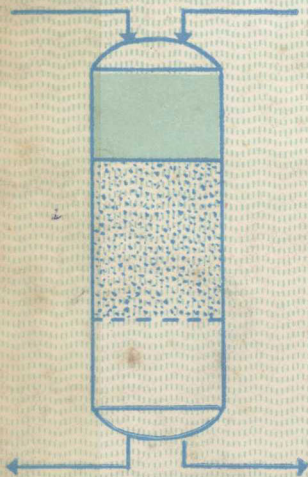


放射性废液的离子交换处理



原子能出版社

内 容 简 介

放射性废液的离子交换处理

邵 刚 王宝贞 译

内 容 简 介

本书译自国际原子能机构出版的技术报告丛书第 78 号, 是论述放射性废液三种浓缩处理方法(离子交换、蒸发、化学处理)工艺书之一。

全书共分八章, 第一章至第五章介绍了离子交换法处理放射性废液的发展概况, 离子交换原理, 各种离子交换剂的结构及其在使用中的缺陷; 第六章至第八章介绍了离子交换法在废液处理中的应用、操作程序和经验以及处理费用等。

本书可供从事原子能事业的工矿企业和有关科研、设计单位的工人、技术人员参考, 也可供有关专业的师生参考。

放射性废液的离子交换处理

邵 刚 王宝贞 译

原子能出版社出版

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(只限国内发行)

☆

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $5 \frac{3}{16}$ · 字数 116 千字

1976 年 2 月北京第一版 · 1976 年 2 月北京第一次印刷

印数 001—4000 · 定价: 0.60 元

统一书号: 15175·039

前 言

当设计处理放射性废物的设备时,面临的许多问题之一,便是涉及量大、放射性水平低的废液的处理问题。这个问题可采用如下两种方法中的任何一种来解决:即“浓缩和贮存”或“稀释和分散”。

大多数国家从事核装置设计工作的人员,对废液的处理,一般都选用了浓缩和贮存的方法。浓缩法的化学工艺主要有三种:即化学处理法,蒸发法和离子交换法。虽然这些技术在化学工业中已经得到广泛的应用,然而在处理放射性废液方面的应用并不很广泛,也不很有效。

为了改善这种情况,并为某些国家提供解决废物处理工作中的一些问题,国际原子能机构组织出版了有关此三种工艺的书籍。这是一本专门论述离子交换的书,它是由美国新墨西哥州,加利福尼亚大学,洛斯阿拉莫斯科学研究所 L. A. 埃米里蒂(L. A. Emelity)编辑的。

假定离子交换的基本过程,对读者来说是熟悉的,因此,对它的历史和理论仅作最简要的叙述。本书的主要任务是讨论离子交换材料及其在处理放射性废液方面的应用,并对目前采用离子交换法所使用的各种设备进行了评论。

目 录

第一章 序 言	1
第二章 关于去除放射性的历史回顾	5
1. 反应堆系统	5
2. 各种放射性废液	9
第三章 离子交换原理	13
1. 概述	13
2. 离子交换剂的特性	15
(1) 离子交换容量	15
(2) 吸着平衡	16
1) 概述	16
2) 唐南膜平衡	18
(3) 溶胀平衡	19
(4) 离子交换平衡: 选择性	20
(5) 动力学	25
3. 电渗析-离子交换膜	28
第四章 离子交换剂	31
1. 概述	31
2. 离子交换剂的结构	31
(1) 概述	31
(2) 天然的无机和有机离子交换剂	32
(3) 合成的无机和有机离子交换剂	35
3. 离子交换剂的合成	40
(1) 无机离子交换剂	40
(2) 有机离子交换剂	41

