

放射废水净化处理
调研报告总结

放射性废水淨化和处置調研报告

总 結

中国科学院原子能研究所

一九五九年五月

摘

要

本报告叙述了原子能企业废水的生成和性质，说明了废水处理工作的重要性和必要性。它不仅影响人民的健康安全，而且影响原子能事业发展的速度。并扼要的叙述了有关废水处理工作的国际现状。由此可知高水平废水，过去多采用蒸发浓缩不锈钢桶贮存的方法，现各国正在研究用粘土等惰性固体吸附和高温灼烧成玻璃状固体而处置的方法。中水平废水，英、法等国多采用凝聚过滤法，其所用的凝聚剂为礬土，磷酸钙等。比利时是采用凝聚过滤再通过无机离子交换剂（蛭石，褐煤、绿沙、锯末），美国多采用土地处置法。低水平废水，英、美等国多采用土地处置和废水排入海、河流中。苏联是采用凝聚过滤，离子交换法，废物处置：是惰性固体吸附后灼烧成玻璃状或陶瓷状固体而处置的方面发展。

(一)原子能企业廢水的概况:

1.放射性廢物的生成和性质

各种反应堆,不論是动力堆,軍用生产钚的堆,或为实验性目的的堆,在其运转中都不不可避免地产生一种副产物;放射性元素的复杂的混合物。这些放射性元素是在裂变过程中生成的,例如 $u-235$ 在中子轰击下分裂,产生质量数从 72 到 161 之間所有的核,其中包括了卅种以上的元素同位素,都以不同的量生成。这些裂变产物,大部分是固体,有些是气体,并且大部分在形成时是放射性的,从核中抛出带电粒子的性质,这些带电粒子通常是 β 粒子,在少数情况下是 α 粒子,伴随着带电粒子的抛出,在大多数情况下都会有波长很短的电磁辐射放出,这种辐射即叫作 γ 射线。这些射线照射到人体組織时,会使人体組織受到伤害。因此在原子能利用中产生的副产物:裂变产物的安全处理就成了一个严重的问题。就英国 1956 年每年发电量六百万瓩电力的反应堆,需要有 6 到 8 吨 $u-235$ 发生分裂,因此就得产生相应重量的裂变产物,它所具有的放射性大约为 10^9 居里(十亿居里)。

根据对危害的一些了解,计算出 10^9 居里的裂变产物需要一百万立方哩的海水来稀释,才能使其浓度降低到允许水平。这样大的体积相当于全世界海洋的总体积的 0.8%。据英国原子能委员会报告估计在本世纪之末全世界的原子动力的总数值估计为 1965 年英国数值的五十倍到一百倍,因此每年将产生 10^9 居里的放射性,很显然这样多的裂变产物是不能抛在海里或随便进行处理。相反的,提出了一个必须加以解决的问题,否则发展原子能的计划就不可能完成。事实上如果不是在原子动力的发展中不断

地解决这个问题，原子动力事业就可停滞不前，或进展放慢。

2. 廢水主要来源有四

1. 鈾工場—鈾矿提炼鈾过程产生的廢水，

2. 反应堆出来的廢水；—元件堆循环迴路的廢水，冷却水，热室洗涤水。

3. 同位素装备工場的廢水。

4. 热鈾处理工場的廢水。

其中放射性水平最高而数量較大的是热鈾处理工場的廢水，因此是我們工作的主要对象。现将热鈾工場廢水的情况概述如下，在溶解照射过的核燃料棒所得到的溶液，其中含有鈾、钚和元件保护，罐的材料以及各种裂变产物的硝酸盐。一般硝酸是过量的。在經過萃取过程中还加入盐析剂如硝酸铵，硝酸铝等，由于处理方法不同，因此这些廢水的放射性强度，

比放射性与化学組成也是不同的，根据放射性水平可以把它們分成三类。

廢液的类型	来源	每溶液 β — γ 放射性范围	估計每天廢液总量公升/天
高水平	萃取器	1—100 c	約几千公升/天
中水平	鈾的低化，钚的纯化 鈾棒存放池 溶剂洗涤	0.1~1 c	約几千—几千万公升/天
低水平	溶剂洗涤 鈾棒存放池 实验室	痕量—几分之一 mc	約几百万公升/天

廢水所含的元素种类很多主要的有

稳定性元素: Al, Zr, NH_4^+ , Na

酸类: HCl, HNO_3 , HF.

