



УДК 628.316

© Н. А. Соснина, А. В. Штарева, 2011

ФОТОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КАК СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соснина Н. А. – канд. техн. наук, проф. кафедры «Химия и экология», тел. 40-76-09;
Штарева А. В. – асп., преп. кафедры «Химия и экология», тел. 40-76-09, e-mail:
nishporoka@inbox.ru (ДВГУПС)

Работа посвящена изучению фотолитической деструкции различных органических веществ (анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ), нефтепродукты) в водной среде при низких концентрациях ингредиентов на УФ-облучателях мощностью 20 Вт и 120 Вт. Выявлена эффективность деструкции данных веществ в зависимости от вида органических веществ, их исходной концентрации и мощности лампы. Проведена апробация фотолитиза как метода очистки от нефтепродуктов реальных сточных вод. Определение продуктов деструкции производилось хромато-масс-спектрометрическим методом, токсичность – методом биотестирования.

The work considers photolytic destruction of various organic substances (such as anionic surface-active substances, oil products) in water at low ingredient concentrations in exposure to 20- and 120-watt ultraviolet irradiators. The efficiency of destruction for those substances as a function of type of organic substances, their initial concentration, and power of irradiator is established. Photolysis as a method for real sewage purification from oil products has been conducted. Detection of destruction products was made by chromato-mass spectrometry; toxicity was done by biotesting method.

Ключевые слова: деструкция, фотолиз, ультрафиолетовое облучение, органические соединения, нефтепродукты, АПАВ, сточная вода, биотестирование.

Глобальное загрязнение окружающей среды становится все более угрожающим. Среди огромного количества загрязнителей водных экосистем одну из лидирующих позиций занимают органические соединения различных классов. Они являются обязательными компонентами сточных вод нефтеперерабатывающих, железнодорожных, автомобильных и других предприятий.

Современная экологическая ситуация диктует необходимость глубокой (деструктивной) очистки сточных вод от поллютантов независимо от объемов сточных вод, сбрасываемых в водоемы, до соответствия их содержания нормам ПДК. При больших объемах стоков (городские очистные сооруже-

ния) широко применяется биологическая очистка с использованием аэробных микроорганизмов. При малых объемах сточных вод (например, линейные предприятия железнодорожного транспорта) целесообразней и экономически выгодней использовать деструктивные установки для локальной очистки стоков (термическая, реагентная, электрохимическая деструкция, озонирование). Однако каждый из перечисленных методов деструкции не является универсальным, характеризуется специфическим оборудованием и широким диапазоном варьируемых параметров, которые влияют на качество очистки воды и степень токсичности продуктов деструкции.

Фотолиз (облучение ультрафиолетом (УФ) – это относительно новый, недостаточно изученный метод очистки сточной воды от органических веществ, и сложность происходящих фотохимических процессов требует глубокого исследования состава продуктов фотолиза.

С 1970-х годов известны дезинфицирующие свойства ультрафиолетового облучения, на которых основывается его использование для обеззараживания воды. Способ дезинфекции получил широкое применение [1], разработано много различных конструкций УФ-установок [2].

Комплексная фотохимическая и микробиологическая деструкция органических соединений различных классов изучалась в работах [3]. Использовалось УФ-излучение широкого спектра до и после биодegradации ароматических веществ. Контроль качества УФ-облучения проводился по спектрам флуоресценции, конкретные продукты деструкции не определялись. Отмечена различная эффективность разложения классов органических соединений: фенолы – 25 %, нитропроизводные фенолов – до 40 %, полиароматические углеводороды (ПАУ) – 60-80 %; однако УФ-деструкция последних приводит к усилению токсичности продуктов разложения. Для всех веществ отмечено, что предварительный фотолиз оказывает ингибирующее действие на последующее биоразложение продуктов деструкции. Однако описанные выше исследования носят научно-познавательный характер, но не имеют особого прикладного значения, т. к. работы проводились на модельных водных растворах с очень высокой концентрацией органических веществ: 40...400 мг/дм³, что явно не соответствует концентрации этих веществ в реальных стоках. Кроме того для ПАУ использовались не водные, а гексановые растворы, что вообще не имеет практического значения. Предлагаемая же последующая биодеструкция органических веществ увеличивает время разложения веществ до нескольких суток, что не выгодно для любого предприятия, заинтересованного в подобном методе очистки сточных вод, как с позиции больших площадей, необходимых для аккумуляирования 3-суточного объема стоков, так и с экономической точки зрения.

