

文章编号: 1007-4627(2009)03-0222-05

# 高能电子束和 $\gamma$ 射线辐照降解氯酚类污染物研究<sup>\*</sup>

王彦丽<sup>1</sup>, 张小安<sup>1, 2, #</sup>

(1 咸阳师范学院资源环境与城市科学系, 陕西 咸阳 712000;

2 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 多氯酚污染物是一类具有强烈生物毒性, 并且在环境中难以降解的持久性有机污染物, 对其生物危害和降解研究已成为环境科学界关注的热点。对高能电子束和  $\gamma$  射线辐照降解氯酚类持久有机污染物的降解机理和重要进展进行了概述, 并报道了课题组应用  $\gamma$  射线辐照和臭氧相结合技术, 处理经生化工艺后仍含有多氯酚的工业废水的研究情况。结果表明, 辐照- $O_3$  氧化联合降解工业废水具有显著的协同效应, 可以有效提高溶解有机碳的去除率。

**关键词:** 多氯酚; 辐射技术; 降解; 臭氧; 协同效应

**中图分类号:** X703.1

**文献标识码:** A

## 1 引言

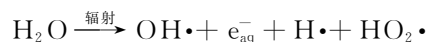
近年来, 随着工业生产和人类生活的迅猛发展, 环境中累积了大量难以生物降解的污染物。氯酚(Chlorophenols, 简称 CPs)类化合物, 由于具有广谱杀菌性, 主要用于木材、皮革、涂料等的防腐剂及消毒剂, 同时还被作为农药、杀菌剂、制药业等的中间体或原材料使用, 此外在废物焚烧、饮用水氯化消毒过程中, 都有可能产生氯酚副产物。由于氯酚类化合物的大量使用, 使其大量进入环境, 给自然生态造成很大的危害, 成为难以降解的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, 简称 POPs)。在我国环境优先关注的污染物黑名单中, 列出了 7 种酚类物质, 包括 2-氯酚、2-, 4-二氯酚、2-, 4-, 6-三氯酚和五氯酚等。氯酚类化合物对生物组织具有较强的致畸、致癌和致突变性, 兼具强烈刺激皮肤、黏膜特性, 并具有腐蚀性。因此, 清除环境中该类化合物是人类面临的一大挑战。

目前, 氯酚类污染物的降解和去除方法已引起环境科学和工程界的广泛关注, 电离辐射高级氧化技术(Advanced Oxidation Process, 简称 AOP)降解多氯酚污染物, 已经成为当前环境污染控制研究领

域中最为活跃的研究热点之一<sup>[1-3]</sup>。本文介绍了用高能电子束和  $\gamma$  射线辐照降解氯酚类持久有机污染物的辐射降解机理和主要研究进展, 研究了  $\gamma$  射线辐照、 $\gamma$  射线辐照与臭氧联合处理经生化工艺后仍含有多氯酚的工业废水。结果表明,  $\gamma$  射线辐照- $O_3$  氧化联合具有协同降解效应, 可以大大提高溶解有机碳(dissolved organic carbon, 简称 DOC)的去除率。

## 2 辐射降解机理

辐射引发氯酚类污染物脱氯作用的反应机制是相当复杂的。在电离辐射的作用下, 水首先受辐射分解, 产生  $e_{aq}^-$ ,  $OH\cdot$  和  $H\cdot$  自由基等活性中间体, 这些物质都具有较高的反应活性, 其中  $e_{aq}^-$ ,  $H\cdot$  和  $OH\cdot$  会进攻有机氯化物, 氯原子以离子的形式释放出来, 脱氯后的有机物经一系列的辐射化学反应, 最终被矿化而使水达到净化效果。其辐解机理如下<sup>[4]</sup>:



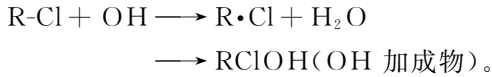
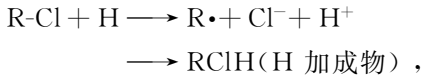
在水的辐解产物中,  $e_{aq}^-$ ,  $OH\cdot$  和  $H\cdot$  等与有机污染物主要发生下列反应:

\* 收稿日期: 2009-01-06; 修改日期: 2009-02-13

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10574132); 陕西省自然科学基金资助项目(2007A05); 咸阳师范学院重点科研基金资助项目(06XSYK109)

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

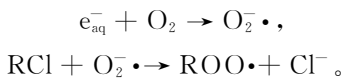
# 通讯联系人: 张小安, E-mail: zhangxiaonan2000@yahoo.com.cn