有机物: TBP (C_4H_9)₃PO₄, Dihutyl carhitol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\cdot(\text{CH}_2)_3$, Hexone, 煤油。

放射性元素: U^{238} , Pu^{239} , Am^{241} , Cm^{242} , 裂变产物在冷却一个月

以后主要的有 14 种: Sr^{89} , Y^{90} , Zr^{93} , Nb^{95} , Tc^{99} , Ru^{103} , Te^{129} , I^{131} , Cs^{137} , Ba^{140} , Ce^{141} , Pr^{143} , Nd^{147} , Pm^{147} .

自由基: OH, H_2O_2 .

廢水处理的指标, 要求经过处理后每种放射性元素, 减低到它的最大允许浓度以下。根据中央卫生部规定, β 放射性要求最高的是 Sr^{90} 元素它的最大允许浓度是 5×10^{-10} 居里/立升水, 我所技术安全室现规定为 10^{-12} 居里/立方升水, 相当于每立升廢水每分钟有 0.2 脉冲, 而本低一般是 20 多个。放射性要求最高的如 Co^{60} 它的最大允许浓度规定为 1×10^{-10} 居里/立升水。廢水处理的放射性强度从居里水平减低到 10^{-12} 居里水平同时廢水中所含的元素多种多样将近三、四十种, 因此廢水净化工作是一比较复杂的工作。

放射性物质在水中最大容许剂量 (内照射的容许量)

同位素名称	最大容许浓度居里/立升
Sr^{89}	$5 \cdot 10^{-9}$
$\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$	$5 \cdot 10^{-10}$

Zr ⁹⁵ + Nb ⁹⁶	$5 \cdot 10^{-8}$
Nb ⁹⁵	1×10^{-7}
Tc ⁹⁹	$1 \cdot 10^{-6}$
Ru ¹⁰³	$5 \cdot 10^{-6}$
I ¹³¹	$5 \cdot 10^{-10}$
Cs ¹³⁷	$1 \cdot 10^{-8}$
Ce ¹⁴⁴	$1 \cdot 10^{-7}$
Pr ¹⁴³	$1 \cdot 10^{-7}$
Pm ¹⁴⁷	$1 \cdot 10^{-8}$

(二) 国际现状:

1. 高水平放射性废液

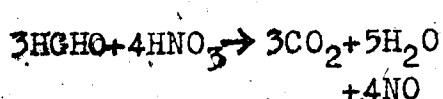
这是分离过程中最初得出的废液，放射性是相当高的。因此在任何情况下都不允许把它放入自然环境中，如土地、河流或海洋中，所以到目前较多采用的是蒸发法进行浓缩然后贮存起来。根据废水的酸性或碱性，贮存槽可以用软钢或不锈钢来造，外面要用厚层水泥防护墙包围起来，并且通常都位于地面之下以得到更好的防护。槽的修造要在非常严格控制的条件下进行，要用 x 射线检查所有的焊缝要求头等的技术，以保证完全可靠，这种贮存槽的造价是很贵的，每加侖是 10—20 先令，因此就得出两个主要原则：

