(мин·дм³); интенсивность УФ-облучения – 5 Вт/дм³

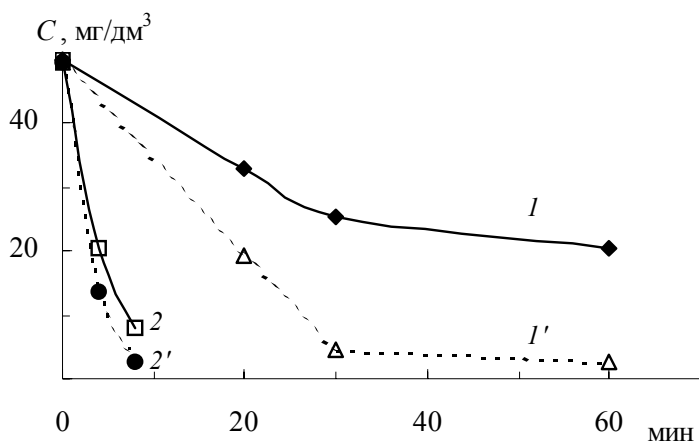


Рис. 2. Изменение концентрации цетилпиридиний бромиды при озонировании (1, 1') и O_3 /УФ-обработке (2, 2') его модельных растворов в водопроводной воде по данным спектрофотометрического (1, 2) и титриметрического (1', 2') методов контроля. Скорость подачи O_3 : 2,4 (1, 1'), 3,0 (2, 2') мг/(мин·дм³); $I_{\text{УФ}}$ – 5 Вт/дм³

Разложение гетероциклического ядра молекулы ЦПБ (по A_{260}) при O_3 /УФ-обработке его модельных растворов в дистиллированной и водопроводной водах ускоряется соответственно в 32 и 10 раз по сравнению с озонированием, и в 15 – 18 раз – по сравнению с УФ-облучением (табл. 1). Скорость расщепления С–N-связи катиона ЦПБ при параметрах O_3 /УФ-обработки, используемых в данной работе, также в 4 – 5 и 20 – 23 раза выше, чем соответственно при озонировании и УФ-облучении. При параметрах O_3 /УФ-обработки раствора ДПБ в дистиллированной воде (скорость подачи озона – 0,7– 1,0 мг/(мин·дм³) $I_{уф}$ – 5 Вт/дм³, рН ~ 6), скорость его разложения в 87 и 11 раз выше, чем при озонировании (соответственно по A_{260} и по реакции с БФС).

Таблица 1. Константы скорости псевдопервого порядка разложения катионных поверхностно-активных веществ при озонировании, УФ-облучении и O_3 /УФ-обработке

Константа, мин ⁻¹	ЦПБ				ДПБ	
	рН ₀ 5,9 ± 0,1		рН 7,9 ± 0,1		рН 5,9 ± 0,1	
	по A_{260}	по БФС	по A_{260}	по БФС	по A_{260}	по БФС
K_{O_3}	0,006	0,089	0,023	0,081	0,0023	0,011
$K_{уф}$	0,013 (0,173*)	0,018	–	–	0,1987	0,108
$K_{O_3/уф}$	0,190	0,418	0,228	0,359	0,1992	0,124
$K_{O_3/уф}/K_{O_3} + K_{уф}$	10,3 (1,04*)	3,9	6,3 (1,16*)	3,6	0,99	1,04

* В начальный период (≤ 4 мин).

Сравнение констант скорости псевдопервого порядка, рассчитанных по данным титриметрического метода контроля (рис. 1, 2), позволяет заключить, что характер совместного действия озона и УФ-излучения на ЦПБ при скорости подачи озона 2,4 – 3,0 мг/(мин·дм³) и $I_{уф}$ 5 Вт/дм³ – синергический (табл. 1). Значения константы скорости разложения ЦПБ при O_3 /УФ-обработке его растворов в 3,6 – 3,9 раза превышают сумму констант его деструкции при озонировании и УФ-облучении. По данным спектрофотометрического метода контроля, характер совместного действия озона и УФ-излучения на ЦПБ при указанных параметрах O_3 /УФ-обработки изменяется от аддитивного – в начальный период (≤ 4 мин) до синергического – при более продолжительной обработке (4 – 12 мин).

