

辐射治理环境污染

周才辉

随着工业和经济的发展及人民生活水平的不断提高,环境保护工作也越来越受到世界各国、尤其是工业化国家的关注。第五届国际辐射加工会议上把辐射治理环境污染作为一个重要议题来进行交流,辐射物理和化学杂志出了专集来介绍辐射治理环境污染的进展和评价^[1]。实践表明,辐射在治理环境污染,保持大自然生态平衡方面正在作出它有益的贡献。

一、辐射在净化烟气中的应用^[2]

煤、油、矿石等燃烧后排入大气的废气中的有毒物质主要是氧化硫和氮氧化物。这些物质在大气中能够进行许多化学反应。这些反应的产物主要是硫酸和硝酸分子,并将以酸雨的形式降落地面。它能使农作物造成减产,建筑物及各种露天结构(如各种铁塔、储罐管道等)遭受严重腐蚀。大气污染和酸雨,对人类的健康甚至生命也形成严重的威胁。据医学研究报导,低浓度的 SO_2 长期作用于上呼吸道和肺部,将使呼吸功能降低,引起呼吸道疾病。 SO_2 浓度 $>150\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,支气管炎患者的病情加重; $>230\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,小学生肺功能降低; $>300\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,老年呼吸道系统疾病患者住院率明显增加。据国外统计, SO_2 年平均浓度 $>100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,该地区的呼吸系统疾病患者为正常地区的二倍。因此,如何从炉道烟气中排除氧化硫,氮氧化物以及其他有毒物质是环保工作中一项十分紧迫的任务。

工业上,从燃烧炉道烟气中排除二氧化硫的传统方法大多是湿式工艺,即用石灰水浆喷淋。这种方法要用大量的水和石灰,而

产生的废水和废渣处理起来也很不方便,又要大量的资金、设备和场地,且这种方法只能除去硫化物。为了除去氮氧化物,还要采用一种叫选择催化还原工艺(SOR),它能成功地除去炉道烟气中的80%的氮氧化物,但这种方法主要适用于燃油的烟气中,因为燃煤烟气中的大量二氧化硫对催化剂有毒化作用,从而严重地影响了效率。最近,干式脱硫法也正在研究,主要利用干式二氧化硫吸收装置和纤维过滤器,它对于低硫煤的处理具有很强的吸引力。

能同时从炉道烟中排除二氧化硫和氮氧化物真正高效的方法,从最近情况来看,还只能用电子束辐照。在日本,将重油燃烧后的废气连续通入一个15kW的电子加速器的辐照腔,再进入静电沉淀器以除去固态和液态粒子,用这种方法同时可清除——80%氧化硫和100%氮氧化物(入口处 $\text{SO}_2=600-900\text{ppm}$, $\text{NO}_x=80\text{ppm}$)。日本钢铁厂已建立处理能力为 $10000\text{m}^3/\text{hr}$ ^[2]的中间工厂。

从高炉中出来的烟气若经过一个除尘装置,将粉尘基本除去后,由水喷淋冷却到70—90℃,再添加适量的氨气,然后将混合气体进入电子束的反应室,在电子束的照射下,烟气中的二氧化硫和氮氧化物瞬间氧化,再与氨气发生反应,生成稳定的硫酸铵和硝酸铵干粉 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3]$ ^[2],这些固体晶体由静电收集器回收,就可以作为农业化肥使用。净化后的气体不必再加热,可直接由烟囱排入大气。二氧化硫和氮氧化物的排除率与辐照剂量,所加的氨气浓度及反应温度、炉道烟气的成份有关。如烟气用2M rads剂量辐照时,二氧化硫的排除率可高达95%,同时氮氧化物也可排除85%以

上。电子束辐照处理烟气综合利用的流程图^[2]如图1所示:

