

治理技术

可溶性染料的 ^{60}Co γ 射线 辐照脱色研究

叶传喜 殷敬文 钟 涛

(四川省原子核应用技术研究所)

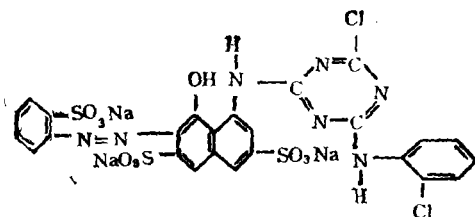
纺织印染工艺中大量使用各种有机染料,使纺织染色废水具有色泽深、有机杂质含量高特点。这些有机物质大多数是溶解性很好的可溶物质。如活性红 K-2B P、D-蓝 FBL-E 等染料品种。其化学结构使许多氧化剂对它们作用无效,废水中可溶性染料也使常规活性污泥中的细菌无法吞噬破坏。这就形成了废水处理中的一大难题^[1-3]。而采用 ^{60}Co γ 射线辐照技术可使这一公认的难题得以解决。在水溶液中,电离辐射对水分子的辐射分解可形成若干自由基和分子形式的产物,如 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基和 O_2 等^[4]。这些初级产物具有较强的氧化性,它们与纺织染色废水中的有机物和无机物作用能使可溶性芳香族化合物氧化、降解为有机酸、醛等低分子量的脂肪族化合物*。另一方面,电离辐射还可能直接将部份能量作用在染料分子中的某些化学键上,使其键能降低或发生键裂^[1-3],进一步氧化分解成二氧化碳,以达到从纺织染色废水中除去有机碳,实现废水的脱色降解处理之目的^[2,4,5,6]。

一、实 验

(一) 试剂与仪器

1. 染料试样

(1) 活性红 K-2BP, 其化学结构为:



(2) D-蓝 FBL-E (本样系进口商业染料)。

把以上染料样品用水配制成 0.25g/l 的水液试样^[7]。

2. SNI-1 引发剂(本课题试验试剂)。

3. UV-VIS 双光束分光光度计。

4. IR 光谱仪。

5. HPLC 色谱仪。

(二) 辐照处理

取试样 200ml 于 250ml 容器中,在临辐照前加入 SNI-1 引发剂,摇匀,随即放在剂量率为 $3.896 \times 10^5 \text{rad/h}$ 的辐照点上开始辐照。从加入 SNI-1 引发剂到辐照开始的时间间隔以 $<60\text{s}$ 为宜。

(三) 测试分析

试样经过 45min 辐照处理后立即进行各项测试分析。

1. COD 的测定(重铬酸钾法)。

2. 光密度(或透过率)的测定: 使用

* 引自《国外染料废水处理动态》,上海染料涂料研究所编译。

UV-VIS 双光束分光光度计,在波长为 850—200nm 范围内取样扫描,测其相对透过率。

3. UV-VIS 吸收谱图的绘制: 取样于 UV-VIS 双光束分光光度计的测试容器中,在波长 800—200nm 范围内扫描,作 UV-VIS 吸收光谱图(以蒸馏水作内参比)。

4. IR 吸收谱图的绘制: 取样 200ml、在 50—60℃ 条件下蒸发,除去水份。接着用少许无水乙醇浸溶残渣,再用毛细管取浸出液、边滴加在压制好的 KBr 盐片上边,在红外灯下(50℃ 左右)烘烤,待乙醇挥发完毕后将这个涂有试样的 KBr 盐片放入 IR 光谱仪中,在波数为 4800—400 cm^{-1} 范围内连续扫描作 IR 吸收光谱图(需扣除同样操作过程的 KBr 盐片本底)。

