

# Radiolyse — En kommende metode i vann, slam og avløpsbehandling?

Av Dag Berge.

Dag Berge er cand.real. og avdelingssjef på NIVA.

## 1. Innledning

Det moderne samfunn produserer stadig mer avfall, både fra husholdning, jordbruk, energiproduksjon, transport, industri og næringsvirksomheter. Hvert år syntetiseres flere tusen nye kjemiske stoffer. De fleste av disse er naturfremmede, dvs. naturens nedbrytere har problemer med å omsette dem. Mange av stoffene er i tillegg giftige for naturens innbyggere både på kort og lang sikt. Slike stoffer kalles miljøgifter. Andre stoffer er mindre giftige, men skaper allikevel betydelige problemer i resipienten, f.eks. fosfor og nitrogen. Avløpsvann fra husholdninger, husdyrhold, fiskeoppdrett, slakterier, m.m. er dessuten befengt med patogener.

For å hindre at skadelige stoffer slipper ut til vann og luft, bygger man renseanlegg. Dette er vel og bra for de resipientene man vil bedre, men enten man fjerner stoffer fra vann eller røykgasser får man et nytt problem, nemlig en masse konsentrerte avfallsstoffer. Disse er ikke alltid så lett å bli kvitt. Man bør ikke gå lenger enn til norske kommunale renseanlegg for å finne slamavsetningsproblemer, f.eks. på VEAS utenfor Oslo. Enda verre er det å bli kvitt miljøgiftig industri-slam, f.eks. det sterkt PAH-holdige røykvaskeslammet fra ferrosilisium, kfr. Tinfos jernverk.

Slam fra kommunale renseanlegg er et meget godt jordforbedringsmiddel. Det tilfører ikke jorde bare verdifull næring, men også viktige organiske stoffer, i en tid hvor det meste jordbruket drives med sterkt negativ humusbalanse (Hansen 1986). Betenkelighetene som bønder og kommuner har med å anvende kloakkslam på jorda, er dels faren for spredning av patogener, dels lukt, og dels innhold av tungmetaller. Fra vanlig kommunalt kloakkslam utgjør ikke tungmetaller noe stort problem (Webber 1984, Lessel 1985), men kan derimot være høyst aktuelt ved industrielt slam. Ellers knytter problemene fra industrielt slam seg oftest til innhold av organiske mikroforurensninger.

Man må i fremtiden søke etter renseprosesser som ikke bare fjerner forurensninger, men som bryter dem ned til godtagbare komponenter for trygg resirkulasjon. En slik *ny metode* som delevis oppfyller dette ønsket, og som i senere tid er blitt viet sterkt økende forskningsinnsats, er å utnytte radiolyse- og radiolyseprodukter dannet ved høy-energetisk ioniserende stråling (Singh et al. 1986).

## 2. Radiolyse

Høy-energetisk stråling interagerer med vann (indirekte radiolyse) og

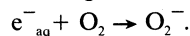
avfallsstoffer (direkte radiolyse) og danner ioner, frie radikaler og andre kortlevende høyreaktive stoffer. Disse stoffene forårsaker igjen kjemiske og biologiske endringer i avfallet som blir bestrålt og kan utnyttes i en lang rekke rensesammenhenger. Radikaldannelse i selve avfallsstoffene (direkte radiolyse) er i de fleste avløpsvann av mindre viktighet enn radikaldannelsen som skjer ved spalting av selve vannmolekylet (indirekte radiolyse, Butler et al. 1984). Det er først og fremst her radiolyse skiller seg fra fotolyse. UV er kun i stand til å danne radikaler i organiske forurensningskomponenter som absorberer lys, eks. PAH, humus, m.m., men har ikke energi nok til å spalte vannet i frie radikaler. Dessuten kan ikke UV nyttes på turbid vann, slam eller fast avfall, mens f.eks. gammastråler besørger en effektiv radikaldannelse i vann- eller slamtykkelser på flere fot (Singh et al. 1986). Elektronbestråling er mer effektivt enn gamma mht. å danne radikaler. Dette har først og fremst sammenheng med at elektroner fra en akselerator blir produsert med mye større fluks enn de raske elektronene som oppstår som følge av gammabestråling. Elektronbestråling har imidlertid mye mindre gjennomtrengningsevne enn gammastråler. Gjennomtrengningen er avhengig av strålingsenergien, og som praktisk grense oppgis 1 cm pr. 3 MeV for vann og vannlig avfall.

