



清华大学

核能与新能源技术研究院

Institute of Nuclear and New Energy Technology
Tsinghua University

电离辐照耦合铁混凝剂 处理焦化废水的性能与机理研究

汇报人：程 丰

指导老师：王建龙 教授



目 录

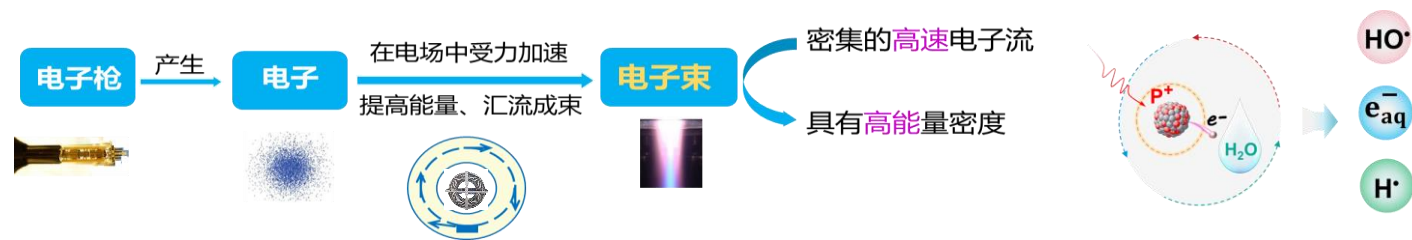
1. 电离辐照水处理技术
2. 电离辐照耦合混凝处理焦化废水的性能
3. 电离辐照与PFS的相互作用
4. 活性物种的鉴定
5. Fe(III)强化电离辐照氧化的机理



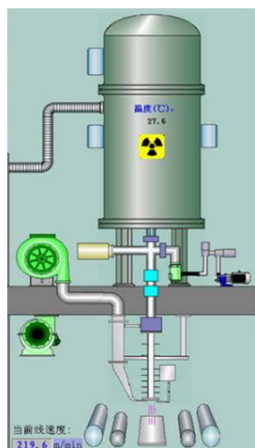
01 项目背景-电离辐照水处理技术



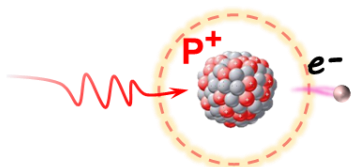
电离辐照是“核技术”与“环境工程”交叉形成的一种“硬核”
水处理技术，可有效处理水中微生物，有机污染物，重金属



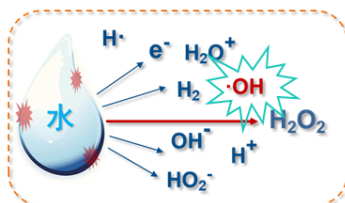
技术原理



直接作用 (30%)



间接作用 (70%)



