

- Житенев, Б.Н. Применение озона для снижения окраски сточных вод предприятий легкой промышленности на примере ОАО «Брестский чулочный комбинат» / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Проблемы водоснабжения, водоотведения и энергосбережения в западном регионе Республики Беларусь: материалы Международной науч.-технич. конф., посвящ. 65-летию победы в Великой Отечественной войне, Брест, 22–23 апреля 2010 г. / БрГТУ; редкол.: С.В. Басов [и др.]. – Брест, 2010. – С. 284–289.
- Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д.Разумовский, Г.Е.Заиков. – М.: Наука, 1974. – 324 с.
- Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
- Белов, С.Г. Разработка метода точного дозирования высоких удельных доз озона при обработке воды / С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2011. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 73–81.
- Хенце, М. Очистка сточных вод: Пер. с англ. / М. Хенце, П. Армос, И. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван – М.: Мир, 2004. – 480 с.
- Житенев, Б.Н. Спектрометрические исследования влияния дозы озона на степень деструкции красителей в водных растворах / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2012. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 26–32.

Материал поступил в редакцию 13.05.13

ZHYTENEV B.N., BELOV S.G., NAUMCHIK G.O. Research of influence of organic DYE-stuff reaction products with ozone on the process of the next biological purification

The article deals with the research results of dependence of oxidability such as BOD₅, finding out by different methods and COD for dye-stuff solutions of various classes and products from ozone destruction by specific ozone dose. The authors also comment on the relations between BOD₅ and COD having different specific ozone doses. The given results show that the increasing of specific ozone dose of the treated compounds leads to decreasing of chemical oxidability of products of destruction, but the treatment of biological oxidability to chemical one increases. In this connection the authors of the article make the conclusion that method of ozone treatment is highly effective for reducing toxic sewage, containing dye-stuff and textile auxiliaries. However, we should take into considerations that different compounds interact with ozone differently. To choose the correct ozone dose while treating sewage there is a necessity to find a criterion reflecting ozone degradability of contamination, which would help to determine the optimum ozone dose for the given sewage.

УДК 628.316

Белов С.Г., Наумчик Г.О.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОМЕТРИИ

Введение. При осуществлении очистки сточных вод методом озонирования сложные органические вещества деструктируются с образованием более простых. При использовании высоких доз озона теоретически возможно разрушение всех органических соединений до CO₂ и H₂O. Однако при этом необходимо обеспечить длительный контакт озона с обрабатываемыми сточными водами. На практике это практически неосуществимо, поскольку при этом необходимы большие объемы контактных резервуаров и очень высокие удельные дозы озона из-за его самораспада. Наиболее рационально разрушать сложные органические соединения, представляющие угрозу для окружающей среды и биологической очистки (как правило, это соединения, содержащие ненасыщенные связи), до более простых алифатических окислосоединений (простейшие органические кислоты, альдегиды, кетоны). Известно, что простые органические окислосоединения хорошо усваиваются микроорганизмами активного ила в процессе биологической очистки. Например, БПК_{полн} уксусной кислоты 0,86, при ХПК 1,07, БПК_{полн} муравьиной кислоты 0,28, при ХПК 0,35 [1]. Для сравнения, ХПК такого известного ароматического соединения, как нитробензол, составляет 1,91 мгО₂/мг вещества, при этом БПК_{полн} данного соединения равно нулю [1].

Однако при осуществлении озонирования возникает вопрос о методе контроля глубины деструкции органических соединений и соответственно, удельной дозы озона. Осуществлять анализ озонированной сточной воды на предмет глубины деструкции органических соединений обычными химическими методами в производственных условиях крайне затруднительно. Использовать методы хроматографии также неудобно, т.к. требуется сложная пробоподготовка и точно неизвестно химическое строение анализируемых веществ. Для оперативного контроля глубины деструкции сложных органических загрязнений до простейших окислосоединений алифатического ряда возможно применение метода УФ-спектрометрии.

Данный метод был использован для определения влияния дозы озона на глубину деструкции органических красителей в водных растворах [2], для разработки инструментального метода определения интенсивности окраски сточных вод [3].

Например, на рисунках 1, 2 приводятся спектры, полученные при обработке органического красителя «Конго красный» и ароматического нитросоединения различными удельными дозами озона [2].

