

环境污染物的辐射处理应用研究

王敏¹ 沈忠群¹ 杨睿媛¹ 马红娟^{1,2} 赵君^{1,2} 王文锋¹

¹ (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

² (中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 简述了国内外利用辐射技术在处理烟道气、挥发性有机物、生活污水和工业废水方面的研究和应用动态,重点介绍了近几年中国科学院上海应用物理研究所在水体中有机污染物辐射处理和烟气脱硫脱硝领域的研究情况,并探讨了辐射技术在处理环境污染物领域的应用发展前景。

关键词 辐射技术, 环境污染物, 电子束, γ 射线

中图分类号 TL99, X703.1

20世纪60年代,随着现代工业的迅猛发展,环境污染和生态恶化问题日益严重,引起了国际社会的广泛关注^[1],对环境污染进行科学而有效的处理成为一个重要的研究领域。同时,辐射技术也在这段时期内得到了很大发展,其应用拓展到多个领域。20世纪70年代,人们开始尝试运用辐射技术来处理环境污染物,众多研究表明,辐射技术在处理环境污染物中的巨大应用潜力^[2,3]。辐射技术处理环境污染物一般都在常温常压下进行,工艺简单可靠,具有处理效果好、不影响环境等特点。世界上各国纷纷地开展这方面的研究工作,取得了可喜的成果。其中在烟道气脱硫脱硝、挥发性有机物脱除、饮用水和地下水净化、工业废水处理等方面显示了巨大的应用前景,有些已进入工业应用的起步阶段^[3-5]。

1 国内外在此领域的研究和应用动态

20世纪70年代,大型钴源和电子加速器技术的发展迅速,辐射技术处理环境污染物研究也引起各国的关注和重视,日本、美国、德国、奥地利等发达国家开始进行这一领域的研究。80—90年代期间,中国、波兰、印度、巴西等发展中国家也相继开展这方面研究。目前,这一领域的应用研究主要集中在电子束烟气脱硫脱硝,废污水的辐照治理,污泥的辐照处理以及饮用水的深层净化,同时,废气和废水中的持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)的辐照处理、水体中内分泌干扰

物类有机污染物的辐照降解和治理等也受到极大关注。

1.1 电子束烟气净化技术的应用和研究动态

电子束烟气脱硫脱硝技术起源于20世纪70年代初的日本,70、80年代进行了实验室研究,80年代中期至90年代初建立了一批中试装置。90年代中期,在中试装置成功运行的基础上,开始酝酿建立工业试验装置。最早提出的是波兰核化学与技术研究所。1993年,该所在国际原子能机构(International atomic energy agency, IAEA)的支持下,开始设计工业规模的电子束烟气净化示范工程,选址为波兰北部的Szczecin,但由于各种原因,工程进展极其缓慢。而是我国成都电子束烟气脱硫示范装置于1997年建成,成为世界上第一座工业试验装置^[6]。之后,波兰Pomorzany电站电子束烟气净化示范工程于2000年建成。2002年底,杭州协联热电厂30000Nm³/hr烟气净化装置建成,并于2003年初开始投入运行。目前,北京京丰热电有限公司的630000Nm³/hr和日本新名古屋热电站的620000Nm³/hr烟气净化装置也在建设之中。

电子束烟气脱硫脱硝技术的上述发展固然令人鼓舞,然而人们也看到,成都和Pomorzany工业试验装置均难以高效率地同时脱硫脱硝,须有更大的电子束功率才能实现真正的同时脱硫脱硝。此外,煤燃烧过程中除产生硫氮氧化物等无机污染物外,还会产生一些微量的挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs),须开展这些有机物的脱

国家自然科学基金(10175086)、中国科学院知识创新重大项目(KCCX1-SW-08)资助

第一作者:王敏,男,1965年10月出生,1985年毕业于复旦大学,原子核物理专业,副研究员,现从事核技术在环境保护中的应用研究

收稿日期:初稿 2006-11-30,修回 2007-01-05

除研究。目前,这一领域的研究主要集中在提高脱硫脱硝效果(尤其是脱硝效率),以降低能耗,同时也开展了电子束辐照脱除多环芳烃等有机污染物研究^[7]。重点研究添加剂的敏化催化效应和辐射产生的自由基之间的协同作用机制,以及活性自由基对多环芳烃、二恶英等有机污染物的作用机制和反应动力学过程^[8]。

