

电离辐照技术在废水处理中的研究进展

王建龙^{1,2,*}, 初里冰¹

1. 清华大学核能与新能源技术研究院先进核能技术协同创新中心, 北京 100084
2. 清华大学北京市放射性废物处理重点实验室, 北京 100084

摘 要 以电离辐照(包括放射性核素产生的 γ 射线和电子加速器产生的电子束)技术为代表的核技术在环境污染治理, 如水和废水处理、烟气脱硫脱硝、地下水修复和污泥处理等方面的研究日益引起人们的关注。电离辐射是一种相对简单并可实现大规模工业废水处理的高级氧化技术, 具有实际应用潜力。综述了电离辐照在去除水中氯酚类、PPCPs 等毒性难降解有机污染物、处理染料、造纸等工业废水、去除铬、汞等重金属离子以及水体消毒方面的研究和应用进展; 分析了有机污染物的辐照降解机理和主要影响因素; 介绍了电离辐照与其他技术联用强化有机污染物降解的研究。最后对该技术的研究和发展方向提出了建议。

关键词 电离辐照; 难降解有机污染物; 高级氧化; 废水处理

中图分类号 X703; X172 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)02-0653-20 DOI 10.12030/j.cjee.201611148

Research progress of ionizing irradiation technology on wastewater treatment

WANG Jianlong^{1,2,*}, CHU Libing¹

1. Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China
2. Beijing Key Laboratory of Radioactive Waste Treatment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Ionizing irradiation technology (including gamma ray and electron beam) has received increasingly attention in the environmental applications, such as water and wastewater treatment, desulfurization and denitrification of flue gas, remediation of groundwater, sludge treatment. It is a relatively easy and has a great potential in the field of industrial wastewater treatment in large scale. In this review paper, the progress of research and application of ionizing irradiation for water and wastewater treatment is introduced, including the removal of toxic and recalcitrant pollutants (such as chlorophenols, PPCPs) and heavy metal ions (such as Cr^{6+} and Hg^{2+}) from aqueous solution, the treatment of industrial wastewater (such as dyestuff and paper mill effluent), as well as the disinfection of water and wastewater. The mechanism and major influencing factors of radiation-induced degradation of pollutants are analyzed. The combination of ionizing radiation with other technologies to enhance the pollutants removal is present. Finally, some suggestions on the future research and development are proposed.

Key words ionizing radiation; non-biodegradable organic pollutants; advanced oxidation processes; wastewater treatment

随着核科学技术的不断发展, 以电离辐照技术为代表的核应用技术在“三废”处理、材料改性、辐射治疗以及消毒等领域显示出巨大的应用潜力。其中, 辐照技术在环境保护中的应用, 被国际原子能机构(IAEA)列为 21 世纪原子能应用的主要研究方向之一。与此同时, 随着核反应堆和辐射化学的发展, 水受到高能射线作用后的辐射分解特性受到了很大的关注。研究表明, 受辐射时, 体系会产生物理化学效应(如胶体的变性作用)、化学效应(如污染物的辐射分解或氧化作用)及生物学效应(如灭菌、消毒作用)等。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51338005)

收稿日期: 2016-11-19; 录用日期: 2016-12-01

第一作者: 王建龙(1964—), 男, 博士, 教授, 研究方向: 水污染控制、环境微生物学以及环境生物技术。E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

* 通信作者

目前,辐照技术在环境保护领域的研究和应用主要包括:烟气脱硫脱硝、挥发性有机物(VOC)的去除、污泥处理、地下水修复、水的消毒、水和废水中难降解有机污染物和重金属离子的去除及染料等工业废水处理等。水分子经辐照后能产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、水合电子(e_{aq}^-)和氢自由基($\cdot\text{H}$)等活性粒子。这些活性粒子能够与水中的污染物发生加成、取代、电子转移和断键等反应,达到去除污染物、净化水体的效果。

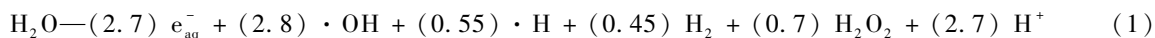
辐照技术在水处理中主要应用两种辐照源: γ 射线辐照源和高能电子加速器产生的电子束(electron beam, EB)。常用的 γ 辐射源为 ^{60}Co 和 ^{137}Cs 。 ^{60}Co 半衰期为5.25年,核衰变产生能量为1.17 MeV和1.33 MeV的 γ 射线; ^{137}Cs 半衰期为30.2年,发出 γ 射线能量为0.66 MeV。尽管 ^{137}Cs 源半衰期较长,但其射线利用率低,因此,广泛应用的是 ^{60}Co 源。电子加速器是利用电磁场加速带电粒子获得高能射线的装置。 γ 射线穿透能力强,但剂量率较低,反应时间长,防护成本较高;EB的能量利用率高、安全可控性好,适宜大规模操作,但其穿透能力比 γ 射线弱。目前,水处理领域实验室研究主要采用 γ 射线源 ^{60}Co ;中试和实际工程中一般应用EB。

作者及其所在课题组,近十多年来,在国家自然科学基金、国际科技合作、国际原子能机构的CRP项目以及清华大学自主科研等项目的支持下,致力于辐照技术在环境污染治理中的基础及应用研究,尤其在废水处理及水体中毒性有机污染物的去除方面,开展了大量的研究工作。采用自屏蔽电子加速器,在我国首次开展了辐照处理实际含氰废水的中试规模实验($30\text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$),为电离辐射技术在废水处理领域中的应用起到了良好的工程示范作用。目前,辐照处理印染废水的中试实验($1\,000\text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)正在建设中。

本文在以上研究的基础上,综述了电离辐照技术在水处理领域的研究进展,重点关注电离辐照去除水中氯酚类、PPCPs等毒性有机污染物,以及辐照技术在印染、造纸等工业废水处理、去除重金属离子和水的消毒等;分析了影响电离辐照水处理的主要因素,以及电离辐照与其他技术联用强化水中有机污染物降解的研究;最后对该技术在水处理领域的发展方向提出了建议。

1 电离辐照水处理的基本原理和特点

电离辐照降解水中污染物可以通过高能射线与污染物直接作用;也可以通过水分子受到高能辐射后产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 等活性粒子与污染物反应的间接作用。大多数情况下以间接作用为主。水分子受到高能辐射后,会发生如式(1)的反应^[1]:



括号内数值是在pH在6~8时生成的每种活性粒子的辐射化学产率 G 值($\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$)。

G 值是辐射化学常用的概念,表示每吸收100 eV($1.6 \times 10^{-17}\text{ J}$)的能量产生的产物粒子(自由基、分子或离子)或者分解的污染物分子的数目,即相应粒子的产额,国际单位为 $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ 或者 $\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$,每100 eV分子数相当于 $0.103\,6\,\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ^[2]。另一个常用的概念为吸收剂量,表示单位质量物质受辐射后吸收的能量,国际单位为Gy,1 Gy = $1\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

通过反应式(1)可以看出,与一般的Fenton、紫外/ H_2O_2 等高级氧化技术不同,纯水受到辐照后,氧化性($\cdot\text{OH}$)与还原性(e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$)物种同时产生,并且浓度相近^[3]。 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位为2.72 V,具有很强的氧化性;而 e_{aq}^- 的氧化还原电位为-2.9 V,具有很强的还原性。因此,有机污染物在辐照过程中,可通过氧化和还原两种路径被降解,这对氯取代化合物的降解是非常有利的。

辐照技术作为新兴的水处理技术,具有以下特点:

- 1) 不需要或仅需加入少量化学试剂,不会产生污泥等二次污染物;
- 2) 降解效率高、反应速度快、适用面广,可对废水中的各种污染物进行快速有效地处理;
- 3) 当电离辐照与其他化学氧化等手段联合使用时,会产生显著的“协同效应”;
- 4) 一般在常温常压下进行,应用方便,占地面积小,可以作为预处理手段或深度处理手段;
- 5) 电子加速器带有自屏蔽装置,已在多个领域获得应用,具有良好的安全性。

因此,辐射分解是一种清洁、可持续利用的技术。但目前电离辐照在水处理领域主要应用于实验室研

究,还未在大规模的实际污水处理中得到广泛应用。其主要原因包括:

- 1) 一次性投资成本较高,电子加速器和 γ 射线均需要设计专门的防护装置进行射线防护,费用较高;
- 2) 公众对辐射安全仍普遍比较担忧,影响了其实际应用;
- 3) 尽管电离辐照技术降解有机污染物的效率较高,但若实现将其完全矿化为 CO_2 和水,需要较高的剂量,运行成本较高。

随着电子加速器技术的不断发展,其制造成本在逐步降低;现有的射线屏蔽与防护技术日趋成熟,运行和维护过程不会造成安全问题,可靠性有保证,公众的认知程度在逐渐提高;为降低运行成本,可采用辐照与其他技术联合的方法,先用一定的辐照剂量将难降解的有机污染物转化为可降解有机物,降低毒性,提高可生化性,再采用生物处理等方法的将其完全矿化去除。电离辐照在去除水中难降解有机污染物方面具有巨大的应用潜力。

2 电离辐照去除水中难降解有毒有机污染物

2.1 氯代有机污染物

氯代有机污染物主要包括氯酚类(2-氯酚、5-氯酚和 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚等)、氯苯类(临、间、对二氯苯和三氯苯等)和多氯联苯(PCBs)。这类化合物广泛用于农药、医药和染料等有机化学品的合成工业中,具有较高的毒性和“三致”(致畸、致癌、致突变)效应,许多化合物被美国环保局列为优先控制的有机污染物。这些氯代污染物的毒性随着含氯原子数的增加而增加。

电离辐照技术处理氯代有机污染物具有独特的优势。辐照过程中产生的 e_{aq}^- 很容易与苯环上的氯原子反应(见式(2)),使其变成氯离子释放到溶液中,从而降低母体化合物的毒性^[3];另外,羟基自由基与苯环发生加成反应,并进一步开环,生成甲酸、乙酸等小分子羧酸、乙醛以及其他中间产物,直至彻底矿化。



SCHMID 等^[4]研究表明,单氯酚的脱氯是 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 这些自由基共同作用的结果。还原性 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 能直接作用于苯环上的氯原子,发生脱氯作用(见式(3)~(4));氧化性 $\cdot\text{OH}$ 则是先与苯环发生加成反应,然后逐步脱去氯原子(见式(5))。 γ 射线辐照降解水中 3-氯-4-羟基苯甲酸^[5] 和氯酚^[6] 的研究也表明,污染物的脱氯降解是 $\cdot\text{OH}$ 和 e_{aq}^- 共同作用的结果。

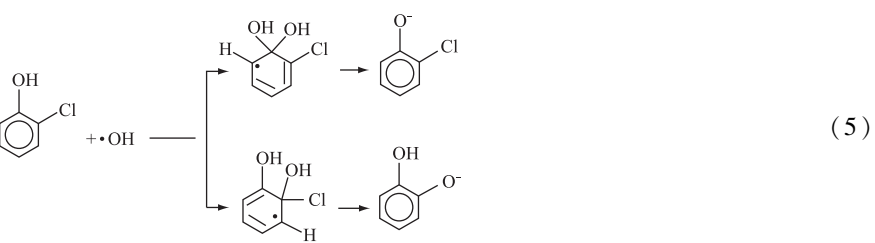
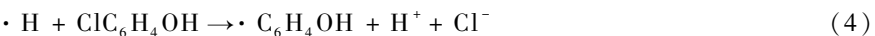