Повышение начального значения pH среды от 5,9 до 7,9 ускоряет разложение гетероциклического ядра молекулы ЦПБ озоном и $O_3/УФ$ соответственно в 3,8 и 1,2 раза и одновременно незначительно снижает скорость расщепления С-N-связи между гетероциклическим ядром и алкильным заместителем (табл. 1).

Снижение скорости подачи озона с 3,0 до 0,7 мг/(мин·дм³) приводит к потере синергического эффекта и доминированию фотолитической деструкции указанных КПАВ, о чем свидетельствуют приблизительно равные скорости разложения ДПБ при $O_3/УФ$ -обработке и УФ-облучении (рис. 3, табл. 1). Совместное действие озона и УФ-излучения на ДПБ носит аддитивный характер, поскольку отношение константы разложения этого соединения при указанных ранее параметрах $O_3/УФ$ -обработки его раствора к сумме констант скорости его деструкции при озонировании и УФ-облучении, по данным обоих методов контроля, близко к единице (табл.1).

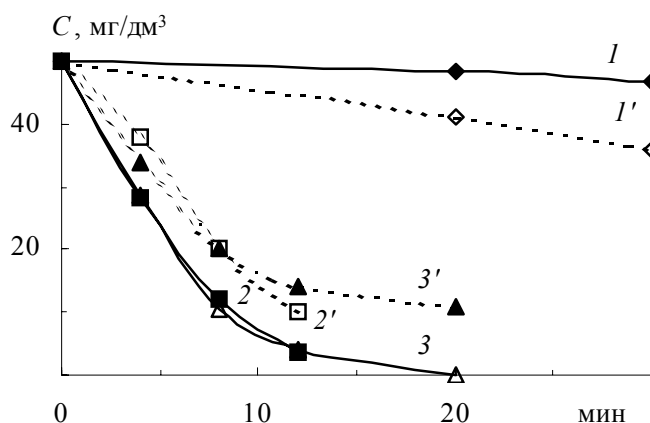


Рис. 3. Изменение концентрации додецилпиридиний бромид при озонировании (1, 1'), $O_3/УФ$ -обработке (2, 2') и УФ-облучении (3, 3') его растворов в дистиллированной воде по данным спектрофотометрического (1 – 3) и титриметрического (1' – 3') методов контроля. Скорость подачи O_3 : 1,1 (1, 1'), 0,7 мг/(мин·дм³) (2, 2'); $I_{УФ}$ – 5 Вт/дм³

Из рис. 1 – 3 следует, что разложение КПАВ указанного типа при озонировании происходит преимущественно путем расщепления С-N-связи катиона алкилпиридиния с дальнейшим окислением алкильного заместителя. При УФ-облучении доминирует расщепление гетероциклического кольца, если продукты фотолитической деструкции не снижают коэффициент пропускания раствора в УФ-области (характерно для растворов ЦПБ). Основное направление расщепления молекул исследуе-

мых соединений при O_3 /УФ-обработке может изменяться в зависимости от параметров озонирования (табл. 1).

Проведенные исследования показали, что ДПБ является лучшим, чем ЦПБ, модельным соединением для изучения влияния УФ-излучения на кинетику окисления КПАВ озонем. Растворы ДПБ после озонирования и O_3 /УФ-обработки остаются прозрачными. В растворах ЦПБ после O_3 /УФ-обработки (≥ 8 мин) в течение короткого промежутка времени наблюдается формирование хлопьев и образование осадка. В меньшей степени это явление свойственно и озонированным растворам ЦПБ, в частности в умягченной водопроводной воде.

Однако, с практической точки зрения, удаление части компонентов реакционной смеси в частично окисленных растворах ЦПБ с осадком повышает общую степень их очистки и снижает нагрузку на угольный фильтр при дальнейшей биосорбционной доочистке.

Остаточная концентрация ЦПБ и значение ХПК фильтратов его модельных растворов, обработанных O_3 /УФ (8 мин), снижаются соответственно на 83 – 88 и 62 – 68 % по сравнению с усредненными пробами непосредственно после обработки. Фильтрация озонированных (30 мин) растворов ЦПБ в умягченной водопроводной воде снижает его концентрацию на ~ 12 и 53 % (соответственно по A_{260} и по реакции с БФС).