В патенте [4] описано устройство и технология УФ-облучения жидких сред с азотсодержащей ароматической кислотой C-1-13,99-acidyellow-99. В качестве облучателя применялась вакуумная ультрафиолетовая лампа с выходными параметрами: напряжение 8-25 кВ, частота 60 Гц, мощность 300 Вт, длина волны излучения 172 и 254 нм. Авторы полагают, что при излучении с



длиной волны 254 нм в воздушном пространстве между лампой и чехлом установки образуется озон, который растворяется в воде и окисляет органические примеси. За первые 5 минут облучения содержание в воде трудноразлагаемых органических соединений уменьшилось в 5 раз, а при возрастании времени обработки до 12 минут – на 2 порядка.

Принципиальная возможность деструкции остаточного сульфонола (анионного поверхностно-активного вещества) в предварительно очищенных сточных водах УФ-облучением изучалась в [5]. В качестве источника облучения использовался кварцевый облучатель ОКН-11М, $\lambda = 254$ нм. Наиболее интенсивно (до 90 %) происходило разрушение сульфонола в щелочных средах при времени обработки воды – 30 минут. В реальных же стоках разложилось при тех же условиях 80 % сульфонола. Методом газожидкостной хроматографии установлено, что содержание кетонов, альдегидов, спиртов, жирных кислот в очищенных сточных водах ниже норм предельно допустимых концентраций в санитарно-бытовом водоеме, что позволило сделать вывод о том, что фотолиз сульфонола протекает в основном при рассматриваемых условиях до нетоксичных компонентов: CO_2 и H_2O .

В работах [6, 7] исследовалось совместное воздействие озона и УФ-излучения на органические вещества. В работе [7] отмечается несостоятельность УФ-излучения как самостоятельного способа очистки воды от нефтепродуктов (исходная концентрация – 10 мг/дм^3), так как эффективность составляет всего 30 % за 4 часа обработки, однако вид нефтепродуктов и параметры используемой лампы не указываются. Согласно приведенным в статье [7] графикам, наличие УФ-излучения даже снижает эффективность процесса очистки водного раствора озоном, что противоречит данным работы [6]. Автор исследований [6] осуществлял обработку производственных сточных вод, содержащих около $170\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$ анионных поверхностно активных веществ и $40\text{--}65 \text{ мг/дм}^3$ красителей, УФ-лампой мощностью 15 Вт с длиной волны излучения 254 нм. Отмечена эффективность совместного воздействия озонирования и УФ-облучения для предварительной обработки сточных вод, содержащих биологически стойкие органические соединения, что позволяет улучшить последующую биоразлагаемость органических веществ в сточных водах. Кроме того отмечается, что такой способ очистки не создает вторичного загрязнения.

Хотя основное внимание исследователей [8] приковано к изучению интенсификации с помощью УФ-облучения деструкции ПАВ-озонированием, немалое внимание уделяется и процессам трансформации ПАВ только при фотолизе. Отмечено улучшение процесса деструкции органических соединений при озонировании при одновременном дополнительном воздействии УФ-облучением. Однако в отношении додецилпиридиния бромида результаты деструкции при фотолизе и при фотолизе с одновременным озонированием оказались практически идентичными и значительно лучшими по сравнению с просто озонированием. Тем не менее, авторы считают, что процессы, проходящие в данных случаях, различны, и, в то время как при совместном воздей-

ствии озоном и УФ-облучением происходит глубокое необратимое разложение пиридинового ядра КПАВ, при фотолизе происходит образование достаточно устойчивых промежуточных продуктов, дальнейшее разрушение которых требует высоких доз УФ-облучения. Все исследования проводились на модельных стоках с исходной концентрацией 50 мг/дм³.