1.2 工业废水的辐射处理应用和研究动态

废水中有机污染物的辐射降解,近年来研究较多。奥地利、俄罗斯、日本、巴西、波兰等国分别研究了卤代化合物、苯酚及其相关物、多氯代联苯类、染料类、氰化物、洗涤剂、杀虫剂、以及造纸废水等的辐射降解和脱除。韩国则已将此技术付诸实际应用。1998 年 10 月,韩国三星重工的中心研究所和俄罗斯科学院物理化学所合作,在大邱建造一座处理量为 1000m³/d 的电子束辐照和生化技术联用处理印染混合废水的中试装置。该装置的试运行结果令人满意,辐照 1—2kGy 的废水在生化反应池中的停留时间可减少一半而达同样的处理效果。目前,在 IAEA 的支持下,韩国正在建设一座处理量为 10000m³/d 的工业试验装置。

随着环境技术的发展,POPs 和内分泌干扰物的排放和治理越来越受重视。欧盟、日本等开始了这些污染物的辐照处理研究。对相关有机污染物的辐射降解特性、降解产物以及辐照前后的毒性等的研究表明,辐射技术在处理这些有机污染物上效果明显。如奥地利 Seibersdorf Research Center 和维也纳大学进行了一些环境激素类有机污染物儿茶酚、壬基酚及相关物的辐射降解研究^[9],日本原子力研究所进行了 17 β 型雌二醇 γ 射线辐射降解研究^[10],均获较好实验结果。

2 上海应用物理研究所的研究工作

上海应用物理研究所于上世纪 80 年代中期就开始了烟道气电子束脱硫脱硝研究。近些年来,我们又开展了有机废水的辐照处理研究。下文就我所在电子束烟气净化和水体中有机污染物的辐射降解方面的近期研究,作一介绍和讨论。

2.1 电子束烟气净化节能脱硝研究

针对电子束烟气净化的高 NO_x 脱除率需较大电子束功率的问题,我们在清华大学中试装置上进行了节能脱硝工艺的试验,采用在烟气冷却塔的冷却水中加入少量 H₂O₂ 与电子束辐照相结合的工艺。

实验中各工艺参数为:烟气流量为 3150—3200Nm³/hr, SO₂ 浓度为大约 1370ppm, NO_x 浓度为大约 167.5ppm,反应器入口处烟气温度为大约 60℃, H₂O₂ 与冷却水的比例为 1:100,其中 H₂O₂ 浓度为 27.5%。图 1 为该工艺与对照工艺(未加 H₂O₂) 的 NO_x 脱除率与吸收剂量的关系。

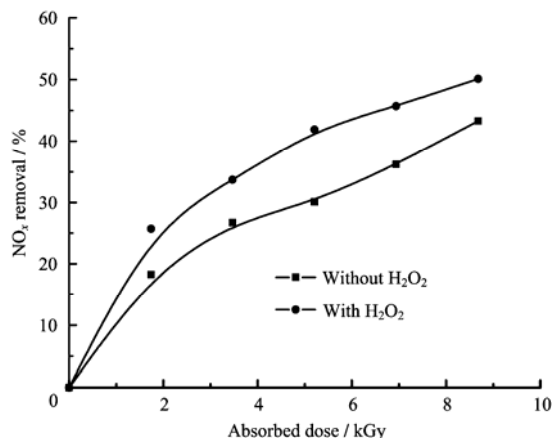


Fig.1 Relationship between NO_x removal and dose with and without H₂O₂ in the system (EB irradiation)

由图 1 可见, H₂O₂ 的加入量仅为冷却水量的 1%就能有效提高 NO_x 的脱除效果,在 4—10kGy 范围内,该工艺的 NO_x 脱除率较原工艺提高 9%。这是因为, H₂O₂ 易与电子束辐照烟道气产生的水合电子、氢自由基等还原性的活性粒子产生反应,生成羟基自由基。羟基自由基作用于 SO₂ 和 NO_x, 是电子束烟道气净化的主要机理。加入 H₂O₂ 可有效增加羟基自由基的产额,从而提高 SO₂ 和 NO_x 脱除率。由于 SO₂ 脱除率在未加 H₂O₂ 时已达 90%以上,故增效不是十分明显。

