

γ 辐照降解水溶液中氯酚的研究

薛军, 胡俊, 王建龙*

(清华大学核能与新能源技术研究院环境技术室, 北京 100084)

摘要: 研究了水溶液中氯酚(2-氯酚、3-氯酚、4-氯酚、2,4-二氯酚)的 γ 辐照降解. 通过测定辐照前后氯酚、氯离子浓度以及 TOC 的变化, 考察了不同氯酚、不同初始浓度, 以及联合 O_3 、 H_2O_2 对辐解效果的影响. 结果表明, γ 辐照可有效降解水溶液中的氯酚, 降解过程符合准一级动力学方程; 初始浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 辐照剂量为 8 kGy 时, 2-CP、3-CP、4-CP、2,4-DCP 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%; 辐照联合 O_3 或 H_2O_2 可有效提高辐照降解氯酚的去除和矿化效率, 具有明显“协同效应”.

关键词: 辐照分解; 氯酚; 脱氯; 动力学; 协同效应

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1919-05

Radiolysis of Chlorophenols in Aqueous Solution by Gamma Ray

XUE Jun, HU Jun, WANG Jian-long

(Laboratory of Environmental Technology, INET, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The radiolytic degradation of chlorophenols (CPs) in aqueous solutions by γ -radiation was studied. The effects of absorbed dose, different type of chlorophenol and their initial concentration on the degradation and dechlorination of CPs were investigated. The experimental results showed that γ -irradiation was able to degrade CPs in aqueous solution successfully, and the radiolytic degradation of CPs was in accordance with the pseudo-first-order kinetic model. When the initial concentration of CPs was $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the radiation dose was 8 kGy , the removal efficiencies of 2-CP, 3-CP, 4-CP, 2,4-DCP were 68.0%, 97.5%, 89.7% and 100% respectively. The corresponding dechlorination efficiencies were 60.2%, 71.1%, 64.3% and 78.9%, respectively. The combination of radiation and O_3/H_2O_2 resulted in a synergistic effect, which remarkably increased the degradation and mineralization efficiency of CPs.

Key words: radiolysis; chlorophenols; dechlorination; kinetics; synergistic effect

氯酚类有机化合物具有抗、杀菌特性, 被广泛用作木材、颜料、皮革等的防腐剂, 常作为印染、造纸、农药和其它相关工业的废弃物释放到环境中. 此外, 氯酚也是废物焚化、饮用水脱氯处理过程的副产物. 因其众多的来源, 现今在地下水、污水和土壤中很容易检测出它们的存在. 氯酚类污染物大多具有毒性, 难生物降解, 对人体及动物有“三致”效应, 危害极大, 欧美和我国均将之列在重点污染物的黑名单中^[1, 2].

传统污染物处理的方法包括生物、热和物理化学处理. 对于氯酚的去除, 前者通常因氯酚的毒性和难降解性需要较长的停留时间; 热处理则会产生可观的其它有毒化合物; 后者包括絮凝、沉淀、活性炭吸附、空气洗提或反渗透等, 这些都只是将污染物从一相转移到另一相, 并没有真正降解污染物, 还需要后续处理. 为了有效去除氯酚以及类似难降解有机污染物, 近年来较快地发展了以产生氧化自由基为主体的多种水处理高级氧化技术(AOPs), 其中辐照技术独具一格, 它在环境领域的应用已被国际原子能机构(IAEA)列为 21 世纪原子能和平利用的一个

重要领域^[3]. 辐照技术处理水中污染物的基本原理是: 体系中的水分子受高能射线辐照产生水合自由电子(e_{aq}^-)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、氢原子($\text{H}\cdot$)以及 H_2O_2 等具有极高化学反应活性的物质, 它们与水体中的污染物分子发生一系列的加成、取代、电子转移、断键等各式反应, 使水体中的大分子难降解有机物降解成低毒或无毒的小分子易降解物质, 甚至彻底矿化为 CO_2 和 H_2O . 与其它水处理技术相比, 辐照技术具有广泛的适应性, 可处理众多难降解污染物; 可不添加任何化学试剂, 不产生二次污染, 安全可靠; 具有反应速率快、降解效率高、污染物降解彻底等优点, 有着良好的发展前景^[4-7]. 辐照技术对于难降解有机污染物的处理研究, 具有巨大的研究价值和应用潜力, 近年来得到了广泛的关注.