De viktigste stoffene som dannes er hydroksylradikaler, frie hydratiserte elektroner, hydrogenradikaler, hydrogenperoksid, samt hydrogen. Reaksjonene skjer i løpet av mindre enn et picosekund. Utbyttet av primærprodukter ved radiolyse av vann ved  $^{60}\text{Co}$  gamma-bestråling er gitt i tabell 1 (etter Appleby & Schwartz 1969).

Hydroksylradikalet ( $\cdot\text{OH}$ ) er det sterkeste oksidasjonsmiddelet man kjenner til med en reaksjonskonstant på ca.  $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Det er først og fremst den oksidative evnen til disse radikalene som gjør bestråling så interessant i rensesammenheng. Prosessen kalles *Oxi-radiation*, og er et særlig interessant utgangspunkt mht. fjerning av organiske miljøgifter. Man er nemlig ved hjelp av gamma- og elektronbestråling i stand til å dekomponere et hvert organisk stoff til  $\text{CO}_2$  og vann (Singh et al. 1986, JAERI 1988).

Hydrogenperoksid dannes ved reaksjon mellom 2 hydroksylradikaler. Dette er også et sterkt oksidasjonsmiddel som bevirker spontanoksidasjon av organisk materiale.

De frie hydratiserte elektronene er sterke reduksjonsmidler. Disse har en luftfjernende effekt gjennom nøytralisering av ladning, samt bevirker dehalogenering (JAERI 1988). Den reduserende effekt av de hydratiserte elektronene reduseres betydelig hvis oksygen er til stede i det følgende reaksjon skjer:



Tabell 1. Primærprodukter ved radiolyse av vann ved  $^{60}\text{Co}$  gamma bestråling.

Produkt	$\cdot\text{OH}$	$e_{\text{aq}}^-$	$\cdot\text{H}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2$
Utbytte (molekyler/100 eV)	2.78	2.70	0.61	0.61	0.43

Hydrogenradikalene bevirker til avfarging, men bidrar lite til oksidasjon.

Bestråling fører dessuten til en effektiv desinfeksjon av patogenholdig avfall. Denne skyldes dels direkte radiolysemediert oksidasjon inne i organismene, men også andre vitale molekylære endringer forårsaket av det fysiske bombardementet en bestråling i virkeligheten er. Bestrålingsdesinfeksjon har den store fordel framfor andre metoder at den trenger gjennom spore- og hvilcelleskall samt trenger inn i partikulære forurensninger.

### 3. Aktualitet og bruksperspektiver

#### 3.1 *Hvorfor økt aktualitet nå?*

Det har vært forsket på bruk av radiolyse i rensesammenheng i snart 2 dekaner. Metoden har imidlertid fått betydelig øket interesse nå i det siste av forskjellige grunner, hvorav de viktigste er:

- Økt fokusering på rensing av organiske miljøgifter.
- Økt krav til desinfeksjon, både av drikkevann, avløpsvann og slam (for resirkulasjon).
- Man har fått elektronakseleratorer i produksjon, noe som for små anlegg er billigere enn faste isotoper.
- Man har begynt å utnytte cesium fra kjernekraftavfall, noe som er billigere enn å aktivere kobolt.
- Man er blitt klar over at bestråling fører til endrete oksidasjonstrinn og ladningsstrukturer for en rekke molekyler, noe som gjør at felling og koaguleringsreaksjoner kan gjøres mer effektive.
- Sist, men ikke minst har man forstått å utnytte det faktum at bestråling nærmest alltid fører til at den

