

水溶液中环己丁酸的伽玛射线辐射降解研究

贾文宝 何燕泉 凌永生 黑大千 单卿 张焱

(南京航空航天大学材料学院核科学与工程系 南京 211100)

摘要 采用 ^{60}Co γ -射线辐射降解环己丁酸, 通过对辐照前后化学需氧量(COD_{Cr})与 pH 值变化的分析, 研究了不同环己丁酸浓度、初始 pH 值、 H_2O_2 初始浓度和吸收剂量对环己丁酸的辐射降解效果的影响。结果表明: 在相同剂量条件下, 环己丁酸初始浓度越高, COD_{Cr} 去除率越低; 酸性条件更利于溶液中 COD_{Cr} 的去除; H_2O_2 与 γ -射线辐照之间具有显著的协同效应, H_2O_2 初始浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其对 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 环己丁酸的辐射降解的促进效果达到最好。环己丁酸水溶液的 COD_{Cr} 浓度变化服从一级反应动力学方程。

关键词 γ -射线, 辐射降解, 环己丁酸, 动力学分析

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2014.rj.32.050301

环烷酸是炼油厂污水和油砂处理污水(OSPW)中常见的有毒成分之一, 对水生环境中的生物毒害较大, 如果不经处理直接排放将对环境造成重大污染并影响人类健康^[1]。目前环烷酸的降解研究方法主要有微生物法和物理化学法。微生物法成本较低但其处理周期长, 且受外界因素影响较大^[2-4]。物理化学法则成本较高, 常需加入化学试剂, 并且有可能造成二次污染^[5-8]。 γ -射线辐照技术作为一种高级氧化技术, 具有适用范围广、反应速度快、降解效率高且不产生二次污染等特点, 因而受到人们的广泛关注^[9-12]。由于环烷酸组成复杂, 在研究环烷酸降解动力学过程中常采用商品化的单一组分环烷酸作为替代物^[13]。因此, 本文利用 γ -射线辐照技术对环烷酸替代物环己丁酸进行辐射降解处理, 通过对辐照前后环己丁酸水溶液 COD_{Cr} 值的变化情况的分析, 考察了初始浓度、pH 值、双氧水和吸收剂量等因素对降解效果的影响, 并对其降解反应动力学进行了分析。

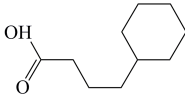
1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

环己丁酸: 纯度>98%, 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司, 其结构、化学性质见表 1; 双氧

水(浓度为 30%)、氢氧化钠、重铬酸钾、硫酸汞: 南京化学试剂有限公司; 浓硫酸、硫酸银: 上海中试化工总公司。所用试剂均为分析纯。实验中所配制溶液用水均为超纯水。DZF-6201 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); UP-10A 型超纯水机(南京前沿仪器设备有限公司); HJ-6 型磁力加热搅拌器(常州华奥仪器制造有限公司); FA1004B 型电子天平(上海佑科仪器仪表有限公司)。

表 1 环己丁酸的结构式和化学性质
Table 1 The structure and chemical properties of cyclohexanebutyric acid

化学名称	环己丁酸
Chemical name	Cyclohexanebutyric acid
结构式	
Structure	
物质的量	170 g
Mole weight	
溶解度	pH 值为 7 的水中溶解度小于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Solubility	Solubility< $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in water (pH=7)
电离常数	5-6
pKa	

1.2 分析方法与仪器

pH 值的测量采用 PHS-3C 型精密 pH 计, 使用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 与 NaOH 调节初始 pH; COD 测

基金资助: 国家重大科学仪器设备开发专项(2013YQ040816)资助

第一作者: 贾文宝, 男, 1968 年 7 月出生, 1999 年于兰州大学获得博士学位, 主要从事核技术应用方面的研究, 副教授,

E-mail: jiawenbao@163.com

通讯作者: 何燕泉, 硕士研究生, E-mail: heyanguan@nuaa.edu.cn

收稿日期: 初稿 2014-04-04; 修回 2014-04-24

试采用重铬酸钾法,使用 5B-3(C))型 COD 快速测定仪进行 COD_{Cr} 测试; γ -射线源为南京航空航天大学辐照中心的 ^{60}Co 放射源,活度为 $1.48 \times 10^{16} \text{ Bq}$,剂量率为 $0.65 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