本研究分析了⁶⁰Co 源 γ 射线辐照对氯酚(2-氯

收稿日期: 2007-07-09; 修订日期: 2007-09-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(50325824, 50678089); 教育部优秀青年教师计划项目

作者简介: 薛军(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: xuejun97@mails.tsinghua.edu.cn

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

酚、3-氯酚、4-氯酚, 2, 4-二氯酚) 的降解效果, 通过检测氯酚、 Cl^- 以及部分中间产物的浓度变化, 考察了 γ 辐照对反应体系中氯酚降解程度的影响以及氯酚降解过程的动力学特性, 同时还探讨了污染物结构、初始浓度以及联合 O_3 或 H_2O_2 对氯酚辐照降解效果的影响.

1 材料与方法

1.1 实验设备

2-氯酚 (2-CP)、3-氯酚 (3-CP)、4-氯酚 (4-CP)、2, 4-二氯酚 (2, 4-DCP) 均为分析纯; 甲醇: 北京化工厂, 色谱纯.

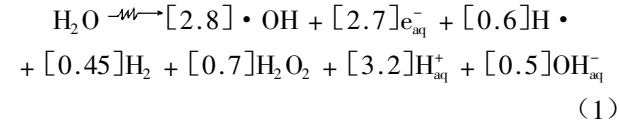
^{60}Co 源: 清华大学核能与新能源技术研究院环境技术研究室自行设计建造, 源强为 $1.6 \times 10^4 \text{ Ci}$. 实验辐照剂量率 = $10.84 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$, 将氯酚水溶液以 200 mL 分装于 250 mL 耐辐照具塞玻璃容器中进行辐照.

1.2 分析方法

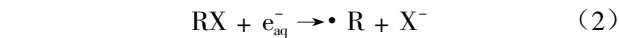
氯酚浓度: 利用 Agilent1100LC 高效液相色谱仪进行测定, L-6200 泵, L-4000 UV-Vis 检测器, C18 反相色谱柱, 进样量 $20 \mu\text{L}$; Cl^- 浓度: Dionex-100 离子色谱仪分析; TOC: 使用 Elementar High TOC 测定.

2 结果与讨论

pH 在 6.0 ~ 8.5 范围内, 介质水的辐解如式 (1), 会产生一系列的活性物质^[8], 式中方括号内是相应粒子的产额 (G 值), 表示每 100 eV 能量所能产生的该种粒子的数目, 乘以 0.103 6 则可转换为国际标准单位 $\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$.



$\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 和 $\text{H} \cdot$ 分别是极具氧化、还原活性的自由基, 在水辐照处理过程中, 最主要就是这 3 种粒子所涉及的化学反应. 其中, $\cdot\text{OH}$ ($E_0 = 2.8 \text{ V}$) 在水溶液中是非常强的氧化剂, 几乎可以将所有有机化合物氧化为 CO_2 和水^[1]; e_{aq}^- 则是已知最强的还原剂 ($E_0 = -2.9 \text{ V}$), 可以与卤代有机化合物迅速进行电子俘获反应使其脱卤^[9], 见式 (2), X 代表卤元素.