Статья [9] отражает исследования по фотолитической деструкции красителя паранитрозодиметиланилина и разбавленного раствора щелока. Облучение производилось ртутными лампами ДРШ-250 (наиболее интенсивная полоса – 365 нм) и ДРЛ-400 (наиболее интенсивная полоса – 254 нм). Отмечено, что независимо от длины волны инициирующего света фотолиз нитрит-ионов эффективно инициирует распад паранитрозодиметиланилина и токсичных веществ, содержащихся в черном щелоке.

В работе [10] изучена кинетика фотодеструкции органических красителей, фенолов и других токсичных органических соединений под действием излучения ксеноновой эксимерной лампы. Исследовано влияние различных параметров на данный процесс при исходной концентрации веществ от 15 до 100 мг/дм³, в частности показано, что мощность излучения ламп и энергия квантов оказывает значительное влияние на процесс фотодеструкции в водных растворах: увеличение световой мощности на 30 % сокращает длительность фотолитической деструкции в 2 раза. Присутствие H₂O₂ (окислителя) также ускоряет процесс разрушения пропорционально количеству пероксида водорода.

Таким образом, краткий обзор литературных источников свидетельствует о том, что на УФ-деструкцию (фотолиз) органических веществ в жидких средах влияет целый ряд факторов: структура самого органического вещества, его начальная концентрация в воде, условия процесса (мощность излучения, время обработки, pH среды, сопутствующие компоненты стоков). Несмотря на то, что в приборном оформлении данный метод глубокой очистки стоков от органических веществ достаточно прост, необходим тщательный контроль продуктов деструкции на степень токсичности полученных веществ.

В данной работе приводятся результаты исследования и отработки технологических режимов деструкции различных классов органических соединений (анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) и нетеппродукты) в водной среде на УФ-облучателях мощностью 20 Вт (ртутная лампа низкого давления, установка «УФО-9») и 120 Вт (лампа разрядная высокого давления типа ДРТ 125-1). Исследование проводилось на модельных и реальных стоках.

Контроль качества глубокой очистки воды проводился аналитическим, флуоресцентным методами, методом pH-метрии, хромато-масс-спектрометрическим методом и биотестированием.

Отработка режимов УФ-деструкции нефтепродуктов и анионных поверхностно-активных веществ проводилась на модельных стоках.

Все исследования по УФ-деструкции нефтепродуктов в водных средах



проводились на лампе мощностью 20 Вт (основные спектральные линии – 185 и 254 нм). Результаты фотолитической деструкции различных видов нефтепродуктов (дизельная, бензиновая и мазутная фракции) представлены на рисунке 1. Условия проведения эксперимента по исследованию влияния вида нефтепродукта и их исходной концентрации на процесс деструкции характеризовались: объем облучаемой дозы модельных стоков 15 мл, толщина слоя облучаемой жидкости 25 мм, время облучения 20 минут, начальная температура проб 20-25⁰С, рН модельных стоков нейтральный – 6,6, ламинарный режим перемешивания.

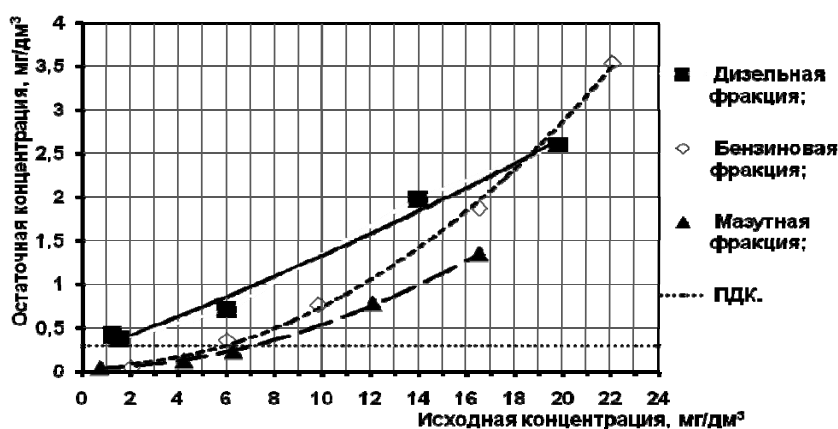


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания нефтепродуктов при УФ-деструкции от начальной концентрации модельных стоков

