

# 活性红 m-3BE 的辐照降解研究

杨睿媛, 王敏, 王文锋, 沈忠群

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

**摘要:** 利用电子加速器产生的高能电子束为辐照源, 对较高浓度的活性染料活性红 m-3BE 进行了辐射降解研究, 探讨了  $H_2O_2$  加入量、吸收剂量对辐照降解结果的影响和辐照前后溶液 pH 值的变化。结果表明, 电子束辐射能有效降解活性红 m-3BE, 脱色效果显著, 脱色率达 100%, 化学需氧量(COD)去除率可达 47%, 经 2.3 kGy 剂量辐照后溶液的 pH 值已有明显下降。 $H_2O_2$  加入量、吸收剂量均与活性红 m-3BE 的降解效率有关, 溶液 pH 值的变化可能有利于提高废水的可生物降解性。实验证实, 利用电子束辐射降解技术处理染料废水是一种可行的方案。

**关键词:** 电子束; 活性红 m-3BE; 降解; 脱色; COD

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-6504(2005)增-0001-03

活性染料是根据棉纤维的结构特点, 使染料与纤维的伯醇羟基发生化学键结合而固色。活性染料的分子结构特点在于既包括一般染料的结构, 如偶氮、蒽醌等作为活性染料的母体, 又含有能够与纤维发生反应的活性基团, 活性基又通过某些连接基与母体染料连接<sup>[1]</sup>。

因此, 要将活性染料完全降解就需要更加有效的水处理技术。高级氧化技术[Advanced Oxidation Process(AOP)]是 20 世纪 80 年代开始形成的处理有毒污染物技术, 它的特点是通过反应产生羟基自由基( $\cdot OH$ ),  $\cdot OH$  具有极强的氧化性, 通过自由基的反应能够将有机污染物有效地分解, 甚至彻底地转化为无害无机物。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  $\gamma$  射线辐照, 高能射线与水反应产生的  $\cdot OH$ 、水合电子( $e^-_{aq}$ )、氢原子(H)等活性自由基可以将废水中的有机污染物有效降解<sup>[2-4]</sup>。

本文利用电子加速器产生的高能电子束为辐照源, 对高浓度活性染料活性红 m-3BE 进行了辐射降解研究, 研究了  $H_2O_2$  加入量、吸收剂量对辐照降解结果的影响和辐照前后溶液 pH 值的变化。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

30% 过氧化氢(A.R)、硫酸铈  $Ce(SO_4)_2$ (A.R)、硫酸亚铈  $Ce_2(SO_4)_3$ (A.R) 均为国产市售产品, 未经进一步纯化直接使用。COD 反应器、测试试剂和 DR/

890 比色计均为美国 HACH 公司产品。吸光度测量使用 TU-1800SPC 型紫外可见分光光度计, pH 值测量使用 pHSJ-4A 型 pH 计。剂量标定实验用水为三次蒸馏水, m-3BE 辐照实验用水为去离子水。活性红 m-3BE 由上海染料八厂提供, 未经处理直接使用。

### 1.2 吸收剂量的标定

实验中样品的吸收剂量采用硫酸铈化学剂量计来标定<sup>[5]</sup>, 通过估算, 在电子加速器辐照室中确定合适的辐照高度, 各取  $4 \times 10^3 \text{ mol/dm}^3 Ce(SO_4)_2$  溶液(含  $3 \times 10^3 \text{ mol/dm}^3 Ce_2(SO_4)_3, 0.4 \text{ mol/dm}^3 H_2SO_4$ ) 30mL 放入  $\Phi 100\text{mm}$  的培养皿中, 将培养皿置于电子加速器辐照室中选定的辐照点, 辐照不同的时间, 利用紫外可见分光光度计测量 320nm 处的吸光度, 计算出不同时间对应的吸收剂量, 绘制吸收剂量对时间标准曲线。吸收剂量见表 1。

