



科研简报

辐射处理水中酚类的初步探讨

杨秀环 朱永亮 朱 嫻* 刘立群* 张展霞 唐宝英 郑向阳

(中山大学)

摘要 本文以 ^{60}Co 为辐射源, 初步探讨了一些因素, 如 pH 值、吸收剂量率、吸收剂量、酚类的浓度及氧等对水中酚类辐射破坏率的影响。实验结果表明, 当 pH 调至 5, 酚的浓度为 10 ppm, 吸收剂量率为 1235 rad/min, 并通入一定的空气于水中时, 酚的破坏率为 99.5%。同时文中还比较了不同的水样中酚类辐射破坏率的结果。

关键词 辐射破坏; 酚类; $^{60}\text{Co}\gamma$ 辐射源; 照射剂量率。

引 言

高能辐射应用于环境保护是一项新兴技术。国外^[1]已做了大量工作, 证明了辐射技术可以对工业废水、生活污水、污泥及固体废渣等作有效处理。高能辐射可以杀菌, 又能使许多有机和无机化学物质改性、氧化和分解, 使生物耗氧量和化学耗氧量显著地降低。尤其是在含氧水中^[2], 对酚类、氰化物、有机汞、亚硝胺和氯酚类有害毒物等可以进行有效的处理。

酚类化合物对生物及人体极为有害, 而工业废水中, 炼焦、石油、塑料和染织、涂料等工厂排放大量含酚废水。本文选择了水中酚作为辐射处理对象, 用 ^{60}Co 为辐射源, 初步探讨了辐射净化条件, 如 pH 值、吸收剂量率、吸收剂量以及通氧气后对酚辐射破坏率的影响, 并比较了不同水样对酚辐射破坏率的结果。

实 验 部 分

1. 主要试剂和水样制备

(1) 苯酚、对-甲酚、邻-氯苯酚。间-甲酚: AR 级, 经蒸馏提纯配制成 1.0 mg/ml 储备液, 标定后稀释至所需浓度使用。

(2) 无酚水: 蒸馏水经活性炭柱交换制备。

(3) 水样制备: ① 加入一定量酚于无酚水中配成酚标准水样。② 采集河水、自来水加少许固体 NaOH 固定, 测试时用稀 H_2SO_4 调节至合适酸度, 加入一定量酚作实验用水样。

2. 仪器及照射装置

(1) 岛津 UV-240 紫外分光光度计, 1cm 石英吸收池。

(2) 辐射装置: 在 5500 Ci ^{60}Co 辐射源的钴源室中进行。吸收剂量率由广东省测试分析研究所用 Fricke 剂量计测量, 剂量率分别为 1235 rad/min, 668 rad/min, 572 rad/min。

3. 酚的测定方法^[3]

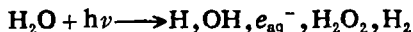
本实验采用醋酸正丁酯萃取——三波长校正本底的紫外分光光度法测定酚的含量。考虑水样

* 朱嫻、刘立群为该校 83 年化学系毕业生

污染程度不同,本底差别较大,影响测量准确度。利用仪器设定三波长计算程序,选取混合酚的吸收波长 294.0 nm 为测量波长,320.0 和 265.5 为校正波长。以照射空白溶液作参比,测定辐射前后酚的变化量。富集倍数为 20 倍时,定量下限为 4.5 ppb。

结 果 与 讨 论

在稀溶液中,辐射能可被水吸收,并引起水分子的辐解反应:



产生氧化性的产物 OH 自由基和 H_2O_2 分子,以及还原性的产物 H 原子和水合电子 e_{aq}^- 。当体系中有溶解氧存在时,将发生 $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ 和 $e_{\text{aq}}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$ 等反应,结果还原性的产物转变为氧化性的产物, (HO_2 、 O_2^-),从而有利于水中污染物质的分解破坏。Micic^[4]及 Neta^[5]报道了酚的辐解过程及机制。我们根据上述反应机理,对含酚水样辐射处理条件作了初步探讨。

(1) 水样 pH 值的选择 水样 pH 值,直接影响苯酚存在形式,根据 Neta^[5]报道,苯酚易与 H、OH 反应,尤其在含氧水溶液中, H^+ 存在可起催化作用。本法用同一吸收剂量率 572 rad/min 及吸收剂量 1.1×10^6 rad 分别照射不同 pH 条件下含 40 ppm 酚的水样,结果见表 1。

表 1 不同 pH 值对苯酚破坏率的影响
Table 1 The effect of pH on the phenol destruction percentage

pH 值 pH	破 坏 率 (%) Destruction percentage (%)	pH 值 pH	破 坏 率 (%) Destruction percentage (%)
2.0	92.0	6.0	90.4
4.0	92.0	7.0	87.3
5.0	92.0	9.0	75.0

由表 1 可见, pH 在 5 以下,酚的破坏率达 92%, pH 在 6 以上破坏率渐趋下降,弱碱性溶液显著降低。

(2) 吸收剂量的影响 固定吸收剂量率为 668 rad/min,用不同的吸收剂量照射含有 40 ppm 酚标准水样,结果见表 2。由表中可见,当吸收剂量率一定时,开始是随照射时间增长破坏率迅速增大,经照射一段时间后,破坏率增长缓慢并趋于饱和。因为反应开始时酚的浓度较高,自由基与酚分子间的碰撞几率大,随照射时间增长,酚的浓度降低,粒子之间的碰撞几率相对减少,从而破坏率增长不显著。

(3) 吸收剂量率选择 固定吸收剂量为 1.1×10^6 rad,改变吸收剂量率,分别照射含 40 ppm 酚标准水样,结果列于表 3。

表 2 吸收剂量对苯酚破坏率的影响
Table 2 The effect of absorption dose on phenol destruction percentage

吸 收 剂 量 (rad) Absorption dose(rad)	破 坏 率 (%) Destruction percentage (%)	吸 收 剂 量 (rad) Absorption dose(rad)	破 坏 率 (%) Destruction Percentage (%)
5.6×10^5	37.5	11×10^5	85.0
7.5×10^5	60.0	13×10^5	87.0
9.4×10^5	82.5		

表 3 吸收剂量率对酚破坏率的影响
Table 3 The effect of absorption dose rate on phenol destruction rate

吸收剂量率(rad/min) Absorption dose rate(rad/min)	破坏率(%) Destruction percentage(%)
1235	70.0
668	85.0
572	92.5

当吸收剂量一定时, 酚的破坏率随吸收剂量率的减少而增大, 这与 Micic^[4] 报道是一致的。因为水辐解的活性产物 $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ 和 $e^-_{\text{水}}$ 是短寿命的, 剂量率高时, 活性产物的浓度增大, 但复合机率亦大, 因此与苯酚反应几率减少, 导致酚破坏率降低。

(4) 酚的浓度 固定吸收剂量率 572 rad/min, 吸收剂量为 1.1×10^6 rad, 分别对不同量的酚标准水样照射, 结果列于表 4。

当照射条件一定时, 酚浓度越高破坏率降低。可见, 要根据水样污染程度选取合适的照射条件。

(5) 不同水样照射结果 固定吸收剂量率为 1235 rad/min, 吸收剂量 1.1×10^6 rad, 分别对含 40 ppm 苯酚的不同水样照射处理, 结果列于表 5。

由表中可见, 同一照射条件, 标准水样破坏率比河水、自来水低。我们认为标准水样用的无酚水是经蒸馏交换制备, 含氧量不如河水与自来水。为了进一步说明溶解氧的作用, 我们在同样的照射条件下对不同浓度的酚标准水样通入氧气, 使其饱和情况下进行照射, 结果见表 6。

表 4 苯酚浓度对酚破坏率的影响
Table 4 The effect of phenol concentration on phenol destruction percentage

苯酚浓度(ppm) Phenol concentration(ppm)	破坏率(%) Destruction percentage(%)
40.0	92.0
60.0	70.0
80.0	62.0
100.0	56.5

表 5 不同水样照射结果
Table 5 Irradiation results of different water samples

水样 Water samples	加入苯酚(ppm) Phenol concentration(ppm)	破坏率(%) Destruction percentage(%)
标准水样 Standard water sample	40.0	70.0
河水 River water	40.0	97.0
自来水 Tapwater	40.0	98.0

数据表明,水样通入氧气后,对含有 100 ppm 的酚标准水样,破坏率达到 99.5%,可见氧气对酚的辐解反应有促进作用。

此外,我们对邻-氯苯酚、对-甲酚、间-甲酚等化合物和混合酚的辐射作了同样的试验,其结果基本相似。

表 6 氧气对酚破坏率的影响
Table 6 The effect of oxygen on phenol destruction percentage

酚标准水样 (ppm) Phenol wncentration in water samples (ppm)	破坏率 (%) Destruction percentage(%)
50.0	~ 100 (检不出酚)
100.0	99.5
1000.0	52.0

结 束 语

综上实验结果,要使酚的辐射破坏率达到最大,水样必须调至微酸性,加入适量氧化剂或装一连续曝气装置,采用合理的照射条件,可以有效地净化含酚水样。

参 考 文 献

- [1] IAEA, "Radiation For a Clean Environment", p. 233 Vienna (1975).
- [2] 马瑞德,潘治平,陆福宽,核技术, 3, 1~7(1981).
- [3] 杨秀环,张展霞,唐宝英,分析测试通报,三波长法本底校正——紫外分光光度法测定酚类化合物, (待发表)。
- [4] O. I. Micic, M. T. Nenadovic, V. M. Markovic, "Radiation For a Clean Environment", P. 233, Vienna, 1975.
- [5] P. Neta, R. W. Fessenden, J. Phys. Chem., 78, 523(1974).

(1984年3月8日收到)

A STUDY OF THE RADIATION DESTRUCTION OF PHENOL IN AQUEOUS SOLUTION

Yang Xiuhuan Zhu Yongliang Zhu Xian Liu Liqun Zhang Zhanxia
Tang Paoying Zheng Xianyang
(Zhongshan University)

ABSTRACT Tests on phenols have been performed to investigate their destruction behavior after treatment with gamma radiation under static system. The irradiation was carried out in a ^{60}Co gamma source. A notable destruction of phenols was found related to the PH, dose rate, oxygen and composition of the medium.

When the water sample (contained 100 ppm of phenol) was adjusted to PH 5, saturated with oxygen and irradiated with a dose rate of 1235 rad/min the phenol destruction percentage was 99.5%.

KEY WORDS Radiation destruction; Phenols; ^{60}Co -gamma source; Irradiation dose rate.