

放射性废物处理丛书 (3)

放射性废液的化学处理

原子能出版社

放射性废液的化学处理

王 宝 贞
邵 刚 译
赵 哲 石

原子能出版社

原 书 前 言

为了处理放射性废液，曾发展了许多处理技术，以便从大量的废液中除去放射性组分，而经处理后的废液可以作为污水排于环境。对于某一个具体的核设施来说，有时难以确定哪种处理方法是最有效和最经济的方法。为了对某些国家在解决这个问题上提供一些资料，国际原子能机构委托编写有关用于浓缩放射性废液的三种主要处理技术丛书，即化学处理、蒸发和离子交换。本书系论述靠凝结—絮凝和沉降的化学沉淀法，通常称为“化学处理”。这种处理技术特别适用于处理低放废液。在这一套丛书中的另两本书：《放射性废液的离子交换处理》和《放射性废液蒸发器的设计和运行》已编为国际原子能机构技术报告丛书第78号和第87号出版。

本书由凯尔(L. H. Keher)组织编写，他也写了第二章的大部分，布劳德(F. N. Browler)做了技术校订并协助完成本书的编写。

目 录

第一章 序言	1
第二章 凝结-絮凝和沉降以及有关工艺的原理	2
一、去除放射性的目的和应用	2
二、低放废液	3
1. 关于放射性的标准	3
2. 不同原始废液的分类与处理	5
3. 对处理有不良影响物质的分离	6
4. 非放射性污染	8
三、凝结与絮凝作用	8
四、预氧化	10
五、沉降作用	11
悬浮固体接触床	12
六、使用的处理方法	14
1. 石灰-苏打法	15
2. 氢氧化铝和氢氧化铁沉淀法	16
3. 磷酸盐沉淀法	20
4. 特殊沉淀法	21
(1) 钋的去除	21
(2) 铯的去除	22
(3) 锶的去除	22
(4) 其它人工放射性核素的去除	24
(5) 天然放射性核素的去除	24

5. 综合法	24
七、用于凝结和絮凝方法的化学试剂和材料	25
1. 硫酸铝	25
2. 铝酸钠	26
3. 硫酸亚铁	26
4. 氯化硫酸亚铁	26
5. 硫酸铁	27
6. 氯化铁	27
7. 磷酸三钠	27
8. 碳酸钠	28
9. 氢氧化钠	28
10. 石灰	28
11. 助凝剂	29
(1) 活性二氧化硅	29
(2) 粘土	30
(3) 方解石	31
(4) 聚合电解质	31
12. 其它化学试剂	32
八、与凝结-絮凝和沉降联合使用的方法	33
1. 去除污泥后清水的过滤	33
2. 沉降污泥的去除	33
第三章 过程与设备	35
一、化学试剂的处理和贮存	35
1. 贮存	35
2. 溶解槽	35
3. 加料器	36
二、预氧化	37

1. 预氯化作用	37
2. 臭氧氧化作用	39
三、凝结和絮凝	40
1. 设备	40
2. 运行和控制因素	41
3. 控制因素的调整和辅助措施	42
四、沉降	43
1. 设备	43
2. 运行和控制因素	44
五、悬浮固体接触床	46
1. 设备	46
2. 运行和控制因素	50
六、污泥的去除	51
七、上层清液的过滤——设备与运行	52
1. 砂滤器	52
2. 预涂层压滤器	54
八、辅助设备与装置	54
1. 管道和接头	55
2. 阀门	57
3. 泵	59
4. 流量计	61
5. 液位指示器	62
6. pH计	62
九、进一步处理	64
十、设计不同处理量的处理装置的举例	64
1. 处理量小于500升/天的处理装置	65
2. 处理量为2—3米 ³ /天的处理装置	68

3. 处理量为25—100米 ³ /天的处理装置	72
4. 更大处理量的处理装置	76
第四章 絮凝污泥的处理和处置	80
一、污泥处理	80
1. 初步浓缩	80
2. 污泥处理流程的选择	82
3. 放射性污泥的固化处理	82
二、污泥的处置	83
1. 不经处理的处置	83
2. 经处理后的处置	84
第五章 取样	85
第六章 实验室工作	87
一、杯试法-絮凝行为	87
1. 杯试法的目的和说明	87
2. 设备	87
3. 试验步骤	88
4. 结果的处理	89
5. 杯试法的改进	89
二、 ζ 电位试验	90
1. 定义和目的	90
2. ζ 电位的测量和设备	90
3. 结果	93
三、流入液体和流出液体的性质	94
1. 物理性质	94
2. 化学性质	95
3. 放射性测量	96
第七章 选择处理方法的因素	99