5. LC 谱图的绘制

取样 30 μl 注入已平衡好色谱条件的高效液相色谱仪中(HPLC),然后用甲醇—无离子水为洗脱液进行淋洗。

二、结果与讨论

(一) 活性红 K-2BP 试样的脱色降解

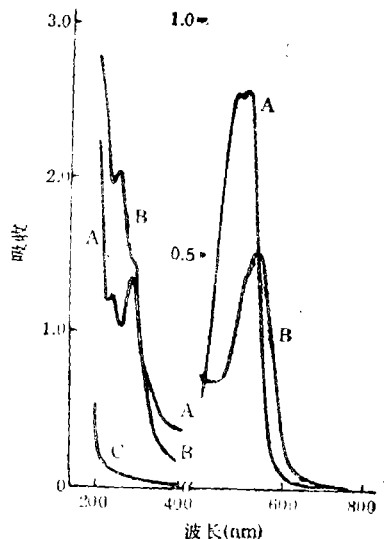


图 1 活性红 K-2BP 的不同光谱

A——加 SNI-1 引发剂,无辐照;
B——辐照,无 SNI-1 引发剂;
C——辐照,加 SNI-1 引发剂

1. SNI-1 引发剂脱色降解的协同效应

实验结果表明: 当试样进行辐照处理时,加入 SNI-1 引发剂可大大加速染料分子的脱色降解过程。如图 1 所示。图 1 明显表明: 当试样加入 SNI-1 引发剂而无 γ 辐照时没有降解发生,并且试样的颜色也无变化。另外,试样仅经 γ 辐照无 SNI-1 引发剂情况时,同样几乎无降解发生,但是吸收峰的位置向高波长方向偏移了,并且试样的颜色由红转变为褐色。如图 2 所示。图 2 清楚表明:随辐照剂量增加,试样在 540nm 附近的吸收峰迅速消失,同时试样的颜色也在相应转变。另一方面,400nm 以下的吸收峰却在迅速增强并向高波长方向移动,当辐照剂量高达 1500 k rad 时,虽然试样在受到 250 k rad 辐照所呈现的褐色有所缓解,然而最终把辐照剂量提高到 2650 k rad 也不能使其完全脱色降解。同时对于确定此时的 400 nm 以下吸收峰的归属性质也是比较困难的。但是对试样进行 γ

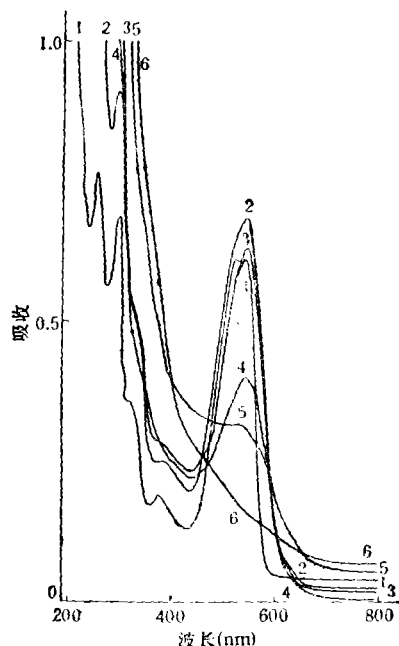


图 2 活性红 K-2BP 的不同辐照剂量效应

1. 未受辐照样品

2—6: 受辐照剂量分别为 90、150、250、1500、2650 krad 的样品

辐照与 SNI-1 引发剂协同效应时结果就截然不同了。如图 1 中曲线 C 所示。因此可以说在可溶性染料试样的 γ 辐照处理中 SNI-1 引发剂协同水分子的辐解自由基对体系中的染料分子起到了特殊的脱色降解作用。

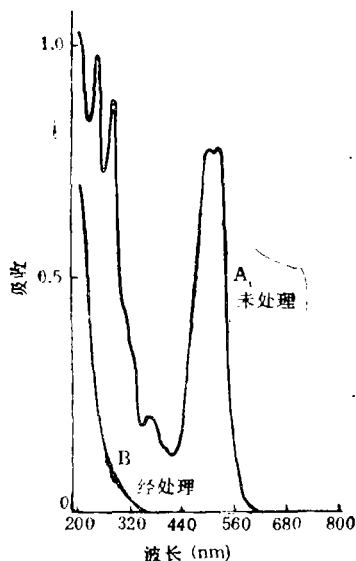


图 3 活性红 K-2BP 处理前后的 UV-VIS 吸收谱图

2. UV-VIS 吸收谱的改变

试样处理前后的 UV-VIS 吸收谱如图 3 所示。图 3 表明：曲线 A 在 250、285、542nm 附近处各有一强吸收带，在 310、365nm 附近处有一弱和一中强吸收带。这些吸收带的出现正代表了染料分子骨架(萘环等)及其它取代基 (250、285nm)^[8,9] 和偶氮基以及其它助色取代基 (310、542nm)^[10,11] 各自贡献的结果。但是，经处理后曲线 A 所表示的强、弱吸收带均全部消失，就连 250、285nm 处的取代基吸收带也不存在了。换言之，芳香环类物质分子的骨架以及偶氮基和其它助色取代基都受到彻底有效地破坏而分解了。