1) 缩聚物	42
2) 加聚物	44
(3) 离子交换膜	70

第五章 离子交换剂的缺陷

75

1. 各种离子交换剂在应用上的缺陷	75
2. 天然有机离子交换剂的缺陷	76
3. 天然无机离子交换剂的缺陷	77
4. 合成的有机离子交换剂的缺陷	78
5. 合成的无机离子交换剂的缺陷	80
(1) 合成沸石的缺陷	80
(2) 无机化合物的缺陷	81
6. 离子交换膜的缺陷	82

第六章 离子交换法在废液处理中的应用

83

1. 概述	83
2. 反应堆用水的处理	84
3. 放射性废液的处理	86
(1) 概述	86
(2) 处理方法: 间歇操作	88
(3) 处理方法: 柱式操作	88
4. 处理反应堆用水的设计研究	94
5. 一般实验室和工厂废液处理的设计研究	106
6. 防护要求	115

第七章 操作程序和经验

121

1. 概述	121
2. 操作程序和经验: 反应堆用水的处理	121
3. 工厂和实验室放射性废液的处理经验	123
4. 放射性废物的运输	140

第八章 离子交换处理的费用.....	143
1. 概述	143
2. 基建费	144
3. 运行费	147
参考文献.....	153

第一章 序 言

随着越来越多的国家迅速开展对核能的研究和应用,放射性废物的处置问题显得更为重要。近年来,随着核物理学与实际应用的发展导致放射性废物处理的工艺有了相应的进展;但是,放射性废物的数量和种类增加的速度超过了处理技术的发展。

目前情况下,解决这一问题的主要努力,倾向于直接采用化学处理和给排水处理方面的已有技术。从处理效率和减少体积的角度来看,最引人注目的方法便是离子交换。在某些情况下,用天然和合成材料从废液中吸着放射性核素,其去污系数超过 10^3 。可用的离子交换材料,种类很多,其物理状态各不相同,交换容量相差很大,价格也相差很大(以数量级计)。世界上有许多核设施已经在其放射性废物处理计划中包括了离子交换技术。离子交换材料和技术的发展,现在已经以其所具有的特点成为废物处理中最经济和适宜的一种手段。

离子交换技术的发展初期较慢,而在最近十年几乎与核物理的迅速发展并驾齐驱。据文献记载表明,离子交换现象虽然没有像现在这样明确,但是远在亚里斯多德^[1]以前的时期,砂滤净化海水和污水就已经得到应用。后来报道很少,直到弗朗西斯·培根(Francis Bacon)的文章介绍了将盐水通过装有粘土的20个容器过滤净化后,容器中的粘土较好地除去了水中的离子。在十九世纪初期,汉弗莱·戴维(Humphrey Davy)、兰伯欣(Lambuschini)、赫克泰布勒(Huxta-

ble)^[2]、利伯格(Liebig)^[3]、汤普森(Thompson)^[2]、格雷厄姆(Graham)、埃斯佩里特(Esprit)和富克斯(Fuchs)^[3]等人研究了天然离子交换现象。但是,大多数人认为,英国农学家汤普森(Thompson H.S.)^[4]是第一个实际上认识到“基本交换”现象并发表见解的。1848年他将其研究结果的一部分,报告了皇家农学会的顾问化学家J.托马斯·韦(J. Thomas Way),后者对这一研究(即钙与铵离子的交换)进行了全面的审查并向皇家农学会作了如下带有结论性的报告^[5]:

- 1) 汤普森提出的土壤中钙和铵离子的交换是正确的;
- 2) 土壤中离子的交换是按当量进行的;
- 3) 某些离子较其他离子更易于交换;
- 4) 交换的程度随浓度增加,并出现一个“极限值”;
- 5) 离子交换速度的温度系数低于真正的化学反应的温度系数;
- 6) 土壤中的硅酸铝起了离子交换作用;
- 7) 加热会使硅酸盐的离子交换性能受到破坏;
- 8) 可以用可溶性硅酸盐和明矾合成离子交换材料;
- 9) 离子交换不同于真正的物理吸附。

