

科学技术成果报告

低、中水平放射性废水处理、 处置的发展概况

(调研报告)

骆大星

中国科学院原子能研究所

一九七六年四月

低、中水平放射性废水处理、 处置的发展概况*

摘 要

本文综述了国外近十年来低、中水平放射性废水处理、处置的发展概况。从稀释分散、浓缩净化和回收利用方面讨论了目前一些国家对这类废水的管理现状。着重调研了低水平放射性废水浓缩净化方法中的凝聚沉淀、蒸发、离子交换、电渗析、泡沫分离等方法的研究及发展情况。对中水平放射性废液的固化处理,本文未作讨论。本文认为,目前各国对浓缩净化的研究主要是继续改善经典“三段”流程的工艺及设备;同时,加强对超过滤、反渗透、电渗析及填充树脂电渗析等工艺的研究,并且根据放射性废水性质不同,采取不同的流程系统处理,然后重复使用或者排入环境。

一、前 言

随着原子能工业的迅速发展,投入运行的核反应堆及后处理厂日益增多。据美国原子能委员会的报道,到一九七二年年底为止,美国正在使用、建造和订货的核动力反应堆已有160座。西欧各国到本世纪末将有1000个以上的核反应堆和10个以上后处理厂投入运行。同时,放射性同位素在科学、医疗和工业方面广泛使用以及原子能在人类其它活动方面的愈来愈广泛的应用,将产生大量的放射性废物。因此,安全、经济地解决这些放射性废物的处理、处置问题,将直接关系到原子能工业的发展与环境安全。

本文将讨论原子能工业放射性废物的一部分——核反应堆和后处理厂的低、中水平放射性废水处理、处置概况。是属于IAEA分类中的第1、2、3类(主要是第1,2类)放射性废水的处理、处置问题^[1]。虽然在所论及的方法中,有些已用来处理、处置上述废水的浓缩物(10^{-3} —1居里/升左右)。但目前处理这类浓缩物比较有效的方法是水泥固化和沥青固化^[2],本文不作专门叙述。

从核反应堆和后处理厂来的放射性废水主要特点是:放化组成(前者主要是活化产物,后者主要是裂变产物)和化学组成复杂;废水量大;所含放射性核素的毒性相差很大。

反应堆废水的性质和数量与堆的类型有关,废水主要来自主回路,元件贮存池,实

*本文完成于1974年6月

验室及其它建筑物以及设备的去污冲洗、事故排水等^[3,4]。据估计,一般动力堆每个堆每年可产生 10^{-8} — 10^{-9} 居里/升的废水约1万立方米^[5]。

苏、美和其它一些资本主义国家核动力的发展迅速,例如美国计划到公元2000年核发电量将达到9.4亿瓩,占总供电量的50%。随着核电站的日益发展,也会给环境带来更多的放射性物质。核电站反应堆的低、中放废液主要来自:含活化产物的冷却剂及去污冲洗废液等^[6]。

核燃料后处理厂废水的性质和数量随后处理方法及燃料的燃耗率等因素而变化。据估计,水法工厂处理一吨核燃料将产生400—500立方米的低放废水,这些废水主要来自后处理工艺过程及房间、设备的去污冲洗,洗衣房、特种汽车库等方面。而工艺过程产生的废水量只有40立方米左右^[7]。

在工业、医疗及科研等方面,由于应用放射性同位素产生的放射性废水,成份及数量都有很大的差异,就混合放射性强度而言也属于低放废水。

上述这些废水,不管怎样处理、处置,最终都要将一定量的放射性物质排入环境中。为了控制放射性对环境的污染,世界各国除了加紧进行放射性废水处理、处置方法的研究外,还加强了环境监督,对大气、河湖、土壤安排了监测措施,并对排放放射性物质作了法律规定。英国考虑到泰晤士河作为伦敦的饮用水源,规定排入泰晤士河的废水中氡含量不得超过 10^{-9} 居里/升,比国际辐射防护委员会的建议低几百倍。同时还对位于伦敦上游的哈威尔研究中心加大限制,规定每月排入该河的放射性不得超过20当量居里,且要按照下式计算:

$$2500\text{Ra} + 420x + 50\text{Sr} - \text{Ca} + \text{总}\beta < 20$$

式中单位为居里。其水平是互相制约的,假如某月已排放20居里的 β 辐射体(Sr, Ca除外)或0.4居里的 ^{90}Sr ,则该月内不能再排放其它放射性物质^[6]。

二、处理、处置的主要途径

放射性废水处理、处置的主要途径可以归纳为:①稀释分散;②浓缩净化;③回收利用。表1列举了几个国家的低、中水平放射性废液的来源、数量及处理、处置情况^[8]。

1. 稀释分散 利用大自然的稀释能力将放射性废水分散于环境中,使其浓度降低到允许水平以下,这是目前一些国家处置低、中放废水的主要途径之一。这种处置方法仅稀释了浓度,并没有减少放射性物质的排出量。该法通常是将废水处置于地面水中或者处置于土地中。

地面水处置是利用江、河、湖、海等天然水系或雨季洪水稀释分散放射性物质。对于经过浓缩净化以后达到或接近允许排放水平的极低水平放射性废水,在条件许可时,利用这些地面水的稀释能力使其浓度达到允许水平,这当然是可以的。但是,也有将较高水平的低放废水直接排入天然水系(尤其排入海洋)的。例如英国的法律规定温茨凯尔工厂在任何连续三个月内向爱尔兰海排出的放射性物质可达:15,000居里的 ^{106}Ru , 7,500居里的 ^{90}Sr , 75,000居里的其它 β 放射性和450居里的 α 放射性。温茨凯尔厂从建厂以来,低、中放废水一直排入海洋,到1970年为止,总计约排出几十万居里。由于放射性物质在淤