2.1 氯酚的辐解

研究了 ^{60}Co - γ 射线辐照降解水中氯酚的过程, 各氯酚初始浓度 c_0 为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在不同辐照剂量

下分别取样进行分析. 图 1、图 2 分别是辐照过程中各氯酚的去除率 (转化为其它物质) 及其脱氯率随辐照剂量 D 的变化关系曲线. 氯酚的去除率、氯离子的脱出率随着辐照剂量的增加而增加, 当辐照剂量达 8 kGy 时, 2, 4-DCP 已全部去除, 2-CP、3-CP、4-CP 的去除率分别为 68.0%、97.5% 和 89.7%, 而此时相应的脱氯率分别为 78.9%、60.2%、71.1%、64.3%. 比较可见, 污染物的辐照降解受其分子结构影响很大, 仅仅氯的取代位和取代数不同即严重影响了氯酚的辐照降解; 氯酚的去除率和脱氯率满足同样的顺序: 2, 4-DCP > 3-CP > 4-CP > 2-CP, 而脱氯率总是低于氯酚的去除率说明一些中间产物中仍然含氯.

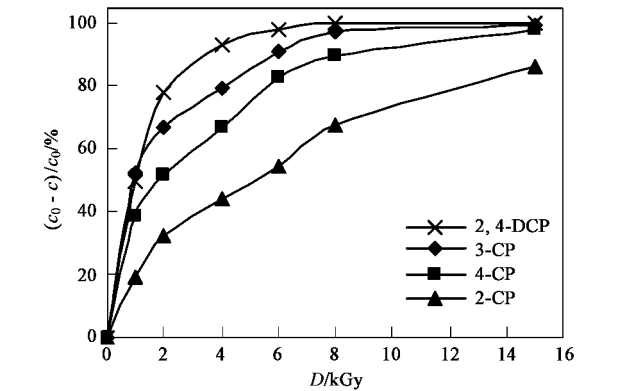


图 1 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 各氯酚辐照去除率随剂量变化
Fig.1 Removal of CPs at the initial concentration of $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with increasing radiation dose

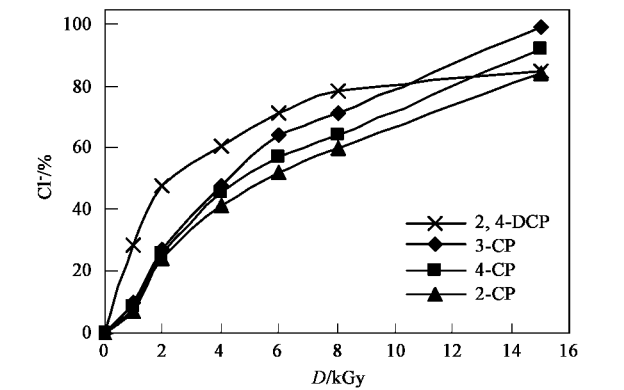


图 2 各氯酚脱氯率随剂量变化
Fig.2 Relationship curve between the dechlorination efficiency and radiation dose

2.2 初始浓度对 4-CP 辐解的影响

取 4-CP 初始浓度 c_0 分别为 25、50、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 进行不同剂量的辐照, 结果如图 3 所示. 从中可见, 初始浓度对污染物的辐照降解影响较大, $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

的 4-CP 辐照不到 4 kGy 即可被完全去除;而初始浓度提高到 50 mg·L⁻¹ 后完全去除则需要 > 10 kGy 的剂量;污染物降解的初始速率较快,随后逐渐降低. 这一方面是因为反应生成中间产物的竞争作用;另一方面,随着反应的进行,4-CP 的浓度逐渐降低,辐射产生的活性自由基与 4-CP 反应的几率也随之降低.此外,初始浓度越低,相同剂量条件下的降解率越高,但降解的绝对量则较小.

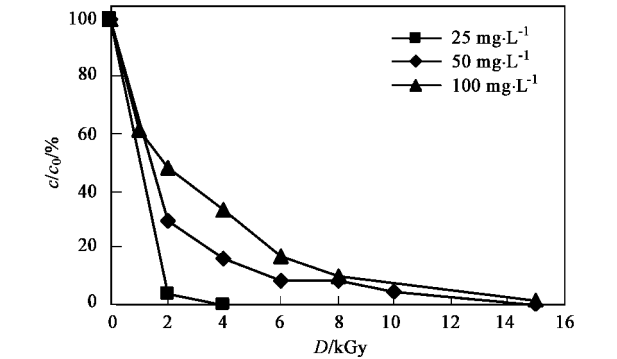


图3 不同浓度 4-CP 的辐照降解

Fig.3 Effect of the initial concentration of 4-CP on its degradation

2.3 氯酚的辐照动力学

由于·OH 的寿命很短,一般实验水溶液中溶质的浓度远大于辐照短时间内所产生的·OH 浓度,使得溶质的辐照降解满足式(3)中的准一级反应关系, d 为剂量常数(单位是剂量的倒数)^[10]:

