

放射性废水处理

上册

王宝贞 编著

科学出版社

放射性废水处理

上册

王宝贞 编著

科学出版社

1979

内 容 简 介

本书比较全面地、系统地介绍了放射性废水的处理技术,其中重点介绍了量大面广的中、低水平放射性废水的几种比较成熟的处理方法。书中对各种方法的实验技术、除放射性机理、理论、计算、设计、运行实践等都作了阐述。全书分上、下两册,上册包括绪论和放射性废水的来源与性质、放射性废水的化学处理、离子交换处理、蒸发浓缩处理共四章。下册包括其他处理方法、放射性废水或其浓缩物的贮存、固化处理及最后处置、放射性废水的综合处理系统和往环境排放的控制共六章。本书可供核燃料加工、放射性废物处理、环境保护、给水排水、劳动卫生等有关专业和部门的工人、科技人员和高等院校师生参考。由于放射性废水处理几乎涉及给水、污水和工业废水的各种处理方法和技术,并且对某些处理方法研究得比较系统和深入,因此本书对其他工业废水、特别是性质近似的重金属废水的处理也有参考价值。

放 射 性 废 水 处 理

上 册

王宝贞 编著

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1979年1月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1979年1月第一次印刷 印张: 19 1/2

印数: 0001—9,750 字数: 451,000

统一书号: 13031·562

本社书号: 824·13—18

定价: 2.00 元

50.9556
1 (2)

目 录

前言	1
绪论	2
第一章 放射性废水的来源和性质	4
1. 放射性废水的分类	4
2. 放射性废水的来源和性质	5
2.1 铀矿的开采和水冶废水	5
2.2 铀的精制和核燃料制造废水	8
2.3 反应堆运行废水	8
2.3.1 直流冷却系统	8
2.3.2 循环冷却系统	11
2.4 出堆核燃料的冷却贮存池废水	17
2.5 反应堆燃料的后处理废液	18
2.5.1 核燃料脱壳废液	18
2.5.2 核燃料后处理废液	20
2.6 生产放射性同位素产生的废水	33
2.7 放射性同位素应用产生的废水	33
2.8 其它工业中的放射性废水	36
3. 放射性废水的危害	36
第二章 放射性废水的化学处理	42
1. 凝聚沉淀的原理、方法及其净化机理	42
1.1 凝聚沉淀原理	42
1.2 絮凝方法	43
1.2.1 铝盐絮凝沉淀	43
1.2.2 铁盐絮凝沉淀	52
1.2.3 石灰-苏打软化法	55
1.2.4 磷酸盐沉淀法	59
1.2.5 锰盐絮凝沉淀法	65
1.2.6 丹宁酸絮凝沉淀法	66
1.2.7 特殊的化学沉淀方法	67
1.3 复合或多级化学处理方法	72
1.4 助凝	73
1.4.1 粘土	74
1.4.2 活性二氧化硅	74
1.4.3 高分子电解质	75
1.5 洗涤剂对凝聚的影响及其去除方法	76
2. 化学沉淀的预氧化处理	77

1103647

• i •

2.1 预氯化	78
2.2 臭氧氧化	78
2.3 高锰酸钾氧化	78
2.4 过硫酸氢钾氧化	78
2.5 生物氧化	79
3. 絮凝沉淀设备	79
3.1 普通沉淀池	79
3.1.1 工作原理	79
3.1.2 工作和控制因素	79
3.2 污泥层接触澄清池	80
3.2.1 工作原理	80
3.2.2 设备型式	80
3.2.3 工作和控制因素	88
3.3 污泥排除	89
4. 澄清水的过滤设备	89
4.1 砂滤池	89
4.2 预涂层压滤器	90
4.3 微孔元件组合过滤器	90
5. 进一步处理	90
6. 化学沉淀污泥的脱水浓缩	91
6.1 污泥的日光蒸发浓缩	91
6.1.1 日光蒸发设备	91
6.1.2 设计参数	92
6.1.3 操作方法	92
6.2 污泥的过滤浓缩	93
6.2.1 污泥的自然过滤	93
6.2.2 污泥的压力过滤	94
6.2.3 污泥的真空过滤	96
6.3 冻结-融化-过滤方法	98
6.3.1 冻结-融化-自然过滤	99
6.3.2 冻结-融化-真空过滤	100
6.3.3 冻结-融化-离心过滤	101
7. 放射性废水化学处理实例	102
7.1 某厂 Pm^{147} 放射性废水处理设备	102
7.2 马德里核研究所的半生产性废水处理设备	103
7.3 埃及原子能研究所的废水处理设备	104
7.4 西德卡尔斯鲁厄核研究中心低水平废水化学处理设备	105
7.5 放射性粪便污水的化学氧化处理设备	106
7.6 法国卡拉希核研究中心洗衣坊废水处理设备	107
7.7 日本放射医学综合研究所低水平 β 、 γ 放射性废水处理设备	109
7.8 美国洛斯阿拉莫斯科学研究所 α 放射性废水化学处理设备	110
第三章 放射性废水的离子交换处理	117