泥、水生动植物上的浓集，使近海区鱼中的放射性水平高出本底，并给渔民的活动带来危害。其紧要途径是海草-紫菜-人，紧要元素是 ^{106}Ru ，受照射者达2万余人，所受剂量达0.6雷姆/年，即为最大允许剂量的五分之二^[6]。日本在1974年投产的一后处理工厂，也拟将低放废水以大约 $300\text{米}^3/\text{天}$ （平均 $0.7\text{居里}/\text{天}$ ）的速度直接排入海洋，并且认为这样的排放速度是安全的。

由于核能的运用，尤其是苏、美核武器的试验和核舰艇到处游戈，到1970年为止总共向海洋排入的辐照产物达 $2-6 \times 10^8$ 居里，每年从反应堆运行排出的裂变产物和活化产物还有几十万居里。这些放射性物质的总量已占海洋中天然放射性（ ^{40}K 与其它一些放射性达 4.2×10^{11} 居里）的千分之一^[9]。由于各种核素的毒性相差很大，有关海洋放射性的物理、化学、生物学问题至今尚不清楚，因此不加限制地大量向海洋排放低、中水平放射性废水将会进一步增加海洋中的人工放射性同位素，污染人类环境。

土地处置包括利用有利的地理、自然条件直接将低、中水平放射性废水排入地面渗坑、沼泽地或用水力破碎、深井注射法处置到地下深层的不透水层中（从几百米到2000米）。美国汉福特工厂利用优越的地理条件，20多年来，一直是将 5×10^{-8} 居里/升的混合放射性废水直接排入沼泽地；将 $5 \times 10^{-8}-10^{-1}$ 居里/升的混合放射性废液排入“人工贮渗池”中；还将一些零杂小体积上述水平的低、中放废液排入干井中。关于这方面的情况在过去的日内瓦、摩纳哥等国际会议上都有过详述^[10-13]。这里仅根据1967年的报告给出一个量的概念：20多年来已经有 3×10^{11} 升含有20,000居里的 β 放射性废液排入沼泽地，有 2.3×10^{10} 升含有 3×10^8 居里的混合放射性废液排入了“人工贮渗池”，其中有50万居里的放射性积累在贮渗池的土壤中^[14]。为了追踪放射性核素的行迹，钻了一系列的监测井，结果发现该地区地下水污染程度与污染面积随时间的推移逐渐增加^[14]。由于环境污染日益增长，该厂为了减少排入土地中的放射性物质，汉福特的管理系统已作了发展规划。计划将上述这类低、中放射性废水进行处理，以便降低排入“人工贮渗池”中的废液的浓度，并在操作冷却水排放系统上装置转换排放开关，进行自动监测，以防止放射性物质排入沼泽地^[6]。

至于用水力破碎、深井注射等方法处置低、中水平放射性废水，美、苏都进行过一些试验^[15-16]。橡树岭实验室1966年4月和12月分别将80,000加仑和65,000加仑的中放废液（0.5居里/加仑）固定于地面以下700—1000呎的页岩层中（这已在该地区地下水移动层以下）^[14]。苏联采用废石油井，对地下不透水区贮存放射性废液的可能性进行了研究。苏联科学院物理化学研究所和原子反应堆研究所在1966年至1970年的四年期间将 3.15×10^5 米³的低水平（ $10^{-5}-10^{-8}$ 居里/升）放射性废水注入梅莱克斯地区深层岩层中，布置了监督井观察网。前后经过八年（1963—1970年）的研究工作，在第四届“和平利用原子能”国际会议上提出报告，认为该法在技术、安全和经济方面都是可行的^[6,9]。但是象在汉福特对低、中放废液的土地处置所作的改进计划一样，在爱达荷化学处理厂也将原来用深井注射法处置的中、低放废液进行蒸发和离子交换处理^[6]。由此可见，这类处置方法对环境影响如何仍需进一步探讨。关于这方面的实践和考察工作今后还将在一些国家中继续进行。

2. 浓缩净化 将废水中放射性核素浓缩在小体积中妥善贮存或固化处置，使水净化

表1 目前几个国家低、中放射性废液处理、处置实例

国别	工厂或实验室	废水类型 ¹⁾	主要来源	水量或规模 ²⁾	处理、处置的方法
美国	汉福特工厂	中	燃料处理厂, 高放废液贮场的冷凝液	3000米 ³ /天	直接处理到地表以下的“人工贮渗地”或深沟中
		低	操作冷却水, 去污洗涤水, 反应堆冷却水	30000米 ³ /天	直接排入沼泽地, 反应堆冷却水渗入河内
	萨凡那河工厂	低、中	燃料处理厂, 操作冷却水, 堆废水, 去污洗涤水	1000米 ³ /天	处置到露天地表层渗水坑中
	橡树岭实验室	低	操作废水, 冷却水, 洗涤水等	3000米 ³ /天	石灰苏打软化后排入河中
	阿贡实验室	低、中	研究室及电镀废水, 去污水, 实验沸水堆冷却水	2—3米 ³ /天	过滤、蒸发、离子交换等法处理
英国	温茨凯尔	低、中	燃料处理厂, 高放废液冷却水, 操作冷却水, 去污水等	4000米 ³ /天	化学沉淀后排入海中
	哈威尔	中	热室, 热中间工厂废液	<100吨/天	化学沉淀后蛭石吸附
		低	一般研究室废水	2000吨/天	一段或多段沉淀后排入河中
法国	马库尔	低、中	燃料处理厂, 实验室排水, 操作冷却水等	100吨/天	一段或多段化学沉淀
	萨克莱	低、中	一般研究废水	100米 ³ /天	凝聚沉淀后排入下水道
	封德纳欧罗兹研究中心	低、中	钚萃取试验装置及一般研究排水	30米 ³ /天	蒸发处理, 冷凝液排下水道
加拿大	乔克河工厂	低、中	操作废水, 元件冷却及堆废水	1000米 ³ /天	蒸发或直接排入地表深沟中
比利时	莫尔实验室	低、中	化学处理中间工厂, 元件冷却, 实验室去污等废水	400米 ³ /天	过滤, 凝聚沉淀, 褐煤吸附
日本	东海村原子能研究所	低、中	一般研究排水	3—5米 ³ /天	凝聚、蒸发、离子交换电渗析等净化法
捷克	核研究所	低、中	一般研究中心排水	<80米 ³ /天	凝聚、蒸发、离子交换等浓缩净化法
丹麦	离骚研究中心	低、中	一般研究中心排水	150米 ³ /天	蒸发法
澳大利亚	原子能研究中心	低、中	一般研究中心排水	280米 ³ /天	凝聚、沉淀、蒸发等浓缩净化法
印度	特朗贝研究中心	低、中	热中间工厂排水, 反应堆冷却水, 实验室排水, 洗涤水等	400米 ³ /天	凝聚、蒸发、蛭石吸附后排入海中

