

活性艳蓝染料 KNR 的辐照降解研究

王敏 杨睿媛 王文锋 边绍伟 沈忠群

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 用 ^{60}Co γ 射线辐照活性艳蓝 KNR 水溶液, 研究活性染料的辐照降解特性。以脱色率和化学需氧量 COD (Chemical oxygen demand) 去除率为降解指标, 研究了活性艳蓝 KNR 水溶液在受辐照前后的紫外可见光谱变化, 并探讨了吸收剂量、 H_2O_2 加入量、初始浓度、溶液 pH 值和溶液在不同气体饱和下对降解效果的影响。结果表明, 辐射技术能有效降解活性艳蓝染料, 脱色效果十分理想, COD 去除率可达 80% 以上。

关键词 辐照, 活性艳蓝 KNR, 降解, 脱色, 化学需氧量 (COD)

中图分类号 TL99, X103.1

水是极其宝贵的自然资源, 是人类生活和生产活动中不可缺少的物质之一, 是地球上一切生物赖以生存的基本物质。当前, 对水环境构成极大危害的是排放量大、污染面广的工业废水, 其有毒有机污染物难以生物降解, 对环境造成持久性危害。传统的废水处理技术尚无法对有毒有机污染物作有效降解^[1]。因此, 研究和开发新的有机废水处理技术是当今环保领域的一个重要研究课题。

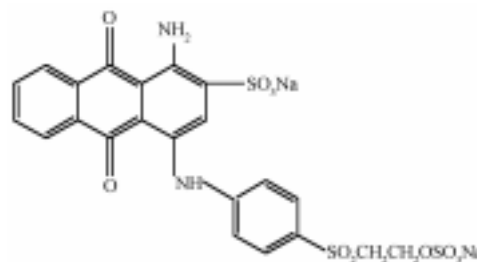
高级氧化技术 (Advanced Oxidation Process, 简称 AOP) 是近十多年来国内外科学界的研究热点之一。它的特点是利用物理或化学手段产生氧化能力极强的活性自由基, 这些活性自由基能将有机污染物有效分解, 甚至能将这些污染物彻底降解为二氧化碳、水和矿物盐, 处理过程不产生新的污染物^[2]。辐射技术处理有毒有机废水是一种物理方法和化学方法相结合的高级氧化技术, 电离辐射辐照产生的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 、羟过氧自由基 $\text{HO}_2\cdot$ 、水合电子 e_{aq}^- 、氢自由基 $\text{H}\cdot$ 等活性粒子, 能和废水中的有机污染物发生反应^[3,4], 从而达到有效降解有机污染物的目的。

我国是纺织大国, 印染废水排放量大、色度深、浓度大, 其有机成分难以生物降解^[5], 是我国难处理工业废水的主要来源之一。印染行业在棉布印花与染色中较多地使用活性染料, 此类染料的生产和使用过程中产生大量的染料废水, 目前尚无治理此类染料废水的有效方法。本工作利用 ^{60}Co γ 射线辐照活性艳蓝 KNR 水溶液, 就辐照剂量、染料初始浓度、pH 值等参数对活性染料脱色和降解效果的影响等, 进行实验研究。

1 实验材料和方法

1.1 试剂和仪器

30% 过氧化氢 H_2O_2 水溶液 (A.R)、98% 硫酸 H_2SO_4 溶液 (A.R)、氢氧化钠 (A.R)、硫酸铈 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (A.R)、硫酸亚铈 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (A.R) 均为市售产品, 未经进一步纯化直接使用。化学需氧量 COD (Chemical oxygen demand) 采用重铬酸钾法测定, COD 反应器和测试试剂均为美国 HACH 公司产品。吸光度测量使用 TU-1800SPC 型紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司)。实验用水为 3 次蒸馏水。活性艳蓝 KNR 由上海染料八厂提供, 未经处理直接使用。其结构如下:



1.2 吸收剂量标定

在钴源辐照室中选定 5 个样品辐照点, 用硫酸铈化学剂量计标定各辐照位置的样品吸收剂量^[6]。低剂量率点 (1、2 号点) 的剂量计溶液为 $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, 含有 $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 0.40 mol dm^{-3} 的 H_2SO_4 , 在 250 mL 试剂瓶中加入该溶液 25 mL, 置于选定的 1、2 号辐照点。对高剂量率点 (3、4、5 号点), 取 25 mL $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