1.3 试验方法

分别取已配备好(按不同初始浓度、不同初始 pH 值以及加有不同量的 H_2O_2)的环己丁酸溶液样品 80 mL,密封于 100 mL 瓶中。每种规格的样品配制两份:一份用于空白对照,于阴暗处保存;另一份用于辐照处理,吸收剂量分别为 0.65、1.95、3.25、6.5、9.75、13、16.25 和 19.5 kGy。吸收剂量是采用重铬酸银剂量计进行跟踪测试。辐照后与空白样品一起进行分析测试。每份样品设 3 个平行样。所有操作都在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 初始浓度对环己丁酸降解效果的影响

将初始浓度分别为 10、20、30 和 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的环己丁酸溶液进行辐照处理,吸收剂量为 0.65、1.95、3.25、6.5、9.75、13、16.25 和 19.5 kGy。辐照后环己丁酸溶液的 COD_{Cr} 去除率变化趋势如图 1 所示。由图 1 可知,不同初始浓度的环己丁酸 COD_{Cr} 去除率随着吸收剂量的增加而增大,辐照 9.75 kGy 后, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 环己丁酸的 COD_{Cr} 去除率趋于平稳为 97.8%,而 20、30 和 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 COD_{Cr} 去除率分别为 87.8%、45.8% 和 39.7%。在相同剂量下, COD_{Cr} 去除率随着环己丁酸初始浓度增加而下降。这是因为在受到相同剂量的辐照情况下,水溶液水解产生的活性粒子数目大致不变,但水溶液中环己丁酸分子数随着初始浓度变大而不断增加,因此对于较高浓度的环己丁酸溶液,较低剂量下水解产生的活性粒子不足以降解全部的环己丁酸分子因而 COD_{Cr} 去除率较低。从图中可以看出,当剂量超过 9.75 kGy 后,此时进一步增加吸收剂量,较高浓度的环己丁酸的 COD_{Cr} 去除率也随着继续提高。 γ -射线辐射降解环己丁酸的主要机理是, γ -射线与水相互作用,水分子受辐射后分解产生的高反应活性粒子,如羟基自由基,可与环己丁酸发生氧化反应,将其分解为环己基丙烷、4-乙基环己酮、2-甲基-2-戊烯醛、甲酸等小分子有机物,最终产物为 CO_2 和 H_2O ^[8],从而降低了溶液的 COD_{Cr} 值。

经辐照后不同初始浓度的环己丁酸的 pH 值变化情况如图 2 所示。由图 2 可知,环己丁酸溶液辐照后的 pH 随吸收剂量的增加先减少后上升。这可能是由于在环己丁酸的降解过程中有甲酸等小分子酸性物质生成,使得 pH 降低。而随着吸收剂量的增加,小分子酸性物质又被氧化分解,故 pH 上升。

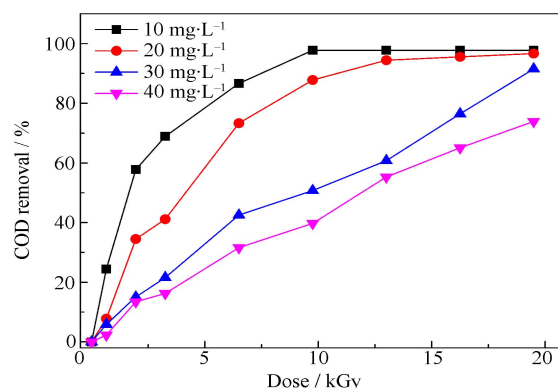


图 1 环己丁酸在不同吸收剂量下的 COD 去除率
Fig.1 COD removal of the cyclohexanebutyric acid solutions at different absorbed doses

