

辐射化学在环境保护方面的应用

陈 鹤 鸣

(晨光化工研究院)

随着工业的发展,环境污染已引起了社会的极大关注。为了消除污染,各国都花费了巨额资金进行各种处理方法的研究。作为环境保护的新技术,辐射化学已在国际上受到重视,其优点是不需要重金属催化剂等特殊试剂,不产生二次公害,不产生污泥等废物。目前辐射化学在某些技术先进的国家中已成为环保技术领域内最有希望的方法之一。

本文就辐射化学在处理废气,废水及活性污泥等方面所取得的主要成果予以简介。

一、废气的辐照处理

生产中燃烧炉所排放的废气,是大气污染的主要来源。废气主要成份有 N_2 , O_2 ,

CO_2 和水蒸气,其中有害化合物是 SO_2 和高温空气中 N_2 和 O_2 化合生成的 NO_x 。除去 SO_2 的方法有碱液吸收法及活性炭吸附法,但对 NO_x 至今尚无有效方法。1972 年日本独创地发展了 SO_2 和 NO_x 同时被除去电子束辐照处理法。废气经电子束辐照,吸收大部分的辐射能产生 OH , HO_2 , O , O_3 等;它们能有效地与 SO_2 、 NO_x 反应生成硫酸和硝酸混合雾粒,因而与尘埃一起被静电除尘器除去。采用 3 兆电子伏特、5 毫安电子加速器进行废气的连续辐照处理,气流速度为 5—40 米³/时,废气中含有 NO_x 80ppm, SO_2 600—900ppm, NO_x 在剂量率 6.5×10^5 拉德/秒下辐照 2 秒即全部除去; SO_2 在 8.9×10^5 拉德/秒下辐照 9 秒除去率达 90%。

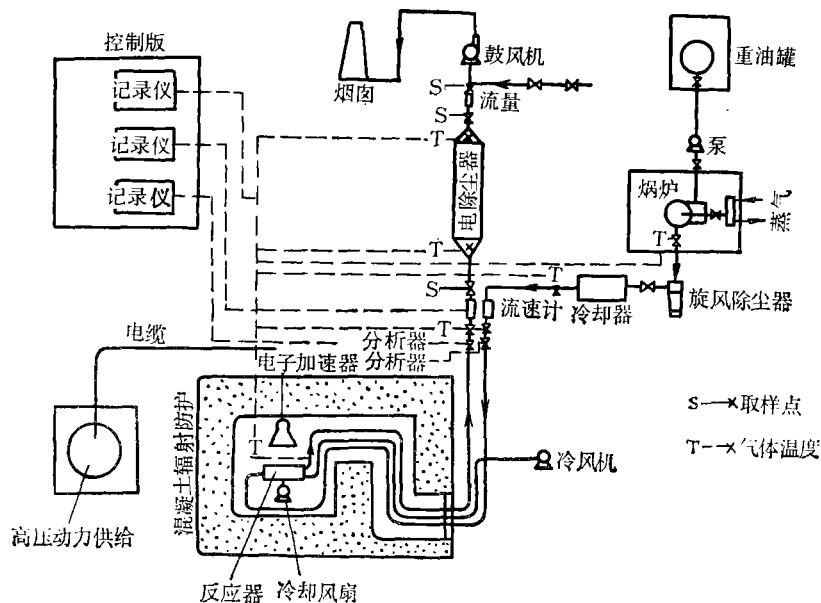


图 1 辐照处理燃烧气中 NO_x 和 SO_2 流程图

日本于 1974 年建立了每小时处理 1000 米³重油燃烧气的中间试验装置,正常运转一年多。该装置采用 0.75 兆电子伏特,60 毫安绝缘芯型加速器。重油燃烧气中含 NO_x 约 200ppm, SO₂ 约 1000ppm, 当剂量率为 2.4 兆拉德/秒时,只需 0.5 秒即可将 NO_x 分离 85%, 但只能分离 SO₂ 约 40%, 若要分离 90% 以上,需 4 秒钟。该中间工厂的试验流程如图 1 所示。

