

γ -射线辐照- H_2O_2 联合技术降解 3-氯酚的研究

胡俊, 王建龙*

(清华大学核能与新能源技术研究院环境技术研究室, 北京 100084)

摘要: 利用 ^{60}Co γ -射线辐照 3-氯酚(3-CP)水溶液, 研究了其辐射降解特性. 通过测量辐射后 3-氯酚的去除率、紫外-可见光谱、脱氯率、总有机碳(TOC)去除率等, 探讨了吸收剂量、氯酚初始浓度、 H_2O_2 加入对氯酚降解效果的影响, 并初步探讨了氯酚降解动力学特性. 结果表明, 当 3-氯酚浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 辐射剂量为 2 kGy 时, 脱氯率可达 100%, TOC 去除率达 53%; 当辐射剂量提高到 8 kGy 时, 3-氯酚可完全矿化, TOC 去除率达 100%. 3-氯酚的辐照降解过程可用一级反应动力学方程拟合. 氯酚单独 γ -辐射以及辐照/ H_2O_2 联合处理的一级反应动力学常数 k 分别为 0.279 h^{-1} 和 0.542 h^{-1} .

关键词: 3-氯酚; 优先污染物; γ -辐射; 辐射降解; 协同效应

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-2936-04

Degradation of 3-Chlorophenol in Aqueous Solution by Combined Process of γ -Radiation and H_2O_2

HU Jun, WANG Jian-long

(Laboratory of Environmental Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The radiolytical degradation of 3-chlorophenol (3-CP) in aqueous solution was investigated using γ -radiation and γ -radiation/hydrogen peroxide (H_2O_2) combined process. The effect of absorbed dose, initial concentration of 3-CP and addition of H_2O_2 on pollutant degradation, dechlorination and the degree of mineralization was studied by measuring the removal efficiency of 3-CP, the variation of total organic carbon (TOC), the dechlorination rate, and the absorbance spectrum of vis-UV. The kinetics of 3-CP degradation was also discussed. The results showed that when 3-CP concentration was $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the absorbed dose was 2 kGy , the dechlorination rate reached 100%, the TOC removal efficiency was 53%; when the absorbed dose increased to 8 kGy , 3-CP could be completely mineralized and the TOC removal efficiency reached 100%. The radiolysis of 3-CP could be described by one-order reaction kinetics, there existed synergic effect for combined process of γ -irradiation/hydrogen peroxide for 3-CP degradation. The rate constant of 3-CP degradation for γ -radiation and γ -radiation/hydrogen peroxide combined process was 0.279 h^{-1} and 0.542 h^{-1} , respectively.

Key words: 3-chlorophenol; priority pollutant; γ -radiation; radiolysis; synergic effect

氯酚广泛用作生产农药、杀菌剂、染料等的中间体, 对人类健康和环境造成危害^[1]. 由于氯酚本身的芳环结构及其氯原子的存在, 其抗降解性能和毒性都很强. 常规的处理方法难以降解这类污染物^[2-4].

随着核辐射技术的不断发展, 其应用范围已渗透到多个领域. 辐射技术在环境保护中的应用为环境污染防治和废物处理提供了一种强有力的手段, 相关的研究和应用已引起国内外广泛关注^[5-8]. 研究表明, γ 射线能够使水辐解产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 等反应活性非常高的粒子, 可有效降解有机污染物. $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 等自由基可与卤代酚发生反应, 使有机卤代物脱卤^[9-12]. 辐射分解的主要优势在于, 辐照一般在常温常压条件下进行, 工艺简单, 处理过程中不加或少加化学药品或催化剂, 污染物可降解成 CO_2 和 H_2O , 减少二次污染, 特别适用于有毒的、难降解有机污染物的处理^[13-17]. 辐射分解技术与臭氧、过氧化氢等高级氧化技术联用, 可形成协同

效应, 是高级氧化技术一个发展趋势^[18-22].