技术优势

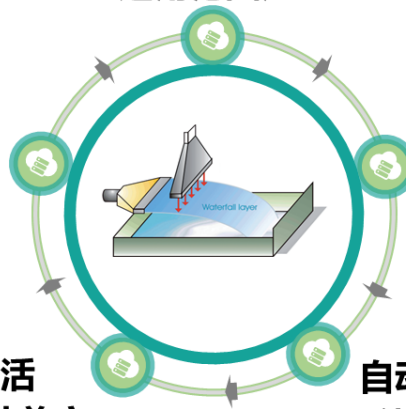
处理效率高
适用范围广

低碳环保
无放射性问题

设计灵活
与传统工艺兼容

运行成本低
经济性较高

自动化程度高
性能稳定寿命长



工程
应用



印染/焦化废水



医疗废水



垃圾渗滤液

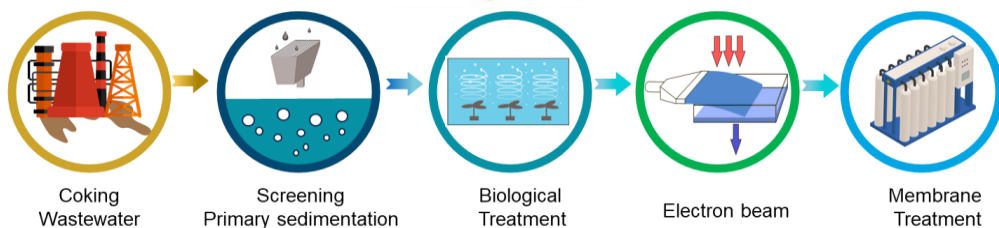


抗生素菌渣

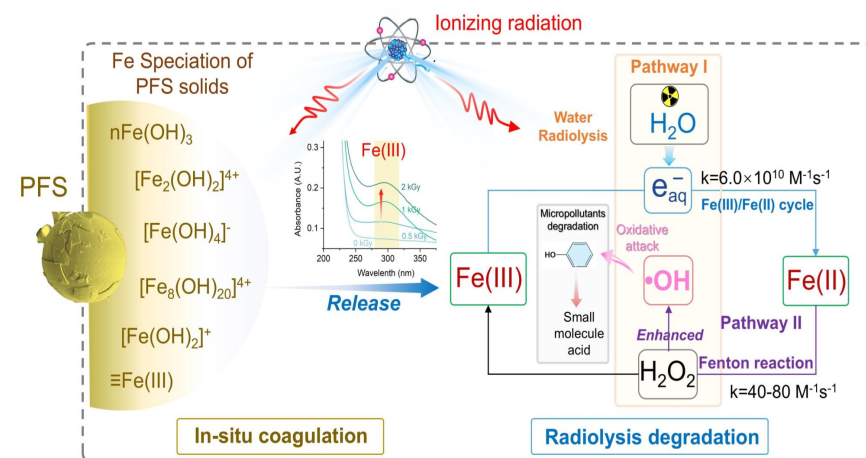
01 项目背景-电离辐照耦合混凝工艺



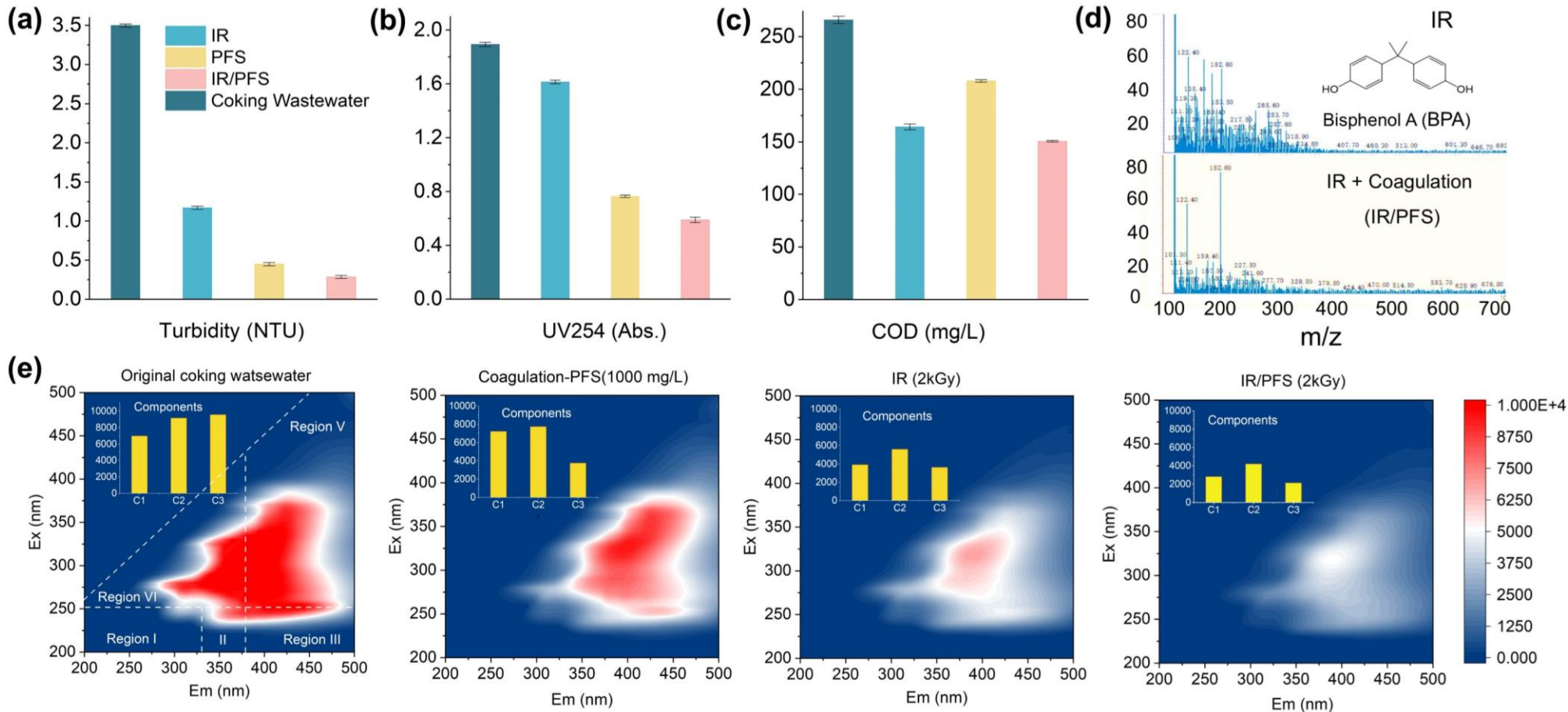
- 辐照性能受到废水成分变化影响较大;
- 仅提高辐射剂量确保出水达标, 处理成本高;