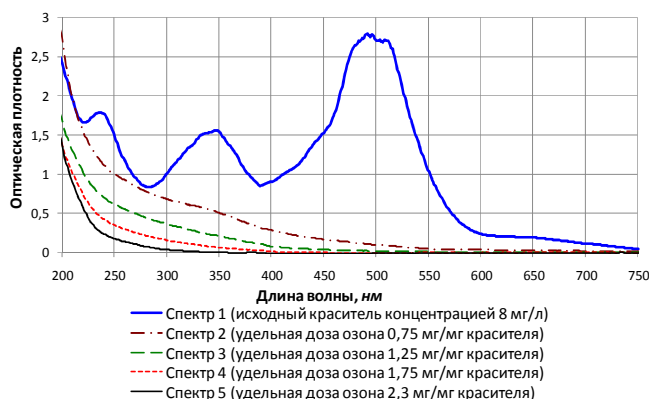


Рис. 1. Спектры водного раствора красителя «Конго красный» с концентрацией 8 мг/л, обработанного различными удельными дозами озона

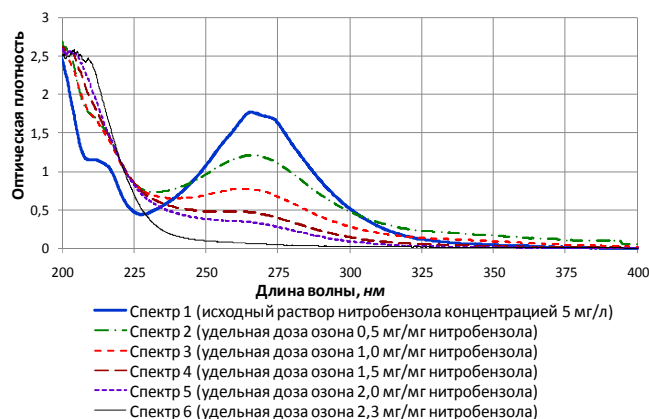


Рис. 2. Спектры водного раствора нитробензола с концентрацией 5 мг/л, обработанного различными удельными дозами озона

Видно, что с увеличением удельной дозы озона в обоих случаях происходит изменение формы спектра в сторону уменьшения поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра, что свидетельствует об упрощении структур молекул, образующихся в результате взаимодействия с озоном.

Спектры поглощения органических соединений в УФ-области спектра в зависимости от электронного строения соединения обуславливаются различными электронными переходами и состоят из нескольких максимумов поглощения на различной длине волны, которые обуславливаются полосами поглощения при возбуждении различных электронных уровней. Существуют следующие полосы поглощения, обусловленные переходом электрона со связывающей π -орбитали на разрыхляющую π^* -орбиталь (обозначается $\pi \rightarrow \pi^*$) – К-полосы, Е-полосы и В-полосы. Е-полосы и В-полосы характерны для ароматических соединений, они обусловлены запрещенными электронными переходами в высокосимметричной молекуле бензола. Интенсивность К-полосы ароматических соединений наиболее высокая, однако данная полоса расположена в более дальней УФ-области спектра (к примеру, для бензола на длине волны 184 нм.). Интенсивность Е-полосы примерно на порядок ниже чем К-полосы (молярный коэффициент поглощения К-полосы бензола — 60000, молярный коэффициент поглощения Е-полосы бензола — 7900), но она расположена в более близкой УФ-области спектра (для бензола на длине волны 204 нм.), что облегчает ее обнаружение с помощью кварцевой УФ-спектрометрии. В-полосы ароматических соединений имеют еще более низкую интенсивность (молярный коэффициент поглощения от сотен до тысяч единиц), но эти полосы находятся в области длин выше 250 нм. Существуют также полосы поглощения органических соединений, обусловленные $n \rightarrow \pi^*$ переходом, обозначаемые как R-полосы. Данные полосы расположены в еще более длинноволновой УФ-области спектра, однако, их значение молярного коэффициента поглощения очень низкое (порядка единиц и десятков), поэтому идентификация органических соединений по данным полосам при низких концентрациях затруднительна [5].

На рисунках 1, 2 поглощение, соответствующее В-полосам, расположенным на длинах волн выше 250 нм, быстро падает с увеличением удельной дозы озона, что свидетельствует о разрушении ароматических структур.

Из литературных источников известно [5], что при озонировании сложные органические вещества претерпевают деструктивные изменения в сторону образования более простых, в основном алифатических оксисоединений. Наиболее стойкими к действию озона среди данных соединений являются органические кислоты.

Поэтому в данной работе исследовалось поглощение простых алифатических оксисоединений в УФ-области спектра для последующего использования полученных данных при разработке метода контроля глубины деструкции сложных органических соединений в водных растворах при озонировании.