1. 离子交换法去除水中放射性的原理	117
1.1 离子交换平衡	118
1.1.1 单种竞争离子体系	119
1.1.2 多种竞争离子体系	119
1.2 溶胀平衡	121
1.3 交换动力学	122
1.4 用离子交换法处理放射性废水的方式	123
1.4.1 间歇式操作	123
1.4.2 离子交换柱操作	123
1.4.3 离子交换柱流出曲线的计算公式	126
2. 离子交换剂的发展历史	131
3. 放射性废水处理用的有机离子交换剂	132
3.1 离子交换树脂	132
3.1.1 离子交换树脂的合成与构造	132
3.1.2 离子交换树脂处理放射性废水的性能	139
3.2 其它有机离子交换剂	145
3.2.1 概述	145
3.2.2 磺化沥青	146
4. 无机离子交换剂	151
4.1 粘土矿	151
4.1.1 粘土矿的结构及其离子交换性质	151
4.1.2 蛭石的结构及其离子交换性质	155
4.1.3 用粘土矿处理放射性废水的方式	158
4.1.4 粘土矿从水中除去放射性核素的机理	159
4.2 沸石	164
4.2.1 沸石的构造及其离子交换性质	164
4.2.2 斜发沸石	167
4.2.3 凝灰岩	170
4.2.4 合成沸石	172
4.2.5 HG-71型除放射性净水剂的研制	173
4.3 不溶的氧化物、水合氧化物和氢氧化物	180
4.3.1 概述	180
4.3.2 锰矿砂	181
4.4 不溶的磷酸盐	184
4.4.1 磷盐岩	184
4.4.2 磷酸铝	185
5. 离子交换剂应用的局限性	187
5.1 所有的离子交换剂应用的局限性	187
5.2 使用天然有机离子交换剂的局限性	187
5.3 使用天然无机离子交换剂的局限性	188
5.4 使用合成的有机离子交换剂的局限性	188
5.5 使用合成的无机离子交换剂的局限性	189

5.5.1 合成沸石的局限性	189
5.5.2 磷酸铝等无机化合物交换剂的局限性	189
5.6 应用离子交换膜的局限性	189
6. 放射性废水的离子交换处理技术	190
6.1 概述	190
6.2 用离子交换法处理放射性废水的方式	190
6.3 用离子交换法处理反应堆水的设计	193
6.4 用离子交换法处理实验室和工厂废水的设计	200
6.5 屏蔽要求	204
7. 放射性废水的离子交换处理装置实例	206
7.1 用离子交换法处理反应堆水的实际经验	206
7.1.1 反应堆冷却水处理系统	206
7.1.2 出堆废燃料贮存池水的处理	207
7.2 工厂和实验室产生的一般放射性废水的处理经验	212
7.2.1 某厂含镭夜光粉废水的石灰沉淀-锰砂过滤法处理系统	212
7.2.2 英国哈威尔原子能研究所的离子交换处理系统	214
7.2.3 美国爱达荷化学加工厂的蒸发器冷凝水的离子交换系统	218
7.2.4 美国汉福特冷凝水的离子交换系统	219
7.2.5 美国萨凡那河工厂处理冷凝水的离子交换装置	219
7.2.6 苏联放射性废水试验性处理厂的离子交换系统	220
7.2.7 西德哈恩-梅特涅尔核研究所的放射性废水离子交换处理设备	227
7.2.8 比利时莫尔核研究中心的离子交换处理设备	228
7.2.9 荷兰彼特恩反应堆中心的离子交换处理设备	229
7.2.10 西德卡尔斯鲁厄核研究中心的离子交换处理设备	229
7.2.11 欧洲联合核研究中心的离子交换处理设备	230
第四章 放射性废水的蒸发浓缩处理	238
1. 放射性废水蒸发浓缩的工作原理	238
1.1 去污因数	238
1.2 浓缩倍数	239
1.3 蒸发设备工作的主要影响因素	240
1.3.1 腐蚀	240
1.3.2 泡沫	240
1.3.3 结垢	240
1.3.4 爆炸的危险性	240
1.4 蒸发法的适用范围	240
2. 蒸发器的类型	241
2.1 釜式蒸发器	241
2.2 自然循环蒸发器	243
2.2.1 横管式蒸发器	243
2.2.2 竖管式蒸发器	244
2.2.3 带有外部加热器(热虹吸管)的蒸发器	245
2.3 强制循环蒸发器	245