表 1 总结了采用电离辐照技术降解氯代有机物的部分有代表性的研究结果,主要关注污染物的去除效率,矿化率和脱氯效率。由表 1 可以看出,电离辐照对氯代有机物的去除效率很高,较小的剂量下就可将其完全去除,但 TOC 的去除率普遍不高。在相同的吸收剂量下,大多数氯代有机物的去除效率 > 脱氯率 > 矿化率。表明辐照过程中,母体污染物可以很快被降解去除,生成其他氯代中间产物,进一步脱氯开环矿化需要较高的剂量。ZONA 等^[13] 采用 γ 射线辐照降解水中 2,4-D,结果发现,2,4-D 降解与氯离子生成的拟一级动力学常数之比为 1.4~3.3。SCHMID 等^[4] 分别研究了 2-, 3-, 4-氯酚的辐照降解,发现氯取代基的位置对辐照降解效率有一定影响。同样反应条件下,3-氯酚的去除效率最高,而 4-氯酚的脱氯效果最好。TAGHIPOUR 等^[16] 研究了多种氯代有机物的 γ 射线辐照脱氯。当剂量率为 $10 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$,初始氯原子浓度均为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,脱氯速率的顺序为:2,3,4,5-四氯酚 > 2,3,4-三氯酚 > 2,3-二氯酚 > 2-氯酚,表明氯原子取代基的数量影响脱氯效率,氯取代基数目越多,脱氯速率越快。

表 1 电离辐照对水中氯代有机物的去除率、矿化率和脱氯效率

Table 1 Removal efficiency, mineralization and dechlorination ratio of chlorinated organic compounds in aqueous solution by ionizing irradiation

化合物	辐射源	初始浓度	去除率/%	矿化率/%	脱氯率/%	参考文献
4-氯酚	⁶⁰ Co	50 mg · L ⁻¹	95 (10 kGy)	10 (10 kGy)	72.4 (10 kGy)	[7]
2-, 3-, 4-氯酚	⁶⁰ Co	50 mmol · L ⁻¹	100 (0.5 ~ 0.6 kGy)	20 (1 kGy)	100 (1 kGy)	[8]
2,4-2-氯酚						
2,4,6-3-氯酚						
2-氯酚	EB	50 mg · L ⁻¹	81.2 (8 kGy)	—	62.3 (8 kGy)	[9]
4-氯酚			91.9 (8 kGy)		68.8 (8 kGy)	
2-氯酚	⁶⁰ Co	500 μmol · L ⁻¹	47 (1.2 kGy)	—	65 (1.2 kGy)	[4]
3-氯酚			55 (1.2 kGy)		51 (1.2 kGy)	
4-氯酚			52 (1.2 kGy)		83 (1.2 kGy)	
2-氯苯(临、间、对)	EB	200 mg · L ⁻¹	43-51 (35 kGy) 100 (210 kGy)	—	88 (210 kGy)	[10]
		50 mg · L ⁻¹	75 (2.5 kGy)		95 (5.0 kGy)	[11]
2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D)	⁶⁰ Co	500 μmol · L ⁻¹	50 (0.75 kGy) 100 (4 kGy)	15 ~ 36 (4.0 kGy)	50 (2.25 kGy) 60 (4 kGy)	[12]
		50 μmol · L ⁻¹	100 (0.45 kGy)		100 (0.7 kGy)	[13]
		500 μmol · L ⁻¹	100 (4.20 kGy)		100 (10 kGy)	
3-氯-4-羟基苯甲酸	⁶⁰ Co	10 mg · L ⁻¹	99 (0.5 kGy)	56 (2.5 kGy)	97 (2.5 kGy)	[5]
2-氯苯甲醚	⁶⁰ Co	500 μmol · L ⁻¹	28 (0.6 kGy)	—	35.6 (0.6 kGy)	[14]
三氯乙烯 TCE	EB	100 μg · L ⁻¹	98.4 (0.5 kGy)	—	—	[15]
四氯乙烯 PCE			98.3 (1.0 kGy)			

注:括号内数值为应用的吸收剂量。

2.2 PPCPs 类微污染有机物

近年来,以药品及个人护理用品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)为代表的新型毒性有机污染物在水体中的残留和污染问题引起世界各国的普遍关注^[17-18]。尤其备受关注的的是具有药物活性的物质,包括内分泌干扰性、抗生素类和抗肿瘤等医药品。该类物质具有较强的持久性、特定的生物活性和生物积累性。在极低浓度下就会引起微生物耐药性、水生生物的雌雄同体和生殖系统紊乱等生态效应,给水体环境和人类健康造成潜在危害。PPCPs 类物质极性高、不易挥发,因此,更容易转移和残留在水体中。LC-MS-MS、GC-MS 和固相萃取等现代分析技术的发展使检测水体中 μg 到 ng 浓度级别的有机物成为可能。目前,在污水厂出水、再生水、地表水、地下水、饮用水以及污泥和土壤中都有发现低浓度的 PPCPs 残留^[19-20]。

表 2 总结了电离辐照降解纯水中代表性 PPCPs 物质的研究成果。由表 2 可以看出,大多数 PPCPs 物质可被电离辐照完全去除,其中包括泛影酸钠等 X 射线造影剂以及氯贝酸等物质。这些化合物应用臭氧氧化以及其他的高级氧化技术处理效果较差。以泛影酸钠为例,TERNES 等^[21]研究表明,臭氧剂量为 15 mg · L⁻¹,单独臭氧、臭氧/H₂O₂ 和臭氧/UV 联用对纯水中泛影酸钠的去除效率分别为 14%、25% 和 35%;REAL 等^[22]应用 Fenton 氧化对其的去除率为 41.5%;而应用电离辐照技术,溶液中氧化性和还原性活性粒子的共存有助于这类污染物的降解,辐照剂量为 1.2 kGy 时,泛影酸钠的去除率可达 90%。

由表 2 可知,溶液的矿化率与氯代有机化合物类似,矿化 PPCPs 类物质仍需较高的剂量。辐照与生物技术联用可提高污染物的矿化率。HE 等^[23]研究将 EB 辐照作为生物工艺的预处理,去除地表水中的消

炎类药物双氯芬酸。辐照 1.0 kGy 后采用曝气生物滤池 (biological aerated filter,BAF) 处理。在进水双氯芬酸和 TOC 的浓度分别在 10 和 15 mg · L⁻¹左右时,采用单独辐照处理,双氯芬酸的去除率可达 100%,但 TOC 的去除率仅为 13%;单独 BAF 处理,双氯芬酸的去除率仅为 3% ~ 18%;EB 和 BAF 联用,TOC 的去除率可提高到 34%,COD_{Mn}的去除率由单独 BAF 处理的 17.4% 提高到 62.0%。

表 2 电离辐照对纯水溶液中 PPCPs 的降解和毒性的去除作用

Table 2 Degradation and toxicity reduction of PPCPs in pure water by ionizing irradiation						
化合物	辐射源	初始浓度	去除率/%	矿化率/%	发光细菌抑制率/%	参考文献
抗生素类						
四环素 (Tetracyclines)	¹³⁷ Cs	0.05 mmol · L ⁻¹	100 (0.6 kGy)	27 (2.0 kGy) 51 (4.0 kGy)	43 (0 kGy,地表水) 3.2 (1.0 kGy)	[24]
青霉素 (Penicillin)	¹³⁷ Cs	1.0 mmol · L ⁻¹	81 ~ 95 (12 kGy)	—	—	[25]
氯霉素 (Chloramphenicol)	⁶⁰ Co	1.0 mmol · L ⁻¹	100 (25 kGy)	100 (120 kGy)	20 (0 kGy); 60 (10 kGy); 18 (120 kGy)	[26]
乳酸左氧氟沙星 (Levofloxacin lactate)	⁶⁰ Co	10 mg · L ⁻¹	99 (1.0 kGy)	—	—	[27]
磺胺嘧啶 (Sulfadiazine)	⁶⁰ Co	0.04 mmol · L ⁻¹	95 (1.1 kGy)	—	—	[28]
磺胺甲噁啶 (Sulfamethazine)	⁶⁰ Co	0.07 mmol · L ⁻¹	95 (1.0 kGy)	9 (1.0 kGy)	—	[29]
磺胺甲恶唑 (Sulfamethoxazole)	⁶⁰ Co	0.1 mmol · L ⁻¹	100 (5.0 kGy)	58 (10 kGy)	10 (0 kGy); 75 (10 kGy)	[30]
甲硝唑啉 (Metronidazole)	⁶⁰ Co	0.14 mmol/L	50 (0.4 kGy) 90 (1.4 kGy)	5 (0.7 kGy)	—	[31]
头孢克洛 (Cefaclor)	⁶⁰ Co	0.08 mmol · L ⁻¹	100 (1.0 kGy)	20 (60 ~ 100 kGy)	—	[32]
消炎镇痛类药物						
布洛芬 (Ibuprofen)	⁶⁰ Co	0.14 mmol · L ⁻¹	100 (1.1 kGy)	70 (1.1 kGy)	—	[33]
		0.1 mmol · L ⁻¹	99 (1.0 kGy)	—	28 (0 kGy); 38 (0.8 kGy); 10 (4.0 kGy)	[34]
酮洛芬 (Ketoprofen)	⁶⁰ Co	0.4 mmol · L ⁻¹	100 (2.0 kGy)	67% (5.0 kGy)	—	[35]
双氯芬酸 (Diclofenac)	⁶⁰ Co	0.5 mmol · L ⁻¹	100 (2.0 kGy)	80 (20 kGy)	90 (0 kGy); 40 (5 kGy)	[6]
	EB	0.14 mmol · L ⁻¹	100 (0.5 kGy)	6.5 (2.0 kGy)	—	[23]
香草酮 (Acetovanillone)	⁶⁰ Co	0.5 mmol · L ⁻¹	100 (15 kGy)	50 (40 kGy) 100 (80 kGy)	—	[36]
乙酰基水杨酸 (Acetylsalicylic acid)	⁶⁰ Co	0.5 mmol · L ⁻¹	70 (6.0 kGy)	50 (30 kGy, 1.0 mmol/L)	20 (0 kGy); 90 (10 kGy, 纯水); 50 (10 kGy, 自来水); 18 (10 kGy, 酶分解 H ₂ O ₂ 后)	[37]
扑热息痛 (Paracetamol)	⁶⁰ Co	0.1, 1.0 mmol · L ⁻¹	100 (8.0 kGy, 0.1 mmol/L)	50 (40 kGy, 1.0 mmol/L)	1.0 mmol · L ⁻¹ ; 30 (0 kGy); 100 (6 kGy); 0.1 mmol · L ⁻¹ ; 10 (0 kGy); 90 (0.5 kGy); 0 (2 kGy)	[38]

续表 2

化合物	辐射源	初始浓度	去除率/%	矿化率/%	发光细菌抑制率/%	参考文献
造影剂等其他类药物						
碘普胺 (Iopromide)	EB	0.1 mmol · L ⁻¹	90 (20 kGy)	40 (150 kGy)	—	[39]
泛影酸钠 (Diatrizoate sodium)	¹³⁷ Cs	25 mg · L ⁻¹	90 (1.2 kGy)	0 (1.2 kGy)	—	[40]
美托洛尔 (Metoprolol)	EB ⁶⁰ Co	3.75 mmol · L ⁻¹	97 (28 kGy) 89 (25 kGy)	94 (28 kGy) 74 (25 kGy)	—	[41]
氯贝酸 (Clofibric acid)	⁶⁰ Co	0.5 mmol · L ⁻¹	100 (5.0 kGy)	80 (40 kGy)	40 (0 kGy); 90 (0.3 kGy); 20 (40 kGy)	[42]
内分泌干扰物 (EDCs)						
双酚酸 (Diphenolic acid)	¹³⁷ Cs	0.35 mmol · L ⁻¹	90 (0.6 kGy)	73 (1.0 kGy)	30 (0 kGy); 18 (1.0 kGy)	[43]
4-壬基酚 (<i>p</i> -nonylphenols)	⁶⁰ Co	1 μmol · L ⁻¹	100 (20 Gy)	20 (37.5 Gy)	C ₀ = 0.02 mmol · L ⁻¹ , 5.0 kGy 时, 酵母双杂交 雌激素活性降为 0	[44]
17-β 雌二醇 (17β-estradiol)	⁶⁰ Co	1.8 nmol · L ⁻¹	98 (10 Gy)	—	ELISA 雌激素浓度: 0.3 nmol · L ⁻¹ (10 Gy); 0 (30 Gy,)	[45]

