

甲基橙溶液的辐射降解研究

杨睿媛 王敏 沈忠群 王文锋

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 以 ^{60}Co γ 射线为辐射源,对偶氮染料甲基橙进行了 γ 射线辐射降解研究,探讨了 H_2O_2 加入量、吸收剂量、初始浓度和溶液pH值对辐射降解结果的影响。结果表明, γ 射线辐射能有效降解甲基橙,化学需氧量(COD)去除率可达80%以上,脱色效果显著。 H_2O_2 加入量、吸收剂量、初始浓度均与甲基橙的降解效率有关,而溶液的pH值对降解影响不大。实验证实,利用 γ 射线辐射降解技术处理染料废水是一种可行的方案。

关键词 γ 射线辐射,降解,COD,甲基橙

中图分类号 TL99, X703.1

我国是个纺织大国,印染废水是纺织工业污染的主要来源^[1]。印染废水因其水量大、色度高、化学需氧量(COD)较高,一直是工业废水处理中的一个重要问题。偶氮染料是印染行业中普遍使用的一类染料^[2],由于偶氮染料废水具有色度深、毒性大、结构复杂和难生物降解等特点,目前现行的废水治理技术往往不能达到满意的效果。

20世纪80年代以来,高级氧化技术AOP(Advanced oxidation process)引起了世界各国环境科技界的广泛重视。它的特点是通过物理或化学手段产生氧化能力很强的活性自由基,这些自由基能有效分解有机污染物,甚至彻底地将有机污染物氧化分解为二氧化碳、水和矿物盐等无害无机物,不会产生新的污染^[3]。利用辐射技术治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。研究表明,通过电子束或 γ 射线辐照,可以有效脱除难降解有机污染物^[4-6]。这是一种具有广阔应用前景的高级氧化技术,国际原子能机构将辐射技术在环境保护中的应用列为21世纪原子能应用的主要研究方向。

本工作选择典型的偶氮结构染料甲基橙为研究对象,利用 ^{60}Co 产生的 γ 射线作为辐照手段,通过测定在不同辐照条件下甲基橙染料溶液的COD和吸光度,研究其在活性自由基的作用下,偶氮键 $-\text{N}=\text{N}-$ 断裂,最终被降解为无机物的反应进行程度,并研究了辐照剂量、过氧化氢、不同起始浓度和不同pH值对辐射降解反应的影响。

1 实验材料和方法

1.1 试剂和仪器

甲基橙(MO)、30%过氧化氢水溶液(A.R)、98%硫酸溶液(A.R)、氢氧化钠(A.R)、硫酸铈(A.R)、硫酸亚铈(A.R)均为市售产品,未经纯化直接使用。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)。

1.2 COD去除率和脱色率计算

COD去除率根据下式计算:

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

COD_0 、 COD_i 分别为辐照前后甲基橙溶液的COD值。

脱色率计算:

在最大吸收波长处测定甲基橙溶液辐照前后的吸光度,根据下式计算:

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

A_0 、 A_i 分别为辐照前后甲基橙溶液在最大吸收波长处的吸光度。

1.3 实验方法

1.3.1 吸收剂量标定 各取 $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液(含 $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4) 10mL放入250mL试剂瓶中,将试剂瓶置于 ^{60}Co 源室的不同位置辐照16h,样品

国家自然科学基金(10175068)资助

第一作者:杨睿媛,女,1974年6月出生,2002年毕业于内蒙古大学,物理化学专业,研实

收稿日期:初稿2003-07-04,修回2003-08-20

辐照完毕后,利用紫外可见分光光度计测量吸光度, 计算 ^{60}Co 源室不同位置的吸收剂量 (见表 1)。

Table 1 List of absorbed dose

The number of position	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
Absorbed doses / kGy	4.30	8.88	13.67	17.36	20.28

1.3.2 辐照实验 每次实验前,用 3 次蒸馏水配制不同浓度甲基橙溶液,在空气饱和的气氛下进行辐照实验,辐照 16h 后取出,立即进行溶液 COD 和吸光度的测试。