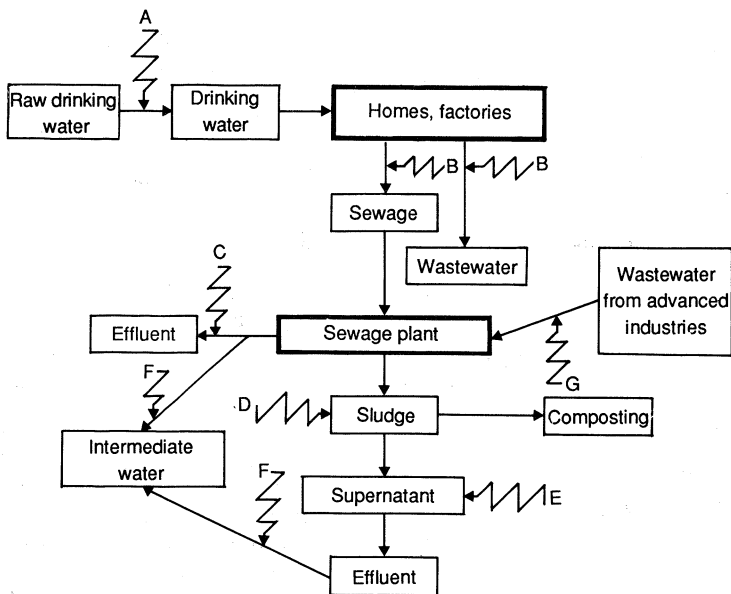
biologiske nedbrytbarheten (BOD) i avfallet øker. Den biologiske nedbrytbarheten øker ofte med en tier potens. Dette gjør at kombinasjonen med radiolytisk forbehandling og biologisk etterbehandling er løsnings som det nå knyttes store forhåpninger til.

Svært mye av forskningen omkring disse metodene gjøres i Japan, men det drives også forskning i USA, Canada, Sovjet, Tsjekkoslovakia, India, Sør Afrika, Vest-Tyskland. Tokyo Institute of Technology og særlig Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute må kunne sies å ligge lengst fremme. Ved sistnevnte institusjon har de bl.a. utviklet et 20-talls patenterte rensesprosesser. De fleste av disse er rettet mot fjerning av organiske problemforbindelser i industriavløpsvann, men det er også gjort nyvinninger innen drikkevann (desinfeksjon og blokkering av trihalometandannelse ved klorering), samt kommunalt avløp og slambehandling.

#### 3.2 *Bruksperspektiver i vann-, slam- og avløpsbehandling*

Før vi går inn på noen eksempler på bruk, gir vi først en summarisk sammenstilling av hvilke felter ioniserende stråling har potensiale innen vann-, slam- og avløpsbehandling:

- 1) Desinfeksjon av alle typer avfall. Trenger inn i partikulære forurensninger.
- 2) Istand til å oksidere alle organiske problemgifter helt ned til karbondioksid og vann.
- 3) Gjør persistente stoffer biologisk nedbrytbare.



Figur 1. I Japan forskes det aktivt på anvendelse av ioniserende stråling i en rekke ledd i vann- og avløpsbehandling (etter JAERI 1988). Sikk-sakk pil indikerer prosesser hvor bestråling inngår.

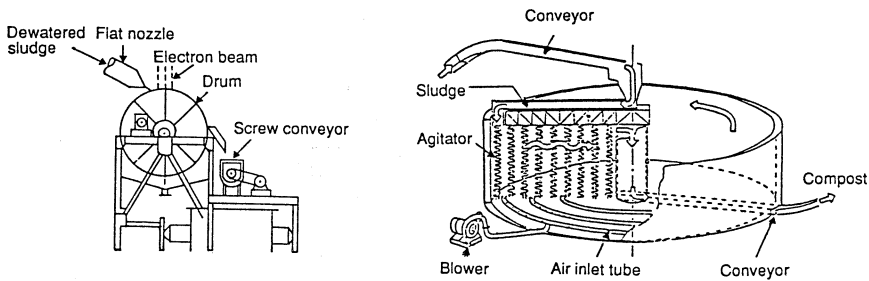
- 4) Forurensninger fjernes uten at stoffer tilsettes.
- 5) Aksellerasjon av biologisk nedbrytning, f.eks. slamkompostering.
- 6) Lukt fjerning.
- 7) Avfarging.
- 8) Effektivisere fellingsreaksjoner.
- 9) Blokkering av trihalomethandannelse ved klorering av humusholdig drikkevann.