针对燃烧炉废气中 NO_x 比 SO₂ 多的情况,为了同时都能被除去,日本还发展了废气中予先添加 NH₃ 的辐照处理法,使生成的硫酸铵和硝铵混合物均被除去。在 1975 年曾将电子束辐照与一般的除 NO_x 法结合,用于铁矿石烧结炉废气处理,已基本取得成功。

废气的辐照处理技术在西德也进行了研究,据称 NO_x 除去率可达 97%, SO₂ 达 95%。NO_x 和 SO₂ 在辐照过程中经物理化学反应形成固体气溶胶,由电除尘器捕集后,洁净的废气排入大气。这种处理可大大增加尘埃的捕集效率。如 8 吋烟囱,废气流速为 4—15 呎/秒,当以 1.5×10^5 伦/时的剂量率辐照时,电除尘的集尘效率可由 20% 提高到 90%。

这种电子束辐照法也适用于燃煤废气的处理。

二、废水的辐照处理

由工厂,工业设施或一般家庭等所产生的各种废水,常采用凝聚沉淀法,活性污泥法及活性炭吸附法处理。但对于含有农药、洗涤剂、染料、水溶性聚合物等的废水,用上述普通处理法是很难完成的,而用辐照是最有希望的一种方法。废水的辐照处理有两种效果:一是使 BOD 和 COD 降低;一是用微生物处理难以除去的有害物质,有可能以辐照分解或氧化除去。废水辐照处理是基于水通过辐照分解生成化学活性物与污染物反应从而达到污染物的分解或氧化。

工业废物和家庭垃圾等掩埋地方所渗出的废水,是影响周围水质的重要污染源。这

种废水具有很高的 COD 和较多的暗褐色的有机物,因而用凝聚沉淀法很难净化。对这种废水在通空气下辐照,可使暗褐色退色,可使所含的有机污染物氧化分解,分子量降低,且变成 CO₂ 逸出。在良好的条件下,有机物分解效率很高, COD 由 2000ppm 可降为 300ppm 以下,且不生成污泥。尤其是以辐照法与生化法组合,对有机物的分解更为有效。

染料废水一般难以用普通方法净化。如利用辐照氧化法,只要较低剂量就能脱色,这是处理印染废水和再利用的一个方向。尤其是辐照法和化学氧化法或活性炭吸附法并用,效果更好。如甲基汞在 0.2 兆拉德辐照下即可完全分解,尤其是当存在正丁醇那样脂肪族的化合物以及无氧条件下,可加速脱色。辐照过程中生成一部分沉淀物。有机汞不易被凝聚除去,无机汞容易。辐照可将有机汞转变为无机汞,如含 100ppm 的乙酸苯酚汞,氯化甲汞,分别辐照 0.1, 0.01 兆拉德剂量时,即形成不溶性颗粒,可用过滤或凝聚除去。

苯酚和某些染料的水溶液经辐照可生成沉淀,特别在无 O₂ 时更明显;这是由于有机物自由基发生二聚合的结果。在高剂量率,如 $800-2.7 \times 10^4$ 拉德/秒作用下, pH 值小于 3 时,可生成黄白色粉状聚合物沉淀。

聚乙烯醇 (PVA) 是工业上大量使用的糊料,用普通的废水处理法是很难除去的。辐照后加入少量铁盐,生成氢氧化铁和交联 PVA 的共沉淀。该法的缺点是有污泥生成,但它是十分经济的。

此外,还有不能用活性污泥处理的含有杀菌剂或抗菌素质物质的废水,可用辐照予处理法处理。如 *p*-氯苯酚是抗生物分解的,但是在一定剂量的射线(3兆拉德以上)作用下,可分解生成乳胶,在较小的剂量下(0.6 兆拉德)即可除去臭味。许多商品杀虫剂的水溶液在 0.3 兆拉德剂量的作用下,分解率达 80—