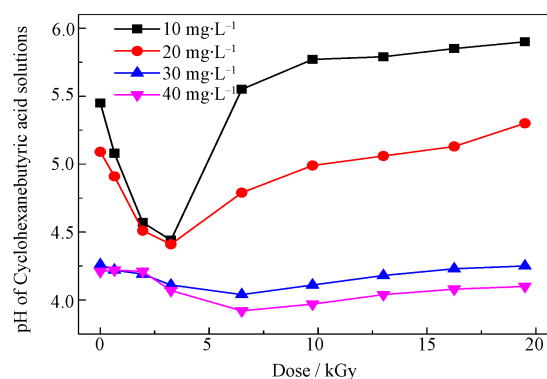


图 2 环己丁酸水溶液在不同吸收剂量下的 pH 值
Fig.2 pH value of the cyclohexanebutyric acid solutions at different absorbed doses

2.2 初始 pH 值对环己丁酸降解效果的影响

将 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 环己丁酸水溶液的初始 pH 分别调为 2.16、3.2、5.12、7.24、9.13 和 11.18,当吸收剂量为 9.75 kGy 时,辐照后环己丁酸溶液的 COD_{Cr} 随初始 pH 的变化曲线如图 3 所示。由 3 图可知,在相同的吸收剂量下,初始 pH 值对环己丁酸的辐射降解具有重要影响,随着 pH 值的升高,辐射降解效率下降。这可能是由于环己丁酸的降解过程主要是氧化作用。而在酸性条件下更有利于羟基自由基的生成^[14],因此更有利于环己丁酸的降解。

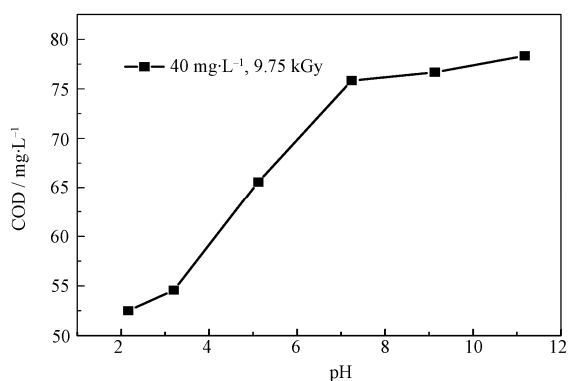


图3 初始 pH 值对环己丁酸水溶液 COD 的影响(环己丁酸初始浓度为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸收剂量为 9.75 kGy)

Fig.3 Effects of initial pH value on COD of the cyclohexanebutyric acid solutions (initial concentration of cyclohexanebutyric acid is $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, adsorbed dose is 9.75 kGy)

2.3 双氧水对环己丁酸降解效果的影响

当初始 pH 值为 2.16、吸收剂量为 9.75 kGy 时, $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 环己丁酸辐照后的 COD_{Cr} 随双氧水初始浓度($0\text{--}5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的变化曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 存在最佳双氧水浓度即 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 使环己丁酸水溶液的 COD_{Cr} 去除明显地提高, 经辐照后溶液 COD_{Cr} 为 $45.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD_{Cr} 去除 58.3% , 比未加双氧水的(COD_{Cr} 去除 32.5%)提高了 25.8% 。因此, 添加双氧水能在辐射降解的基础上进一步提高 COD_{Cr} 去除率, 可在一定程度上降低吸收剂量。

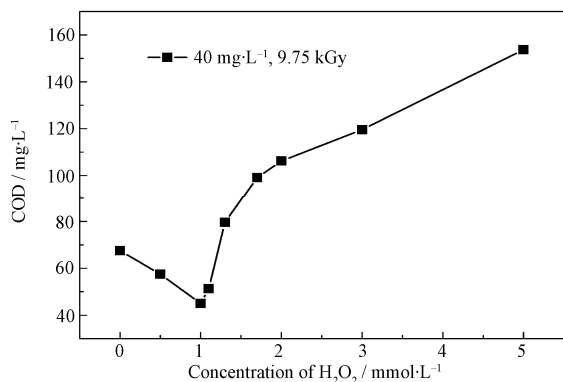


图4 H_2O_2 初始浓度对环己丁酸水溶液 COD 的影响(环己丁酸初始浓度为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸收剂量为 9.75 kGy , $\text{pH}=2.16$)