表 1 不同辐照时间对应吸收剂量值

辐照时间/ sec	13	26	52	98	160
吸收剂量/ kGy	2.0	4.3	8.8	16.9	27.8

### 1.3 辐照实验

每次实验前, 用去离子水配制  $800 \text{ mg/dm}^3$  并加入不同量的 30%  $H_2O_2$  的活性红 m-3BE 溶液, 溶液中  $H_2O_2$  浓度分别为 0、3.58、7.15、10.73  $\text{mmol/dm}^3$  (碘量法测定  $H_2O_2$  浓度), 取 30ml 溶液于  $\Phi 100\text{mm}$  的培养皿中, 在空气饱和的气氛下将培养皿置于辐照位置上辐照一定时间。辐照后测定紫外可见吸收光谱、COD 值和 pH 值。

### 1.4 实验结果计算

COD 去除率计算:  $\text{COD 去除率} = (\text{COD}_0 - \text{COD}_1) / \text{COD}_0 \times 100\%$

$\text{COD}_0$ 、 $\text{COD}_1$  分别为辐照前后活性红 m-3BE 溶液的 COD 值。

脱色率计算: 辐照前后溶液稀释相同倍数, 测定

基金项目: 国家自然科学基金资助(10175086)

作者简介: 杨睿媛(1974-), 女, 助理研究员, 硕士, 现从事核技术在环境保护中的应用研究(电话) 021-59554652(电子信箱) yry@sinap.ac.cn

m-3BE 溶液辐照前后在可见光区最大吸收波长处( $\lambda = 544.13\text{nm}$ )的吸光度,根据下式求:

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

$A_0$ 、 $A_i$  分别为辐照前后 m-3BE 溶液在最大吸收波长处的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收剂量的影响

图 1、2 分别为活性红 m-3BE 溶液 COD 去除率与脱色率和吸收剂量的关系,图中可见,在  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度一定的情况下,活性红 m-3BE 的 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,其产额与吸收剂量相关。随着吸收剂量的增大,COD 去除率还有较大上升趋势,说明如继续增大吸收剂量,COD 去除率还可提高。

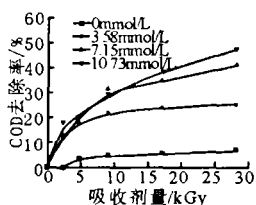


图 1 吸收剂量对 COD 去除率的影响

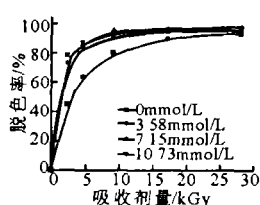


图 2 吸收剂量对脱色率的影响

m-3BE 的脱色率大于 COD 的去除率,说明在染料的降解过程中,染料化合物首先被破坏的是分子中的发色基团,而苯环等反应活性较低的部位则较难被破坏降解。从图 3 中也可以得到相同的结论,图 3 为初始浓度为  $800\text{mg}/\text{dm}^3$  的活性红 m-3BE 水溶液 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度分别为  $7.15\text{mmol}/\text{dm}^3$ ) 辐照前后的吸收光谱。辐照前活性红 m-3BE 水溶液在  $544\text{nm}$ 、 $520\text{nm}$ 、 $290\text{nm}$  和  $224\text{nm}$  处有四个明显的特征吸收峰。辐照后,随着吸收剂量的增加, $544\text{nm}$ 、 $520\text{nm}$ 、 $290\text{nm}$  处吸收峰强度明显减弱。 $224\text{nm}$  处的特征吸收峰下降缓慢。说明辐照降解反应首先破坏了染料分子的发色基团, $224\text{nm}$  处的吸收峰可能是由于染料分子结构中还有未被破坏的苯环结构引起的。

### 2.2 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的影响

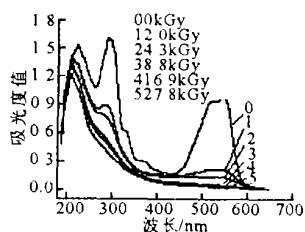


图 3 m-3BE 水溶液经不同吸收剂量辐照后的吸收光谱

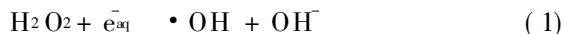
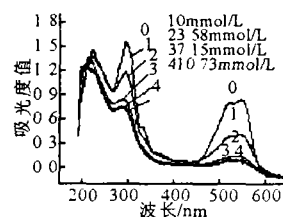