1. 这种废水与比放射性低的废水分开，不能混在一起，因为比放射性

低的廢水可以用別種比較便宜的方法來處理。

2. 在最後貯存以前，以最大的濃聚因數來濃縮高放射性廢液，即利用蒸發法，濃縮體積的大小決定於其中含鹽量。

高水平廢水處理方法，要選擇操作簡單，電子放射性强操作必需在安全防護物的後遠距離操作，化學凝聚法就不適合，離子交換樹脂方法也不行，因為交換樹脂在這樣高的輻射場下是不穩定的，因此蒸發法是簡單易行，在目前全世界所有較大的處理工廠中都採用蒸發法。美國在早期的裝置中，蒸發法是利用廢液的自然性屬來進行的。一個貯存槽中有幾百加侖廢水時，液體中溫度會因為吸收了裂變產物的能量而升高溫度，最後會使溶液沸騰起來。實際上美國經驗證明，有很多問題存在。由於是生過熱效用，因此產生液體的沖撞和波動，這樣要求附屬設備的裝置要能限制住放射性不致跑出，就大大增加了裝置的複雜程度，所以美國就仿效英國採用了比較通用的蒸發程序，加以改進，廢水是在不銹鋼制的蒸餾器中用減壓來進行蒸發，以減少腐蝕，裝置要設計保證在含稀硝酸的大量冷凝液中不含或含有允許量以下的放射性，以便在沒有危險的情況下重複使用或排出冷凝液。它所含的放射性不得大於原來廢物的放射性的百萬分之一。因此蒸餾器要配有高效的精餾塔和去霧凝汽器，及免蒸汽中引入液滴。影響蒸發有兩個因素(1)在最後的濃縮液中，鐵、鋁、裂變產物等的硝酸鹽的濃度隨蒸發因數的增大而增大。(2)在蒸發中硝酸濃度高達 11—12 N，會使溶介的鹽的溶度降低。因此可以採用英國二級連續蒸發過程，或者更直接地採用法國的方法即在分批蒸發過程中加入甲醛溶液以破壞硝酸



用這種方法，最後的硝酸濃度可以降低到

3 N以下，貯存槽的腐蝕減慢濃縮因素可以达到几百可以大大降低貯存費用。美國貯有高放射性濃縮液的过程与英国不同的。在英国，濃縮液都是以酸性的状态貯存在有防护的不銹鋼槽中。相反的，在美国，除少数例外在大部分工厂中，都是在縮小体积以前或以后先将廢液中和，然后再放到軟鋼槽中貯存。这样有一个好处，即減低腐蝕速度，曾有报导最大的速度为每年穿透0.01cm。其缺点如果在蒸发之前进行中和时是大大增加了液体中含盐量，这样就严重地限制了濃縮的因素，由此所引起的額外貯存容量的价錢比使用比較便宜的軟鋼槽所节省的价錢还要多，根据英国的一个估計，对于一个月有8呎厚水泥及厚3/8吋的不銹鋼槽，每加侖貯存液的費用为10先令，对于有防护的軟鋼槽，是每侖約6先令。根据美国的数字，由于槽的种类和附属设备不同，每加侖3先令到4先令。蒸发費用在这两个国家中都差不多是每加侖廢液为1先令到1先令6辨士。

前所介紹的蒸发——貯存法是过去对于高水平廢液采用唯一的方法，这种方法最主要的缺点是不安全，貯存几百年保証不漏是有困难的。另外一个缺点是不經濟。因此我們认为上方法不合乎安全，长远經濟，三大观点近几年来几个国家都在研究将高水平的濃縮液固定在惰性固体中然后用高溫燒結的方法，它的发展过程簡述如下：

1. 用蒙脫土吸附灼燒固定方法，首先是美国Brookhaven實驗室在：

1958年进行研究，用蒙脫土去污的根据是它是一种天然的硅酸盐，內含有可交换的碱金属离子存在，因此能从溶液中吸附相当数量的放射性，它具有离子交换性質符合于質量作用定律。通常其交换容量 $\sim 1 meq/g$