Fig. 1 viser ledd i vann- og avløpsbehandling hvor det anvendes/forskes på anvendelse av ioniserende stråling i Japan (JAERI 1988). Det vil føre for langt å gå inn på eksempler fra alle disse områdene, men det kan være illustrativt å komme inn på noen av dem.

### 3.3 Eksempel på utnyttelse av radio-lyse i slambehandling

Jeg vil da begynne med et pilotprosjekt for kommunal slambehandling i Takasaki, Japan (Hashimoto et al. 1987). Man benytter seg her av det tidligere nevnte faktum at bestråling fører til økt nedbrytbarhet og kaller prosessen «aksellerert kompostering ved oxidationsmetoden».

Etter avvanning presses slammet ut på en trommel via en flat «skismørelampe-liknende» tut i et tynt skikt på ca. 1 cm, hvoretter slammet bestråles med elektroner (dose = 5kGy). Med en dose-rate på 10 kGy/sec vil nødvendig bestrålingstid være et halvt sekund. Slammet er nå tilnærmet sterilt, dvs. innhold av coliforme bakterier ligger



Figur 2. *Prinsippskisse for slamkompostering etter oxi-radiation metoden ved pilot-anlegget i Takasaki (Hashimoto 1987).*

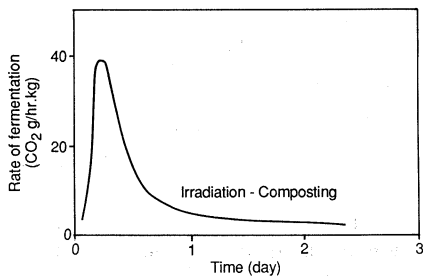
under deteksjonsnivå. Det skrapes av og føres via en skruetransportør til en tre trinns kontinuerlig komposteringsreaktor av Fair-field typen, se fig. 2. De tre reaktorene er plassert oppå hverandre og tar således liten plass. Anlegget har kapasitet på 50 tonn kompost (initieell fuktighet ca. 50%) pr. dag.

Før slammet føres inn i den første reaktoren blandes det inn «seed compost» da det bestrålte slammet ikke begynner å gjære av seg selv. Seed composten kan produseres med ønskede organismer, eller man kan bruke ferdig kompost. Sistnevnte metode er billigst, mens førstnevnte har den fordel at man kan holde luktskapende organismer utenfor.

Slammet føres inn i periferien av reaktoren og skrues under agitasjon og luftinnblåsing inn mot midten hvor det ledes inn i neste reaktortrinn på liknende måte. Tiden gjennom hvert trinn er ca. et døgn. Komposteringstemperaturen kan reguleres i intervallet 40-50 °C med luftinnblåsing, mao. er det enkelt å opprettholde optimal temperatur.

Det er en helt forbløffende komposteringshastighet de oppnår, se fig. 3. Allerede etter 6 timer er man oppe i

maksimal hastighet som når verdier over 40 g CO<sub>2</sub>/kg kompost · time (= 22 gC/kg tørrstoff · time). Ved tradisjonell areob termofil kompostering oppnådde de etter 3 døgn ved optimale betingelser på ubestrålt slam en maks. hastighet på 4 g CO<sub>2</sub>/kg kompost · time (= 2.18 gC/kg tørrstoff · time). Denne siste verdien er på linje med maks. hastigheter man har oppnådd ved aerob termofil kompostering her i landet, Ø. Vethe, GEFO, pers. medd.. Allerede etter reaktortrinn 2 er slammet nærmest utgjæret.



Figur 3. *Komposteringshastighet ved oxi-radiation prosessen.*

Fordelene ved denne type slamkompostering er mange:

- Prosessen er rask, 8—10 ganger raskere enn tradisjonell kompostering.
- Prosessen er lite plasskrevende. Ved en kapasitet på 200 tonn kompost pr. døgn er plassbehovet oppgitt å være ca. halvparten av tradisjonelle aerobe termofile komposteringsanlegg.
- Slammet er nærmest patogenfritt. Resultatene er i mange tilfeller bedre enn pasteurisering (mer effektiv på sporer, egg og hvileceller). 12 parallelle prøver fra blandet kompost stabilisert ved vanlig aerob termofil kompostering inneholdt mellom 100 og 10000 colforme bakterier pr. gram kompost, mens resultatet var 0 for alle 12 prøvene etter stabilisering ved oxi-radiationprosessen.
- Slammet har meget svak lukt, da luktskapende organismer som **Fusarium** etc. slås effektivt ut ved bestrålingen, samt at flere av radikal-reaksjonene ved bestrålingen i seg selv er luktreducerende.
- Det er mye lettere å få bønder til å ta i mot et slam som er tilnærmet helt sterilt og ikke har sjenerende lukt.
- Man trenger ingen etterlagring før spredning på jorder.
- Som følge av flere av de ovennevnte punkter kan slammet stabilisert ved oxiradiation inngå i pelletsproduksjon etter langt mindre forbehandling enn slam stabilisert på tradisjonell måte.

Strømbehovet for å bestråle en slammengde på 50 tonn pr. døgn er oppgitt til å være 15 kW.

Det er i samme artikkelen (Hashimoto et al. 1987) gjort et grundig økonomisk regnestykke over hvordan

slambehandling etter Oxi-radiation prosessen kommer ut sammenliknet med vanlig aerob termofil kompostering. Oxi-radiation kommer billigst ut for anlegg større enn ca. 60—70000 p.e. det er imidlertid vanskelig å overføre disse tallene til norske forhold, noe som bl.a. skyldes store forskjeller i slikt som tomtepris, strømpris, bygningskostnader etc. Dessuten er slammet kompostert ved oxi-radiation kvalitativt bedre enn ved tradisjonell aerob termofil kompostering. Sammenliknet med pasteurisering, kommer imidlertid oxi-radiation langt billigere ut.

Ved Geiselbullach i Vest-Tyskland oppgir Lessel (1987) at slambehandlingskostnadene ved bestråling fra cobolt-60 gamma er halvparten så dyrt som pasteurisering, og at man ved overgang til cesiumbasert bestråling vil komme ned i en tredjedel av hva pasteurisering koster. Ved Geiselbullach anlegget er prosessen (flyteslambestråling) betydelig effektivisert ved at man oksygenerer samtidig med bestrålingen.

Det finnes etterhvert flere slambehandlingsanlegg rundt i verden hvor man bruker ioniserende bestråling, se tabell 2.

### 3.4 Eksempel på utnyttelse av radiolyse ved rensing av industriutslipp

Som eksempel på hvordan den biologiske nedbrytbarheten av organiske miljøgifter oftest øker etter bestråling gjengis forandringen i  $BOD_5$  i et utslipp inneholdende ethylene glucol monomethyl ether (JAERI 1988), se fig. 4.

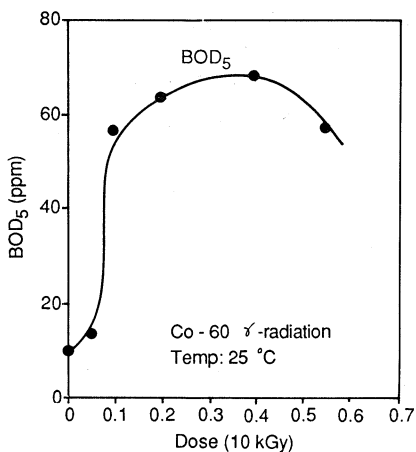
I neste eksempel, fig. 5, vises hvordan et utslipp inneholdende polyoxy-nonyl ether lot seg felle med  $Fe^{3+}$  etter bestråling under nitrogenatmosfære (JAERI 1988).

Tabell 2. Steder hvor man har tatt i bruk ioniserende stråling i slambehandlingen, gjengitt etter Krishnamurthy (1988).

Lokalitet	Aktivitet	Kapasitet	Anvendes på
University centre, Florida, USA	cobolt-60	560 Ci	flytende slam
Palmdale Plant Florida, USA	cobolt-60	16 kCi	flytende slam
Boston, Deer Island USA	Aksellerator	1,5 MeV	flytende slam
Virgina Key, Florida, USA	Aksellerator	1,5 MeV	flytende slam
Sandia Lab. USA	cesium-137	1 MCi	avvannet slam
Albuequerue USA	cesium-137	15 MCi	avvannet slam
Geiselbullach Vest-Tyskland	cobolt-60	600 kCi	flytende slam
München Vest-Tyskland	cobolt-60	150 kCi	flytende slam
Belgia **	cobolt-60	600 kCi	flytende slam
Takasaki Japan	Aksellerator	2 MeV	avvannet slam kompostering
Borovlyany Sovjet	cobolt-60	500 kCi	flytende avfall
Borovlyany Sovjet	Aksellerator	2,5 MeV	flytende avfall
Czhekoslovakia	cobolt-60 aksellerator	— —	avvannet slam som dyrefør
Baroda** India	cobolt-60	500 kCi	flytende slam