国家自然科学基金 (10175086) 资助

第一作者: 王敏, 男, 1965 年 10 月出生, 1985 年毕业于复旦大学, 现从事核技术在环境保护中的应用研究, 副研究员

收稿日期: 初稿 2003-11-02, 修回 2004-01-08

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液, 也含 $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 0.40 mol dm^{-3} 的 H_2SO_4 , 置于选定的 3、4、5 号点。辐照 16h 后取出, 用紫外分光光度计测量 320nm 处的吸光度, 计算出各点的吸收剂量。表 1 为各辐照点的吸收剂量值。

Table 1 Dose mapping of different positions in the ^{60}Co irradiation chamber

Position number	1	2	3	4	5
Absorbed dose/kGy	4.3	8.9	13.7	17.4	20.3

1.3 实验方法

用 3 次蒸馏水配制不同浓度的活性艳蓝 KNR 溶液, 取其中一个浓度的活性艳蓝 KNR 溶液 25mL 加入不同量的 30% H_2O_2 水溶液, 用硫酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值。除特定的不同气体饱和条件下的辐照实验外, 其余实验均在空气饱和的条件下在标定的样品辐照点进行辐照。辐照 16h 后取出, 当天进行溶液吸光度和 COD 的测定。

1.4 COD 去除率和脱色率的计算

采用重铬酸钾法分别测定辐照前后溶液的 COD_0 和 COD_i , 按下式计算 COD 去除率:

$$\text{COD 去除率} = (\text{COD}_0 - \text{COD}_i) / \text{COD}_0 \times 100\%$$

采用稀释倍数法分别测定辐照前后溶液在可见光区的最大吸收波长处 ($\lambda=589\text{nm}$) 的吸光度 A_0 和 A_i , 按下式计算脱色率:

$$\text{脱色率} = (A_0 - A_i) / A_0 \times 100\%$$

2 结果和讨论

2.1 吸收光谱的变化

水溶液经 ^{60}Co γ 射线辐照产生的主要活性粒子为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、水合电子 (e_{aq}^-)、氢自由基 ($\text{H}\cdot$) 等 (式 1)。在存在 H_2O_2 的条件下, $\text{H}\cdot$ 与 e_{aq}^- 均可以和 H_2O_2 发生反应 (式 2、3) 而转化为 $\cdot\text{OH}$ [7], 因此在该体系中参与反应的主要活性粒子是 $\cdot\text{OH}$ 自由基。

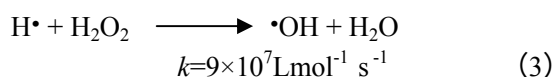
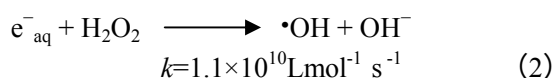
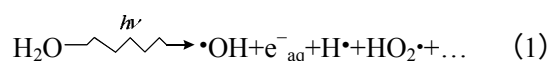


图 1 为初始浓度为 0.30 mmol/L 的活性艳蓝

KNR 水溶液 (含 $9.80 \text{ mmol dm}^{-3}$ 的 H_2O_2 , pH 值为 5.6) 受辐照前后的吸收光谱。从谱中可以看出, 辐照前活性艳蓝 KNR 水溶液在 588、255、205nm 处有 3 个明显的特征吸收峰。辐照后, 随着吸收剂量的增加, 这些吸收峰渐渐下降, 当吸收剂量为 4.3 kGy 时, 紫外区的特征吸收峰消失, 当吸收剂量为 13.7 kGy 时, 可见光区已无明显特征吸收峰, 当吸收剂量达到 17.4 kGy 时, 可见光区和紫外区的吸光度值都接近为零。说明辐照降解反应既破坏了染料分子的发色基团, 同时也破坏了染料的有机分子结构, 证明活性艳蓝 KNR 被有效降解。

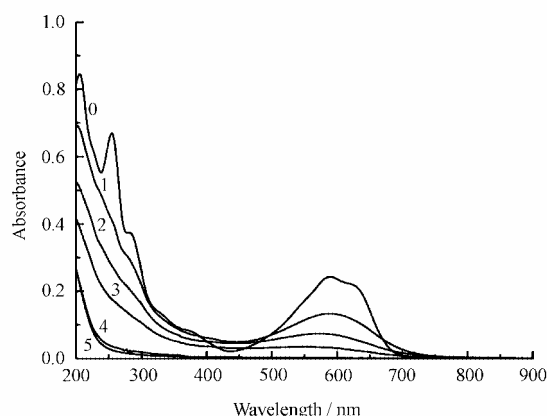


Fig.1 Absorption spectra of KNR aqueous solutions irradiated to different doses (0, 4.3, 8.9, 13.8, 17.4, and 20.3kGy for Curve 0, 1, 2, 3, 4 and 5, respectively.)

