

硫氰根的 γ 射线辐照降解研究

冯海兵¹, 杨明德^{2*}, 胡湖生², 黄慧萍¹

(1. 中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院, 武汉 430074; 2. 清华大学核能与新能源研究院, 北京 100084)

摘要:研究了⁶⁰Co源 γ 射线辐照降解 SCN^- .在溶液 $\text{pH} = 1$ 、 $\text{pH} = 3$ 时, 25 mg/L的 SCN^- 在6 kGy下基本能够得到降解, 降解率分别达到98.11%、95.97%, $\text{pH} = 7$ 时, 在9 kGy下, SCN^- 的降解率为99.33%;但在碱性条件下, 18 kGy的剂量下, 才能得到降解, 达99.64% ($\text{pH} = 10$)和99.93% ($\text{pH} = 12$).在高浓度下, SCN^- 溶液的降解则需要更大的剂量.通过对辐照后的 SCN^- 溶液TOC和TN的测定可知:辐照法对 SCN^- 溶液除去TOC和TN效果不明显, 不同剂量辐照后溶液中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度的变化表明, SCN^- 在 γ 射线辐照过程中可能的反应历程为:硫元素首先被除去, 转变成 SO_4^{2-} , 而氮元素则很少转变成 NO_3^- , 主要是以其它形式的氮存在.

关键词: γ 射线; SCN^- ; 辐照; 降解

中图分类号: X784 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1578-04

Radiolysis of Aqueous Solution of Thiocyanate by γ -Rays

FENG Hai-bing¹, YANG Ming-de², HU Hu-sheng², HUANG Hui-ping¹

(1. Department of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Radiolysis of aqueous solution of thiocyanate by ⁶⁰Co γ -rays was studied. In condition of $\text{pH} = 1$ and $\text{pH} = 3$, 25 mg/L SCN^- was decomposed under the dose of 6 kGy, with decomposition rate of 98.11% ($\text{pH} = 1$) and 95.97% ($\text{pH} = 3$) respectively. 25 mg/L SCN^- ($\text{pH} = 7$) was decomposed under the dose of 9 kGy and the decomposition rate is 99.33%. In the alkaline condition, $\text{pH} = 10$ and $\text{pH} = 12$, the dose of 18 kGy was need, and the decomposition rate is 99.64% and 99.93% respectively. High SCN^- concentration means that more radiation dose is need. From the comparison of before radiolysis and after radiolysis's TOC (total organic carbon) and TN (total nitrogen) of SCN^- solution, little TOC and TN was removed. The determination of SO_4^{2-} and NO_3^- concentration indicated that sulfur element was removed and converted to SO_4^{2-} , and nitrogen element rarely converted to NO_3^- , but converted to other forms of nitrogen.

Key words: γ -rays; SCN^- ; radiolysis; decomposition

我国是焦炭生产大国, 据统计, 2005年中国的焦炭产量达到2.43亿t, 炼焦的过程中要产生大量难以治理的焦化废水. 焦化废水中含有大量的酚类、氰和硫氰类污染物, 可达数百mg/L甚至数千mg/L的浓度. 焦化废水具有量大、成分复杂、难处理的特点^[1], 利用常规的方法如生化法、Fenton试剂法等^[2], 但都存在处理不完全、难降解有机物和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果较差等缺陷. 金矿浸出氰化贫液、农业化学工业污水中也含有大量硫氰根, 一样面临难以处理的问题, 因此开发新的处理方法很有必要.

与氰一样, 硫氰根是一种典型的类卤素, 具有卤素的性质和很强的配合性, 硫氰根有毒, 在人体里阻止卤素离子向甲状腺和胃传输, 并具有累积性, 高浓度的硫氰根能够危及生命^[2], 但其毒性不及氰, 所以在污染治理中得到的重视程度远不及氰, 但硫氰具有很强的稳定性, 不易自然降解, 对环境造成危害, 而一般的处理方法往往效果不佳.

高能射线辐照降解处理难处理的污染物是一种

新型的环境技术, 它能够处理难降解的污染物. 目前, 国内外还没有报道过硫氰根的辐照降解方面的实验, 本研究利用 γ 射线辐照硫氰根溶液, 分析了硫氰根在不同浓度下的降解率, 不同 pH 值下的降解率, 总氮、TOC以及利用离子色谱的方法测定了溶液中阴离子的浓度.

1 材料与方法

1.1 试剂

NaSCN (AR) 购自北京化学试剂公司, HClO_4 (AR), NaOH (AR), 实验用水为去离子水.

1.2 实验装置

辐射源:⁶⁰Co源 γ 辐射装置(清华大学核能研究院), 中心孔道剂量率: 0.290 kGy/min.

收稿日期: 2007-06-12; 修订日期: 2007-09-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(10475046)

作者简介: 冯海兵(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为利用辐射技术处理环境污染物, E-mail: haida8080@163.com

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

1.3 实验方法

取一定 NaSCN 于小烧杯中,置于烘箱,在 105 ~ 110℃下干燥 3 h,称量1.395 8 g 干燥后的 NaSCN 溶于烧杯中,转移至1 000 mL 容量瓶后定容,用去离子水稀释至目标浓度,移液管移取 20 mL 溶液于不同的具塞试管中,滴加 HClO₄ (AR),NaOH (AR)溶液调节样品 pH 值至设定值(以 pH 试纸测试溶液的 pH 值,不调节 pH 值者则不滴加),然后放入钴源中心孔道中进行辐照,辐照后不经预处理,直接进行分析。

1.4 分析方法及仪器

硫氰根:低浓度使用异烟酸-吡啶啉酮分光光度法(GB/T 13897-92),高浓度使用 FeCl₃ 分光光度法;总氮:碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(GB 11894-89),仪器:紫外分光光度计 (Analytikjena

Specord S600);阴离子测定:中国科学院过程工程研究所 Dionex100 型离子色谱仪;NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度测定:色谱柱为 IonPac AS14 型阴离子柱,淋洗液为 3.5 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃ 辐照后的样品不经过处理直接进样分析. TOC 测定: ShiMaDzu TOC-5000 型测定仪.

2 结果与讨论

2.1 初始浓度对降解率的影响

配制 20 mL 硫氰根浓度为 25、50、100 mg/L 及 15 mL 为 200、500 mg/L 的溶液 (pH = 7), 经过 0.290 kGy/min 的剂量率下辐照,辐照完成后,分析剩余硫氰根的浓度,得到剂量与硫氰根降解率随辐照吸收剂量的变化曲线,见图 1.

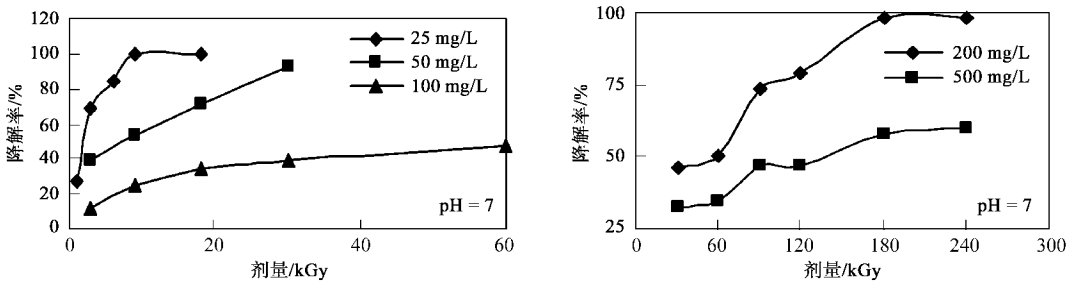


图 1 不同硫氰根浓度溶液的降解率与剂量的关系

Fig.1 SCN⁻ solution decomposition rate with different concentrations and radiation dose

从图 1 可以看出,在低浓度时,25 mg/L 的硫氰根在 9 kGy 时能够基本上得到降解,达到 99.33%,但是浓度再增加时,50 mg/L 的硫氰根在 30 kGy 的剂量下仅为 92.10%,100 mg/L 的硫氰根在 60 kGy 的剂量下的降解率仅达到 58.43%,200 mg/L 的硫氰根在达到 200 kGy 的剂量下才能得到较好地降解,而硫氰根浓度为 500 mg/L 的溶液即使在剂量达到 240 kGy 的情况下降解率也只有 59.44%.在低浓度(25 mg/L)时,硫氰根的降解率与剂量较好的成正比关系,但是浓度较高时,则不成正比关系,这表明在 50 mg/L 以上的硫氰根的降解机理与 25 mg/L 的硫氰根的降解机理有所不同,水经过高能射线辐照后,产生 H·、OH· 自由基和水合电子,在硫氰根辐照体系中,硫氰根主要与 OH· 自由基反应,速率常数^[3]为 $(1.4 \pm 0.10) \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 生成 SCN· 自由基或 SCN⁻ 的 OH 自由基加合物 SCNOH,OH 自由基继续参加反应,使得 SCNOH 被氧化,生成小分子的物质,从而硫氰根被降解,当硫氰根浓度较大时,生成稳定的 (SCN)₂⁻,使得降解变得困难^[3],即使是在剂量很大

的情况下也是如此.

