

环境保护科普读物

HUANJING BAOHU
KEPU DUWU

王宝章 编

辐 射 技 术 在
治 理 三 废 中
的 应 用

原子能出版社

辐 射 技 术 在 治 理 三 废 中 的 应 用

71.299/125

出 版 社

辐射技术在 治理三废中的应用

王宝章 编

原子能出版社

内 容 简 介

用电离辐射处理三废是近十几年来发展起来的一种新技术，这种技术与常规处理方法相比，具有独特的优点。它可以用来有效地处理废气、工业废水、生活污水、污泥和固体废物等各种废物。

本书通俗地介绍了用电离辐射处理三废的基本原理和最新成果，其中包括废气的辐射处理，废水的辐射处理，固体废物的辐射处理，以及辐射的协同效应，活性炭辐射“就地”活化和辐射制备臭氧等。为便于不熟悉电离辐射的读者阅读，书中对电离辐射的基本知识做了简明的介绍。

本书不仅适合从事环境保护、辐射应用的科技人员和大学、中专有关专业师生阅读，而且也适合从事环境保护、辐射应用的科技管理人员和对环境保护、和平利用原子能感兴趣的读者阅读。

辐射技术在治理三废中的应用

王宝章 编

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

国防科工委印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ ·印张 $3\frac{1}{8}$ ·字数68千字

1983年3月 第一版·1983年3月 第一次印刷

印数001—4,000 ·统一书号: 15175·460

定价: 0.40

目 录

一、前言	(1)
二、有关电离辐射的一些基本知识	(5)
(一) 电离辐射与辐射源	(5)
(二) 电离辐射与物质作用的基本过程	(10)
(三) 剂量及其测量	(18)
(四) 辐射防护	(22)
三、废气的辐射处理	(24)
四、废水的辐射处理	(33)
(一) 辐射降低废水中的生化需氧量 (BOD) 和 化学需氧量 (COD)	(34)
(二) 废水的辐射消毒	(36)
(三) 废水中合成洗涤剂的辐射降解	(45)
(四) 废水中农药的辐射降解	(49)
(五) 废水中有机染料的辐射分解	(53)
(六) 废水中其他有害物质的辐射分解和去除	(58)
(七) 胶体的破坏	(61)
(八) 水的辐射脱臭	(65)
五、辐射处理废水的协同效应	(67)
六、辐射制备处理废水用的臭氧	(73)
七、活性炭辐射“就地”活化	(80)
八、污泥的辐射处理	(84)
九、固体废物的辐射处理	(92)
(一) 纤维素废物的辐射酸解	(92)
(二) 废纸浆污泥-塑料复合材料的辐射制备	(95)

一、前 言

日益增加的环境污染，构成了对人类和一切生物的严重威胁，成为人类和一切生物的公敌，引起了全世界人民的焦虑。当前，人类还不能有效地控制和治理环境污染，说明目前治理三废的各种方法还不臻完善。因此，寻找更加有效的治理三废的方法，就成了科学技术工作者的一项十分急迫的任务。目前对许多新的方法，如电渗析法、反渗透法、超过滤法、辐射法等，都在进行广泛的研究，其中辐射法被认为是相当有前途的。辐射法是利用放射性核素或加速器产生的射线和粒子，来治理三废消除污染的。它是治理三废的一项新技术，是和平利用原子能的一个重要方面。

用电离辐射治理三废的研究工作，国外早已开始。研究表明，电离辐射能有效地降解三废中的有机物，杀死废物中的有害微生物，提高污泥的沉降和过滤性能等。但是，由于常规三废治理方法中使用的动力多以价格便宜的石油等化石燃料作为主要能源，而辐射法的成本约十倍于常规处理方法，同时由于人们对环境污染的认识比较粗浅，评价一种治理方法，往往片面地强调其经济效益，因此人们对用电离辐射治理三废的实用价值一直存在疑虑。然而，自1970年以后人们对辐射法治理三废的认识，有了根本的转变。

首先，由于世界能源危机的出现，石油价格猛涨，缩小了辐射法与常规方法用于处理三废的费用之间的差距，相对

地提高了辐射法的竞争力。同时，石油资源短缺的现实也迫使人们发展新的能源。原子能就是人们非常重视的一种新能源。截止 1979 年底，全世界发电量的 8%，即 1.25 亿千瓦，是原子能电站提供的。估计 1985 年原子能发电量将达到全世界发电量的 16%，90 年代中期将达 30%，2000 年将达 45%（约 60 亿千瓦）。原子能发电站产生的废物——裂变产物，具有相当大的辐射能。据估计，一个电功率约为 1 百万千瓦的原子能发电站一年产生的裂变产物的辐射能（假设裂变产物的辐照效率为 10%），相当于 640 万居里的钴-60 辐射源。因此，本世纪末仅原子能发电站产生的裂变产物的辐射能就相当于 384 亿居里的钴-60 辐射源。处理数量如此巨大的核废物，最好的方法是废物利用，以废治废。因此，电离辐射治理三废就成为新的能源时代的产物，而被人们所重视。