注:括号内数值为应用的吸收剂量。

2.3 其他毒性有机污染物

苯、苯酚、苯胺及其衍生物、萘等多环芳烃(PAHs)是一类重要的工业原料,广泛用于染料、制药和精细化工等工业。这类物质具有较高的毒性,难以生物降解。电离辐照对该类化合物同样具有较好的去除效果。周涛等^[46]应用 9 MeV 电子加速器对 2,4-二硝基苯胺、邻硝基苯胺、间氨基酚、2-硝基间苯二酚的水溶液进行辐照降解。溶液的初始浓度均为 100 mg · L⁻¹,吸收剂量为 8 kGy 时,4 种化合物的去除效率分别为 98%、89%、57% 和 98%;但 TOC 的去除效率仅为 7.8%、8.9%、8.5% 和 4.0%。NICKELSEN 等^[47]应用 EB 辐照降解苯和甲苯水溶液。对于初始浓度分别为 1.3 和 4.4 mg · L⁻¹的苯和甲苯溶液,达到 99% 去除率所需的剂量分别为 0.95 和 1.65 kGy。CHU 等^[48]研究 γ 射线辐照降解水溶液中的萘。在初始浓度为 8~32 mg · L⁻¹,辐照剂量为 3.0 kGy 时,萘的去除率可达 98%,TOC 的去除率为 28%~31%。γ 射线辐照同样可有效降解其他 PAHs,如芴^[49]、荧蒹^[50]和苯并(a)芘^[51]。

SAMPA 等^[52]开展了 EB(1.3 MeV)辐照降解饮用水消毒副产物三卤甲烷(THMs)的中试研究。处理量为 1.3 m³ · h⁻¹,水中 CHCl₃、CHBrCl₂、CHBr₂Cl 和 CHBr₃ 的初始浓度分别为 78、12.3、3.2 和 168.3 μg · L⁻¹。经过 2 kGy 的剂量辐照后,除了 CHCl₃,其余 3 种物质的浓度均降到检测限以下;吸收剂量提高到 6 kGy,CHCl₃ 的去除率可达到 95%。

2.4 毒性评价

除了关注污染物的降解效率,近年来人们开始关注辐照降解过程中溶液毒性的变化。大多采用简单、快速的发光细菌抑制实验,来检测电离辐照过程污染物生物毒性的变化。大多数研究结果表明,污染物的完全去除并不代表毒性的完全去除;较低的剂量下溶液的毒性反而增加,表明生成的中间产物具有比母体污染物更高的毒性;随着辐照剂量的进一步增加,污染物的毒性逐渐降低,较高的剂量下一般可达到毒性低于母体污染物。

ZONA 等^[13]研究表明,初始浓度为 500 μmol · L⁻¹的 2,4-D 水溶液对发光细菌的抑制率为 60%,属于中等毒性化合物。随着辐照剂量的增加,发光细菌抑制率先增加到 80% (2 kGy),然后逐渐降低到 30% 左右 (10 kGy)。根据 ZONA 等^[8]的研究,氯酚类物质的毒性顺序为:2-氯酚 < 3-氯酚 < 2,4,6-3-氯酚 < 2,4-

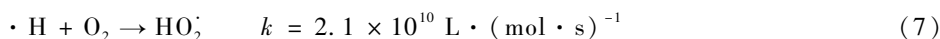
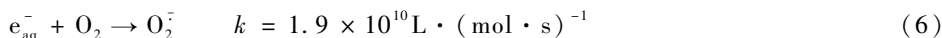
2-氯酚 < 4-氯酚。浓度为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2-氯酚和 3-氯酚的发光细菌抑制率为 30% 左右,辐照剂量为 100 Gy 时,其抑制率急剧增加到 100%;直至剂量增加 400 Gy 时,其毒性才逐渐降低;剂量增加到 600 Gy 以上时,毒性可被全部去除。其他 3 种氯酚化合物初始毒性较高,发光细菌抑制率在 45% ~ 70%,辐照剂量为 600 Gy 时,抑制率均可降为 0,毒性被完全去除。

PPCPs 类物质辐照过程中的毒性变化情况与氯代有机物类似。初始浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的布洛芬水溶液对发光细菌的抑制率约为 25%,辐照剂量增加到 1.0 kGy 时,抑制率增加到 38% 左右;继续增加剂量到 4.0 kGy ,抑制率逐渐降低到小于 10%^[34]。SAGI 等^[30]研究认为,磺胺甲恶唑(SMX)在纯水溶液中发光细菌抑制毒性的显著增加主要是由于辐照过程中产生的 H_2O_2 ,而不是来源于中间产物。 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SMX 溶液在 $\text{pH} = 5.8$ 时发光细菌抑制率为 10%,辐照剂量为 5 kGy ,抑制率增加到 80%;剂量进一步提高到 10 kGy ,抑制率缓慢降低到 65% 左右,仍然显著高于初始溶液。用酶分解掉辐照过程中产生的 H_2O_2 后,抑制率降低到 25% ~ 20%。辐照剂量为 5 kGy 时检测到产生 H_2O_2 的浓度约为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,而 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 水溶液的对发光细菌的抑制率为 90%。对于地下水、二级出水等实际水体的辐照处理,产生的 H_2O_2 可被很快分解,不会对毒性测定产生影响。

壬基酚等内分泌干扰物质具有不同程度的类似雌激素活性,影响水体生物的生殖和免疫系统,因此,常通过检测辐照前后污染物的雌激素活性,来表征其生态毒性的变化。KIMURA 等^[44]应用酵母双杂交实验研究电离辐照对 4-壬基酚(NPs)雌激素活性的去除效果。NPs 的初始浓度为 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,辐照剂量为 5.0 kGy 时,NPs 和雌激素活性可被完全去除。但雌激素活性的去除速率低于 4-壬基酚的去除速率,表明辐照过程中的中间产物具有一定的雌激素活性。KIMURA 等^[45]采用 ELISA 雌激素当量浓度评价 17- β 雌二醇(E2)的辐照降解效果。初始浓度为 $1.8 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,剂量为 10 Gy 时,E2 可被完全去除;但仍可检测到雌激素活性,剂量增加到 30 Gy 时,雌激素当量浓度可降低于生态环境容许的阈值。

2.5 降解机理分析

如前所述,水溶液电离辐照后产生强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 和强还原性 e_{aq}^- 。尽管两类活性粒子同时产生,但多数研究表明,在辐照降解有机污染物发挥主要作用的是 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 作为亲电试剂,可以与苯环分子的不饱和键发生加成反应,引起苯环断裂,分解成甲酸、乙酸、乙醛等小分子化合物,并进一步被氧化成 CO_2 和水。而且,水溶液中不可避免的会存在溶解氧,还原性 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 会被氧化为 O_2^- 和 $\text{HO}_2\cdot$ (反应式 6 ~ 7)而被消耗掉。



电离辐照降解水中酒石酸美托洛尔^[41]、青霉素^[25]、布洛芬^[33]和双酚酸^[43]等污染物的研究都表明, $\cdot\text{OH}$ 氧化是主要的降解机制。加入叔丁醇等 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂后,有机物的降解效率明显降低。对于氯代有机物,如 2.1 节所述, e_{aq}^- 很容易进攻氯原子使其变为氯离子释放到溶液中,有助于脱氯。但苯环的降解主要还是 $\cdot\text{OH}$ 氧化的作用。

3 电离辐照在工业废水处理中的应用

电离辐照技术与臭氧、Fenton 等高级氧化技术类似,尽管对有机污染物的去除效果较好,但若彻底矿化有机物需要较高的剂量,运行成本较高。因此,在工业废水处理中,电离辐照一般与絮凝、生物法等常规工艺组合,作为生物处理工艺的预处理,提高废水的可生物降解性,有利于接下来的生物处理;或者作为深度处理技术,对二级生物出水进行深度处理,使其满足日益严格的污水排放标准或者回用。

3.1 造纸废水

造纸过程会产生大量废水,特别是制浆过程产生的废水,污染物种类多、浓度和色度较高。研究表明,电离辐照能够提高造纸废水的可生化性,降低其毒性。WANG 等^[53]应用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线 ($1.9 \times 10^{14} \text{ Bq}$) 对造纸厂漂白废水进行辐照处理。经过 8 kGy 剂量辐照后,废水的 COD 浓度下降 13.5%, BOD_5 提高 58.6%,

BOD₅/COD 的比值从 7% 提高到 20%, 显著提高了废水的可生化性; 在同样的辐照剂量下, 可吸附有机卤素(AOX)减少了 76.2%, 表明废水的毒性大大降低。研究表明, 电离辐照与混凝结合是一种有效的造纸废水预处理技术^[54]。

近年来, 研究较多的是将电离辐照作为有效的深度处理技术以提高废水的回用率。SHIN 等^[55]在韩国某造纸厂开展 EB 辐照污水深度处理技术的中试研究。采用辐照和絮凝的方法处理生物工艺出水, 与原有的絮凝-活性炭吸附深度处理技术相比, 造纸厂废水的回用率从 20% ~ 30% 提高到 80%, 所需剂量仅为 1.0 kGy; 出水 COD 稳定降至 25 mg · L⁻¹ 以下, 优于原有工艺的 50 mg · L⁻¹, 而且运行费用较低。

作者所在课题组采用 γ 射线辐照/混凝工艺对生物处理后的草浆中段废水(COD 浓度在 350 mg · L⁻¹)进行深度处理^[56]。在吸收剂量为 0.5 kGy, 硫酸铁投加量为 800 mg · L⁻¹ 时, 最终出水 COD 浓度小于 100 mg · L⁻¹, 色度小于 40 倍。出水满足《制浆造纸业工业水污染排放标准》(GB 3544-2008)。研究表明^[57], 电离辐照能够促进二级生化出水中的一些大分子有机物向小分子转化, 使相对分子质量在 1 000 ~ 3 000 的有机物分解转化至小于 1 000, 提高废水的可生化性, BOD₅ 随辐照剂量的增加而增加。

造纸厂漂白工艺会产生二噁英, 该物质是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》需优先控制的污染物之一。青宪等^[58]研究采用 EB 辐照降解纸浆生产废水, 其中二噁英含量为 0.239 ng · L⁻¹。辐照剂量为 30 kGy 时, 二噁英的去除率仅为 5.0% ~ 6.6%; 提高剂量到 60 kGy, 二噁英的去除率增加到 20% ~ 40%。二噁英在造纸废水中含量非常低, 辐照产生的羟基自由基等活性粒子被消耗用于水中其他污染物的降解, 因此较高的剂量下二噁英的去除效率并不高。

3.2 染料废水

我国是染料生产大国, 生产的染料品种多、产量大。染料废水不仅排放量大, 色度高, 而且含有生产过程中加入的浆料、洗涤剂 and 化学助剂等物质, 废水成分复杂。目前, 应用较广的是偶氮和蒽醌染料。这些染料分子都是含苯环和杂环的化合物, 难以生物降解。大量研究表明, 电离辐照产生的氧化性 ·OH 和还原性 e_{aq}⁻ 均能与染料分子发生反应, 引起染料的脱色和降解。e_{aq}⁻ 很容易加成到偶氮染料的 N=N 双键上; ·OH 与苯环分子和 N=N 双键均具有较高的反应常数, 最终引起 C—N 键和 N=N 断裂, 破坏染料分子的共轭结构而脱色, 并进一步被降解^[59]。辐照产生的 e_{aq}⁻ 脱色效果较好, 中间产物的降解和矿化主要还是 ·OH 氧化的作用^[60]。