一、经济性和安全性	99
二、排放和处置允许极限的确定	100
1. 控制处置的条例	100
2. 处置方法	101
三、原水和流入液体性质的影响	101
1. 原水	101
2. 流入液体	102
四、其他因素	103
1. 要求的去污系数	103
2. 当地的经济因素	104
参考文献	104

第一章 序 言

本书评述了净化低放废液的凝结-絮凝和沉降的方法,该方法通常称为“化学处理”法。

本书的目的是以简要的形式介绍低放废液的化学处理法,并且总结最近发表的研究成果,特别是在国际原子能机构的低放废液处理会议录中^[10]登载的研究成果。本书不介绍在各研究中心或研究所进行废物处理所获得的成果(原文附录Ⅱ的后面列出了相当广泛的文献目录),但提供一些最成熟的方法中的基本资料。

虽然本书的主要篇幅讲的是化学处理法,但是我们认为有必要简单地介绍一些对化学处理法的应用有直接影响的有关技术,如预氧化、过滤、污泥处理等。

为了给这种方法的将来使用者提供实用的资料,本书不少章节讲述了业已实际应用的净化方法,以帮助他们避免设计和使用太庞大的设备或造成不必要的浪费,而同时还要遵守各国往周围环境控制排放的标准。

第二章 凝结-絮凝和沉降以及 有关工艺的原理

一、去除放射性的目的和应用

大多数核研究机构都使用凝结-絮凝和沉降方法处理低放废液。这是因为许多阳离子裂变产物的氢氧化物、碳酸盐和磷酸盐是不溶解的，能够在化学沉淀处理中至少使放射性得到部分地去除，特别是投加絮凝剂和载体形成大量的沉淀时更是这样。化学处理的目的是使废液中的放射性核素转移并浓集到小体积的不溶性污泥中去，从而降低大体积废液中的放射性水平，以致能将其排入外环境。

有时，若废液的放射性水平较高，在以诸如离子交换或蒸发法处理之前也使用化学处理。此时化学处理的目的是为下一步的处理创造有利的条件。

为了去除某些特殊的放射性同位素，往废液中加入一些并非真正是凝结剂的化学试剂，以形成不溶的沉淀物，这样的沉淀物被普通絮凝剂形成的凝絮捕集并一同沉下。

凝结-絮凝和沉降法处理的主要优点是费用低，能够处理非放射性成分浓度变化很大的废液，而且使用的处理设备和技术都有相当成熟的经验。

二、低放废液*

1. 关于放射性的标准

不同的研究中心，对低放废液的放射性水平上限的规定是不一样的。其值取决于三个因素：

- (1) 存在的放射性同位素类型；
- (2) 处理设备和由该项处理工艺获得的去污系数(DF)；
- (3) 能够排于外环境废液的放射性水平。

排于外环境废液的放射性水平，直接或间接地与国际辐射防护委员会(IRCP)推荐的水中的最大允许浓度(MPC)有关。由于不同同位素之间的辐射性质的差异和对人体的效应不同，因此在水或空气中的最高允许浓度大不相同。这些数值列于参考文献[3]的表Ⅲ中，特别是当存在一种或几种同位素时更为适用。而当存在多种放射性物质时，例如混合裂变产物的情况下，确定每种放射性同位素浓度的分析问题是很大的，乃至不得不采用不同的标准，所以，可以考虑进行部分的分析以检查废液中是否含有一些危害较大的同位素，如果没有，则可采用较宽的标准。具体数值列于表Ⅰ。

通常，由于周围环境存在足够的稀释能力，可以允许排放放射性水平稍高的废液。但这需要仔细研究，并且应当参考国际原子能机构关于向海洋、河流和土地中排放的有关手册[4.5.6]。

能够处理的范围和能达到的去污系数将影响能够接受处

* 本书中的低放废液相当于1967年11月由国际原子能机构召开的专业小组会议上提出的2类废水(10^{-6} — 10^{-3} 微居里/毫升)。

表 1 水中未确定的放射性核素对连续职业性辐照的
最大允许浓度 (MPCU)_w 值¹⁾

限制条件	水中的 (MPCU) _w 值, 微居里/毫升 ²⁾
若不存在放射性核素 ^{90}Sr 、 ^{126}I 、 ^{129}I 、 ^{131}I 、 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 、 ^{211}At 、 ^{223}Ra 、 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{227}Ac 、 ^{230}Th 、 ^{231}Pa 、 ^{232}Th 和天然钍	3×10^{-5}
若不存在放射性核素 ^{90}Sr 、 ^{129}I 、 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 、 ^{223}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{231}Pa 和天然钍	2×10^{-5}
若不存在放射性核素 ^{90}Sr 、 ^{129}I 、 ^{210}Pb 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra	7×10^{-6}
如果 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 都不存在	1×10^{-6}
如果不进行水的分析	1×10^{-7}

