

水质放射性污染净化原理

[苏] Ю. Б. 库兹涅佐夫等 著
蔡著先 马德纲 译

中国建筑工业出版社

水质放射性污染净化原理

[苏] Ю. Б. 库兹涅佐夫等著

蔡著先 马德纲 译

中国建筑工业出版社

本书根据苏联原子能出版社1974年出版的Ю.В.库兹涅佐夫等人合著，苏联科学院通讯院士В.М.伏道文科校订的《水质放射性污染净化原理》(第二版)译出。

书中介绍了当饮用水水源中天然和人工放射性同位素的浓度超过极限允许水平时，水质净化的基本原理；介绍了微量放射性同位素在水和各种吸附系统中性状的现代概念；叙述和评价了对放射性污染水采用普通水处理方法，以及化学沉淀、离子交换、电渗析、蒸馏、浮选、生物净化等方法去除放射性同位素的净化效率。

书中附表147个，插图54幅，引述文献900多条。本书可供给水排水、环境保护专业人员，以及大专院校前述专业师生参考。

ОСНОВЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Ю.В.Кузнецов, В.Н.Щебетковский, А.Г.Трусов

Под редакцией члена-корреспондента АН

СССР В.М.Вдовенко

Москва Атомиздат 1974

水质放射性污染净化原理

蔡著先 马德纲 译

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本: 787×1092毫米1/32 印张: 12⁷/₈ 字数: 238 千字

1980年8月第一版 1980年8月第一次印刷

印数: 1—7,630 册 定价: 1.05元

统一书号: 15040·3782

目 录

绪 言	1
第一章 地面水中的放射性同位素	7
1-1 放射性同位素的来源	7
1-2 天然和人工放射性同位素的浓度	13
同位素在水体中的分配	13
1-3 核爆炸产物 天然筛分	46
1-4 天然和人工放射性同位素在给水工程用水中的 状态	61
第二章 用基本的水处理方法净化放射性污染的 饮用水	91
2-1 城市给水构筑物的主要水处理过程	91
2-2 用体积混凝法净化饮用水中放射性污染的效果	99
关于微量放射性元素与氢氧化物捕集体共沉淀的一般概念	100
用铝盐混凝	108
用铁盐混凝	109
2-3 砂滤法 混凝和过滤法的总净水效果	126
2-4 接触混凝 悬浮分离	133
第三章 用不常用的水处理法净化饮用水中的放射 性污染	137
3-1 化学沉淀法	137
同结晶沉渣共沉淀	137
结晶沉渣上的吸附	141
石灰苏打软化	146
磷酸盐混凝	154

3-2	离子交换树脂净化法	163
3-3	电渗析	182
3-4	蒸馏	192
3-5	浮选	199
	沉渣浮选	199
	泡沫浮选	201
3-6	电混凝 电浮选	207
3-7	生物净化	212
	慢速砂滤法	213
	生物滤池	215
	曝气池	217
	氧化塘	220

第四章 放射性污染的饮用水净化工艺中的 吸附剂 228

4-1	吸附净化法的一般原理 吸附剂研究的一些方法 问题	228
4-2	天然无机吸附剂	236
	蛭石、黑云母	241
	蒙脱石、斑脱土	247
	高岭石粘土	255
	白云石	257
	天然沸石	261
	含磷的矿物	266
	海绿石	270
	硅藻土、方解石、硬石膏、锰矿石、三水铝矿、褐铁矿	272
	土壤	278
4-3	人工的无机吸附剂	285
	金属的水合氧化物和氢氧化物	285
	多价金属难溶盐基吸附剂	290

杂多酸盐基吸附剂	301
硅胶	304
合成沸石	309
金属粉末	321
4-4 天然有机物基吸附剂	326
磺化煤和活性炭	327
泥炭和泥炭基吸附剂	345
木基吸附剂	349
4-5 各种吸附剂在饮用水净化工艺流程和装置中的 应用	355
文献索引	372

绪 言

本世纪五十年代初，当人类着手利用核能的时候，有关饮用水去除放射性污染的净化方法问题才开始在文献中进行讨论。核能利用的两个方面，即和平的和军事的方面，在对外部环境的影响上是不相同的，因为在每一情况下，可能进入地面水体的放射性同位素的数量多少不等。