1) 废水类型的划分, 各工厂、实验室是不同的。表中低水平为: 10^{-7} 居里/升以下, 中水平为: 10^{-2} — 10^{-7} 居里/升之间。

2) 水量只是某一时期排水量的估计, 或几年的统计平均值。有的未把 10^{-8} 居里/升以下的废水或条件净化废水统计在内。

到排放标准后, 排入环境之中, 这样大大减少了排入环境的放射性物质。这种浓缩净化法, 将在后面进行详细叙述。

3. 回收利用 包括有用组份的回收和废水的回收复用, 低放废水的循环使用, 例如反应堆冷却水、蒸发处理的二次冷凝液等, 根据不同用途重复使用。一方面可以大大减少放射性物质的排放量, 使环境少受放射性污染; 另一方面, 循环用水只需去污到一定程度, 不必达到天然本底, 使处理流程简化, 节省处理费用。橡树岭实验室在1970年提出一个低水平放射性废水循环使用处理流程, 该流程以“凝聚沉淀-过滤-阳离子交换床-阴离子交换床-活性炭”处理后的低放废水供核装置重复使用, 在中间工厂规模试验中, 该流程对所有主要放射性核素的去污因数都达 10^3 — 10^4 , 阳离子交换树脂的穿透点达到了2400床体积^[17]。

三、浓缩净化法的发展概况

迄今在工业实践中, 用来浓缩净化低、中放废水的方法可以归纳为: 凝聚沉淀(包括过滤)单元, 蒸发单元, 离子交换单元的不同组合流程。

尽管过去的运行结果是令人满意的。但因为核工业的迅速发展, 废液中放射性元素的种类、浓度和数量不断增加, 所以需要提高生产能力、去污效率和运行的可靠性, 这就需要对“经典”流程进行改进研究。同时, 由于“经典”流程处理费用较高、流程复杂、设备庞大(尤其是蒸发单元), 已经成为核工业成本核算的一重要方面。因此必须探索新的更加经济、有效的处理方法。

多年来, 世界各国在探索新方法的研究中, 进行了大量的工作。最近几年先后研究过或目前仍在继续研究的净化方法, 除了凝聚沉淀、蒸发、离子交换外, 还有生物化学处理、浮选、冷冻干燥、自然蒸发、红外线蒸发、泡沫分离、电解、电泳、电渗析(electrodialysis)和填充树脂电渗析(electrodeionization)吸附、超过滤、反渗透法等^[6,8,9,18-21]。下面就研究较成熟的、目前已经有工业规模使用价值的几种方法进行讨论。

1. 凝聚沉淀法^[6,9,15-17,22] 目前在工业规模使用的凝聚沉淀单元, 一般都作为蒸发或离子交换过程的预处理, 其去污效率在50—98%不等。有时为了分别除去不同核素, 也采用多段凝聚沉淀过程。近年来凝聚沉淀法主要在下列方面进行了较多的研究:

- ①在电场作用下的凝聚沉淀过程;
- ②提高去污效率、减少混凝剂、提高体积浓缩倍数, 探索高效混凝剂;
- ③改善凝聚沉淀的设备。

捷克的热斯核研究所曾利用天然吸附剂作混凝剂, 在电场的作用下, 进行混凝沉淀研究, 其目的是提高对放射性核素的去污效率。

用亚铁氰化物(主要是亚铁氰化钴、亚铁氰化镍、亚铁氰化铜等)作混凝剂可以显著地提高 ^{137}Cs 的去污效率。在新混凝剂的探索方面, 法国和日本都有过一些报道。法

国报道了用亚铁氰化镍沉淀法,在保持 ^{137}Cs 的去污因数不变的条件下,混凝剂的用量减少了十倍,且用活化了的铁化合物改善 ^{103}Ru , ^{106}Ru 的去污效果,使之达到4—10倍的去污因数。

在莫尔及哈威尔还为改善凝聚速度,提高去污因数进行了研究。比如用高分子电解质作为助凝剂获得稍高的去污因数(大约增加二倍),并且减少了泥浆,提高了体积浓缩倍数。

为了提高凝聚沉淀过程的去污效果,使混凝剂的投量准确,改善胶体颗粒的沉淀效果,目前许多国家都以Zeta电位计控制工业规模凝聚过程中胶体颗粒的Zeta电位。

凝聚沉淀设备的种类繁多,在普通工业水处理中常用的有:真空脉冲澄清器、水力搅拌澄清池、机械搅拌快速澄清池、斜板斜管澄清池等等。因为凝聚沉淀单元在放射性废水处理流程的首端,运转以后,维修困难,所以对这类设备要求运行可靠、稳定、操作和维修方便。可根据不同情况选择不同的澄清器。