100%。作为杀虫剂的溶剂 CCl_4 ，当浓度为 100ppm 在通空气的情况下，用 0.5 兆拉德即可分解 70%。烷基苯磺酸钠是细菌不能分解的合成洗涤剂，然而只需很低剂量辐照即能迅速分解。如含有 11ppm 烷基苯磺酸钠的废水，辐照剂量为 3.5×10^4 拉德即可分解 50%，辐照剂量为 8×10^4 拉德时分解 80%。

近年来发展了有可能工业化的电子束辐照处理技术。采用了新式的辐照装置，反应器由 5 根气泡塔型夹套管组成，从下端通入 O_2 ，上端用电子束辐照，废水在各管内循环并依次流入邻管。

总之，废水处理量很大，常需采用组合法，即先用凝聚沉淀法或活性污泥法净化，然后再用辐照法，其优点是能把有机物分解成 CO_2 ，不残留有害物质，所需剂量小。对于用常法难以除去的污染物质，其废水应首先进行辐照，再用凝聚法或活性污泥法除去，如聚乙烯醇废水即是一例。

三、污泥的辐照处理

废水处理最广为实用的方法是微生物分解除去水中污染物，即活性污泥法。该法产生的剩余污泥，经消化处理后通常埋入地下，投入海洋或燃烧处理，没有得到有效的利用。据报道，这种剩余污泥经辐照分解杀菌后，可用作农田的土壤改良剂，也可用作家畜饲料。

剩余污泥辐照的主要效果是杀死微生物及寄生虫，改变污泥的胶体性质，从而改善了它的过滤性和脱水性。如废水处理的泥浆辐照 2×10^5 拉德，其沉降速度增加 2—3 倍；辐照 200 拉德，其过滤时的比阻抗降低为原来的 1/4。剩余污泥辐照处理技术的状况，最典型的有三个：

(1) 在西德慕尼黑附近，1973 年建立了实用规模的装置。使用 100 千居里 ^{60}Co 源，剂量为 300 千拉德，经循环辐照，每次 20 分钟，辐照后的污泥沉降时间可缩短一半，同时改善了过滤性，并可用作农田肥料。两年后，

^{60}Co 增强到 45 万居里，在剂量为 3×10^5 拉德时，处理污泥量为 120 米³/天。这种 ^{60}Co 源处理剩余污泥的成本为 2.3 美元/米³，比加热法处理便宜得多。

(2) 美国波士顿废水处理厂，1976 年建立了 0.75 兆电子伏特，50 千瓦电子加速器的剩余污泥辐照中间工厂。将污泥用泵送至辐照室，靠表面张力污泥被卷在转动的辊筒上进行辐照。剂量为 4×10^5 拉德，辐照时间为百分之几秒，处理量为 400 米³/天。处理成本每 1 米³ 约 0.8 美元，可处理该厂污泥量的 1/3。

(3) 美国桑迪亚研究所采用辐照和加热并用的方法处理污泥。用 1000 千居里 ^{137}Cs 源，污泥在 60—70℃ 下予热，一次辐照。1979 年已完成实用规模装置，如图 2。该装置处理量的设计能力为 1500 米³/天。现在该所已完成污泥的加热和辐照杀菌处理的中试，处理能力为 8 吨/天(剂量 1 兆拉德)，传送带速度为 2 厘米—2 米/分，剂量率为 0.75 兆拉德/时。辐照后的污泥主要用作肥料和家畜饲料。处理成本见图 3。

使消化污泥充分杀菌的方法是加热法，辐照法与加热法比较，其优点是低温(25—30℃)辐照杀菌，可减少装置的腐蚀(加热法处理为 70℃)；没有氮化合物分解造成的臭味；污泥体积不增加；污泥脱水处理容易；可

