

氯酚类污染物的辐射降解研究进展

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 以 γ 射线辐照为基本手段的辐射技术,在环境污染治理中的应用日益广泛。本文着重介绍了辐射技术降解氯酚类污染物(CPs)的辐照分解机理及最新研究进展,并对辐射技术的应用前景和存在的问题进行了评述。同时简要介绍了影响CPs辐照分解效率的各种因素,提出单一辐照工艺对高浓度的CPs的处理都存在一定局限性,而采用臭氧-辐照联用,不仅可降低辐射剂量,而且臭氧在辐射条件下可产生协同效应,既提高了有机物的处理效果,又克服了单用辐射处理时效率随有机物浓度下降而降低的缺点,联合工艺的开发与应用将成为环境污染治理新发展的方向。

关键词 氯酚类化合物(CPs),辐射技术,辐照降解,环境保护,持久性有机污染物
中图分类号 X703.1

20世纪中期以来,随着工业生产和科学技术的迅猛发展,人类向环境中排放了大量难以生物降解的污染物。氯酚类污染物(CPs)被引入环境也是人类行为的结果。由于具有广谱杀菌性,CPs主要用于木材、蔬菜、皮革、涂料等的防腐剂及消毒剂;同时,还被许多工业合成中间产物,或作为农药、杀菌剂、杀真菌剂、制药业等的原材料使用;此外,废物焚烧、饮用水氯化消毒过程中,都有可能产生CPs副产物。氯酚类化合物的大量使用,使大量的氯酚类污染物进入环境,给自然环境造成很大的危害^[1]。我国环境优先污染物黑名单里列出了7种酚类物质,就包括2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚等毒性很高的物质。这些物质对任何生物体都具有毒害作用,属于“三致”(致畸、致癌、致突变)物质,而且其毒性随着含氯度的增加而明显提高。美国环保局于1977年颁布法令,规定的129种重点控制的优先污染物中,氯酚类化合物便是其中之一。因此,如何减轻环境中氯酚类化合物的污染日益受到重视。

常见的处理氯酚类化合物的方法有吸附法、化学沉降法、萃取法、非传统的生物降解法以及光降解法等^[2]。然而,这些方法处理成本高,并且有些方法可能造成二次污染。近年来,辐射技术不断发展,其应用范围已渗透到多个领域,其中在废气治

理(如电子束辐照烟气脱硫脱硝技术)、废水处理、污泥处置及消毒等方面的应用,已初步达工业化水平^[3],在环境保护中显示了巨大的应用潜力。

与常规污染治理技术相比,辐射技术能解决常规化学处理法或生物处理法无法解决的环境问题。它的主要优势在于:处理过程中不加或少加化学药品,不产生废物,反应物降解成 CO_2 和 H_2O ,能减少二次污染;辐照一般在常温常压条件下进行,工艺简单,不需要化学催化剂,效率高,运行费用较低,特别适用于有毒难降解的环境有机污染物^[4-8]。

本文主要介绍辐射分解氯酚类污染物的机理、影响分解效率的因素、以及氯酚类污染物辐照分解的研究和应用前景。

1 氯酚类污染物辐射降解的机理

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^[9-12]。在电离辐射的作用下,水及水中的溶解物都可以被分解,水受辐射时产生 e_{aq}^- 、正离子、激发态粒子、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基等活性中间体,这些物质都具有较高的反应活性。在水的辐解产物中, e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 会进攻有机氯化物,氯原子以离子的形式释放出来。水中的有机氯污染物经一系列的辐射化学反应,最终被分解而达到净化效果。

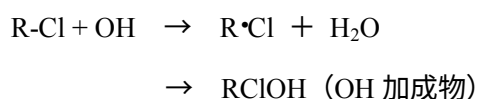
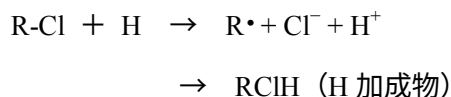
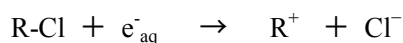
这些辐射化学反应主要为:

国家自然科学基金资助项目(50325824)和教育部优秀青年教师资助计划项目

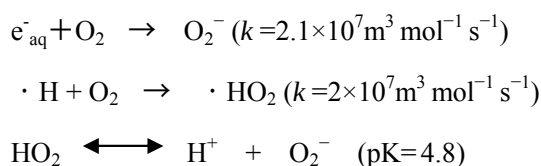
第一作者:胡俊,女,1971年11月出生,现为清华大学在读硕士研究生

通讯联系人:王建龙,清华大学能科楼

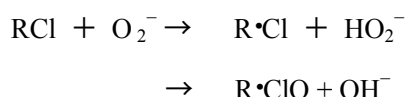
收稿日期:初稿 2004-07-15,修回 2004-09-20



溶解氧存在时,一部分 e_{aq}^- 和 H 则会被氧清除(取决于 R-Cl 和 H_2O 辐照分解的主要产物的反应和浓缩 R-Cl 的比率常数)^[3]:



因此,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^- (或 HO_2) 攻击:



氯代有机物被水解作用分解和/或被 O_2 消除,形成相应的过氧基团:



最后,水溶液中氯代有机化合物的辐照分解导致了氯离子和有机化合物的形成,检测生成的氯离子可说明脱氯反应。

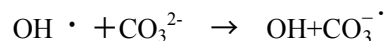
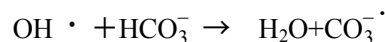
2 辐射降解氯酚类化合物的影响因素

在水体中,影响氯酚类化合物辐射降解效率的因素可分为内因和外因两个方面。内因主要是指污染物质本身的浓度^[13-15]、结构^[14, 16]等,这由污染状况决定。这里我们讨论影响降解效率的外部因素,主要包括水质、辐照剂量和辐照分解产物。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。

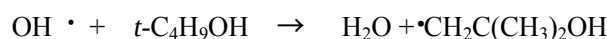
2.1 水质

水质的影响包括水体的温度^[17, 18]、pH 值^[19]以及水体中存在的自由基消除剂^[16]的影响。由于有机氯代物的降解主要取决于其与 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 三种活性粒子的反应,那么水体中自由基消除剂的影响

便不容忽视, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 是 $\cdot\text{OH}$ 的消除剂。



正丁醇是 $\cdot\text{OH}$ 自由基的主要消除剂,它能迅速与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应^[16]:



2.2 辐照剂量^[3, 13, 15]

污染物的去除效率公式:

$$G_D = \Delta R_D N_A / D \quad (6.24 \times 10^{15}) \quad (1)$$

式中, ΔR_D 为一定吸收剂量下有机溶质的变化量 (mol/L); D 为剂量 (kGy); 6.24×10^{15} 为 kGy 转换为 100 eV/L 的转换系数。 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$, 阿弗加德罗常数。从式 (1) 可知,辐照剂量增加, G_D 值减小。这是因为辐照产生的自由基 $\text{OH}\cdot$ 、 e_{aq}^- 的复合几率随着辐照剂量的增加而增加。所以在高剂量时,活性粒子的相对浓度降低,从而使得 G_D 值减小。

2.3 辐射分解产物^[3]

辐射分解产物对有机物脱氯作用也会产生影响。可能的原因是辐解产物可能具有与氯酚不同的反应速率。

3 辐射降解氯酚类化合物的研究进展

利用 ^{60}Co 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,很多国家对水中有机污染物的辐射降解开展了大量研究^[3], Mincher 等^[20]利用 γ 射线对 PCBs 和 DDT 等类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%,而 DDT 辐照 50 kGy 的去除率就已接近 100%。GC-MS 分析表明,降解产物为低分子量的含氯物质。

Sakumoto 等^[21]研究了辐射与传统方法(如生物氧化、混凝及臭氧等)相结合,能有效降低辐射剂量。同时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 的效果也优于其它方法。这一结论在 Getoff 等^[22-25]的不同氯酚水溶液辐照降解实验中也得到了进一步证实,同时提出了水辐解的反应机理。他们对 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。该实验室进一步研究了稳定条件下4-氯酚在缺氧、空气饱和、通氧及氧与臭氧混合等四种状态下的降解情况,并将Cl⁻作为降解的主要产物得以评价,分析了降解过程的中间产物,提出氧饱和条件下可能的反应机理。