CHEN 等^[61]研究 γ 射线辐照降解甲基橙水溶液。初始浓度为 1.0 mmol · L⁻¹, 吸收剂量为 11.0 kGy 时, 甲基橙的去除率可达 90% 左右; 但矿化率较低, 吸收剂量为 15 kGy 时, TOC 的去除率也仅为 9%。赵君等^[62]应用 γ 射线辐照茜素红水溶液(0.2 mmol · L⁻¹), 吸收剂量为 7.5 kGy 时, 脱色率和 TOC 去除率分别为 85% 和 28%。马红娟等^[63]应用 γ 射线辐照降解刚果红水溶液(0.2 mmol · L⁻¹), 吸收剂量为 10 kGy 时, 脱色率和 TOC 去除率分别为 80% 以上和 15% 左右。O₂ 饱和体系以及加入 H₂O₂, TOC 的去除效率可提高到 50% ~ 80%。

ABDOU 等^[64]研究了 EB 和 γ 射线两种辐照方式对水溶液中染料降解的影响。选择直接和活性 2 种偶氮染料、直接和活性 2 种蒽醌染料作为目标污染物。当染料的浓度为 1.0 mg · L⁻¹, 吸收剂量为 7 kGy 时, 采用 EB 辐照偶氮染料的脱色率为 60% ~ 90%, 高于蒽醌染料的 40% ~ 60%。蒽醌染料的发色基团醌环结构比偶氮染料的 N=N 稳定, 不易被氧化。EB 辐照对偶氮染料的降解效果略优于 γ 射线辐照。SOLPAN 等^[65]研究表明, 具有 N=N 双键结构的偶氮染料活性黑 5(RB5) 比活性蓝 15(RB15) 更容易被辐照降解。初始浓度均为 50 mg · L⁻¹, 达到 100% 脱色率所需的吸收剂量分别为 1.0 和 15 kGy。在此剂量下溶液 COD 的去除率在 76% ~ 80%。

综上所述, 电离辐照处理染料废水的脱色效果十分显著, 但溶液的矿化率普遍不高。一般可作为生物处理工艺的前处理, 用量提高染料废水的可生化性; 也可设在生物处理之后, 去除色度, 提高出水质量。HAN 等^[66]利用能量为 1 MeV、功率为 40 kW 的电子加速器, 在韩国大邱市某印染厂进行了废水处理中试研究, 废水处理量为 1 000 m³ · d⁻¹。结果表明, 染料废水经过 1 ~ 2 kGy 剂量的辐照预处理后再进行生物处理, 其 TOC、COD_{Mn} 和 BOD₅ 去除效率明显提高。为达到相同的处理效果, 生物反应器的水力停留时间

(HRT)从17 h缩短至8 h。

3.3 含氰废水

含氰废水来源于选矿、有色金属冶炼、电镀、炼焦、制革和化工等工业生产。废水中的氰化物按照与氰基连接的基团可分为丙烯腈等有机氰化物和 KCN 等无机氰化物。氰化物属于剧毒化学品,极少的剂量即可给人畜带来危害。电离辐照可有效去除水中的氰化物。何仕均等^[67]研究采用 γ 射线辐照降解 KCN 水溶液。初始浓度为 $77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,辐照剂量为 20 kGy 时,氰化物在去离子水中的去除率可达 100%;在天然饮用水体的去除率为 70%。氰化物的主要辐照降解产物为氰酸盐(CNO^-)和氨氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)。

无机氰化物在水中的分布有游离态和络合态。辐照降解游离氰化物的反应速率远高于络合氰化物。刘宇等^[68]研究表明,在相同的 CN^- 浓度下($200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),氰化钾溶液的 EB 辐照降解速率约是锌氰络合物的 22 倍。胡媛等^[69]采用 EB 辐照降解水中的铜氰络合物。发现铜浓度越低、pH 值越低,溶液总氰的降解速率越高。在初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氰/铜物质的量之比为 8:1, $\text{pH} = 12$,吸收剂量为 60 kGy 时,氰化物的去除率可达 97%。络合氰化物辐照过程先逐步解离出 CN^- ,然后 CN^- 再与产生的自由基反应。

作者所在的课题组采用自屏蔽 Dynamitron 电子加速器(能量 $0.5 \sim 1.0 \text{ MeV}$,束流 $10 \sim 15 \text{ mA}$),开展了 EB 辐照与臭氧联用处理含氰废水的中试实验^[70]。这是我国第一例运用 EB 连续辐照处理实际工业废水的中试规模实验,为该技术在我国废水处理领域中的应用提供了良好的工程示范。实验废水为江苏省某碳纤维生产企业排放的含氰工业废水,处理量为 $30 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。废水经过石英砂过滤器过滤后进入调节池,再与臭氧水在静态混合器混合,最后进入 EB 进行辐照处理。在 CN^- 浓度为 $21 \sim 117 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,辐照剂量为 1.5 kGy 时, CN^- 的去除率为 34% ~ 59%;辐照过程中通入 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的臭氧, CN^- 的去除率可提高到 48% ~ 83%。氰化物辐照降解的主要产物为氰酸盐和氨氮,氨氮的转化率为 70%,其他可能转化为 NO_2^- 和 NO_3^- 等。在 CN^- 浓度为 $(15 \pm 2) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 值在 $9.0 \sim 9.5$,吸收剂量为 12 kGy ,连续运行 1 周,出水 CN^- 浓度均达到国家一级排放标准(小于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。每吨水处理成本在 5.0 元左右。运行过程中发现电子加速器的有效电能利用率较低,束下布水装置设计不太合理,需要进一步改进。

丙烯腈广泛应用于合成纤维、合成橡胶以及合成化学等工业领域,是一种重要的有机化工原料。丙烯腈生产废水中主要含有高浓度的氰化物、丙烯腈和乙腈等物质,属于有毒有害难处理的有机废水。孙宏图等^[71]采用 γ 射线辐照处理高浓度丙烯腈废水时发现,随着辐照剂量的增加,丙烯腈会先发生聚合反应,生成白色絮状沉淀并从溶液中去;继续增加剂量会引起聚合物重新分解,使丙烯腈的去除效率降低。辐照处理丙烯腈废水存在一个最佳剂量,并不是越高越好。初始浓度为 $4.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的丙烯腈溶液,在 $\text{pH} = 7.0$,吸收剂量为 5、10 和 15 kGy 时,丙烯腈的去除率分别为 60%、90% 和 80%。笔者所在课题组与吉化丙烯腈厂合作,进行了膜分离-电离辐照-生物处理组合工艺治理高浓度丙烯腈废水的研究,以期降低丙烯腈废水的处理成本,避免焚烧处理产生的有毒气体排放。

4 电离辐照去除水中的重金属离子

电镀、冶金、电子和化工等工业生产中常排出含有铅、汞和铬等重金属离子的废水。重金属离子可在土壤中累积,并最终通过它们的水溶性化合物,经由植物或动物进入人体,产生很大危害。废水中的重金属离子一般采用吸附、化学沉淀和离子交换等方法处理。

利用辐照技术处理重金属废水,有两条途径可以实现:

1) 直接利用辐射技术处理重金属废水。电离辐射可以还原的重金属离子,如 Pb、Hg、Cd、Cr 及其盐类,可以利用电离辐射将它们还原到较低的氧化态而从溶液沉淀出来。

2) 利用辐射技术制备或改性用于重金属吸附的材料,如纤维、膜的制备等,通过固化、交联与接枝等手段,提高对重金属离子的选择性或吸附容量,从而用于重金属废水的处理。

通过辐照产生的还原性 e_{aq}^- 和 $\cdot \text{H}$ 自由基的作用,可以将废水中呈溶解状态的重金属离子还原为不溶的重金属元素或化合物,经沉淀将其从溶液中去除。CHAYCHIAN 等^[72]研究采用 EB 和 γ 射线去除水中的 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 。对于初始浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HgCl_2 和 PbCl_2 溶液,加入乙醇掩蔽氧化性 $\cdot \text{OH}$,在吸

收剂量为 3 kGy 时 Hg^{2+} 的去除率可达 99.9% 以上,而 Pb^{2+} 去除率达到 96% 所需的剂量为 40 kGy。RI-BEIRO 等^[73]利用 EB 辐照去除工业废水中各种金属离子。吸收剂量为 100 kGy 时,Al、Zn、Fe、Co 和 Cr 离子的去除率均在 98% 以上。袁守军等^[74]研究采用 γ 射线辐照去除水中的六价铬。结果表明,酸性条件有利于 Cr(VI) 的还原。吸收剂量为 15 kGy, pH = 2、5 和 7 时 Cr(VI) 的去除率分别为 86.2%、36.3% 和 22.2%。向水样中充 N_2 和加入乙醇,均可抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生,提高 Cr(VI) 的还原效果。

利用电离辐照合成吸附材料,或对吸附材料进行辐射改性,增强对重金属离子的吸附能力。IBRAHIM 等^[75]将尼龙、聚酯编织物、涤纶针织物表面涂上约 25 μm 厚,含有羧甲基纤维素和丙烯酸的溶液。然后用电子束进行辐照,剂量为 30 kGy,使它们发生交联反应。结果发现,这些经过改性的纤维织物能够有效去除水中的 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} ,并且丙烯酸浓度越高,去除效果越好。经过 6% 丙烯酸改性后的材料对 Cu^{2+} 的去除率为 24% ~ 42%;对 Cr^{3+} 的去除率为 57% ~ 76%。

5 水的辐照消毒

目前,水和废水消毒常应用的方法有氯气、臭氧和紫外线照射等。氯气消毒法具有余氯的持续消毒作用,但经常会产生氯仿、一溴二氯甲烷、一氯二溴甲烷和溴仿等具有致癌作用的消毒副产物;臭氧不稳定,易分解,在水中保留时间短,无法保持杀菌消毒的持久性,而且运行成本较高;紫外消毒同样没有持续杀菌效果,被杀灭细菌还有可能复活,管壁易结垢、水的浊度等因素均会影响消毒效果。电离辐照的消毒效果好,而且不用添加额外的化学试剂。

电离辐射杀灭微生物作用的主要机制,包括直接作用和间接作用两种。

1) 直接作用:指微生物接受电离辐射后本身发生的反应,可使微生物死亡。电离辐射的能量直接沉积于生物大分子上,引起生物大分子的电离和激发,破坏机体的核酸、蛋白质和酶等具有生命功能的物质,这种直接由射线造成的生物大分子损伤效应称为直接作用。

直接作用引起细胞内 DNA 受损,即 DNA 分子的链断裂、DNA 分子的碱基脱落或氢键断裂等,由于 DNA 分子本身受到损伤而致使细胞死亡。微生物细胞内膜受损,组成膜的蛋白质和脂肪(磷脂)等分子发生断裂,造成细胞膜泄露,酶释放出来,酶功能紊乱,干扰微生物代谢,使新陈代谢中断,从而使微生物死亡。

直接作用的特点:生物效应与辐射能量沉积发生于同一大分子。

2) 间接作用:来自被激活或电离的水分子辐射分解所产生的自由基活性粒子。电离辐射首先作用于水,当水分子被激活和电离后,发生辐射分解作用,形成一系列原初辐射分解产物($\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 等)。产生的自由基通过氧化还原作用,与微生物内的生理活性物质相互作用,引起细胞的物理、化学变化和生理机能的变化。

间接作用的特点:能量沉积和生物效应发生于不同分子。

在任何情况下,直接作用和间接作用都是同时存在的。它们的相对比例,主要取决于物质的含水率,也和射线的传能线密度(liner energy transfer, LET)有关。