1) 上表内各 (MPCU)_w 值对未列入的其他一些放射性核素来说是参考文献[3]表 3 中的最小值。因此, 若不含有列举的放射性核素时, 则该值即为一种或几种放射性核素连续职业性辐照 (168 小时/周) 的允许水平 (即水中放射性核素的浓度比起该核素的 (MPC)_w 值小)。(MPCU)_w 值可能比这种物质的更准确的最大允许浓度小得多, 但是确定这 (MPC)_w 值需要鉴别存在的放射性核素和它们各自的浓度。

2) 在原子能工厂附近暂用这些值的 1/10。

理的废液的放射性水平。大多数絮凝方法的去污系数一般是 10, 而一些特殊的方法可达到 200 或更高。通常一种特定的凝结或净化处理方法可和另一种特定的凝结方法串联使用。还可以在某些方法的后面接以离子交换或蒸发法处理, 以提高去污系数。

对低放废液来说, 参考上述因素就能够确定放射性水平的上限, 若将上限值定得太高那是不合理的, 因为可能会引起处理上的一些困难, 即使有解决方法, 也会使处理系统费

用太高。

作为一般的准则，用絮凝法处理废液的放射性水平的上限值大约是水中最高允许浓度的 100 倍，因此上限值的范围为 10^{-3} — 10^{-2} 微居里/毫升。

应当指出，若这个数值被取作可以排放于低水平废液系统的废液的上限时，由于可用含有微量放射性的废水（通常其平均值将低得多，约为 10^{-5} — 10^{-4} 微居里/毫升）稀释，以致在许多情况下，废液可不必处理或稍加处理便排于环境中。

2. 不同原始废液的分类与处理

人们对产生的废液，总希望有一个能处理所有废液的单一废液处理系统。但是这样一来，在核设施中就会形成大量轻度污染待处理的废液。相反，废液处理者希望一开始就按物理状态和浓度把废液分成若干级别，这样做就可以只处理放射性水平较高的少量废液，而大部分废液可以不经处理或经简单的处理直接排放到环境中。对上述两种原则的任何一个，若取其极端都会浪费人力和资金，因此，其解决办法宜取两者之间的折衷方案。

即使广泛地实行了分类措施，把高于低水平废液规定上限值的所有废液都装入专设的容器内，这时最好将低水平废液进一步分成如下几个类别：

- (1) 进行放射性工作的实验室和工作区产生的可能含有少量放射性的废液；
- (2) 进行非放射性工作的实验室和工作区产生的可能不含有放射性的废液；
- (3) 生活污水。

一般认为宜于对上述三种类别的废液设置不同的收集系

统，因为它们的量很大必须采取这种措施。

除第一类废液有放射性沾污需特殊处理外，上述三类废液排放到环境之前，均需进行某种形式的处理，以去除有害的非放射性沾污。但是，也有可能放射性会偶然转移到别类之中。所以在它们排放之前必须进行放射性监测，必要时还需对它们进行一定的处理。

第二类废液经过简单处理以去除油、脂、悬浮物质（例如通过油脂捕集器、沉降池、高压砂滤器）等非放射性污染物后，可以用来稀释处理过的第一类废液，以降低放射性水平。

第三类废液可以排放到可资利用的城市下水道系统。大多数规模较大的核设施，由于位置上的原因以及附加的安全防护关系（防止放射性偶然释入城市污水系统）均建立了自己的污水处理厂。经处理后的污水也可用以进一步稀释处理过的第一类废液。

3. 对处理有不良影响物质的分离

凝结法之所以普遍用于低放废液的处理，其主要原因之一是由于它们能够处理许多种非放射性成分。但有些物质对这种方法有干扰。虽然要想杜绝这些物质进入收集系统是不实际的，但必须保证进入的量是极少的。为此有两种措施可以采取：

(1) 尽可能把含有干扰物质的废液分离出来，并收集在专门设置的容器中；

(2) 通过和废液的产生者协商以保证：首先只使用最少量的干扰物质；其次是使用对废液处理没有影响的代用品。

后一种措施是重要的，废液产生者与废液处理者之间必

须密切合作。如果废液处理者在处理过程受到不良影响后才发现存在这些物质，那是不能满意的。废液处理者应该了解研究中心正在进行的全部实验和工艺过程的细节，并应随即采取上述措施，以便保证只有很少量的对处理过程有干扰的物质进入收集系统。