3. IR 吸收谱的改变

试样处理前后的 IR 吸收谱如图 4 所示。从这两条不同的曲线可看出：未处理试样的官能团在一定频率上所产生的吸收带经处理后完全消失。几个新的吸收带则出现在

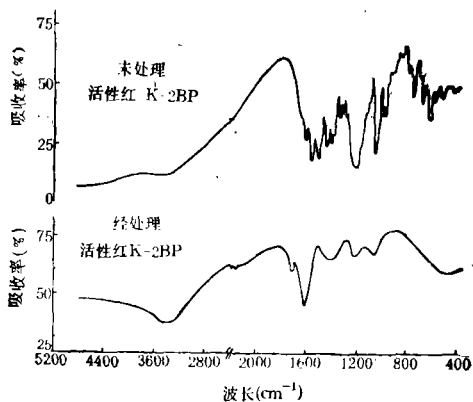


图 4 IR 吸收谱图

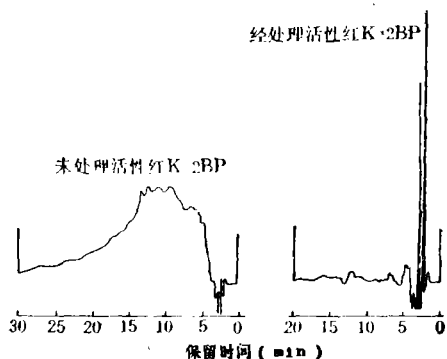


图 5 活性红 K-2BP 处理前后的 LC 谱图

1424、1622、1411、1230、1070 cm^{-1} 的波长位置上。这进一步说明染料分子经处理后其化学结构发生了根本的改变，不仅是分子骨架的降解，官能团也大大减少了。这与 UV-VIS 吸收谱所得出的结论是完全吻合的^[12]。

4. LC 谱的改变

试样处理前后的 LC 谱如图 5 所示。

比较试样处理前后的 LC 谱图，首先发现试样保留时间 t_R 改变了。经处理后试样由单一物质降解为多种物质，使得整个试样的保留时间 t_R 大大缩短。其次是峰形的改变，根据 UV-VIS 吸收谱和 IR 吸收谱的结果比较可知：试样处理前是单一的大分子物质，处理后降解为若干低分子物质。因此，利用测试经处理试样的色谱条件，来比较同一种试样处理前后其保留时间 t_R 、峰形、峰的数量改变，可推断试样处理前后其化学结构

乃至分子量的改变^[13]。

种种测试结果表明,染料试样经处理后由于分子的脱色降解其 COD 值由 203mg/l 降至 57.05mg/l。图 6 表示染料试样的光密度(透过率)的变化情况。

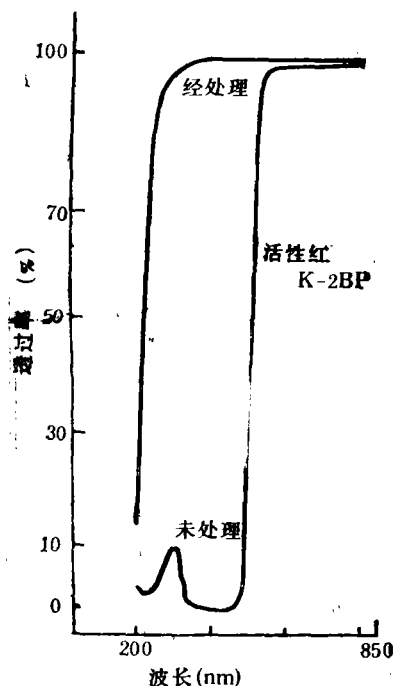


图 6 活性红 K-2BP 处理前后的透过率变化图

5. 试样脱色降解机制探讨

试样在整个处理过程中的反应是十分复杂的。若干中间产物不断出现同时又在继续的处理中不断消失^[1,5]。根据种种测试结果可大致推测试样的脱色降解似乎是按这样一条路径进行的;试样分子在处理中势必要受到三个方面的作用。(1) γ 射线可以直接将部分能量作用在某些化学键上,使这些化学键受到一定程度的破坏。(2) SNI-1 引发剂的引发协同效应作用。(3) 水分子辐射分解自由基的作用。但是由于芳香族化合物对电离辐射的直接作用有相当的抵抗力,所以几个方面对试样分子的作用效果必然要先发生在分子中的那些官能团或某些化学键上,而不是先发生在分子的骨架上。显然试样分子的脱色反应就必定发生在芳香环开环降解之

前。另外,芳香族化合物对水的辐射分解自由基和电子的攻击作用却是比较敏感的。因此当试样分子中显色基团或某些化学键被破坏后,HO₂、OH 以及 γ 射线的继续作用使试样分子的骨架开环降解^[14]。