BASFAR 等^[76]研究了利用 γ 射线对城市污水处理厂二沉池出水进行消毒。结果表明:1.0 kGy 的剂量就能使废水中总大肠杆菌数量减少 99.8%,使粪大肠杆菌数量减少 99.3%;1.3 kGy 的剂量可使总大肠杆菌和粪大肠杆菌彻底失活。TAHRI 等^[77]研究采用 γ 射线辐照对污水厂初沉池和二沉池出水中粪大肠杆菌群的灭菌效果。结果表明,吸收剂量为 1.0 kGy 时,二级出水中含有的 4.5 个对数级的粪大肠菌群被彻底灭活;吸收剂量为 2.0 kGy 时,初沉池出水中含有的 5.3 个对数级的粪大肠菌群同样被彻底灭活。FA-ROOQ 等^[78]采用中试规模的 EB(1.5 MeV, 50 mA)辐照处理污水的结果表明,辐照消毒不会产生有毒的消毒副产物。SAMPA 等^[52]应用 EB 辐照(1.5 MeV, 25 mA)对生活污水进行消毒处理。吸收剂量为 0 ~ 4.0 kGy,污水以 4 mm 的厚度流经加速器,处理量为 $72 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。在 4.0 kGy 剂量下,大肠杆菌基本 100% 失去活性,而且会降低水中三卤甲烷的浓度。MARITHI 等^[79]研究表明,EB 辐照既可以消毒生活污水,又可同时降低污水中的有机污染物。在吸收剂量为 1.5 kGy 时,污水中大肠杆菌可被完全去除;COD 和

BOD 的去除率在 35% ~ 52%。

6 电离辐照与其他技术联用强化降解水中有机污染物

电离辐照对氯酚和 PPCPs 类等难降解有机污染物的去除效果较好,但若实现较高的矿化率需要非常高的辐照剂量,运行成本较高。因此,电离辐照经常与 H₂O₂、臭氧等技术联用,强化有机物的降解效率,提高有机物的矿化程度,降低电离辐照的剂量。因为·OH 自由基是无选择性的强氧化剂,在辐照矿化有机物中发挥主要作用,因此,各种强化技术的核心大多是促进辐照过程中·OH 自由基的产生。表 3 总结了常用的与电离辐照联用的技术及其催化·OH 产生的反应机制(过硫酸盐除外)。

表 3 电离辐照联用技术及其催化·OH 产生机制(过硫酸盐除外)
Table 3 Combined techniques with ionizing irradiation and reactions
mechanism of ·OH generation (except for persulfate)

联用方法	反应机制	目标污染物和文献
H ₂ O ₂ /γ 射线	$H_2O_2 + e_{aq}^- \rightarrow \cdot OH + OH^- \quad k = 1.1 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$	4-硝基酚 ^[80] ;磺胺甲噁啉 ^[81] ;布洛芬 ^[33] ;咪唑 ^[31] ;Cytarabine ^[82] ;3-氯酚 ^[83] ;偶氮和蒽醌染料 ^[64]
H ₂ O ₂ /EB	$H_2O_2 + H \cdot \rightarrow \cdot OH + H_2O \quad k = 9.0 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$	碘普胺 ^[39]
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /γ 射线	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^- \quad k = 63 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$	磺胺嘧啶 ^[28]
Fe ²⁺ /γ 射线		磺胺甲噁啉 ^[29]
O ₃ /EB	$H \cdot + O_3 \rightarrow HO_3 \cdot \quad k = 3.6 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ $HO_3 \cdot \leftrightarrow O_3^- + H^+$	2,4-2 氯酚乙酸 ^[84] ;儿茶酚 ^[85] ;三氯乙烯、四氯乙烯 ^[86]
O ₃ /γ 射线	$e_{aq}^- + O_3 \rightarrow O_3^- \quad k = 3.7 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ $O_3^- + H^+ \rightarrow OH + O_2 \quad k = 9.0 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$	芴 ^[49] ;4-氯酚 ^[87]
TiO ₂ /γ 射线	$TiO_2 \rightarrow e^- + h^+$ $h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$ $h^+ + OH^- \rightarrow \cdot OH$ $e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$ $e^- + O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$ $e^- + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^-$	EDTA ^[88] ;4-硝基酚 ^[89] ;苯酚 ^[90]
过硫酸盐/γ 射线	$S_2O_8^{2-} + e_{aq}^- \rightarrow SO_4^{\cdot -} + SO_4^{2-}$ $k = 1.1 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ $S_2O_8^{2-} + H \rightarrow SO_4^{\cdot -} + H^+ + SO_4^{2-}$ $k = 2.5 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ $\cdot SO_4^- + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + \cdot OH$ $k = 6.5 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$	甲氧苄氨嘧啶 ^[91]

在辐照过程中加入 H₂O₂,是最简单易行的常用协同处理技术。胡俊等^[83]研究表明,采用 γ 射线/H₂O₂ 联用处理 3-氯酚降解的拟一级动力学常数比单独辐照处理提高近 1 倍。一定剂量的 H₂O₂ 能促进·OH 的产生;但如果 H₂O₂ 加入过量,H₂O₂ 也会与·OH 反应(见反应式(8)~(9)),反而会消耗掉产生的·OH,降低降解效率。OCAMPO-PEREZ 等^[82]研究 H₂O₂ 浓度对辐照降解阿糖胞苷(cytarabin)水溶液的影响。H₂O₂ 浓度从 1.0 增加到 1 000 μmol·L⁻¹,阿糖胞苷的降解速率常数 k 从 5.5×10⁻³ Gy⁻¹ 增加到 7.4×10⁻³ Gy⁻¹;进一步增加至 10 mmol·L⁻¹,k 反而降低至 4.6×10⁻³ Gy⁻¹。

$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O \quad k = 2.7 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ (8)

$HO_2 \cdot + \cdot OH \rightarrow H_2O + O_2 \quad k = 6.0 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ (9)

Fe^{2+} 与辐照过程中产生的 H_2O_2 发生 Fenton 反应,从而促进的 $\cdot\text{OH}$ 产生。 O_3 本身在水中分解会产生 $\cdot\text{OH}$,与辐照联用,二者互相促进,显著提高有机物的降解效率。辐照/ O_3 联合对水溶液中 4-氯酚的降解具有协同效应^[87]。辐照/ O_3 联合作用时氯酚的降解速率常数为 0.1016 min^{-1} ,相当于单独辐照 (0.0294 min^{-1}) 与单独 O_3 氧化 (0.0137 min^{-1}) 时降解速率常数之和的 2.4 倍;单独辐照 (2.0 kGy) 和单独臭氧 ($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 处理 4-氯酚的 TOC 去除率仅为 7% 和 14%,两者联用 TOC 的去除率显著提高到 54%。POPOV 等^[49] 研究表明,与单独臭氧氧化相比, γ 射线/ O_3 联用可显著提高茚氧化降解中间产物 9-茚酮和 9-茚碳酸的去除效率。KUBESCH 等^[85] 研究表明,EB/ O_3 联用能提高儿茶酚水溶液毒性的去除。以反应 30 min 发光细菌抑制率低于 20% 作为脱毒指标,单独 EB 辐照需要 10.5 kGy ,EB/ O_3 联用需要的剂量小于 7.0 kGy ,而单独臭氧氧化没有毒性去除作用。纳米 TiO_2 促进电离辐照的机制与光催化类似。 γ 射线能激发 TiO_2 的价带电子跃迁,产生光带电子 e^- 和空穴 h^+ ,两者与水中的 OH^- 或者溶解氧反应产生 $\cdot\text{OH}$ ^[92]。而且,水溶液中产生的可能 $\cdot\text{OH}$ 会吸附在 TiO_2 纳米颗粒的表面,延长其存在寿命^[89]。

加入过硫酸盐的强化反应机制与上述方法不同。辐照/过硫酸盐 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 联用体系中,主要的活性粒子除了 $\cdot\text{OH}$ 外,还有 $\cdot\text{SO}_4^-$ 自由基。 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 能与过硫酸根反应,产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 自由基。 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的氧化性很强,其氧化还原电位达到 $2.5\sim 3.1\text{ V}$,但其与有机物的反应主要是通过电子转移机制,具有较强的选择性。ZHANG 等^[91] 研究过硫酸盐强化 γ 射线辐照降解水溶液中的甲氧苄氨嘧啶 (trimethoprim, TMP)。TMP 的去除效率和矿化率随 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 加入量的增加而增加。在初始 TMP 浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.13$,吸收剂量为 1.0 kGy 时,TMP 的矿化率为 17%;加入 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度 $0.5\sim 2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,TOC 的去除效率可逐渐提高到 35%;TN 的去除率由 17% 增加到 36%。ROSHANI 等^[93] 研究发现,辐照剂量为 30 Gy , $500\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 可将去离子水中布洛芬、黄体酮和苯并三唑的降解率分别提高 17%、36% 和 24%。

7 电离辐照水处理的影响因素分析

7.1 吸收剂量和剂量率

吸收剂量是影响电离辐照降解有机污染物的一个重要因素。辐照过程中,污染物的浓度随吸收剂量的增加而逐渐降低。剂量越大,污染物的降解效果越好。污染物的降解速率一般符合拟一级动力学。如方程式 (10) 所示, C_0 和 C 是辐照前后污染物的浓度, D 是吸收剂量 (Gy), k 是反应速率常数或称剂量常数 (Gy^{-1})。 k 值与污染物的初始浓度、溶液 pH 值、污染物结构和水体中存在的一些阴离子浓度等相关,可用 k 值来表示不同条件下反应速率的快慢。

$$-\ln(C/C_0) = kD \quad (10)$$

随着吸收剂量的增大,产生活性粒子的浓度也相应增大,但用于母体化合物降解的辐射化学收率 G 值反而减小。可能的原因是随着吸收剂量的提高,辐照产生的中间产物量逐渐增加,中间产物与母体化合物竞争辐照产生的活性粒子;而且,活性自由基之间复合的几率增大^[31, 33, 94],造成母体污染物的辐射化学收率减小。

除了吸收剂量,剂量率对辐照降解也有一定的影响。不同辐射源产生的射线,其剂量率各不相同,即使同一放射源产生的射线,随着水深度和距离放射源位置的不同,剂量率也不尽相同。EB 辐照的剂量率远高于 γ 射线,达到同样的吸收剂量,EB 辐照仅需要几秒钟,而 γ 射线需要几分钟到几个小时。剂量率越高,瞬时产生活性粒子的浓度越大,有利于污染物的降解;但是电子束瞬间产生的大量自由基之间也会发生复合反应而被消除。因此,文献报道有关剂量率对污染物降解的影响出现相反的两种结果。

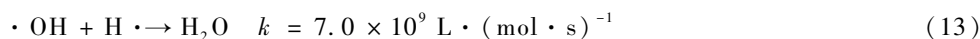
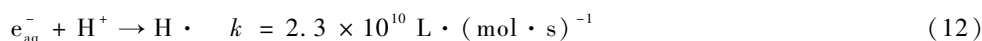
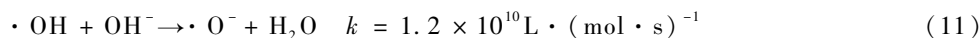
一些研究者认为,高的剂量率有利于污染物的降解。SLEGERS 等^[41] 研究表明,应用 EB 辐照(剂量率为 $8900\text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$) 降解水中酒石酸美托洛尔的速率高于 γ 射线辐照(剂量率为 $0.089\text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$),而且检测到的中间产物量较少。ABDOU 等^[64] 研究认为,应用 EB 辐照对水溶液中偶氮染料的脱色率比 γ 射线辐照高 10%~15%,COD 和 TOC 去除率高 5%~10%。采用 γ 射线辐照,当剂量率从 $97\text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加到 296

$\text{Gy} \cdot \text{h}^{-1}$,辐照降解硫丹(endosulfan)的速率常数从 0.0089 增加到 $0.0207 \text{ Gy}^{-1}[2]$;剂量率从 $64 \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $230 \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$,辐照降解水中四环素的速率常数增加了 $17\%[24]$,降解双酚酸的速率常数增加了 $39\%[43]$ 。