2.2 水体中有机污染物的辐射降解

2.2.1 4-氯酚的辐照降解行为^[11] 卤代酚类化合物是有机化工的重要原料,主要产生于精细化工、农药、造纸和医药工业,也被广泛地用作除草剂、木材的防腐剂、杀菌剂等。它们具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性,是主要的环境污染物之一。

我们在同样辐照条件下用 ⁶⁰Co γ 射线辐照 4-氯酚水溶液,分析测定了 4-氯酚溶液的化学需氧量 (Chemical oxygen demand, COD)、氯离子浓度和紫外可见吸收光谱,研究其在 γ 射线辐照下的活性自由基作用、氯离子脱除和苯环分子结构的破坏并最终被降解为无机物的反应过程,并研究了辐照吸收剂量、过氧化氢浓度、不同 4-氯酚初始浓度和不同 pH 值对辐射降解反应的影响。

图 2 为初始浓度为 1mmol·dm⁻³ 的 4-氯酚水溶液辐照前后的吸收光谱图。其中, (b) 样品含

$7.34\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{O}_2$, (a) 样品未加 H_2O_2 。图中可见, 辐照前 4-氯酚水溶液在 225nm 和 280nm 处有两个明显的特征吸收峰。两种样品溶液辐照后, 225nm 处的特征吸收峰均随吸收剂量的增加呈下降

趋势, 而含 H_2O_2 的 4-氯酚溶液的下降趋势更明显, 2.2kGy 时已无明显吸收峰, 14.9kGy 时, 225nm 处吸光度已接近为零。

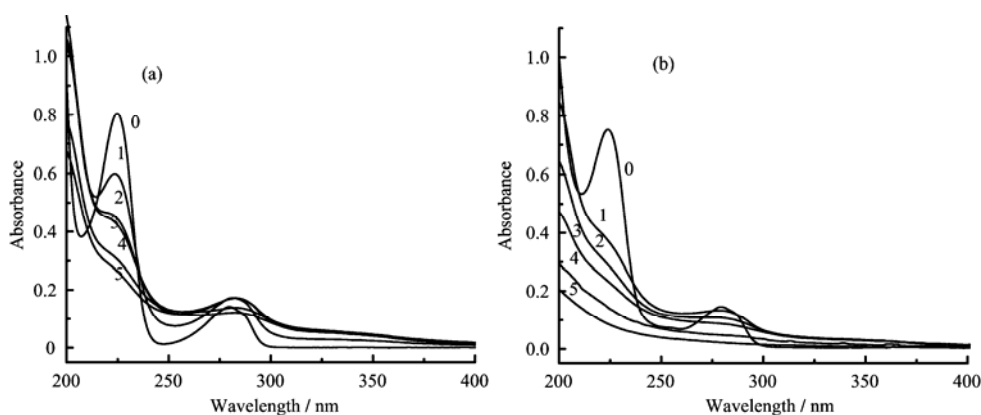


Fig.2 Absorption of 4-chlorophenol aqueous solution with (b) and without H_2O_2 (a) (γ -irradiation). Irradiation dose: 0, 0kGy 1, 2.2kGy 2, 5.5kGy 3, 7.5kGy 4, 10.2kGy 5, 14.9kGy

研究表明, 4-氯酚的脱除效率随吸收剂量的增加而增加, 有机氯脱除率和 COD 去除率均可达较好效果, 当吸收剂量为 14.9kGy、 H_2O_2 浓度为 $7.34\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 初始浓度为 $1\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 4-氯酚溶液的 COD 去除率达 65.8%, 有机氯脱除率达 100%。有机氯脱除率和 COD 去除率均与 4-氯酚溶液的初始浓度成反比, 即 4-氯酚溶液的初始浓度越大, 脱除率越低; 而溶液的初始 pH 值对脱除率的影响不大, 说明 4-氯酚辐射降解的适用 pH 值范围较大; 过氧化氢有很好的促进降解协同作用, 可较大幅度地提高有机氯脱除率和 COD 去除率。