很多人对J.托马斯·韦的工作进行了研究,但是没有进展,直到1876年才对离子交换的认识有进一步的提高。这时,伦伯格(Lemberg)^[6]报道了关于离子交换现象的化学计算法和可逆现象的验证实验。伦伯格和后来的威格纳(Wiegner)^[7]对天然离子交换剂又作了进一步研究,并开始试验将这些材料用于工厂生产和合成类似的物质。

1896年,德国化学家哈尔姆(Harm)首先在工业生产上应用离子交换除去甜菜糖浆中的钠和钾。1903年,哈尔姆和鲁姆普勒(Rümppler)^[8]第一个合成了工业离子交换剂。但

是, 离子交换剂真正在工业上的大规模的应用是另一个德国人甘斯 (Gans), 他合成的无机离子交换剂: $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}^- \text{Na}^+$ 型被用于水的软化和处理糖浆。

早在十九世纪初期, 就有许多人致力于研究天然离子交换剂的性质。但是, 在研究晶体结构以及晶体结构和离子交换的关系以前, 对离子交换现象的认识并没有多大的进展。关于对晶体结构和离子交换现象进行过报道的科学家有: 波林 (Pauling)^[9] 和另外一些人^[10,11,12,13,14]。

无机离子交换剂的严重缺陷是对酸敏感, 这就促使研究人员必须研究另外的材料。最初的研究工作证明, 腐殖土和其他天然有机物都具有离子交换性质。在此基础上进一步研制出磺化煤离子交换剂, 它虽粗糙, 但价格便宜。

1935 年, 英国化学家亚当斯 (Adams) 和霍姆斯 (Holmes)^[15] 指出, 某些合成树脂材料, 如破碎的留声机唱片具有离子交换性质, 这是一个新的发现。这一发现导致他们首先合成了稳定的、高交换容量的磺酸型阳离子交换树脂和聚胺型阴离子交换树脂。合成离子交换树脂的工业生产和进一步提高工作是由霍姆斯和当时德国染料工业公司 (I. G. Farbenindustrie) 进行的。

第二次世界大战以后, 美国和英国的一些公司进行了合成树脂的改进和发展工作, 后来, 美国的达莱利奥 (D'Alelio)^[16] 开始用可塑性的聚苯乙烯合成了离子交换树脂, 并发表了报告。这种聚苯乙烯树脂便是今天种类繁多的离子交换树脂中交换容量最大、化学和机械稳定性最好的树脂。根据工业应用的具体要求, 研制树脂的科学技术必将不断得到迅速发展。事实上, 广泛应用的树脂的合成工作, 比对离子交换现象的了解以更快的速度发展着。但是, 1950 年^[17],

随着离子交换膜的合成及一切可能的工艺应用，对离子交换动力学和电化学方面的状况有了更进一步的认识。

自本世纪四十年代末期以来，每年发表的关于研究离子交换的文献急剧增加，在 1950 年到 1955 年期间增加了 6 倍^[18]。虽然还有一些问题至今尚未解决，但是离子交换树脂可以选择作为专门的应用，而且能达到预想的结果。现在离子交换已作为一种化学处理方法固定下来，如同蒸发、蒸馏和沉淀一样，也成为一种化工手段。

本书试图向读者介绍离子交换的机理和工艺，因为它能够并且已经用于处理放射性废液。希望通过参阅本书介绍的现已运行的离子交换处理设备的经验能够很好地达到这一目的。通过阅读这些资料，应能决定应用这些材料是否适用于解决目前的问题；是否有足够的场地；人员是否经过适当的培训；费用是否在预算的指标之内。希望通过仔细地研究本书的内容以后，能够根据具体要求来设计用离子交换处理废液的工厂。