还有一些研究认为,低的剂量率有利于污染物的降解。KURUCZ 等^[95]比较了 EB 中试实验与⁶⁰Co 小试实验分别降解苯、甲苯、苯酚、三氯乙烯、四氯乙烯和氯酚水溶液。同样的实验条件下,采用高剂量率的 EB 辐照($80 \text{ kGy} \cdot \text{s}^{-1}$),这六种污染物的降解速率常数是低剂量率的 γ 射线辐照($0.065 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$)的 $39\% \sim 83\%$ 。GEHRINGER 等^[86]研究也表明 γ 射线辐照对地下水中三氯乙烯的降解速度快于 EB 辐照。

7.2 溶液 pH 值

溶液 pH 值也是影响辐照降解的一个重要参数。不同 pH 下,水溶液辐照后产生活性粒子的 G 值不同。在碱性条件下(一般 $\text{pH} > 10$), $\cdot\text{OH}$ 与 OH^- 反应生成 $\cdot\text{O}^-$ 自由基(见式(11)),其反应活性远低于 $\cdot\text{OH}$ ^[3,96]。在强酸条件下(一般 $\text{pH} < 2$), e_{aq}^- 与 H^+ 反应转变为 $\cdot\text{H}$ (见式(12)),增加其与 $\cdot\text{OH}$ 的复合反应的几率(见式(13)),使 $\cdot\text{OH}$ 的浓度降低。因此,碱性和强酸性条件均不利用污染物的辐照降解。



GUO 等^[28]研究表明, $\text{pH} = 3 \sim 9$ 时, γ 射线辐照降解水中磺胺嘧啶的去除率为 $93\% \sim 90\%$;当 $\text{pH} = 11$ 时,去除率降低到 87% 。LOPEZ PENALVER 等^[24]研究 γ 射线辐照降解四环素水溶液。在 $\text{pH} = 2$ 时降解速率常数最低, $\text{pH} = 4 \sim 8$ 时较高, $\text{pH} = 10$ 又降低。ABDOU 等^[64]等研究 $\text{pH} = 4, 7, 9$ 和 11 对 EB 辐照降解偶氮染料直接蓝 4GL 和活性黄 3RF 脱色率的影响。在染料初始浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,吸收剂量为 7.0 kGy 以及 H_2O_2 浓度为 $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, pH 值由 4 提高到 9 ,脱色率由 $40\% \sim 55\%$ 提高到 $90\% \sim 99\%$; $\text{pH} = 11$ 时脱色率又降低到 $60\% \sim 75\%$ 。CRIQUET 等^[97]应用 EB 辐照降解水中的 4-羟基苯甲酸。在吸收剂量为 600 Gy 时,4-羟基苯甲酸降解的辐射化学收率 G 值在 $\text{pH} = 3.8 \sim 4.5$ 时为 $0.086 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$, $\text{pH} = 11.0$ 时减小到 $0.031 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ 。但 ZHENG 等^[33]研究表明,在同样的吸收剂量下,布洛芬的去除效率在 $\text{pH} = 1.45$ 时最高,为 92% , $\text{pH} = 11$ 时减小到 80% 。分析原因可能是强酸性条件下产生的 $\cdot\text{H}$ 参与了布洛芬的降解反应。

7.3 污染物的性质和初始浓度

如前所述,与 Fenton 等高级氧化技术类似,电离辐照技术对含有苯环类的有机污染物降解效果较好,但若若要彻底矿化有机物,需要较高的剂量。因为辐照过程同时产生强还原性的 e_{aq}^- ,尤其适用于氯酚、氯苯类氯代有机物的脱氯。

污染物的初始浓度是研究报道较多的影响辐照降解的因素。大多数的研究都表明,污染物浓度越高,污染物的降解速率越慢。一定的辐照剂量下,参与反应的活性粒子数量一定。当目标污染物浓度增加时,相应辐照分解产生的中间产物量增加,这些中间产物与母体污染物竞争自由基反应并消耗大量的自由基,使目标污染物的降解效率下降。WU 等^[98]研究了水溶液中二氯吡啶酸的辐照降解特性。随着二氯吡啶酸浓度的增加,去除效率明显下降。在辐射剂量为 5 kGy 时,二氯吡啶酸的浓度由 100 增加到 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其去除效率由 91% 降低到 66% 。

然而,需要特别指出的是,初始浓度的增加可能会增加有机物分子与自由基碰撞反应的几率,从而使污染物的初始降解速度和辐射化学收率 G 值增加。SHAH 等^[2]研究表明,水溶液中硫丹的初始浓度由 0.5 增加到 $2.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,硫丹的起始降解速率从 0.0065 成线性增加到 $0.024 \mu\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$; G 值由 0.0036 增加到 $0.0144 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ 。

7.4 实际水体存在的阴离子和腐殖酸等溶解性有机物

地表水和地下水中实际存在不同浓度的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子和腐殖酸等溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)。污水厂二级生物出水中还存在溶解性微生物产物等溶

解性有机碳(dissolved organic carbon,DOC)。这些物质与辐照产生的活性粒子反应(表 4),影响目标有机污染物的降解效率。如表 4 所示, CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_2^- 和 Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基的反应速率较高; NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 与 e_{aq}^- 具有较高的反应活性^[3]。研究结果表明,溶液中存在这些阴离子会降低阿糖胞苷^[82]、布洛芬^[33] 和双酚酸^[43] 等有机物的降解效率。腐殖酸与 $\cdot\text{OH}$ 具有较高的反应活性^[2,99]。腐殖酸的浓度从 1 增加到 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, γ 射线辐照降解四环素的速率常数由 1.27×10^{-2} 减小到 $0.9\times10^{-2}\text{ Gy}^{-1[24]}$;从 1 增加到 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, γ 射线辐照降解阿糖胞苷的速率常数由 0.58×10^{-2} 显著减小到 $0.06\times10^{-2}\text{ Gy}^{-1[82]}$ 。

DRZEWICZ 等^[84] 比较了杀虫剂 2.4-D 在取自 2 个不同地区自来水中的 EB 辐照降解效率。结果表明,在具有较高的 HCO_3^- 、 NO_3^- 和 DOC 浓度的自来水中,2.4-D 的降解速率较低,达到完全去除 2.4-D ($500\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 所需的剂量约增加 1 倍。SANCHEZ-POLO 等^[31] 研究表明,甲硝哒唑在地下水和地表水中的 γ 射线辐照降解效率低于纯水,在污水中的降解效率最低。甲硝哒唑($150\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在纯水、地下水和地表水、以及污水溶液中达到 50% 降解所需的吸收剂量分别为 433、630 和 770 Gy。CHU 等^[5] 研究了 γ 射线辐照 3-氯-4-羟基苯甲酸(CHBA)在二级生物出水和去离子水中的降解情况。CHBA 降解的拟一级动力学常数在二级出水中比去离子水减小 1.7~3.5 倍;在吸收剂量为 2.5 kGy 时,二级出水 TOC 的去除率为 13%~19%,低于去离子水中的 37%~57%。

7.5 O₂(空气)、N₂ 和 N₂O 等气体

在辐照降解机制的研究中,一个常用的方法是向溶液中通入 O₂、N₂ 和 N₂O 等不同的气体。不同气体饱和条件下,溶液中辐照反应占主导地位的自由基不同,再加上叔丁醇、甲醇等自由基抑制剂的作用,可探索目标污染物与不同自由基之间的化学反应关系。表 4 列出了一些气体和抑制剂与辐照产生的活性粒子之间常发生的化学反应。

表 4 一些阴离子、N₂O 和叔丁醇等与辐照产生的活性粒子之间的化学反应和速率常数
Table 4 Chemical reactions and rate constants of some anions, N₂O and *t*-BuOH with species formed in water radiolysis

物质	反应式	<i>k</i> /(L·(mol·s) ⁻¹)
CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻ + OH→CO ₃ ^{-·} + OH ⁻	3.9×10 ⁸
HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ + OH→CO ₃ ^{-·} + H ₂ O	8.5×10 ⁶
Cl ⁻	Cl ⁻ + ·OH→ClOH· ⁻	4.3×10 ⁹
NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻ + ·OH→NO ₂ ^{-·} + OH ⁻	8.0×10 ⁹
NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ + e _{aq} ⁻ →NO ₂ ²⁻ ·	3.5×10 ⁹
	NO ₃ ⁻ + e _{aq} ⁻ →NO ₃ ²⁻ ·	9.7×10 ⁹
N ₂ O	e _{aq} ⁻ + N ₂ O + H ₂ O→OH + N ₂ + OH ⁻	9.1×10 ⁹
	·H + N ₂ O→·OH + N ₂	2.1×10 ⁹
<i>t</i> -BuOH	C ₄ H ₉ OH + ·OH→H ₂ O + ·C ₄ H ₈ OH	6.0×10 ⁸
	C ₄ H ₉ OH + e _{aq} ⁻ →H· + C ₄ H ₈ O ⁻	4.0×10 ⁵
甲醇	CH ₃ OH + ·OH→H ₂ O + ·CH ₂ OH	9.7×10 ⁸
	CH ₃ OH + e _{aq} ⁻ →H· + CH ₃ O ⁻	<1.0×10 ⁴

一般情况下,通入氧气(空气)条件下,水溶液中的溶解氧与还原性粒子 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 反应,转化为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基(见反应式(6)~(7)),因此, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2\cdot$ 自由基氧化作用占主导地位。通入 N₂ 或 Ar 条件下,这些气体不会直接与自由基反应,但会使溶液中溶解氧浓度降到几乎为 0,从而消除氧气对反应体系的影响,这是起反应的活性粒子主要是 $\cdot\text{OH}$ 和 e_{aq}^- ;若再加入 $\cdot\text{OH}$ 的抑制剂叔丁醇,起反应的主要粒子就是 e_{aq}^- 。通入 N₂O 气体时,N₂O 与 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 反应生成 $\cdot\text{OH}$,因此,反应体系起作用的就是 $\cdot\text{OH}$ 。N₂O 气体对人体有毒害作用,一般仅用在机理研究中。人们常通过向体系中通入氧气或者空气,使整个体系变为氧化状态来提高有机物的降解效率和矿化率。

YU 等^[32]研究 γ 射线辐照降解抗生素头孢克洛(cefaclor)水溶液。吸收剂量为 20 kGy,单独辐照以及通入 N_2 、 O_2 和 N_2O 气体时,TOC 的去除率分别为 30%、15%、63% 和 90%。据此判断 $\cdot OH$ 氧化在辐照降解水中头孢克洛中占主要地位。ZONA 等^[12]研究表明,氧浓度增加有利于 γ 射线辐照降解 2,4-D 水溶液的脱氯和矿化。在充氧气饱和溶液中氯离子的释放浓度较高,乙酸和草酸的浓度增加 1.5 ~ 3.8 倍,TOC 的去除率由 15% 增加到 36%。CHU 等^[100]研究表明,通入空气能提高 γ 射线辐照降解污泥的溶解效率,上清液中蛋白质、多糖等细胞溶解产物的量明显增多。WASIM 等^[101]研究通入 O_2 和 N_2 对偶氮染料直接红 28 辐照降解的影响。通入 O_2 能提高溶液的脱色和降解效率。在初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,吸收剂量为 2.2 kGy 时,通入 O_2 脱色率可达 97%,通入 N_2 为 87%。染料的辐照降解速率常数在 O_2 氛围下约是 N_2 的 2.2 倍。KIMURA 等^[45]的研究结果略有不同。通入 O_2 、 N_2 和 He 时 17 β -雌二醇的降解速率基本一致,只有通入 N_2O 气体时,17 β -雌二醇的浓度和雌激素活性才显著降低。

8 辐照处理废水的安全性

辐照废水处理技术应用的安全性问题,是辐照技术实际应用于废水处理必须考虑的重要问题,主要涉及到辐射源的安全性、辐照废水的安全性以及辐照废水处理中人员的辐射防护问题。