-ln[c/c₀] = dD (3)

由实验数据作图并进行的线性拟合可以得到图 4 和表 1. 可以看出,实验中氯酚的辐照降解符合准一级动力学关系,剂量常数 d 的数值大小可直接表征污染物辐照降解的快慢,与前述的顺序一致: 2,4-DCP > 3-CP > 4-CP > 2-CP. 依据表 1 中 d 值,可以推算出初始浓度 100 mg·L⁻¹ 的 2-CP、3-CP、4-CP、2,4-DCP 溶液,辐照去除 90% 所需剂量分别为 16.9、5.9、8.2 和 3.4 kGy.

表 1 氯酚的剂量常数 d ($c_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Dose constants (d) of different CPs ($c_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

氯酚	d/kGy^{-1}	R^2
2-CP	0.136 0	0.390 8
3-CP	0.280 7	0.676 1
4-CP	0.989 8	0.966 2
2,4-DCP	0.992 9	0.997 2

2.4 辐照联合 O₃/H₂O₂ 氧化处理

工业废水通常含有大量、各种杂质,单独辐照降

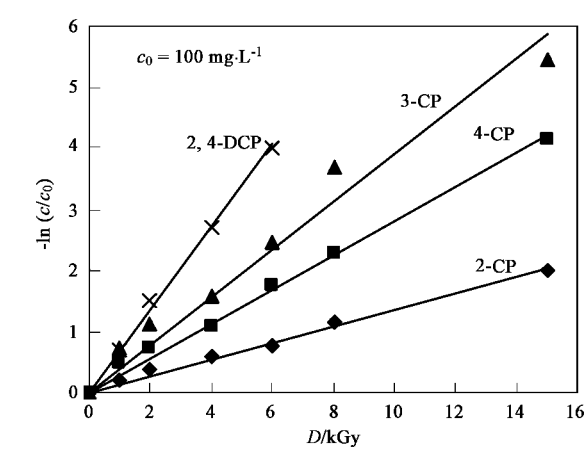


图 4 各氯酚辐照 -ln[c/c₀]与剂量 D 关系
Fig.4 Relationship curve between -ln[c/c₀] of different CPs and radiation dose

解它们需要消耗很大剂量,在图 5 中单独 γ 辐照 100 mg·L⁻¹ 的 4-CP 水溶液,15 kGy 只使 TOC 去除了 5 mg·L⁻¹,占 9.8%. 因此,从提高效率、节约能源、降低处理费用的角度,辐照技术常与其它方法联合使用^[11],其中辐照-O₃ 联合处理较受关注^[12,13]. 实验中考察了 100 mg·L⁻¹ 的 4-CP 水溶液分别进行单独辐照、辐照-O₃ 联合处理、辐照-H₂O₂ 联合处理,如图 6 中可以看出,辐照联合 O₃ 或 H₂O₂ 可大大提高 4-CP 的去除效率;单独辐照处理剂量达 15 kGy 时仍有部分 4-CP 残留,而联合 20 mg·L⁻¹ 的 O₃ 或 35 mg·L⁻¹ 的 H₂O₂ 可分别在 6、8 kGy 剂量下基本去除 4-CP. 不仅如此,添加 O₃ 还使 TOC 的去除率有大幅提升,15 kGy 可去除 13.75 mg·L⁻¹ 的 TOC,占 26.8%(图 5).