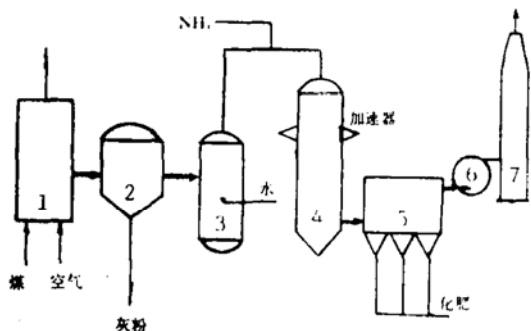


图1 电子束辐照处理烟气流程图

- 1、锅炉 2、粉尘收集器 3、喷淋冷却器
- 4、电子束反应器 5、静电收集器 6、排风扇
- 7、烟囱。

辐照处理烟气这方面工作开展得最多的是日本的荏原公司，早在一九七一年，经过20升的小批量试验，证明用电子束辐照对除去重油烟气中的二氧化硫和氮氧化物是有效的，现已从日本发展到美国、印度、苏联、德意志民主共和国等，相应建起了烟气辐照中间实验工厂。在美国，正采用此技术与石灰浆相结合的办法来清除 SO_2 和 NO_x ，用这种方法可适用于含 SO_2 1000—2000ppm的废气。美国希望此法能成为解决废气问题的一张王牌。据报导估计，到2000年，以欧美国家为主，用电子束辐照与氨的混合物相结合的方法(EBA法)来处理废气装置的市场规模将达60亿美元(该工程总投资为360万美元)。由此可见，在国外辐射处理废气法是很吸引人的。

我国现已成为世界上能源消耗量和大气污染排放量最多的国家之一。我国年产煤七亿多吨，每年均有大量的二氧化硫排入大气。这样长期下去会导致工业酸雨在我国形成，尤其是西南及南方的大气污染环境问题。最近一段时间内，能源工业是我国发展的最重要的基础工业。本世纪内，燃煤火电厂仍是发展的主要方向，因此火电厂排烟脱硫除硝要引起人们的高度重视。

二、废水的辐照处理

由于废水的来源不同，污染物的组成是非常复杂的，但危害动植物最严重的是含氯有机物、染料、苯酚……以及其它一些不可生物分解的物质，还有病菌、病毒及其它微生物。生化处理(活性污泥法)可使许多污染得到清除，但对染料废水的脱色，有机物的分解及其他一些物质的清除效果并不理想。对于染料废水的脱色，100ppm的六种偶氮染料的水溶液，经0.3—0.6M rads剂量的 γ 射线辐照。可以完全脱色。TOC(总有机碳)去除率可达80—90%，含苯酚水溶液的TOC，在辐照和 O_3 的共同作用下几乎降低到零^[6]。见图2所示。蒽醌染料浓度在100ppm，

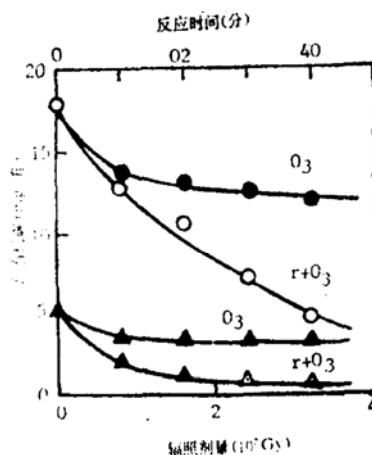


图2 总有机碳(TOC)通过臭氧作用及 γ 辐照一臭氧的处理。TOC含量降低(辐照剂量: 490Gy/hr, 臭氧化作用, 氧气中含1.3%臭氧, 190ml/分)

经0.6—1.1M rads剂量辐照可以脱色，TOC的去除率达81—89%，COD(化学需氧量)的去除率达64—81%。木质素废水在充臭氧的条件下，经 γ 射线辐照，容易被降解，2000ppm溶液，在15M rads剂量下辐照可以完全脱色，100ppm的木质素溶液，在5.5M rads剂量下辐照，TOC的去除率可达90%。苯二酸酯的稀溶液，在充臭氧的条件下，用3M rads剂量的 γ 射线辐照，TOC的去除率可达

82%。经研究表明,辐照技术可以对甲酸、乙二醇、苯酚洗涤剂、有机农药、增塑剂、亚硝胺类、氯酚类等有机物进行有效的处理。对饮用水不但能杀死各种细菌、病毒、还能消除臭味。