事实上，在发生热核战争时，很多给水水源——河流、湖泊、无盖的水井等等，按文献资料判断可能受到放射性裂变产物时间暂短但却是极其强烈的污染。尽管随着时间的推移，由于两个平行进行的过程（放射性衰变和水体的天然自净）作用的结果，水的总放射性会有所降低，但应当承认地面水中某些毒性最强的放射性同位素的浓度，可能要大大超过和平时期饮用水中这些同位素的年平均允许浓度（СДК）^①。同时也不能排除这些同位素的浓度超过在战时条件下对饮用水采用的极限允许水平的可能性，人即使是短时间饮用这样的水也将是危险的。在这种情况下，除利用有盖的容器储备饮用水和地下水^②（在有地下水的地方）之外，最好是借助于特种方法净化地面水中含有的核爆炸产

① 根据 HPБ-70，用术语“年平均允许浓度”（СДК）来代替过去采用的术语“极限允许浓度”（ПДК）。

② А.С. 贝里茨基和Е.И. 奥尔洛夫在精密研究了核爆炸产物渗入地下水源的可能性以后得出结论，钻井含水层是绝对可靠的给水水源。但在极个别的情况下，松散沉积层中无曝气带，或其层厚较薄，也不能完全避免放射性同位素渗入地下水取水构筑物。

物，以使地面水完全适于饮用。

在核袭击的初期，预计体外辐射将要大大超过因饮用放射性污染的水而引起的人的体内辐射^[1]，也就是说饮用水净化问题的意义在开始时将是第二位的，但是随后体外辐射将要减弱并受到控制，饮用水的净化则将是生命攸关的重要措施。经历过剧烈辐射危险阶段的居民“到自己生命的终点，都将处于被放射现象强烈污染的环境中”^[1]，根据这一事实也可得到类似的结论。在没遭到直接核袭击的区域，而该区域又需取用来自受破坏地区的流水时，这种水就成为居民的主要辐射源；但若实施相应的饮用水净化措施，危险性也可以降至最小。

即使在平时时期，给水水源污染的可能性也不能排除。事实上，由于核能和放射性同位素广泛用于和平目的（采用核爆炸建造新的港湾，原子能船只，以及位于海滨或河流湖泊水体附近的核反应堆），导致产生了大量的并且愈来愈多的放射性废物，这些废物的安全排除和储藏是一个很复杂的问题。

如，根据国际原子能机构（МАГАТЭ）的资料，仅制取原子材料的汉福尔德的一些工厂（美国华盛顿州利契林德城）每年就向当地一条河流中排入放射性约为 $1 \cdot 10^6$ 居里（ β 放射性）的放射性废物。在这一地区每年有 1500 万米³总放射性为 $2.5 \cdot 10^6$ 居里的放射性废液渗进土壤。

英国排除放射性废物的方式也很相似。英国用管道将弱放射性废液排入泰晤士河，而该河水是用于饮用的。也有材料报导了向塞文河、布莱库奥特尔河、索洛艾费尔特等河排入放射性废液的情况^[2]。

若干年来，将玛尔库尔原子研究中心（法国）的放射性废物排入罗讷河^[3]。加拿大、美国和某些其它国家都在向

河网排除放射性废液（加拿大向奥塔瓦河排除废物。美国田纳西州奥克里季国立实验室向魏特奥卡克利科河排放，该河流入科林契河；伊里诺斯州阿勒贡国立实验室向德斯普林斯河排放）。根据帕勒凯尔等人的资料^[5]，自1944~1963年已向科林契河排放了约1100居里 Sr^{90} 、660居里 Cs^{137} 、6600居里 Ru^{106} 、1240居里稀土元素的放射性同位素和270居里以上的 Co^{60} 。

某些资本主义国家将放射性废物排至海洋岸边与深水部位。如，英国经过管道每年向爱尔兰海排放的温德斯凯尔放射性废物数量为800米³，总放射性为90000居里。按普列斯敦等人的资料^[6]，每月平均向爱尔兰海排放的 Sr^{89} 达13居里、 Sr^{90} 92居里、 Zr^{95} 1500居里、 Nb^{95} 2157居里、 Ru^{108} 160居里、 Ru^{106} 1798居里、 Cs^{137} 110居里、 Ce^{144} 567居里。丹麦将放射性废液排至罗斯基里费奥尔特，澳大利亚排至卢卡斯赫伊特湾，日本排至太平洋岸边海水中等等。

美国自1951年开始实施在海中储藏固体放射性废物的广泛计划^[7]。如，到1960年在加利福尼亚岸边已向海洋中排弃了放射性为10000居里的固体放射性废物。法国直接将放射性废物排至海洋岸边水域（法国西部阿赫海岬^[8]），荷兰经过管道排入北海^[9]，瑞典自斯吐德斯维克研究中心排至特维林德尔海湾^[10]。