与传统水处理工艺组合, 可降低辐照剂量, 同时提高电子束处理能力



02 IR/PFS处理焦化废水的性能



(a) **浊度**: IR/PFS > PFS > IR

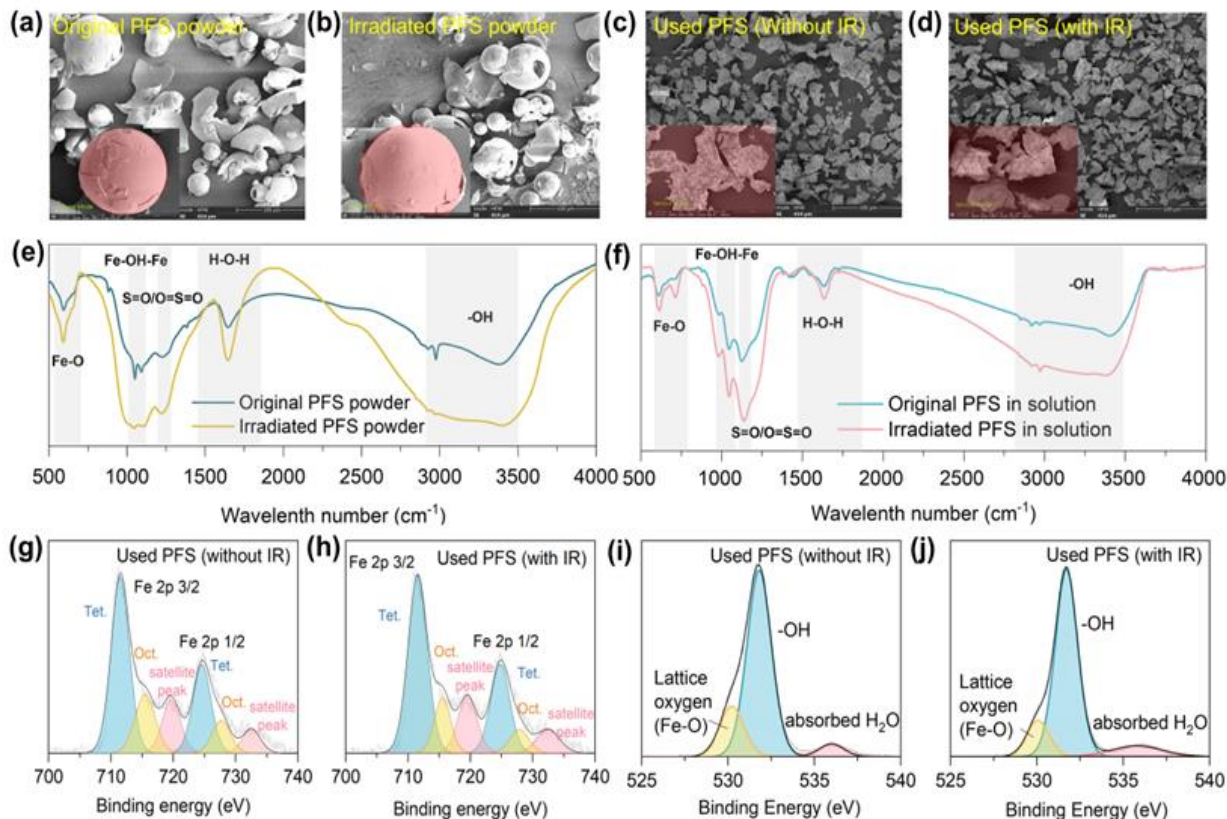
(b) **UV254** (衡量芳香族化合物指标): IR/PFS > PFS > IR