图 4 为初始浓度为  $800\text{mg}/\text{dm}^3$  的活性红 m-3BE 水溶液在不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度下的辐照前后的吸收光谱(吸收剂量  $2.0\text{kGy}$ )。图 4 可看出,在  $2.0\text{kGy}$  的辐照剂量下,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增大,可见光区和  $290\text{nm}$  处的吸收峰强度明显降低, $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度为  $3.58\text{mmol}/\text{dm}^3$  时,各吸收峰的下陷已趋于饱和,如再进一步增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度,对脱色和紫外光区吸收峰的下陷均无明显加强,这与  $^{60}\text{Co}$  射线辐照有很大不同<sup>[6]</sup>。经  $^{60}\text{Co}$  射线辐照后,染料的 COD 去除率和脱色率随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增大而缓慢增大,且不会很快达到饱和;经加速器辐照后的染料废水,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加入,染料的 COD 去除率和脱色率增长幅度较大,但



(曲线 0:  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度  $0\text{mmol}/\text{L}$ , 吸收剂量  $0\text{kGy}$ .)

图 4 不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的活性红 m-3BE 水溶液辐照后。

很快达到饱和。这可能是因为一方面,加速电子的传能线密度(LET)比  $\gamma$  射线大,径迹和云团的重叠增加;另一方面,加速器的剂量率较  $^{60}\text{Co}$  源大得多,在高剂量率下,自由基可以迅速生成,产生高浓度的自由基,但在自由基向溶质扩散前,一部分自由基相互反应掉<sup>[7]</sup>,没有足够的时间扩散到溶质与染料完全反应。在较低剂量率和稀水溶液中,自由基主要与溶质反应,在较高剂量率时,如用电子加速器辐照,除了与溶质反应外,原初产物之间的相互作用也变得重要起来<sup>[5]</sup>。因此,高剂量率下,反应(1)(2)也迅速发生, $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解速度加快,同时  $\cdot\text{OH}$  的消耗增大。随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增大, $224\text{nm}$  处吸收峰无显著下降,这些都说明吸收剂量在染料脱色方面是主要因素,而  $\text{H}_2\text{O}_2$  起协同作用。因为  $\cdot\text{OH}$  是破坏染料发色基团的主要活性粒子, $\cdot\text{OH}$  自由基主要由水受高能电子束辐照产生,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加入, $\cdot\text{OH}$  的浓度增加。如进一步提高吸收剂量,染料分子中反应活性较低部位则有可能被降解。

图 5、6 分别为活性红 m-3BE 的脱色率与 COD 去除率和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的关系,可以看出,在不同辐照剂量下,均表现为随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加,COD 去除率和脱色率增加。这是因为  $\text{H}_2\text{O}_2$  可与  $e_{aq}^-$  和  $\cdot\text{H}$  发生反应(1,2),由此增加了  $\cdot\text{OH}$  自由基的浓度。

但从图 5 可看出,COD 去除率还有上升趋势,仍

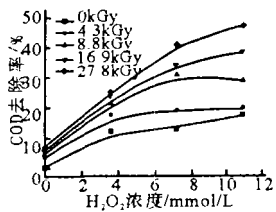


图5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度与 COD 去除率的关系

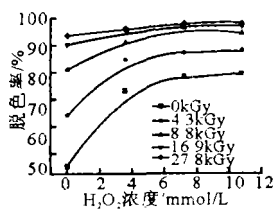


图6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度与脱色率的关系

未趋于饱和。表明如继续增大 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度, COD 去除率还可以继续增大。这可能是因为, 染料化合物首先被破坏的是分子中的发色基团, 苯环等反应活性较低的部位则较难被破坏降解, 如继续增加 ·OH 自由基的浓度, 染料分子的其它部位才会被破坏降解。

2.3 pH 值的变化

活性红 m-3BE 辐照前后溶液 pH 值变化见表 2。从表 2 可知, 活性红 m-3BE 的 pH 值随吸收剂量的增大而降低, 但随吸收剂量的增大, pH 值的下降幅度减小。活性红 m-3BE 溶液经辐照后 pH 值下降, 这可能是因为溶液经辐照后有 H<sup>+</sup> 生成; 有 O<sub>2</sub> 存在下, 自由基形成过氧自由基 (HO<sub>2</sub>·) 等过氧化物, 当体系中