2. 蒸发法^[6-9,15-16,18-20] 蒸发是低、中放废水浓缩净化的可靠方法。通常用来处理含盐量大于1克/升的这类废水。爱达荷化学处理厂浓缩含各种核素的中放废液,去污因数达 10^6 ;莫斯科放射性废水处理站净化 10^{-6} 居里/升化学组份复杂的高盐分(2—5克/升)废水,去污因数达 10^3 — 10^4 ;苏联原子反应堆研究所的多段蒸发装置,去污因数达 10^4 — 10^6 。此外,冷冻干燥法,对处理含挥发性物质的放射性废水有特效,可使废液在低温下挥发至干,去污因数及体积浓缩倍数都比较大。

目前蒸发单元的研究工作主要是:

①新型、高效率蒸发设备的研究:

为了提高蒸发装置的生产强度和浓缩倍数,节省热能。过去十多年,进行了大量研究工作。从蛇管蒸发器到标准型中央循环管蒸发器及薄膜蒸发器;从单效蒸发到多效蒸发;从常压蒸发到真空闪急蒸发,都为工业规模运行积累了一些经验,使加热蒸汽的耗量逐渐减少,从每蒸发1吨水需要1吨以上的蒸汽减少到日前只需要200—300公斤甚至更少的蒸汽。

从第四届“和平利用原子能”国际会议前、后的报告中,可以看出目前法国的脉冲空气蒸发器及西德的压缩蒸汽蒸发器是较先进的蒸发装置^[6,9]。

脉冲空气蒸发器的工作原理是:在近于环境气温的条件下,使鼓入蒸发器中的空气流与废液流逆向接触,从而增加空气的湿度,达到浓缩液流之目的。最终的浓缩液为:400—600克/升,放射性为:1— 2×10^{-4} 居里/升。所排出的气体中每一种元素都比最大允许浓度低。该蒸发装置的蒸发能力为:50—300升/时(利用主厂房通风系统排出空气),空气流量为20,000—40,000米³/时。经过两年的操作证明这种方法是可靠的,尤其对含氚废液的稀释作用是有效的。

压缩蒸汽蒸发器:在西德的卡尔斯鲁核研究中心,从1961年到1968年进行了蒸发能力为1.3吨/时的中间工厂试验,结果证明:①运行是可靠的,每蒸发1吨废水,设备的平均能耗是:压缩机运行31瓩小时;循环泵运行2瓩小时;需要补给40公斤的加热蒸汽;压缩机设备装置需要冷却水1.2吨/吨蒸馏液。②去污因数随挥发性核素而变,一般为 10^3 — 10^5 。在此中间工厂运行经验的基础上,于1968年进行了蒸发能力为4.5吨/时

的工厂性试验：如图1所示的压缩蒸汽蒸发器是将加热室和蒸发室联在一起的、高12米、最大直径2米的一个蒸发单元。将待处理废液的pH值调节到10.5后，先在第一预热器1中用蒸馏液预热，再在第二预热器2中用二次蒸汽加热，约达90°C后进入蒸发器。用循

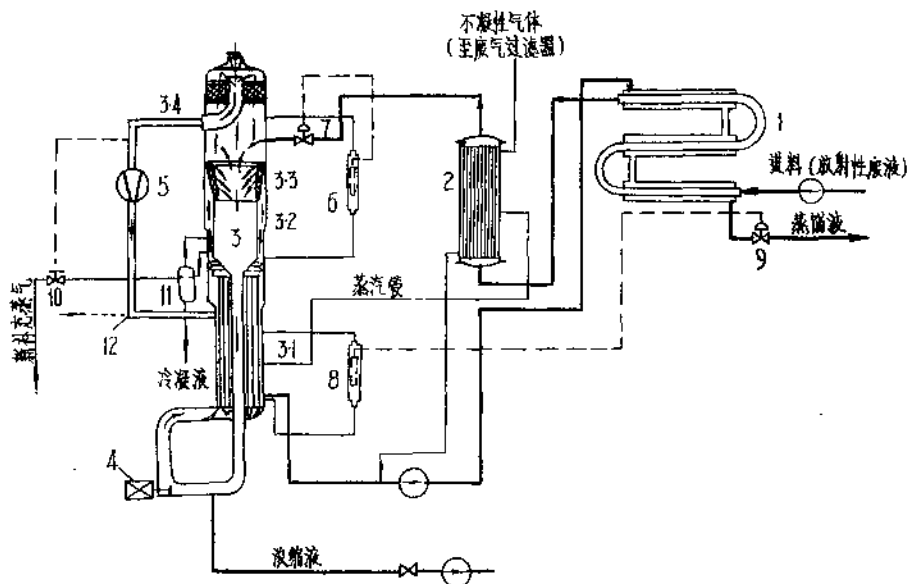


图1 压缩蒸汽蒸发器流程

- 1——第一预热器；2——第二预热器；3——蒸发器；3.1——主热交换器；
3.2——新补充蒸汽的热交换器；3.3——分配器；3.4——填料环分离器；
4——循环泵；5——蒸汽压缩机；6——由液面控制的浮子；
7——进料气动阀；8——排蒸馏液的浮子控制器；9——排蒸馏液的气动控制阀；
10——补充新蒸汽气动阀（由二次蒸汽管中的压力控制）；11——补充蒸汽的汽水分离器；
12——注射蒸馏液。

环泵4将废液强制循环，使之经过主热交换器3.1和新补充蒸汽的热交换器3.2。后者是用补充蒸汽加热的，靠它起动蒸发器及平衡蒸发后期的热差（因为在蒸发后期溶液中固体浓度高，溶液的沸点升高）。为了分离液滴，二次蒸汽在离开蒸发器主体前通过一个填料环分离器3.4，然后进入透平压缩机。用喷射蒸馏液来补偿压缩引起的蒸汽过热。受压缩的蒸汽在主热交换器中冷凝后再在第一预热器1中冷却，最后进入集水槽。