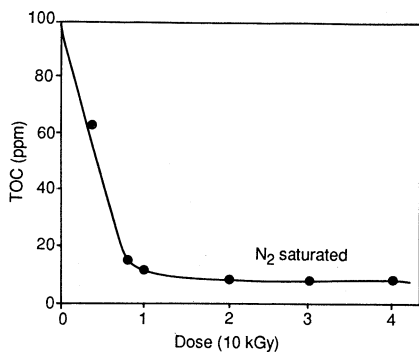
\*\* ) Under bygging.

I de fleste av disse anleggene er hensikten hovedsakelig desinfeksjon.

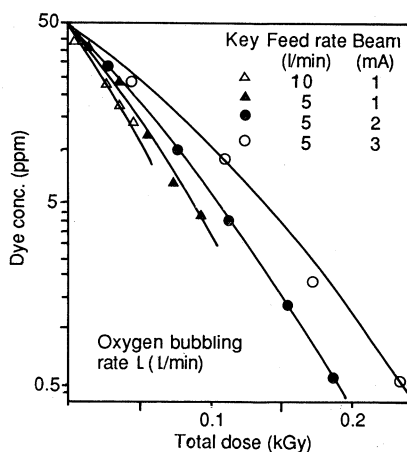


Figur 4. Forandringen i biologisk nedbrytbarhet ( $BOD_5$ ) i et utslipp inneholdende ethylene glycol mono-methyl ether etter bestråling (JAERI 1988)

Ved JAERI har man også funnet ut at uansett hvilke forurensninger som finnes i et farget industriutslipp, skjer det en effektiv avfarging ved bruk av elektronbestråling som vist i fig. 6.



Figur 5. Hvordan bestråling virker inn på felling av polyoxy-n-nonyl ether i et japansk industriutslipp (JAERI 1988).



Figur 6. Avfarging av industriutslipp skjer effektivt ved elektronbestråling (JAERI 1988).

#### 4. Hvor står man i Norge.

Så vidt meg bekjent er det ikke gjort noen FOU omkring disse renseteknologier i Norge, heller ikke i Norden.

NIVA utførte noen få eksperimenter med gammabestråling av diverse avløpsvann (ca. 75 prøver) i 1987/88 i forbindelse med et biotilgjengelighetsprosjekt (Berge og Källqvist 1988). Hensikten var her utelukkende sterilisering, først og fremst derping av bakterier og alger. Dosen som prøvene ble utsatt for var ca. 15 kGy. Det ble forsøkt med vanntykkelse fra 10–25 cm. Vi fikk ikke vekst av bakterier eller fremmedalger i noen av de bestrålte prøvene. Vi har nå innledet et samarbeid med IFE for videre testing av oxi-radiation prosessen på ulike typer problemavløpsvann. Det er også gjort kopling med et internordisk prosjekt som går på rensing av miljøgifter i industrielt avløpsvann. Hvor stor forkningsinnsats vi vil



nedlegge omkring disse teknologier, er imidlertid ikke avklart.

Vi er overbevist om at et ligger store muligheter i å utnytte den økte biologiske nedbrytbarheten en bestråling medfører i rensesammenheng. Kombinasjonen oxi-radiation med etterfølgende biologisk rensing vil i fremtiden høyst sannsynlig bli en mye brukt metode til å bryte ned miljøgifter.

Det er også sannsynlig at kravene i fremtiden skjerpes når det gjelder desinfeksjon av kommunale utslupp. F.eks. kan nevnes at flere land (bl.a. Vest-Tyskland fra 1. jan. 1987, Lessel 1985) nå krever desinfeksjon av slam for å anvende det på jorder hvor det produseres forplanter eller matvarer. Det eneste jevn gode alternativet til bestråling mht. rask og sikker desinfeksjon, er pasteurisering, noe som faller langt dyrere.