2.2 pH 值对降解率的影响

配制 20 mL 25 mg/L 硫氰根溶液,以 HClO₄ 和 NaOH 调节溶液的 pH 值为 1、3、7、10、12,经过 0.290 kGy/min 剂量率的辐照后,得到降解率随辐照剂量的变化曲线

从图 2 可以看出,20 mL 的 25 mg/L 的硫氰根在酸性及中性的情况下的降解率比碱性条件下大得多,在 pH = 1 和 pH = 3 时,6 kGy 的剂量下,硫氰根的降解率能够达到 98.11% 和 95.97%,pH = 7 时,9 kGy 的剂量下,硫氰根的降解率为 99.33%,但在碱性的情况下,18 kGy 的剂量才能将硫氰根完全降解,达 99.64% (pH = 10) 和 99.93% (pH = 12),这种情况是因为:OH· 自由基的反应能力与体系中的 pH 值有关.在碱性溶液中 (pH ≥ 12),OH· 自由基会解离成 O⁻ 原子离子,解离反应与逆反应维持平衡^[4]:

$\cdot\text{OH} + \text{OH}^- = \text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{p}K = 10^{11.9})$

OH· 自由基对无机溶质的氧化作用是通过简单的电子转移进行的,反应结果给出 OH⁻ 阴离子.在

碱性情况下, OH 自由基的反应能力被弱化, 而 O^- 离子没有 OH 自由基的氧化能力强, 结果使得降解率下降. 可见, 溶液的 pH 值是影响硫氰根降解的重要因素^[5].

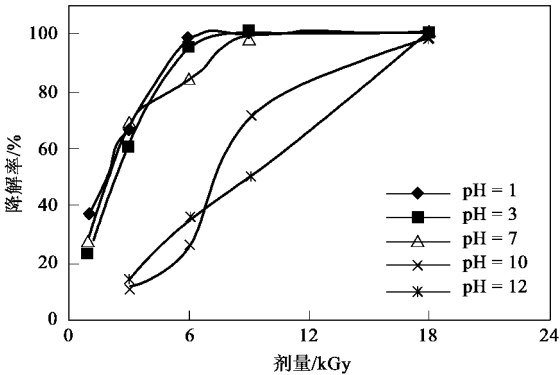


图 2 硫氰根浓度降解率与剂量的关系

Fig.2 SCN^- decomposition rate and radiation dose

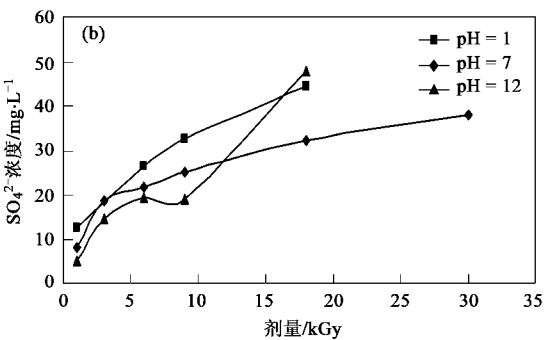
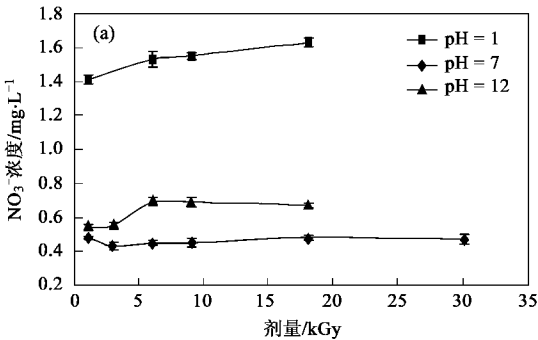


图 3 硫氰根浓度为 25 mg/L 溶液的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 产量与剂量的关系

Fig.3 NO_3^- 、 SO_4^{2-} production of 25 mg/L SCN^- solution radiated and radiation dose

元素首先被去除, 生成 CN^- , CN^- 继续被降解成小分子物质.