(c) **COD**: IR/PFS > IR > PFS

(d) IR/PFS体系中, 污染物降解过程形成的**中间产物**更少

(e) 三维荧光光谱: IR/PFS可有效去除**酚类、腐殖质、蛋白质**等物质

03 电离辐照与PFS的相互作用——电离辐照会破坏PFS结构吗？



SEM

PFS 材料表面未被侵蚀或开裂

XRD

PFS 晶体结构未发生明显改变

FTIR

PFS化学键稳定，内部结构稳定

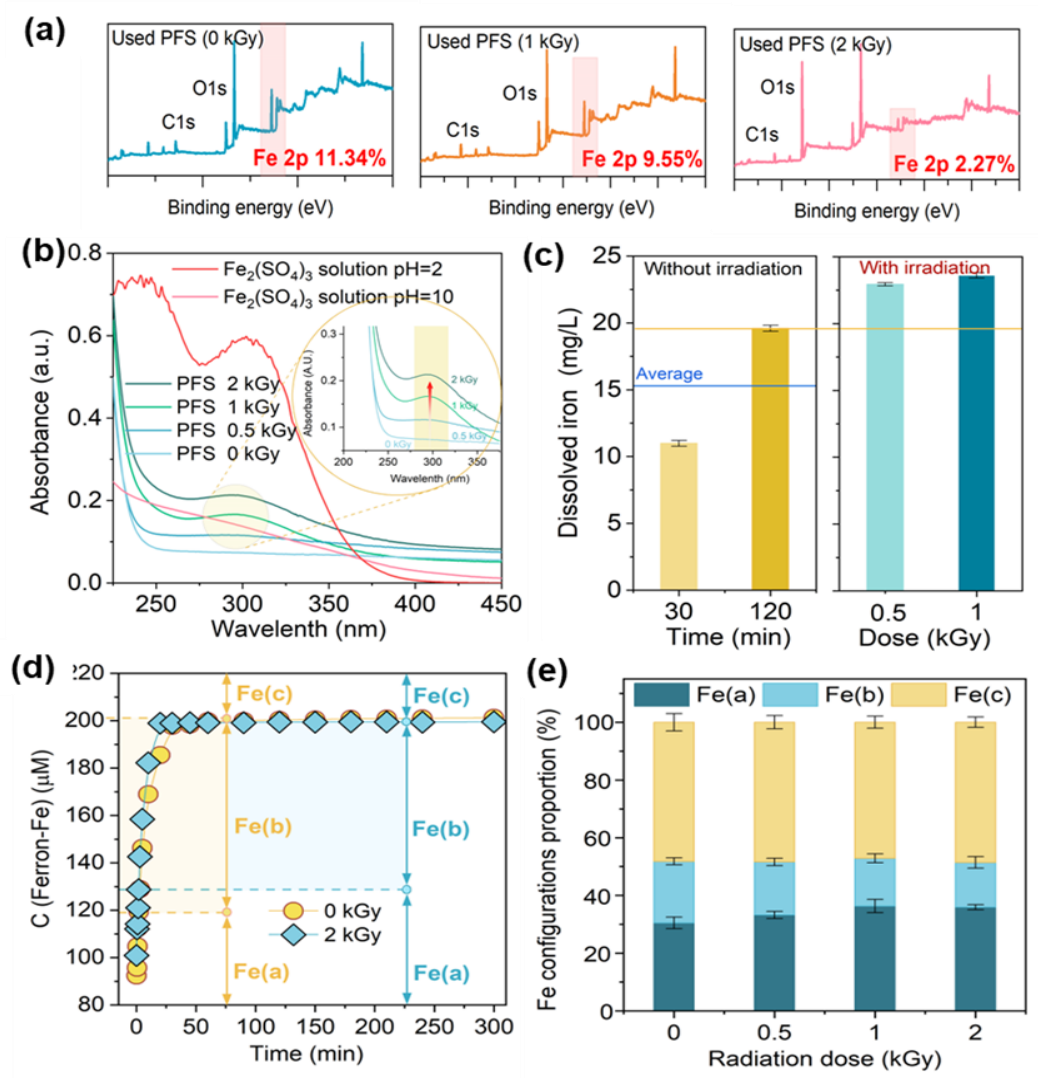
XPS

Fe/O峰未变，PFS内部结构稳定



表征结果显示，无论是PFS固体粉末或是溶液中过滤出的PFS沉淀，在辐照后结构保持稳定；表明铁混凝剂具有良好的抗辐照性能（2kGy），为辐照耦合混凝剂去除废水提供了条件。