Usikkerheten omkring driften av strålingskilder har lenge vært et psykologisk hinder for utnyttelse av de radioteknologiske rensesmuligheter. I

dag er ikke dette lenger noe praktisk problem. Dessuten, så lenge man holder seg til «ikke-aktiverende» stråling som gamma og elektroner, er det helt utelukket at det kan skje noen «radioaktiv forurensning». Verden er etter hvert blitt i ferd med å forstå dette, noe som bl.a. bekreftes av at bestråling som steriliseringsmetode for matvarer innføres i stadig flere land. I Norge steriliseres nå alt krydder på denne måten.

Det er mange besnærende rensesmuligheter i tilknytning til ioniserende stråling, både oppdagede og uoppdagede. Særlig spennende muligheter ser det ut til å ligge i koplingen av «oxi-radiation» med bioteknologisk etterbehandling, hvor man har en reell mulighet til å bryte ned og fjerne organiske problemgifter av nærmest alle slag uten at kjemikalier tilsettes. Gjennom bestrålingens innvirkning på oksydasjonstrinn og ladningsstruktur burde det også være muligheter til å utnytte prosessen til fjerning av tungmetaller.

## LITTERATUR

- Appleby, A. & H. A., 1969. Radical and Molecular Yields in Water Irradiated by  $\gamma$ -rays and heavy Ions., J. Phys. Chem. 73.
- Berge, D. og T. Källqvist, 1988. Algetilgjengelighet av fosfor i jordbruksavrenning sammenliknet med andre forurensningskilder. Vekstforsøk med ferskvannsalgen *Selenastrum capricornutum*. Fase-1 Fremdriftsrapport. NIVA rapport 0-87079, 25 sider.
- Butler, J., E. J. Land & A. J. Swallow, 1984. Chemical Mechanisms of the Effects of High Energy Radiation on Biological Systems. Rad. Phys. Chem. 24., 273.
- Hansen, H., 1986. Vasspest som gjødsel og jordforbedringsmiddel. Hovedoppgave ved Inst. jordfag., NLH., 60 sider.

- Hashimoto, S., K. Nishimura, H. Watanabe, H. Watanabe, 1987. Economic Feasibility of the Irradiation Composting Plant of Sewage Sludge. Paper from the Second Research Coordination Meeting of the IAEA's Joint RILS/RIPC Coordinated Research Programme on: Radiation Treatment of Sewage Sludge for safe Reutilization, Bombay, India, May 1987. 24 sider.
- JAERI, 1988. Wastewater Treatment by Electron Beams and Gamma Rays. Report from Department of Research, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, 35 sider.
- Krishnamrthy, K., 1988. Nuclear techniques in sludge treatment. Papers from the National Conference on Industrial Applications of Isotopes and Radiation Technology, Febr. 1988, Bombay, India.
- Lessel, T., 1985. Sewage Sludge, Soil and Heavy Metals: Situation in Geiselbullach, FRG. Report from Abwasserverband Amperegruppe, Eichenau, FRG. 3 sider.
- Lessel, T. H., 1987. Disinfection of Sewage Sludges by Gamma-Irradiation and Alternative Methods. Paper from the Second Research Coordination Meeting of the IAEA's Joint RILS/RIPC Coordinated Research Programme: Radiation Treatment of Sewage Sludge for safe Reutilization, Bombay, India, May 1987. 24 sider.
- Singh, A., N. H. Sagert, J. Borsa, H. Singh, & G. S. Bennett, 1986. The use of high-energy radiation for the treatment of wastewater: A review. Report from The Radiation Applications Research Branch, Atomic Energy of Canada Limited Research Company, Whiteshell Nuclear Research Establishment, Pinawa, Manitoba, Canada. 19 sider.
- Webber, M. D., 1984. Waste metals - The Canadian approach for limiting metals on land from municipal sludges. Paper from the Symposium on Land Use Models for Agricultural Production and Environmental Quality, Northeast Branch Meeting, American Society of Agronomy, Quebec, Quebec June 24—27 1984. 9 sider.