8.1 辐射源的安全性

废水处理中辐射源可分为 2 大类:1)通过放射性物质衰变产生电离辐射的装置,如放射性核素源等;2)通过电磁场加速带电粒子至高能量的电气装置,如电子加速器等。

在实验室的研究中,大多采用⁶⁰Co 辐照源;在实际废水处理过程中,采用电子加速器。加速器设备制造厂商须设计出运行简单、可靠的电子束源,并考虑到发生潜在辐射事故的严重后果。因此,在加速器设计时应考虑下列一些要点:1)使主加速系统失效的可靠方法;2)内置加速器参数监控;3)内置远距离诊断等。

除了一些低能加速器采用自屏蔽装置外(一般能力小于 1 MeV),大部分工业辐照用加速器都需要建设专用的辐照室,用来保证辐照室外工作人员的安全。辐照室外墙为屏蔽墙,内部分上下两层,上层安装加速器主体部分,下层安装束流引出装置和束下装置。小功率低能加速器,可采用自屏蔽设计,即在加速器生产时,自身就带有屏蔽壳,屏蔽壳可采用铅或复合材料。

无论是辐照源,还是电子加速器,都有辐射安全防护标准,并且这些辐射装置在工业生产、科学研究中已有广泛应用,有成熟的经验可供借鉴。因此,辐照废水处理中辐射源的安全性可以得到保障。

8.2 辐照后废水的安全性

废水经过辐照处理后是否会产生放射性,是人们存在的一个疑惑。这是有关“感生放射性”的问题。一种元素在电离辐射的照射下,辐射能量将传递给元素中一些原子核,在一定条件下会造成激发反应,引起这些原子核的不稳定,由此而发射出中子并产生辐射,这种电离辐射使物质产生放射性(是由电离辐射诱发出来的)称为感生放射性。例如,利用中子照射人工制造放射性同位素,⁵⁹Co — ⁶⁰Co。感生放射性的可能性,取决于被辐射物质的性质以及所使用的射线能量,若射线能量很高,超过某元素的核反应能量阈值,则该元素会产生放射性。

目前,辐照加工中允许使用的辐射源包括:⁶⁰Co($r_1 = 1.17 \text{ MeV}$, $r_2 = 1.33 \text{ MeV}$)和¹³⁷Cs;不超过 10 MeV 的加速电子;X-射线源,其能束不超过 5 MeV。这些辐射源的能量均小于 10 MeV。废水中的基本元素为氢、氮、氧、碳、磷和硫等,大部分元素核反应的能量阈值都在 10 MeV 以上,¹⁴N > 10.5 MeV, ¹⁶O > 15.5 MeV, ¹²C > 18.8 MeV。因此,辐照水处理过程中不会产生放射性。在轻元素中,放射性同位素的半衰期极短(仅几秒至几十分钟),即使产生放射性,放射性也会迅速消失。

在食品辐照加工领域,为了确认这种放射线照射食品的卫生安全性,学者的从 20 世纪 50 年代初就开始了长期的研究。1980 年,联合国粮农组织(FAO)、IAEA、世界卫生组织(WHO)专家会议决定,不再对在 10 kGy 以内的辐射食品进行此剂量范围的毒性实验。这些食品在微生物学和营养学上都不存在问题,可以作为“推荐接受”。

辐照废水处理中,所采用的剂量一般在 10 kGy 以下,因此,经过辐照处理的出水是安全的。

8.3 辐射防护问题

对于辐射防护,必须遵循以下 3 个原则:1)实践的正当性;2)剂量限制和潜在照射危害限制;3)防护与安全最优化。

对于辐照废水处理的操作人员,建议采取外照射防护的基本方法:1)时间防护,缩短受照时间;2)空间防护,增大人与放射源间的距离;3)屏蔽防护,利用屏蔽物。因此,只要严格遵照相关的法规要求,辐照废水处理不会对相关人员造成辐射危害。

9 结论与展望

电离辐照技术作为一种新兴的高级氧化技术,在环境保护领域,尤其在水与废水处理中的应用,引起了人们的极大关注^[102-103]。辐照技术特别适用于去除水中难降解有毒污染物,如氯代有机物、PPCPs、染料和氰化物等^[104]。但若要实现较高的矿化率和去除毒性,通常需要较高的剂量。多数情况下,污染物的去除和矿化,主要是由于 $\cdot\text{OH}$ 氧化;辐照产生的还原性 e_{aq}^- 很容易进攻氯原子,有助于氯代有机物的脱氯。辐照与 H_2O_2 、臭氧等技术联用,可对污染物产生协同降解作用。吸收剂量和溶液 pH 值,是影响污染物辐照降解的重要因素。水辐照后产生的活性粒子能破坏微生物的 DNA、RNA 及细胞组织,电离辐照是一种非常前景的水消毒技术。

目前,电离辐照水处理技术大规模推广中存在的主要问题是缺乏足够的中试和实际规模的运行数据和经验,缺乏与其他技术的全面比较,缺乏技术-经济分析等。由于缺乏长期的实际运行,所以该技术的处理费用,包括运行成本,难以精确估算。

废水经过辐射产生的活性粒子选择性差,有些非目标污染物会消耗大量的辐射能量,导致辐照剂量较高,增加处理成本,这也是实际应用中不可忽视的问题。为降低处理费用、提高有机物污染物的降解效率,将电离辐照技术与絮凝、生物法等常规工艺结合,是该技术应用发展的方向^[105-108]。

辐照技术既可以作为预处理,降低废水的毒性、提高可生化性,也可以作为深度处理技术^[109-110]。将 LC-MS-MS、GC-MS 等现代仪器分析技术应用于辐照中间产物的检测,有助于分析污染物辐照降解的机理。同时,应用多样性的毒性检测方法解析实际水体辐照过程中毒性的变化,也是今后研究需关注的问题。

随着我国加速器制造技术的日益成熟,其生产成本不断降低,辐照技术应用废水处理的一次性投资成本会大幅下降;此外,随着我国废水处理排放标准日益严格,以及满足废水回用的要求,电离辐照废水处理技术必将在我国水污染控制中发挥重要作用,有着广阔的应用前景。

参考文献

- [1] SPINKS J W T, WOODS R J. An Introduction to Radiation Chemistry[M]. New York: Wiley and Sons Inc, 1990
- [2] SHAH N S, KHAN J A, NAWAZ S, et al, Role of aqueous electron and hydroxyl radical in the removal of endosulfan from aqueous solution using gamma irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278(1): 40-48
- [3] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 513-886
- [4] SCHMID S, KRAJNIK P, QUINT R M, et al, Degradation of monochlorophenols by γ -irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1997, 50(5): 493-502
- [5] CHU L B, WANG J L. Degradation of 3-chloro-4-hydroxybenzoic acid in biological treated effluent by gamma irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 119(2): 194-199
- [6] HOMLOK R, TAKACS E, WOJNAROVITS L. Elimination of diclofenac from water using irradiation technology[J]. Chemosphere, 2011, 85(4): 603-608
- [7] 胡俊, 王建龙. 辐照降解 4-氯酚的影响因素[J]. 清华大学学报:自然科学版, 2006, 46(9): 1637-1640
- [8] ZONA R, SOLAR S. Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: degradation, detoxification and mineralization[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2003, 66(2): 137-143

- [9] Adeleke O F, Zhou R M, Zu J H, et al. Effect of electron beam irradiation on the degradation of monochlorophenols in aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(2): 301-304
- [10] 王艳丽, 包伯荣, 吴明红, 等. 电子束辐照降解二氯苯废水的研究[J]. *核技术*, 2006, 29(1): 51-54
- [11] SOLPAN D, GUVEN O. Decoloration and degradation of some textile dyes by gamma irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 65(4): 549-558
- [12] ZONA R, SOLAR S, GEHRINGER P. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: Influence of oxygen concentration[J]. *Water Research*, 2002, 36(5): 1369-1374
- [13] ZONA R, SOLAR S. Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: Degradation, detoxification and mineralization[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 66(2): 137-143
- [14] QUINT R M, γ -radiolysis of aqueous 2-chloroanisole[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2006, 75(1): 34-41
- [15] NICKELSEN M G, COOPER W J, SECKER D A, et al. Kinetic modeling and simulation of PCE and TCE removal in aqueous solutions by electron-beam irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 65(4): 579-587
- [16] TAGHIPOUR F, EVANS G J. Radiolytic dechlorination of chlorinated organics[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1997, 49(2): 257-264
- [17] RIVERA-UTRILLA J, SANCHEZ-POLO M, FERRO-GARCIA M A, et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(7): 1268-1287
- [18] WANG J L, WANG S Z. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182(5): 620-640
- [19] NELSON E D, DO H, LEWIS R S, et al. Diurnal variability of pharmaceutical, personal care product, estrogen and alkylphenol concentrations in effluent from a tertiary wastewater treatment facility[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(4): 1228-1234
- [20] PRASSE C, SCHLUESENER M P, SCHULZ R, et al. Antiviral drugs in wastewater and surface waters: A new pharmaceutical class of environmental relevance[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(5): 1728-1735
- [21] TERNES T A, STUBER J, HERRMANN N, et al. Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater[J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1976-1982
- [22] REAL F J, BENITEZ F J, ACERO J L, et al. Kinetics of the chemical oxidation of the pharmaceuticals primidone, ketoprofen, and diatrizoate in ultrapure and natural waters[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(7): 3380-3388
- [23] HE S J, WANG J L, YE L F, et al. Removal of diclofenac from surface water by electron beam irradiation combined with a biological aerated filter[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, 105(2): 104-108
- [24] LOPEZ PENALVER J J, GOMEZ PACHECO C V, SANCHEZ POLO M, et al. Degradation of tetracyclines in different water matrices by advanced oxidation/reduction processes based on gamma radiation[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2012, 88(6): 1096-1108
- [25] SONG W, CHEN W, COOPER W J, et al. Free-radical destruction of β -Lactam antibiotics in aqueous solution[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(32): 7411-7417
- [26] CSAY T, RACZ G, TAKACS E, et al. Radiation induced degradation of pharmaceutical residues in water: Chloramphenicol[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, 81(9): 1489-1494
- [27] 曹冬梅, 张晓红, 关钰, 等. γ 射线辐照降解乳酸左氧氟沙星及产物抑菌活性分析[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2010, 28(5): 277-281
- [28] GUO Z, ZHOU F, ZHAO Y, et al. Gamma irradiation-induced sulfadiazine degradation and its removal mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191(19): 256-262
- [29] LIU Y K, HU J, WANG J L. Fe^{2+} enhancing sulfamethazine degradation in aqueous solution by gamma irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, 96(3): 81-87
- [30] SAGI G, CSAY T, PATZAY G, et al. Oxidative and reductive degradation of sulfamethoxazole in aqueous solutions: Decomposition efficiency and toxicity assessment[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, 301(2): 475-482
- [31] SANCHEZ-POLO M, LOPEZ-PENALVER J, PRADOS-JOYA G, et al. Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment[J]. *Water Research*, 2009, 43(16): 4028-4036
- [32] YU S, LEE B, LEE M, et al. Decomposition and mineralization of cefaclor by ionizing radiation: Kinetics and effects of the radical scavengers[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(11): 2106-2112