Сравнение электронных спектров поглощения растворов исходного соединения и осажденных компонентов реакционной смеси в метаноле позволяет сделать заключение, что осаждается в основном исходное вещество из-за резкого уменьшения ККМ, вызванного, вероятно, продуктами его деструкции. Как известно [8], высшие спирты, появление которых в реакционной смеси возможно при расщеплении С–N-связи между гетероциклическим ядром и алкильным заместителем в молекуле ЦПБ, оказывают так же, как и присутствие электролитов в водопроводной воде, сильное влияние на значение ККМ ПАВ.

При изученных параметрах обработки растворов КПАВ скорость первичных реакций (расщепление пиридинового кольца или R–N⁺-связи катиона алкилпиридиния) значительно превышает скорость дальнейшего окисления промежуточных продуктов деструкции, поэтому изменения обобщенных показателей качества воды (ХПК, ПО) менее существенны.

В зависимости от параметров обработки степень очистки по ХПК озонированных модельных растворов исследуемых соединений изменяется от 3 – 4 до ~ 20 – 30, обработанных O_3 /УФ – от 5 до 47 % (табл. 2). Значения ПО и соотношения ПО/ХПК растворов ЦПБ в дистиллированной воде после УФ-облучения или O_3 /УФ-обработки заметно возрастают лишь в начальный период (табл. 2, рис. 4). Незначительное повышение соотношения ПО/ХПК раствора ЦПБ наблюдается при продолжитель-

ном озонировании (60 мин). Озонирование растворов последнего в умягченной водопроводной воде сопровождается более существенным снижением значений ХПК, ПО и их соотношения (соответственно на 38 – 40, 43 – 47 и 13 %), что приводит к значительному повышению удельного расхода окислителя (табл. 2). В то же время при степени деструкции ЦПБ 50 – 84 % в процессе O_3 /УФ-обработки его растворов в этой среде изменения значений ПО и ХПК не превышают 10 %, а изменение соотношения ПО/ХПК составляет ± 5 %.

Таблица 2. Сравнение технологических параметров обработки модельных растворов цетилпиридиний бромид и додецилпиридиния бромид озонном и O_3 /УФ, необходимых для достижения заданной степени их деструкции

Вещество	Степень деструкции, %	t, мин		Удельный расход O_3 , мг/мг		Δ ХПК, %		Δ ПО, %	
		O_3	O_3 /УФ	O_3	O_3 /УФ	O_3	O_3 /УФ	O_3	O_3 /УФ
ЦПБ	$96 \pm 3^{**}$	30–60	8–12	0,30–0,53	0,27–0,30	–15–20	5–8	–5–17	26–35
ЦПБ***	$54 \pm 5^*$	30	4	1,26	0,44	–38	–3	–43	–7
То же	$94 – 95^{**}$	60	8	1,4	0,38	–40	–9	–47	–3
ДПБ	$77 \pm 3^{**}$	30	12	0,49	0,21	–4	–47	–	–

*Контроль по A_{260} ; **контроль по реакции с БФС; ***раствор в умягченной водопроводной воде.

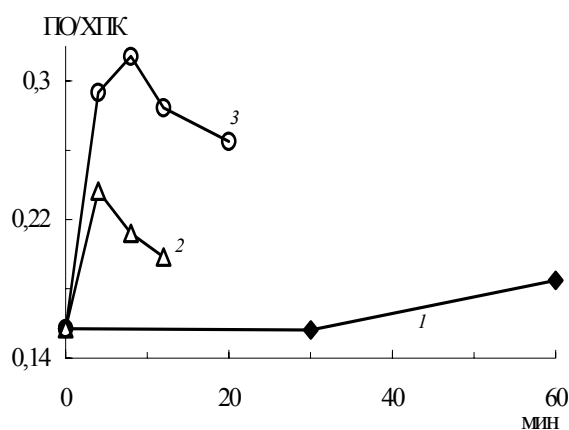


Рис. 4. Изменение соотношения ПО/ХПК раствора цетилпиридиний бромид в дистиллированной воде при озонировании (1), O_3 /УФ-обработке (2) и УФ-облучении (3). Скорость подачи O_3 : 2,4 (1), 3,0 мг/(мин·дм³) (2); $I_{УФ}$ – 5 Вт/дм³