2.4 蒸汽压缩蒸发器	246
2.4.1 机械压缩式蒸发器	247
2.4.2 蒸汽射流压缩式蒸发器	247
2.5 多效蒸发器	247
2.6 擦膜式蒸发器	248
2.7 降膜式蒸发器	249
2.8 升膜式蒸发器	250
2.9 急骤蒸发器(闪蒸器)	251
2.10 池内蒸发器	252
2.10.1 池内热空气喷射蒸发器	252
2.10.2 浸入式电热蒸发器	252
2.11 空气脉动蒸发器	253
2.12 红外线蒸发器	254
2.13 干燥釜	257
3. 蒸发器中的传热	259
3.1 传热表面积	259
3.2 温差	259
3.3 传热系数	259
3.3.1 蒸汽冷凝水膜	260
3.3.2 加热管本身的热阻	260
3.3.3 液体膜的热阻	260
4. 蒸发器的辅助设备与控制仪表	260
4.1 雾沫分离器	261
4.2 冷凝器	261
4.3 预热器	261
4.4 蒸发器的控制仪器	261
5. 废液蒸发浓缩的预处理及其与其它方法的配合使用	262
5.1 pH 值调节	262
5.2 过滤	263
5.3 用活性炭处理	263
5.4 蒸发法与其它方法的配合使用	263
6. 蒸发器的操作方法	263
6.1 潜管式蒸发器的操作方法	263
6.2 膜式蒸发器的操作方法	264
7. 蒸发器运行中的主要问题及其解决办法	265
7.1 雾沫	265
7.1.1 雾沫形成的机理	265
7.1.2 雾沫分离器的型式	267
7.1.3 各种类型蒸发器的去污因数	270
7.1.4 各种辅助设备的去污因数	274
7.2 起沫	276
7.2.1 起沫及其稳定性的原因	276

7.2.2	防止和抑制起沫的方法	276
7.3	结垢	278
7.3.1	结垢的成因	278
7.3.2	结垢对传热系数的影响	279
7.3.3	防止结垢的方法	280
7.3.4	去垢方法	281
7.4	腐蚀	282
7.5	有机物和易爆物的去除	282
7.6	临界安全的考虑	283
7.7	辐射防护与去污染	283
8.	蒸发器冷凝液和浓缩液的排除	284
8.1	冷凝液的排除	284
8.2	浓缩液的排除	284
9.	各种类型蒸发器的优缺点	285
10.	放射性废水蒸发装置实例	286
10.1	瑞典斯图兹维克研究所的蒸发设备	286
10.2	丹麦里索原子能研究所的低水平废水蒸发设备	287
10.2.1	蒸发系统及单元设备介绍	287
10.2.2	运行经验	289
10.3	西德卡尔斯鲁厄核研究中心的废水蒸发设备	290
10.3.1	蒸发处理系统	290
10.3.2	蒸发器	290
10.3.3	运行经验	291
10.4	法国丰太尼奥罗斯核研究中心的中、低水平废水的蒸发处理系统	292
10.4.1	废水的成分和性质	292
10.4.2	低水平放射性废水的处理	293
10.4.3	中水平放射性废水(0.1—10 居里/米 ³)的处理	294
10.5	美国国立反应堆实验站的废水连续蒸发系统	294
10.6	苏联反应堆研究所的多级蒸发器	295
10.7	英国从废液中回收硝酸的蒸发系统	298

前 言

随着原子能事业的发展,产生的放射性废水的数量和种类越来越多,它们污染环境的潜在威胁也日趋严重。我国正在迅速地发展着原子能事业,由此产生的放射性三废也在不断增加。伟大领袖和导师毛主席、敬爱的周总理和英明领袖华主席非常关怀人民健康,重视环境保护和三废治理,作了许多重要指示,极大地推动了我国三废治理和环境保护事业。在我国的环境保护工作规划中已将放射性废水列为重点解决的有毒废水之一。但是,过去在刘少奇、林彪、特别是“四人帮”的反革命修正主义路线干扰、破坏下,我国的三废污染,包括一些地方的放射性三废污染相当严重。现在在华主席、党中央的英明领导下,我们开始了向四个现代化进军的新的长征。在这充满生机的1978年春天里,召开了我国科学史上空前的盛会——全国科学大会。这将激励我们勇攀科学技术高峰,去彻底解决放射性三废的治理问题。

放射性废水的危害主要是由于其中所含的放射性核素引起的,它们对生物和人会产生多种损伤和致病效应。在核燃料后处理中产生的高水平放射性废液,含有辐照核燃料中总裂变产物的99%以上,如果任其排放于人类的环境中,会造成极其严重的危害。因此必须对其进行严格的控制,使其与人类环境完全隔绝,并将其妥善而安全地长期贮存起来。中、低水平放射性废水的放射性浓度,比饮用水的放射性最大允许浓度大几倍至几亿倍,如果直接排入环境,也会造成相当严重的污染,特别是其中的放射性核素在水体和土壤中会转移到水生物、粮食、蔬菜等食物中并发生明显的浓集,人通过食物链会将污染环境的放射性核素摄入体内,超过允许含量时,就会受到损伤和致病。因此对中、低水平放射性废水也必须妥善地处理,即将其中的放射性大部分转移于浓缩物中并加以固化贮存,而处理后的废水中剩余的放射性很少,其浓度低于允许排放标准时,可以安全排于环境。