2.4 总氮的变化

利用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定不同浓度、不同 pH 值下经过不同剂量辐照下的总氮的含量, 从图 4 可以看到: SCN^- 浓度为 25 mg/L ($\text{pH} = 7$ 、 $\text{pH} = 1$ 、 $\text{pH} = 12$)、50 mg/L、100 mg/L 在经过不同剂量的 γ 射线辐照后, 其总氮的变化很小, 基本上与理论值相差不大, 这说明 SCN^- 在经过 γ 射线辐照, 在硫氰根被降解后, SCN^- 中的氮并没有以 N_2 或 NH_3 的形式散失, 但转化成为其他形式. SCN^- 溶液经辐照后, 利用离子色谱测定 NO_3^- 浓度, 很少有检出, 而硫酸根的检出量与剂量成正比, 这说明 SCN^- 溶液经辐照后, 与 OH 自由基反应, 硫首先被去除, 转化为 SO_4^{2-} , 同时生成了 CN^- , CN^- 继续被转化为

2.3 硝酸根与硫酸根的生成

$\text{pH} = 1$ 、 $\text{pH} = 12$ 和不调节 pH 值 ($\text{pH} = 7$), 硫氰根浓度为 25 mg/L 的溶液辐照后利用 Dionex100 离子色谱仪测定 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子, 得到不同剂量下的样品的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子浓度变化曲线.

从图 3 可以看出, 在同一组溶液中 (不同辐照剂量), 硝酸根的量在 $\text{pH} = 7$ 和 $\text{pH} = 12$ 时很小, 基本上在 1 mg/L 以下, $\text{pH} = 1$ 时, NO_3^- 的量在 1.0 ~ 1.6 mg/L 之间, 这显示, 硫氰根经过辐照后, 溶液中的氮元素很少转化为硝酸根, 而总氮的测定也说明, 硫氰根中的氮元素经过辐照后转化为其它形式的氮; 25 mg/L 的硫氰根经过 30 kGy 剂量的辐照后, 硫酸根浓度达到 37.91 mg/L, 转化率为 91.6%, 这说明辐照过程中, 硫元素基本转化为硫酸根, 氮元素则可能转变为 CN^- 氮或有机氮, 硫氰根的降解历程可能为: 硫

其它物质.

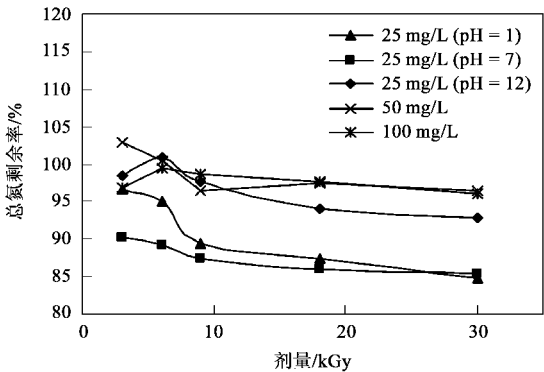


图 4 不同硫氰根浓度溶液的总氮剩余率与剂量的关系

Fig.4 TN residue rate of SCN^- solution radiated and radiation dose

2.5 TOC 的变化

利用 ShiMaDzu TOC-5000 测定硫氰根浓度为

25、50 和 100 mg/L 的溶液, 图 5 是不同剂量下, TOC 的含量与溶液中的理论值的百分比. 从图 5 中可以看出, 25 mg/L 的硫氰根随剂量的不断增加而 TOC 在不断减少, 但是 50 mg/L 和 100 mg/L 的硫氰根辐照后 TOC 变化不大, 而测定中以碳酸盐计的无机碳则没有检出. 这说明辐照降解硫氰根溶液对去除 TOC 作用不大, 硫氰根中的碳可能主要转化为有机碳.

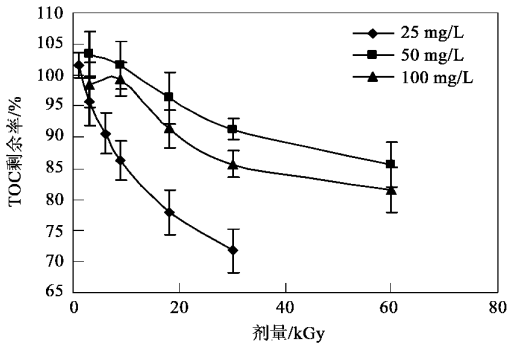
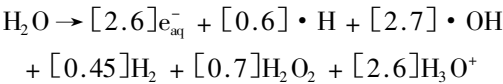


图 5 不同硫氰根浓度溶液的 TOC 剩余率与剂量的关系
Fig.5 TOC residue rate of SCN⁻ solution radiated and radiation dose