第二章 关于去除放射性的历史回顾

1. 反应堆系统

在反应堆设计的早期阶段，一般认为用水作为反应堆的冷却剂和(或)慢化剂有如下一些优点：

- 成本低；
- 比热大；
- 粘度低；
- 输送容易；
- 有效。

当然，必须提高水的纯度，使电阻系数在 1×10^6 欧姆-厘米的数量级。冷却剂或慢化剂中的杂质将会^[19]：

- 1) 通过反应堆活性区可能被活化，增加了系统中的放射性强度，给维修工作带来困难；
- 2) 对腐蚀速度产生有害的影响；
- 3) 增加水的辐射分解；
- 4) 在某些反应堆中，容易造成集中于堆芯或者随蒸汽转移到汽轮机中。

为了使冷却剂或慢化剂达到和保持所需的最经济的纯度，经研究发现用离子交换法脱去矿质较为适宜。

用离子交换法脱去冷却剂和慢化剂中的矿质，通常是采用连续地净化总循环水中的一部分。这是去除反应堆中腐蚀产物和辐照分解产物所必需的。表1中列出了有关的主要核素，当然，使用其他结构材料时，还会产生其他的核素。

为了除去杂质，一般采用混合床或双床系统，使用有机合

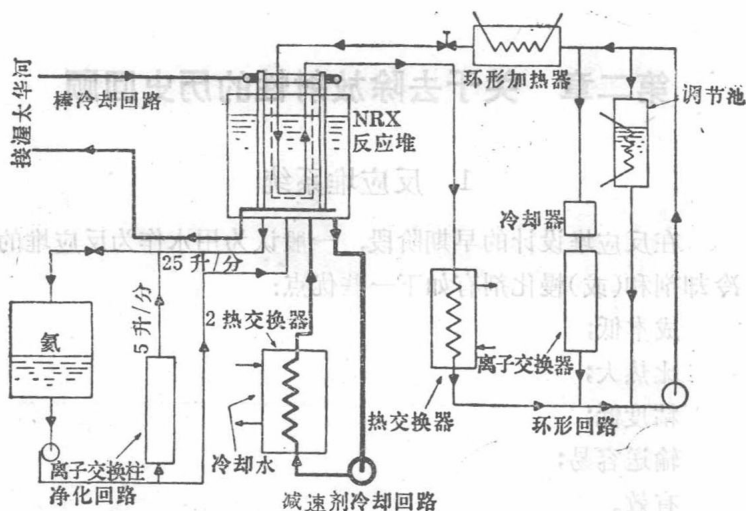


图1 用离子交换净化 NRX 反应堆
冷却水的流程示意图

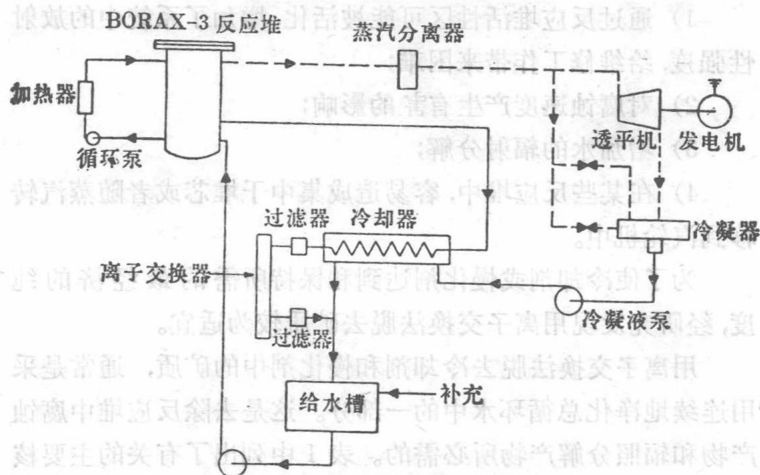


图2 BORAX-3 反应堆脱矿器前
后装有过滤装置的流程示意图

表1 反应堆冷却水回路中主要的放射性组分^[19]