为了适应我国治理放射性废水日益增长的需要,编写了这本书,力求比较全面地、系统地介绍放射性废水的治理技术,其中着重介绍了中、低水平放射性废水的比较成熟的处理方法和技术,也介绍了其它一些处于实验研究和发展阶段的新处理技术。

本书分上、下二册,上册包括绪论、放射性废水的来源和性质,以及其化学处理、离子交换和蒸发浓缩三大基本处理方法;下册包括放射性废水的其它处理方法,高水平放射性废液的贮存、回收利用、固化与最后处置,中、低水平放射性废水浓缩物的固化与贮存,放射性废水和放射性废物的土地处置,放射性废水的综合处理系统,放射性废水往环境的控制排放等内容。

本书原稿承李正德、孙以楨等同志认真仔细审校,提出许多宝贵的修改和更正意见,为提高本书的质量付出辛勤的劳动;在本书编写中还得到蔡正安、郭维华、焦兆林、孔令东、邵刚等同志以及哈尔滨建筑工程学院水处理研究室同志们的许多帮助,谨致以衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免有欠妥甚至谬误之处,希望读者批评指正。

编著者

绪 论

放射性废物是危害最严重的工业废物之一。其中含有废弃的放射性核素,它们通过自身的衰变而放射出 α 、 β 粒子和 γ 量子,通称为 α 、 β 和 γ 射线。这些射线在较大的辐照剂量下对人体的组织和器官有危害作用,例如能导致脱发,皮肤起红斑,白血球、红血球或血小板减少,白血病,白内障,短寿,影响生殖机能,癌症等^[1,2];在大剂量照射下能使人死亡^[3]。因此,人们如果与放射性废物接触或生活在被放射性废物严重污染的环境中就要遭受受害。譬如说,在核燃料再加工中产生的高水平放射性废液,只要从贮存设备中漏失一杯量之少,人不慎接近短时间,就会受到严重的辐射损伤,甚至死亡。铀矿工人死于肺癌的比例大,主要是由于矿井中的放射性废气(氡)和放射性粉尘引起的^[4,5]。意大利有两个村庄在1957—1965年期间胃癌和肠癌患者显著增加^[6]。经调查发现起因于从1955年开始使用了一口新井,井水的放射性竟高达4400微居里/升,而老井水的放射性仅为80微居里/升。由此可见,放射性废物或放射性污染物如果不予以严格控制和妥善处理,就会造成严重的危害。

放射性废物在处理方面与普通的工业废物的一个根本区别,在于后者的一些化学毒物(如酚、氰、有机磷等)能够用物理、化学或生物学等处理方法将其分解破坏,而放射性核素用这些方法却不能被破坏,亦即丝毫不能改变其衰变辐射的固有特性,只能靠其自然衰变来降低以至消失其放射性。因此,放射性废物的处理,从根本上说无非是贮存与扩散两种方式。对于高水平放射性废物只能妥善地贮藏起来与环境隔绝,对于中、低水平放射性废物,则用适当的方法处理后将大部分放射性转移到小体积的浓缩废物中并加以贮藏,而使大体积废物中剩余的放射性小于最大允许浓度以将其排于环境中进行稀释和扩散。例如,用化学沉淀法处理中、低水平放射性废水时,通常能使其中大部分放射性转移于凝絮中,并随凝絮沉淀下来形成污泥,而水中剩余的放射性很小。

对放射性废物的处理来说,有两个主要指标,一是去污因数,它是放射性废物的原有的比放射性与其处理后的剩余比放射性之比;一是浓缩因数,它是放射性废物的原体积与处理后的放射性浓缩物体积之比。对于放射性废物的处理,希望得到尽可能大的去污因数和浓缩因数,因为浓缩因数越大说明处理后产生的放射性浓缩物的体积越小,贮藏也就越经济、越安全;去污因数越大则意味着处理后废物的剩余放射性越小,排放就越安全。

过去认为往环境中排放低水平放射性废物,例如往河、湖、海中排放低水平放射性废水,依靠其稀释和扩散使水中的放射性浓度低于最大允许浓度就安全了。这种看法是不全面的,因为这只看到了环境稀释放射性的一面,而没有看到其浓集放射性的一面。只重视了放射性通过饮用水进入人体的途径,而忽视了通过食用水生物等食物链进入人体的另外途径。实际上水生物对水中放射性的浓集是很可观的。根据我们对松花江的鲤鱼的分析,其肉的总 β 放射性的含量为 $(2-3) \times 10^{-3}$ 居里/公斤(湿重),对于当时平均总 β 放射性浓度为 2.5×10^{-11} 居里/升的江水来说,浓集放射性约100倍;鱼骨的总 β 放射性

