

# 低中水平放射性废液的处理

辽宁省劳动卫生研究所 孟文斌综述

北京原子能研究所 孙懋怡审

**摘要:**大量的放射性废物是低、中水平的放射性废液,需要经过一定的浓缩处理后才能贮存或处置。虽目前具有工业意义的浓缩处理法仍以化学沉淀、蒸发、离子交换法为主,但随着科学技术的进步和经济的发展,电渗析、反渗透、超滤、泡沫分离、生化处理等技术必将得到进一步地发展与应用。

随着核能事业的发展和核技术的广泛应用,关于放射性废物的处理与处置,已有许多专著〔1~7〕。本文主要讨论低、中水平放射性废液的处理方法。

## 一、概 述

放射性核素因其固有的衰变规律,只能靠其自然衰变来降低或消除之。因此,放射性废物的处理不外乎是贮存和排放两种方法。

习惯上按放射性废物的比放射性强弱将放射性废物划分为高水平( $3.7 \cdot 10^{11} \text{Bq} \cdot \text{m}^3$ 以上)、中水平( $3.7 \cdot 10^8 \sim 3.7 \cdot 10^{11} \text{Bq} \cdot \text{m}^3$ )、低水平( $3.7 \cdot 10^3 \text{Bq} \cdot \text{m}^3$ 以下)三类。我国放射防护规定(GBJ.8-74)中规定:含有天然放射性元素的废物,比放射性大于 $3.7 \cdot 10^3 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 者,应按放射性废物处理;含有人工放射性元素的废物,比放射性大于露天水源限制浓度的100倍(半衰期 $\leq 60$ 天)或10倍(半衰期 $> 60$ 天)者,应按放射性废物处理,可视为低水平放射性废物的下限。关于放射性废物的分类,世界各国都不统一。为此,国际原子能机构(IAEA)对放射性废物的分类提出了建议〔7〕。

对高水平放射性废物只能用贮存和处置(不再回收的永久的贮存或封存)的办法;对低中水平的放射性废液则可通过适当方法

进行处理,将其大部分放射性核素浓集到小体积的废物中,以便贮存、处置,而将残留放射性小于允许水平的大体积废液按规定要求排放;对放射性水平较低的废液,可用稀释法处理达到排放要求,而对半衰期小于15天的核素废物一般用静置法处理。

放射性废物的贮存、处置、排放应确保露天水源、地下水不被放射性物质污染。为此,我国放射防护规定(GBJ.8-74)强调:放射性废物、废水的贮存必须远离城市;低放射性废水向江河排放应避开经济鱼类产卵区和水生养殖场;放射性气体及气溶胶在向大气中排放前必须采取净化过滤、放置衰变和烟囱排放等措施。

如前所述,对大量的低、中水平放射性废液的处理,主要是使其中的放射性核素浓缩到较小的体积中。下面着重讨论低、中水平放射性废物的浓缩处理法。

## 二、浓缩处理的主要方法

### 1. 化学沉淀法〔8〕

化学沉淀法适用于含盐量较高的废水,方法简单易行。去污因子最高可达 $10^3$ ,但不稳定,一般可在 $2 \sim 10^2$ 之间。有时用同一方法处理同一种核素,其去污效率也相差很大,这种差异尚没有得到全面解释,其影响因素很复杂,有待于进一步研究的课题也很

多。

该法产生的放射性污泥量大,一般为原水体积的1~3%,需进一步脱水 and 固化贮存。

常用于凝结和絮凝的化学试剂有铁盐、铝盐、磷酸盐、苏打、石灰等。为了促进凝结过程常投加助凝剂,如活性二氧化硅、粘土、方解石、聚合电解质等,可大大提高净化效率。

美国橡树岭采用石灰-苏打法平流式水软化装置处理放射性废液,有时用石灰-磷酸盐(以去除 $^{90}\text{Sr}$ )并加粘土(以去除 $^{137}\text{Cs}$ )进行处理,其处理能力为1900立方米/日。

## 2. 蒸发法

该法是低、中水平放射性废液浓缩处理的可靠方法。通常用于含盐量大于 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的废水,去污因子可达 $10^6$ ,适应性强。

蒸发器的型式很多,如盘旋管式、汽套式、横管式、竖管式、多效蒸发器、擦膜蒸发器等。苏联反应堆研究所采用多级蒸发器处理反应堆一回路水,处理能力为 $7\sim 8.5\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

一般认为蒸汽法效率较高,但动力消耗大,费用也高。为节省蒸汽降低成本,各国在新型高效蒸发器的研制方面进行了大量的研究工作。如压缩蒸汽蒸发器、薄膜蒸发器、脉冲空气蒸发器等都收到显著效果。近几年来,各国对高效填料塔和过滤柱进行了较多的研究,以改进除沫系统,提高净化效果。如捷克的热斯核研究所用玻璃纤维填料塔柱过滤二次蒸汽,提高去污因子2~3个数量级。西德卡尔斯鲁核研究中心用蒸汽压缩式蒸发器,使废水去污因子达到 $10^6\sim 10^7$ 。另外,对抗泡和除垢法也进行了不少研究。

## 3. 离子交换法[1, 2]

该法适用于处理含盐量低的放射性废液,去污因子在 $10^2\sim 10^4$ 之间。由于有机离子交换树脂的再生比较复杂,而且对热和辐射的稳定性差,多采用天然和人造无机离子