废水经常规生化法处理后排放仍含有一 $10^5/\text{ml}$ 的生物,一般来说,都还要用 Cl_2 进行杀菌。 Cl_2 在废水中往往生成致癌的氯化物。对含有机氯化物及氯化物的废水,如用辐照进行处理,不但起到杀菌消毒的作用,而且在 $1-2\text{M rads}$ 的剂量下辐照能使有机氯化物及氯化物几乎全部分解^[6],见图3所示。同时还能破坏其他有毒化学物质,从而达到去污消毒的目的。

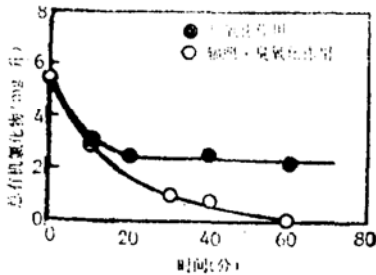


图3 总有机氯化物(TOX)通过臭氧化作用及辐照-臭氧处理TOX含量的降低(初始TOX:21mg/l)

辐照与活性炭、臭氧、活性污泥等相结合处理废水,能起到协同效应作用,解决了难以处理的污染物。聚乙烯醇(PVA)经 γ 射线辐照后,加入少量铁盐,生成氢氧化铁和多联PVA沉淀,取得良好效果。辐照与活性炭结合,活性炭吸附有机物,借助于 γ 射线辐解,处理效果良好,同时可使活性炭再生,连续使用。这种处理方法是很有发展前途的。

三、辐射处理污泥

辐射处理污泥,以降低其中的病菌病毒微生物,并回收利用,是一种行之有效的方法^[4]。美国鹿岛废水处理厂经辐照后污泥中所含细菌的个数如表1所示。

表1 美国鹿岛厌氧性消化污泥典型含细菌个数

| 细菌类型 | 细菌个数/ml | |
|--------|-----------------|----------------|
| | 电子束辐照前 | 经400krads剂量辐照后 |
| 总细菌 | 4×10^6 | 10^2 |
| 总大肠杆菌 | 8×10^5 | 低于检验水平 |
| 粪便大肠杆菌 | 1×10^5 | 低于检验水平 |
| 沙门氏菌 | 4×10^4 | 低于检验水平 |
| 粪便链球菌 | 5×10^3 | < 10 |
| 梭状芽胞杆菌 | 6×10^4 | $< 10^2$ |

从这个表中可以看出,辐照处理污泥杀菌消毒能力是很强的,世界上第一个辐射处理污泥中间工厂是在西德慕尼黑附近,现已成功地运转16年以上($4.5 \times 10^5 \text{Ci}^{60}\text{Co}$, $3 \times 10^5 \text{ rads}$, $3.2 \times 10^4 \text{ gal/day}$),展示了这一技术的商业现实性。这一成就现已扩展到美、日、苏、印、加拿大和法国等。一九七六年在美国波士顿有一流动型电子束辐照污泥的中间厂投入运转($4 \times 10^5 \text{ rads}$, $8-10 \times 10^4 \text{ gal/day}$)效果良好,很受欢迎。由于此计划的成功,决定在美国波士顿和Miami(美)建立大规模的商业化的辐照处理污泥装置,产品作为土壤调节或动物饲料。在加拿大正准备建立日处理能力为50吨的 γ 射线处理污泥的辐照工厂,产品作为菜农用的土壤调节剂或肥料。在日本大坂用 ^{60}Co γ 射线辐照污泥的混合肥料中间厂试运转结果表明,在日本一年四季污泥中所含细菌 $1.6 \times 10^8/\text{g}$ 到 $4.1 \times 10^8/\text{g}$,用生化法处理过的污泥所含细菌 $1.8 \times 10^7/\text{g}$ 到 $4.8 \times 10^8/\text{g}$ 。若用 $0.3-0.5 \text{ M rads}$ 剂量辐照污泥饼(含水70—80%),污泥饼中的细菌降到测不出的水平。

四、垃圾及粪便的辐射处理

辐射处理垃圾及粪便以避免传播非地方性疾病,在美国新墨西哥附近已建立了 ^{137}Cs γ 辐射中间厂,运行结果表示, γ —辐照法比常规露天高温堆肥法便宜^[7],结果见图4所示。