2.2 吸收剂量的影响

吸收剂量是影响染料降解的一个重要因素, 图 2 和图 3 分别为活性艳蓝 KNR 溶液 COD 去除率与脱色率和吸收剂量的关系, 活性艳蓝 KNR 的初始浓度为 0.30 mmol/L , 加入的 H_2O_2 含量为 7.35 mmol/L , 溶液 pH 值为 5.6。

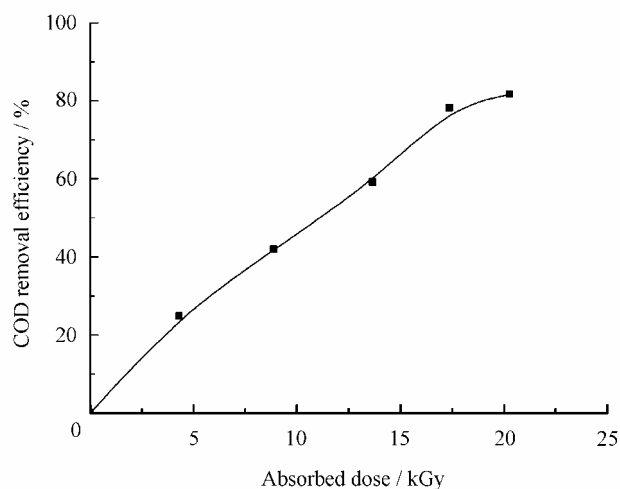


Fig.2 COD removal efficiency from the solutions irradiated to different doses.

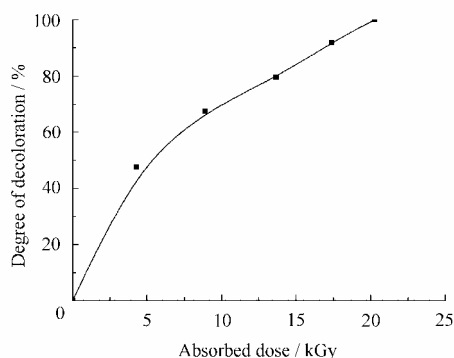


Fig.3 Degree of decoloration of the solutions irradiated to different doses.

由图 2 和图 3 中可见, 染料的 COD 去除率和脱色率随吸收剂量的增加而增加, 当吸收剂量为 20kGy 时, 染料的脱色率已接近 100%。而染料的 COD 去除率在吸收剂量达 20kGy 时最高可达 81%, 且仍未趋饱和, 表明如进一步提高辐照的吸收剂量, 则 COD 去除率还可提高。从脱色率和 COD 去除率的变化来看, 受辐照后, 染料分子的发色基团首先被破坏, 而破坏苯环等有机结构则难度稍大。

2.3 H_2O_2 浓度的影响

H_2O_2 是一种常用的氧化剂, 在降解有机污染物的研究中, 它常被用来和其它技术联合使用以提高污染物的降解效率。在活性艳蓝 KNR 溶液中, 加入不同浓度的 H_2O_2 溶液, 以考察和 ^{60}Co γ 辐照的协同作用。图 4 和图 5 分别为不同吸收剂量下活性艳蓝 KNR 溶液的 COD 去除率与脱色率和 H_2O_2 加入量的关系, 活性艳蓝 KNR 的浓度为 0.30mmol/L, pH 值为 5.6, 溶液的吸收剂量分别为 4.3、8.9、13.7、17.4 和 20.3kGy。

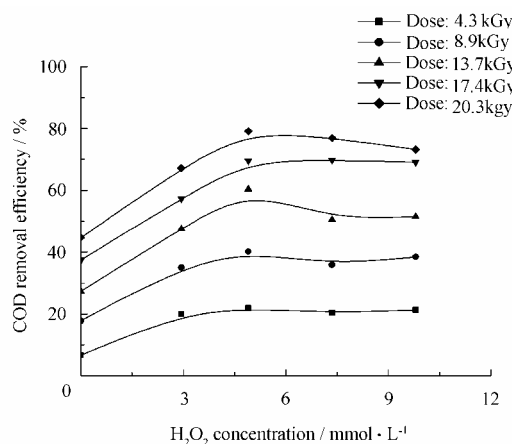


Fig.4 COD removal efficiency from the solutions in different H_2O_2 concentrations and irradiated to different doses