苏联坚决反对利用水圈排弃放射性废物。苏联科学家证明，向海洋排除放射性废物对其中动植物的危害，因而最终结果也是对食用世界海洋食物资源的人类表现出多么巨大的危险性。

如，在黑海进行的全面的海洋学和放射化学研究证明，在这一水体中有强烈的竖向水交换，因而水面上的 Sr^{90} 经过

10年就可达到海底。某些外国研究人员曾设想黑海的深层水是不流动的，同时其年龄已有数千年，因而能在深层海水中储藏高放射性的放射性废物；但前述结论却推翻了这一见解。

基于上述情况，考虑到地球上人口的增长和用海水制取产品的技术能力的提高，海洋做为人类食物资源宝藏的作用将日益重要。就是在现在，在某些国家居民的口粮中，海产品已占所需食物总数的30%。有可靠的根据认为，在最近的将来海产品的贡献将更加巨大。

海洋被放射性废物所污染，在另一方面也表现出它的危险性。人类的技术进步伴随着淡水需要量的增加。海洋实际上是取之不尽的淡水来源，而海水的污染使这一根本性的问题严重复杂化了。

自上述实例可知，象上面那样排除放射性废物，在不远的将来对水圈会造成怎样的危险。原则上，如果现在尚未采取紧急措施，禁止利用外部环境排除放射性废物，那么在将来整个水圈都可能被放射性物质严重污染。而且这种污染可能不仅是局部的，同时也是全球性的；不仅对排除放射性废物的国家，同时对与其相毗邻的国家都将成为威胁。现行的向地球内部排弃放射性废物的方法（不采取基本卫生防护措施^[4]），可能导至具有重大国民经济意义的，且某些地方取其饮用的地下水受到严重污染。

在这种情况下，制定用以制取饮用水的地面水和地下水的净化方法已成为极其迫切和适时的问题。与制定饮用水净化方法有关的各项问题均应包括在一个总的措施计划中，这个计划应能消除放射性同位素混入人所取用的饮用水的可能性。这些措施包括：制定有效的废水净化方法；制定在净化工艺流程中得到的浓缩液中放射性同位素的可靠固着方法

(水泥固化、玻璃固化、沥青固化、在天然和人造吸附剂上固着等)；制定地面水体水质的放射性监督方法等。

放射性废物藏于地下，必须是以固体状态且高于地下水位；而放射性废液，则只有在水文地质条件适宜的极个别情况下才能在地下储藏。

国内外文献中发表的直接或间接与制定饮用水净化方法有关的研究论文证明，这一问题并未最终解决。直接与饮用水净化有关的著作发表的很少；而与放射性废水净化问题有关的研究论文却有很多。在饮用水和废水净化问题之间有着本质的区别：两个问题解决的规模不同，因而为这一目的制定的净化方法从经济观点看是实用的，但对另一目的并不实用；废水和饮用水的物理、化学和其它特性不同；对废水和饮用水提出的水质指标和净化水平不同等等。但是，研究在废水净化实践中成功采用的许多方法对制定饮用水净化方法也是有益的。

这些见解就是写本书的原由。书中介绍了国内外书刊中发表的直接或间接与饮用水放射性污染物净化问题有关的一些材料，以及作者本人的研究成果。

从放射化学的途径研究放射性污染水的净化问题时，在所研究的系统中放射性同位素的来源、浓度、分配和存在形态有很重要的意义。本书第一章就是讨论这些问题的。

在制定饮用水净化方法时必须首先评价，目前在饮用水处理实践中常用的一些方法，用其净化悬浮或溶解形态的放射性同位素的有效程度。有关这些问题在第二章内介绍。

第三章是介绍一般在水处理实践中不采用（除石灰苏打软化和离子交换外），但却在放射性污染的废水净化中得到广泛应用的一些净化方法的科学原理和效果。介绍这些方

法，同时也就评价了用其解决饮用水净化问题的前景。

目前，在放射性污染水的净化实践里，在工艺流程中各种吸附剂的采用具有重要的意义，因此，最好将文献中找到的有关此问题的所有大量资料分为单独的一章——第四章。第四章还介绍了有关天然和人工的有机和无机吸附剂性质的一些报导，同时也介绍了吸附机理的现代概念。

本书并未将所讨论的问题全部包罗在内。作者尝试简短严格地叙述饮用水净化的原理，但这一点在书中并未得到应有的反映。第二版与第一版（1968年）比较，是经过修改和补充的。