Методическая часть. Исследования проводились при помощи спектрофотометра СФ-2000 с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 50 мм. Шаг сканирования составлял 1 нм. Количество циклов накопления – 3. Диапазон длин волн – от 200 до 400 нм. Объектами исследований являлись растворы простых алифатических оксисоединений в дистиллированной воде. Методика проведения исследования заключалась в следующем. Приготавливалась серия растворов исследуемого соединения в дистиллированной воде в диапазоне концентраций от 100 до 5 мг/л и снимались спектры данных растворов. Максимальная исследуемая концентрация соответствовала раствору, оптическая плотность которого не превышала 3 (предел измерения спектрофотометра СФ-2000), а минимальная исследуемая концентрация соответствовала раствору, оптическая плотность которого составляла 0.1, 0.2.

Экспериментальная часть. В работе исследовалось поглощение в УФ-области спектра следующих алифатических оксисоединений: ацетон, циклогексанон, щавелевая кислота, малеиновая кислота, муравьиная кислота, лимонная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, янтарная кислота, винная кислота, а также смеси нескольких вышеперечисленных соединений.

На рисунке 3 представлены спектры поглощения в УФ-области щавелевой кислоты. Данная кислота является одним из конечных продуктов озонирования многих органических веществ [5]. Сама щавелевая кислота с озоном реагирует крайне медленно, однако как указывалось выше, хорошо усваивается микроорганизмами активно ила в процессе биологической очистки.

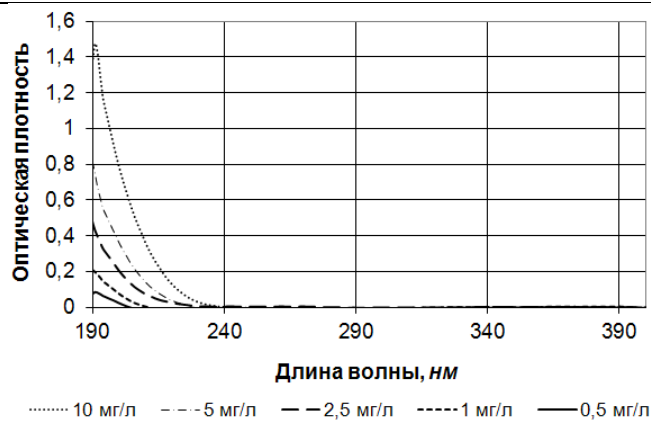


Рис. 3. Спектры поглощения водного раствора щавелевой кислоты

Как видно из спектров, представленных на рисунке 3, щавелевая кислота уверенно определялась до концентрации 1 мг/л, при этом максимум поглощения наблюдался в пределах 190...200 нм в зависимости от концентрации. В области УФ-спектра 250...350 нм щавелевая кислота не поглощает, поэтому с помощью УФ-спектрометрии ее можно уверенно классифицировать как простое алифатическое оксисоединение.

На рисунках 4...10 представлены спектры поглощения других низкомолекулярных алифатических органических кислот, которые также могут являться продуктами глубокой деструкции сложных органических соединений при озонировании. Данные спектры проявляют сходство между собой в том, что поглощение наблюдается только в области ниже 250 нм, причем форма спектра имеет гиперболическую форму с максимумом поглощения на длине волны ниже 200 нм, за исключением малеиновой кислоты, максимум поглощения у которой наблюдается на длине волны 209 нм. Никакого поглощения в области выше 250 нм данные соединения не показывают.