Fig.4 Effects of initial H_2O_2 concentration on COD of the cyclohexanebutyric acid solutions (initial concentration of cyclohexanebutyric acid is $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, adsorbed dose is 9.75 kGy , $\text{pH}=2.16$)

当初始 pH 值为 2.16, H_2O_2 为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 环己丁酸水溶液的 COD_{Cr} 去除率随吸收剂量的变化见图 5, 其中($\gamma\text{-rays}+\text{H}_2\text{O}_2$)为双氧水和 γ -射线辐射分别单独处理环己丁酸时 COD_{Cr} 去除率数

值之和, 而($\gamma\text{-rays}/\text{H}_2\text{O}_2$)为 γ -射线辐射联合双氧水处理环己丁酸水溶液的 COD_{Cr} 去除率。对比二者可知, H_2O_2 与 γ -射线辐射之间具有一定的协同效应, γ -射线辐射与 H_2O_2 的联合处理效果要好于单独辐照处理与单独添加 H_2O_2 处理的效果之和。例如, 在吸收剂量为 19.5 kGy 时, γ -射线辐射与 H_2O_2 联合处理的样品中, COD_{Cr} 去除率为 88.1% , 而单独辐照处理与单独添加 H_2O_2 处理后的 COD_{Cr} 去除率之和为 76.1% 。

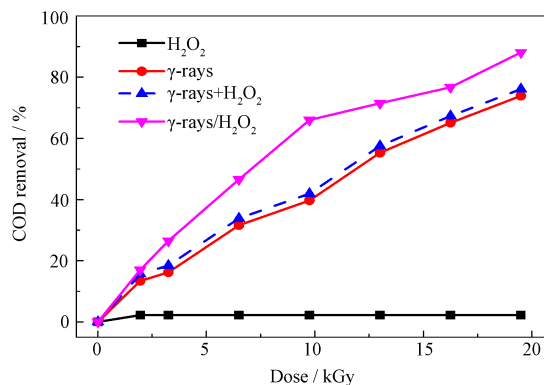
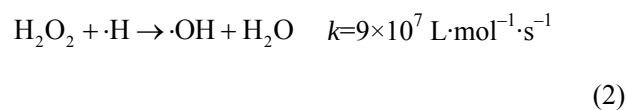
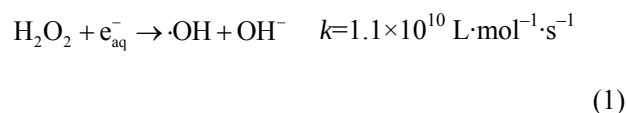


图5 不同机制下 COD 去除率的比较

Fig.5 The comparison of COD removal under different mechanisms

由图 5 可见, 辐照前在环己丁酸溶液中添加适量的双氧水, 能有效地提高环己丁酸的 γ -射线辐射降解效果。这是由于, 适量的双氧水能与水的辐解产物发生以下反应^[15], 增加了具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 的产额, 使得环己丁酸的降解速率加快, 见公式(1)和(2)。



2.4 环己丁酸辐射降解的反应动力学分析

根据 4 种初始浓度的环己丁酸水溶液的 COD_{Cr} 随辐照时间变化得到的数据, 利用方程 $\ln(C_t/C_0)=-kt$ (C_0 与 C_t 分别指辐照前后 COD_{Cr} 的浓度; t 为辐照时间, h), 作 $\ln(C_t/C_0)-t$ 的关系图, 并对曲线进行线性拟合, 得到反应动力学方程、反应速率常数和相关系数(R^2), 见表 2。

由表 2 可知, 不同初始浓度的环己丁酸溶液经辐照后, COD_{Cr} 浓度变化与辐照时间之间有较高相

关系数,说明环己丁酸水溶液的 COD_{Cr} 浓度变化服从一级反应动力学方程。不同初始浓度的环己丁酸的反应速率常数顺序大小为: 0.238 h^{-1} ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) $>$ 0.123 h^{-1} ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) $>$ 0.0693 h^{-1} ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) $>$ 0.0433 h^{-1} ($40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 表明环己丁酸溶液的浓度越大, 其反应速率常数越小。这是因为, 吸收剂量一定时, 水的辐解产生的活性粒子 ($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{e}^{-\text{aq}}$ 和 $\cdot\text{H}$ 等自由基) 大致不变, 当环己丁酸浓度较低时, 环己丁酸分子主要是与 $\cdot\text{OH}$ 直接发生氧化反应, 而当环己丁酸浓度较高时, 环己丁酸分子及其产物对自由基的竞争, 以及可能发生的自由基与自由基之间的重组, 导致降解环己丁酸的反应速率常数变小。