2.2.2 染料类有机物^[12-14] 印染废水量大、有机污染物组分复杂且含量高、色度深、碱性大、水质变化大, 是公认的难处理的工业废水之一。近年来化纤织物的发展和印染后整理技术的进步, 使 PVA 浆料、新型助剂等难生化降解有机物大量进入印染废水, 给废水处理增加了难度。原有的生物处理系统

大都由原来的 70% COD 去除率下降到 50%左右, 甚至更低。

我们用 ^{60}Co γ 射线或 1.5MeV, 1mA 电子束辐照了甲基橙、活性艳蓝 KNR、活性艳红 KE-3B、活性黄 X-R、活性红 m-3BE、活性蓝 XBR 以及活性艳橙 K-2RL, 研究它们的脱色和 COD 去除等降解特性, 研究了它们在水溶液中的降解行为, 并研究了 H_2O_2 对染料辐射降解的协同作用。

图 3 为不同 H_2O_2 加入量的甲基橙溶液的 COD 去除率与脱色率和吸收剂量(γ 射线)的关系。在 H_2O_2 浓度一定的情况下, 甲基橙溶液 COD 去除率和脱色率均随吸收剂量增大, 这是因为溶液中的水受到辐照后产生的 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基的累计浓度随吸收剂量增加。同时, H_2O_2 浓度增大, COD 去除率和脱色率增长幅度也增大, H_2O_2 的加入对其降解反应起协同作用。两者结合可达较高的降解效率。

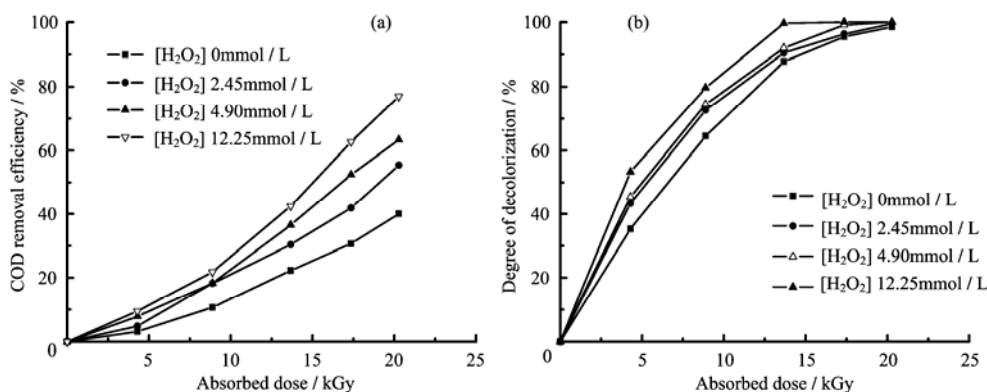


Fig.3 The effect of irradiation dose on COD removal (a) and degree of decoloration (b) of methyl orange in the different H_2O_2 concentration (γ -irradiation)

通过吸收光谱分析,辐照后甲基橙溶液的可见光及紫外区的吸收峰值都相应下降,随剂量增加趋于消失。其可见光区的特征吸收峰消失,表明降解反应破坏了染料分子中的发色基团。辐照 15kGy 的溶液由橙红色变为无色,说明 $\cdot\text{OH}$ 自由基与甲基橙的发色基团发生反应,使色度消退。紫外区吸收峰的降低,证明辐照还破坏了苯环等分子结构,结合 COD 值的降低,说明甲基橙分子被有效降解,可以最终被降解为无机物。研究表明:(1)辐照能有效降解偶氮染料废水,甲基橙初始浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的 COD 去除率可达 80% 以上,初始浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 并含有 $12.25 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2O_2 的甲基橙溶液,辐照 13.67kGy 脱色率可达 100%。(2)吸收剂量在甲基橙的降解中起主要作用, H_2O_2 能促进甲基橙降解。溶液初始浓度对 COD 去

除率有明显影响,溶液 pH 值与降解反应关系不大。
(3) γ 射线辐照与 H_2O_2 结合可获良好处理效果。

图 4 为不同吸收剂量下活性艳蓝 KNR 溶液的 COD 去除率与脱色率和 H_2O_2 加入量的关系,活性艳蓝 KNR 的浓度为 $0.297 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 值为 5.6,辐照 4.3kGy—20.3kGy。从图 4 中可见,该染料的脱色率和 COD 去除率均随 H_2O_2 加入量的增加而增加, H_2O_2 加入量为 $4.9 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,染料的脱色率和 COD 去除率趋于饱和,COD 去除率略呈下降趋势。由此可见,作为一种氧化剂,适量 H_2O_2 有很好的辐射降解协同作用。其作用机理为:

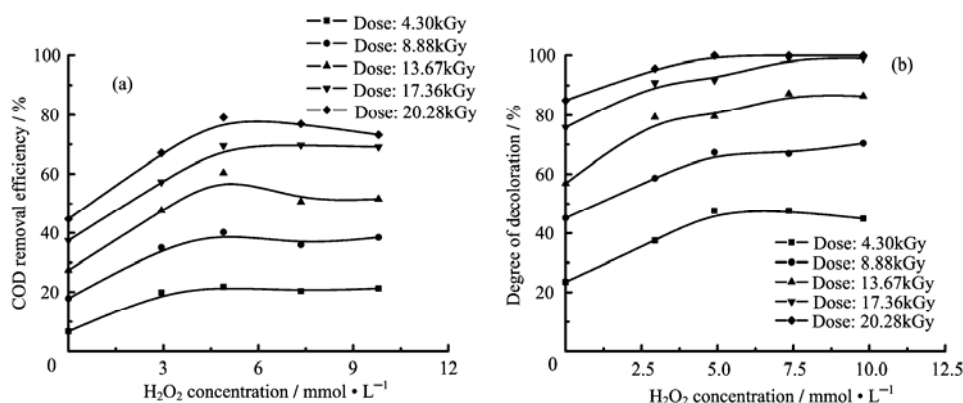
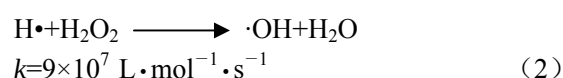
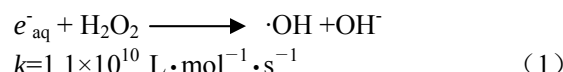


Fig.4 The effect of H_2O_2 concentration on COD removal and degree of decoloration of reactive dye KNR in the different irradiation doses

考察了空气、氧气和氧化亚氮气体饱和和染料溶液的辐照降解。空气和氧气饱和下的脱色率和 COD 去除率比氧化亚氮饱和的均高。在有氧体系的辐射降解过程中,染料溶液的 COD 去除率和脱色率较高,可推测为氧与染料辐照时的自由基反应,生成的过氧自由基在该染料的辐射降解过程中扮演重要角色,但其分子反应机理,尚需进一步研究。

γ 射线的辐照吸收剂量仍是决定脱除效果的主要因素。溶液初始 pH 值实验证明,在 pH 值为 2.5—11 的范围内,溶液的 pH 值对降解影响不大。

图 5 为活性蓝 XBR 和活性黄 X-R 水溶液受电子束辐照后的 pH 值的变化与吸收剂量的关系。两样品溶液的浓度均为 $800 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。实验表明,尽管这两种染料的分子结构差异很大,但其辐照后 pH 值的变化十分相似,随吸收剂量的增加,其 pH 值一开始迅速下降,然后慢慢趋缓。这是因为溶液辐照时会生成 H^+ ,同时,在有 O_2 情况下,自由基形

成过氧自由基,当体系中存在 $\text{R}-\text{OH}$ 或 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ 等结构时, $\text{HO}_2\cdot$ 就会与之反应生成酮类或羧酸等有机酸,即 $\text{HO}_2\cdot$ 衰变所致,故溶液 pH 值下降。但受有机酸 pKa 的限制,随吸收剂量增大,溶液 pH 值下降趋缓。用较低的吸收剂量将染料分子分解成有机酸等中低分子有机物,再用传统废水处理技术(如生化法)作进一步处理,是一种可行印染废水处理途径。

另三种活性染料的电子束辐射降解也获类似实验结果。辐照后的紫外可见光谱变化、溶液脱色、COD 去除等实验结果表明:电子束辐照可使染料分子分解为较易被生化法降解的小分子。 H_2O_2 对提高脱色率和 COD 去除率有明显作用。较低剂量的辐照即可使染料水溶液的 pH 值有明显下降,表明染料分子能被降解成有机酸等中低分子的有机物,这与生化法中的厌氧酸化步骤有相似的效果。这预示