	辐 射 体	核 反 应	放射性产物	半 衰 期
A 短寿命核素	^{16}O	(n, p)	^{16}N	7.4 秒
	^{17}O	(n, p)	^{17}N	4.1 秒
	^{18}O	(n, p)	^{18}F	1.87 小时
B 不锈钢系统中重要 的长寿命核素	^{50}Cr	(n, γ)	$^{51}\text{Cr}^{**}$	27.8 天
	^{54}Fe	(n, p)	^{54}Mn	290 天
	^{58}Ni	(n, p)	^{58}Co	71 天
	^{59}Co	(n, γ)	^{60}Co	5.24 年
	^{60}Ni	(n, p)	^{60}Co	5.24 年
	^{58}Fe	(n, γ)	^{59}Fe	45 天
	^{62}Ni	(n, α)	^{59}Fe	45 天
C 由其他材料生成的 核素	^{27}Al	(n, α)	^{24}Na	15 小时
	^{44}Zr	(n, γ)	$^{44}\text{Zr}^{*}$	65 天
	^{75}As	(n, γ)	^{76}As	26.5 小时
	^{121}Sb	(n, γ)	^{122}Sb	2.8 天
	^{123}Sb	(n, γ)	^{124}Sb	60 天
	^{174}Hf	(n, γ)	^{175}Hf	70 天
	^{180}Hf	(n, γ)	^{181}Hf	46 天
	^{181}Ta	(n, γ)	^{182}Ta	115 天

*) Zr 的原子序数原文误为 95。——译者注

**) 原文误为 57。——译者注

成树脂。失效的树脂或就地再生，或转移到单独的再生设备中进行再生，或包装处置，或者焚烧。

最早使用离子交换剂的反应堆系统如表 2 所示，它适用于处理重水或轻水慢化研究性反应堆中的用水。

图 1 所示的流程图^[20]，指出了离子交换装置在小的次级循环中的标准位置。在图 2 中^[20] 使用前后过滤装置以减少

表 2 利用离子交换法脱去矿质的早期反应堆^[20]

名 称	地 点	减速剂	反应堆临界 时间	额定功率	离子交换 (处理的%)
国家研究实验堆(NRX)	巧克河, 安大略, 加拿大	重 水	1947, 7	50 兆瓦	20
BL-1 号堆(重水氧化铀零功率 堆)(ZOE)	夏蒂荣, 封特耐欧罗兹, 法国	重 水	1948, 12	150 瓩	2.1
低中子通量密度试验堆(LITR)	橡树岭, 田纳西州, 美国	轻 水	1950, 2	3 兆瓦	31/3
“整体”屏蔽反应堆(BSR-1)	橡树岭, 田纳西州, 美国	轻 水	1950, 12 (类似 1944 年 HYPO 堆)	1 兆瓦	—
大功率沸腾式反应堆(SUPO)	洛斯阿拉莫斯, 新墨西哥州, 美国	轻 水*	1951, 3	25 瓩	—
联合研究中心实验堆(JEEP)	切勒, 挪威	重 水	1951, 6	450 瓩	—
材料试验堆(MTR)	爱达荷瀑布, 爱达荷, 美国	轻 水	1952, 3	40 兆瓦	—
BL-2 号堆	萨克莱, 法国	重 水	1952, 10	2 兆瓦	—
标准反应堆(SP)	艾肯, 美国	轻 水	1953, 7	10 瓩	—
芝加哥 5 号堆(CP-5)	阿贡, 美国	重 水	1954, 2	5 兆瓦	—
水水反应堆(WWR-O)	莫斯科, 苏联	轻 水	1954	2 兆瓦	—
重水研究堆 1 号(R-1)	斯德哥尔摩, 瑞典	重 水	1954, 7	600 瓩	1
沸腾式实验堆 3 号(BORAX-3)	爱达荷瀑布, 爱达荷, 美国	轻 水	1955, 6	12 兆瓦	—