Zona^[26]等研究了 γ 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2,4,6-三氯酚的含氧水溶液的辐射降解研究表明 5×10^{-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,这与羟基自由基的产量相似。这个结果也与Schmid等^[16]研究结果一致。一旦中间产物开始竞争 $\cdot\text{OH}$,就会出现不同的降解率:3-氯酚的降解最快(降解50%需90 Gy),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,脱氯过程符合一级动力学反应。

Trojanowicz等^[27]利用 γ 射线辐照含有高浓度苯酚和氯酚的石油工业废水,结果显示,辐射降解能有效去除这些难于生物降解的有机污染物。⁶⁰Co γ 射线辐照初始浓度为20—50 mg/L的2,4-二氯酚,可使其形成二羟基酚及非芳香羧酸等途径而逐步脱氯。当采用1 kGy的低剂量辐射时,瞬时能形成二羟基酚,增加了反应产物的毒性,因此通过辐照减少毒性的效果并不令人满意,这说明需要用另外的降解方法——辐射与臭氧联用来解决,这主要是由于OH自由基的增加的缘故。这种组合方法的优势,已在Fang等^[28]研究的五氯苯酚及Getoff等^[24]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 $\cdot\text{OH}$ 自由基及 e_{aq}^- 的硝酸盐及重碳酸盐的影响。

为进一步研究不同氯酚的辐照降解效果,He等^[29]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。结果显示: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。辐照条件下,五氯酚比2,4-二氯酚及2-氯酚更易降解,还检测到了某些稳定的辐照中间产物。初步分析显示,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。

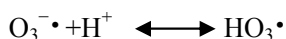
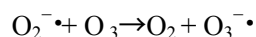
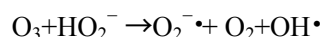
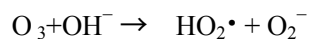
王淑惠等^[30]利用脉冲电子束研究了不同条件下4-氯酚水溶液的脉冲辐解,对其瞬态光谱中的主要吸收峰作了归属,并初步考察了这些瞬态物种的生长、衰减等行为。研究表明, $\cdot\text{OH}$ 基与4-氯酚在碱性条件下反应生成氯代酚氧基,速率常数为 $4.14 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,在酸性条件下生成OH-加成物; H 原子与4-氯酚反应生成H-加成物的速率常数为 $2.0 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,产物可通过双分子二级反应逐步脱氯; e_{aq}^- 可直接从4-氯酚分子中去除氯,反应速率常数为 $1.82 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

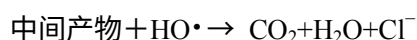
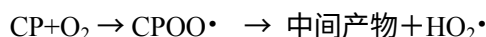
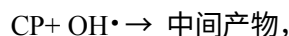
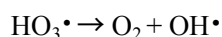
何永克等^[31]研究了中性(pH 6.9)和碱性(pH 11)五氯酚水溶液的 γ 辐解。分别测定了五氯酚水溶液在空气、氮气和笑气饱和时氯离子的产额。用气质联用的方法初步检定了五氯酚水溶液的辐解产物,它们有四氯苯酚、三氯苯酚和四氯二苯酚等。初步探讨了五氯酚水溶液的辐解机理,认为H原子和水合电子(e_{aq}^-)攻击导致Cl⁻离子产生,OH自由基攻击苯环也会导致碳氯键的断裂,使五氯酚脱氯。

综合上述研究以及文献[32]—[34],对于含氯有毒难降解有机物的辐照处理,要使这类物质完全分解为无毒产物(如 CO_2 、 H_2O 或 Cl^- 等),仅依靠辐照处理往往会有辐照剂量过大的问题,给辐射技术在环境保护中的实际应用投下阴影。因此,如何将该技术与常规水处理技术结合,是更大规模的辐射技术推广的症结问题之一。Sakumoto^[35]等的研究结果显示,臭氧与辐射技术相结合处理含酚废水,可使其去除率上升,所需辐照剂量也下降,两者具有明显协同效应。WU等^[36]将常规吸附方法与辐射技术结合起来处理难降解废水,并利用辐射降解作用来对使用过的吸附剂进行再生,也能达到较好的效果。

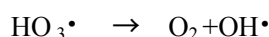
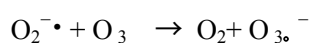
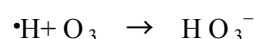
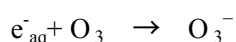
臭氧与辐解协同作用的反应机理可概括如下:

O_3 处理水,先分解产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,然后通过这些 $\cdot\text{OH}$ 自由基与有机污染物分子反应:





而在 O_3 与辐照同时存在下,除产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基以外,还产生 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 等其它活性粒子,并发生如下反应:



即在 O_3 存在下,辐解水产生的 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 也能迅速转化为 $\cdot\text{OH}$ 自由基,而 O_3 本身在水中分解也要产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,这些都大大提高了 $\cdot\text{OH}$ 自由基的浓度,从而提高辐解的利用效率,明显提高了有机物降解效率。

4 结论

(1) γ 射线辐照一般在常温常压条件下进行,工艺简单、效率高、运行费用较低,对于常规方法难以处理的难降解有毒物质,采用辐照处理方法,具有较好的技术和经济可行性。

(2) 在氧饱和状态及最佳剂量时,采用辐照工艺可完全去除毒性,即能使污染物完全降解。

(3) 辐照效果受辐照剂量、废水水质包括 pH 值、自由基消除剂、水体温度的影响。

(4) 氯酚的辐照降解途径、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。

(5) 采用臭氧-辐射联用,不仅可降低辐射剂量,而且臭氧在辐射条件下可产生连锁氧化,既提高了处理效果,又克服了单用辐射处理时效率随有机物浓度下降而降低的缺点,以实现高效、经济的目的。这也是国内外研究难降解有机污染物处理技术的一个发展方向。

参考文献

- 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制. 北京: 科学出版社, 2002. 248-299
WANG Jianlong. Biology immobile technology and water pollution control. Beijing: Science Press, 2002. 248-299
- 王建龙, Werner Hegemann. 中国科学 (B 辑), 2003, 33(1): 47-53
WANG Jianlong, Werner H. China Science(B), 2003, 33(1): 47-53
- 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. 34-190
WU Minghong, BAO Bairong. Radiation technology application in environmental protection. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 34-190
- 吴季兰, 戚生初. 辐射化学. 北京: 原子能出版社, 1991. 10-45
WU Jilan, QI Shengchu. Radiation Chemistry. Beijing: Atomic Energy Press, 1991. 10-45
- 田扬捷, 姜乃强, 李道棠. 上海环境科学, 2002, 21(9): 557-573
TIAN Yangjie, JIANG Naiqiang, LI Daotang. Shanghai Environmental Science, 2002, 21(9): 557-573
- Angelini G, Bucci R, Carnevaletti F, et al. Radiat Phys Chem, 2000, 59(3): 303-307
- Jones C. Environ Sci Technol, 2003, 37(24): 5773-5777
- Kevin E O'Shea, Duk Kyung Kim, WU Taixing, et al. Radiat Phys Chem, 2002, 65(4-5): 343-347
- SUN Yongxia, Hakoda T, Andrzej G. et al. Radiat Phys Chem, 2001, 62(4): 353-360
- Dey G R, Naik D B, Dwibedy P, et al. Radiat Phys Chem, 2001, 60(3): 173-179
- Michael G. Nickelsen William J, Cooper David A. Radiat Phys Chem, 2002, 65(4-5): 579-587
- Geppert W D, Getoff N, Sehested K, et al. Radiat Phys Chem, 2000, 59(1): 39-47
- Getoff N. Radiat Phys Chem, 2002, 65(4-5): 437-446
- Teruyuki Hakoda, ZHANG Guo, Shoji Hashimoto. Radiat Phys Chem, 1999, 54(6): 541-546
- Popov P, Getoff Nikola. Radiat Phys Chem, 2004, 69(5): 387-393
- Schmid S, Krajnik P, Quint R M, et al. Radiat Phys Chem, 1997, 50(5): 493-502
- Akihiro Oshima, Shigetoshi Ikeda, Tadao Seguchi, et al. Radiat Phys Chem, 1997, 50(5): 519-522
- Akihiro Oshima, Shigetoshi Ikeda, Hisaaki Kudoh, et al. Radiat Phys Chem, 1997, 50(6): 611-615
- Mucka V, Lizalova B, Pospisil M, et al. Radiat Phys Chem, 2003, 67(3-4): 539-544
- Mincher B Liekhus. Applied Radiation and Isotopes, 1996, 47(8): 713-715