了辐射技术和传统废污水处理技术的联用有切实的可能性, 目前这方面的研究工作仍在继续。

2.2.3 苯胺类化合物的辐照降解机理和动力学的研究^[15]

环境中的苯胺类化合物主要来自染料、医药

等行业。由于此类化合物对环境及人类健康有很大的危害, 引起了广泛关注, 我国已经将其列入环境优先控制污染物黑名单中。

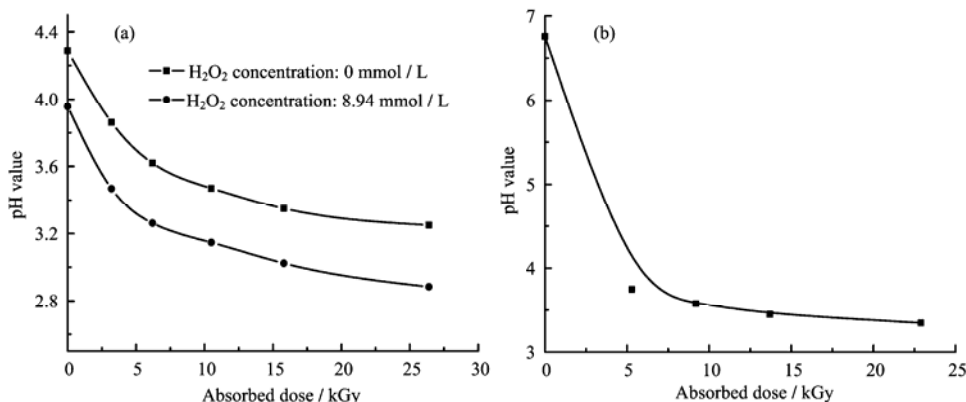


Fig.5 Changes in pH values of reactive blue XBR and yellow X-R under electron beam irradiation

以苯胺、对硝基苯胺、对氯苯胺和对甲苯胺为具体研究对象, 进行电子束辐照, 探讨了吸收剂量、初始浓度、初始 pH 及 H₂O₂ 加入对对硝基苯胺辐照降解反应动力学的影响以及可能的降解反应机理。下面以对硝基苯胺为例进行探讨。

图 6 为对硝基苯胺的紫外可见光谱图。从吸收光谱中可以看出, 辐照前对硝基苯胺水溶液在 380nm 处有一个特征吸收峰, 随着吸收剂量的逐渐增加, 其吸收峰显著地降低并几乎消失。在吸收剂量为 20kGy 时, 380nm 的吸光度较初始时降低 91%, 可见电子束辐照能够有效地降解对硝基苯胺分子。

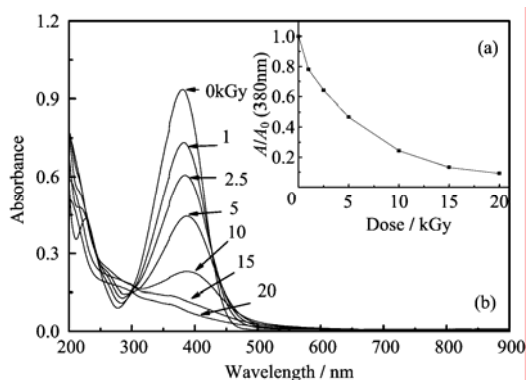


Fig.6 Absorption spectra of *p*-NA irradiated by 1.5MeV electron beams. Insert, decay curve of the absorbance at 380nm

图 7 为对硝基苯胺浓度及 COD 的变化与辐照时间的关系。辐照时间越长, 吸收剂量就越大, 有机污染物的去除率也越高。从图 7 中可以看出, 水溶液中对硝基苯胺的浓度随着辐照时间的增加而逐渐降低, 这是因为随辐照时间的增加, $\cdot\text{OH}$ 等自由基的浓度将增加, 随之增大的降解反应使得对硝基

苯胺浓度逐渐降低, 同时 COD 也随降解反应的增加而逐渐降低。在辐照时间为 135s 时, 对硝基苯胺的降解率及 COD 去除率分别达到了 91%和 41%, 可见采用电子束辐照能够有效的破坏对硝基苯胺的分子结构, 使其降解。