* 原文有误。——译者注

树脂床的污垢,并可防止细小的树脂颗粒的流失。1964年建造的所有压水堆和沸水堆都用离子交换过滤净化冷却水。

为了消除由于树脂的粉状颗粒及其所含可溶性有机物和氯化物直接引起的污染,已经研制出一种特殊的“核纯”树脂,并可大量供应。为了克服有机树脂在高温下的不稳定性,对于使用无机离子交换剂(如锆的衍生物)净化反应堆冷却剂也进行了大量的研究工作。

2. 各种放射性废液

使用离子交换处理实验室、核燃料后处理工厂和其他放射性废液,与净化反应堆冷却剂的过程几乎完全不同。问题的复杂性在于废液类型的变化很大,固体含量往往过多,pH值难以控制,以及废液的其他特性等,都会增加处理费用。艾尔斯(Ayers)^[21]于1951年最早报道了用离子交换法处理实验室放射性废液,他认为用合成的有机树脂可以以合理的费用得到高的去污系数。罗杰(Rodger)、法因曼(Fineman)、斯沃普(Swope)和安德森(Anderson)等人在美国阿贡国立研究所^[22-24]紧接着报道了实验室交换柱的研究情况,并且促进了该研究所用离子交换法处理低放废液的工作,他们使用了强酸和强碱性有机合成树脂与混合床装置。

1956年,在洛斯阿拉莫斯^[25],直径为1呎的强酸阳离子树脂交换柱投入运转,用来从工业废液中去除 Sr^{89} 和 Sr^{90} 。随后,又增加了第二个装有同样树脂的交换柱(图3)。1960年应用同样方法以更大型的离子交换设备取代了旧的设备。1963年,一套包括氢氧化铁沉淀附加阳离子交换树脂进一步处理的设备,开始处理洛斯阿拉莫斯以外地区的废液^[26]。洛斯阿拉莫斯使用离子交换树脂的经验是,失效后的树脂都进

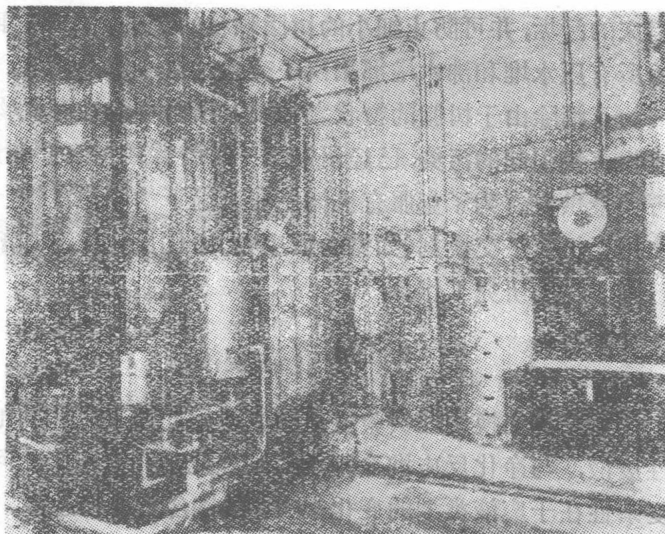


图3 美国洛斯阿拉莫斯科学研究所
的第一个阳离子树脂交换柱

行再生,并对再生废液进行化学处理。

布尔沙科夫(Bolshakov)等人^[27],在日内瓦第二届国际和平利用原子能会议上报告了苏联于1958年使用化学处理附加离子交换柱的处理装置。在这种情况下采用了两级处理,即阳离子交换柱后加阴-阳-阴离子交换柱。此外,树脂也进行再生。1959年,日本的山本(Yamamoto)等人^[28],在摩纳哥作了关于日本原子能研究所低放废液处理装置运行情况的报告,该所于1956年设置了两个强酸-强碱合成有机树脂交换柱,用来处理经化学处理后的废液。交换柱可以采用混合床或双床(串联或并联)的方式工作。而且任何一个交换柱在串联工作时都可以作为第一级装置。

美国的布鲁克海文、汉福特、爱达荷、橡树岭和萨凡那河