2 结果与讨论

水溶液经 γ 射线辐照后,水分子被激发和电离从而产生大量活性粒子,这些粒子主要包括羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、水合电子 (e_{aq}^-)、氢原子等。而反应过程中生成的羟基自由基是最活泼的氧化剂之一,能有效分解难生物降解的有机物。

2.1 H_2O_2 的影响

各取浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、pH 值 5.5 的甲基橙溶液 10mL 放入 250mL 试剂瓶中,溶液中含过氧化氢浓度分别为 2.45、4.90、7.35、9.80、12.25、14.70 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$,将试剂瓶置于已经标定过吸收剂量的位置上辐照。辐照后测定吸光度值、COD 值。

甲基橙的 COD 去除率与过氧化氢浓度的关系

Table2 The COD values of methyl orange under different H_2O_2 concentrations

Concentration of $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	COD values under different adsorbed doses/ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$			
	The Solution before irradiation	1 [#]	4 [#]	5 [#]
0	445	431	309	267
2.45	469	447	273	209
4.90	513	472	244	188
7.35	542	492	225	172
9.80	582	528	241	178
12.25	598	541	223	137
14.70	641	562	272	168

甲基橙溶液 COD 去除率随着 H_2O_2 浓度的增加而增加,这是因为 H_2O_2 可与水合电子发生如下的反应^[7]: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$,由此增加了 $\cdot\text{OH}$ 自由基的量,甲基橙的降解度也随之增加。

随着 H_2O_2 浓度的增大,COD 去除率增长幅度下降。这可能有两方面原因:一方面,随 H_2O_2 浓度增大, $\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$ 的副反应与主反应形成竞争反应,消耗了 $\cdot\text{OH}$ 自由基所致;另一方面, H_2O_2 在 COD 测试中可被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化,使所测 COD 值偏大。含 $14.70 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2O_2 的 3 次蒸馏水的 COD 测试值为 $238 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$,说明 H_2O_2 干扰了样品的 COD 测试。从表 2 中可以看到,不

见图 1 和表 2。从图 1 和表 2 中可以看出, H_2O_2 的浓度为 $0-12.25 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,在不同辐照剂量下,均表现为随着 H_2O_2 浓度的增加,COD 去除率增加,但随 H_2O_2 浓度的增大,COD 去除率增长幅度下降。当 H_2O_2 的浓度大于 $12.25 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,高辐照剂量下 COD 去除率出现下降趋势。

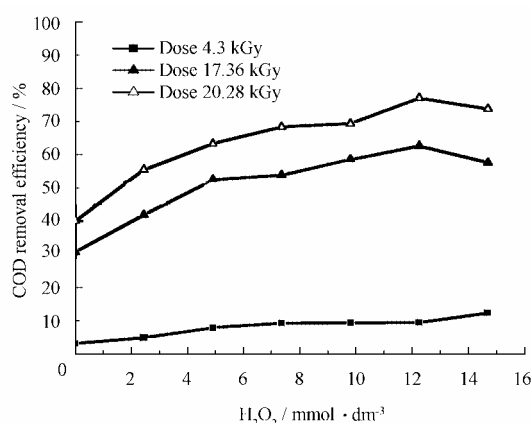


Fig.1 COD removal efficiency vs concentration of H_2O_2

含 H_2O_2 的浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的甲基橙原溶液的 COD 值为 $445 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。而相同浓度,含 H_2O_2 的甲基橙原溶液及在 4.3 kGy 剂量辐照后,COD 值均高于 $445 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$,这可能是由于溶液在辐照前后均有 H_2O_2 的存在,影响了 COD 的测定值,导致 COD 值升高。我们认为,这可能是导致 COD 去除率增长幅度降低的主要原因。而 $\cdot\text{OH}$ 与 H_2O_2 的副反应对甲基橙降解的影响相对来说是较小的。同时也说明,在较低的辐照剂量或较高的 H_2O_2 浓度下,反应体系中还有部分 H_2O_2 残留下来,这样溶液中剩余的 H_2O_2 就干扰了 COD 值的测定。

甲基橙的脱色率和过氧化氢浓度的关系如图 2

所示。从图 2 中可以看出,直线的斜率很小。说明随过氧化氢浓度的增加,脱色率没有明显增加,增长幅度较小。但随剂量的增大,曲线整体上移,说明吸收剂量是染料脱色的主要因素。这是因为 $\cdot\text{OH}$ 自由基主要由 γ 射线辐照产生, H_2O_2 起到了增强辐照降解的协同作用。

2.2 吸收剂量的影响

各取浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、pH 值 5.5 的甲基橙溶液 10mL 放入 250mL 试剂瓶中,溶液含过氧化氢浓度分别为 2.45、4.90、12.25 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$,将试剂瓶置于标定的位置上进行辐照。辐照后测定吸光度值、COD 值 (COD 值见表 3)。

Table 3 The COD values of methyl orange under different adsorbed doses

Adsorbed Doses / kGy	COD values at different concentration of H_2O_2 / $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$			
	0	2.45	4.90	12.25
0	445	470	513	598
4.30	431	447	472	541
8.88	398	384	419	467
13.76	346	327	325	344
17.36	309	273	244	223
20.28	267	209	188	137

甲基橙的 COD 去除率、脱色率与吸收剂量的关系见图 3 和图 4。从图 3 和图 4 中可以看出,在 H_2O_2 浓度一定的情况下,甲基橙溶液 COD 去除率和脱色率均表现为随吸收剂量的增加而增大。这主要由于溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基为水受到辐照后产生的,其累计浓度与吸收剂量相关。

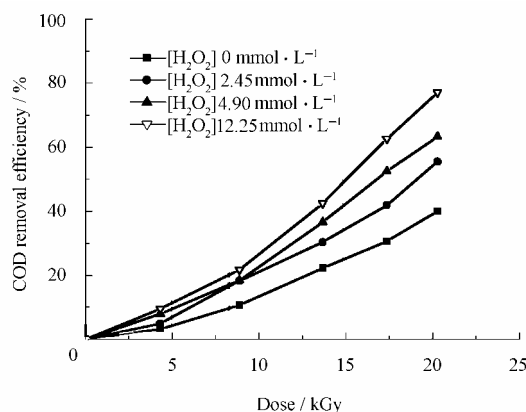


Fig.3 COD removal efficiency vs dose

过氧化氢浓度增大时,直线斜率略有增大。说明随 H_2O_2 浓度的增大,COD 去除率和脱色率增长幅度也有所增大。说明吸收剂量对染料的降解起主要作用, H_2O_2 的加入对甲基橙的降解反应起协同作用,两者协同作用时,可以达到较高的降解效率。

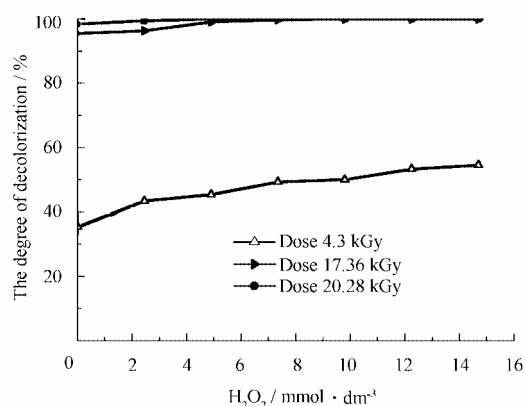


Fig.2 The degree of decolorization vs concentration of H_2O_2

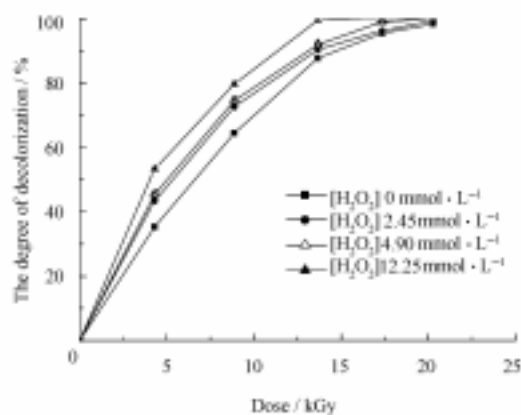


Fig.4 The degree of decolorization vs dose

图 5 为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲基橙原溶液 (含 4.90 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2O_2 , pH 值为 5.5) 在不同剂量辐照后溶液的吸收光谱。从图 5 中可以看出,辐照后甲基橙溶液的可见及紫外区吸收峰值都相应下降,最后趋于消失。甲基橙在可见光区的特征吸收峰消失,说明降解反应破坏了染料分子中的发色基团。此外,经辐照后溶液由橙红色变为无色,也说明了 $\cdot\text{OH}$ 自由基与甲基橙的发色基团发生反应,使色度消退。同时,紫外区吸收峰的降低,证明辐照还破坏了苯环等分子结构,结合 COD 值的降低,说明甲基橙分子被有效降解,可以最终被降解为无机物。

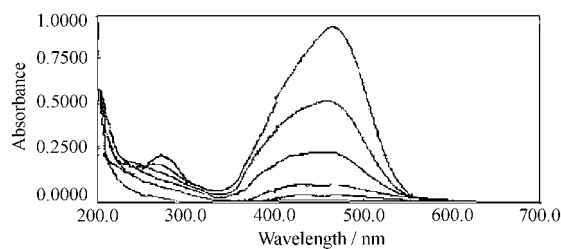


Fig.5 Absorption spectra of methyl orange solution with different irradiation dose

甲基橙溶液的脱色效率远远高于 COD 去除率，说明在偶氮染料的降解过程中，染料化合物首先被破坏的是分子中的发色基团 ar-N=N-ar (ar 代表芳环)，然后再破坏分子中的苯环等反应活性较低的部位，所以 COD 的去除要慢一些。

2.3 初始浓度的影响

各取浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.75 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的甲基橙溶液 10mL (pH 值为 5.5，过氧化氢浓度为 $9.80 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 放入 250mL 试剂瓶中，将试剂瓶置于已经剂量标定的位置上辐照 (吸收剂量为

13.67 kGy)。辐照后测定溶液的吸光度值、COD 值。溶液初始浓度对甲基橙 COD 去除率的影响见表 4 和图 6，从表 4 和图 6 中可以看出，随着甲基橙浓度的增大，甲基橙的脱色率有一定下降，COD 去除率有明显下降，当甲基橙浓度加倍时，它的 COD 去除率也以相近倍数下降。这是因为，辐照剂量一定的情况下，可近似认为水溶液经辐照产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基的量是一定的。由于染料化合物首先被破坏的是发色基团，所以脱色率没有明显下降，但随着反应物总量的提高，用于进攻发色基团的 $\cdot\text{OH}$ 自由基增加，与分子中苯环等活性较低部位反应的 $\cdot\text{OH}$ 自由基就相应减少，导致 COD 去除率有明显下降。

2.4 pH 值的影响

调节过氧化氢含量为 $9.80 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、甲基橙浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液 pH 值分别为 2.5、5.5、8.5、11.0，各取 10mL，放入 250mL 试剂瓶中，将试剂瓶置于已经剂量标定的位置上辐照 (吸收剂量为 17.36 kGy)。辐照后测定溶液的吸光度值、COD 值。

Table 4 The COD values of methyl orange under different initial concentrations

$C / \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	COD / $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$		$\Delta\text{COD} / \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	The degree of decolorization / %
	The solution before irradiation	The solution after irradiation		
0.5	359	66	293	100
0.75	468	168	300	97.53
1.0	582	352	230	95.75
1.5	863	626	237	84.80

pH 值对甲基橙 COD 去除率的影响见图 7。从图 7 中可以看出，溶液的 pH 值对甲基橙的降解反应影响不大，随着甲基橙溶液变为碱性，它的 COD 去除率有所下降，但下降的幅度不大。这说明 γ 辐射降解偶氮染料废水技术的 pH 值适用范围是很宽的。

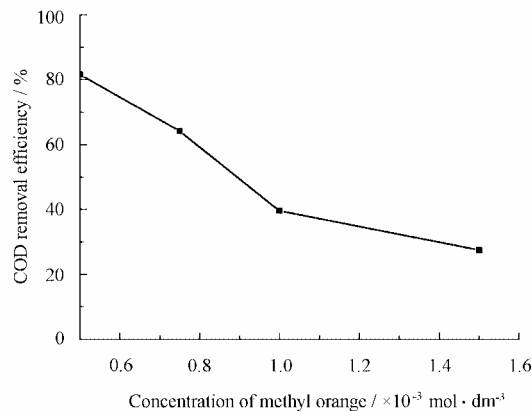


Fig.6 COD removal efficiency vs concentration of methyl orange

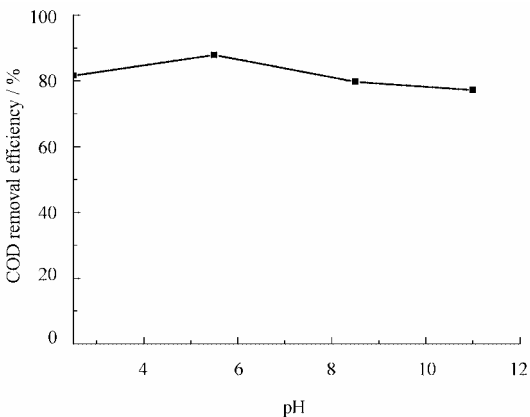


Fig.7 COD removal efficiency vs pH value

3 结论

(1) γ 射线辐射能有效降解偶氮染料废水，甲基橙初始浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的 COD 去除率可达 80% 以上，初始浓度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的甲基橙溶液，在辐照剂量为 13.67 kGy 、 H_2O_2 浓度 $12.25 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时脱色率可达 100%。

(2) γ 射线辐照过程中, 吸收剂量在甲基橙的降解中起主要作用, 但 H_2O_2 的存在能促进甲基橙的降解。溶液初始浓度对 COD 去除率有明显影响, 溶液 pH 值与降解反应关系不大。

(3) γ 射线辐照与 H_2O_2 结合可以得到良好的处理效果。

参考文献:

- 1 陈扬, 同帆, 程刚等. 西北纺织工学院学报, 1999, **13**(2): 201-207
CHEN Y, TONG Z, CHENG G *et al.* J Northwest Institute of Textile Science and Technology, 1999, **13**(2): 201-207
- 2 侯毓汾, 朱振华, 王任之. 染料化学. 北京: 化学工业出版社, 1994. 1-563
- 3 钟理, 詹怀宏. 上海环境科学, 2000, **19**(12): 568-571
ZHONG L, ZHAN H H. Shanghai Environment Science, 2000, **19**(12): 586-571
- 4 Duarte C L, Sampa M H O, Rela P R *et al.* Radiat Phys Chem, 2000, **57**: 513-518
- 5 Pikaev A K. Radiat Phys Chem, 2002, **65**: 515-526
- 6 Getoff N. Radiat Phys Chem, 1999, **54**: 377-384
- 7 吴明红, 包伯荣. 辐射技术在环境保护中的应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 1-219
WU M H, BAO B R. The Application of Irradiation Technology in Environment. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 1-219

The study on degradation of methyl orange in aqueous solution under γ -irradiation

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

ABSTRACT The degradation of methyl orange has been studied under ^{60}Co γ -ray irradiation. Results of the experiments show that the dye has gone a high rate of decolorization with high COD removal efficiency. The experiments show the feasibility of using γ -irradiation processing to treat the dye wastewater.

KEYWORDS γ -irradiation, Degradation, COD, Methyl orange

CLC TL99, X703.1