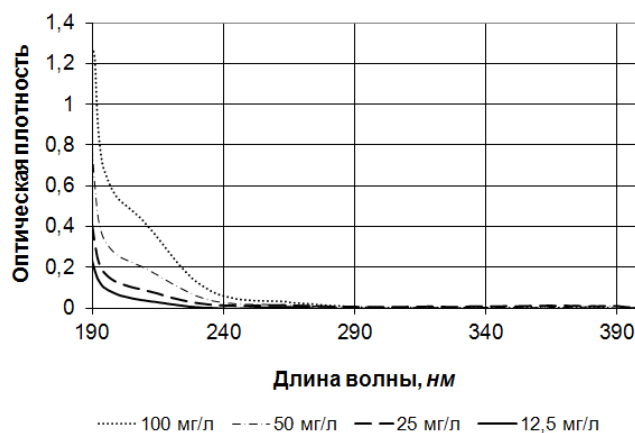


Рис. 4. Спектр поглощения водного раствора муравьиной кислоты

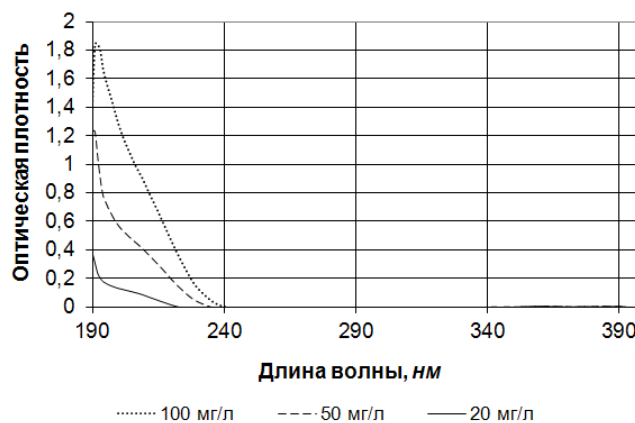


Рис. 5. Спектр поглощения водного раствора винной кислоты

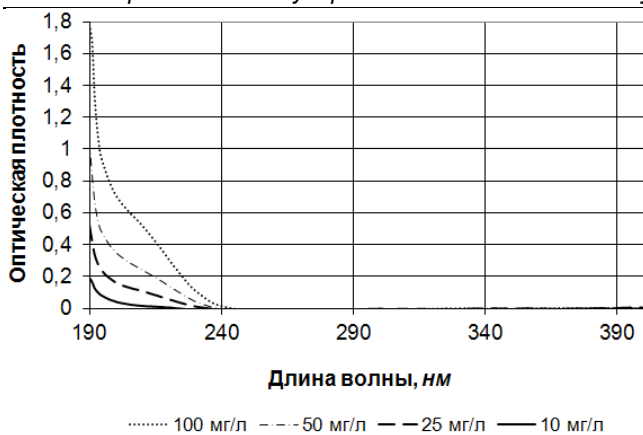


Рис. 6. Спектр поглощения водного раствора лимонной кислоты

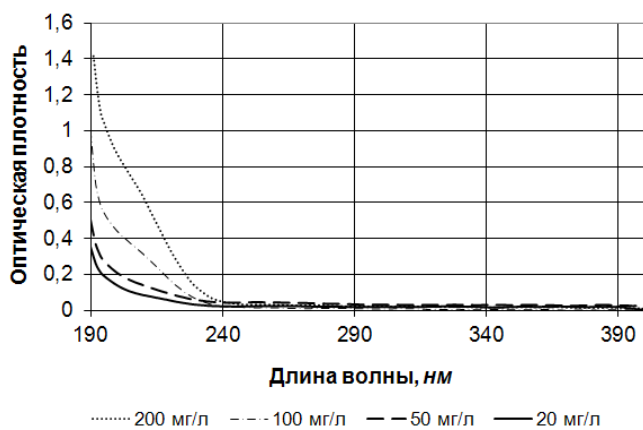


Рис. 7. Спектр поглощения водного раствора уксусной кислоты

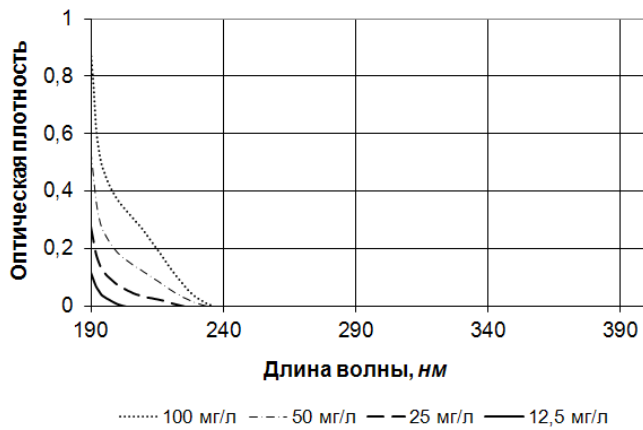


Рис. 8. Спектр поглощения водного раствора янтарной кислоты

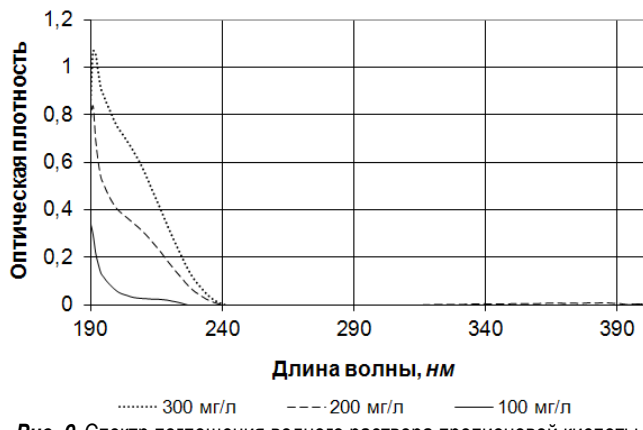


Рис. 9. Спектр поглощения водного раствора пропионовой кислоты

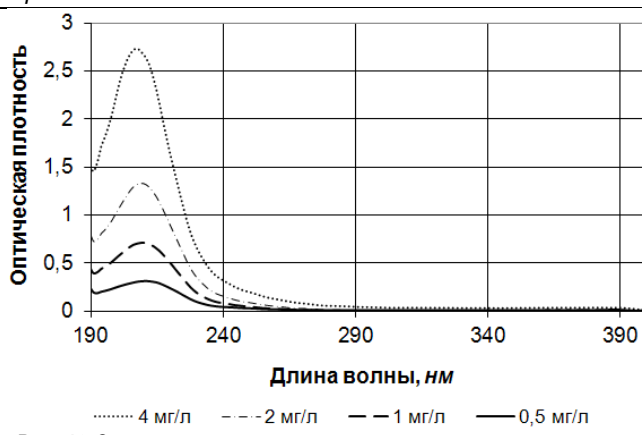


Рис. 10. Спектр поглощения водного раствора яблочной кислоты

На рисунке 11 представлены спектры поглощения простейшего алифатического дикетона — ацетона. Данное соединение в отличие от органических кислот обладает двумя двойными кетосвязями >C=O , в результате, максимум поглощения наблюдается на длине волны 265 нм, что находится в области поглощения В-полос характерных для ароматических соединений. Поэтому идентифицировать ацетон в присутствии ароматических соединений затруднительно, поскольку спектры поглощения данных соединений будут накладываться друг на друга.