Несмотря на равную скорость деструкции алкилпиридиний бромидов при УФ-облучении и определенных параметрах O_3 /УФ-обработки (скорость подачи озона – $\sim 0,7$ мг/(мин·дм³)), характер продуктов разложения исследуемых соединений в этих процессах разный. Совместное действие озона и УФ-излучения приводит к более глубокому и необратимому разложению пиридинового ядра КПАВ (рис. 5). При УФ-облучении растворов ЦПБ или ДПБ наблюдается образование достаточно устойчивых промежуточных продуктов, окрашенных в желтый цвет ($\lambda_{\max} = 370$ и 308 нм) (рис. 6). К ним принадлежат относительно стабильный первичный продукт расщепления пиридинового кольца – 5-амино-2,4-пентадиеналь ($\lambda_{\max} = 365$ нм) и продукт его дальнейшего гидролиза – глутаконный альдегид ($\lambda_{\max} = 306$ нм) [11]. Возможно восстановление катионов ($R-^+NC_5H_5$) до соответствующих радикалов под влиянием УФ-облучения и образование при последующей рекомбинации радикалов соединений дипиридиниевой структуры (виологенов), окрашенных в желтый цвет ($\lambda_{\max} = 370$ нм) [2, 12].

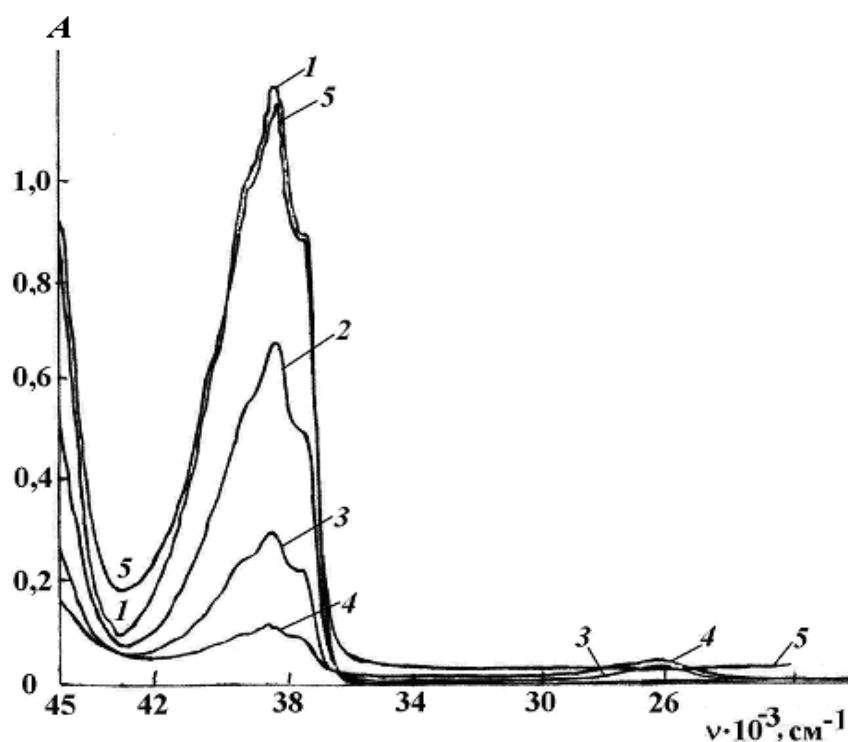


Рис. 5. Спектры поглощения начального раствора додецилпиридиний бромида в дистиллированной воде (1), обработанного O_3 /УФ в течение 4 (2), 8 (3), 12 мин (4) и озонированного – 30 мин (5)

Дальнейшая фотохимическая деструкция окрашенных промежуточных продуктов в отсутствие озона требует высоких доз УФ-облучения (высокой интенсивности и продолжительной обработки) [2, 3]. Разложение указанных продуктов после прекращения УФ-облучения происходит еще медленнее (14 – 28 сут) (табл. 3, рис. 6) и зависит от внешних факторов (в частности, облучения солнечным светом).

Таблица 3. Кинетика изменения интенсивности желтой окраски растворов цетилпиридиния бромида после УФ-облучения

$t_{\text{УФ}}$, мин	C , мг/дм ³		Цветность, град (по A_{364}) через t , сут		
	по A_{260}	по реакции с БФС	0	4	10
0	50,0	49,5	0	0	0
4	25,0	43,8	15	96	87
8	21,6	43,8	39	154	161
12	21,0	39,2	48	104	96
20	19,9	34,6	51	96	87