工厂性试验结果：①去污因数（包括填料环在一起）为 10^6 — 10^7 ，蒸馏液 β 放射性： 10^{-10} 居里/升、 α 放射性 10^{-11} 居里/升；②蒸发1吨水的能耗为：补充新蒸汽20公斤、蒸汽压缩机电耗27.8瓩小时、搅拌器的电耗4.1瓩小时；③每次蒸发循环后用30%的硝酸洗涤蒸发器及预热器。硝酸是循环使用的。

(2)除沫系统的研究：蒸发单元的除沫系统非常重要。据研究，一般蒸发器随二次蒸汽带出的放射性液滴占蒸发量的1—3%，如果没有完善的除沫系统，将大大降低蒸发单元的净化效果。除沫装置除了一般的惯性分离、旋风分离外，近年来对各种高效率填料塔和过滤柱进行了较多的研究。捷克的热斯核研究所用一个玻璃纤维填料柱过滤二次

蒸汽提高去污因数2—3个数量级。

(3)抗泡和除垢法的研究：这方面的工作包括预先消除进料液中的起 泡 和 结 垢 组 份，以及研究有效的抗泡剂和防止蒸发器结垢的方法。

3. 离子交换法^[6,9,15,18-19,23-26] 低水平放射性废水处理流程中的离子交换单元多在末端。表2列举了一些离子交换法的使用实例。各国对离子交换工艺一直进行着大量的研究工作。

(1)天然交换剂的研究：天然交换剂不必再生，容量耗尽后作为固体放射性废物处置。研究最多的是蛭石（如哈威尔研究中心发展了离心分离装置见表2），尽管它对¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr都有选择去污的能力，而且价格低廉，但是反应速度慢，单元体积大，预处理复杂等缺点限制了它的普遍使用。近来莫尔实验室还报道了用磺化沥青去除放射

表2 几个核能机构的废物管理中采用的离子交换一览表^[23]

机构名称	废物类型	废物成份	系统的形式	交换剂	再生或处置	去污因素	体积浓缩倍数
阿 贡	实验室 废 水	混合裂 变产物	阳离子交换床	有机树脂	再生	10—30	/
			阳床→混合床	"	"	/	/
哈威尔	普通的 废 水	"	离心分离装置	蛭石	处置	10—20	/
			阳床→阴床 →阳床→阴床	有机树脂	再生	100—500	/
爱达荷	化学处理 厂废水	⁹⁰ Sr ¹³⁷ Cs	阳床→ 阴床	有机树脂	再生	10 ⁴	/
洛斯阿 拉莫斯	普通废水	⁹⁰ Sr	二个阳 床串联	"	"	30—60	/
莫 尔	"	混合裂 变产物	阳床→阴床	"	再生	2—10	/
			离心分离装置		处置	/	/
莫斯科	"	"	阳床→阴床	"	再生	/	/
日 本	"	"	电渗析→ 混合床	"	"	450	/
挪 威	"	"	阳床→阴床	"	"	10 ³	20—100

性的研究工作。有些人认为富含胡敏酸的泥炭有应用于废液处理的可能性，匈牙利科学院核研究所证明胡敏酸是一种阳离子交换材料，它对所有的阳离子都多少有些去除效果。

(2)有机合成离子交换剂：尽管树脂的成本高，运行中产生再生废液，但在很多情况下，用它仍然是经济的，尤其是可靠和方便的。很早以来各国就已使用离子交换树脂处理放射性废液。目前主要是发展选择性高的离子交换树脂，比如在较高含盐量的废液中选择吸附⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs的羧酸型离子交换树脂等。提高树脂的交换容量、强度、抗氧化及耐有机物污染性能等。世界各国近年来树脂工业发展迅速，品种很多，多孔型、大孔型

离子交换树脂在日本、美国已普遍使用,这类树脂强度高,适合于移动床使用。此外,为了有效地再生树脂,也需要研究再生方法,提高再生效率,减少再生废液。如采用电再生等。

(3)人工合成无机交换吸附剂:国外有些专门机构研制选择吸附的无机交换剂。例如比利时的莫尔实验室进行了许多这方面的研究工作,用一种“铁钼”化合物吸附 ^{137}Cs 和用聚锑酸吸附 ^{90}Sr ,能在 H^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等离子同时存在的情况下选择吸附。但是,由于这些吸附剂的成本高,再生也存在问题。因此,只能用于小体积废物处理及放射性同位素的回收方面。

(4)离子交换设备和流程的改进:如交换柱结构的改进,再生系统的改善以及新型

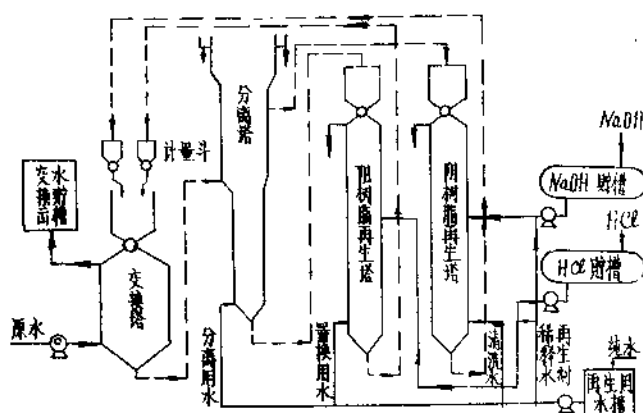


图2 移动床式混床离子交换装置

虚线表示树脂输送路线

交换装置的应用等。这方面近年来也有很大的发展。例如混合床的柱外再生,移动床的使用等。图2是石油化学工业废水处理中采用的一种移动床式混合床离子交换装置。该装置的工作过程是:用泵将废水从交换塔下部送入,以逆流将树脂压到塔上部成床,经过交换的净水通过塔顶的带滤网滤嘴流出。交换塔下部的饱和树脂靠塔内压力,以水力输送到分离塔中。这时塔顶的逆止球伐打开,大漏斗中经再生并混合好的树脂流入塔内。在分离塔内以逆流分离,上部为阴树脂,下部为阳树脂。依靠与再生塔的液位差(2—3米),分别自动送入再生塔。在再生塔内完成再生与清洗两个步骤,这也是逆流进行的再生清洗好的树脂,从底部压送到交换塔上部的计量漏斗中。再生塔排出树脂的时间和数量受计量漏斗的控制。当计量漏斗放空时,再生塔内树脂被压送出,在计量漏斗装满时,压送自动停止。这种装置的特点是:①所需树脂量少;②节省再生剂;③连续运行,不需停止运转进行再生;④操作简单;⑤生产力高。这种装置尤其适应于处理大流量(每天几千到一万吨)废水。移动床式离子交换装置用于放射性废水处理的试验也显示出了它的许多优越性^[25]。