第 一 章

地面水中的放射性同位素

1-1 放射性同位素的来源

地面水的放射性是由天然和人工放射性这来源不同的两部分累积起来的。

水中天然来源的放射性同位素是由于水和岩石、土壤、大气作用而带到水里来的。由于放射性矿物和岩石的浸析和溶解过程，地面水饱含了 U^{238} 、 Ra^{226} 、 Rn^{220} 、 K^{40} 等同位素。天然水和大气互相作用，致使水中落进了元素的“宇宙合成”产物 (C^{14} 、 Be^{10} 、 H^3)。

地面水中人工放射性同位素的主要来源是：核武器试验以后的放射性散落物；反应堆燃料循环的放射性废物；科学研究试验室的放射性污染的废水；工业和医学中采用同位素时产生的放射性废物。

在核能和平利用时形成的放射性废物中，反应堆燃料循环的废物具有重要意义。燃料循环产生的放射性废物的总量可能相当多，因为目前世界各国已建造了数百个反应堆^[1]；此外，各种核装置在工作中也产生放射性废物，仅在美国各种核装置就超过4000个^[2]。

自然界中见到的放射性同位素已经处于燃料循环的早期。燃料循环包括以下几个工序：采矿、铀矿加工、核燃料的制备、用各种方法分离同位素、释热元件的制造、反应堆

工作。

在铀、钍的采掘过程中产生的粉尘，含有U、Th衰变产物的溶解化合物和气体。

铀矿和钍矿的加工包括：原矿石的破碎和精选，矿石的化学处理；用沉淀法、离子交换法和萃取法从溶液中有选择地提取铀。铀衰变的放射性子系产物就基本上被矿石化学处理后的废液流携带走（表1-1）。

铀矿加工过程的废物成分^[3]

表 1-1

工 艺 过 程	pH	U ₃ O ₈ 的 浓 度 (克/升)	浓 度 (10 ⁻⁹ 居里/升)		
			Ra ²²⁶	Th ²³⁰	Th ²³⁴ + Pa ²³⁴
酸浸，溶剂萃取	1.5	0.10	4	39	120
酸浸	3.3	0.003	5.4	1.2	48
同上	7.7	0.0003	0.33	0.028	0.18
同上	6.9	0.02	0.081	0.094	5.1
碱浸	9.9	0.009	2.0	—	—
用酸浸液反萃取	2.0	0.002	2.7	11	—

在用气散法分离同位素时，废物主要是设备去活过程形成的溶液。主要的放射性杂质是铀的同位素；但如果处理的是经再生的溶解燃料，那么在放射性废液中见到的将是钍和裂变产物。

用天然铀生产释热元件的放射性废物按特点可分为三个类型：液体、可燃固体和不可燃固体。液体中包括用于金属净化和酸洗的稀酸液。液体和固体的放射性废物的放射性比度通常不大，且在某些国家不经预处理就将其排入河流和土壤。

辐射铀加工过程中生成的废液里，一些最重要的放射性

同位素的含量列入表1-2。表1-2内列出的大部分放射性同位素都是短寿的，而主要的危险在于长寿的 Sr^{90} ， Cs^{137} ， Ru^{106} 和 Ce^{144} 。

辐射铀加工过程的废物成分^[3]

表 1-2

同 位 素	浓 度 (居里/升)	同 位 素	浓 度 (居里/升)
Sr^{89}	16.0	Ba^{140}	5.2
Sr^{90}	23.0	Ce^{141}	90.0
Y^{91}	$2.3 \cdot 10^2$	Pr^{143}	5.5
Zr^{95}	$2.7 \cdot 10^2$	Ce^{144}	$6.9 \cdot 10^2$
Ru^{103}	35.0	Nd^{147}	1.6
Ru^{106}	72.0	Pm^{147}	90.0
Te^{129}	3.1	Sm^{151}	0.56
Cs^{137}	20.0		

反应堆工作时，如果释热元件的外壳未受破坏，主要的放射性废物是用过的热媒（水，空气）。热媒中的放射性同位素是在用中子辐射热媒本身，杂质，腐蚀产物和反应堆结构材料时形成的。此时产生的放射性同位素的光谱是非常宽的。

科学研究实验室的放射性废物在化学成分和同位素光谱方面是极其不同的。这些废物中含有各种各样的同位素，其中也有象 Sr^{90} 和 Cs^{137} 这样长寿的同位素。废物放射性比度的水平通常小于 1 居里/米³。