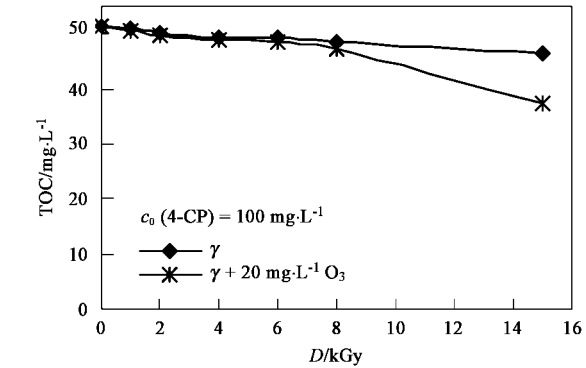


图 5 添加 O₃ 对 4-CP 水溶液的 TOC 去除效果比较
Fig.5 Effect of O₃ addition on TOC removal during radiation treatment of 4-CP

辐照联合 O₃ 或 H₂O₂ 表现出的上述促进效果常被称为“协同效应”^[5],其主要原因是添加 O₃ 或

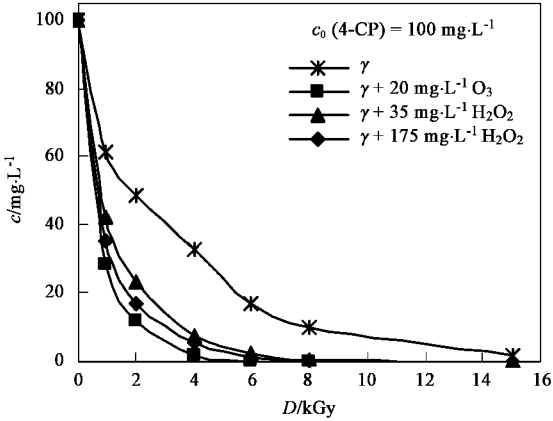
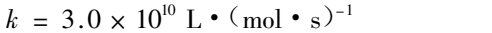
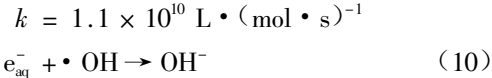
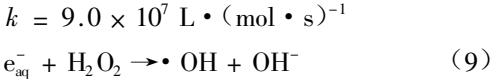
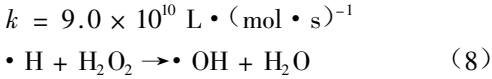
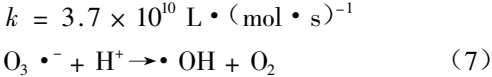
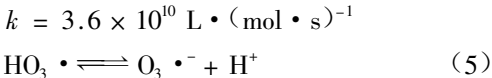


图 6 添加 O₃/H₂O₂ 对 4-CP 辐照去除效果的比较
Fig.6 Effect of O₃/H₂O₂ addition on 4-CP removal

H₂O₂ 可将还原性初级粒子转为氧化性的·OH 自由基,如式(4)~(9)^[14, 15],这不仅可使氧化性极强·OH 自由基浓度提高 1 倍多,更有效地消除(减弱)了“剂量率效应”.所谓“剂量率效应”,较显著的体现是在使用电子加速器(EB)作为辐射源时,虽然 EB 具有高剂量率(高能量输出,易于处理大流量水体)、高安全性(易于公众接受)等优点,但“高剂量率”会提高自由基间相互重新“组合”的可能性以及基团间的相互反应,如式(10)^[15],这对于降解污染物所需的自由基是很大的损失;另一方面,随着污染物的降解,其浓度越来越低,污染物与自由基反应的几率会随之降低,也同样会呈现出“剂量率效应”.