其次，随着人们对环境科学深入的了解，对三废治理方法的评价也发生了变化。目前人们评价一种治理方法时，不仅仅考察其经济成本，更重要的是考察方法本身给环境带来的影响，舆论对这种方法的接受程度等。例如，氯气用于水的消毒或废水处理，价格很便宜，可能在目前和可预见的将来不会有任何一种方法可以竞争过它。但是，在氯气处理后的水中，余氯可能与水中的氨和有机污染物生成有毒的氯胺、氯仿、氯酚等，造成二次污染。尤其是当人们知道上述物质可能会危及人体健康时，氯气法在经济上具有的竞争力就变得意义不大，甚至毫无意义了。因此，甚至在资本主义国家，氯气消毒法也正在逐渐被淘汰。与此相反，辐射法处理三废的一个很大的优点是安全可靠，造成二次污染的可能性较小，容易得到舆论的支持。

第三，从世界范围讲，目前治理三废消除污染的着眼点，已从单纯的治理转向废物利用，即把废物作为材料或能源再利用。我国治理三废的方针是综合利用，化害为利，以废治废，变废为宝。这就对消除污染的方法提出了更高的要求。例如，城市污泥可以作为肥料或家畜、家禽的辅助饲料，因而要求污泥中不仅不能含有有害的无机物、有机物，而且要求污泥中不能含有危害生物的微生物、病菌、病毒等。在对污泥进行完全消毒方面，辐射法明显地优于其他方法。又如，纤维素废物经加酸水解成葡萄糖，葡萄糖再转变成乙醇和其他化工产品，是目前人们相当感兴趣的课题。这一处理方法的关键问题是从纤维素水解成葡萄糖的产额很低，而纤维素经辐射预处理后，可提高葡萄糖的产额，使纤维素的转换率达50%，比以往最好的方法提高近一倍。

第四，电离辐射法还具有其他方法所没有的特点。例如，当电离辐射与氧、臭氧、氯、碘或加热同时使用时，会产生独特的“协同”效应。另外，在一定条件下，电离辐射与活性炭同时使用，还会使活性炭“就地”活化再生。目前，国外正在用臭氧取代氯气来处理水和废水，常用的放电法制备臭氧耗电量高，价格贵，而用电离辐射法从空气或氧气制备臭氧，成本仅为放电法的一半。正因为电离辐射处理三废具有以上的特点和优点，从长远看，这一方法在经济上的竞争力必然会日益增大，因此世界各国相当重视用电离辐射处理三废的研究工作。国际原子能机构专门召开过会议交流各国在这方面所取得的成果。电离辐射处理三废已成为历次国际辐射加工会议讨论的主要内容之一。目前，这一工作已逐步从研究阶段过渡到实用阶段，许多国家相继建立了各种类型

的试验工厂及生产性处理装置或定型产品。

通过这本小册子，打算向读者通俗地介绍用电离辐射处理三废的一般知识。我们希望这本小册子能向从事环境保护的人员提供一些有关电离辐射的基本知识，并提供一些电离辐射处理三废的具体实例，为这些人员在考虑如何处理三废时增加一些思路。我们也希望这本小册子能使专门从事辐射应用研究的人员注意到，用电离辐射处理三废是我们未曾耕耘的处女地，在那里是大有作为的。我们更希望这本小册子能促进环境保护工作者和辐射化学工作者的协同合作，为我国的环境保护工作开辟新的途径。

二、有关电离辐射的一些基本知识

在这一章中我们将简要地介绍一些与电离辐射有关的基本知识。

(一) 电离辐射与辐射源

电离辐射，也称致电离辐射，是指能使被作用物质产生电离的高能粒子流和高能电磁辐射。高能粒子流通常包括放射性核素发射出来的中子、 α 粒子、 β 粒子，以及粒子加速器加速的电子、质子、氘核等。高能电磁辐射包括放射性核素发射出来的 γ 射线和 X 光机产生的 X 射线。由于中子可以使被作用物质产生放射性，而重荷电粒子只有非常有限的穿透力，它们在辐射加工工业（辐射处理三废是辐射加工工业的一个部门）中不能使用。因此，在处理三废中使用的电离辐射只有两种类型： γ 射线（或 X 射线）和加速电子（或 β 粒子）。