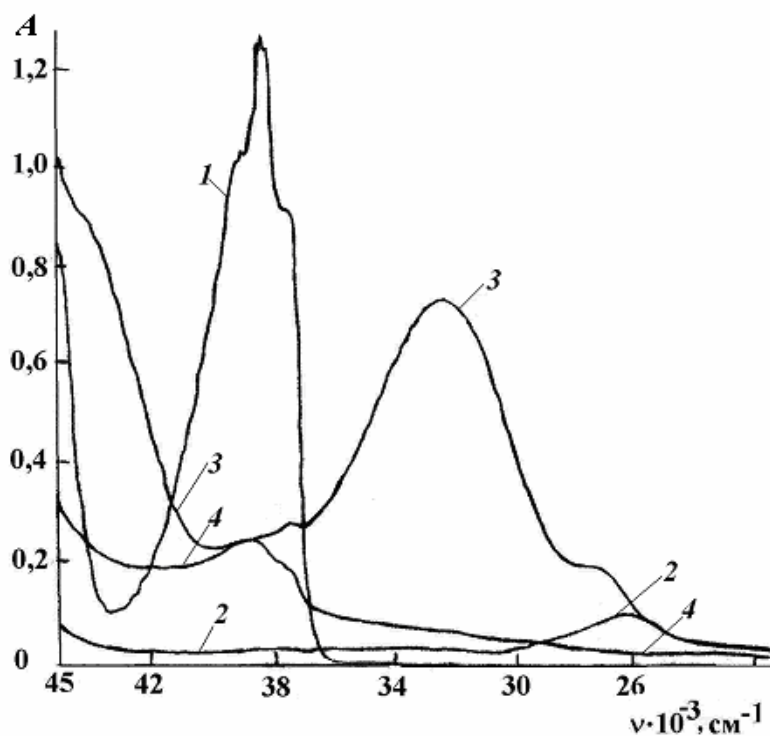


Рис.6. Спектры поглощения начального раствора додецилпиридиний бромида в дистиллированной воде (1) и после УФ-облучения в течение 20 мин, записанные через 0 (2), 7 (3), 30 сут (4) после обработки

Остаточные концентрации окислителей в частично окисленных растворах ПАВ оказывают влияние на общую токсичность реакционной смеси по отношению к бактериям и степень последующей биосорбционной доочистки [13]. Высокие остаточные концентрации растворенного озона ($2,6 - 3,5 \text{ мг/дм}^3$) характерны для озонированных растворах ЦПБ и ДПБ в дистиллированной воде. При тех же параметрах озонирования раствора ЦПБ в смягченной водопроводной воде концентрация растворенного озона снижается до $0,4 - 0,7 \text{ мг/дм}^3$. В растворах КПАВ после $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработки остаточный озон отсутствует. В то же время концентрация пероксида водорода в озонированных модельных растворах ЦПБ и ДПБ незначительная ($0,2 - 0,7 \text{ мг/дм}^3$) по сравнению с растворами КПАВ после УФ-облучения ($0,2 - 4,5 \text{ мг/дм}^3$) или $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработки ($0,5 - 4,3 \text{ мг/дм}^3$) (рис. 7). Повышение начального значения рН среды или снижение скорости подачи озона при $\text{O}_3/\text{УФ}$ -обработке модельных растворов КПАВ существенно уменьшает концентрацию пероксида водорода.