联合处理依然满足一级动力学方程式(3),计算结果见表 2.比较剂量常数 *d* 值可见,联合处理效果

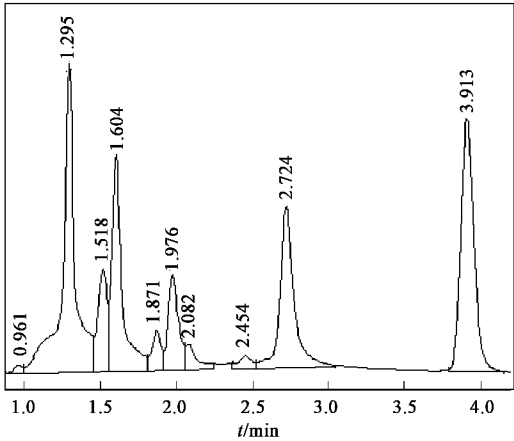
要明显优于单独 γ 辐照,联合 20 mg·L⁻¹ O₃ 或 35 mg·L⁻¹ H₂O₂ 的 *d* 值分别为单独辐照的 3.5 和 2.2 倍,表现出明显的“协同效应”,对照上述分析可知 4-氯酚的辐照降解以自由基氧化为主.而联合 H₂O₂ 的处理效果较联合 O₃ 要差些,这是因为 H₂O₂ 的氧化能力低于 O₃;另外,进一步提高 H₂O₂ 的浓度(> 35 mg·L⁻¹)已无太大效果,对照式(1)、(8)和(9)可知,一定辐照剂量下的 *e*_{aq}⁻ 和·H 产额有限,加入一定量的 H₂O₂ 后继续添加不会增加羟基自由基的浓度,而 H₂O₂ 本身也不能有效氧化氯酚.

表 2 4-CP 单独辐照与联合处理的剂量常数 *d* 比较
(*c*₀ = 100 mg·L⁻¹)

Table 2 Dose constants(<i>d</i>) of 4-CP in different treatment systems (<i>c</i> ₀ = 100 mg·L ⁻¹)		
辐照体系	<i>d</i> /kGy ⁻¹	<i>R</i> ²
γ	0.280 7	0.992 9
γ + 20 mg·L ⁻¹ O ₃	0.983 7	0.995 1
γ + 35 mg·L ⁻¹ H ₂ O ₂	0.630 2	0.979 5
γ + 175 mg·L ⁻¹ H ₂ O ₂	0.722 8	0.995 2

2.5 辐照中间产物分析

图 5 中,辐照 100 mg·L⁻¹ 的 4-CP 水溶液,15 kGy 只使其 TOC 降低了 9.8%(5 mg·L⁻¹),说明实现氯酚的完全矿化要比仅仅去除需要多得多的辐照剂量,辐照过程中生成了众多中间产物.图 7 是 4-CP 辐照 6 kGy 时的 HPLC 图, *c*₀ = 100 mg·L⁻¹,除了保留时间约 3.91 min 处为 4-CP 外,图 7 中出现了众多中间产物的峰.随着辐照的进行,这些中间产物的峰



辐照剂量率 = 10.84 Gy·min⁻¹; 流动相组成: 甲醇/H₂O = 40/60, 流速 = 1 mL·min⁻¹, 测定波长 = 280 nm

图 7 100 mg·L⁻¹ 4-CP 在辐照 6 kGy 时的 HPLC 图
Fig.7 HPLC chromatogram of 100 mg·L⁻¹ 4-CP after an irradiation dose of 6 kGy

面积变化如图 8 所示,在辐照过程中这些中间产物的逐步产生和降解.此外,4-CP 水溶液辐照后呈浅黄色,继续辐照后逐渐消失,可能为图 8 中峰 5 所代表的中间产物.