在溶解氧存在时发生下列反应：



如果与溶解的氧气浓度相比，氯代有机物的浓度较低时，在大多数情况下，氯代有机物将首先被 $O_2^{\cdot-}$  (或 $HO_2\cdot$ )攻击：



水在辐照下出现活性中间体，其产额随辐射剂量的增加而增加(见表1)。

表1 水体在高能电子束辐照下  
活性物质的浓度<sup>[5]</sup> mmol/l

剂量/krad	$e_{aq}^-$	H·	OH·	$H_2O_2$
50	0.13	0.03	0.14	0.03
100	0.27	0.06	0.28	0.07
200	0.54	0.12	0.56	0.17
400	1.08	0.24	1.12	0.26
800	2.16	0.48	2.24	0.56

### 3 电子束辐照降解多氯酚的研究

我国研究者已经开展了高能电子束辐照降解多氯酚的研究。刘士娟等<sup>[5, 6]</sup>利用脉冲辐解技术(直线加速器的电子能量为10 MeV, 脉冲宽度为8 ns, 单脉冲剂量在10—50 Gy)研究了2-氯酚稀水溶液在各种条件下与 $OH\cdot$ ,  $e_{aq}^-$ ,  $H\cdot$ 等自由基的反应机理。研究表明, 2-氯酚与 $OH\cdot$ 反应途径与pH值有关: 中性条件下主要发生苯环上的加成反应, 其速率常数为 $8.3 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 碱性条件下, 则主要通过直接电子转移形成2-氯代酚氧基, 同时存在羟基加成物脱HCl和脱OH生成2-氯代酚氧基和半醌自由基阴离子的过程。2-氯酚与 $H\cdot$ 发生加成反应, 生成较稳定的环己二烯类的 $H\cdot$ 加成物, 其速率常数为 $2.3 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 $e_{aq}^-$ 进攻2-氯酚导致其直接脱氯生成羟苯自由基, 该反应

中性条件比碱性条件更易进行。这些结果为光催化、过氧化氢光降解、电催化氧化、铁屑还原以及离子辐解等方法降解氯酚类污染物提供了有益的信息。利用 $e_{aq}^-$ 对污染物脱氯, 然后再用 $OH\cdot$ 氧化开环或许是降解氯酚类化合物的一条有效途径。

宋卫华等<sup>[7]</sup>利用9 MeV高能电子加速器提供的电子束, 研究了高能电子束辐照降解2-氯酚、4-氯酚和2-, 4-二氯酚的过程, 测定了降解过程中的相关产物。研究表明高能电子束能够有效地降解2-氯酚、4-氯酚、2-, 4-二氯酚, 降解过程符合一级动力学方程。同时, 随辐照剂量的增大, 水溶液的pH值下降, 氯离子浓度逐渐增高。在电子束辐照过程中, 氯酚的降解速率是2-, 4-二氯酚>4-氯酚>2-氯酚。在8 kGy的辐照剂量下, 2-氯酚、4-氯酚的降解率分别为97%和99%; 分别有67%, 74%和57%的有机氯被转化为氯离子。对氯酚类化合物的降解效率随辐照剂量增加而增加, 2-, 4-二氯酚在剂量为4 kGy时就完全降解, 对氯酚在剂量8 kGy达到完全降解, 如图1所示。

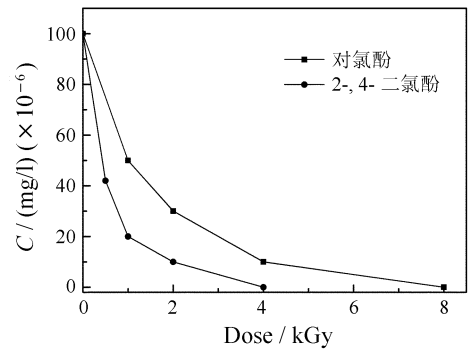


图1 氯酚浓度随辐照强度的变化

王淑惠等<sup>[8]</sup>利用脉冲电子束(电子直线加速器能量为10 MeV, 脉冲宽度为8 ns, 脉冲辐射剂量在10—50 Gy区间内)进行了多种条件下4-氯酚稀水溶液的脉冲辐解研究, 对其瞬态光谱中的主要吸收峰作了归属, 并探索了瞬态物种的生长和衰减等行为。研究表明,  $OH\cdot$ 基与4-氯酚在碱性条件下反应生成氯代酚氧基, 速率常数为 $4.14 \times 10^9 \text{ l} / (\text{mol} \cdot \text{s})$ , 在酸性条件下要经过 $OH$ -adducts,  $H$ 原子与4-氯酚反应生成 $H$ -adducts的速率常数为 $2.0 \times 10^9 \text{ l} / (\text{mol} \cdot \text{s})$ , 产物可通过双分子二级反应逐步脱氯;  $e_{aq}^-$ 可直接从4-氯酚分子夺氯, 反应速率常数为 $1.82 \times 10^9 \text{ l} / (\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