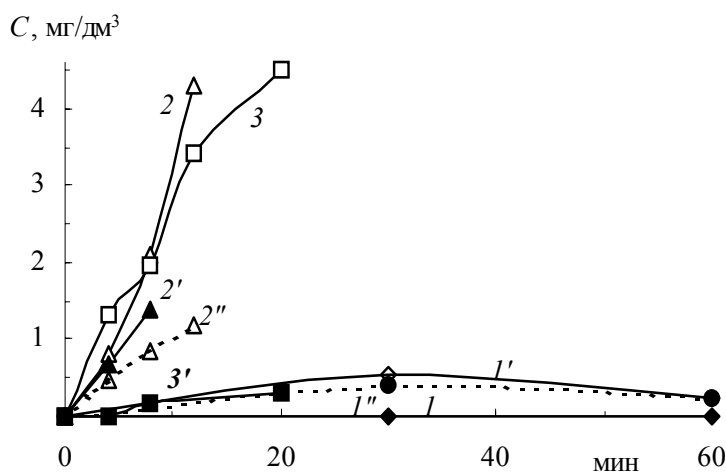


Рис. 7. Изменение концентрации пероксида водорода при обработке растворов цетилпиридиний бромид в дистиллированной (1 – 3) и водопроводной (1', 2') водах и растворов додецилпиридиния бромид в дистиллированной воде (1'', 2'', 3') озоном (1 – 1''), $\text{O}_3/\text{УФ}$ (2 – 2'') и УФ-излучением (3, 3'). Скорость подачи O_3 : $2,4 - 3,0$ (1, 2, 1', 2'), $0,7 - 1,0 \text{ мг/(мин} \cdot \text{дм}^3)$ (1'', 2''); $I_{\text{УФ}} - 5 \text{ Вт/дм}^3$; pH_0 : $5,9$ (1 – 3, 3', 1'', 2''), $7,9$ (1', 2')

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать заключение о целесообразности использования O_3 /УФ-обработки для деструкции КПАВ типа алкилпиридиний бромидов в водной среде, близкой к нейтральной (рН 6 – 8). O_3 /УФ-обработка в интенсивном режиме обеспечивает быстрое разложение исследуемых соединений на ≥ 80 % при невысоком удельном расходе окислителя (0,20 – 0,45 мг/мг) без существенных изменений интегральных показателей качества воды (ХПК, ПО).

Резюме. Вивчено кінетику деструкції алкілпіридиній бромідів при озонуванні, УФ-опроміненні та O_3 /УФ-обробці їх модельних розчинів. Показана доцільність застосування O_3 /УФ-обробки для розкладу катіонних ПАВ вказаного типу у водному середовищі, близькому до нейтрального (рН 6 – 8). Визначено параметри процесу, що забезпечують синергійний характер спільної дії озону і УФ-опромінення на досліджувані сполуки.

V.V. Goncharuk, V.F. Vakulenko, J.O. Shvadchyna, A.M. Sova

EFFECT OF UV RADIATION ON KINETICS OF CATIONIC SURFACTANTS DESTRUCTION BY OZONE IN AQUEOUS MEDIUM

Summary

The kinetics of destruction of alkylpyridinium bromides in the course of ozonation, UV irradiation and O_3 /UV treatment of their model solutions has been studied. O_3 /UV treatment has been shown to be expedient for decomposition of such type of cationic surfactants in aqueous medium under neutral pH (pH 6 – 8). The parameters of O_3 /UV treatment have been determined, which ensured the synergistic effect of ozone and UV radiation joint action on compounds investigated.

1. *Ставская С.С.* // Химия и технология воды. – 1990. – **12**, № 3. – С. 265 – 272.
2. *Халявка Т.А., Капинус Е.И., Стрелко В.В., Шимановская В.В.* // Там же. – 2000. – **22**, № 6. – С. 584 – 593.
3. *Носонович А.А., Соболева Н.М., Гончарук В.В.* // Там же. – 1995. – **17**, № 5. – С. 451 – 456.

4. Stern M., Heinzle E., Kut O.M., Hungerbuhler K. // Water Sci. and Technol. – 1997. – **35**, N 4. – P. 329 – 335.
5. Adams C.D., Kuzhikannil J.J. // Water Res. – 2000. – **34**, N 2. – P. 668 – 672.
6. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н., Швадчина Ю.О. // Химия и технология воды. – 2002. – **24**, № 2. – С. 99 – 108.
7. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Швадчина Ю.О. и др. // Там же. – 2004. – **26**, № 4. – С. 329 – 343.
8. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества: Физико-химические свойства. – М.: Мир, 1966. – 319 с.
9. А. с. 1712864 СССР, МКИ⁵ G 01 N 31/16 / В.В. Сухан, С.А. Куличенко, С.А. Доленко, С.В. Сидорук. – Опубл. 15.02.1992, Бюл. № 6.
10. А. с. 1587427 СССР, МКИ⁵ G 01 N 21/78 / А.Т. Пилипенко, О.А. Куличенко, С.А. Доленко, О.А. Запорожец. – Опубл. 23.08.1990, Бюл. № 31.
11. Гончарук В.В., Соболева Н.М., Носонович А.А. // Химия и технология воды. – 1998. – **20**, № 6. – С. 608 – 632.
12. Халявка Т.А., Шимановская В.В., Капинус Е.И. и др. // Там же. – 2003. – **25**, № 3. – С. 242 – 250.
13. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Швадчина Ю.О., Сова А.Н. // Там же. – 2004. – **26**, № 6. – С. 529 – 543.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 29.12.2005