含量为 $(2.5 - 3.8) \times 10^{-8}$ 居里/公斤, 对江水放射性的浓集约为 1000—1500 倍。由此可见, 虽然水中的放射性浓度不大, 低于最大允许浓度, 但是食用鱼中浓集的比放射性却远比水中的比放射性大, 往往会超过允许标准。现在通过食物链(如鱼、蔬菜、粮食等)进入人体的放射性要比通过饮用水进入的多许多倍。但是人们对于食物链的放射性污染的控制比较对水的控制来说, 更加困难和不得力。看来为了减少食物链的放射性, 最根本的措施是更加严格地控制放射性废物往环境的排放, 最大限度减少环境的放射性污染。

在原态放射性废物中放射性废水所含的放射性总量占绝大的比例(99% 以上), 对环境的污染最为严重。因此放射性废物的处理重点在放射性废水。在放射性废水处理方面, 国内外进行了许多实验研究与生产实践, 可以说尝试使用了水处理领域中几乎所有的处理方法和技术, 例如化学处理、离子交换、蒸发浓缩、生物处理、电渗析、电泳、反渗透、土壤渗滤、浮选、泡沫分离, 等等, 其中研究和实践得较早较多并且取得了比较成熟经验的主要有化学沉淀、离子交换和蒸发浓缩三种处理方法。另外为了适应放射性废物最后处置的安全性的需要, 对高水平废液的焙烧和玻璃固化^[6], 中、低水平废水浓缩物的沥青、水泥固化等方法^[7]进行了较多的研究和实践。

遵照毛主席“向外国学习”的教导, 本书介绍了较多的国外资料。在放射性废水处理方面, 国外花了二、三十年的时间, 搞了不少实验研究, 虽然至今还没有达到技术成熟和圆满解决问题的地步。但是仍有不少先进的经验可供借鉴。当然, 对国外的科技资料, 一定要遵循毛主席“洋为中用”的教导, 用马列主义和毛泽东思想作指导进行分析、批判和鉴别, 以便“去粗取精、去伪存真”。正确的、成功的和先进的东西, 要予以吸收、改善和提高; 错误的、失败的和落后的东西要作为前车之鉴, 引以为戒, 不重蹈其复辙, 避免走弯路。这样有助于我们更快地赶上和超过世界先进水平, 有助于更快更好地解决我国的放射性废水处理问题。我们坚信, 只有在我们“一切从人民的利益出发”的社会主义国家, 只有在毛主席的革命路线指引下, 才能彻底解决放射性废水处理问题、才能彻底解决整个环境保护问题。

第一章 放射性废水的来源和性质

1. 放射性废水的分类

放射性废水通常按其放射性的强弱分为低水平、中水平和高水平废水三种,其比放射性分别以微居里/升、毫居里/升和居里/升计算。这种分类没有考虑到不同的放射性核素具有不同的毒性,因此有人提出了一种更接近实际的分类:(1)低水平放射性废水是指那些可以安全地排于环境的废水;(2)高水平放射性废水是指那些放射性很强不允许排于环境必须贮藏的废水;(3)中水平放射性废水是指那些经过适当净化处理和适当稀释可以排于环境的废水。另一种分类法是:需要达到的净化系数小于 10^3 的废水属于低水平废水;需要达到 10^3 — 10^5 的净化系数的废水属于中水平废水;需要超过 10^5 的净化系数的废水,属于高水平废水^[89]。

美国标准学会将放射性废物分为四级:(1)A级废物的放射性 $\leq$ 国际辐射防护委员会(ICRP)规定的大居民群的 MPC 值(废水或废气)或 MPQI/公斤*(固体废物);(2)B级废物的放射性 $>$ 大居民群的 MPC 或 MPQI/公斤,但 $\leq$ 职业性辐照的 MPC 或 MPQI/公斤值;(3)C级废物的放射性 $>$ B级废物的 MPC 或 MPQI/公斤,但是 $\leq$ B级废物 MPC 或 MPQI/公斤的 10^4 倍;(4)D级废物的放射性 $>$ B级废物 MPC 或 MPQI/公斤的 10^4 倍^[89,90]。

国际原子能机构(IAEA)采用了新的放射性废水的分类标准,即将放射性废水分为五

表 1-1 国际原子能机构建议的放射性分类表^[8,89-91]

形 态	类 别	放射性(A) (居里/米 ³)	废物表面的辐射剂量 (伦/小时)	备 注
液体	1	$A \leq 10^{-6}$		一般不处理
	2	$10^{-6} < A \leq 10^{-3}$		不用屏蔽
	3	$10^{-3} < A \leq 10^{-1}$		可能需要屏蔽
	4	$10^{-1} < A \leq 10^0$		必须屏蔽
	5	$10^0 < A$		必须冷却
气体	1	$A \leq 10^{-10}$		通常不处理
	2	$10^{-10} < A \leq 10^{-6}$		通常用过滤法处理
	3	$10^{-6} < A$		通常用其它方法处理
固体	1		$D \leq 0.2$	β, γ 辐射体占优势
	2		$0.2 < D \leq 2$	α 辐射体无足轻重
	3		$2 < D$	
	4		α 放射性用居里/米 ³ 表示	从危害的观点确定 α 辐射体占优势 β, γ 辐射体无足轻重