04 电离辐照与PFS的相互作用——电离辐照对Fe种的影响？



XPS全谱表明，随辐射剂量增加到2 kGy，Fe2p比例从11.34%降至2.27%，表明**辐照促进PFS释放溶解铁**；UV-Vis表明照射后上清液中溶解铁浓度显著增加

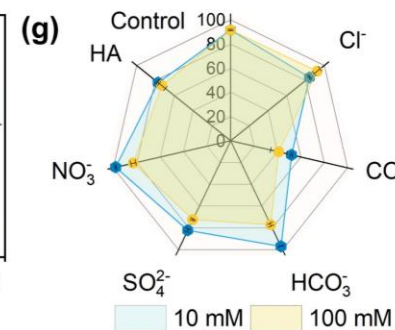
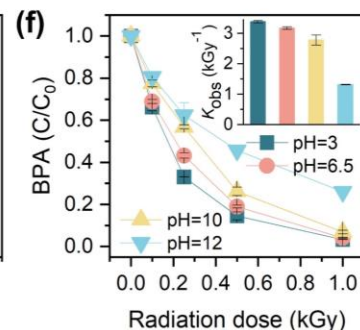
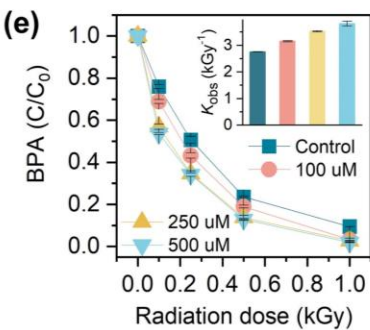
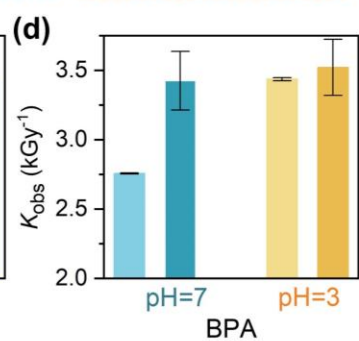
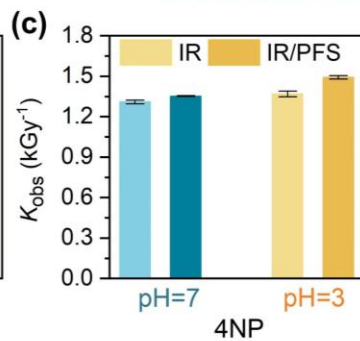
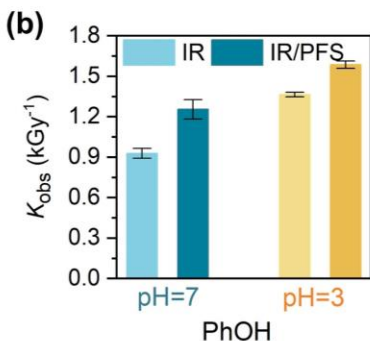
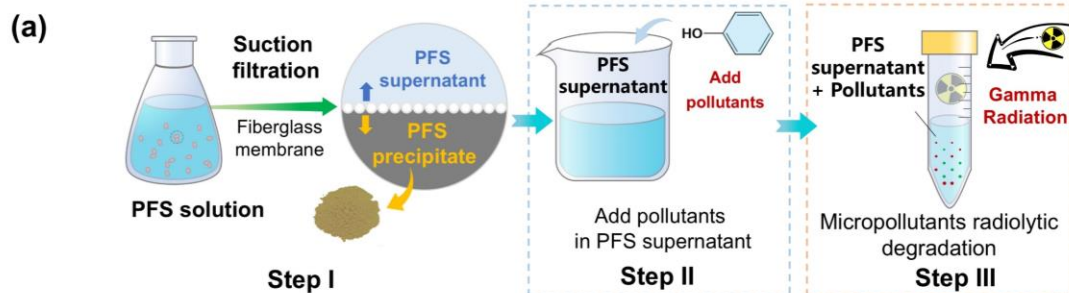
Species	Degree of polymerization	Possible chemical formula
Fe(a)	Monomer	Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$
Fe(b)	Oligomer	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$, $[\text{Fe}_4(\text{OH})_6]^{6+}$
	Polynuclear	$[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$, $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Fe}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$
Fe(c)	Sol/Gel	$[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$
	Precipitates	$[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ (am)