Эффективность деструкции при указанных параметрах составляет в среднем 89 %. Как следует из рисунка 1, при увеличении исходных концентраций нефтепродуктов после облучения соответственно нарастают и остаточные концентрации этих веществ, при этом эффективность их разложения снижается на 2-20 %, причем ярче всего это видно на самой легкой – бензиновой фракции. Можно допустить, что снижение эффективности деструкции бензиновой фракции по сравнению с более тяжелыми при повышенных концентрациях связана с углеводородным составом фракции. Короткие цепочки (или небольшие циклы) предельных углеводородов труднее разрушаются, чем непредельных углеводородов (с большей длинной цепи молекул) в дизельной и мазутной фракциях. Остаточная концентрация нефтепродуктов после УФ-деструкции соответствует норме ПДК_{нефт.} для водоемов санитарно-бытового пользования (0,3 мг/дм³) при исходной их концентрации в модельных стоках не более 6 мг/дм³.

УФ-деструкция АПАВ (алкилбензосульфат натрия (сульфонол) и додецилсульфат натрия) (рис. 2) при мощности излучения 20 Вт происходит менее интенсивно, чем нефтепродуктов, и составляет в среднем 12 % для додецилсульфата натрия и 37 % для сульфонола. Были предприняты меры по интенсификации процесса путем использования УФ-лампы мощностью 120 Вт.

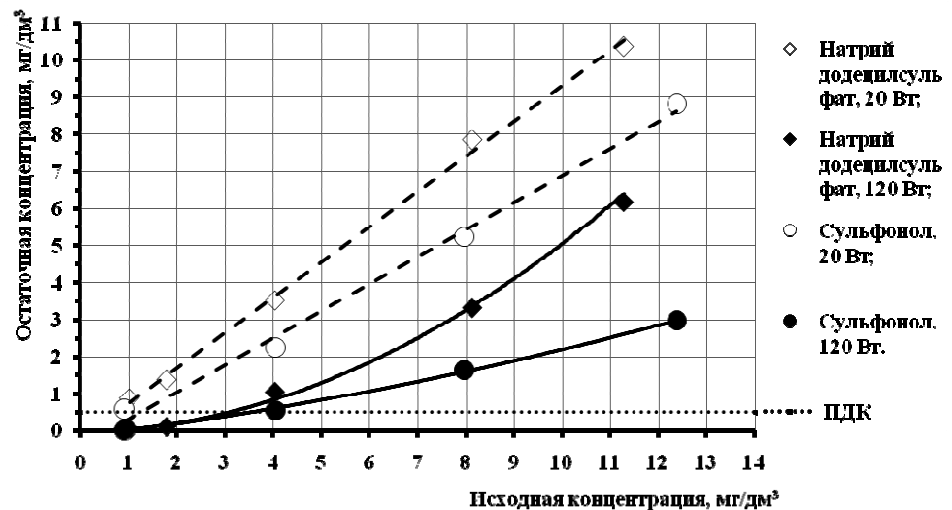


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания АПАВ при УФ-деструкции от начальной концентрации модельных стоков

Увеличение мощности лампы в 6 раз позволило увеличить эффективность деструкции додецилсульфата натрия и сульфанола до 73 % и 85 % соответственно. Как видно из рисунка 2, оба поверхностно-активных вещества как и нефтепродукты лучше разлагаются при меньших исходных концентрациях, однако в общем натрий додецилсульфат разлагается сложнее, чем сульфанола. Однако АПАВ являются более устойчивыми к УФ-облучению, чем нефтепродукты, которые разлагались при облучении мощностью 20 Вт. Норма ПДК_{АПАВ} (0,5 мг/дм³) достигается при исходных концентрациях веществ до 4 мг/дм³ при условии облучения лампой мощностью 120 Вт.