本实验以 3-氯酚为研究对象, 利用 ^{60}Co 源 γ -射线为辐照手段, 通过测定不同辐照条件下氯酚去除、总有机碳(TOC)去除、脱氯以及紫外吸收光谱的变化, 研究了吸收剂量、氯酚初始浓度、过氧化氢浓度等对氯酚辐射降解的影响.

1 材料与方法

1.1 实验装置与试剂

γ - ^{60}Co 源, 由清华大学核研院环境技术研究室自行设计建造, 吸收剂量用硫酸亚铁剂量计标定. 3-CP装入 250 mL 耐辐照容器中进行辐照降解实验, 反应液初始体积 20 mL. 3-氯酚: 分析纯; H_2O_2 : 分析

收稿日期: 2008-10-27; 修订日期: 2009-01-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(10876016)

作者简介: 胡俊(1971~), 女, 硕士, 主要研究方向为污染物的辐射分解, E-mail: hujun@tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

纯; CH_3OH : 色谱级.

1.2 测试仪器和方法

3-氯酚: Agilent1100LC 高效液相色谱(HPLC)仪, L-6200 泵, L-4000 UV-Vis 检测器, C_{18} 反相色谱柱, 型号: Eclipse XDB-C18 ($5\text{ }\mu\text{m}$, $4.6\text{ mm}\times 150\text{ mm}$), 手动进样. 3-氯酚测定条件: 柱温 30°C , 进样量 $20\text{ }\mu\text{L}$, 流动相组成: 甲醇/ H_2O = 80/20, 流速 1 mL/min , 测定波长 280 nm .

紫外吸收光谱: 型号为 Lambda 800 UV/Vis Spectrometer 的紫外分光光度计.

TOC: Elementar High TOC 分析仪, 配有自动进样器, 德国 Elementar Analysen-system High 公司生产, 标准溶液的标定采用邻苯二甲酸钾标定.

Cl^- : Dionex-100 的离子色谱仪并带有 CD20 电导探测仪.

2 结果与讨论

水发生辐解时, 产生氢原子($\text{H}\cdot$)、水合电子(e_{aq}^-)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 H_2 等活性粒子和初级产物. 反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 作为一种主要的辐解产物与污染物发生反应^[23, 24].

2.1 吸收剂量的影响

在 3-氯酚的初始浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 辐射剂量率为 $10.84\text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 研究了利用 ^{60}Co - γ 射线辐照处理 3-氯酚溶液时, 氯酚浓度、TOC 氯离子脱出等与吸收剂量的关系, 如图 1 所示.

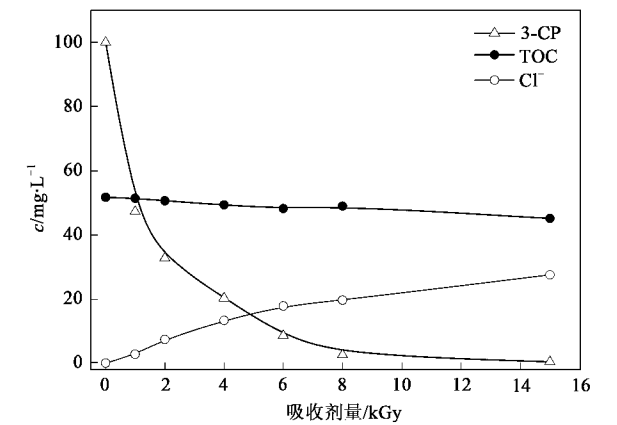


图 1 吸收剂量对 3-氯酚降解的影响

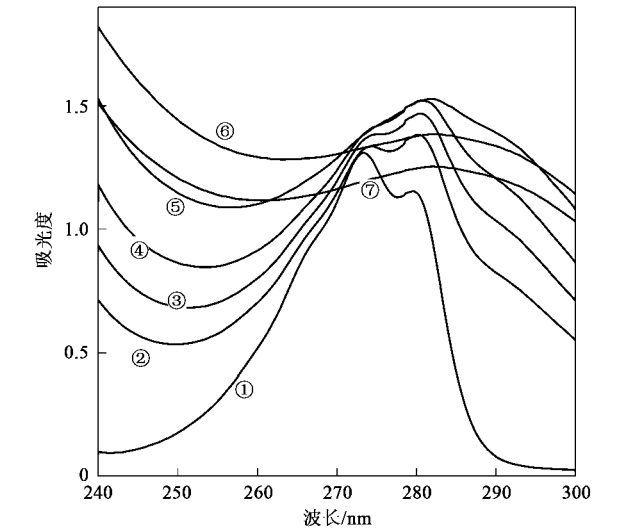
Fig.1 Effect of absorbed dose on 3-CP degradation