除了电子加速器之外,也可以用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 源。利用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 辐射源辐照废水的研究始于 20 世纪 50 年代,当时主要用于废水消毒。20 世纪 70—80 年代,许多国家对水中有机污染物的辐射降解开展了大量研究<sup>[9-11]</sup>。

Zona 等<sup>[12]</sup>研究了 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线对氯酚水溶液的辐射降解处理,确定了辐照后氯酚水溶液的毒性,以及不同剂量下基质降解及氯离子的释放情况。对 2-氯酚、3-氯酚、4-氯酚、2-, 4-二氯酚及 2-, 4-, 6-三氯酚含氧水溶液的辐射降解研究表明:  $5 \times 10^{-5}$  mol/l 的氯酚溶液接受 500 Gy 的辐照剂量后,可使除 2-氯酚以外的上述化合物 100% 降解(2-氯酚需 600 Gy),在 21—183 Gy/min 范围内,辐照剂量率对氯酚的降解没有影响。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。该研究还利用细菌生物荧光实验评价了辐照最终产物的毒性。在氧饱和状态下,辐照 500 Gy 可完全去除毒性,即能完全降解。辐照剂量为 0—500 Gy 范围内,单氯酚降解率最初呈线性变化,  $G$  值为 2.8,这与羟基自由基的量子产额相似。这个结果也与 Schmid 等<sup>[13]</sup>研究结果一致。一旦中间产物开始竞争  $\text{OH}\cdot$ ,就会出现不同的降解率: 3-氯酚的降解最快(降解 50% 需 90 Gy),接着是 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。

薛军等<sup>[1]</sup>研究了水溶液中氯酚(2-氯酚、3-氯酚、4-氯酚、2-, 4-二氯酚)的  $\gamma$  辐照降解。通过测定辐照前后氯酚、氯离子浓度以及总有机碳(TOC)的变化,考察了不同氯酚、不同初始浓度,以及联合  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  对辐照效果的影响。结果表明,当初始浓度为 100 mg/l,辐照剂量为 8 kGy 时,2-氯酚、3-氯酚、4-氯酚、2-, 4-二氯酚的去除率分别为 68.0%, 97.5%, 89.7% 和 100%,相应的脱氯率分别为 60.2%, 71.1%, 64.3%, 78.9%; 取 4-氯酚初始浓度  $c_0$  分别为 25, 50, 100 mg/l 进行不同剂量的辐照,结果如图 2 所示。从图中可见,初始浓度对污染物的辐照降解影响较大,25 mg/l 的 4-氯酚辐照不到 4 kGy 即可被完全去除;而初始浓度提高到 50 mg/l 后完全去除则需要大于 10 kGy 的剂量;污染物降解的初始速率较快,随后逐渐降低。

为了进一步研究不同氯酚的辐照降解效果,胡

俊等<sup>[14]</sup>研究了 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线辐照以及辐照-臭氧氧化联合作用下 4-氯酚的降解情况。通过 TOC 分析,研究  $\gamma$  辐照对反应体系中 4-氯酚的无机化程度及无机化过程的动力学特征,探讨了初始浓度以及自由基清除剂对 4-氯酚降解效果的影响。该研究发现:当辐照剂量率为 336 Gy/min 时,2 kGy 的辐照剂量可以使 10 mg/l 的 4-氯酚完成降解。辐照- $\text{O}_3$  联合作用时氯酚的降解速率常数最大,为  $0.1016 \text{ min}^{-1}$ ,相当于单独辐照( $0.0294 \text{ min}^{-1}$ )与单独  $\text{O}_3$  氧化( $0.0137 \text{ min}^{-1}$ )时的降解速率常数之和的 2.4 倍。这表明 4-氯酚的辐照降解机理以自由基氧化为主,与单独采用辐照处理相比,辐照- $\text{O}_3$  氧化联合作用对水溶液中 4-氯酚的脱氯和彻底降解具有协同效应。由此发现, $\gamma$  射线辐照对 4-氯酚具有很好的降解效果,降解率在一定范围内随辐照剂量的增加而提高。