离子交换单元的处理费用随进料盐含量的增加而增长。据苏联报道,当装置的生产能力为80,000米³/年的时候,蒸发法与固定床离子交换法的经济比较将出现图3所示的情况。从图中看出,废水的含盐量小于0.9克/升时,离子交换法要比蒸发法经济,尤其是含盐量在0.1克/升以下时,离子交换法的处理费用至少要比蒸发法降低一倍。

4.电渗析法^[6,9,21,27,28] 从50年代初期开始了电渗析用于低放废水处理的研工

作。英、美在60年代先后进行了中间工厂试验。但由于离子交换膜的寿命影响了它的广泛的工业应用。日本原子能研究所用美国 Ionics公司制的“300-B”型电渗析器处理该所产生的 10^{-7} 居里/升的低放废水(主要是用以除去离子交换柱进料液中的盐份)。苏联莫斯科处理站从1964年开始进行电渗析应用的试验。主要进行了下列三方面的工作:

- ①用电渗析器处理离子交换柱的进料液。试验证明,这将使离子交换柱的穿透时间大大延长;
- ②用电渗析器回收离子交换树脂再生液中的废酸、碱,减少离子交换单元再生液的耗量。但是试验表明电渗析器回收的酸碱废液浓度不宜大于 $1.0N$,否则膜的选择性急剧下降;
- ③用电渗析与填充树脂电渗析装置串联净化放射性废水。这项工作第四届“和平利用原子能”国际会议上,作了报道:

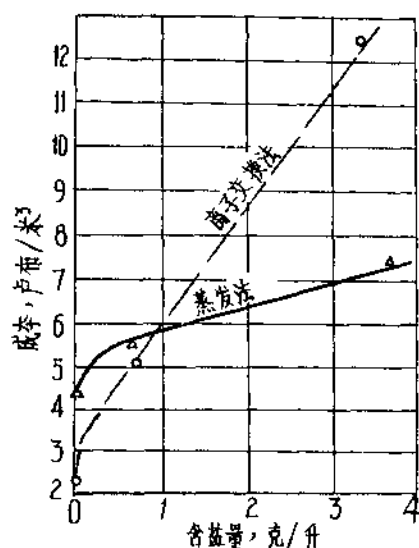


图3 两种方法处理废液的成本与含盐量关系的比较

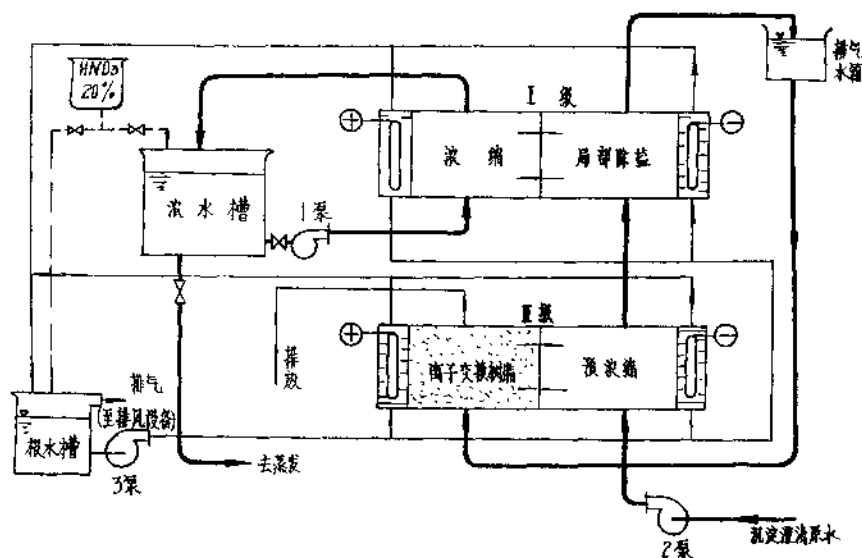


图4 工业规模实验电渗析流程

1970年完成了 $100\text{米}^3/\text{天}$ 的中间工厂装置运行试验。设备运行了三个月(600小时),净化了大约1500立方米的放射性废水。现在这套装置正用来净化莫斯科动力站的废水。试验流程如图4所示,设备性能列于表3中。

从图4可见,试验装置是两级串联,原始料液先通过第II级浓缩室,然后进入第I级电渗析的淡室脱盐,其流出液收集于排气水箱中,脱气后流经第II级填充树脂电渗析器的淡室,最后的流出液排放。第I级主要作用是脱盐;第II级主要是净化放射性。浓

表3 电渗析设备的性能

目 项		第 I 极 (电渗析)	第 II 极 (填充树脂电渗析)
生 产 能 力		1.5—4.5米 ³ /小时	1.5—4.5米 ³ /小时
隔 室 数 目	淡 室	252	252
	浓 室	258	258
膜 的 类 型	阳 膜	MKK	MKK
	阴 膜	MAK	MAK
膜 的 尺 寸	长×宽	1000×400毫米	1000×400毫米
	厚 度	0.4毫米	0.4毫米
膜 的 间 距	淡 室	1.5毫米	11.0毫米
	浓 室	1.5毫米	1.5毫米
淡室里填充 的 树 脂 量	阳树脂	/	KY-2型 210升
	阴树脂	/	AB-17型 630升