加热到 1000°C 以上放射性就被固定，用蒸馏水或盐溶液冲洗几个月，从土上被移去的放射性小于 0.1% ，由此可见它具有以下几个优点：

(1) 交换量与选择性就象阳离子交换剂。

(2) 价格便宜，操作手续简易。

(3) 辐射稳定性及加热后化学物理稳定性较高。

(4) 加热固定后放射性离子难析出，体积较小，便于处理是比较安全的方法。

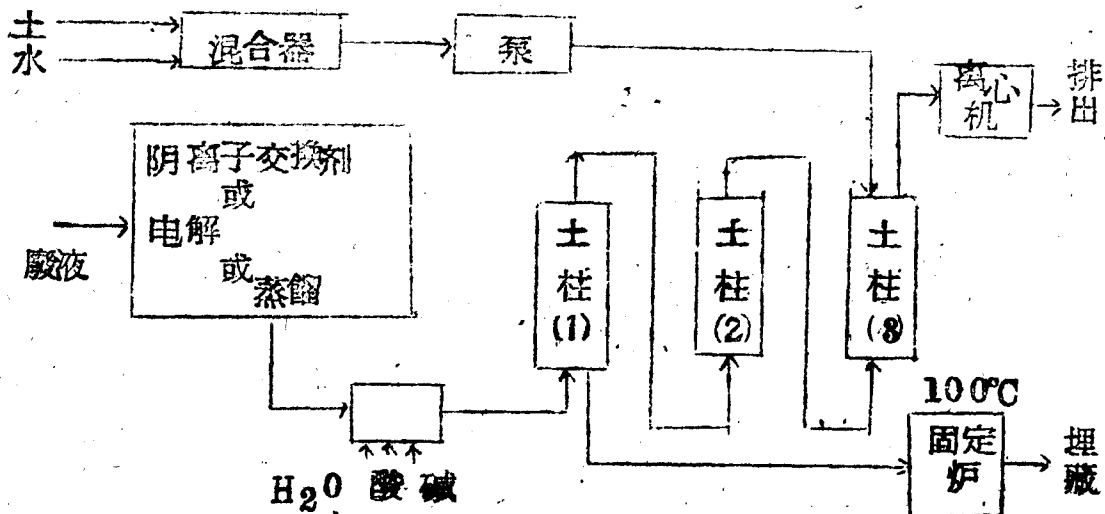
(5) 烧结后的固体可作辐射源利用。

其缺点是：

(1) 很少或不能吸收阴离子如 Ru 不能完全吸收。

(2) 外加盐会严重影响放射性的被吸附。

此方法不适含盐量高的废水，因此在用蒙脱土吸附以前需要将盐类除去。一般采用连续动态法，美国是将蒙脱土与四乙基硅酸脂做成条状颗粒进行工作其流程简图如下：



2. 氧化物法: 要利用蒙脱土吸附, 首先要将废液中大量金属如 Al, Zr 预先除去, 因此开始研究氧化物。是将废水加热蒸发成无水硝酸盐, 其中钼灼烧为三氧化二钼, 其中锆要在 7000 热介变成二氧化锆。存在的问题是钼会部分挥发, 氧化炉轴承易损坏, HF 的腐蚀以及不能长久固定。

3. 沸腾床法: 在最近美国 AEC 报告中指出, 美国在桶中现存的高水平废液已经超过 60 百万加侖, 估计到 1959 年 6 月还要增加 10 百万加侖。将这种废液贮存在桶中, 放置在地下从战时开始是作为一种临时之計, 长期贮存也不安全, 因此研究了多种使液废物转变成固体废物的方法。沸腾床法

是一种新的方法, 它的发展过程如下: 在美国化学处理工厂中, 主要的高放射性废物是来自 ^{Idaho} MTR 型合金燃料的处理过程。这是一种酸性的硝酸钼溶液, 过去都贮存在冷却的地下不锈钢桶中。为了经济和长期安全, 考虑了将这种废液变为稳定固体的方法, 因此研究了沸腾床燃烧方法, 其所利用

的原理以简化的方式表示如下图。^(見六頁圖) 燃烧炉是一个装有粒状氧化物床的容器, 这种氧化物是由蒸发和灼烧废物溶液得到的产物构成的。对于含有硝酸钼的废物, 如从合金燃料回收钼所产生的废物和在 Redox 溶剂萃取过程中

产生的废物都适用于此法, 对于固体含量低的废物, 象在 Purex 过程中产生的废物, 可以加入便宜的情性的、多孔的固体来做。床支持在一个打孔眼的或多孔的板上, 这个板是作气体分配器用, 预热的空气向上穿过多孔板使床流动并搅动固体。这样整个紧密体行动就象猛烈地沸腾的液体一样

床的溫度維持在 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 。

廢液經過几个气体噴咀注入床中，这些噴咀在燃燒炉的周園位于一个水平板上，与热的固体粒子接触的液滴很快就被蒸干並燃燒成氧化物，固体产物析出在床中的顆粒上，連續地^或从底部从一个出管将其取出。从沸騰床排出的气体包含有空气和分解气体，包括水汽和氮的氧化物。气流中的放射性氧化物微尘可以用熔解金属过滤器或液体洗滌器来除去。在燃燒过程中，有相当量的裂变产物^鈾挥发到出气中，需要有附加设备才能除去挥发的^鈾。为了这个目的，考虑使用一个部分凝結器或是一个装有硅胶或不銹鋼綿的吸收器，根据实验的研究得知硅胶吸附 Ru 最有利。

(1) 当蒸汽速度高达 0.6 呎/秒时，仍有效。

(2) 在蒸汽中含有酸也是比較稳定的。

(3) 在 80°C Ru 容易被水洗掉。

(4) 吸附剂在 180°C 可以再活化。

(5) 吸附剂很容易更换和从系統中移出。

鈾的装載容量大約 10 克/呎³ 硅胶时，得到的去污系数在 200 和 1000 之間，如何^鈾的挥发燃燒溫度对鈾的挥发有影响，因为 RuO_4 在 80°C 是不稳定的，因此由实验确定增高燃燒溫度可以减少 Ru 的挥发，在 $850^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內得到的結果列表如下：

燃燒溫度对鈾的挥发的效应

溫度 $^{\circ}\text{C}$	鈾的含量(占原来的%)	燃燒固体
	冷凝液	
850	84	11
400	65	15

450	85	12
500	8	78
	1	78
550	0.4	—

鈇的揮發隨溫度的升高而急遽地降低，在350°C約為90%，在550°C 1%，在高溫下，液料中的鈇主要都轉變為不揮發的 RuO_2 而只生成一小部分揮發的 RuO_4 ，此外利用還原性氣氛可抑制鈇的揮發，已知 RuO_4 是在強氧化性的條件下，如在高溫下在濃硝酸鹽介質中生成。因此考慮用 CO 與 N_2 的混合物來代替空氣作為沸騰氣體。所有其他通入爐內的空氣流都用 N_2 來替代。實驗結果如下表：

在燃燒中 CO 氣體對鈇的揮發的影響

床溫°C	沸騰氣體	冷凝液 $\text{Ru}\%$	酸 度
400°C	空氣	4.8	8.9 N
400 °C	$\text{CO}-\text{N}_2$	1.0	中性
550 °C	空 氣	0.44	8.8 N
550 °C	$\text{CO}-\text{N}_2$	0.8	中 性

由上表可看出在同樣條件下只是用 空氣作為沸騰氣體所得到的結果。在400°C，當用空氣時鈇的揮發為4.8%，用 CO 時降存到1%。在550°C，對於這兩種氣體，揮發的鈇只有0.8—0.4。在用 CO 作的實驗中所有的硝酸都被破壞了，冷凝液基本上是中性的，而在用空氣作的