存在 R-C-R 或 R-C-OH 等结构时, HO<sub>2</sub>· 就会反应生成存在会反应生成酮类或羧酸等有机酸, 即 HO<sub>2</sub>· 衰变所致, 所以溶液 pH 值下降。但受有机酸 pKa 的限制, 随着吸收剂量的增大, 溶液 pH 值没有明显下降。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对 pH 值的变化影响不大。

表 2 m-3BE 水溶液经辐照后 pH 值变化

吸收剂量/kGy	pH(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mmol/dm <sup>3</sup> )	ΔpH	pH(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10.73 mmol/dm <sup>3</sup> )	
			pH	ΔpH
0	7.111	0	6.469	0
2.0	4.044	3.067	3.187	3.282
4.3	3.901	3.210	3.096	3.373
8.8	3.583	3.528	2.976	3.493
16.9	3.288	3.823	2.844	3.625
27.8	3.139	3.972	2.736	3.733

在传统的生化法处理废水的过程中, 其中的厌氧酸化步骤就是将废水中含有的较多难生物降解的有机物水解酸化成为可溶性易降解低分子有机物。废水经厌氧酸化后, 出水的 pH 值和 COD 降低、BOD/COD 升高, 改善了废水的可生化性<sup>[8-10]</sup>。废水经辐照处理后有相似结果, 可推测辐照处理后可能提高废水的可

生物降解性, 其辐照前后废水的 BOD 值、BOD/COD 的变化还需进一步深入研究。

3 结论

(1) 利用加速器产生高能电子束辐射能有效降解活性染料废水, 活性红 m-3BE 初始浓度为 800 mg/dm<sup>3</sup> 时的脱色率最高可达 100%。辐照剂量为 27.8kGy 时, COD 去除率可达 47%。

(2) 电子束辐射过程中, 吸收剂量在活性染料的降解中起主要作用, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的存在能促进染料的降解。

(3) 电子束射线辐射处理废水与生化法中的厌氧酸化步骤有相似的效果。可能提高废水的可生化性。

[参考文献]

[1] 侯毓汾, 朱振华, 王任之. 染料化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 1-563

[2] Duarte C L, Sampa M H O, Rela P R, et al. Application of electron beam irradiation combined to conventional treatment treat effluents[J]. Radiat Phys Chem, 2000, 57(3-6): 513-518.

[3] Pikaev A k. New data on electron beam purification of wastewater[J]. Radiat Phys Chem, 2002, 65(4-5): 515-526.

[4] Getoff N. Radiation chemistry and the environment[J]. Radiat Phys Chem, 1999, 54(4): 377-384.

[5] 吴季兰, 戚生初. 辐射化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1993. 1-277.

[6] 王敏, 杨睿媛, 王文峰, 等. 活性艳蓝染料 KNR 的辐照降解研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, 22(2): 92-96.

[7] 张剑波, 左澎, 王维敬. 辐射分解处理废水中的苯酚[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(3): 34-38.

[8] 杨虹, 李道棠, 朱章玉. 不完全厌氧-好氧同反应器工艺处理印染废水的研究[J]. 上海环境科学, 1998, 17(12): 31-32.

[9] 赵健良, 童昶, 沈耀良. 厌氧(水解酸化)-好氧生物处理工艺及其在我国难降解有机废水处理中的应用[J]. 苏州大学学报(工科版), 2002, 22(2): 84-88.

[10] 贾洪斌, 赵大传, 王力民. 挡板式水解酸化法处理印染废水的中试试验研究[J]. 工业水处理, 2001, 21(1): 39-41.

(收稿 2004-08-15; 修回 2004-11-07)

Radiolysis of Reactive Red m-3BE in Aqueous Solution by Electron Accelerator

YANG Rui-yuan, WANG Min, WANG Wen-feng, SHEN Zhong-qun

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**Abstract:** Degradation of active red m-3BE in aqueous solution under high energy electron beam irradiation was investigated. Active red m-3BE in aqueous solution was irradiated by electron accelerator at absorbed doses of 2.0 to 27.8kGy. The absorption spectra and COD were examined under different absorbed doses. Results showed that dye has got a high rate of decoloration, with decoloration and COD removal efficiency of 100% and 47% respectively. Results of experiments showed high energy electron beam is feasible to treat dye wastewater.

**Key words:** electron beam; reactive red m-3BE; degradation; decoloration; COD