能产生电离辐射的放射性核素和装置统称为辐射源。现将处理三废中常用的辐射源简要介绍如下：

1. 电子辐射源

在辐射加工工业中使用的电子辐射源，几乎全部是各种类型的电子加速器。放射性铯-90 和 氪-85 虽然也可以放射出 β 粒子，但由于能量较低，穿透力较弱，使其应用受到了某

些限制。

在辐射加工工业中使用的各种加速器的能量通常在 0.7—10MeV 之间。能量的选择主要根据被辐照物的性质、形状以及辐照所要达到的目的而定。当辐照薄的物体或只需要物体的表面产生辐射效应时，就可以用能量较低的加速器；如果被辐照的物体较厚，且需要物体深部产生辐射效应时，则采用能量较高的加速器。

电子静电加速器 这种加速器加速能量一般为 1—3 MeV，电子束流强可达 0.1—1 毫安。能量在很大范围内连续可调，而且电子束能量单一。由于这种加速器电子束流强不大，因此在辐射加工中，多用于研究或中间试验。

电子直线加速器 这种加速器既可以用于工业，又可以用于医疗和研究。它的特点是可以得到高能量的电子，电子束流强较大。使用这种加速器最大的缺点是 X 射线的散射，给屏蔽带来很大困难，因此在工业中使用较少。

“地那米”加速器 这种加速器是高频变压器型电子加速器，它主要由高压容器、高频振荡器和控制系统组成。其能量范围从 30keV 到 4MeV，最大电子束流强可达 100 毫安。这是辐射加工工业中常用的一种加速器。

绝缘芯变压器型加速器 这种加速器由绝缘芯变压器和加速装置组成。它是低压大功率加速器，加速电子的能量在 1MeV 左右，电子束流功率可达几十甚至几百千瓦。这也是辐射加工工业中常用的一种加速器。

2. γ 辐射源

γ 射线是放射性核素在衰变过程中放射出来的一种电磁波。一种放射性核素放射出来的 γ 射线能量，可能是单一的，

也可能是几种能量的混合体。

放射性核素的衰变遵从指数定律：

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$$

λ 为衰变常数， $A(t)$ 为在时间 t 时的放射性强度。 A_0 为初始放射性强度。某一放射性核素的半衰期 ($t_{1/2}$) 定义为该放射性核素的原子衰变一半所需要的时间。从上式可知，半衰期可由

$$t_{1/2} = 0.693/\lambda$$

计算出。从辐射加工的角度，希望所用的 γ 辐射源的半衰期越长越好。

所谓放射性强度是指放射性核素衰变的速率，即单位时间衰变的次数。放射性强度的单位为居里，我们定义 1 秒钟衰变 3.7×10^{10} 次为 1 居里。从辐射加工的角度，希望放射性越强越好。目前辐射加工使用的 γ 辐射源可达百万居里。

在辐射加工工业中使用最多的是钴-60 (^{60}Co) γ 辐射源。 ^{60}Co 由非放射性的钴-59 (^{59}Co) 在反应堆中俘获热中子而制成：



^{60}Co 放出两种能量，即 1.33 MeV 和 1.17 MeV (平均能量

表1 ^{60}Co 和 ^{137}Cs 的特性

核素	形式	半衰期, 年	密度	γ 能量, MeV	产生方法	功率, 瓦/克
^{60}Co	金属	5.3	8.7	1.33 1.17	$^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$	17.4
^{137}Cs	CsCl	33	3.6	0.66	核燃料裂变	0.42

为 1.25MeV) 的 γ 射线。其半衰期为 5.3 年。 ^{60}Co γ 辐射源的一些特性在表 1 中给出。

在辐射加工工业中, 另一种具有实用价值的 γ 辐射源为 铯-137 (^{137}Cs)。它是铀-235 (^{235}U) 或钚-239 (^{239}Pu) 的裂变产物。 ^{137}Cs γ 射线的能量为 0.66MeV, 半衰期较长, 为 33 年。它的特性也在表 1 中给出。如前所述, 随着原子能工业的发展, 将给我们提供数量相当可观的廉价能源——核燃料裂变产物放射出的辐射能, 而 ^{137}Cs 是这些裂变产物中数量最大, 能量较高, 半衰期较长的一种。表 2 给出了从全世界动力反应堆中可能提取的铯放射性核素的数量估计。所以, ^{137}Cs 核素作辐射源是有很大的发展前途的。同时, 对 ^{137}Cs 源的利用, 体现了以废治废的原则。因此, 国内外都很重视 ^{137}Cs 源的开发研究工作。国外已做了大量工作, 并取得了成功的经验。有关这方面的情况, 将在以后章节中介绍。