如下的一些物质有碍于收集系统或对处理过程有不良影响，因此不应让其进入收集系统(除非是极少量的)：

(1) 固体废物，诸如纸、玻璃碎片、棉织纤维等，会堵塞管道、水泵和过滤器，如果它们缠裹住搅拌器，则影响处理过程。

(2) 油、脂和溶剂，一般不易处理，并能生成干扰处理过程的浮渣。在管道、集水坑、泵、提升站和贮水池中，能形成易燃溶剂气囊，这样就会有爆炸的危险。重熔剂如三氯乙烯由于能通过塑料进行扩散，所以能引起塑料管和贮存容器的泄漏。

(3) 强酸性溶液，或是腐蚀管道、泵等，或是需要太多的碱来中和。因为大多数处理过程在碱性条件下进行，所以该项限制通常不用于强碱性溶液。

(4) 洗涤剂，特别是含有烷基苯甲基磺酸盐(ABS)的洗涤剂，当浓度大于5ppm时，将会干扰大多数使用絮凝法处理的效率。当浓度超过15—20ppm时，由于生成的大量泡沫而妨碍絮凝以致完全破坏处理过程。大量增加化学絮凝剂或沉降剂能够一定程度地克服洗涤剂的影响，但这样一来，会生成大量的污泥并增加处理成本。较好的办法是限制废液中洗涤剂的数量。应当指出，洗净东西所需的洗涤剂的数量是很少的，但是许多实验室工作人员和房屋管理员使用过多的量。如果这些人使用适当的洗涤剂，一般废液中不会出

现过量的洗涤剂。

(5) 络合剂，例如乙二胺四醋酸 (EDTA) 和聚磷酸盐的钠盐，对絮凝的影响有些类似于洗涤剂，只有较高的浓度才严重影响处理过程。在设备的去污染中，广泛地使用络合剂，如果使用正确的去污方法，则可将产生的少量废液装入专门容器中。如果按一般常识使用上述物质，那么通常将会发现，一般正常情况下对废液处理系统的干扰是不大的。

4. 非放射性污染

核设施中常有一些放射性水平很低以致无需进行处理的低放废液。然而，非放射性污染物有时则需要处理，特别是将其排放到淡水或海湾时更需进行处理。大多数国家均已发现有必要确定一些非放射性污染物的极限值，以降低河流和湖泊的污染，因此，需要调节pH值或降低生化需氧量(BOD)、总固体或悬浮固体量及一些特殊离子诸如铬、镍、铵、氰化物或硝酸盐的含量。在用凝结法去除放射性的过程中，通常也去除大部分非放射性污染物。然而，在出现大量特殊污染物的情况下，应将这些废物跟主要的废液收集系统分开，并且在返回主要的收集系统之前进行处理，以降低其污染量，例如对电镀和酸浸废液就应当这样做。

三、凝结与絮凝作用

凝结和絮凝作用的过程一般分为三个步骤：

第一、将化学凝结剂加入液相中，为了确保化学试剂迅速而又均匀地分布于废液中，必须进行快速搅拌或混合。化学凝结剂的快速混合特别重要，否则凝结剂将缓慢扩散而使

最初的化学反应仅限于凝结剂的投加点附近。这将产生与原来希望不符的反应。

第二、凝结作用，即发生复杂的化学和物理化学的反应和变化，从而导致细小而分散的固体沉淀的形成。

第三、通过缓慢搅拌使之发生絮凝作用，即一些细小而分散的颗粒互相接触和粘附逐渐形成大的絮团。这种不溶性的凝絮挟带着存在于液相中的胶体物质一同沉降下来。我们可以假定凝絮捕集胶体物质是通过下述三种方式：

- (1) 简单的机械裹挟；
- (2) 胶体物质被吸附在凝絮上；
- (3) 先产生的带负电荷的胶体颗粒吸引带正电荷的胶体颗粒而产生的电中和作用。

影响凝结作用和絮凝团形成的因素有：废液中化学杂质的含量（阳离子和阴离子）、pH值、离子强度、混合和絮凝的程度、温度以及能起凝结核心作用的悬浮物含量。一定凝结剂作用的最佳 pH 值范围和水中其他离子的浓度之间有一定程度的关系。例如，最难于凝结的是一种色度高而浊度和溶解性固体含量低的废液，在这种情况下，凝结的 pH 值范围是很窄的。若是使用明矾时，随着硫酸盐含量的增加，pH 值的有效范围得以加宽。然而通常对于凝结软性的带色的废液来说，使用明矾时，最佳 pH 值范围在 5 左右。而使用铁盐时，其最佳 pH 值范围更低。根据废液中无机盐的浓度，明矾凝结的最佳 pH 值范围可延至 7.5，而铁盐则可延至 9 以上。

混合和絮凝阶段必须有足够的时间以供完成反应，在絮凝阶段应使胶体凝粒和缓运动以提供互相充分接触和聚集的机会，最后形成大的絮团。一般来说，无机盐含量愈高或凝聚剂的用量越大，所需的混合和絮凝的时间越短。当然反应