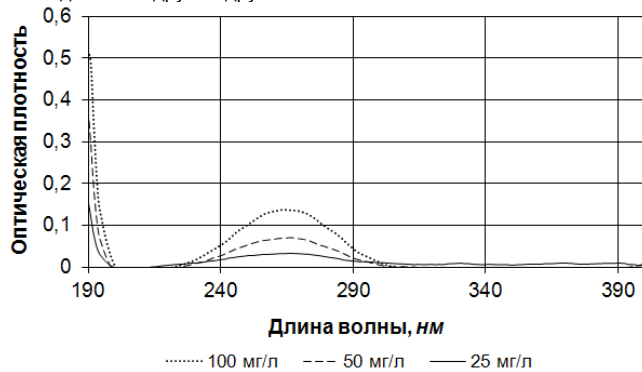


Рис. 11. Спектр поглощения водного раствора ацетона

На рисунке 12 представлены спектры поглощения циклического кетона циклогексанона. Так же как и ацетон, циклогексанон в водных растворах имеет максимум поглощения в области, характерной для ароматических соединений — 276 нм. При этом концентрация, в которой он начинает идентифицироваться при длине оптического пути 5 мм, составляет около 20 мг/л.

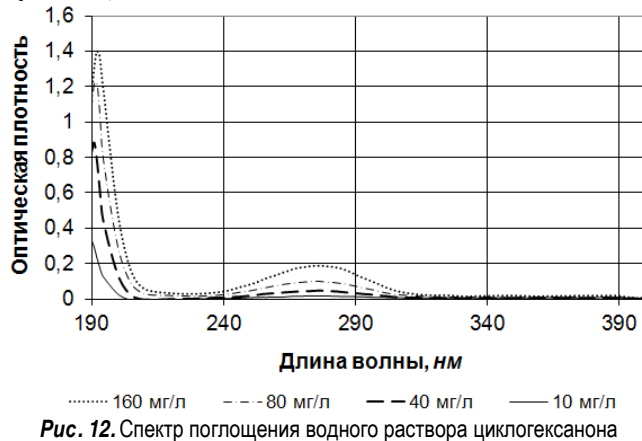


Рис. 12. Спектр поглощения водного раствора циклогексанона

Можно сделать вывод о том, что кетоны можно идентифицировать в водных растворах только в том случае, когда точно известно,

что в данном растворе присутствуют только простые органические кислоты и кетоны и не присутствуют ароматические соединения. Однако концентрации, при которых идентифицируются алифатические и циклические кетоны, не содержащие двойных связей, составляют десятки миллиграмм на литр. Маловероятно образование данных соединений в таких концентрациях при озонировании.