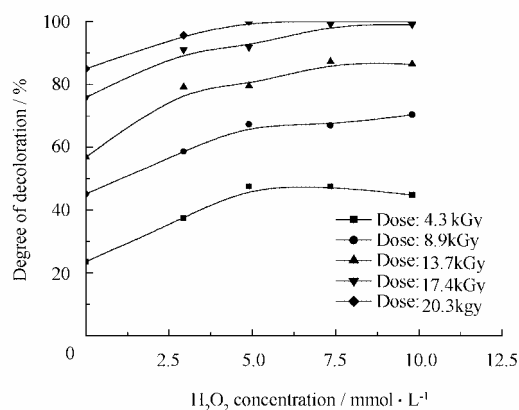
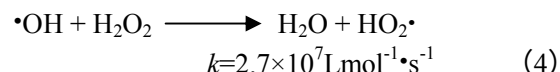


Fig.5 Degree of decoloration of the solutions in different H_2O_2 concentrations and irradiated to different doses

由图 4 和图 5 中可见, 在同一吸收剂量下, 染料的脱色率和 COD 去除率均随 H_2O_2 加入量的增加而增加, 当 H_2O_2 加入量增加到 4.90mmol/L 时, 染料的脱色率和 COD 去除率趋于饱和, COD 去除率略有下降的趋势。这是因为当加入适量的 H_2O_2 后, 辐照所产生的 e_{aq}^- 以及 $\text{H}\cdot$ 可以与 H_2O_2 发生反应(见式 2、3), 由此而增加了羟基自由基的浓度, 而羟基自由基是降解染料分子的主要活性自由基, 所以染料的脱色率和 COD 去除率也随之增大。随着 H_2O_2 加入量进一步增加, 一方面, 在一定的吸收剂量辐照下, e_{aq}^- 和 $\text{H}\cdot$ 的产额是一定的, 再加入多余的 H_2O_2 也不会增加羟基自由基的浓度; 另一方面, 当 H_2O_2 的浓度较大时, $\cdot\text{OH}$ 可以和 H_2O_2 发生如下的竞争反应:



消耗了一些 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 从而降低了染料的降解度。

2.4 染料初始浓度的影响

溶液中染料的初始浓度是影响降解效果的另一因素。图 6 和图 7 分别为不同吸收剂量下溶液中染料的初始浓度和 COD 去除率与脱色率的关系, 溶液中的 H_2O_2 浓度均为 4.90mmol/L, 吸收剂量从 4.3、8.9、13.4 和 17.4kGy。染料的初始浓度对于降解效果的影响很大, 从图 6 和图 7 中可以看出, 随着染料初始浓度的增加, 溶液的 COD 去除率和脱色率都呈下降趋势。这是因为, 随着染料初始浓度的增加, 溶液中的染料分子数也随之增加, 而在相同吸收剂量下, 活性自由基的产额是基本相同的, 所以溶液中的有部分染料分子没有与辐照生成的自由基的反应, COD 去除率和脱色率因而下降。由此看来, 吸收剂量是决定染料降解的最主要因素。

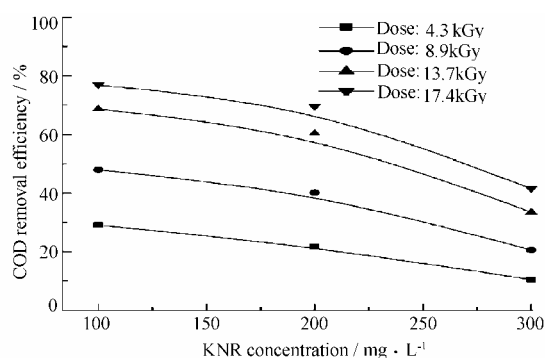


Fig.6 COD removal efficiency from the solutions in different KNR concentrations and irradiated to different doses