* MPQI(每季度的最大允许摄入量)按下式确定:按每周 168 小时的职业性辐照所规定的 MPC_水 $\times$ 2200 毫升/日 $\times$ 91 日/季度。

类,第一类废水的放射性浓度小于 10^{-9} 居里/升,第二类废水为 10^{-9} — 10^{-6} 居里/升,第三类废水为 10^{-6} — 10^{-4} 居里/升,第四类废水为 10^{-4} — 10 居里/升,第五类废水 > 10 居里/升。一般地说 1—3 类属于低水平废水,第四类属于中水平废水,第五类则为高水平放射性废水(参见表 I-1)。

2. 放射性废水的来源和性质

为了有效地处理放射性废水,必须对其来源和性质予以充分地了解。在原子能工业的各个主要生产环节和放射性同位素应用中无不产生放射性废水。铀矿的开采和选矿产生含铀、镭等天然放射性元素的矿坑废水或选矿废水,如果不经处理便把它们排于环境会污染饮用水源和食物链。反应堆燃料的制备产生的废水需要做回收铀的处理,而从核反应堆中的核燃料在裂变反应获得能量的过程中所产生的放射性,对人的危害能持续数千年之久。这种放射性是由两种途径产生的,即反应堆中的结构材料的成分经中子捕获反应形成活化产物和在裂变过程中产生裂变产物。为了充分地利用核能,需要从照射后的废燃料中回收未消耗的裂变物质和增殖性物质。由这一来源产生的放射性废液的放射性总量要比其它所有来源产生的放射性废物的放射性总和大几千倍。在其它工业中也产生一些放射性废水。

2.1 铀矿的开采和水冶废水

铀矿含有铀-235 和铀-238 放射性衰变系的成分,共有 26 种放射性同位素。危害最重的是镭-226、氡-222 和铀本身。

过去在德国的施尼堡矿区和捷克斯洛伐克的约基姆斯达尔矿区的全部矿工中约有 50% 死于肺癌^[1]。以 5×10^{-7} — 2×10^{-3} 居里/分/1000 呎³(矿坑容积)的速率放出的氡^[2],可能是这一现象的主要原因。

在美国,平均含有 0.25% U_3O_8 的铀矿石被装运到铀水冶厂中,把铀从大多数杂质中分离出来。把矿石磨碎并从矿石粉中浸出铀。通常采用两种浸出方法:一种方法使用硫酸,而另一种方法使用碳酸钠和碳酸氢钠的混合物作浸出剂。在酸法浸出过程中,为了从浸出液中回收铀,不是用阴离子交换树脂法,就是用二烷基磷酸酯或胺的溶剂萃取法^[3]。离子交换树脂上或有机溶剂中的铀,用一种适宜的水溶液淋洗下来,并且用苛性钠、石灰或氢氧化铵沉淀。从碱法浸出液中回收铀,采用沉淀的方法。在这两种水冶过程中,铀的最后产品从溶液中滤出,并且烘干装运。

一般地说,采用酸浸出法的铀水冶厂,每加工 1 吨铀矿石大约产生 4 吨废物,而采用碱浸出法的铀水冶厂,每加工 1 吨铀矿石大约产生 1 吨废物。美国铀水冶厂的尾矿池的容积,平均每吨处理的矿石约需 3.3 米³^[4]。由酸浸出法产生的废水,用石灰中和到 pH7 并且如同碱浸出法的废水那样,被送至沉淀池。由几种不同的生产工艺产生的铀水冶厂废水的有代表性的放化分析列于表 I-2。

这些水冶废水的普通组分的突出特点是其溶解固体和悬浮固体的含量很高,一般为几千至几万毫克/升。美国应用的典型浸出法所产生的废水的统计成分列于表 I-3。

表 I-2 铀水冶厂废水的放化分析^[11]

选 矿 方 法	pH	U ₃ O ₈ (克/升)	废水分析(微居里/毫升)		
			Ra ²²⁶	Th ²³⁰	Th ²³⁴ + Pa ²³⁴
酸浸出-溶剂萃取	1.5	0.10	4.0×10^{-6}	3.9×10^{-5}	1.2×10^{-4}
酸浸出-浆中树脂	3.3	0.0034	5.4×10^{-6}	1.2×10^{-6}	4.8×10^{-6}
酸浸出-浆中树脂和	7.7	0.0003	3.3×10^{-7}	2.8×10^{-8}	1.8×10^{-7}
碱浸出-沉淀综合法	6.9	0.02	8.1×10^{-8}	9.4×10^{-8}	5.1×10^{-6}
碱浸出	9.9	0.009	2.0×10^{-6}	—	—
酸浸出-逆流倾析-溶剂萃取	2.0	0.002	2.7×10^{-6}	1.1×10^{-5}	—

表 I-3 铀水冶厂的中和的浸出溢流废水的统计组分^[12]

成 分	含 量 (ppm)			
	酸浸出-浆中树脂	碱浸出-过滤	酸浸出-逆流倾析-双-2-乙基己基磷酸萃取	酸浸出-逆流倾析-胺萃取
Cl	—	—	—	—
SO ₄	4,556	3,870	96	—
Mg	430	1.1	3,706	4,569
NO ₃	1,470	0	0	140
Cu	—	2.7	<0.6	4
F	—	—	<5.6	—
B	—	—	—	—
Fe	0.1	0.1	0.1	0.1
Mn	332	0	395	760
Pb	—	—	—	—
As	—	—	—	—
Cr(VI)	0.05	—	<0.6	<1.1
U ₃ O ₈	12.5	33.2	17.0	22.0
Na	250	3,610	665	28
Ca	735	56.5	735	735
HCO ₃	0	2,560	0	0
CO ₃	—	—	0	0
Mo	2.5	67	—	5.0
NH ₄	430	0	68	175
Si	—	46	285	275
V ₂ O ₅	4.5	650	100	100
溶解固体	8221	10,903	6,122	7,059
悬浮固体	—	—	—	—
SAR*	1.8	131	6.4	0.2
有机物	0	0	283	160
pH	7.0	—	—	7.0

* $[Na]/\sqrt{([Ca] + [Mg])/2}$, 浓度单位为毫克当量/升。

美国科罗拉多州杜兰戈城的一座日处理铀矿 514 吨的铀水冶厂^[13], 从矿石中同时提取铀和钒。首先加食盐焙烧并用 Na₂CO₃ 溶液浸出, 随后加硫酸先后将碱性浸出液中的铀与钒沉淀下来并加以洗涤、烘干与装筒。对从碱性浸出液中分离出的矿砂, 再加酸浸出, 并用有机溶剂萃取。浸出后的废矿砂排于尾矿池中。在生产过程中还产生了提取后的碱性浸出废液、有机萃取残液, 钒滤盘洗涤废水以及净化酸性浸出液形成的铁铝污泥。这些废

水组成一股主要的废水流,其流量约为 1 米³/分,直接排入附近的阿尼马斯河。其溶解固体和悬浮固体分别为 35,400 和 5,600 毫克/升。由尾矿池排出的废水的流量为 265 升/分,其溶解与悬浮固体的浓度分别 13,000 和 11,000 毫克/升。这些废水铀、镭的放射性浓度分别为 3—57 毫克/升与 44—882 微微居里/升。

美国南达科塔州埃季芒特城的一座日加工 517 吨铀矿的树脂浸浆法铀水冶厂采用如下的生产过程^[14]:将矿石磨细并加水制成矿浆,在浸出池中加入硫酸浸出铀,随后在分离设备中将浸沥后的废矿砂从矿浆中分离出来,并排入尾矿砂池中(流量为 340 升/分)。将分离后的矿浆抽送至吸附塔中,其中有盛有阴离子交换树脂的网篮在上下摇动,用以有效地吸附矿浆中的氧化铀。由此产生的废矿浆(570 升/分)排于尾矿泥池中。尾矿砂池与尾矿泥池的进水的放射性浓度如表 I-4 所示。

表 I-4 美国南达科塔州埃季芒特城浆中树脂法铀水冶厂尾矿池水的放射分析^[14]

项 目	尾 矿 砂 池		尾 矿 泥 池	
	不 溶 的	溶 解 的	不 溶 的	溶 解 的
总 α (微微居里/升)	1.08×10^6	3.08×10^3	0.725×10^6	1.08×10^3
总 β (微微居里/升)	0.992×10^6	2.05×10^3	0.610×10^6	1.28×10^3
镭 (微微克/升)	1.63×10^3	0.114×10^3	2.5×10^3	0.35×10^7

由表 I-4 可见,矿石中除铀以外的大部分放射性,是同细碎的固体缔合的,它们在浸出工序之后被作为废物排除。在总 α 与总 β 放射性中,不溶的放射性占 99.9% 以上。镭占总 α 放射性的 16%,其中 99.8% 是不溶解的,并且随同废矿砂和废矿泥进入尾矿池中,而只有 0.2% 是溶解的或者同铀产品在一起。废水中溶解的镭,在流入尾矿池之前,通过中和处理可除去 85%^[15]。为了使污染降低到最小限度,必须把含有大部分放射性废矿砂和废矿泥阻留在尾矿池中。在某些情况下,溶解的铀也是水冶厂废水中的一种重要的污染物,其浓度为 0.5—50 毫克/升^[16]。