На рисунках 13...15 представлены спектры поглощения различных смесей органических кислот в УФ-области спектра. Данные спектры были изучены по той причине, что при глубоком озонировании сложных органических веществ, основным продуктом деструкции является смесь различных органических кислот.

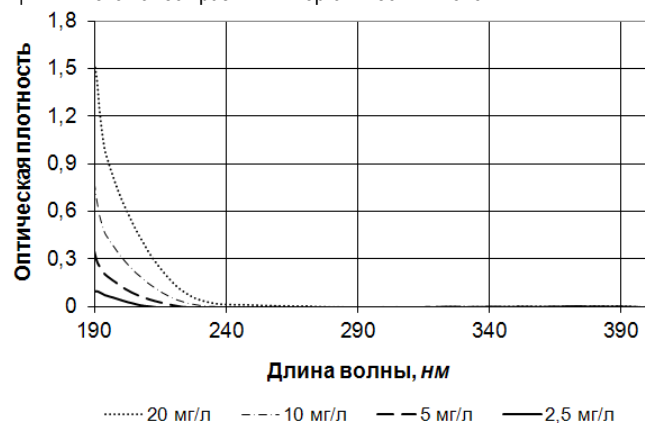


Рис. 13. Спектры поглощения водного раствора смеси муравьиной, щавелевой, уксусной, винной кислот в равных пропорциях

Спектры, приведенные на рисунке 13, показывают поглощение УФ-излучения смеси четырех органических кислот — муравьиной, щавелевой, уксусной и винной, смешанных в равных весовых пропорциях. Данная смесь обнаруживает поглощение, достаточное для обнаружения с помощью УФ-спектрометрии в концентрации 2,5 мг/л и выше. Такой чувствительности вполне достаточно для практического применения данного метода.

На рисунке 14 приведены спектры смеси трех простейших алифатических одноосновных органических кислот — муравьиной, уксусной и пропионовой. Данные кислоты в водных растворах слабо идентифицируются с помощью метода УФ-спектрометрии, поэтому была исследована возможность идентификации смеси данных кислот.

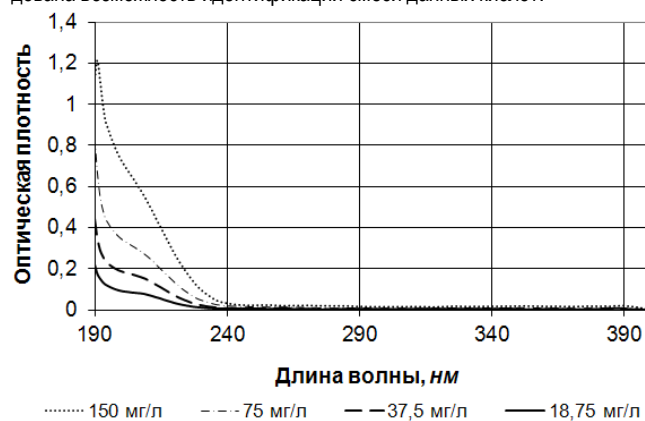


Рис. 14. Спектры поглощения водного раствора смеси муравьиной, уксусной и пропионовой кислот в равных пропорциях

Спектры вышеуказанной смеси показывают поглощение, достаточное для идентификации в концентрации приблизительно 10 мг/л и выше. С учетом того, что данные органические кислоты имеют наиболее слабое поглощение в УФ-области спектра по сравнению с другими окислительными соединениями, полученные результаты показывают, что в большинстве случаев смесь продуктов деструкции после озонирования,

содержащая данные органические кислоты, также может быть идентифицирована.

На рисунке 15 представлены спектры поглощения смеси двух органических кислот — щавелевой и малеиновой, наиболее часто рассматриваемых в научных трудах в качестве конечных продуктов деструкции под воздействием озона [5].