图 1 表明, 随着吸收剂量的增大, 3-氯酚的浓度及 TOC 值均减小, 而氯离子浓度随吸收剂量增大而增加. 在 3-氯酚初始浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸收剂量为 8 kGy 时, 氯酚的去除率为 97.45% , 脱氯率达到

71% , 而此时 TOC 去除率仅为 5.3% ; 当吸收剂量提高到 15 kGy 时, 氯酚差不多降解完全, 去除率达到 99.53% , 且脱氯率达 100% . 但 TOC 的去除明显滞后, 15 kGy 时才达到 12.8% . 从 3-氯酚的去除率、氯离子的释放率及 TOC 变化可以看出, 氯离子释放率远大于 TOC 去除率, 即 3-氯酚中的氯原子在 γ 射线辐照下较容易从苯环上脱落, 但是氯酚类有机物的矿化则需要较大的吸收剂量. 这说明辐照技术可以迅速地脱去氯酚中的氯原子, 降低氯酚等毒性并提高其可生物降解性, 有利于后续处理.

2.2 紫外吸收光谱图的变化

图 2 为 3-氯酚在不同辐射剂量下辐照处理后的紫外吸收光谱图. 可以看出, 在 280 nm 波长处有一吸收峰, 当吸收剂量 $< 6\text{ kGy}$ 时, 该吸收峰强度反而有一定程度的增大, 这可能是由于降解中间产物具有芳香化合物的结构特征^[25], 而 280 nm 处的吸收峰对芳香化合物的结构变化特别敏感. 所以, 在低剂量辐照情况下, 280 nm 处的吸收峰略有增强. 而随着吸收剂量的增加, 该处的吸收峰开始减弱, 吸收剂量增加至 15 kGy 时, 该吸收峰几乎消失, 这进一步说明 γ -辐射对 3-氯酚有很好的去除效果.



吸收剂量依次为: ① 0 kGy; ② 1 kGy; ③ 2 kGy; ④ 4 kGy; ⑤ 6 kGy; ⑥ 8 kGy; ⑦ 15 kGy

图 2 3-氯酚在不同辐照剂量下的紫外吸收光谱图

Fig.2 Absorption spectra of irradiated 3-CP solution at different doses

2.3 3-氯酚初始浓度的影响

在空气饱和状态下利用 ^{60}Co - γ 射线辐照降解不同初始浓度的 3-CP, 研究了氯酚及 TOC 去除率与吸收剂量的关系. 表 1 为不同吸收剂量下 3-氯酚的浓

度变化,图 3 为不同吸收剂量下 3-CP 辐照后 TOC 变化情况.

由表 1 可知,在吸收剂量相同时,3-氯酚的初始浓度越低,其去除率越高.当吸收剂量为 1 kGy,初始浓度为 10 mg•L⁻¹ 时,3-氯酚的去除率达到 99.4%;而初始浓度为 100 mg•L⁻¹ 时,去除率仅为 52.69%,要达到与 10 mg•L⁻¹ 时相同的去除率,吸收剂量需要增大到 15 kGy.由图 3 可知,代表 3-氯酚矿化程度的

参数 TOC 也与初始浓度有关.相对于氯酚的去除,TOC 去除要滞后.当初始浓度为 100 mg•L⁻¹,吸收剂量为 8 kGy 时,TOC 去除率仅为 5.3%,15 kGy 时才达到 12.8%.而当 3-CP 浓度为 10 mg•L⁻¹ 时,在同吸收剂量下,TOC 去除率显著提高.吸收剂量为 1 kGy 时 TOC 去除率就达到 29%,2 kGy 去除率达到 53%,8 kGy 时已完全矿化,TOC 去除率达到 100%.这说明随着 3-氯酚浓度的降低,矿化作用增强.