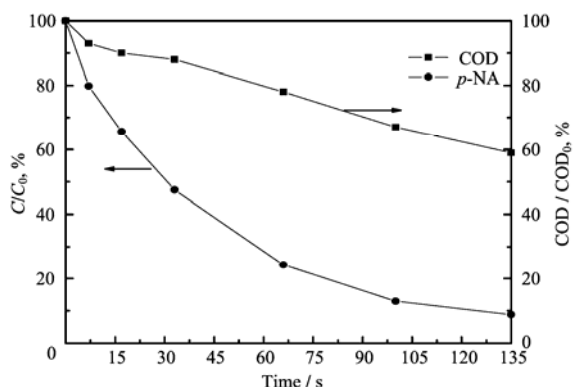


Fig.7 Changes of *p*-NA and COD as a function of irradiation time with 1.5MeV 1mA E-beams

研究中利用 GC/MS 分析了对硝基苯胺辐照降解的产物。

图 8 为所得的总离子流图, 检测结果表明在辐照降解后的溶液中除了对硝基苯胺(G)外, 还存在着微量的对苯醌(A)、苯胺(B)、硝基苯(C)、对苯二酚(D)、间硝基苯酚(E)、对硝基苯酚(F)和 2-氨基-5-硝基苯酚(H)。结合对硝基苯胺水溶液的 COD 随辐照时间增加而逐渐降低的变化分析, 对硝基苯胺及其生成的中间产物的苯环结构能够被打开, 并进一步反应生成水和 CO₂ 等简单的无机物。

结合降解产物研究和机理分析, 对硝基苯胺水溶液在受到高能电子束辐照后的可能降解途径如下:

- IAEA. Applications of isotopes and radiation in conservation of the environment. Beijing: Atomic Energy Press, 1995. 96-137
- 4 Pikaev A K. Radiat Phys Chem, 2002, **65**(4-5): 515-526
- 5 Sueo Machi. New Challenges with Nuclear Techniques, Presentation at the RCA 30 Scientific Forum, Seoul, March 25, 2002
- 6 Doi Y, Nakanishi I, Konno Y. Radiat Phys Chem, 2000, **57**(3-6): 495-499
- 7 Fainchtein O, Sagaidak M, Morgunov V. Radiat Phys Chem, 2002, **65**(4-5): 405-414
- 8 Chmielewski A G, Sun Yongxia, Licki J, *et al.* Radiat Phys Chem, 2003, **67**(3-4): 555-560
- 9 Kubesch K, Zona R, Solar S. Radiat Phys Chem, 2005, **72**(4): 447-453
- 10 Kimura A, Taguchi M, Arai H, *et al.* Radiat Phys Chem, 2004, **69**(4): 295-301
- 11 王敏, 杨睿媛, 朱志远, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, **23**(1): 19-24
- 12 杨睿媛, 王敏, 沈忠群, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, **22**(1): 8-12
- 13 王敏, 杨睿媛, 王文锋, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, **22**(2): 92-96
- 14 王敏, 朱志远, 杨睿媛, 等. 核技术, 2005, **28**(1): 40-45
- 15 边绍伟, 王敏, 杨睿媛, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, **23**(2): 119-123
- WANG Min, YANG Ruiyuan, ZHU Zhiyuan, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2005, **23**(1): 19-24
- WANG Min, YANG Ruiyuan, SHEN Zhongqun, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2004, **22**(1): 8-12
- WANG Min, YANG Ruiyuan, WANG Wenfeng, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2004, **22**(2): 92-96
- WANG Min, ZHU Zhiyuan, YANG Ruiyuan, *et al.* Nucl Tech, 2005, **28**(1): 40-45
- BIAN Shaowei, WANG Min, YANG Ruiyuan, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2005, **23**(2): 119-123

Progresses in studies on radiation treatment of environmental pollutants

WANG Min SHEN Zhongqun YANG Ruiyuan MA Hongjuan ZHAO Jun WANG Wenfeng
(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT The paper gives a review on recent progresses in E-beam purification of flue gases, radiation degradation of volatile organic compounds, and radiation treatment of sewerage and industrial wastewater. And research activities in this area at Shanghai Institute of Applied Physics are given in particular details.

KEYWORDS Radiation technology, Environmental pollutants, Electron beam, γ -rays

CLC TL99, X703.1