实验还证明,单纯的 γ 射线辐照处理不能使某些可溶性染料(如活性红 K-2BP、D-蓝 FBL-E)试样脱色降解,即便是把辐照剂量提高到相当大的程度也仍然不能使其完全脱色降解。对于这种现象似乎可以这样认为:由于 γ 射线没有使体系中分子的残键、断链或游离基产物很好稳定起来的能力,所以可能导致体系中这些物质的重合发生,而且重合不一定发生在原来断键的位置上,这就出现了试样颜色发生转变或加深的现象。然而 SNI-1 引发剂似乎可在裂解生成的残键断链产物和游离基的体系中起到一定的歧化作用或空间障碍作用效应,使试样分子的残键断链产物或游离基可很快地稳定起来,抑制重合发生,保障了反应朝脱色降解的方向进行。这样仅用 <300k rad 的辐照剂量就足使这些用常规处理方法不易处理的纺织染色废水中的染料成份完全脱色、彻底降解了。

(二) D-蓝 FBL-E 试样的脱色降解

对于其它类型的可溶性染料来说,从种种测试结果发现它们的辐照脱色降解效应基本类同。如 D-蓝 FBL-E 染料试样,尽管各种谱图表明其化学结构与活性红 K-2BP 完全不同,可经处理后其谱图的改变却有与活性红 K-2BP 染料试样极类似的规律。本文因限于篇幅,不作讨论。

三、结 论

本研究工作采用 ⁶⁰Co γ 射线与 SNI-1 引发剂协同效应的处理方法使辐照剂量大大降低。被研究的含有偶氮基活性染料以及其它化学结构形式的染料试样,仅用小于 300k rad 的 γ 射线辐照剂量和微量 SNI-1 引发剂就可使试样完全脱色彻底降解了。综上所述不

同试样的种种测试结果可初步认为,可溶性染料脱色的降解路线大致是相同的。由于 γ 射线与物质相互作用的特殊性质使试样分子的分解机制更为复杂了。可以假设,在处理中染料分子中的官能团或某些化学键一方面受到 γ 射线的直接作用;另一方面还要受到水分子辐解基团和引发剂的引发效应作用,故使体系中产生若干降解产物或中间产物,而且这些产物的生成或消失并不完全象普通化学反应所限制的那样。再者,辐照过程中降解是连续的,辐照处理初期和中期尽管有若干中间产物出现,然而在连续的辐照处理中必然会不断地降解。所以又可称这些中间产物为降解过程中的过渡产物。当然,若要进一步搞清这些过渡产物的生成条件、转化规律以及在连续辐照降解中的作用性质和降解最终产物的关系等问题,还需进行大量的试验工作和测试工作。

本工作承蒙中科院成都分院测试中心、华西医科大学环境卫生教研室、四川省工业卫生研究所、四川省环境保护科学研究所、四川省原子能农业应用研究所等单位的大力协助和支持,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Morris, R. D. and Craft, T. F., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **24**, 245(1973).
- [2] Nagai, T. and Suzuki, N., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **27**, 699 (1976).
- [3] Craft, T. F. and Eichholz, G. G., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **22**, 543 (1971).
- [4] Suzuki, N. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **26**, 726 (1975).
- [5] Suzuki, N. and Miyata, T. et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **29**, 103 (1978).
- [6] Mytelka, A. I. and Manganelli, R., *JWPCF*, **40**, 260 (1968).
- [7] Craft, T. F. and Eichholz, G. G., *Nucl. Technol.*, **18**, 46 (1973).
- [8] Gillom, A. E. & Stern, E. S., *Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, Edward Arnold Ltd., London (1960).
- [9] Dyer, J. R., *Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice Hall, New Jersey (1965).
- [10] Suzuki, N. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**(7) 2158 (1975).
- [11] 高桥浩, *スベクトル有機化学*, 三共出版株式会社 (1978).
- [12] 洪山海, *光谱解析法在有机化学中的应用*, 科学出版社, 北京, 1980 年.
- [13] Inre Moinar, *Practical Aspects of Modern High Performance Liquid Chromatography*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1983).
- [14] Condrn, J. and Etzel, J. E., *Effluent and Water Treatment Journal*, **7**(10), 528 (1967).

应用光合细菌处理高浓度有机废水的新技术

——PSB法处理家畜排泄物的研究

俞吉安 李堃宝 张承康 俞佩金 杨宝康 朱章玉

(上海交通大学生物技术研究所)

光合细菌 (photosynthetic bacteria, PSB) 在自然光照,微好氧条件下,就能对多种高浓度有机废水进行高效率的处理,与传统的活性污泥法等相比,需较少的电气和机械设备,

因此,节约了能源、基建及运转费用,而所产生的菌体污泥是富含维生素的单细胞蛋白饲料。

关于光合细菌对污水的自然净化及用于