Для исследования разрушения нефтепродуктов под действием УФ-облучения в реальных стоках использовалась сточная вода локомотивного депо ст. Хабаровск-2, которая представляет собой смесь промышленных и бытовых (после душевых, столовой и т. д.) стоков. Производилось облучение сточной воды без обработки и после предварительной фильтрации. Облучение производилось в течение 20 минут, начальный рН стоков – 5-6. Результаты одной из проб представлены в таблице.

Таблица

Результаты фотолитической деструкции нефтепродуктов в сточной воде

С _{нач} НП, мг/дм ³	рН	Оптическая плотность при λ = 230 нм	Мутность, мг/дм ³	УФ-облучение	
				С _{кон} НП, мг/дм ³	Эффект разложения, %
Без предварительной обработки					
7,452	5,4	0,152	41,17	4,064	45,46
После фильтрации					
1,394	5,4	0,022	5,96	0,269	80,7



Эффективность разложения нефтепродуктов УФ-облучением в реальных стоках ниже, чем в модельных (на 30–40 %), что, вероятнее всего, связано с наличием дополнительных поллютантов стоков, влияющих на процесс деструкции. Отмечено также, что при использовании предварительной физической очистки (фильтрование) эффективность УФ-деструкции возрастает на 25–35 %.

Определение органических веществ в сточной воде без предварительной фильтрации до и после УФ-облучения производилось методом полного ионного тока на хромато-масс-спектрометре GC MS- QP 2010S (см. рис. 3).

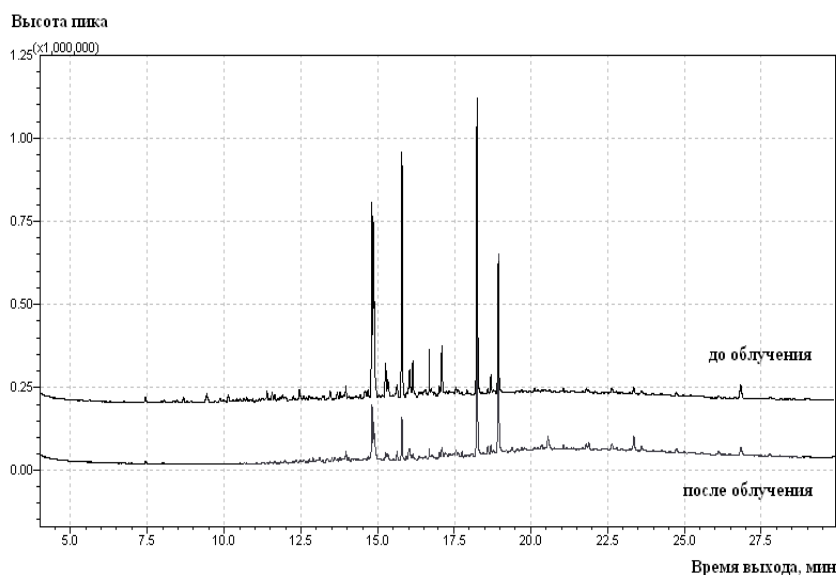


Рис. 3. Хроматограмма органических веществ в сточной воде до и после УФ-облучения

Хромато-масс-спектрометрический анализ показал, что после УФ-деструкции реальных стоков в воде полностью разрушаются ароматические (которые в стоках представлены бензолом и его производными) и гетероциклические (бензотиазол) соединения. Общее содержание олефинов и фенолов снижается на 33,7 и 61,4 % соответственно. Среди эфиров и полиароматических соединений на фоне общего снижения количества веществ данного класса наблюдается также полная деструкция одних веществ (диметилнафталин, 1-метилнафталин, фенантрен, 2,2-диметил-1-(2-гидрокси-1-изобутил) пропиловый эфир 2-метилпропановой кислоты), но появление других веществ того же класса (1-(фенилметокси)нафталин, изопропиловый эфир тетрадекановой кислоты). Среди алканов также наблюдаются трансформации: содержание одних веществ снижается (гексадекан, гептадекан), других – увеличивается (трикозан, тетракозан и др.). Однако в целом сохраняется тенденция снижения общего содержания всех перечисленных выше классов органических веществ, хотя и незначительного (см. рис. 3).