PFS溶解后形成的Fe(b)起混凝作用（低聚铁）

Ferron比色法表明：在2kGy辐照下，Fe(b)含量从21.3%下降到17.5% → 辐照会导致少量Fe(b) 位点解聚，但Fe(b)基本稳定

Fe(b)基本稳定，PFS的混凝性能受辐照影响不大

05 电离辐照与PFS的相互作用——溶解铁对电离辐照氧化性能的影响



分离实验

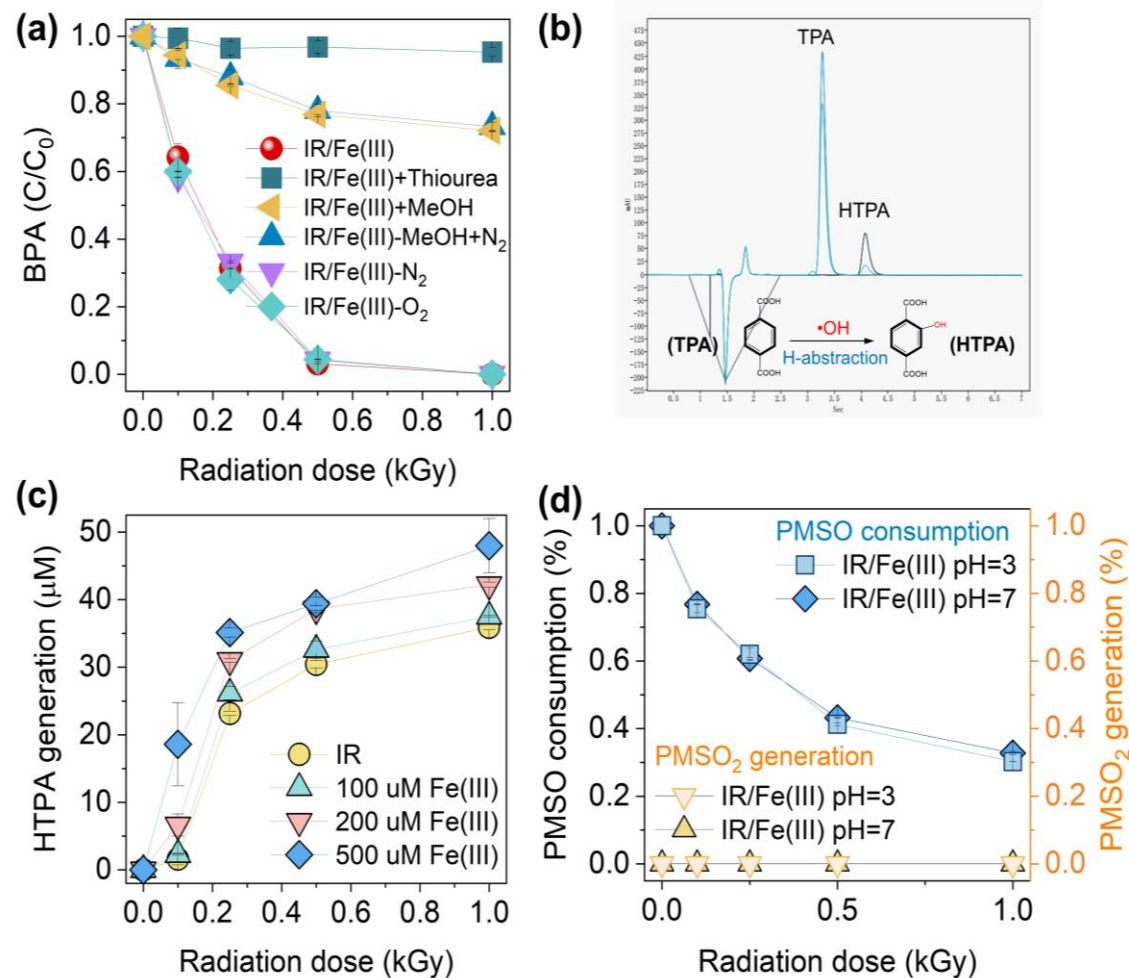
过滤分离得到PFS上清液，分析辐照降解上清液中污染物的情况；IR/Fe(III)体系对酚类污染物的降解明显高于IR体系

模型实验

采用Fe(III)代替PFS，分析铁种对辐照降解污染物性能的影响：

- Fe(III)投量越高，辐照降解效率越高
- IR/Fe(III)在pH=3~10范围下，在不同阴离子(除CO₃²⁻)/腐殖酸背景下，均保持良好降解率

06 IR/PFS体系中活性物种的鉴定



淬灭实验和HTPA化学探针实验表明**羟基自由基是辐照降解BPA的主要活性物种**，水合电子以及辐照的直接作用可以忽略；

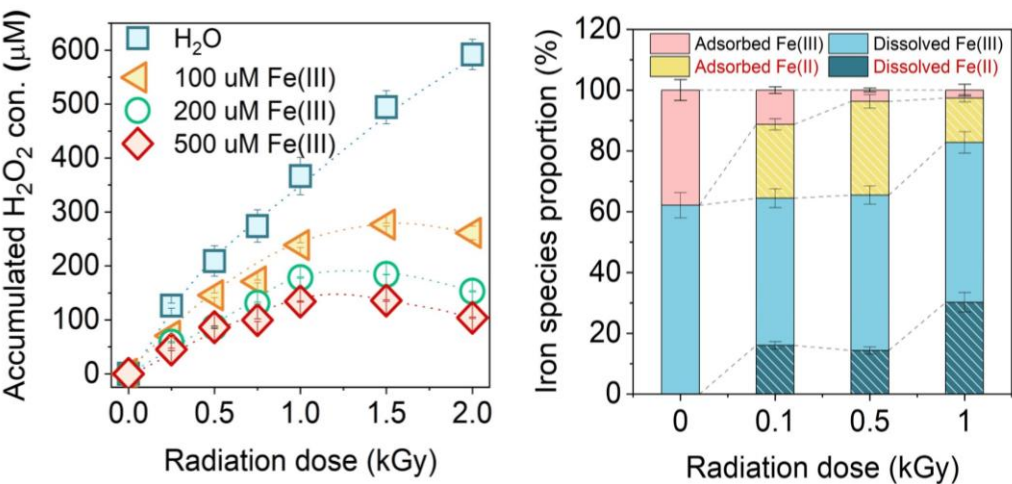
PMSO₂是高价铁物种的特征产物，IR/Fe(III)体系中没有PMSO₂生成，表明**IR/Fe体系中不生成高价铁**；

HTPA是羟基自由基的特征产物，随着Fe(III)投量提高，HTPA生成量提高，表明**投加Fe可以提高辐照体系中羟基自由基的产量**。

07 Fe(III)强化辐照氧化的机理



PFS中的Fe与H₂O₂反应 (Fenton 促进·OH ↑)

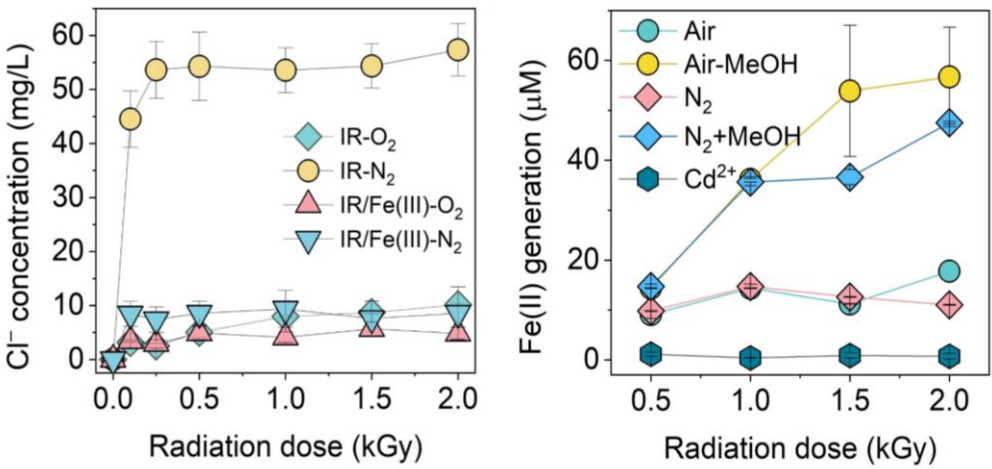


Fe(III)加入后，辐照产物H₂O₂的浓度明显降低

ROS(·OH) formation	$\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Fe(III)} + \text{OH}^-$	40 ~ 80
Fe(II) regeneration	$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	9.1×10^{-7}
	$\text{Fe(III)} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$0.33 \sim 2.1 \times 10^6$

PFS与辐照产物形成原位Fenton体系，促进·OH ↑

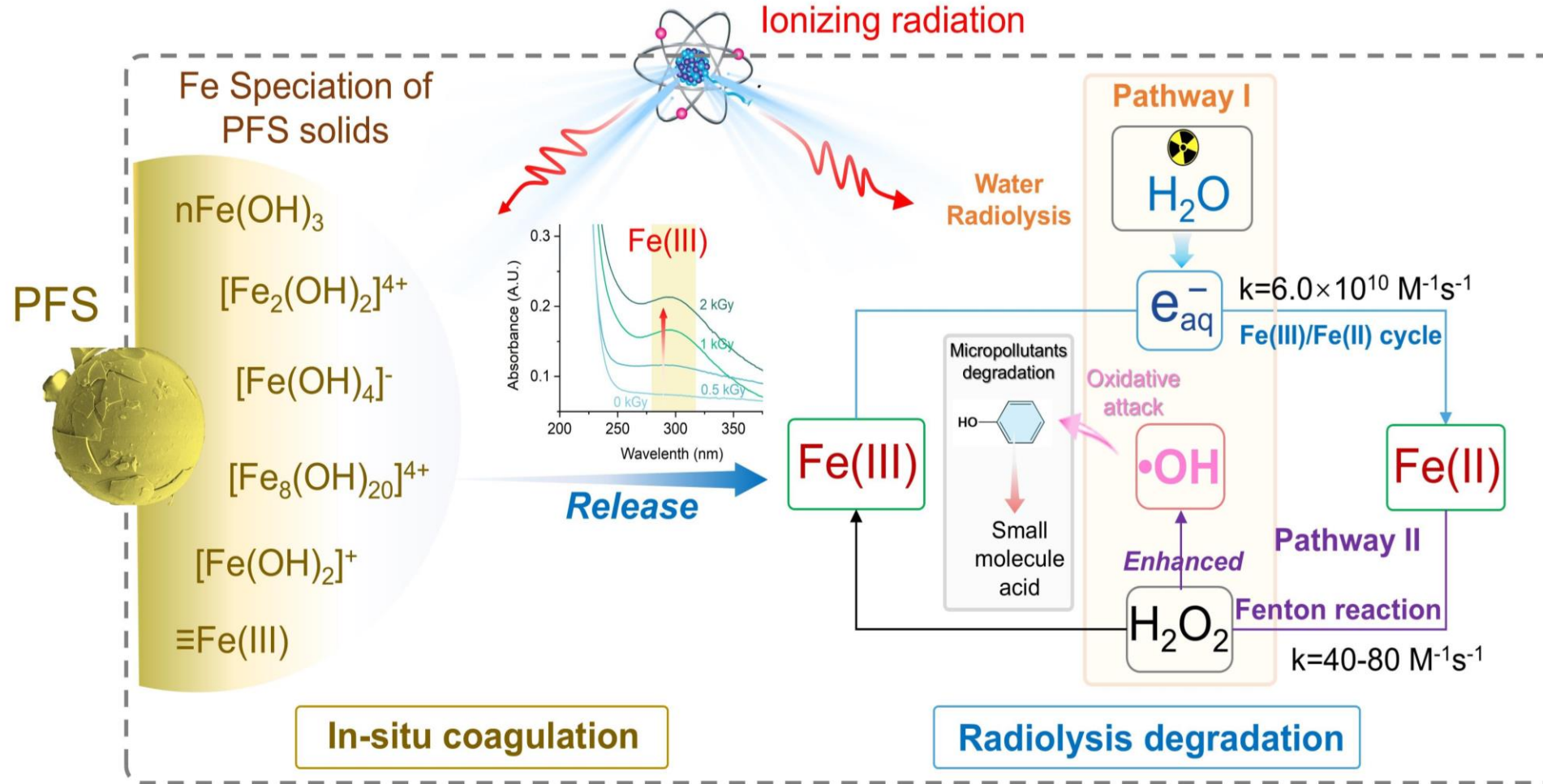
还原性物种将Fe(III)还原为Fe(II)，形成Fenton



IR/Fe(III)体系中水合电子明显降低；水合电子猝灭剂 (Cd²⁺) 加入后，Fe(II)无法生成

水合电子是还原Fe(III)的活性物种 → Fe(II)

08 IR/PFS体系的协同激机制





清华大学
Tsinghua University

请老师同学批评指正

谢谢大家！