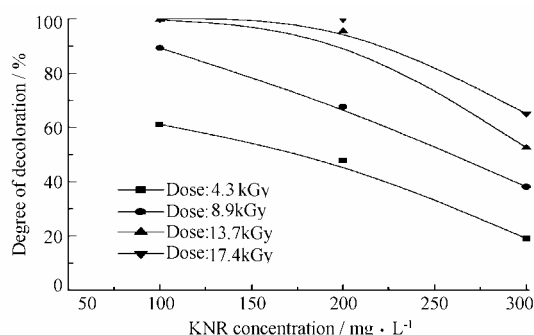


Fig.7 Degree of decoloration of the solutions in different KNR concentrations and irradiated to different doses

2.5 不同 pH 值的影响

通过调节辐照前溶液的 pH 值以考察溶液的 pH 值对辐照降解的影响。图 8 和图 9 分别为不同吸收剂量下染料溶液的 pH 值和 COD 去除率与脱色率的关系，活性艳蓝 KNR 的浓度为 0.30mmol/L，溶液中的 H_2O_2 浓度均为 4.90mmol/L，吸收剂量分别为 kGy。

图 8 和图 9 中 3 个不同 pH 值溶液的 COD 脱除率和脱色率曲线差别较小，说明染料溶液的 pH 值对染料的辐照降解影响不大，相对来说，未调节 pH 值的溶液的 COD 脱除率和脱色率较高，而酸性和碱性条件下的溶液 COD 脱除率和脱色率略低，说明利用辐照技术降解染料溶液的 pH 适用范围较宽。

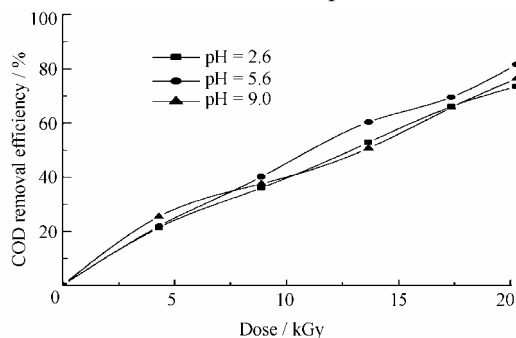


Fig.8 COD removal efficiency from the irradiated solutions in different pH values

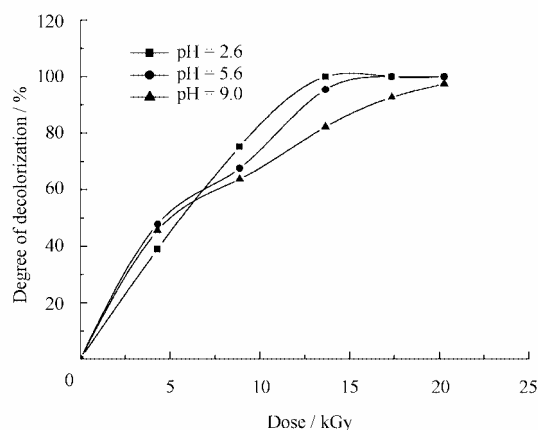


Fig.9 Degree of decoloration of the irradiated solutions in different pH values

2.6 不同气体饱和条件下的降解影响

分别用空气、氧气和 N_2O 气体饱和染料溶液，以考察其对辐照降解的影响。图 10 和图 11 分别为不同气体饱和下染料溶液的吸收剂量和 COD 去除率与脱色率的关系，溶液中活性艳蓝 KNR 浓度为 0.30mmol/L， H_2O_2 的浓度为 4.90mmol/L，吸收剂量分别为 4.30、8.9、13.7、17.4 和 20.3kGy。

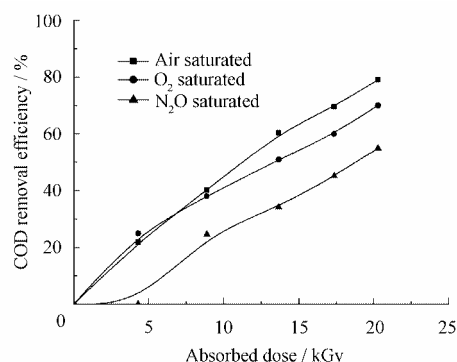


Fig.10 COD removal efficiency of the irradiated solutions saturated by different gases.