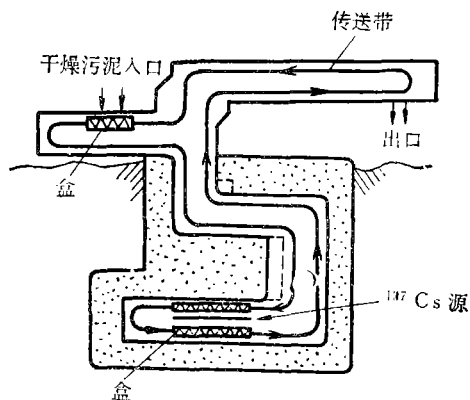


图 2 干燥污泥的辐照杀菌装置

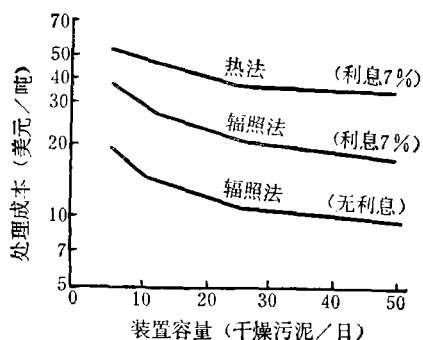


图3 干燥污泥辐照杀菌成本

同时杀死寄生虫;可用废核燃料作辐射源;对于5%固体含量的污泥,辐照法的成本为加热法的1/3。

四、固体废物的辐照处理

在固体废物和有害有机化合物的辐照处理方面,最典型的例子有:

(1) 塑料制品中残留有害单体的减灭 美国RDI公司发展了苯乙烯-丙烯腈制品电子束辐照固定微量残留单体丙烯腈的技术。因为丙烯腈对人体有害,该塑料制品用作食具时,丙烯腈能溶出。制品经电子束辐照(0.2兆拉德),能有效地减灭残留单体,如辐照前制品中有10ppm的丙烯腈,辐照0.2兆拉德可减少到0.9—2.0ppm。这是由于单体经辐照后生成接枝高分子的缘故。该技术也可适用于聚氯乙烯等制品。

(2) 多氯联苯(PCB)的辐照分解 PCB是用一般方法难以处理的一种有机污物,只能用辐照处理。所以PCB的辐照分解是辐射化学在环境保护方面应用的一个重要例子。日本从1972年起就研究了PCB在碱性醇溶液中辐照链式脱氯反应,发现高浓度PCB的脱氯效果很好,产物是联苯基和氯,最后氯变成盐类而析出。

(3) 聚四氟乙烯的辐照分解 在废塑料中,最难处理的是聚四氟乙烯。它是一种极稳定的高分子化合物,生物难以分解,需高温才能分解,但工艺复杂。而辐照法较为简便,

只要改变辐照剂量,在空气或卤代甲烷中辐照,就可得到分子量不同的产品——聚四氟乙烯腊。它是一种提高工程塑料润滑能力的添加剂。这是辐射化学在废物利用方面一个很好的实例。

(4) 纤维素废物的再利用 纤维素废物经辐照和酸氧化后可制得有用的化工原料。如纸、木粉等纤维素。它们和水混合成糊状,辐照5—10兆拉德后,在高温高压下进入挤出机,最后添加硫酸或盐酸水解10秒钟,葡萄糖的收率可达50%—65%。现用的装置为1吨/天。这是应用辐照法使废物变成工业资源的发展方向。

节省资源和能源的三废处理技术是社会十分需要的技术。辐照法是解决上述课题最有希望的方法之一。可以预料,辐照处理新技术将代替许多“热法”处理工艺。三废的辐照处理可能发展成为大规模工业化处理方法。

1975年3月国际原子能机构在西德慕尼黑召开了“高能辐射用于废物处理的现状和展望”会议,加速了辐射化学在环境保护方面的应用。尽管前后只有几年的历史,但随着今后廉价辐射源以及裂变产物的提供,结合辐照法的特色,辐照法作为环境保护的一种新技术是大有希望的。