Степень токсичности продуктов УФ-деструкции органических загрязнителей в реальных стоках локомотивного депо ст. Хабаровск-2 определялась методом биотестирования на инфузориях *Oxytricha pellionella*.

В эксперименте использовались следующие растворы:

1. Нейтральная среда (контрольная проба).
2. Сточная вода ($C_{\text{НП}} = 7,45 \text{ мг/дм}^3$).
3. Сточная вода после УФ-облучения (остаточное содержание нефтепродуктов $4,06 \text{ мг/дм}^3$).
4. Отфильтрованная сточная вода (остаточное содержание нефтепродуктов $1,39 \text{ мг/дм}^3$).
5. Отфильтрованная сточная вода после УФ-облучения (остаточное содержание нефтепродуктов $0,27 \text{ мг/дм}^3$).

Наблюдение за инфузориями велось в течение 24 дней. Данные биотестирования представлены на рис. 4:

Несмотря на относительно равномерный прирост численности инфузорий во всех пробах в течение первой недели наблюдения, к концу второй недели наблюдений наметилось различие между пробами со сточной водой с УФ-облучением и без него. Популяции микроорганизмов, живущих в сточной воде (2,4) достигли пика своей численности к 14 дню, а затем пошли на спад; в то время как численность популяций, живущих в воде после УФ-облучения (3,5), достигли пика к 17 дню и продолжали сохранять стабильно большую численность до конца наблюдения. Также отмечено, что в воде после УФ-облучения кроме специально введенной популяции другие микроорганизмы отсутствовали, в то время как в сточной воде без УФ-облучения появились и другие микроорганизмы, что лишнее подтвердило дезинфицирующие свойства фотолиза. Данные биотестирования подтверждают, что в целом продукты УФ-деструкции нефтепродуктов в сточной воде не являются токсичными.

Выводы

1. Степень разрушения нефтепродуктов и АПАВ при УФ-облучении зависит от состава и молярной массы веществ и снижается с ростом их начальной концентрации.

2. В диапазоне исходных концентраций нефтяных эмульсий $0,7...20 \text{ мг/дм}^3$ эффективность деструкции тяжелых углеводородов при мощности облучения 20 Вт в среднем составляет 94,5 % и с ростом начальной концентрации падает на 2 %. Деструкция легких бензиновых фракций при тех же условиях составляет 91 %, что объясняется особенностями их структуры. Интенсивность разложения АПАВ при исходных концентрациях в диапазоне от 1 до 13 мг/дм^3 составляет 24,5 % при облучении лампой мощностью 20 Вт, и 78 % при 120 Вт. Максимальный эффект разрушения сульфонола составляет 97 % при исходной концентрации 1 мг/дм^3 и облучении 120 Вт.

3. Полученные данные по УФ-деструкции нефтепродуктов и АПАВ в модельных стоках свидетельствуют о целесообразности применения метода



на стадии глубокой доочистки до норм ПДК от остаточных содержаний органических веществ при исходных концентрациях нефтепродуктов до 6 мг/дм³, а АПАВ до 4 мг/дм³, в зависимости от конкретного соединения.

4. Эффективность УФ-деструкции нефтепродуктов в реальных стоках без предварительной физико-химической обработки составляет 45,5 %, что на 30-40 % ниже, чем в модельных стоках при тех же условиях. Однако предварительная фильтрация той же техногенной воды не только снижает начальное содержание в ней нефтепродуктов, но и повышает эффективность УФ-деструкции до 80 %.

5. Результат хромато-масс-спектрометрического анализа показывает общее снижение содержания органических веществ в сточной воде после УФ-облучения по сравнению с исходной как в целом, так и по отдельным классам.

6. Динамика численности инфузорий в реальных техногенных водах до и после УФ-деструкции указывает на практическое отсутствие токсичных веществ в продуктах разложения углеводов и их высокую степень обеззараживания.