有时铀水冶尾矿池会污染附近的水体,例如 1960 年发现美国阿尼马斯河在一座铀水冶厂的下游水中含镭-226 的浓度(12 微微居里/升)为其最大允许浓度(3.3 微微居里/升)的 4 倍。这主要是由于该厂尾矿池中的镭渗入河水中所致^[17]。

有的研究证明,河水中的镭可从尾矿池和河底沉积物这两种来源浸出:因此,镭进入河流中的途径不仅是未经处理的废液,还有在降雨时挟带尾矿的地面迳流。在杜兰戈城的铀水冶厂采取了措施来解决这个问题以后,到 1963 年阿尼马斯河的沉积物的含镭量降到正常值的 3 倍,而前几年则为正常值的数百倍^[92,93]。

虽然一些镭盐称为不溶的,但是在某些情况下能浸出镭达 50%。有人发现,尾矿池中的废水呈碱性时,镭的溶解度显著增加^[18],而过去惯用石灰中和法处理铀水冶厂废水,这种方法除镭效率不够高而且流入尾矿池中使含镭固体沉渣在碱性条件下增加浸出量。因此,减少尾矿池中镭浸出量的有效措施是使尾矿池废水呈弱酸性。但是钍在酸性溶液中易溶解,最大溶解率达 50%^[19],而它往往与镭共存于尾矿水中,由于两者的沉淀条件迥然不同,这就给尾矿水的处理造成困难。

钍是从稀土和钍的混合磷酸盐矿(独居石)中提取的,其提取过程大致是:先用浓硫酸浸出,随后通过多次的草酸盐和氢氧化物沉淀,将钍与稀土分离并加以净化。钍在原子

能工业中用作产生铀-233 的增殖物质。在钍的最初萃取过程中产生了含有钍的子代放射性产物的废水,对其排除需加以控制。

2.2 铀的精制和核燃料制造废水

从水冶得到的最后产品,是一种大约含铀70%的固体化合物。为了满足反应堆对铀燃料纯度的要求,需做进一步的精制:将浓缩物溶于硝酸中,随后用磷酸三丁酯萃取法使铀与杂质分离。

每加工1吨铀大约产生3.78米³废水。这种废水中的放射性主要有与提炼工序的产品缔合的残余的镭和铀-238的衰变产物,其中主要的有钍-234(半衰期为24.5天)和镭-234(半衰期为6.7小时)。因为这些废水中溶解盐的含量低,所以通常予以浓缩贮存。

铀精炼厂还加工像沥青铀矿那样的高品位铀矿石。由此产生的废水含有可观数量的镭。在废水排泄以前,用硫酸钡共沉淀,随后将固体过滤从废水中除去镭。将含镭的固体废物贮存起来^[20]。

铀本身是在精炼铀过程中产生的废物中的最重要的污染物之一。一般地说,其浓度超过容许排放标准,为了经济原因要对铀进行回收。

在核燃料元件制造中,由各种金属的提纯和设备的去除污染产生一些废水,这是一种含有少量铀的稀硝酸-氢氟酸废水。这种废水的污染水平相当低,用洁净的溶液稀释后可以排于环境中。

2.3 反应堆运行废水

由核反应堆运行产生的废水的性质和数量取决于反应堆的类型。反应堆的类型很多,按用途可分为产钚堆、动力堆、研究堆。按照采用的冷却剂、减速剂的不同和堆体结构的不同,又分为石墨堆、压水堆、沸水堆、气冷堆、重水堆、快中子增殖堆等堆型。一般地说,放射性废物来源于冷却剂中杂质的中子活化,冷却剂本身的中子活化、腐蚀产物的中子活化以及燃料物质和裂变产物从损坏的释热元件中漏失于冷却剂中。

反应堆通常应用两种冷却系统:直流系统和循环系统。前者如汉福特的产钚反应堆,冷却水通过反应堆一次后便排出,后者如材料试验反应堆,冷却水反复地通过反应堆循环,同时采取适当措施使冷却水保持合乎要求的纯度。在用重水冷却的反应堆中,氘经中子活化后形成氚,这是一种半衰期为12年的 β 辐射体。因为难以从水中分离出这种元素,如果不可能单靠稀释把氚降低至允许水平,则需要采取特殊的措施来处理这种废水。

当燃料元件包壳破裂时,核燃料和裂变产物(包括长寿命裂变产物铯-137和锶-90等)便释入冷却剂中,而使其中的放射性污染显著增加。此时反应堆应停止运行并把损坏的燃料取出送到贮藏沟中。

2.3.1 直流冷却系统

美国汉福特产钚反应堆的直流冷却水系统^[21,22]

这一直流冷却系统示意图如图 I-1 所示。该厂取用哥伦比亚河水作冷却水,在使用