水、极水都循环使用。并且用20% HNO_3 调节pH值,浓水调至1.5,极水调至2.5—3.5之间。极水流量为3米³/小时。运行电流密度第I级:15安/米²;第II级:10安/米²。采用镀铂的钛板作阳极;不锈钢板作为阴极。所有的管道及水箱都用塑料制品,整个流程进行自动控制。

试验结果是:原水经过全流程后,流出液的含盐量从1克/升左右降至<25毫克/升;总 β 放射性降低了50—100倍(即从 $1-5 \times 10^{-7}$ 居里/升降低到 1×10^{-9} 居里/升);⁹⁰Sr降低了1000—5000倍(即从 $1-5 \times 10^{-8}$ 居里/升降至 1×10^{-11} 居里/升);体积浓缩倍数接近150。

该报道指出:这个流程与同样能力的离子交换装置相比,减少了浓缩液2.5—3倍;其耗酸量比再生阳离子交换树脂的耗酸量少六倍,完全不用NaOH再生剂。总的经济核算结果认为:每处理1立方米的废水,这套装置比离子交换装置便宜70%。

为了在工业规模方面广泛采用电渗析处理放射性废水,对离子交换膜、电极材料、电渗析设备的结构及材料都应进一步研究和发展。

在研究电渗析的同时,作为膜法处理过程的另外一二种新技术——超过滤和反渗透法,也具有处理低水平放射性废水的技术,经济上的可能性。图5是一种PB-9型空心纤维反渗透组件的断面图,这个组件中约有500万根空心纤维管,其性能是:

构造尺寸: $d_{\text{外}} = 140$ 毫米, $d_{\text{内}} = 115$ 毫米, $l = 1195$ 毫米。

重量:29.5千克。

运转压力:28千克/厘米²以下(压力波动:3.5千克/厘米²以下)。

产水量:320升/时(相当于7.68吨/日)。

除盐率:86—98%。

水回收率:75—90%。

产水量、除盐率和水回收率保证三年不变。

这个组件的特点是:①不仅能去除原水中的溶解固体,还能除去胶状物、细菌及废

水中的洗涤剂；②设备少，可以标准化，组件可随处理水量的多少而增减；③操作简便，节省人力，易实现自动控制；④运转费用低，不用再生。

图6表示了一个用反渗透法处理低水平放射性废水的流程。L.E.Trevorrow还进行了反渗透装置浓缩氚水的试验^[27]。

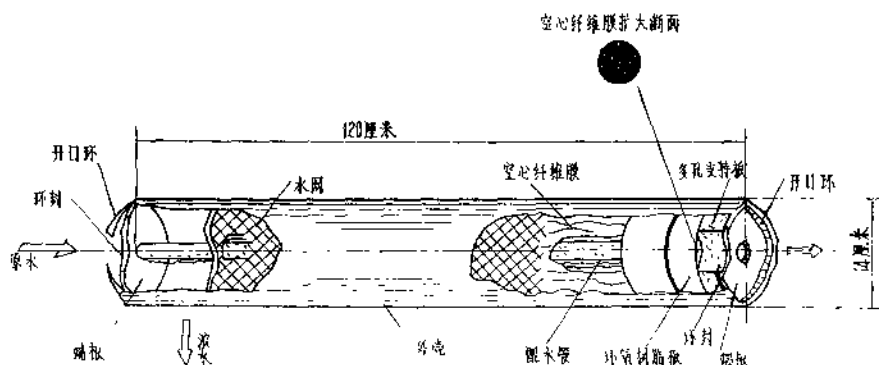


图5 空心纤维反渗透组件的断面

5. 泡沫分离法^[29,30] 早在1953年就开始研究泡沫分离技术净化放射性废水的课题，但至今还未实现工业规模的应用。橡树岭国家实验室对此进行了大量研究工作，在对100多种表面活性剂试验后，选定十二烷基苯磺酸钠(NaDBS)为有效的表面活性剂。在1966年及1968年，布兰科等人(Blanco et al)和金等人(King et al)报道橡树岭实验室进行的中间工厂试验时，指出该中间工厂试验以一个沉淀-泡沫分离流程处理低放废水。其结果对⁹⁰Sr的总去污因数为220，但泡沫柱的去污因数仅36。并在成本估算中指出：(1)为了增加处理速度，降低所需空气流量，必须发展更有效的泡沫接触器(Contactor)，(2)需要提高体积浓缩倍数，发展更经济的消泡方法。

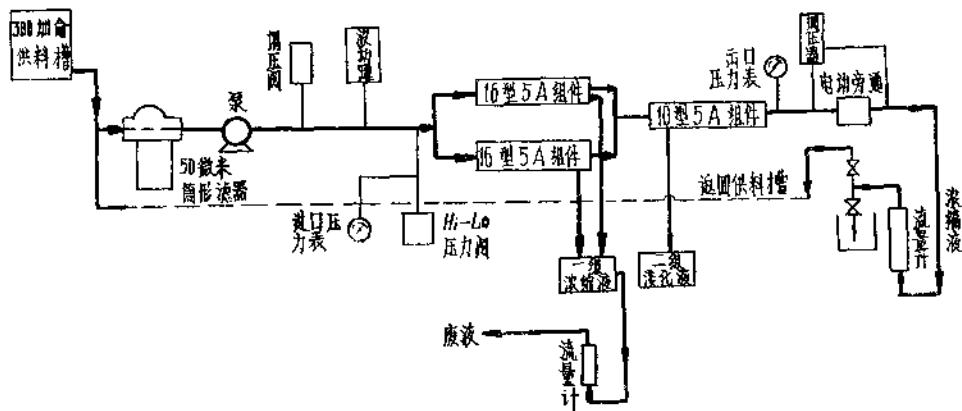


图6 低放废水反渗透处理流程

1967年在阿罗德(Arod)和罗塞特(Rosset)的报道中，就法国进行的中间工厂试验结果指出：由于泡沫柱的水力学问题，它实在不能很好地适应工业规模的使用。因而停止了该中间工厂试验。但是认为泡沫分离用于回收和分离微量的核材料是有可能的。