實驗中冷凝液中所含的硝酸濃度在 3 N 以上。

灼燒廢物的貯存問題，當灼燒後廢物用稀硝酸來瀝取其中的長壽命的放射性同位素，所得的結果指出差不多所有的鈾，大約 $3/4$ 的鈾和 10% 的 在多次接觸操作中很容易被瀝取出來，釷和銻—銻被提出來的很少。

灼燒後廢物處置問題，在麻省理工學院研究的一種方法是，把灼燒固體併入高氧化鋁含量的陶釉組成中，這種陶釉在燒成玻璃之後可以長久保留住裂變產物，已經研究了標準陶釉參量，如組成比例，對燒釉的溫度和裂變產物的瀝取性的影響，用一份氧化鋁，一份氧化硼，一份氧化鈣和 $3\frac{1}{2}$ 份氧化硅的混合物作成直徑約 $\frac{1}{2}$ 吋的小球，它的被瀝取速度為每平方厘米每星期 $8 \times 10^{-4} \%$ （總放射性），已經制出了含 23% 氧化鋁的釉，它在 1800°C 熔化，在很多實驗中在灼燒時都發生鈾的揮發。在

Argonne 國家實驗室中曾試用陶釉復在灼燒廢物的每個小顆粒，方法是將陶釉噴入氧化鋁的沸騰床中，情況與灼燒過程相似，復上幾毫爾厚的薄層的作到了，但再加厚釉就很不好，這可能是因為氧化鋁與陶質薄層的反應所致。

4. 熔融熔鹽法：適用於含鹽析劑多的廢水，如大量鈉離子存在時，在熔融前先用 NaOH 中和這時廢水中產生 NaNO_3 ，它可作為助熔劑，溫度為 370°C 左右，存在的問題，高溫高放射性條件下固體轉送問題。石墨軸承易腐蝕和脆裂損壞，Ru 的揮發不能長久固定。

5. 燒成玻璃法，適用於高水平的廢物特別是合金燃料產生的廢物。此法的優缺點。

優點：1. 安全可永久將放射性固定在玻璃中。

(2) 盐类含量多无影响。

(3) 有较高的载量 $10 \text{ m} \cdot \text{g} / \text{g}$ ，因此减小废料体积节省材料。

(4) 可做强的辐射源用。

缺点:

(1) 预先要将废液浓缩至较小体积。

(2) R_{u} 不能全部固定，有一部分挥发。

目前各国用的原料都是含有硅酸盐的原料。

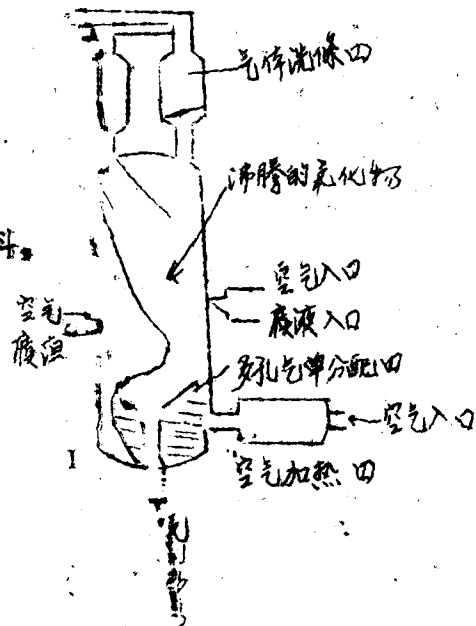
美国 Oak Ridge 用地下层土壤页岩。

英国 Harwell 用硅酸盐的盐基性土壤。

法国 低砂，各种玻璃原料。

法国 用合成云母。

加拿大 用霞石正长岩。



固定手續：在將濃縮的廢水（其強度為 $1 \cdot 8 \times 10^4 \text{ rcpm/cc}$ ）1 毫升溶液加 1 g 固体（其中土質 85% CaO 占 85%）進行攪拌，然後干燥，除去硝酸後，放在約 1350°C 爐子內灼燒，保持 1 小時，慢慢冷下來即形成透明玻璃。放到水中浸漬，每周平均洗下來的放射性等於原來放射性 $10^{-4}\%$ ，浸漬五個月後平均洗下來 $10^{-5}\%$ ，有 1% R_{u} 揮發出來，可用不銹鋼的管子收回至玻璃中，因此 R_{u} 揮發問題可以解決，並不嚴重。灼燒後的玻璃固体要在空氣中冷卻一段時間，然後埋在地下或沉到海底，灼燒後的固体做輻射源。如 $\text{Sr}^{90} \sim 300 \text{ M} \cdot \text{g} \cdot \text{v} \cdot \text{c} / \text{g}$ ， $\text{Cs}^{137} \sim 330 \text{ M} \cdot \text{g} \cdot \text{v} \cdot \text{c} / \text{g}$ ， $\text{Zr}^{95} \sim 6.00 \text{ M} \cdot \text{g} \cdot \text{v} \cdot \text{c} / \text{g}$ 。又可作加

热建筑物，制造水蒸气用。

此种方法需要研究几个问题

(1)各种组成参量对熔融产物的可萃取性的影响。

(2)高的照射剂量对这些产物的稳定性的影响。

(3)原料的组成与加热的方法对铯 Ru 的挥发的影响。

1. 原料组成对熔融产物萃取的影响，在美国麻省理工学院 Massachusetts (Massachusetts) 其所采取的原料主要是 $CaO:Al_2O_3:SiO_2$ 体系在某些情况下加入不同量的碱金属或其它碱土金属的氧化物，或熔剂而有所改变，他们称这种原料为“瓷釉”它最耐火，在水、酸、碱中都几乎不溶，机械性强而且硬，为了降低熔点，可以加入氧化硼助熔剂。准备了两组粒，来研究某些组成参量对裂变产物在熔融产物的持留程度的影响，一组来研究石灰和四硼酸钠熔剂浓度效应，第二组是比较四硼酸钠与氧化硼对釉的萃取性的影响 和增加氧化剂的浓度对产物的持留性质与可熔性质的影响。将二组组成成分做成小球，经过高温 $1000^{\circ}C$ 左右熔融，形成光滑，透明，具有淡绿色的小球，将小球放在一个回流装置中用沸腾的蒸馏水中萃取，实验结果得出最理想的产物应含有最大的氧化铯浓度，最小的溶剂浓度（其中不含钠）和低的石灰含量。铯的含量要受下面条件的限制，在熔融所需的温度下热的损失，蜕变热的放出和在贮存条件下熔融产物中温度的升高。熔剂和石灰的最小浓度可以根据对熔融的要求来决定。如不加熔剂，在 $1300^{\circ}C$ 刚刚可以流动。

2. 辐射稳定性：熔融产物在存放时会吸收来自所含裂变产物的很高的

射线剂量，如果假定每克分裂的 ^{235}U 相当的废物体积为1加仑，计算指出，如果在处理之前冷却120天，在存放的第一年中熔融产物将吸收 10^8 rad 的剂量，在50年之后将吸收 10^9 的剂量，对于500年此值大约 1.2×10^9 ，由实验证明小球受到 $10^7 - 10^8$ 仑的剂量照射后发生显著退色，没有其它物理效应。萃取实验证明萃取速度上无差别。关于更大的剂量照射之后是否仍然保持其抗萃取的稳定性，这个问题还需要继续研究。

3. 铈的挥发，据其他作者认为高温熔融时只有Ru挥发，对于铈的挥发没有注意到，在美国麻省理工实验的工作表明，在所用的加热条件和组成情况下，铈的丢失是很大的。约10%左右，实验结果出，较高的熔剂浓度，加较高的石灰含量，氧化铈含量低的丢失比较大如图：