表2 从动力反应堆废燃料中可分离出的铯放射性核素的数量

年 份	^{137}Cs		$^{134-137}\text{Cs}$	
	兆居里/年	千瓦/年	兆居里/年	千瓦/年
1975	56—63	186—208	105—118	655—731
1980	205—245	682—815	385—460	2398—2866
1985	450—610	1498—2031	846—1146	5265—7137
1990	770—1100	2564—2663	1447—2068	9009—12870
2000	1400—2700	4662—8991	2632—5076	16380—31590

^{137}Cs 一般以氯化物的形式存在, 氯化铯是高度水溶性的化合物, 因此 ^{137}Cs 源很容易被腐蚀和破损, 这是目前大量使用 ^{137}Cs 源的主要困难。同时, 从废燃料中分离 ^{137}Cs 的

工艺很复杂，成本也比较高。因此，尽管 ^{137}Cs 潜在的产量和经济竞争力都很大，但目前广泛使用的辐射源仍然是 ^{60}Co 。

3. 废核燃料元件

废核燃料元件蕴藏着巨大的辐射能。例如一个为100万城市居民提供电能的核电站（电功率相当10亿瓦），一年产生的废核燃料元件，可以处理 6×10^4 吨（剂量为1兆拉德）污泥。如果用辐射源处理这些污泥，就需要 6.4×10^6 居里 ^{60}Co 或 28×10^6 居里 ^{137}Cs 或25千瓦的电子加速器。因此，如何利用废核燃料元件就成为全世界原子能工业和辐射加工工业关心的一项很重要的课题。世界上一些原子能工业比较先进的国家从五十年代就开始了这方面的研究工作。六十年代初，英国、美国、苏联、西德、澳大利亚等国，就建立了利用废核燃料元件的辐射工厂。这类辐射工厂的辐照能力很强，一般适用于需要大剂量辐照的场合，如治理三废、医疗产品的消毒、聚合物的接枝改性等。

这种类型的辐射工厂，通常建立在核电站或核反应堆附近。其辐照室一般利用废核燃料元件的冷却池。例如澳大利亚1960年建立的利用材料试验堆的废核燃料元件的辐射工厂的辐照室，就是一个宽2米、长6米、深5.5米的水池。从试验堆取出的每一根废核燃料元件，含有52克裂变产物，其放射性强度约为 10^5 居里，放射的 γ 射线的平均能量约1MeV。在辐照室中排列着 $45(5 \times 9)$ 根废核燃料元件，元件之间的距离为30厘米。被辐照的材料装入一个直径25厘米、高150厘米的不锈钢圆筒内，辐照时沉入辐照池中。

利用废核燃料元件作为辐射加工工厂的辐射源，尚存在一些特殊问题，如其放射性衰变很快，射线能量变化较大等。

经常更换废核燃料元件，虽然是一个解决办法，但为了保持辐射源强度和能量的稳定，就需要相当多的废核燃料元件。因此，大规模利用废核燃料元件，目前尚不成熟。

电离辐射的穿透力是在辐射加工中需要考虑的一个很重要的因素。我们把穿透力定义为吸收介质的密度与射线在其中穿过的直线厚度的乘积。 γ 射线和高能电子的穿透力可以近似地认为与吸收介质的成分无关。对单能电子，穿透距离（厘米）约为 $0.33E/\rho$ ，式中 E 为以 MeV 为单位的电子能量， ρ 为以克/厘米³ 为单位的吸收介质的密度。例如，10MeV 的电子，在密度为 1克/厘米³ 的介质中可通过大约 3 厘米的厚度。 γ 射线的穿透距离比电子大得多，在吸收介质中随着深度的增加，介质吸收的能量（剂量）将指数下降（见本书辐射防护部分）。在密度为 1克/厘米³ 的吸收介质中， γ 射线的平均自由程约为 30 厘米。

最后，我们必须强调在使用 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 和各种电子加速器作辐射源时，辐射加工的任何产品，都不可能产生放射性。

（二）电离辐射与物质 作用的基本过程

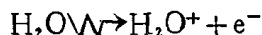
当电离辐射作用于物质时，该物质会发生各种变化，如物理变化、化学变化、生物变化等。要了解电离辐射为什么会物质发生这些变化，就需要研究电离辐射与物质作用的基本反应过程。详细讨论这些问题，虽然已超出了这本小册子的范围，但就此做简要的介绍，将有助于我们理解电离辐