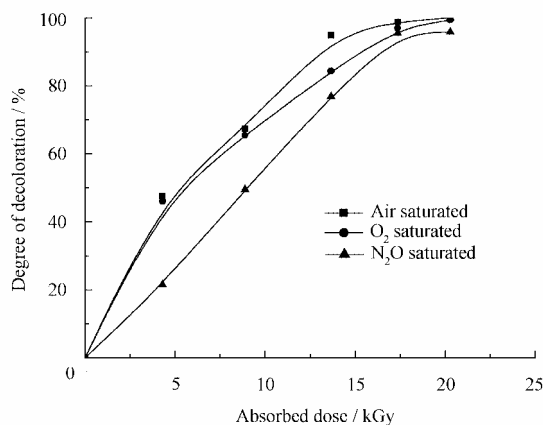


Fig.11 Degree of decoloration of the irradiated solutions saturated by different gases.

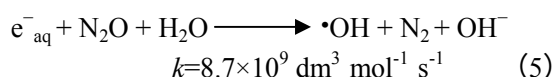


图 10 和图 11 显示, 染料溶液在空气和氧气饱和下的 COD 去除率和脱色率的变化不大, 而 N_2O 气体饱和时溶液的 COD 去除率和脱色率则明显降低。在这 3 种不同气体饱和的溶液中, 辐照所产生的溶剂化电子与氢原子均可以与 H_2O_2 (见式 2、3) 或 N_2O (见式 5) 反应而转化为羟基自由基, 也就是说在相同的辐照剂量下, 不同体系所产生的羟基自由基量基本相同, 而不同气体饱和时溶液的 COD 去除率和脱色率的差别, 主要由不同的后续反应所致。在有氧体系辐射降解过程中, 染料溶液的 COD 去除率和脱色率较高, 可以理解为氧可与反应产生的染料自由基反应生成过氧自由基, 从而推测在染料的辐射降解过程中过氧自由基扮演着重要的角色, 其具体的分子反应机理还需要进一步深入的研究。

3 结论

本文对活性艳蓝染料 KNR 水溶液在 γ 射线辐照下的脱色和降解行为进行了较为全面地研究, 证实辐射技术可以有效处理活性染料废水。在利用辐射技术处理活性染料废水中, 高能射线辐照所产生的自由基是染料分子降解的主要诱因, 同时, 在溶液中添加适量的 H_2O_2 可以有效地提高染料的脱色和降解效率, 辐射技术和其他氧化技术的协同作用

可以较大幅度的降低染料溶液脱色和降解所需的吸收剂量。

致谢 本研究工作得到了上海世龙科技股份有限公司辐照部的大力支持, 实验所用的活性染料由上海染料八厂无偿提供, 在此一并致谢。

参考文献

- 1 韦朝海, 侯轶. 环境保护, 1998, (11): 29-31
WEI Chaohai, HOU Yi. Environ Prot, 1998, (11): 29-31
- 2 钟理, 詹怀宏. 上海环境科学, 2000, 19(12): 568-571
ZHONG Li, ZHAN Huaihong. Shanghai Environ Sci, 2000, 19(12): 568-571
- 3 Kurucz C, Waite T, Cooper W. Radiat Phys Chem, 1995, 45(2): 299-308
- 4 Getoff Nikola. Radiat Phys Chem, 1999, 54(4): 299-308
- 5 王怡中, 符雁. 太阳能学报, 1998, 19(2): 117-126
WANG Yizhong, FU Yan. Acta Ener Sol Sin, 1998, 19(2): 117-126
- 6 吴季兰, 戚生初. 辐射化学, 北京: 原子能出版社. 1993. 34-52
WU Jilan, QI Shengchu. Radiation chemistry, Beijing: Atomic Energy Press, 1993. 34-52
- 7 Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P *et al.* J Phys Chem Ref Data, 1988, 17(2): 513-886

γ -ray induced degradation of reactive blue KNR in aqueous solution

WANG Min YANG Ruiyuan WANG Wenfeng BIAN Shaowei SHEN Zhongqun
(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT The textile industry has been recognized as one of the largest pollution sources of wastewater in China. In this study, the possibility of using irradiation technology to degrade reactive dye in aqueous solution was investigated. The reactive blue KNR in aqueous solutions under different conditions were irradiated by ^{60}Co γ -rays to 4.3, 8.9, 13.7, 17.4 and 20.3 kGy, respectively. Changes of absorption spectra, chemical oxygen demand (COD) and degree of decoloration were examined. A COD removal efficiency of 80% and a decoloration rate of 100% could be obtained. The results suggests that te irradiation technology shall be a promising process for treatment of textile dye waste effluents.

KEYWORDS Irradiation, Reactive blue KNR, Degradation, Decoloration, Chemical oxygen demand (COD)

CLC TL99, X703.1