表 1 3-氯酚浓度变化与吸收剂量的关系
Table 1 Relationship of 3-CP concentration variation and absorbed dose

3-CP 浓度 /mg•L ⁻¹	吸收剂量/kGy						
	0	1	2	4	6	8	15
10	10	0.06	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
100	100	47.31	32.76	20.27	8.54	2.55	0.43

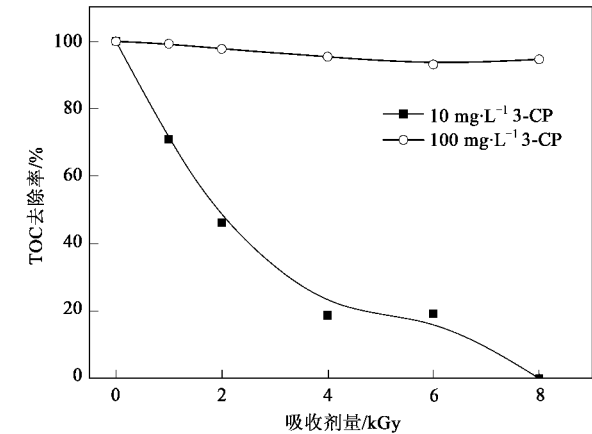
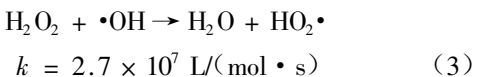
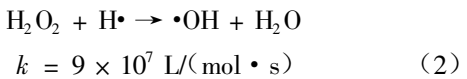
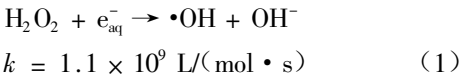


图 3 不同浓度的 3-氯酚辐照后 TOC 去除率与吸收剂量的关系
Fig.3 Relationship of TOC removal efficiency and radiation dose during 3-CP degradation by radiation

2.4 H₂O₂ 的影响

用 γ 辐射- H_2O_2 联合工艺处理 100 mg•L⁻¹ 的 3-氯酚,其中 H_2O_2 的浓度为 35 mg•L⁻¹.结果见图 4.可以看出,无论是 γ 射线单独辐照还是 γ 辐射/ H_2O_2 联合,3-氯酚的去除率均随吸收剂量的增大而增大.在高吸收剂量下,3-氯酚降解很快,但是单独辐照效果远不如辐照与 H_2O_2 联用效果. γ 射线单独辐照时,在 0.5 kGy 吸收剂量辐照下,3-氯酚的去除率为 52.69%,而与 H_2O_2 联用时,在相同的吸收剂量下,3-氯酚的去除率为 72.39%;当吸收剂量增加到 6 kGy 时,3-氯酚的去除率达 99.44%.而 γ 射线单独辐照则需要 15 kGy 的吸收剂量才能达到相同的处理效果,这说明 γ/H_2O_2 联合处理 3-氯酚时有明显的协同效应.

在氯酚辐照处理过程中加入 H_2O_2 ,主要原理是游离基增强效应, H_2O_2 与羟基自由基的反应如下:



$HO_2\cdot$ 和 O_2^- 对 3-氯酚的降解也发挥重要作用.

