

电离辐照技术在环境保护领域中的应用

刘元坤^{1,2}, 王建龙²

1. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124

2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084

摘要 阐述了电离辐照技术的作用机理, 讨论了该技术在环境保护领域中的研究现状, 综述了目前常用及新兴的处理技术在环境保护应用过程中的弊端, 分析了电离辐照技术在相应处理过程中的优势和不足。分析表明, 建立高效快速环境(大气、水、固体废物)处理工艺成为迫切任务, 电离辐照技术及其组合式工艺将成为今后的研究重点, 进一步研究该技术和相应组合工艺的去机理, 探析污染物过程中的特性及迁移转化规律, 对大气、水及固体废弃物的处理处置及生态环境保护和生命安全防护都有极其重要的意义。

关键词 电离辐照技术; 高级氧化技术; 环境保护

电离辐照技术通过对水的高能电磁辐射作用而产生自由基、高活性电子、离子和中性分子, 并利用这些活性粒子与目标物的相互作用而产生一系列电子转移、取代及加成反应。应用较多的电离辐照技术主要有 X 射线、电子加速器及 γ 射线^[1]。

电离辐照最早应用于环境保护领域要追溯到 1956 年, Lowe 等利用 ^{60}Co 作为辐照源研究污水净化, 此时这类技术主要用于出水消毒处理^[2]。20 世纪 60 年代开始, 研究工作扩展到自然水体消毒处理、污泥处理及废水中有机物的去除等方面。在 20 世纪 70 和 80 年代该技术得到了拓展和深化, 开始了实验室研究阶段, 并在 90 年代进入中试装置研究阶段。美国迈阿密大学在 20 世纪 70 年代最先将电子加速器应用于污泥的处理, 并研究了废水中有机污染物的辐照去除, 并于 1994 年在迈阿密建立了专门研究性工厂, 标志着电离辐照技术应用于环保领域的研究进入了规模化、工业化阶段。1997 年, 在韩国大邱建成了世界上首座商业化运作的电离辐照水处理装置, 并实现了连续运行, 表明将该技术应用到环境保护实际的可能性和价值性。

中国将辐照技术应用于环保领域的研究起步较晚, 与国外相比还存在很大差距, 主要研究成果集中在利用电子加速器进行废气脱硫、脱硝处理, 而在水处理领域的实际应用较少, 大多数还处在实验室研究阶段。

1 电离辐照作用机理

电离辐照作用于水体中的物质时, 分直接作用和间接作用 2 种。水体中的有机污染物或是生物体直接吸收能量, 由此导致的污染物去除或是生物体损伤即为直接作用。在间接作用中, 电离辐照通过与水分子的非弹性碰撞逐渐失去能量, 水分子在这一过程中被离子化或被激发产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、水合电子(e_{aq}^-)及氢自由基($\cdot\text{H}$)等一系列高活性粒子及离子(如 H_3O^+)、稳定分子(如 O_2 、 H_2 和 H_2O_2)。所有这些初级粒子再进一步发生变化, 并与水体中污染物或生物体发生作用^[3]。在这些活性粒子中水合电子($E_0=-2.9\text{ V}$)是已知的最强还原剂, 而羟基自由基($E_0=2.8\text{ V}$)的氧化还原电位仅次于氟, 其氧化性远高于其它水处理工艺中的常用氧化剂, 是目前在该领域中的最强氧化剂, 在环境保护, 特别是水处理过程中, 电离辐照技术应用通常以间接作用为主。

在水溶液中, 污染物降解和矿化过程一般会经历 3 个阶段: (1) 活性粒子形成(约 10^{-10} s); (2) 自由基扩散(约 10^{-3} s); (3) 初级辐解产物与污染物分子相互作用。

在第一阶段, 水分子在辐照作用下获得能量, 该过程十分迅速(约 10^{-16} s), 主要涉及物理变化。如该能量足够使电子脱离水分子的核电场束缚, 则水分子被离子化, 形成 H_3O^+ 和 e^- (式(1)); 若该能量不足以使电子摆脱水分子核电场束缚, 水分子则从低能级跃迁到高能级, 成为激发态分子(式