- 21 Sakumoto A, Miyata T. Radiat Phys Chem, 1984, **24**(1): 99-115
- 22 Getoff N, Lutz W. Radiat Phys Chem, 1985, **25** (1-3): 21-26
- 23 Getoff N, Solar S. Radiat Phys Chem, 1986, **28** (5/6): 443-450
- 24 Getoff N, Solar S. Radiat Phys Chem, 1988, **31**(1-3): 121-130
- 25 Getoff N. Radiat Phys Chem, 1999, **54**(5): 377-384
- 26 Zona R, Schmid S. Wat Res, 1999, **33**(5): 1314-1319
- 27 Trojanowicz M., Drzewicz P., Panta P, *et al.* Radiat Phys Chem, 2002, **65**(4-5): 357-366
- 28 FANG X, HE Y, LIU J, *et al.* Radiat Phys Chem, 1998, **53**(4): 411-415
- 29 HE Yongke, LIU Jun, LU Yingdong. Radiat Phys Chem, 2002, **65**(6): 565-570
- 30 王淑惠, 于勇, 侯健, 等. 化学学报, 2001, **59**(2): 151-157
WANG S H, YU Y, HOU J, *et al.* Chemical Transactions, 2001, **59**(2): 151-157
- 31 何永克, 吴季兰, Ronald Cooper. 辐射研究与辐射工艺学报, 1994, **12**(2): 71-74
HE Yongke, WU Jilan, Ronald Cooper. J. Radiat Res Radiat Processing, 1994, **12**(2): 71-74
- 32 Kwon B G, Lee D S, Kang N, *et al.* Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. Water Res. 1999, **33**(9): 2110-2118
- 33 NI C H, CHEN J N. Heterogenous catalytic ozonation of 2-chlorophenol in aqueous. Water Sci Technol, 2001, **43**(2): 213-220
- 34 Topalov A., Molnár-Gábor D., Csanád J. Water Res, 1999, **33**(6), 1371-1376
- 35 Sakumoto A, Miyata T. Radiat Phys Chem, 1984, **24**(1): 99-115
- 36 WU M, BAO B, ZOU R, *et al.* Radiat Phys Chem, 1998, **53**(1-6): 431-435

Radiation-induced degradation of chlorophenols in aqueous solution

HU Jun WANG Jianlong

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

ABSTRACT Radiation processing is a promising technology for applications in environmental protection, which includes wastewater treatment, micro-polluted drinking water treatment and the treatment of industrial wastewater containing various toxic and nonbiodegradable pollutants, municipal sewage and sludge disinfection, and flue gas desulfuration, etc. The paper reviews mainly the recent progresses in radiolysis of chlorinated phenols in aqueous solution. Advantages and existing problems of the method in this particular application are discussed. Mechanisms of radiation-induced degradation of chlorophenols, and the factors affecting the degradation efficiency, are discussed, too. It is concluded that combined approaches, such as ozone oxidation and other methods, are of great help to the radiation processing application, in terms of lowering down the dose and increasing the efficiency of pollutant removal.

KEYWORDS Chlorophenols (CPs), Radiation technology, Radiolysis, Environmental protection, Persistent organic pollutants

CLC X703.1