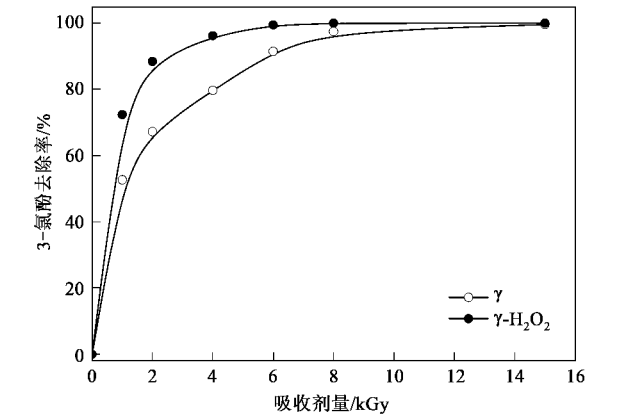


图 4 2 种工艺对 3-氯酚去除效果的比较
Fig.4 Comparison of 3-CP removal by two degradation processes

2.5 氯酚辐照分解的动力学分析

利用一级反应动力学方程 $\ln(c_0/c_t) = kt$ 对 γ 射线单独辐照以及 γ 辐照/ H_2O_2 联用 2 种情况下氯酚等去除进行拟合,式中 c_0 表示 3-氯酚的初始浓度, c_t 表示 t 时刻 3-氯酚的浓度, k 表示动力学常数 (h^{-1}),以 $\ln(c_0/c_t)$ 对时间 t (h) 作图,结果如图 5 所示.

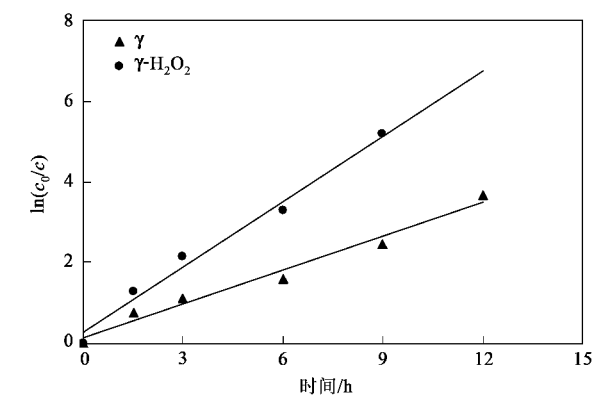


图 5 3-CP 降解动力学
Fig.5 Kinetics of 3-chlorophenol degradation

从图 5 可以看出,一级动力学方程拟合较好,且相关系数均大于 0.98,表明 3-氯酚在这 2 种工艺下的降解符合表观一级动力学.由表 2 也可以得知,2 种处理工艺的表观速率常数 k 分别为 0.279 h^{-1} 和 0.542 h^{-1} .说明 γ 辐射与 H_2O_2 联用对 3-氯酚的降解具有明显的协同效应.

表 2 2 种反应体系中 3-CP 降解反应动力学常数		
Table 2 Rate constants of 3-CP degradation by two processes		
反应体系	表观速率常数/ h^{-1}	相关系数 R
γ 辐照- H_2O_2	0.542	0.984
γ 辐照	0.279	0.980

3 结论

(1)利用 γ 射线辐照处理 3-氯酚,其中的氯原子在较低吸收剂量就可以从苯环上脱落,但是氯酚的矿化则需要较大的吸收剂量.

(2) γ 辐照/ H_2O_2 联合工艺对 3-氯酚的降解效率较单一的 γ 射线辐照要高, γ / H_2O_2 联合工艺存在明显的协同效应.

(3)3-氯酚的辐照分解过程可用一级反应动力学方程拟合,2 种处理工艺的反应速率常数 k 分别为 0.279 h^{-1} 和 0.541 h^{-1} .

参考文献:

[1] 金相灿.有机污染物污染化学——有毒有机物污染化学[M].北京:清华大学出版社,1990. 1-80.
[2] 王建龙.生物固定化技术与水污染控制[M].北京:科学出版社,2002. 248-299.
[3] Wang J L, Horan N, Stentiford E, *et al.* Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass[J]. Bioresouce Technol, 2000, **75**: 157-161.
[4] Wang J L, Qian Y. Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms entrapped in carrageenan-chitosan gels [J]. Chemosphere, 1999, **38**: 3109-3114.
[5] Getoff N, Lutz W. Radiation induced decomposition of hydrocarbons in water resources [J]. Radiat Phys Chem, 1985, **25** (1-3): 21-26.