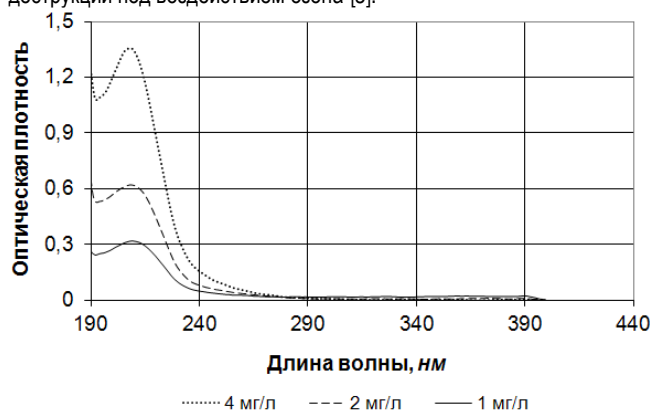


Рис. 15. Спектры поглощения водного раствора смеси щавелевой и малеиновой кислот в равных пропорциях

Как показывают спектры, представленные на рисунке 15, смесь вышеуказанных органических кислот имеет похожую форму спектров поглощения со спектрами для данных индивидуальных соединений, представленных на рисунках 3 и 10. Пределы обнаружения данной смеси кислот, как и индивидуальных соединений, в цветках с длиной оптического пути 50 мм составляет около 0,5 мг/л. Наличие максимума поглощения на длине волны 209 нм в продуктах деструкции позволяет сделать вывод о присутствии в смеси малеиновой кислоты, которая может рассматриваться как продукт неполной деструкции, поскольку содержит двойную связь. Данное вещество относительно безвредное для окружающей водной среды, имеет высокое отношение БПК/ХПК (БПК=0,57 мг O₂/л, ХПК = 0,83 мг O₂/л), поэтому дальнейшее увеличение дозы озона для деструкции малеиновой кислоты является необязательным.

Заключение. Применение озона для очистки природных и сточных вод необходимо в том случае, когда в воде содержатся биологически трудноокисляемые органические соединения в концентрациях, как правило, более нескольких миллиграмм на литр. При глубоком озонировании масса продуктов деструкции увеличивается, поскольку в состав образующихся веществ входят кислород и ионы гидроксила. Поэтому масса образующихся простых алифатических окислительных соединений всегда будет больше, чем исходных веществ, подвергнутых озонированию. Как показывают выполненные исследования, в таких концентрациях органические кислоты уверенно идентифицируются с помощью метода УФ-спектрометрии в водных растворах.

При недостаточной дозе озона окисление может остановиться на стадии образования таких промежуточных продуктов деструкции, как альдегиды, кетоны. Данные соединения являются более токсичными для живых организмов по сравнению с органическими кислотами, поэтому их присутствие в сточных водах нежелательно. Данные соединения обладают поглощением в тех же УФ-областях спектра, что и ароматические, гетероциклические и другие соединения, содержащие ненасыщенные связи. На рисунках 11 и 12 максимумы поглощения соответствующих кетонов в водных растворах составили 265 нм и 276 нм, что заметно выше 250 нм, условной границы за которой отсутствует поглощение В-полос ароматических соединений. Поэтому, если подобрать такую дозу озона, при которой не будет проследиваться поглощение в УФ-области спектра выше 250 нм, то с достаточной уверенностью можно считать, что данные соединения отсутствуют в продуктах озонирования в заметных концентрациях.

В результате выполненных исследований можно сделать вывод, что метод УФ-спектрометрии можно использовать для определения дозы озона, достаточной для разрушения сложных органических соединений до простых алифатических окислительных, таких как

органические кислоты, легко биологически окисляемые в окружающей водной среде и на сооружениях биологической очистки. Это имеет большое значение для совершенствования технологии очистки сточных вод методом озонирования.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика / Н.И. Лихачев [и др.]; под общ. ред. В.Н. Самохина. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с.
2. Житенев, Б.Н. Спектрометрические исследования влияния дозы озона на степень деструкции красителей в водных растворах / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2012. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 26–32.

3. Житенев, Б.Н. Инструментальный метод определения интенсивности окраски сточных вод / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Интенсивность окраски сточных вод. Научно-технические проблемы водохозяйственного и энергетического комплекса в современных условиях Беларуси: сборник материалов международной научно-практической конференции, Брест 21–23 сент. 2011 г.: в 2 ч. / Брест. гос. техн. ун-т; редкол.: П.П. Пойта [и др.]. – Брест, 2011. – Ч. 1 – С. 68–72.
4. Бершгейн, И.Я. Спектрометрический анализ в органической химии / И.Я. Бершгейн, Ю.Л. Каминский. – Л.: Химия, 1986. – 199 с.
5. Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 324 с.