- [33] ZHENG B G, ZHENG Z, ZHANG J B, et al. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in aqueous solution by gamma irradiation[J]. Desalination, 2011, 276(1/2/3): 379-385
- [34] ILLES E, TAKACS E, DOMBI A, et al. Hydroxyl radical induced degradation of ibuprofen[J]. Science of the Total Environment, 2013, 447(2): 286-292
- [35] ILLES E, TAKACS E, DOMBI A, et al. Radiation induced degradation of ketoprofen in dilute aqueous solution[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 81(9): 1479-1483
- [36] GONTER K, TAKACS E, WOJNAROVITS L. High-energy ionising radiation initiated decomposition of acetovanillone[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(9): 1495-1498
- [37] SZABO L, TOTTH T, HOMLOK R, et al. Hydroxyl radical induced degradation of salicylates in aerated aqueous solution[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2014, 97(4): 239-245
- [38] SZABO L, TOTTH T, HOMLOK R, et al. Radiolysis of paracetamol in dilute aqueous solution[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(9): 1503-1507
- [39] KWON M, YOON Y, CHO E, et al. Removal of iopromide and degradation characteristics in electron beam irradiation process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 227-228(16): 126-134
- [40] GALA I V, PENALVER J J L, POLO M S, et al. Degradation of X-ray contrast media diatrizoate in different water matrices by gamma irradiation[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88(7): 1336-1343
- [41] SLEGERS C, TILQUIN B. Final product analysis in the e-beam and gamma radiolysis of aqueous solutions of metoprolol tartrate[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2006, 75(9): 1006-1017
- [42] CSAY T, RACZ G, SALIK A, et al. Reactions of clofibric acid with oxidative and reductive radicals-Products, mechanisms, efficiency and toxic effects[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2014, 102(9): 72-78
- [43] ABDEL DAIEM M M, RIVERA-UTRILLA J, OCAMPO-PEREZ R, et al. Treatment of water contaminated with diphenolic acid by gamma radiation in the presence of different compounds[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219(3): 371-379
- [44] KIMURA A, TAGUCHI M, OHTANI Y, et al. Decomposition of p-nonylphenols in water and elimination of their estrogen activities by 60Co gamma-ray irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2006, 75(1): 61-69
- [45] KIMURA A, TAGUCHI M, ARAI H, et al. Radiation-induced decomposition of trace amounts of 17 β -estradiol in water[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 69(4): 295-301
- [46] 周涛, 郑正, 孙权, 等. 电子辐照降解硝基苯胺等有机污染物的研究[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(6): 15-17
- [47] NICKELSEN M G, COOPER W J, LIN K, et al. High energy electron beam generation of oxidants for the treatment of benzene and toluene in the presence of radical scavengers[J]. Water Research, 1994, 28(5): 1227-1237
- [48] CHU L B, YU S Q, WANG J L. Gamma radiolytic degradation of naphthalene in aqueous solution[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 123(2): 97-102
- [49] POPOV P, GETOFF N. Ozonolysis and combination of ozonolysis and radiolysis of aqueous fluorene[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 69(4): 311-315
- [50] POPOV P, GETOFF N. Radiation-induced degradation of aqueous fluoranthene[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2005, 72(1): 19-24
- [51] BUTT S B, QURESHI R N, AHMED S. Monitoring of radiolytic degradation of benzo (a) pyrene using γ -rays in aqueous media by HPLC[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2005, 74(2): 92-95
- [52] SAMPA M H O, BORRELY S I, SILVA B L, et al. The use of electron beam accelerator for the treatment of drinking water and wastewater in Brazil[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1995, 46(4/5/6): 1143-1146
- [53] WANG T, WAITE T D, KURUCZ C, et al. Oxidant reduction and biodegradability improvement of paper mill effluent by irradiation[J]. Water Research, 1994, 28(1): 237-241
- [54] 万建信, 何仕均, 孙伟华, 等. 造纸废水的电离辐射预处理工艺研究[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1638-1643
- [55] SHIN H-S, KIM Y-R, HAN B, et al. Application of electron beam to treatment of wastewater from papermill[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 65(4): 539-547
- [56] 何仕均, 李坤豪, 谢雷, 等. γ 辐射/生物处理工艺处理草浆中段废水的研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(7): 69-72
- [57] 万建信, 吴小媛, 何仕均, 等. 造纸废水二级生化出水的电离辐射深度处理[J]. 环境科学学报, 2011, 31(10): 2169-2173
- [58] 青宪, 黄锦琼, 余小巍, 等. 某造纸厂废水中二噁英含量及其电子束辐照降解[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2645-2649

- [59] WOJNAROVITS L, TAKACS E. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2008, 77(3): 225-244
- [60] RAUF M A, ASHRAF S S. Radiation induced degradation of dyes-An overview[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 6-16
- [61] CHEN YP, LIU SY, YU HQ, et al. Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2008, 72(4): 532-536
- [62] 赵君, 王敏, 马红娟, 等. 茜素红的辐射降解研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2008, 26(1): 13-18
- [63] 马红娟, 王敏, 蒲长永, 等. 偶氮类染料刚果红水溶液的辐射降解[J]. 环境化学, 2009, 28(5): 691-696
- [64] ABDOL A W, HAKEIM O A, MAHMOUD M S, et al. Comparative study between the efficiency of electron beam and gamma irradiation for treatment of dye solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(2): 752-758
- [65] SOLPAN, D. Decoloration and degradation of some textile dyes by gamma-irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 65(4/5): 549-558
- [66] HAN B, KO J, KIM J, et al. Combined electron-beam and biological treatment of dyeing complex wastewater. Pilot plant experiments[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 64(1): 53-59
- [67] 何仕均, 王建龙, 顾国兴, 等. 氰化物溶液的 γ 辐射降解[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2010, 50(3): 415-417
- [68] 刘宇, 胡湖生, 杨明德, 等. 电子束辐照降解氰化浸金废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2011, 37(1): 20-22
- [69] 胡媛, 胡湖生, 杨明德, 等. 铜氰溶液的电子束辐照降解[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(1): 31-34
- [70] 王建龙, 叶龙飞, 杨春平, 等. 电子加速器辐射处理含氰废水的中试研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(1): 60-66
- [71] 孙宏图, 王建龙. 高浓度丙烯腈废水的辐照处理[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2009, 49(9): 100-102
- [72] CHAYCHIAN M, AL-SHEIKHLY M, SILVERMAN J, et al. The mechanisms of removal of heavy metals from water by ionizing radiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1998, 53(2): 145-150
- [73] RIBEIRO M A, SATO I M, DUARTE C L, et al. Application of the electron-beam treatment for Ca, Si, P, Al, Fe, Cr, Zn, Co, As, Se, Cd and Hg removal in the simulated and actual industrial effluents[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 71(1/2): 425-428
- [74] 袁守军, 郑正, 牟艳艳, 等. γ -射线辐照法去除水中的六价铬[J]. 中国环境科学, 2005, 25(6): 655-659
- [75] IBRAHIM S M. Application of hydrophilic finished of synthetic fabrics coated with CMC/acrylic acid cured by electron beam irradiation in the removal of metal cations from aqueous solutions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(5): 3098-3106
- [76] BASFAR A A, REHIM F A. Disinfection of wastewater from a Riyadh Wastewater Treatment Plant with ionizing radiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 65(4): 527-532
- [77] TAHRI L, ELGARROUJ D, ZANTAR S, et al. Wastewater treatment using gamma irradiation: Tetouan pilot station, Morocco[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(4): 424-428
- [78] FAROOQ S, KURUCZ C N, WAITE T D, et al. Disinfection of wastewaters: High-energy electron vs gamma irradiation[J]. Water Research, 1993, 27(7): 1177-1184
- [79] MARUTHI Y A, DAS N L, HOSSAIN K, et al. Disinfection and reduction of organic load of sewage water by electron beam radiation[J]. Applied Water Science, 2011, 1(1): 49-56
- [80] YU S Q, HU J, WANG J L. Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) in aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1/2/3): 1061-7
- [81] LIU Y K, WANG J L. Degradation of sulfamethazine by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250-251(1): 99-105
- [82] OCAMPO-PEREZ R, RIVERA-UTRILLA J, SANCHEZ-POLO M, et al. Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous solution by gamma radiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(1): 1-8
- [83] 胡俊, 王建龙. γ -射线辐照- H_2O_2 联合技术降解 3-氯酚的研究[J]. 环境科学, 2009, 30(10): 2936-2939
- [84] 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]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 69(4): 281-287
- [85] KUBESCH K, ZONA R, SOLAR S, et al. Degradation of catechol by ionizing radiation, ozone and the combined process ozone-electron-beam[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2005, 72(4): 447-453
- [86] GEHRINGER P, ESCHWEILER H, FIEDLER H. Ozone-electron beam treatment for groundwater remediation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1995, 46(4): 1075-1078

- [87] 胡俊, 王建龙, 程荣. γ -辐照- O_3 氧化联合下 4-氯酚的降解[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2005, 35(6): 520-525
- [88] KRAPPENBAUER K, GETOFF N. Comparative studies of photo-and radiation-induced degradation of aqueous EDTA. Synergistic effects of oxygen, ozone and TiO_2 [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1999, 55(4): 385-393
- [89] YU S Q, HU J, WANG J L. Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO_2 nanoparticles[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(10): 1039-1046
- [90] CHITOSE N, UETA S, SEINO S, et al. Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles. 1. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO_2 induced by UV, γ -ray and electron beams[J]. Chemosphere, 2003, 50(8): 1007-1013
- [91] ZHANG Z L, YANG Q, WANG J L. Degradation of trimethoprim by gamma irradiation in the presence of persulfate[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 127(1): 85-91
- [92] ZACHEIS G A, GRAY K A, KAMAT P V. Radiation induced catalytic dechlorination of hexachlorobenzene on oxide surfaces [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(20): 4715-4720
- [93] ROSHANI B, KARPEL VEL LEITNER N. The influence of persulfate addition for the degradation of micropollutants by ionizing radiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 168(2): 784-789
- [94] KONGMANY S, FURUTA M, MATSUURA H, et al. Degradation of phorbol 12,13-diacetate in aqueous solution by gamma irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2014, 105(2): 98-103
- [95] KURUCZ C N, WAITE T D, OTANO S E, et al. A comparison of large-scale electron beam and bench-scale ^{60}Co irradiations of simulated aqueous waste streams[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 65(4/5): 367-378
- [96] POSKREBYSHEV G A, NETA P, HUIE R E. Temperature dependence of the acid dissociation constant of the hydroxyl radical[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2002, 106(47): 11488-11491
- [97] CRIQUET J, KARPEL VEL LEITNER N. Reaction pathway of the degradation of the p-hydroxybenzoic acid by sulfate radical generated by ionizing radiations[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2015, 106(3): 307-314
- [98] WU M H, LIU N, XU G, et al. Kinetics and mechanisms studies on dimethyl phthalate degradation in aqueous solutions by pulse radiolysis and electron beam radiolysis[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1999, 80(3): 420-425
- [99] BASFAR A A, MOHAMED K A, AL-ABDULY A J, et al. Radiolytic degradation of atrazine aqueous solution containing humic substances[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, 72(3): 948-953
- [100] CHU L B, WANG J L, WANG B. Effects of aeration on gamma irradiation of sewage sludge[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(79): 912-914
- [101] WASIM M A, ULLAH R, ABDEL-SALAM N M, et al. Gamma radiation induced decolorization of an aqueous textile dye solution in the presence of different additives[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 55(7): 1945-1955
- [102] WANG J L, XU L J, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2012, 42(3): 251-325
- [103] WANG J L, WANG J Z. Application of radiation technology to sewage sludge processing: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 2-7
- [104] WANG J L, CHU L B. Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water and wastewater: An overview[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 125(1): 56-64
- [105] SUN W H, CHEN J, CHEN L J, et al. Coupled electron beam radiation and MBR treatment of textile wastewater containing polyvinyl alcohol[J]. Chemosphere, 2016, 155(1): 57-61
- [106] WANG S Z, YIN Y N, WANG J L. Enhanced biodegradation of triclosan by means of gamma irradiation[J]. Chemosphere, 2017, 167(3): 406-414
- [107] SUN W H, TIAN J P, CHEN L J, et al. Improvement of biodegradability of PVA-containing wastewater by ionizing radiation pretreatment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19(8): 3178-84
- [108] WANG S Z, WANG J L. Carbamazepine degradation by gamma irradiation coupled to biological treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321(5): 639-646
- [109] SUN W H, CHEN L J, TIAN J P, et al. Ionizing radiation induced degradation of a monoazo dye-alizarin yellow GG in aqueous solution: Decoloration and biodegradability enhancement[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 83(1): 86-89
- [110] HE S J, SUN W H, WANG J L, et al. Enhancement of biodegradability of real textile and dyeing wastewater by electron beam irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 124(2): 203-207