由 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 环己丁酸在含有 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 双氧水与不含的情况下随辐照时间变化得到的数据, 同样利用方程 $\ln(C_t/C_0) = -kt$ (C_0 与 C_t 分别指辐照前后 COD_{Cr} 的浓度; t 为辐照时间, h), 作 $\ln(C_t/C_0)-t$ 的关系图, 并对曲线进行线性拟合, 得到反应动力学方程、反应速率常数和相关系数(R^2), 见表 3。由表 3 可知, 含有双氧水的环己丁酸溶液经辐照后其 COD_{Cr} 浓度变化与时间之间也具有较高的相关系数, 当环己丁酸水溶液中加入适量的 H_2O_2 时, 其 COD_{Cr} 的反应速率常数要高于未加有 H_2O_2 的。表明适量 H_2O_2 能有效地提高 COD_{Cr} 的去除速率。

表 2 环己丁酸在不同初始浓度下的降解动力学
Table 2 Degradation kinetics for cyclohexanebutyric acid solutions of difference initial concentrations

浓度 Concentrations / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	动力学方程 Kinetics equations	速率常数 Rate constants / h^{-1}	相关系数 R^2
10	$\ln C_t/C_0 = -0.238t + 0.00469$	0.238	0.989
20	$\ln C_t/C_0 = -0.123t + 0.0399$	0.123	0.985
30	$\ln C_t/C_0 = -0.0693t - 0.119$	0.0693	0.948
40	$\ln C_t/C_0 = -0.0433t - 0.0323$	0.0433	0.993

表 3 环己丁酸水溶液在含与不含双氧水时的降解动力学
Table 3 Degradation kinetics for cyclohexanebutyric acid in aqueous solutions with and without H_2O_2 ($C_0=40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

溶液 Solutions	动力学方程 Kinetics equations	速率常数 Rate constants / h^{-1}	相关系数 R^2
Absent H_2O_2	$\ln C_t/C_0 = -0.0433t - 0.0323$	0.0433	0.993
Present H_2O_2	$\ln C_t/C_0 = -0.0663t - 0.0199$	0.0663	0.989

3 结论

在相同剂量下, 初始浓度高的环己丁酸 COD_{Cr} 去除率低, 且反应速率常数小; 而初始浓度低的 COD_{Cr} 去除率高, 且反应速率常数大。初始 pH 值对 γ -射线辐射降解环己丁酸的效果有重要的影响, 酸性条件下比中性和碱性条件更有利于溶液 COD_{Cr} 的去除。环己丁酸水溶液的 COD_{Cr} 浓度的变化服从一级反应动力学方程。加有适量 H_2O_2 的环己丁酸水溶液的 COD_{Cr} 去除的反应速率常数要高于未加 H_2O_2 的。 H_2O_2 与 γ -射线辐照之间具有显著的协同效应。 H_2O_2 在与 γ -射线辐照的协同作用过程中, 初始的 H_2O_2 浓度具有重要影响。在初始 pH=2.16, 吸收剂量 9.75 kGy 时, $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 对 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环己丁酸的辐射降解的促进效果达到最好。

参考文献

- Madill R E A, Orzechowski M T, Chen G, *et al.* Preliminary risk assessment of the wet landscape option for reclamation of oil sands mine tailings: bioassays with mature fine tailings pore water [J]. *Environmental Toxicology*, 2001, **16**(3): 197-208.
- Del Rio L F, Hadwin A K M, Pinto L J, *et al.* Degradation of naphthenic acids by sediment micro-organisms [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2006, **101**(5): 1049-1061.
- Herman D C, Fedorak P M, MacKinnon M D, *et al.* Biodegradation of naphthenic acids by microbial populations indigenous to oil sands tailings [J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1994, **40**(6): 467-477.
- Biryukova O V, Fedorak P M, Quideau S A.