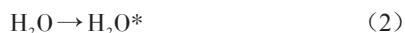
收稿日期: 2015-11-02; 修回日期: 2016-04-03

基金项目: 北京市博士后基金项目(2015ZZ-07)

作者简介: 刘元坤, 讲师, 研究方向为水处理工程, 电子信箱: liuyuan@bjut.edu.cn; 王建龙, 教授, 研究方向为水处理工程、辐射防护, 电子信箱: wangjl@tsinghua.edu.cn

引用格式: 刘元坤, 王建龙. 电离辐照技术在环境保护领域中的应用[J]. 科技导报, 2016, 34(15): 83-88; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.15.011

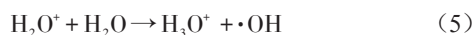
(2)):



这一过程产生的 H_2O^* 、 H_2O^+ 和次级电子(e^-)通过自身相互作用及与水分子的作用,将会发生进一步改变。激发态水分子(H_2O^*)发生离解反应,生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基及 $\cdot\text{H}$ 自由基或 $\cdot\text{O}$ 自由基和 H_2 :



H_2O^+ 与水分子、次级电子(e^-)与水分子、 H_2O^+ 与次级电子(e^-)以及 H_3O^+ 与次级电子(e^-)之间将会经历离子-分子反应(式(5))、水合反应(式(6))及离子中和反应(式(7)和式(8))等过程,生成一系列活性粒子(主要有 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 e_{aq}^-):



在第二阶段,水辐解所产生的各种活性粒子向外扩散的同时,也会相互反应,生成其他分子、离子,可用式(9)~(12)表示(没有氧气存在):



在无氧气存在的中性溶液(pH值为6.0~8.5)中,水的辐解反应为^[4]



$$G(\cdot\text{OH}) : G(e_{\text{aq}}^-) : G(\cdot\text{H}) : G(\text{H}_2) : G(\text{H}_2\text{O}_2) : G(\text{H}_{\text{aq}}^+) : G(\text{OH}_{\text{aq}}^-) = 2.8 : 2.7 : 0.6 : 0.45 : 0.72 : 3.2 : 0.5$$

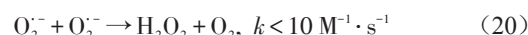
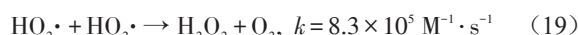
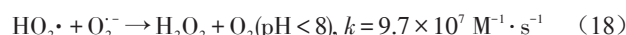
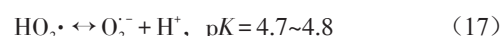
式中括号内的数字代表相应的粒子产额(G 值),表示每吸收100 eV的能量释放出的粒子数量。对于水的稀溶液, G 值的计算公式^[5]如下:

$$G_D = (\Delta R D \times N_A) / [D \times 6.24 \times 10^{19}] \quad (14)$$

式中, D 为吸收剂量,kGy; $\Delta R D$ 为吸收剂量为 D 时有机物的变化量, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; N_A 为阿伏伽德罗常数, $6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$; 1 kGy转换为100 eV/L的转换常数为 6.24×10^{19} 。

G 值易受外加溶质影响,对于稀溶液,由于溶质含量较少,对各初级产物的扩散和反应几乎不会造成影响,可以认为 G 值即为水辐解的粒子产额。结合式(13)中的 G 值,在一定吸收剂量下,水辐解产生的各自由基浓度可由式(14)计算得出。

当有氧气存在时, e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 自由基会与氧气发生反应生成过氧自由基($\text{HO}_2\cdot$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$) (式(15)~(20)),而过氧自由基与其共轭的超氧自由基的存在取决于水溶液的酸碱平衡(式(17))^[4,6]。当缺乏金属离子时,它们与其他物质发生作用的活性很低,在pH值 < 8 的水环境中,会发生歧化反应,生成 H_2O_2 和 O_2 (式(18)~(20))^[7]。



k 为速率常为, $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2 电离辐照技术的特点

电离辐照作为一种新兴高级氧化技术,不仅具有一般高级氧化技术的共同优点,还弥补了其他技术的不足,其特点和优势如下:具有广适性。对于大多数污染物均有去除效果;具有高效性。氧化能力强,反应速率快,污染物降解彻底;具有清洁性。无须添加其他试剂,无二次污染;具有明显协同性。辐照技术与其他方法联合使用时,协同效应明显;具有强穿透性。可穿透固体颗粒,杀死其中的病菌和病毒,达到消毒的效果;具有操作简便安全性。电子加速器具有高自动化,安全性好,便于实际应用。

与其他水处理工艺相同,辐照技术在应用过程中同样存在局限性,主要体现在:

1) 剂量率效应。高剂量率可提高活性粒子间的相互作用,导致自由基产额大量降低。同时,随着反应的进行,污染物浓度降低,自由基与污染物之间的相互作用减少,“相对剂量率”提高,也会产生“剂量率效应”。

2) 自由基消除作用。在水处理过程中,辐照技术对单一污染物去除效果往往较好,而对含有“杂质”的水溶液效果大大降低。这是由于辐照产生自由基被水中的“杂质”消耗,减少了它们与污染物的反应概率。大大降低了辐照降解效率。

3) 处理水量偏低。一般污水处理厂的日处理水量在万吨级左右,而对于一座功率为10 kW(2.6×10^{16} Bq)的大型钴源,当辐照剂量在2 kGy时的日处理水量仅为430 t。用于消毒时,当辐照剂量为0.4 kGy时,日处理水量也仅能达到2150 t。

3 电离辐照技术在环境保护领域中的研究进展与应用

在水处理过程中,电离辐照会带来化学效应(如污染物分解和聚合)、物理化学效应(如胶体变性)以及生物效应(如灭菌消毒)等多种变化。辐照技术已经被用于解决一系列的环境问题,如脱氯和染料降解、污泥处理、有机污染物氧化、杀虫剂去除及药物降解等^[8-12]。将辐照技术应用于饮用水、地表水、地下水、市政污水以及工业废水的净化也越来越受到关注并已有应用,许多国家对此进行了大量的研究工作,辐照技术研究已趋于成熟,逐渐由研究向工业应用过度,一些国家已进行了相关的工业示范或商业运作^[13,14]。国际原子能机构(IAEA)已将其列为21世纪和平利用原子能的主要研究

方向之一。

1) 在气体净化方面的应用。

空气中的氮氧化物(NO_x)和二氧化硫(SO_2)等污染物是引起地球“温室效应”、光化学烟雾以及酸雨的主要来源,会造成植物生长受抑、建筑物受损,尤其危害人类健康。它们主要来自于煤、石油等化石燃料燃烧及汽车尾气。

在电子束的作用下,烟气中的气体成分(大量 N_2 、 O_2 、 H_2O 和 CO_2 ,少量 SO_2 和 NO_x)吸收能量,快电子速度减慢,次级电子形成,能量顺利转移。气体受到辐照后,快电子与气体分子发生作用,生成一系列离子和自由基,包括: e^- 、 N_2^+ 、 N^+ 、 O_2^+ 、 O^+ 、 H_2O^+ 、 OH^+ 、 H^+ 、 CO_2^+ 、 CO^+ 、 N_2^+ 、 O_2^+ 、 N 、 O 、 H 、 OH 及 CO 。在高浓度水蒸气存在下, $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 及激发态离子 $\text{O}^*(\text{P})$ 会发生离子-分子反应、中和反应以及聚合反应^[15]。而体系中的 SO_2 、 NO_x 由于其浓度较低,会与 N 、 O 、 OH 和 HO_2 这些粒子发生反应,不会发生竞争反应。在这些活性粒子存在下,烟气中的 SO_2 和 NO_x 被氧化生成硝酸和硫酸等中间产物,这些酸被注入的氨气中和。在整个过程中,水蒸气的存在是极其必要的(一般湿度在8%~10%)。它被辐照产生 $\cdot\text{OH}$ 将 SO_2 和 NO_x 氧化,从而达到去除的目的。

电子加速器在气体净化方面比放电技术、电晕技术及其它传统技术体现出较高的能效。利用电晕技术解离 N_2 分子需要480 eV的能量,而电子加速器仅需80 eV^[6]。从高硫燃油产生的废气中去除氮氧化物,去除率可高达82%。实验室小规模实验已经证实,辐照法可以显著地同时去除 NO_x 、 SO_x 及挥发性有机物(VOC)3种物质^[17]。在波兰已建成相应的工业设施用于去除气体中的氮氧化物和 SO_2 ,去除效果可达70%和95%以上^[18]。Skalska等开发出了包括电子加速器在内的多种方法提高低浓度氮氧化物的去除,表现出良好的效果^[19]。

2) 在水体消毒方面的应用。

水环境中含有大量细菌、病毒等病原微生物,它们严重威胁到人和动物的健康。辐照过程中会产生 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 、 $\cdot\text{H}$ 等活性基团,会与病原微生物中的核酸、蛋白质、酶等生物体生命活动必须分子发生作用,使生物体功能、代谢与结构发生变化而受损,甚至死亡。

Farooq等分别利用电子束和 ^{60}Co 作为辐照源,对美国佛罗里达州迈阿密市某污水处理厂的二级出水进行辐照消毒研究。发现处理后的污水无有毒副产物产生,体现出了辐照技术在水体消毒方面的一大优势^[20]。

Sampa等对巴西圣保罗市一污水处理厂的氧化塘系统进行为期一年的采样分析。在这一过程中,应用电子加速器对该厂生活污水进行辐照处理。发现当吸收剂量为4 kGy时,污水中总大肠杆菌、粪大肠杆菌及总细菌数的去除率均超过99.9%,去除效果显著^[21]。

Basfar等利用 γ 辐照对污水处理厂的二沉池出水进行消毒处理,发现在吸收剂量为1 kGy时,污水中的总大肠杆菌和粪大肠杆菌去除率分别高达99.8%和99.3%。而将吸收剂量

提高到1.3 kGy时,二者均彻底失去活性,无再生现象发生^[22]。

在自来水厂中,加氯消毒产生的消毒副产物已被证实具有“三致作用”,对人体健康危害极大。而电离辐照技术可以有效地去除水体中已有的消毒副产物。它还可以抑制消毒副产物的进一步生成。可见,电离辐照技术在水环境中病原微生物的杀灭、饮用水消毒及消毒副产物的去除、抑制等水体净化应用方面均体现出强大的优势。

3) 在污泥处理方面的应用。

活性污泥作为农业上氨氮的主要来源,只有经过消毒处理后才能投入使用,否则其中的病原微生物会进入人类食物链,危害生命体健康。

20世纪70年代,在德国建成了第一座辐照污泥消毒处理站。1978年,在美国新墨西哥州阿尔伯克基建立了圣地亚辐照装置,用于处理圣地亚实验室的干化污泥,开始了这方面的研究工作。而电子加速器的使用开始于20世纪70年代的美国,麻省理工学院开发出了一种利用电子作用于市政污泥消毒的设施^[2]。

1992年,印度原子能部在瓦尔道拉市建立了污泥卫生研究辐照设施工程,该设施利用 ^{60}Co 作为辐照源对液态污泥进行辐照处理,这是亚洲第一座大型污泥消毒设施,设计辐照剂量为3 kGy,日处理污泥量为113 m^3 ,最初是计划来处理瓦尔道拉市市政公司污泥^[23]。Benny等对该设施内活性污泥处理效率进行了研究,发现在开放体系和密闭体系下,污泥的处理率相差不大,分别为55%和56%^[24]。

4) 在无机物去除方面的应用。

从溶液中去除 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 等有毒金属离子对于环境修复、人体健康都是极其必要的。

Pikaev对辐照过程中 $\text{Cd}(\text{II})$ 的去除机理进行了分析,发现其去除过程主要是通过电离辐照产生的水合电子和氢自由基等还原性粒子的作用,使得这些金属离子形成胶体或沉淀,最终从溶液中分离出来。在氧气存在时,它还会被 $\cdot\text{OH}$ 自由基,过氧化氢及 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基氧化。当有甲酸(HCOOH)存在时, $\cdot\text{OH}$ 自由基和H原子会将其转化成 COO^- , COO^- 可以降低 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{I})$ 的含量,最终将 $\text{Cd}(\text{II})$ 还原为 $\text{Cd}(\text{0})$ 而沉淀,这一机理同样适用于 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子^[25]。

Pospišil等利用电子加速器(4.5 MeV)作为辐照源,对水溶液中的 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 进行处理,主要考查了不同自由基消除剂对金属离子去除的影响。实验中吸分别采用 HCOOK 和 Me^+ 作为 $\cdot\text{OH}$ 自由基消除剂,结果表明,降解反应导致不溶金属胶体以及碳酸盐的生成。当吸收剂量为80 kGy时, Co^{2+} 的去除率约为90%,而 Ni^{2+} 的去除率仅为60%。用甲醇和乙醇作为自由基消除剂时,对 Co^{2+} 而言,在吸收剂量为75 kGy的条件下,去除率约为80%,用丙醇的相对较低。而在 Ni^{2+} 溶液辐照实验中,使用乙醇和丙醇做自由基消除剂未看到沉淀生成;使用甲醇时,吸收剂量在100 kGy以上时才开始发生沉淀反应^[26]。

5) 在有机物聚合方面的应用。

电离辐照诱导污染物聚合主要包括胶体颗粒的聚集,以及捕捉污染物的沉淀物的形成等方面,这一过程主要是由于污染物与辐照降解产物及射线本身对整个处理系统的物化作用。污染物辐照聚合作用受到吸收剂量、初始浓度等多种因素的影响。

因辐照作用而使得有机物发生聚合最早见于Danno的报道,他利用 ^{60}Co 作为放射源对水溶液中的PVA(聚乙烯醇)进行电离辐照作用,发现可以形成不溶性凝胶物质,该研究还发现此聚合作用的出现需要足够的吸收剂量及适度PVA初始浓度^[27]。Chen等针对PVA水溶液的辐照聚合机理进行了分析,发现这一过程主要是 e_{aq}^- 的作用,而不是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ ^[28]。

Pikaev应用2台电子加速器和 ^{60}Co 源作为辐照源对含石油类工业废水进行处理,发现烃类化合物处于非均相体系,辐照后会发生产物而沉淀。在实际废水处理中,这一过程更为普遍,聚合作用更为明显^[29]。

Shin等利用3台电子加速器(总功率300 kW)对韩国清原郡一造纸厂污水进行辐照处理,运行过程中发现当吸收剂量在3 kGy以下时,絮凝沉淀效果较好,而 BOD_5 在吸收剂量1 kGy以下时随着其增大去除率有所提高。经生物处理后的出水再进行辐照与沉淀结合处理,可提高废水可生化性^[30]。

孙宏图等在丙烯腈电离辐照处理过程中发现,当吸收剂量为15 kGy时,初始浓度为1.0~4.0 g/L的丙烯腈会生成白色沉淀,且高初始浓度更容易发生聚合反应。而吸收剂量对于聚合反应的影响较为特殊,表现出先增大再减小的趋势^[31]。

6) 在水体脱色方面的应用。

印染废水的常用浆料为PVA、PA、CMC等化学材料,以及天然胶类、淀粉等天然材料,而电离辐照技术已被证实对印染废水处理表现出较好效果。

研究报道,在印染废水辐照处理过程中, $\cdot\text{OH}$ 是主要作用基团,在强氧化条件下,可提高染料去除率。反应通常由辐照产生的氧化性粒子与染料分子中的N—N键或C—N键作用引起,这些粒子会进攻电子富集的部分,并将其氧化。有学者对偶氮染料辐照降解机理进行研究,结果显示水合电子(e_{aq}^-)会与偶氮染料中的共价键发生加合反应,生成联氨,这一过程的中间产物与H原子和偶氮分子作用的产物相似;而 $\cdot\text{OH}$ 多数情况会与染料基团发生作用,其中与分子中芳香环作用最为明显^[32]。由于染料间结构差异较大,它们达到相同去除效果所需吸收剂量相差较大。

1997年11月,由国际原子能机构和韩国政府资助的世界第一座商业化运行的电离辐照水处理示范工程在韩国大邱建成,它利用1 MeV、40 kW的电子加速器,将染料工业与电离辐照染料水处理工程相结合,与原有生物处理装置联合使用,为其提供预处理,提高了原水中可生化性,大大缩短了生物处理工艺停留时间^[14, 33]。

Sun等应用 ^{60}Co 源作为放射源,对茜素黄GG(AY-GG)的

辐照降解进行了研究,结果表明当其初始浓度为100 mg/L时,在吸收剂量为9 kGy的条件下,其脱氯率可达65%。同时,还进行了可生化性分析,发现降解过程中产生了杂环芳香胺以及氰化物等有毒物质,但是随着辐照的进行,这些物质逐渐被去除,可生化性提高^[34]。

7) 在有机污染物去除方面的应用。

电离辐照对有机污染物的降解作用,主要是通过 $\cdot\text{OH}$ 自由基、 $\cdot\text{H}$ 自由基及 e_{aq}^- 3种主要活性粒子的氧化还原作用实现的。

胡俊等研究了氯酚类污染物的辐照降解反应,结果表明当吸收剂量为2 kGy时,10 mg/L的4-CP完全降解。与臭氧氧化联合作用对氯酚类物质的降解效果远高于两种方法简单加和,表明辐照技术与臭氧氧化技术联合处理4-CP具有“协同效应”^[35]。

Jung等对多氯联苯(PCBs)在电子加速器(1.5 MeV、75 kW)下的辐照降解进行了研究,实验中PCBs浓度为17 mg/g,当经过200 kGy的吸收剂量的照射后,没有PCBs被检出,而产物较为多样。将浓度为50 mg/kg的PCBs进行辐照降解,发现会有不到5%的含17个碳原子的分子,超过5%的含19和22个碳原子的分子生成,结果说明电子束辐照可以将大质量的分子转移到相对质量较小的分子上^[36]。

Burillo等研究了含有芳香环的丁二炔在 γ 辐照下对聚氨基甲酸酯降解的影响。结果显示,当有50%的聚氨基甲酸酯被降解时,需要310 kGy的吸收剂量,而加入1%的1,4-联苯基丁二炔后,需要582 kGy的吸收剂量才能达到相同的降解效率,表现出一定的辐照保护性^[37]。

Nowicki等采用电子加速器(10 MeV)研究了热固性环氧树脂在双氧水存在下的辐照降解情况,结果显示双氧水的加入可有效促进热固性环氧树脂的降解,它对聚合链的切断有着一定的促进作用^[38]。

随着世界各国对电离辐照技术研究的深入,电离辐照技术日趋成熟,并从实验室研究阶段转向实际应用中,一些相关装置已经建成,但现有应用装置一般采用电子加速器作为主要设备,表1列出了一些已投入工业应用的电子加速器设施^[5, 14, 21, 25, 29, 30, 39-44]。随着技术的发展,相信电离辐照技术将会更多地用于环保,尤其是水处理领域。

4 结论与展望

工业的急速发展带来了科技的进步和人类生活质量的提高,同时也带来了严重的环境问题,对生态环境的保护和治理成为现阶段亟需解决的关键问题。电离辐照技术作为一种新兴的高级氧化技术,具有广泛适用性、洁净性等自身特有性质,它以其自由基氧化选择性小、氧化能力强、反应速度快、处理效率高、降解毒性物质完全无害化、无二次污染的优势在废水、废气以及固体废弃物处理中显现出巨大的发展潜力,显示出了广阔的应用前景,成为目前研究的热点。

表1 世界工业化电离辐照水处理装置

Table 1 Industrialized ionized irradiation water treatment plants in the world

国家	处理对象	处理目的	处理水量	电子加速器信息		
				能量/MeV	功率/kW	剂量/kGy
美国	工业废水	氯代物、有机物	25 L/min	1.5	—	2.0~20
巴西	饮用水、生活污水、工业废水	染料、酚、原油、油脂、三卤甲烷	3 t/h	1.5	37.5	2.0~20
俄罗斯	工业废水	异丁基萘磺酸盐	30000 t·d ⁻¹	0.7, 1.5	75~100	—
俄罗斯	市政污水	净化、消毒	500 t·d ⁻¹	0.3	15	—
俄罗斯	市政污水混合蜜糖酿酒废液	净化	7000 t·d ⁻¹	1.0	400	3.5
奥地利	饮用水	消毒、氯代物	2592 t·d ⁻¹	—	—	—
韩国	染料废水	净化	1000 t·d ⁻¹	1.0	40	1.0~2.0
韩国	染料废水	净化	10000 t·d ⁻¹	1.0	400	1.0~2.0
韩国	造纸废水	净化	15000 t·d ⁻¹	1.0	300	1.0~2.0

但相对于国外研究而言,国内学者在该领域的研究工作还仅仅处于起步阶段。处理机理、动力学研究尚未成熟,试验性研究缺乏相应环境、安全及经济性评估,以致实际应用于环境保护领域的处理工程不能较快实现。因此,对离子辐照技术进行深入研究,尤其是探讨离子辐照技术与其它技术的组合工艺,对该技术的发展具有重要的理论和实际应用价值。这些工作将对三废的处理处置以及维持生态环境平衡起到重要意义。我们有理由相信和期待,随着对电离辐照技术研究的深入,相关工艺将会日益成熟,我们目前面临的诸多难题将迎刃而解。

参考文献 (References)

- [1] Burns W G, Sims H E. Effect of radiation type in water radiolysis[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1981, 77: 2803-2813.
- [2] Borrelly S I, Cruz A C, Mastro N L D, et al. Radiation processing of sewage and sludge: A review[J]. Progress in Nuclear Energy, 1998, 33(1-2): 3-21.
- [3] Jassim T N, Liljenzin J O, Persson G. An improved method for on-line uranium determination in aqueous and organic solution using low energy γ -ray absorption technique[J]. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1985, 36(5): 405-407.
- [4] Wasiewicz M, Chmielewski A G, Getoff N. Radiation-induced degradation of aqueous 2,3-dihydroxynaphthalene[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2006, 75: 201-209.
- [5] 薛军. 辐射分解处理氯酚类有机污染物的研究[D]. 北京: 清华大学核能与新能源技术研究院, 2007.
- [6] 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: 518-886.
- [7] 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 modelling[J]. Water Research, 2005, 39: 2085-2095.
- [8] Ma H J, Wang M, Yang R Y, et al. Radiation degradation of Congo Red in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2007, 68: 1098-1104.
- [9] Chen W S, Liang J S. Decomposition of nitrotoluenes from trinitrotoluene manufacturing process by electro-Fenton oxidation[J]. Chemosphere, 2008, 72: 601-607.
- [10] Park W, Hwang M H, Kim T H, et al. Enhancement in characteristics of sewage sludge and anaerobic treatability by electron beam pretreatment [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78: 124-129.
- [11] Hu J, Wang J L. Degradation of chlorophenols in aqueous solution by γ -radiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76: 1489-1492.
- [12] Basfar A A, Mohamed K A, Al-Abduly A J, et al. Degradation of diazinon contaminated waters by ionizing radiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76: 1474-1479.
- [13] Cleland M R, Park L A. Medium and high-energy electron beam radiation processing equipment for commercial applications[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2003, 208: 74-89.
- [14] Han B, Kim J, Kim Y, et al. Electron beam treatment of textile dyeing wastewater: Operation of pilot plant and industrial plant construction[J]. Water Science and Technology, 2005, 52, 317-324.
- [15] Person J C, Ham D O. Removal of SO₂ and NO_x from stack gases by electron beam irradiation. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1988, 31(1-3): 1-8.
- [16] Penetrante B M, Hsiao M C, Merritt B T, et al. Electron impact dissociation of molecular nitrogen in atmosphere-pressure nonthermal reactor [J]. Applied Physics Letters, 1995, 67: 3096-3098.
- [17] Chmielewski A G. Industrial application of electron beam flue gas treatment - from laboratory to practice[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76: 1480-1484.
- [18] Chmielewski A G, Licki J, Pawelec A, et al. Operational experience of the industrial plant for electron beam flue gas treatment[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 71: 439-442.
- [19] Skalska K, Miller J S, Ledakowicz S. Trends in NO_x abatement: A review

- [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408: 3976–3989.
- [20] Farooq S, Kurucz C N, Waite T D, et al. Disinfection of wastewater: high-energy electron vs gamma irradiation[J]. *Water Research*, 1993, 27(7): 1177–1184.
- [21] Sampa M H O, Borrelly 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(4–6):1143–1146.
- [22] 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: 527–532.
- [23] Shah M, Lavale D, Rawat K, et al. Radiation hygienization of raw sewage sludge. Use of irradiation for chemical and microbial decontamination of water, wastewater and sludge[J]. *TECDOC-1225, IAEA, 2001:147–162.*
- [24] Benny P G, Shah M R, Sabharwal S. Evaluation of the efficiency and throughput of a gamma irradiator treating municipal sewage sludge[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2011, 69: 604–606.
- [25] Pikaev A K. Mechanism of radiation purification of polluted water and wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44: 131 – 138.
- [26] Pospíšil M, Kovarik P, Cuba V, et al. Removal of nickel and cobalt ions from aqueous solutions using electron-beam treatment[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2008, 77: 968–973.
- [27] Danno A. Gel formation of aqueous solution of polyvinyl irradiation by gamma rays from Cobalt-60[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1958, 13(7): 722–727.
- [28] Chen W X, Bao H Y, Zhang M W. Effect of gamma radiation on gelation in polyvinyl alcohol solutions[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1985, 26(1): 43–47.
- [29] Pikaev A K. New environmental applications of radiation technology[J]. *High Energy Chemistry*, 2001, 35(3): 148–160.
- [30] Shin H S, Kim Y R, Han B S, et al. Application of electron beam to treatment of wastewater from paper mill[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 65: 539–547.
- [31] 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.
Sun Hongtu, Wang Jianlong. Radiation treatment of high concentration acrylonitrile wastewater[J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology Edition)*, 2009, 49(9):100–102.
- [32] Dajkó K, Takács E, Solpan D, et al. High-energy irradiation treatment of aqueous solutions of C.I. Reactive Black 5 azo dye: pulse radiolysis experiments[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 67: 535–538.
- [33] Han B, Kim J, Kim Y, et al. Operation of industrial-scale electron beam wastewater treatment plant[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, 81: 1475–1478.
- [34] Sun W, Chen L, Tian J, et al. Degradation of a monoazo dye Alizarin Yellow GG in aqueous solutions by gamma irradiation: Decolorization and biodegradability enhancement[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, 83: 86–89.
- [35] 胡俊, 王建龙, 程荣. γ -辐照- O_3 氧化联合作用下 4-氯酚的降解[J]. *中国科学 B 辑*, 2005, 35(6): 520–525.
- [36] Jung I H, Lee M J, Mah Y J. Decomposition of PCBs in transformer oil using an electron beam accelerator[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, 81: 899–905.
- [37] Burillo G, Beristain M F, Sanchez E, et al. Effects of aromatic diacetylenes on polyurethane degradation by gamma irradiation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98: 1988–1992.
- [38] Nowicki A, Przybytniak G, Legocka I, et al. Radiation-induced degradation of an epoxy thermoset supported by hydrogen peroxide[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, 94: 22–25.
- [39] Gehringer P, Eschweiler H, Szinovatz W, et al. Radiation-induced OH radical generation and its use for groundwater remediation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1993, 42: 711–714.
- [40] Sampa M H O, Duarte C L, Rela P R, et al. Removal of organic compounds of actual industrial effluents by electron beam irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1998, 52(1–6): 365–369.
- [41] Pikaev A K. Contribution of radiation technology to environmental protection[J]. *High Energy Chemistry*, 2002, 36(3): 135–146.
- [42] 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: 53–59.
- [43] 矫彩山. 难降解有机废水的辐照处理技术研究进展[C]. *中国核学会 2009 年学术年会论文集*. 北京, 11.18--20, 2009.
- [44] 孙伟华. 印染废水中难降解物质电离辐射及生物耦合处理技术研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.

Application of the ionizing irradiation technology in the protection of environment

LIU Yuankun^{1,2}, WANG Jianlong²

1. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

2. Laboratory of Environmental Technology, INET, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract The environment is a big concern in the development of economy and society, especially, its pollution accompanied with the progress of science and technology. Therefore, the protection of environment becomes more and more an urgent task. The mechanism of the ionizing irradiation is discussed in this paper in the context of the protection of environment. The advantages and disadvantages of some common and new technologies of the ionizing irradiation are analyzed. The mechanism of the technology and its characteristics related with the waste disposal, the environmental protection and the personal health are reviewed.

Keywords ionizing irradiation technology; advanced oxidation technology; environmental protection

(编辑 祝叶华)