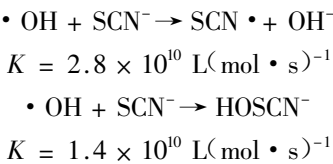
3 辐照降解机理分析

水溶液中溶质的辐照降解依溶质浓度高低可分为浓水体系和稀水体系, 浓水体系中, 高能射线主要直接作用于溶质, 稀水体系中高能射线通过水的辐照间接作用于溶质, 100 mg/L 以下的硫氰根溶液体系可能是稀水体系, 即主要是水的辐解产物与硫氰根发生反应. 溶液中的辐照降解过程十分复杂, 水受辐照后会产生 e_{aq}⁻, H 和 OH 等自由基, 它们之间符合下列关系^[6]:



括号中的数值是各产物的产额 G, 定义为溶液吸收 100 eV 能量后所产生的自由基、分子或离子的数目.

硫氰根是一种典型的 OH 自由基的清除剂, 即硫氰根主要与 OH 自由基发生反应, 反应速率常数达 $(1.4 \pm 0.10) \times 10^{10} \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 表现出很强的亲核性^[7]:



生成的 HOSCN⁻ 是中间产物, 溶液中的 SCN⁻ 浓度低的时候, HOSCN⁻ 将与 OH 自由基继续反应, S 被首先脱离硫氰根生成 SO₄²⁻, 解离出 CN⁻, 与 OH

自由基发生反应, 可能生成小分子类的有机物, 如甲酰胺, 甘氨酸等; 离子色谱测定辐照产物后的溶液中的硫酸根和硝酸根的结果表明: 硫元素当 SCN⁻ 浓度高的时候, 生成稳定的 (SCN)₂⁻, 使得降解变得困难, 这是与 CN⁻ 辐照降解不同的地方^[8~12].

4 结论

(1) γ 射线辐照硫氰根是有效的, 在一定浓度范围内, 硫氰根的降解量随着剂量增大而增大, 二者之间由良好的线性关系, 但对于硫氰根浓度超过一定值的溶液, 辐照剂量则需要成倍增加.

(2) 溶液的 pH 值对硫氰根的降解起着重要的作用, 在酸性及中性的情况下, 有利于降解 SCN⁻, 但是在碱性, 特别是高碱性的环境下不利于降解 SCN⁻.

(3) 硫氰根的辐照降解过程十分复杂, 硫氰根的辐照降解受多种因素影响, 不同浓度的 SCN⁻ 溶液参与反应的机理不同, 但反应的主要方向是: 硫被首先去除生成 SO₄²⁻, 硫氰根中的碳、氮可能转化为有机形态.

参考文献:

[1] 季广祥. 关于焦化厂酚氰废水治理途径的探索[J]. 河南冶金, 2006, 14(3): 19-20, 35.
[2] Sharma V K, Burnett C R, O'Connor D B, et al. Iron(VI) and Iron(V) Oxidation of Thiocyanate[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 4182-4186.
[3] Milosavljevic B H, LaVerne J A. Pulse Radiolysis of Aqueous Thiocyanate Solution[J]. J Phys Chem A, 2005, 109: 165-168.
[4] Joseph R, Dov Z. Pulse Radiolytic Investigation of O_{aq}⁻ Radical Ions[J]. J Phys Chem, 1971, 75: 1738-1744.
[5] 张曼维. 辐射化学入门[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993. 87-88.
[6] 吴明红, 包伯容. 辐射技术在环境保护中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 42-43.
[7] Baxendale J H, Bevan P L T, Stott D A. Pulse Radiolysis of Aqueous Thiocyanate and Iodide Solutions[J]. Trans Faraday Soc, 1968, 64: 2389-2397.
[8] Behar D, Bevan P L T, Scholes G. Pulse Radiolysis of Aqueous Thiocyanate Solutions. Nature of the Intermediate Transient Species[J]. J Phys Chem, 1972, 76(11): 1537-1542.
[9] Buechler H, Buechler R E, Cooper R. Pulse Radiolysis of Aqueous Cyanide Solutions. Kinetics of the Transient OH and H Adducts and Subsequent Rearrangements[J]. J Phys Chem, 1976, 80(14): 1549-1553.
[10] Behar D. Pulse Radiolysis Study of Aqueous Hydrogen Cyanide and Cyanide Solutions[J]. J Phys Chem, 1974, 78(26): 2660-2663.
[11] 戚生初, 沈勤长, 吴季兰. 氰化钾水溶液的辐解[J]. 核化学与放射化学, 1983, 5(2): 159-166.
[12] 戚生初, 何永克, 吴季兰. 探索用辐射技术处理焦化厂废水中的氰化物[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1992, 10(1): 25-29.