四、小 结

1. 水系处置 为保护环境, 维护人民健康, 我国规定了严格的废物排放标准, 绝对禁止将不符合排放标准的放射性废水排入江、河、湖泊。至于直接利用海洋处置放射性废水, 目前尚缺乏科学数据。由于海洋面积约占地球总面积的百分之七十, 海洋中不仅蕴藏着丰富的渔业资源和其它食物, 而且蕴藏着大量的矿物资源。因此保护海洋环境是非常重要的。同时由于放射性核素在水生物及淤泥上的浓集作用, 将会影响人类(尤其是渔民)的活动。在核工业迅速发展的今天, 长寿命裂变产物在废水中含量增加, 长期向海洋释放放射性废水, 将会引起何种程度的危害, 还是值得研究的问题。

2. 土地处置 在特定的自然地理条件下, 在一定时期内采用此法处置低、中放废水是可行的。但是必须配以严格的控制和周密的环境监测, 以控制地下水源、矿藏及周围环境免受污染。然而, 这种特别有利的环境是少有的。即使是汉福特, 那么有利的自然地理条件也不可避免地沾污了大片地下土层与水源, 因而从1967年起, 一部分废水已改变原来的处置方式并计划对低、中放废水处理后再进行土地处置。这就说明长期的土地处置总是难免沾污环境的。至于将放射性废物注射到深层不透水地层的深井注射法, 当然要比浅层土地处置安全, 但是否能将这些废物长期固定在不透水地层中, 以免扩散到人们生活的环境里, 还是有待进一步研究和考察的课题。

3. 浓缩净化 净化放射性废水, 将大大减少释放入环境中的放射性物质数量, 如若循环使用, 则更为安全。随着核工业的日益发展, 净化放射性废水供核设施循环使用, 越来越显示出重要意义。

目前浓缩净化流程可归纳为两个方面: 一方面对经典的“三段流程”进行改善, 提高净化效率、适应性及经济性; 另一方面需要研究新的经济高效的净化流程, 以适应核工业的大量发展。

从浓缩净化的单元研究看来, 脉冲空气蒸发器和压缩蒸汽蒸发器是当前比较先进的蒸发设备; 电渗析技术(包括填充树脂电渗析法)也是一种较有前途的处理单元; 在低、中水平放射性废物的浓缩净化过程中产生的小量浓缩物转化成固体(如沥青固化), 妥善埋藏也是比较安全可靠的。

在放射性废物管理中, 分类收集放射性废水, 按其性质的不同, 分别处理是合理的。因此, 除了继续研究改善现已在工业上应用的凝聚沉淀、蒸发、离子交换等技术外, 应该大力研究发展超过滤、电渗析、填充树脂电渗析及反渗透等分离技术, 以便在不同的原水水质及净化要求的条件下, 组合成各种经济、合理的处理流程系统, 更好地适应我国核工业发展的需要, 赶超世界先进水平, 为人类作出较大贡献。

参 考 文 献

- [1] IAEA, Technical Reports Series, Vienna, No.101(1970).
- [2] IAEA, Technical Reports Series, Vienna, No.82(1968).

- [3] IAEA, Safety Series, Vienna, No.10(1963).
- [4] IAEA, Safety Series, Vienna, No.28(1968).
- [5] ENEA, Radioactive Waste Management Practices in Western Europe, Sept., (1971).
- [6] IAEA, Management of Low-and Intermediate-Level Radioactive Wastes, Vienna, P.69, 297, 411, 461, 503, 787, (1970).
- [7] R.E. Blanco et al., ORNL-TM-22949(1969).
- [8] 清华大学工程物理系,放射性废水的处理与利用, 1972年。
- [9] M.Saiki, P.Potter et al., Proc. 4th Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Vol. 11, P.285, 325, 369, 387, (1971).
- [10] 黄永饶, 原子能, 5, 392 (1965)。
- [11] R.E.Brown et al., Proc. 1st Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Vol. 9, P. 669 (1956).
- [12] P.E.Brown et al., Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Vol.18, P.98(1958).
- [13] D.W.Pearce et al., Disposal of Radioactive Wastes, Vol.2, 345 (1960).
- [14] IAEA, Disposal of Radioactive Wastes into the Ground, Vienna, P.123, 135(1967).
- [15] B.S.Klychev et al., Atomic Energy Review, 5, 4, 123 (1967).
- [16] F.L.Parker, Atomic Energy Review, 5, 4, 93(1967)
- [17] W.C.Vee, F.Delora, W.E.Shockley, ORNL-4472.
- [18] E.Malasek, Atomic Energy Review, 5, 4, 151(1976).
- [19] P.Dejonghe, Atomic Energy Review, 5, 4, 169(1976).
- [20] IAEA, Technical Reports Series, Vienna, No.125(1971).
- [21] D.I.Goff et al., Concentration of Cobalt Solutions by Reverse Osmosis, (1969).
- [22] IAEA, Technical Reports Series, Vienna, No.89(1968).
- [23] IAEA, Technical Reports Series, Vienna, No.78(1967).
- [24] В.П.Гребенюк и др., Электрохимия, 6, 1, 139(1970).
- [25] Ф.В.Разен и др., Атомная Энергия, 36, 1, 27(1974).
- [26] PB-210163, (1972).
- [27] L.E.Trevorrow, ANL-8106, (1974).
- [28] I.Spiewak, ORNL-HUD-21, (1971).
- [29] Н.Е.Брежнева и др., Proc.3rd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Vol.14, p.322(1965).
- [30] J.Arod et al., Adsorptive Bubble Separation Techniques, New York, p.2431(1972).