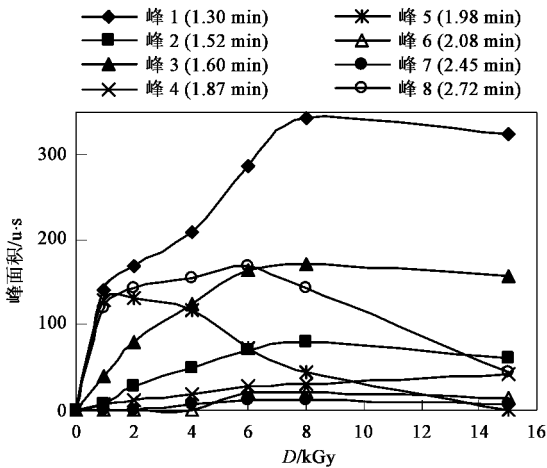


图 8 100 mg·L⁻¹ 4-CP 辐照过程中中间产物在 HPLC 图中峰形面积的变化

Fig.8 Change in concentration of intermediates by radiolysis of 100 mg·L⁻¹ 4-CP

3 结论

(1) ⁶⁰Co 源 γ 射线辐照可有效降解水中氯酚,降解速率受污染物结构和初始浓度的影响.相同初始浓度的辐照降解和脱氯速率满足关系:2,4-DCP > 3-CP > 4-CP > 2-CP;降低氯酚溶液的初始浓度,可提高相同辐照剂量下的降解率,但降解的绝对量会降低.

(2) 水中各氯酚的单独辐照降解和联合 O₃ 或 H₂O₂ 的辐照降解均遵循一级动力学方程.

(3) 辐照对于较复杂有机物的彻底矿化需要很高剂量,如降解 100 mg·L⁻¹ 的 4-CP,辐照 15 kGy 只使其 TOC 值降低了 9.8%(5 mg·L⁻¹).

(4) 辐照降解氯酚以自由基氧化为主,辐照联合 O₃ 或者 H₂O₂ 处理氯酚具有明显的“协同效应”,可大大提高氯酚的辐照降解去除和矿化效率,具有良好的发展应用前景.

参考文献:

[1] Marc P T, Veronica G M, Miguel A B, *et al.* Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processed—a general review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **47**(4):219-256.

[2] Wang J L, Qian Y. Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms entrapped in carrageenan-chitosan gels [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(13): 3109-3177.

[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] Kurucz C N, Waite T D, Cooper W J. The Miami Electron Beam Research Facility: a large scale wastewater treatment application [J]. *Radiat Phys Chem*, 1995, **45**(2):299-308.

[5] Getoff N. Radiation-induced degradation of water pollutants—state of the art [J]. *Radiat Phys Chem*, 1996, **47**(4):581-593.

[6] Woods R J. Radiation chemistry and its application to environmental pollution [A]. In: Cooper W J, Curry R D, O’Shea K E. *Environmental Application of Ionizing Radiation* [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. 1-22.

[7] Getoff N. Factors influencing the efficiency of radiation induced degradation of water pollutants [J]. *Radiat Phys Chem*, 2002, **65**(4-5): 437-446.

[8] Wasiewicz M, Chmielewski A G, Getoff N. Radiation-induced degradation of aqueous 2, 3-dihydroxynaphthalene [J]. *Radiat Phys Chem*, 2006, **75**(2): 201-209.

[9] Al-Sheikhly M, Silberman J, Neta P, *et al.* Karam. Mechanisms of ionizing radiation-induced destruction of 2, 6-dichlorobiphenyl in aqueous solutions [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**(9): 2473-2477.

[10] Lee B, Lee M. Decomposition of 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) by Gamma Irradiation [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(23): 9278-9285.

[11] Pikaev A K. Contribution of radiation technology to environmental protection [J]. *High Energy Chemistry*, 2002, **36**(3): 163-175.

[12] Gehringer P, Eschweiler H, Fiedler H. Ozone-electron beam treatment for groundwater remediation [J]. *Radiat Phys Chem*, 1995, **46**(4-6): 1075-1078.

[13] Gehringer P, Fiedler H. Design of a combined ozone-EB process for waste water and economic feasibility of the process [J]. *Radiat Phys Chem*, 1998, **52**(1-6): 345-349.

[14] Drzewicz P, Trojanowicz M, Zona R, *et al.* Decomposition of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation, ionizing radiation as well as ozonation combined with ionizing radiation [J]. *Radiat Phys Chem*, 2004, **69**(4):281-287.

[15] Basfar A A, Khan H M, Al-Shahrani A A, *et al.* Radiation induced decomposition of methyl *tert*-butyl ether in water in presence of chloroform: Kinetic modeling [J]. *Water Research*, 2005, **39**(10): 2085-2095.