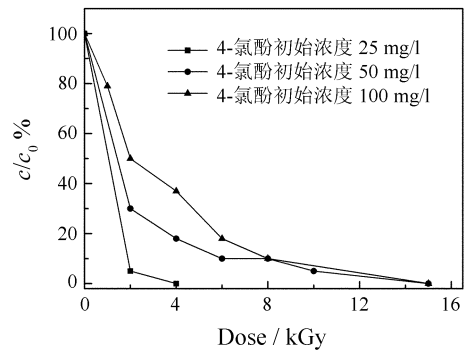


图 2 不同浓度 4-氯酚的辐照降解

水质指标主要以 DOC 含量来衡量。我们用初始浓度为 20mg/l 的五氯酚(P-氯酚)样品,DOC 浓度为 20 mg/l 进行分析。使用的 $^{60}\text{Co}$ 源,实验辐照剂量率等于 285 Gy/min。在单独 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 辐照下,5 min 后样品中溶解的 DOC 含量下降到 18.44 mg/l,DOC 去除率为 7.8%,经过 30 min,样品中溶解的 DOC 含量为 9.88 mg/l,DOC 去除率为 50.6%,此时辐照剂量为 8.55 kGy。两个对照组在期 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 辐照下,同时加入浓度分别为 10 和 20 mg/l 臭氧,5 min 后样品中溶解的 DOC 含量分别下降到 17.28 和 15.68 mg/l,DOC 的去除率分别为 13.6%和 21.6%;30 min 后,两个对照组样品中溶解的 DOC 含量下降到 4.68 和 1.7 mg/l,DOC 的去除率为 76.6%和 91.5%,我们实验结果如图 3 所示。结果说明,采用辐照- $\text{O}_3$  联合处理可以大大提高 DOC 的去除率,同时随着臭氧浓度的增加,

DOC 的去除率显著增加, 也说明 DOC 的降解与  $\text{OH}\cdot$  自由基有关。

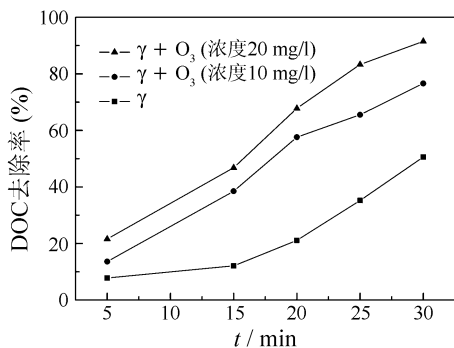


图 3 溶解有机碳 DOC 与  $\gamma$  辐照的关系

综合以上研究结果, 表明高能电子束和  $\gamma$  射线辐照对含有多氯酚等持久有机污染物的工业废水具有很好的降解效果, 降解率在一定范围内随辐照剂量的增加而提高, 辐照- $\text{O}_3$  氧化联合作用, 对多氯酚等持久有机污染降解具有协同效应, 可以大幅度提高 DOC 的去除率。所以, 辐照-臭氧联合作用是一种具有实用潜力的处理有毒持久性有机污染物的新工艺。

根据辐射化学理论, 卤代化合物还原后, 有机卤会以无机卤离子从卤代有机物上脱落下来(羟基假如直接进攻卤代有机物的卤素位, 也会直接脱落卤素原子, 卤素原子与水或有机物反应又会生成卤代有机物或无机酸)。但无机卤离子仍然会受到羟基自由基的氧化, 生成元素卤。元素卤有相当一部分重新与有机物反应生成有机卤代物, 这样导致脱卤效率, 低于卤代有机物。所以有学者建议, 假如在用辐射法降解卤代有机物时, 最好同时用离子交换树脂以阴离子交换去除无机卤离子, 则脱卤效率会得到很大提高, 也会防止卤酸尤其溴酸的生成, 而溴酸在饮用水中的限量指标非常苛刻, 故离子交换在饮用水的处理中或许是不可缺的。

## 4 结论

高能电子束和  $\gamma$  射线辐照降解多氯酚等持久性有机污染物, 在实验室研究中取得了重要进展。在应用辐照技术进行环境处理时, 既要考虑辐射防护, 又要注意处理工艺不能对环境造成二次污染, 同时处理工艺的能耗也是必须考虑的重要因素。因此, 电子束辐照剂量、臭氧浓度以及废水的 PH 值