Материал поступил в редакцию 13.05.13

BELOV S.G., NAUMCHIK G.O. Finding out the depth of destruction of organic compounds by method of UV-spectrometry

The article pays much attention to the problems of identification of separate classes of organic compounds in water solutions by method of UV-spectrometry. The usage of this method will allow to simplify considerably finding out the optimum ozone doze while natural waters and sewage being ozoned. The carried out research shows that it is possible, as ozone destroys complicated organic substances first of all, which turn into simple aliphatic oxy compounds. The article gives spectra of organic compounds and of their destruction after interaction with ozone. Besides, one can also find here spectra of simple aliphatic oxy compounds, mainly organic acids in different concentrations. It is stated that organic acids are satisfactorily identified in concentrations from 1 to 30 mg/l, but it depends on chemical structure.

УДК 662.812:628.33

Санюкевич Ф.М.

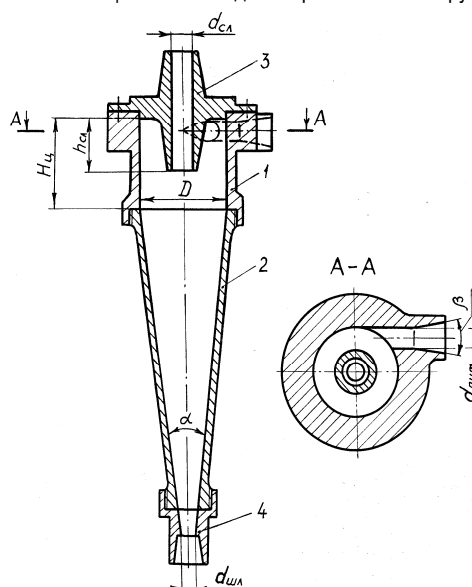
НАПОРНЫЕ МИКРОЦИКЛОНЫ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА АВТОТРАНСПОРТНЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Введение. Одним из наиболее эффективных устройств, использующих действие центробежных полей для сепарации различных компонентов жидкости, являются напорные гидроциклонные аппараты [1-5]. Особенно эффективны гидроциклоны малых диаметров, называемые микроциклонами. С целью обработки больших объемов жидкостей микроциклоны komponуют в мультициклонные блоки с общими камерами питания, слива и шлама.

В общем случае единичный напорный гидроциклон (рис. 1) состоит из цилиндрической части, к которой снизу примыкает своим большим основанием конус 2 с углом конусности α . Для подачи исходной жидкости под избыточным давлением в гидроциклон служит питающий патрубок, выполненный строго по касательной к внутренней поверхности цилиндрической части 1. Такое конструктивное исполнение патрубка обеспечивает создание и постоянную поддержку вращательного движения жидкости, что приводит в свою очередь к появлению центробежной силы, необходимой для разделения исходной двух- или многокомпонентной системы. Осветленная жидкость (слив или легкий компонент) отводится через сливной патрубок 3. Отвод сгущенного шлама (тяжелого компонента) осуществляется через сменные насадки 4. С целью исключения попадания исходной жидкости в осветленный продукт нижнее основание сливного патрубка должно располагаться ниже питающего отверстия. Снижение турбулентности потока жидкости в питающем патрубке в момент ее входа в аппарат обеспечивается его начальной конической частью с углом $\beta=20...35^\circ$.

Поступающая через питающий патрубок под давлением во внутреннюю часть циклона исходная жидкость приобретает в нем вращательное движение. Под действием возникающих значительных центробежных сил твердая фаза (компонент) жидкости движется во внешнем нисходящем потоке 1 (рис. 2) от оси гидроциклона к его стенке по спиральной траектории вниз и выводится из аппарата через шламовую насадку. Осветленная жидкость движется во внутреннем восходящем потоке 2 по спиральной траектории вверх и выводится через сливной патрубок. Внутренний восходящий поток 2 начинается в нижней части конуса вблизи шламового отверстия и

движется вверх, вращаясь в том же направлении, что и нисходящий поток 1. Таким образом, внешний поток 1, подходя к шламовой насадке, делится на нижнюю часть, которая, не изменяя направления поступательного движения, уходит через шламовую насадку, и верхнюю, которая образует восходящий поток, изменяя направление поступательного движения. Вблизи оси циклона центробежная сила становится настолько большой, что жидкость разрывается, образуя вихревой шнур, имеющий вид воздушного столба 3 (рис. 2) с диаметром, составляющим 50...60% диаметра сливного патрубка.



1 – цилиндрическая часть; 2 – коническая часть; 3 – сливной патрубок; 4 – шламовая насадка

Рис. 1. Единичный напорный гидроциклон

Санюкевич Федор Михайлович, к.т.н., профессор кафедры технической эксплуатации автомобилей Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.