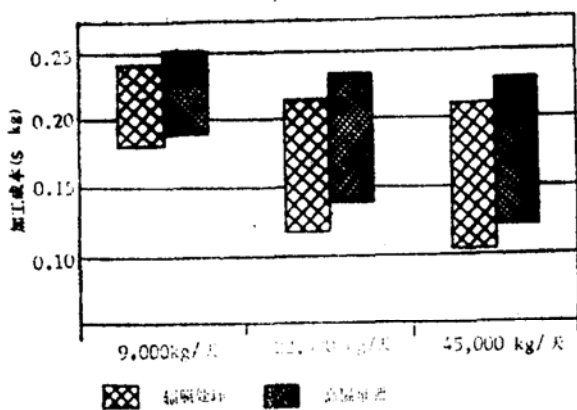


图4 辐照处理污物与露天高温堆肥处理污物成本的比较

我国近几年来,城市垃圾量平均每年以10%的速度增长,一九八五年全国三百多个城市年产垃圾五千一百八十八万吨,粪便三千四百多万吨,随着我国城市经济的发展和人民生活水平的提高,城市的垃圾问题越来越突出,市郊农村环境和农田污染日趋严重,若不及早引起重视,势必成为社会公害。解决好城市垃圾问题,是建设清洁优美城市、保护人民基本生活环境的重要条件。

五、结 论

大量的研究工作及中间厂的运行表明,辐射处理废气、废水、污泥、污物均有明显的经济效益和社会效益,其主要优点是:

(1)节能、节人。

辐照技术的能耗比加热处理要低得多,例如处理污泥时要低50倍。一座处理能力为200m³/日的污泥辐照处理装置,一人操作即可。

(2)免除二次污染,在烟气处理中,通过加

入适量的NH₃,不但能消除SO₂及NO_x,而且所形成的副产物是硫酸铵和硫磺铵,可作为农用混合肥料。

(3)解决了用常规法难以克服的问题。例如染料废水的脱色,有机物的辐解等都是较典型的例子。

(4)杀菌消毒能力强。用辐照处理污泥,污水、污物,杀菌效果低于检验水平。

(5)辐照技术与其他方法相结合,能产生协同效应,可大大提高处理能力。

它的缺点在于辐照源一次性投资大,且设备必须安全可靠,操作自动。

参 考 文 献

- 1、Radiation Processing for Environmental Conservation, Radiat. Phys. Chem., V24, № 1. 1984
- 2、Pilot Plant experience in Electron-Beam Treatment of Iron-ore Sintering Flue Gas and Its Application to Coal Boiler Flue Gas Cleanup, Radiat. Phys. Chem. V24 №1 1984
- 3、Flue Gas SO₂/NO_x Control by Combination of Dry Scrubber and Electron Beam, Radiat. Phys. Chem. V24, №1, 1984
- 4、Disinfection of Sewage Wastewater and Sludge by Electron Treatment, Radiat. Phys. Chem. V24, №1, 1984
- 5、Electron Beam Process Design for the Treatment of Wastes and Economic Feasibility of the Process, Radiat. Phys. Chem. V24 №1 1984
- 6、Znhibition of Trihalomethane Formation in City Water by Radiation—Ozone Treatment and Rapid Composting of Radiation Disinfected Sewage Sludge. Radiat. Phys. Chem. V25, №1—3, 1985
- 7、Design and Economic Considerations for A Cesium-137 Sludge Irradiator, Radiat. Phys. Chem. V24, №1, 1984
- (20) W. Bolse, et al., Mater. Sci. and Eng., 69, 375 (1985).
- (21) T. Butz, Hyperfine Interact., 16, 915 (1983).
- (22) T. Shinohara, et al., Hyperfine Interact., 12 297 (1982).
- (23) F. Schneider, Phys. Status Solidi A, 85, 455 (1984).
- (24) E. Recknagel, et al., Nucl. Inst. and Met., 182/183, 439 (1981).

上接38页

- (16) K. Yoshihara, et al., Radiochem. Radioanal. Lett., 58, 17 (1983)
- (17) J. A. Martinez, et al., Hyperfine Interact., 13, 307 (1983).
- (18) A. M. Rodriguez, Hyperfine Interact., 14, 227 (1983).
- (19) M. B. Kurup, et al., Hyperfine Interact., 23, 89 (1985).