等参数与废水中有机污染物的降解效果, 如化学需氧量 (Chemical oxygen demand, 简称 COD) 及 DOC 之间的关联性亟待开展研究, 它对提高降解效率、降低辐射剂量和节约能源至关重要。随着持久有机污染物降解技术研究的不断深入, 高电子束和  $\gamma$  射线辐照与臭氧相结合的高级氧化技术, 将成为环境保护中持久有机污染物降解的重要发展方向。

## 参考文献 (References):

- [1] Xue Jun, Hu Jun, Wang Jianlong. Environmental Science, 2008, 29(7): 1289(in Chinese). (薛军, 胡俊, 王建龙. 环境科学学报, 2008, 29(7): 1289.)
- [2] Wang Yanli, Zhang Xiaolan, Xiao Guoqing. Nuclear Physics Review, 2006, 23(1): 73(in Chinese). (王彦丽, 张小安, 肖国青. 原子核物理评论, 2006, 23(1): 73.)
- [3] Hu Jun, Wang Jianlong, Cheng Rong. Science in China Series, 2005, B35(6): 520(in Chinese). (胡俊, 王建龙, 程荣. 中国科学 B 辑, 2005, B35(6): 520.)
- [4] Wu Minghong, Bao Borong. Radiation Technology Application in Environmental Protection. Beijing: Chemical Industry Press, 2002, 51-54(in Chinese). (吴明红, 包伯荣. 辐射技术在环境保护中的应用. 北京: 化学工业出版社, 2002, 51-54.)
- [5] Wang Shilong, Zhu Dazhang, Sun Xiaoyu, et al. J Radiat Res Radiat Process, 2005, 23(2): 70(in Chinese). (汪世龙, 朱大章, 孙晓宇等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, 23(2): 70.)
- [6] Liu Shiheng, Wang Shilong, Sun Xiaoyu, et al. J Radiat Res Radiat Process, 2004, 22(1): 13(in Chinese). (刘士恒, 汪世龙, 孙晓宇等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, 22(1): 13.)
- [7] Song Weihua, Zheng Zheng, Hang Desheng, et al. Journal of Nanjing University, 2001, 37(6): 730(in Chinese). (宋卫华, 郑正, 杭德生等. 南京大学学报(自然科学), 2001, 37(6): 730.)
- [8] Wang Shuhui, Yu Yong, Hou Jian, et al. Acta Chimica Sinica, 2001, 59(2): 151(in Chinese). (王淑惠, 于勇, 侯健等. 化学学报, 2001, 59(2): 151.)
- [9] Michael G, Nickelsen William J, Cooper David A. Radiat Phys Chem, 2002, 65(4-5): 579.
- [10] Trojanowicz M, Drzewicz P, Panta P, et al. Radiat Phys Chem, 2002, 65(4-5): 357.
- [11] Ni C H, Chen J N. Water Sci Technol, 2001, 43(2): 213.
- [12] Zona R, Schmid S, Solar S. Water Research, 1999, 33(5):

1314. 2006, 46(9): 1637(in Chinese ).  
[13] Schmid S, Krajnik P, Quint R M. Radiation Physics and Chemistry, 1997, 50(5): 493. (胡俊, 王建龙. 清华大学学报(自然科学版), 2006, 46(9): 1637.)  
[14] Hu Jun, Wang Jianlong. J Tsinghua Univ (Sci & Tech),

## High Energy Electron Beam and $\gamma$ -rays Irradiation Degradation of Chlorophenols in Aqueous Solution<sup>\*</sup>

WANG Yan-li<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-an<sup>1, 2, #</sup>

(1 *Department of Resources, Environment and Urban Science, Xianyang Normal University, Xianyang, Shaanxi 712000, China;*

2 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

**Abstract:** Chlorinated phenols have been paid great concerns recently because of their extreme toxicity and persistency in the environment. The paper reviews mainly the recent progresses on irradiation degradation of chlorinated phenols in aqueous solution by using high energy electron beam &  $\gamma$ -rays. Mechanisms dealing with the irradiation degradation of chlorophenols and the different effect on degradation efficiency have been discussed. The results show that synergetic effect of the combination of  $\gamma$  irradiation and  $O_3$  on degradation of chlorinated phenols is significant.

**Key words:** chlorophenols; radiation technology; degradation; ozone; synergetic effect

---

\* **Received date:** 6 Jan. 2009; **Revised date:** 13 Feb. 2009

\* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10574132); Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2007A05); Science Foundation of Xianyang Normal University(06XSYK109)

# **Corresponding author:** Zhang Xiao-an, E-mail: zhangxiaonan2000@yahoo.com.cn