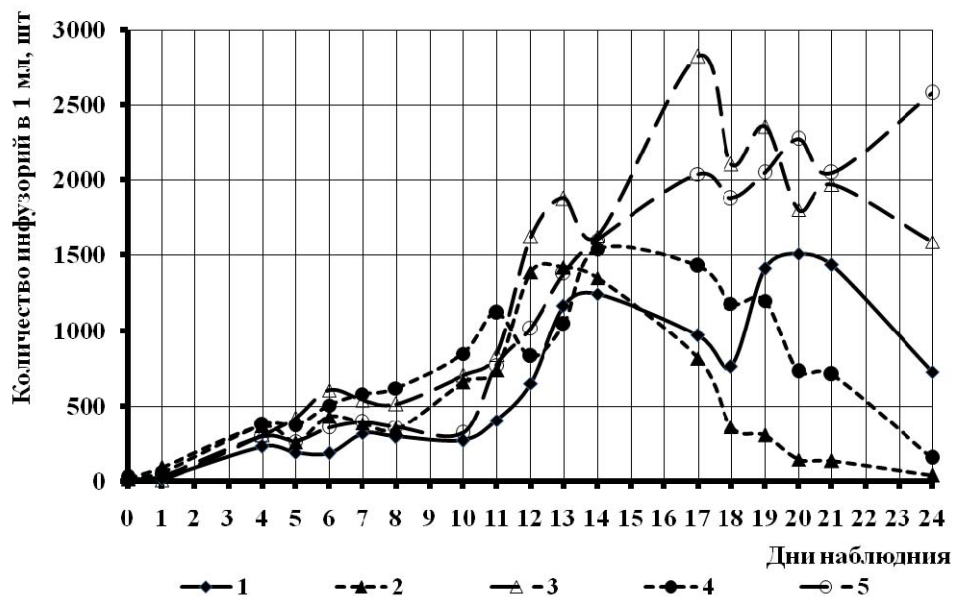


Рис. 4. Динамика численности инфузорий в исследуемых растворах

Библиографические ссылки

1. Зайцева С. Г. УФ-излучение: Экологически чистый метод обеззараживания / С. Г. Зайцева // Экология производства. – 2007. – № 4.
2. Крашенинников С. В. Установки дезинфекции питьевой и технической воды // Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. – № 11.



3. *Каретникова Е. А.* Фотохимическая и микробиологическая деградация ароматических соединений: Возможности использования для утилизации экотоксикантов // Наука – Хабаровскому краю: Материалы 11 краевого конкурса молодых ученых. – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2009.
4. *Пат. 2142915 Российской Федерации*, МПК 6С 02 F 1/32. Способ обработки водных сред, содержащих органические примеси / Н. К. Зайцев, Д. В. Красный, Г. М. Зимица. – № 99113308; Заявл. 30.06.99. Опубл. 20.12.99. Бюлл. № 35.
5. *Терехова Е. Л.* Интенсификация очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ: Дис. / Терехова Екатерина Львовна; МПС РФ, ДВГУПС. – Хабаровск, 2004.
6. *Алексеев С. Е.* Исследование процессов озонирования для интенсификации очистки сточных вод: Дис. / Алексеев Станислав Евгеньевич; МГСУ. – М., 2005.
7. *Ермолова О. В.* Исследование совместного воздействия озона и ультрафиолетового излучения на сточные воды / О. В. Ермолова, Б. И. Машковец // Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2004. – № 1 (10).
8. *Гончарук В. В.* Влияние УФ-излучения на кинетику разложения катионных ПАВ озона в водной среде / В. В. Гончарук, В. Ф. Вакуленко, Ю. О. Швадчина, А. Н. Сова // Химия и технология воды. – 2007. – 20, № 6.
9. *Зайцева Н. И.* Кинетика окисления модельных токсикантов при фотолизе нитритов и нитратов в водной среде / Н. И. Зайцева, И. С. Байкова, В. О. Швыдкий, Р. Р. Бородулин, Е. В. Штамм, Ю. И. Скурлатов // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – № 4.
10. *Щербакова Г. С.* Деструкция органических примесей в воде при воздействии ультрафиолетового излучения: Дис. / Щербакова Галина Сергеевна; РХТУ. – М., 2004.