医学中也采用象 I^{131} 、 P^{32} 、 Au^{98} 、 Ca^{45} 、 S^{35} 等等之类的同位素，其放射性为 1 到若干毫居里。

放射性同位素也在工业中采用，如在利用示踪原子法时，但主要是以密封的辐射源的形式（在伽玛探伤时等），此时放射性废物具有的放射性为若干毫居里。

放射性同位素带进地面水里的危险性如下所述。

在许多国家中放射性废物经处理使放射性达到卫生监督机关规定的水平之后，即直接排入做为饮用水水源的河流^[3]。但有时放射性废物未经预先处理也向河流中排弃。如，美国西部各州的26个用铀矿生产浓缩铀的水冶厂中，有10个厂每天随废水排入河流约10居里 Ra^{226} ^[4]。类似的情况致使被污染的阿尼玛斯河水的取用者每天摄入机体的 Ra^{226} 量几乎是极限允许标准的300%^[5,6]。

放射性废物的储藏（将放射性废物排入土壤、将储罐沉入海洋、将放射性污染的废水注入矿井等等^[7]）并不能永远可靠地保证放射性同位素在储藏点固定不动。未估计到的和周围介质的互相作用可能导致放射性同位素大量迁移到地下水，并由地下水迁移进地面水里。

放射性废液的地下储藏法是在美国汉福德广泛采用的。这个地区到1959年曾向井内排除了 $15 \cdot 10^{19}$ 升以上的放射性废液，裂变产物总放射性为 $2.5 \cdot 10^6$ 居里^[8]。尽管采取了防备措施（选择了地质和水文地质条件最适宜的地区），但放射性废物还是扩散了很大面积。如，最初的储藏面积为 370米^2 ^[9]，而经15年后，放射性废物扩散的面积达 8000米^2 （图1-1）。

核爆炸用于和平目的（港湾、渠道、水库施工，建造石油、燃气等等的地下储罐），是放射性同位素污染外部环境的潜在根源。有时这种污染可能相当严重，研究表1-3中的资料即可看出这一点，表中汇集了拟定在美国进行的核爆炸的可能辐射效果^[10]。

核反应堆的事故和净化构筑物的故障可能使饮用水源遭到危险的污染。在温德斯凯尔发生事故时，放射性区部分熔

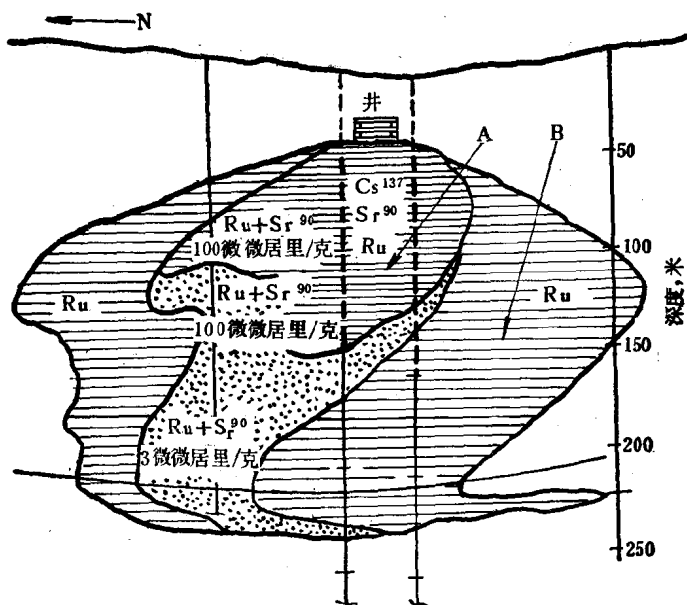


图 1-1 放射性废物最初储藏面积(A)
经15年增加的面积(B)

化,这次排到大气里的放射性产物在整个反应堆建造史上都是最多的,其数量为 $I^{131} 2 \cdot 10^4$ 居里、 $Te^{132} 1.2 \times 10^4$ 居里、 $Cs^{137} 6 \cdot 10^2$ 居里、 $Sr^{89} 80$ 居里和 $Sr^{90} 2$ 居里^[11]。

但是,应指出,反应堆发生事故还是极少见的。如,根据一篇论文^[12]的评价,反应堆的事故频率对每个反应堆每年而言小于 10^{-2} 。注意到现在关于各国到2000年核反应堆概数的预测 ($5 \cdot 10^3$ 个) 和今天的安全因素^[13], 可以得出结论,在现阶段事故的概数约为每年数十次。

应指出,在反应堆正常运行时,特别是在第一环路不闭