参 考 文 献

- [1] S. Machi et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 371 (1977).
- [2] N. Suzuki et al., *J. Nucl. Sci., Tech.*, **15**, 597 (1978).
- [3] 河邑等人,原子力学会志, **20**, 5, 359 (1978).
- [4] 沢井健,原子力工业, **25**, 11, 48 (1979).
- [5] T. NaGai et al., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **29**, 255 (1978).
- [6] C. Cappadona et al., *Radiation for a Clean Environment*, IAEA, Vienna, p. 265, (1975).
- [7] 作本等人,用水と废水, **18**, 989, 1359 (1976).
- [8] 砂田毅等人,原子力工业, **22**, 6, 7, 43, 72 (1976).
- [9] 晨光,辐射化学, p. 164 原子能出版社,北京, 1976.
- [10] W. Kawakami et al., *Env. Sci. Technol.*, **12**, 189 (1978).

(下转第46页)

表 2 对照与实验组记忆保存率比较

组 别	记 忆 保 存 率 (%)										平 均 (%)
对 照 组	0	100	100	100	100	100	92.6	100	100	0	79.3
实 验 组	0	93.8	0	0	0	68.8	0	70.6	0	100	33.2

三、讨 论

(一) 本实验是用灯光和左转弯使小白鼠不受电刺激的方法来建立记忆。该方法是否能使小白鼠建立记忆并保持记忆是本实验成败的关键。从对照组实验结果令人满意地看到,此法不仅能使小白鼠建立记忆,而且能保存记忆。

(二) 本实验以小白鼠为对象,而且所用的记忆是一种简单的方法。但这种记忆的建立与人类记忆的建立都是以条件反射为基础的。动物实验能排除人的一些主观影响和原有的神经状态的差异,能比较客观地反映噪声对记忆的影响,同时也能反映噪声对人类记忆的干扰和破坏作用。

(三) 实验结果说明,在噪声作用下,记忆不易建立,而且对已经建立的记忆有破坏作用。这是由于噪声作为一种异常兴奋灶,在大脑皮层建立记忆的条件反射过程中,起到干扰和破坏作用的结果。噪声不仅在长期作用后能引起神经衰弱症候群,影响记忆力,即使在短期连续作用,也能对记忆起到直接的影响作用。这一点,在研究环境噪声中是应该引起重视的。

(四) 本实验所用的噪声源,其频谱和环境里多数交通噪声及部分工业噪声频谱基本一致^[7,8],所以本实验为研究环境噪声的危害和制定环境噪声的标准提供了一些实验依据。

四、结 论

(一) 90 分贝 (A)、500 赫为主的低频噪声对小白鼠的记忆建立有直接干扰作用。

(二) 90 分贝 (A)、500 赫为主的低频噪声对已建立的记忆有一定的破坏作用。

(三) 噪声不仅在长期作用下能引起神经衰弱症候群而影响记忆,即使短期(几天)连续作用,也能直接影响记忆。

参 考 文 献

- [1] Rongereau A. et al., *Excerpta Medica, Sect.*, 7, (8), 35, (1977).
- [2] 方丹群: 噪声的危害及防治, 中国建筑工业出版社, (1977).
- [3] 上海市卫生防疫站, 卫生防疫资料, 第三期 p.45—50, (1979).
- [4][5][6] 上海第一医学院卫生系等: 工业毒理学实验方法, p.93—94, 上海科学技术出版社, (1979).
- [7] 哈里斯, 噪声控制大全, 第一分册.
- [8] 孙万钢, 建筑声学设计, 中国建筑工业出版社, (1979).
- [11] A-F, Groneman, 同[6] p. 49 1(1975).
- [12] 町末男, 原子力工业, 25, 4, 46 (1979).
- [13] 町末男, 原子力工业, 24, 4, 19 (1978).
- [14] 坂本勇, 原子力工业, 22, 12, 65 (1976).
- [15] 杉木等人, *JAERI-M-7355*, 8 (1976).
- [16] 畑田等人, *Radiat. Phys. Chem.*, 10, 195 (1977).

(上接第 72 页)