射处理三废的原理。

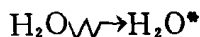
1. 基本反应过程

一般认为，当电离辐射作用于物质时，大致经历三个阶段：物理阶段、物理化学阶段和化学阶段。为了简明起见，我们用水（在处理三废中最常见的介质）为例，加以说明。

物理阶段 当电离辐射（ γ 射线和高能电子）与水作用时，通过 γ 光子或电子与水分子中电子的弹性散射、非弹性散射等过程，很快（ 10^{-18} — 10^{-17} 秒）把能量转移到水分子中的电子上。如果水分子（实际是水分子中的电子）得到的能量足以使电子脱离水分子核电场的束缚，则会出现水分子的电离：



γ 表示电离辐射的作用。如果水分子中的电子得到的能量不足以克服水分子中核电场的束缚，水分子中的电子就从低能级跃迁到高能级，生成激发分子：



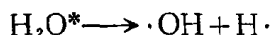
前一反应中生成的电子（ e^- ）称为次级电子。次级电子的能量从几个电子伏直到几千电子伏。这些次级电子还可以继续电离和激发其他分子。在电离和激发其他分子的同时，次级电子的能量逐渐减少（慢化），最后变成仅具有热运动能量的热电子。

因此，概括地讲，所谓物理阶段就是介质分子吸收辐射能后，生成激发分子、离子和次级电子，以及次级电子慢化成热电子的过程。

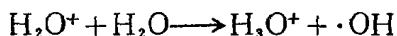
需要说明的是在物理阶段中，所生成的离子、热电子和激发分子是不连续地、成团地分布在入射粒子（ γ 射线、高能

电子)的径迹上。我们把离子、热电子、激发分子组成的集团称为云团(如图1)。

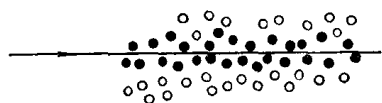
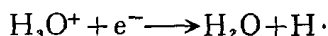
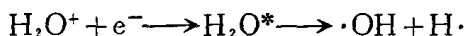
物理化学阶段 在物理阶段生成的激发分子、离子和次级电子(已慢化为热电子),通过解离、慢电子俘获、离子中和和分解、激发分子的解离、离子-分子反应以及激发分子的双分子反应等各种过程生成自由基,例如激发分子的解离反应:



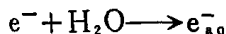
离子-分子反应:



中和反应:



次级电子还可以进行水合反应,生成水合电子 e_{aq}^- :

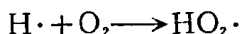
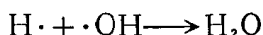


所有这些反应就构成了辐射化学反应的物理化学阶段。这个阶段包括电离和激发产物(H_2O^+ 、 e^- 、 H_2O^* 等)自身的反应以及它们与介质分子(如 H_2O)的反应。通过这些反应,在云团中生成了各种活性粒子($\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 等)。

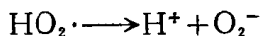
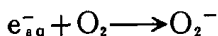
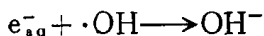
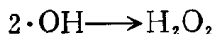
图1 在粒子径迹中云团(直径约为 $20\text{\AA}$)的分布

化学阶段 是指在云团中生成的各种活性粒子($\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 等)引起的反应。它们一方面从云团中向外扩散,

一方面在扩散过程中又彼此反应,



(反应体系中的 O_2 系指废水中或多或少地含有的溶解氧)



生成各种分子产物和其他的活性粒子。这些分子产物以及在扩散过程中没有经历以上反应的活性粒子就均匀地分布在整个介质中。它们在介质中可以彼此反应,也可以与外加溶质反应。所谓辐解初级产额就是指在这一阶段生成的各种活性

表3 水辐解初级产额

	G 值	毫克分子/公斤·兆拉德
$\cdot\text{OH}$	2.6	2.7
e_{aq}^-	2.6	2.7
$\text{H}\cdot$	0.6	0.6
H_2O_2	0.75	0.8
H_2	0.45	0.5

粒子和分子的产额。也可以这样讲,初级产额就是指在没有外加溶质的情况下,当辐照体系达到热力学平衡时,各种活性粒子和分子的产额。对水而言,它的主要初级产物为 $\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 e_{aq}^- 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 H_2 、 H_2O_2 。它们的生成反应可以综合如下: