

环境保护中工业废水辐射处理研究进展

王彦丽^{1,2}, 高晓红², 张小安¹

(1 咸阳师范学院资源环境与城市科学系, 湖北 咸阳 712000)

(2 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 简述了电子束辐照和 γ 射线辐照在处理工业废水中持久性有机污染物 (persistent organic pollutants POPs) 的机理和重要进展。指出了环境保护中辐射技术的应用前景和存在的问题, 提出化学方法和电子束辐射技术的联合工艺开发和应用成为环境污染治理新的发展方向。

关键词: 环境保护; 辐射处理; 工业废水; 降解

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2006)04-0025-04

辐射技术在环境保护中的应用被国际原子能机构 (IAEA) 列为 21 世纪原子能和平利用的重要领域, 有巨大的研究价值和应用前景。为解决现代社会环境问题, 提供可持续发展的优良环境, 科学工作者将先进的辐射技术应用在环境保护中, 取得了重要的进展^[1-4]。

传统的废水处理技术尚无法对有毒有机污染物作有效降解^[3]。因此, 用电离辐射高级氧化技术 (AOP) 降解有机污染物, 已经成为当前环境污染控制领域中最为活跃的研究热点之一。它的特点是利用物理或化学手段产生氧化能力极强的活性自由基, 这些活性自由基能将有机污染物有效分解, 甚至能将这些污染物彻底降解为二氧化碳、水和矿物盐, 处理过程不产生新的污染物。

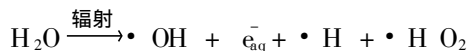
辐射技术处理有毒有机废水是一种物理方法和化学方法相结合的高级氧化技术, 电离辐射辐照产生的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 、羟过氧自由基 $\text{HO}_2\cdot$ 、水合电子 e_{aq}^- 、氢自由基 $\text{H}\cdot$ 等活性粒子, 能和废水中的有机污染物发生反应^[5-8], 从而达到有效降解有机污染物的目的。

1 工业废水辐射降解 (degradation) 机理

目前, 辐射降解主要采用高能电子束辐照和 γ -⁶⁰Co 辐照。电子加速器是辐射降解方面最安全的辐射源之一。电子的降解作用取决于它在辐照物中的射程, 电子在物质中的射程与阻止本领有关, 一个速度为 v 、电荷 ze 的带电粒子, 穿过由原子序数为 Z 的元素组成的纯阻止介质时, 由于与介质原子核外电子发生非弹性碰撞, 经过单位路程后

的能量损失即阻止本领由著名的 Bethe-Bloch 公式决定^[9]。运用的第二种辐照技术是 γ -⁶⁰Co 辐照废水, 而 ⁶⁰Co 的 γ 是来源于 ⁶⁰Co 首先经过 β 衰变, 形成激发态的 ⁶⁰Ni^{*}, 然后当激发态跃迁到基态时放射出 γ 射线。

辐射引发有机物降解作用的反应机制相当复杂。在辐射的作用下, 水及水中的溶解物都可以被分解, 水受辐射时产生水合电子 (e_{aq}^-)、正离子、激发态粒子、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基等中间体, 这些物质都具有较高的反应活性, 能和废水中的有机污染物发生一系列辐射化学反应, 有机污染物最终被分解而达到净化的效果。

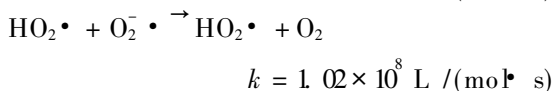
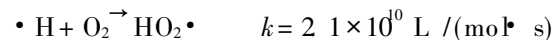
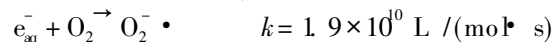


水辐解产生的粒子数 G 见表 1。

表 1 溶液吸收 100 eV 能量后所产生粒子数目^[10]

粒子	e_{aq}^-	$\cdot\text{H}$	$\cdot\text{OH}$	H_2	H_2O_2	H^+	OH_{aq}^-
(G)	2.7	0.6	2.8	0.45	0.7	3.2	0.5

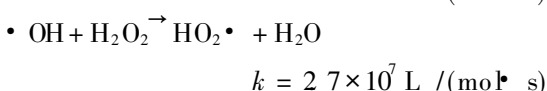
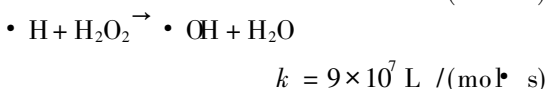
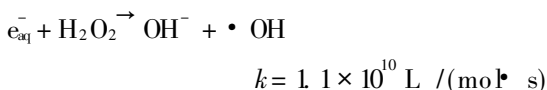
在溶解氧存在时^[11], 主要辐射化学反应为:



收稿日期: 2006-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10574132); 咸阳师范学院科研基金资助项目 (2002209)

作者简介: 王彦丽 (1963-), 女, 河北保定人, 副教授, 学士, 主要从事资源环境与可持续发展研究。



在水的辐解产物中, e_{aq}^- 、 $\cdot OH$ 和 $\cdot H$ 等会进攻有机污染物。

对废水处理的主要评价指标是 COD 和 DOC。

$$\text{COD 去除率} \% = \frac{\rho(\text{COD}_{\text{始}}) - \rho(\text{COD}_{\text{终}})}{\rho(\text{COD}_{\text{始}})} \times 100$$

$$\text{DOC 去除率} \% = \frac{\rho(\text{DOC}_{\text{始}}) - \rho(\text{DOC}_{\text{终}})}{\rho(\text{DOC}_{\text{始}})} \times 100$$

2 工业废水中难以生化降解的成分辐射处理

2.1 工业废水中氯酚、多氯联苯的辐射降解

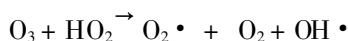
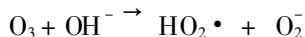
很多国家对水中有机污染物的辐射降解开展了大量研究, 其中氯酚类化合物 (CPs)、多氯联苯 (PCBs) 的降解是科学家目前关注的课题之一。Zona 等^[12]用 γ 射线对氯酚水溶液做辐射降解处理研究, 结果表明, $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的氯酚含氧溶液吸收 500 Gy 的辐照剂量后, 3-氯酚、4-氯酚、2,4-二氯酚及 2,4,6-三氯酚 100% 降解, 2-氯酚需 600 Gy, 单氯酚辐照 1 kGy 则完全脱氯, 对于多氯酚而言, 其完全脱氯的辐照剂量随氯原子数目的增加而增加。辐照剂量为 0 Gy~500 Gy, 单氯酚降解率最初呈线性变化。这个结果与 Schmid 等^[13]研究结果一致。只要中间产物开始竞争 $\cdot OH$, 就会出现不同的降解率, 3-氯酚的降解最快 (降解 50% 需 90 Gy), 其次是 4-氯酚 (降解 50% 需 120 Gy), 而 2-氯酚降解最慢 (降解 50% 需 160 Gy)。2,3,4-三氯酚可以完全脱氯, 脱氯过程符合一级动力学反应方程。

Mincher 等^[14]利用 γ 射线对 PCBs 物质进行降解的研究表明, 辐照剂量为 100 kGy 时, PCBs 的去除率达 85%, 降解产物为低分子量的含氯物质。He 等^[15]研究了不同 pH 值 (6.9, 11) 的五氯酚水溶液的 γ 辐射降解, 检定了五氯酚水溶液的辐解产物, 如三氯苯酚、四氯苯酚和四氯二苯酚等, 探讨了五氯酚水溶液的辐解机理。认为 H 原子和水合电子 (e_{aq}^-) 攻击导致 Cl 离子产生, OH 自由基攻击苯环也会导致碳氯键的断裂, 使五氯酚脱氯。王淑惠等^[16]用脉冲电子束研究不同条件下 4-氯酚水

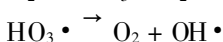
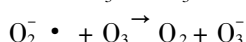
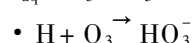
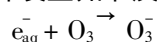
溶液的辐射降解, 结果表明, $\cdot OH$ 基与 4-氯酚在碱性条件下反应生成氯代酚氧基, 在酸性条件下生成 OH-加成物; H 原子与 4-氯酚反应生成 H-加成物, 产物可通过双分子二级反应逐步脱氯; e_{aq}^- 可直接从 4-氯酚分子中去除氯。

Shekhly 等^[17]和秦海丰等^[18]研究了甲醇-水的混合溶剂中 2,6-二氯联苯的 γ 辐射降解, 为了达到 2,6-二氯联苯的有效脱氯, 需要很高的辐射剂量, 主要原因是反应中生成的酸清除了反应体系中最主要的还原性粒子 e_{aq}^- , 加入碳酸盐-酸式碳酸盐缓冲溶液后, 辐解产额显著提高。在溶液中加入 N_2O 消除了 O_2 对 e_{aq}^- 的影响后, 发现 $\cdot OH$ 和 2,6-二氯联苯的脱氯反应远没有 e_{aq}^- 的还原脱氯有效, 说明 $\cdot OH$ 已经先于多氯联苯而和甲醇反应。Dianné 等^[19]用电子束研究了海洋沉积物中多氯联苯的辐射降解脱氯, 结果发现在水溶液中加入异丙醇时明显提高了辐解产额和脱氯效率, 为了减小 H_3O^+ 、 O_2 的影响, 溶液体系中常通入 N_2 并加入碳酸盐-酸式碳酸盐的缓冲溶液。这一研究结论在 Fang 等^[20]研究的五氯苯酚及 Getoff 等^[21]研究的 4-氯酚降解中也得到了证实。 O_2 与 O_3 混合作用下辐射降解氯酚, 氯离子释放的产量比空气饱和状态下要增加 5 倍以上。对 2,4-DCP, 即便采用 20 kGy 辐照, 其完全降解产物的产量也不足 20%, 同时其降解效率及机理还受捕获 $\cdot OH$ 自由基及 e_{aq}^- 的硝酸盐及重碳酸盐的影响。

目前研究的 γ 辐照和臭氧结合的新技术, 既能使水漂白, 又能大大降低溶解有机碳 (DOC), 维持生化需氧量 (BOD) 稳定。其机理为^[3,11]: O_3 处理水, 先分解产生 $\cdot OH$ 自由基, 然后通过这些 $\cdot OH$ 自由基与有机污染物分子反应。



而在 O_3 与辐照同时存在的条件下, 除产生 $\cdot OH$ 自由基以外, 还产生 e_{aq}^- 、 $\cdot H$ 等其他活性粒子, 并发生如下反应:



即在 O_3 存在的条件下, 辐解水产生的 e_{aq}^- 、 $\cdot H$ 也能迅速转化为 $\cdot OH$ 自由基, 而 O_3 本身在水中分解也要产生 $\cdot OH$ 自由基, 这些都大大提高了

·OH 自由基的浓度, 以及辐解的利用效率, 也明显提高了有机物降解效率。He 等^[15]利用 γ 辐照加臭氧研究了五氯酚、2,4-二氯酚及 2-氯酚的脱氯效果。结果表明, 2,4-二氯酚及 2-氯酚的 G 值比五氯酚的 G 值高, 这意味着辐照后某些主要的辐照产物不稳定。在辐照条件下, 五氯酚比 2,4-二氯酚及 2-氯酚更易降解。分析显示, 某些氯苯醌是主要的中间产物, 增加臭氧浓度可提高辐射降解效率。Sakamoto 等^[22]采用了辐射与臭氧联用的处理技术, 实验证明对有机物的氧化有协同作用, 去除 TOC 的效果也优于其他方法。这一结论与 Quina 等^[23]的不同氯酚水溶液辐照降解实验结果一致。对 2-氯酚、3-氯酚、4-氯酚等有机物的辐射降解进行了研究, 得出了 2-氯酚反应过程中释放氢自由基、羟基自由基、水合电子的速率常数, 同时给出了 H-加成物和 OH-加成物的吸收光谱, 据此提出了水的辐解机理。

2.2 工业废水中硝基苯胺的辐射降解

化学工业废水中的硝基苯胺是很难降解的主要污染物。边绍伟^[24]采用电子束辐照对硝基苯胺水溶液, 研究了对硝基苯胺的辐照降解过程, 并对吸收剂量、初始浓度、溶液 pH 值及 H_2O_2 加入等因素对辐照降解效果的影响进行了探讨。通过吸收光谱技术, 发现硝基苯胺 380 nm 处的吸收峰随着辐照剂量的增加而降低。研究还发现, 水体中硝基苯胺的浓度对其降解率和 COD 去除率有较大影响。在相同吸收剂量下, 对硝基苯胺降解率及 COD 去除率均随初始浓度的增加而降低。在吸收剂量为 15 kGy 时, 初始质量浓度为 50 mg/L ~ 150 mg/L 的对硝基苯胺降解率均在 95% 以上。在低的初始浓度时, 对硝基苯胺和 COD 能得到更好的去除。溶液初始 pH 值对 COD 去除率的影响较为明显, 当 pH 值为 4~11, 相对于中性条件, 酸性和碱性更有利于对 COD 的去除。溶液初始 pH 值除了影响自由基的产额, 同时也会影响对硝基苯胺及中间生成产物降解的反应途径, 对硝基苯胺及 COD 去除效果的差异是各因素影响的综合反映。 H_2O_2 的加入对硝基苯胺降解率及 COD 去除率有较大的影响。随着 H_2O_2 的加入, 在 H_2O_2 浓度为 1.5×10^{-3} mol/L, 吸收剂量为 2.5 kGy 对硝基苯胺降解率由 68% 提高到 90% 以上, 在吸收剂量为 20 kGy 时, COD 去除率可达到 95%, 说明电子束辐照能够有效地降解对硝基苯胺。分析发现, 在辐照

过程中, 溶液加入 H_2O_2 能够使 ·OH 的浓度提高, 而 ·OH 在对芳香族化合物的降解中起着重要作用。因此, 在 H_2O_2 加入后, 对硝基苯胺降解率及 COD 去除率得到明显地提高。但是, 随着 H_2O_2 浓度的增加, COD 去除率不再提高, 因为发生竞争反应, 使 ·OH 浓度增加趋势减小并达到一个平衡值。

周涛等^[10]用高能 (9 MeV) 电子束辐照 2,4-二硝基苯胺、邻硝基苯胺、间氨基酚、2-硝基间苯二酚水溶液, 研究降解过程及其对大型蚤急性毒性的变化。高效液相色谱 (HPLC) 分析结果显示辐照前和辐照剂量 8 kGy 的化合物溶液, 电子辐照处理后原化合物的峰相对降低或消失, 出现了一些保留时间短的小分子量的峰, 说明该 4 种化合物在电子辐照作用下发生降解, 生成了一些小分子量的产物。降解率分别为 98%、88.7%、57%、98%。研究发现, 经过剂量为 8 kGy 电子束辐照后, 2,4-二硝基苯胺、邻硝基苯胺、间氨基酚和 2-硝基间苯二酚毒性明显降低, 毒性去除率分别为 59.9%、87%、51%、87.4%, 远高于其 TOC 的变化。实验表明, 高能电子束能够有效降解该 4 种化合物, 8 kGy 的辐照剂量下, 毒性去除率分别为 59.9%、87%、51%、87.4%。

2.3 工业废水中染料的辐射降解

王敏等^[25]用 γ 射线辐照活性艳蓝 KNR 水溶液, 研究活性染料的辐照降解特性。以脱色率和化学需氧量 (COD) 去除率为降解指标, 研究了活性艳蓝 KNR 水溶液在受辐照前后的紫外可见光谱变化, KNR 水溶液 (含 9.80 mol/m^3 的 H_2O_2 , pH 值为 5.6) 受辐照前后的吸收光谱, 辐照前活性艳蓝 KNR 水溶液在 588 nm、255 nm、205 nm 处的 3 个特征吸收峰。辐照后, 随着吸收剂量的增加, 这些吸收峰逐渐下降, 当吸收剂量为 4.3 kGy 时, 紫外区的特征吸收峰消失, 当吸收剂量为 13.7 kGy 时, 可见光区已无明显特征吸收峰, 当吸收剂量达到 17.4 kGy 时, 可见光区和紫外区的吸光度值都接近为零。说明辐照降解反应既破坏了染料分子的发色基团, 同时也破坏了染料的有机分子结构, 证明活性艳蓝 KNR 被有效降解。染料的 COD 去除率和脱色率随吸收剂量的增加而增加, 当吸收剂量为 20 kGy 时, 染料的脱色率已接近 100%。而染料的 COD 去除率在吸收剂量达 20 kGy 时最高可达 81%。该研究发现, 在同一吸收剂量下, 染料的脱色率和 COD 去除率均随 H_2O_2 加入量的增加而增

加,当 H_2O_2 加入量增加到 4.90 mmol/L 时,染料的脱色率和 COD 去除率趋于饱和, COD 去除率略有下降的趋势。研究揭示了其反应机理,其结论与文献 [24] 的结论一致。同时该研究还发现溶液 pH 值和溶液在不同气体饱和下对辐射降解效果有影响。

2.4 影响因素和存在问题

影响工业废水降解效率的因素主要是水体的初始浓度、温度、自由基消除剂、pH 值以及辐照剂量,在处理过程中人为加入如游离基、臭氧等物质,也可影响降解效果。

对于高级氧化技术,主要讨论影响降解效率的辐照剂量。辐照剂量越大,降解效率越高,提高辐照剂量,一方面是加大辐照时间,但同时影响处理废水的能力;另一方面是提高放射源的强度,这有可能造成二次放射性污染。因此,发展电子束辐照和臭氧相结合的高级氧化技术是处理工业废水中有机污染物的有效途径。

3 结论

在工业废水处理中,特别是有些持久性有机污染物 (POPs) 的辐照降解途径、机理及动力学过程研究不十分明确,需进一步探讨,以促进其降解技术的发展。采用臭氧和电子束辐照联用是发展的方向,降低辐照剂量和降低能耗提高降解率是重要的研究方向。

[参考文献]

- [1] 王文兴,童莉,海热提. 土壤污染物来源及前沿问题 [J]. 生态环境, 2005, 14(1): 1-5
- [2] 高全洲,陶贞. 河流有机碳的输出通量及性质研究进展 [J]. 应用生态学报, 2003, 14(6): 1000-1002
- [3] 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
- [4] POOLE A J. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation [J]. Water Research, 2004, 38: 3458-3464
- [5] 陈光,孙宗光,刘廷良,等. 水中紫外吸光度与 COD 的相关性 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(6): 11-13
- [6] CHARLES N K, THOMAS D W, WILLIAM J C. The Mimi Electron Beam Research Facility: a large scale wastewater treatment application [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1995, 45(2): 299-308
- [7] NIKOLA G. Radiation chemistry and the environment [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1999, 54(4): 377-384
- [8] 胡俊,王建龙,程荣. γ -辐照- O_3 氧化联合作用下 4-氯酚的降解 [J]. 中国科学 B 辑, 2005, 35(6): 520-525
- [9] 卢希庭. 原子核物理 (修订版) [M]. 北京: 原子能出版社, 2000: 56-57
- [10] 周涛,郑正,孙权,等. 电子辐射降解硝基苯胺等有机污染物的研究 [J]. 环境科学技术, 2003, 26(6): 15-17
- [11] 吴明红,包伯荣. 辐射技术在环境保护中的应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 51-54
- [12] ZONA R, SCHMID S. Solar S. Detoxification of aqueous chlorophenol solutions by ionizing radiation [J]. Water Research, 1999, 33(5): 1314-1319
- [13] SCHMID S, KRANK P, QUINT R M. Degradation of monochlorophenols by γ -irradiation [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1997, 50(5): 493-502
- [14] MINCHER B J, LEKHUS K, ARBON R E. PCB radiolysis in Isooctane in the presence of ozone [J]. Applied Radiation and Isotopes, 1996, 47(8): 713-715
- [15] HE Y K, LU J, LU Y D. Gamma radiation treatment of pentachlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2-chlorophenol in water [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 65(4-5): 565-570
- [16] 王淑惠,于勇,侯健. 4-氯酚稀水溶液的脉冲辐照研究 [J]. 化学学报, 2001, 59(2): 151-157
- [17] SHEKHLI M A, SILVERMAN J. Mechanisms of Ionizing Radiation-Induced Destruction of 2,6-Dichlorophenyl in Aqueous Solutions [J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31(9): 2473-2477
- [18] 秦海丰,包华影,贾海顺,等. 辐射法处理多氯联苯的研究进展 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, 22(5): 261-264
- [19] DIANNE L P, MAHNAZ C, PEDATSUR N. Degradation of PCBs in a Marine Sediment Treated with Ionizing and UV Radiation [J]. Environ. Sci. Technol., 2003, 37(17): 3808-3815
- [20] FANG X W, HE Y K, LU J. Oxidative decomposition of pentachlorophenol in aqueous solution [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1998, 53(4): 411-415
- [21] GETOFF N, SOLAR S. Radiation induced decomposition of chlorinated phenols in water [J]. Radiat Phys Chem, 1988, 31(1-3): 121-130
- [22] SAKUMOTO A, YATA T. Treatment of waste water by a combined technique of radiation and conventional method [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1984, 24(1): 99-115
- [23] QUINTA R M, PARKBH R, KRANK P. γ -radiolysis and pulse radiolysis of aqueous 4-chloroanisole [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1996, 47(6): 835-845
- [24] 边绍伟,王敏,杨睿媛. 对硝基苯胺的辐照降解研究 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, 23(4): 25-27
- [25] 王敏,杨睿媛,王文锋,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

本栏目责任编辑 李文峻