[6] Getoff N, Solar S. Radiolysis and radiolysis of chlorinated phenols in aqueous solutions [J]. Radiat Phys Chem, 1986, **28** (5/6): 443-450.
[7] He Y K, Liu J, Lu Y D. Gamma radiation of pentachlorophenol, 2,4-dichlorophenol in water [J]. Radiat Phys Chem, 2002, **65**:565-570.
[8] 胡俊,王建龙.辐照降解 4-氯酚影响因素的研究[J].清华大学学报(自然科学版),2006, **46**(9): 1637-1640.
[9] Getoff N. Radiation chemistry and the environment [J]. Radiat Phys Chem, 1999, **54**:377-384.
[10] 吴季兰,戚生初.辐射化学[M].北京:原子能出版社,1991. 10-45.
[11] Hu J, Wang J L. Degradation of Chlorophenols in Aqueous Solution by γ -radiation [J]. Radiat Phys Chem, 2007, **76** (8-9): 1489-1492.
[12] Trojanowicz M, Drzewicz P, Panta P, *et al.* Radiolytic degradation and toxicity changes in γ -irradiated solutions of 2, 4, -dichlorophenol [J]. Radiat Phys Chem, 2002, **65**(4-5): 357-366.
[13] Naik G R, Dwibedy D B. Kinetic and spectral properties of intermediates formed during pulse radiolysis of 2, 6-pyridinedicarbonyl dichloride in aqueous solutions [J]. Radiat Phys Chem, 2001, **60**: 173-179.
[14] Zona R, Schmid S. Detoxification of Aqueous Chlorophenol Solutions by Ionizing [J]. Radiation Wat Res, 1999,**33**(5): 1314-1319.
[15] Geppert W D, Getoff N, Sehested K, *et al.* One electron reduction and oxidation of 2-, 3- and 4-chlorobenzonitrile in aqueous solution: a pulse radiolysis study[J]. Radiat Phys Chem, 2000, **59**(1): 39-47.
[16] Solar S, Getoff N, Holcman J, *et al.* Radical anions of chlorinated benzaldehydes in aqueous solution[J]. Radiat Phys Chem, 1995, **99**: 9425-9429.
[17] 胡俊,王建龙.氯酚类污染物的辐射降解研究进展[J].辐射研究与辐射工艺学报,2005, **23**(3): 135-139.
[18] Hu J, Wang J L, Cheng R. Degradation of chlorophenols in aqueous solution by γ -radiation and ozone oxidation[J]. Science in China: (Series B) Chemistry, 2006, **49** (2): 186-192.
[19] Xue J, Wang J L. Radiolysis of pentachlorophenol (PCP) in aqueous solution by gamma radiation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **20**(10):1153-1157.
[20] Drzewicz P, Trojanowicz M, Zona R. Decomposition of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation, ionizing radiation as well as ozonation combined with ionizing radiation[J]. Radiat Phys Chem, 2004, **69**(4): 281-287.
[21] Kubesch K, Zona R, Solar S. Degradation of catechol by ionizing radiation, ozone and the combined process ozone-electron-beam[J]. Radiat Phys Chem, 2005, **72**(4): 447-453.
[22] Hart E J, Sehested K, Bjergbakke E, *et al.* Gamma-ray initiated decomposition of aqueous ozone solutions[J]. Radiat Phys Chem, 1987, **29**: 399-403.
[23] Bielski B H J, Cabelli D E. Reactivity of $\text{HO}_2^{\cdot}$ / $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals in aqueous solution[J]. Phys Chem Ref Data, 1985, **14**(4): 1041-1100.
[24] Alam M S, Kelm M, Rao B S. Reaction of $\text{H}^{\cdot}$ with H_2O_2 as observed by optical absorption of perhydroxyl radicals or aliphatic alcohol radicals and of $\text{OH}^{\cdot}$ with H_2O_2 . A pulse radiolysis study[J]. Radiat Phys Chem, 2004, **71**(6): 1087-1093.
[25] Zona R, Schmid S. Detoxification of aqueous chlorophenol solutions by ionizing radiation[J]. Wat Res 1999, **33**(5): 1314-1319.