- Biodegradation of naphthenic acids by rhizosphere microorganisms [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(10): 2058-2064.
- 5 Iranmanesh S. Removal of naphthenic acid from water using biomass-based activated carbon [D]. Calgary. The University of Calgary. 2013.
 - 6 Afzal A, Drzewicz P, Martin J W, *et al.* Decomposition of cyclohexanoic acid by the UV/H₂O₂ process under various conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **426**: 387-392.
 - 7 Scott A C, Zubot W, MacKinnon M D, *et al.* Ozonation of oil sands process water removes naphthenic acids and toxicity [J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(1): 156-160.
 - 8 Huang Y. Degradation of waterborne contaminants by ozone and hydrogen peroxide [D]. Utah. The University of Utah. 2010.
 - 9 张曼维. 辐射化学入门 [M]. 北京: 中国科学技术大学出版社, 1993: 91-92.
ZHANG Manwei. The introduction of radiation chemistry [M]. Beijing: University of Science and Technology of China Press. 1993: 91-92.
 - 10 王敏, 沈忠群, 杨睿媛, 等. 环境污染物的辐射处理应用研究 [J]. 辐射研究与辐射工艺报. 2007, **25**(2): 95-101.
WANG Min, SHEN Zhongqun, YANG Ruiyuan, *et al.* Progresses in studies on iadiation treatment of environmental pollutants [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2007, **25**(2): 95-101.
 - 11 Pikaev A K. New Environmental Applications of Radiation Technology [J]. *High Energy Chemistry*, 2001, **35**(3): 148-160.
 - 12 Nikola Getoff. Radiation-induced degradation of water pollutants--state of the art [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1996, **47**(4): 581-593
 - 13 Clemente J S, Fedorak P M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(5): 585-600.
 - 14 贾文宝, 魏勇红, 刘建国, 等. γ 辐射联合 H₂O₂ 处理垃圾渗滤液的研究 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2013, **31**(1): 010402(1-5).
JIA Wenbao, WEI Yonghong, LIU Jianguo, *et al.* Studying the treatment effect of γ -rays combined with H₂O₂ on landfill leachate [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2013, **31**(1): 010402(1-5).
 - 15 胡俊, 王建龙. γ 射线辐照 H₂O₂ 联合技术降解 3-氯酚的研究 [J]. 环境科学. 2009, **30**(10): 2936-2939.
HU Jun, WANG Jianlong. Degradation of 3-Chlorophenol in aqueous solution by combined process of γ -radiation and H₂O₂ [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(10): 2936-2939.
 - 16 Tonni Agustiono Kurniawan, Wai-hung Lo, G. Y. S. Chan. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, **125**: 35-57.

Study on the degradation of cyclohexanebutyric acid in aqueous solution by γ -ray irradiation

JIA Wenbao HE Yanquan LING Yongsheng HEI Daqian SHAN Qing ZHANG Yan

(College of materials science and technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100, China)

ABSTRACT A series of experiments on degradation of cyclohexanebutyric acid were performed by ⁶⁰Co γ -ray irradiation with a dose rate of 0.65 kGy·h⁻¹. The effects of cyclohexanolbutyric acid concentration, H₂O₂ concentration, initial pH value, and absorbed dose on irradiation degradation efficiency were studied by analyzing the change of chemical oxygen demand (COD_{Cr}) and pH value before and after degradation. The results indicated that the higher the initial concentration of cyclohexanolbutyric acid was, the lower the COD_{Cr} removal became at the same dose. And the acidic condition was more helpful to the removal of COD_{Cr} than neutral and alkaline conditions. Moreover, H₂O₂ and γ -ray irradiation had a significant synergistic effect, and the irradiation degradation had a promoting effect when the initial concentration of H₂O₂ was 1 mmol·L⁻¹. The change of COD_{Cr} concentration follows the first order reaction kinetics equation.

KEYWORDS γ -rays, Irradiation degradation, Cyclohexanebutyric acid, Kinetic analysis

CLC TL13