交换树脂,如蛭石、硅藻土、沸石、高岭土、锰矿石、硅凝胶、凝灰石、重晶石、草炭、泥煤、褐煤、活化木屑、磺化煤、磺化沥青等。但多数无机离子交换剂的容量较低。合成无机离子交换树脂如沸石、磷酸锆等很有发展前途。

用沸石处理放射性废液,起初仅限于低水平放射性废液,近几十年来,用沸石处理高水平放射性废液以及将处理放射性废液用过的沸石转化为类铸石固化物的研究,都取得一定进展。

在离子交换设备和流程方面也有许多改进,如交换柱结构的改进,再生系统的改进以及新型离子交换装置的应用等,近年来大有发展。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了它许多优越性。

英国哈威尔原子能研究所用二级双床离子交换处理系统对 $\alpha$ 放射性的去污因子为1000,对 $\beta$ 放射性的去污因子为1250。

## 4. 电渗析和反渗透

从五十年代开始研究用电渗析来处理低水平放射性废水。六十年代进行了中间工厂试验。日本原子能研究所用美国Ionics公司制造的“300-B”型电渗析器处理该所产生的 $3.7\cdot 10^6\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ 低水平放射性废水。苏联1970年完成了 $100\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 的中间工厂装置的运行试验。但为了工业规模应用该法,应对离子交换膜、电极材料、电渗析设备的结构及材料等方面进一步研究和发展。

电渗析装置主要包括离子交换膜、极板、紧固装置等部份。应用的离子交换膜大都是均相膜,如聚苯乙烯膜及聚碳氟化合物等。

反渗透作为一种新型薄膜分离、浓缩、净化技术,具有工艺设备简单、操作方便、能量消耗少、应用范围广等优点,成为有前途的方法之一。1972年,美国西屋核动力工厂建立了处理能力为2600加仑/天的醋酸纤维膜的管式反渗透装置,用以处理放射性洗

衣房废水和淋浴水。1975年,日本原子能研究所建立了处理能力为3吨/天DBS-97硝酸纤维素螺旋式装置处理原子能设施的洗涤废水,对 $^{60}\text{Co}$ 的去除效率大于99.5%。

反渗透工艺适应料液浓度变化的范围较广,一般减容比可达100:1或200:1。为更好地利用反渗透技术,需研究新型优质半透膜的材料预处理技术。膜与系统的清洗问题是目前急待解决的问题。

#### 5. 超滤<sup>[9]</sup>

作为另一种新型薄膜技术是超滤(即用膜过滤的过程),有人认为超滤与反渗透过程相同,因两者都是使混合物通过装置,把其中某种液体除去,留下其它组分。因此反渗透也曾被叫做超过滤。但是,超滤与反渗透过程是有重要区别的。首先在普通过滤中,渗透压的作用很小,而在反渗透过程中,渗透压起着极为重要的作用;其次,过滤的滤饼只含少量的水份,而反渗透却做不到这点;第三,过滤分离混合物主要是根据粒度,而反渗透膜脱盐的半渗透性则主要取决于离子半径、溶质的水合离子半径、膜材料的溶解度、氢键效应和溶质的极性等因素。超滤不受渗透压的影响,能在0.5~7个大气压下进行。超滤通常用于分离渗透压小的,分子量大于500原子质量单位(amu)的溶质。分子量大于50万amu时,用普通微孔过滤进行处理。

超滤在废液处理方面很有前途,因为膜能处理和浓缩各种工艺废液,不需预处理过程。其净化系数约 $10^2 \sim 10^3$ ,减容比为3:1~9:1。

#### 6. 泡沫分离法<sup>[10]</sup>

美国橡树岭国家实验室在泡沫分离技术净化放射性废水方面进行了大量研究工作,从100多种表面活性剂中选出了有效的表面活性剂十二烷基苯磺酸钠( $\text{NaDBS}$ ),并进行了以沉淀-泡沫分离法处理低水平放射性废水的中间工厂试验。结果表明,对 $^{90}\text{Sr}$

的总去污因子为220,但泡沫柱的去污因子仅为36,认为必须发展更有效的泡沫接触器和更有效而经济的消泡方法。

#### 7. 其它方法

国内外在探索新方法的研究中,进行了大量的研究工作,除上述方法外,对溶剂萃取法、冷冻法、中子燃烧法等进行了探讨和试验研究。利用微生物对放射性同位素的同化作用来净化放射性废水,已引起了人们的兴趣,并进行了大量的研究工作。

这些方法在实际应用中都有一定的适用范围,比如各种方法对含盐量的适应性就不同,详见表1。

表1. 不同方法适用的含盐量浓度范围

	浓度 ppm							
	500	1000	2000	5000	10000	20000	30000	45000
离子交换法	←500以下							
电渗析法	500~1500或2000							
蒸馏法	←	500以下	→	3000	←	---	→	45000
反渗透法	500	←	→	5000	←	→	→	45000

在实际应用中,上述方法很少单独使用,为了经济、安全、有效地浓缩处理放射性废液,常将上述方法联合应用。如美国橡树岭实验室应用清洗-预沉淀-离子交换法(SP-IX),先用浓 $\text{NaOH}$ 溶液调解过程废物的pH值至11.8,形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{CaCO}_3$ 絮凝沉淀,同时加入绿矾( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )溶液作为凝结剂和絮凝剂,清液与泥浆(泥浆占过程废物的2~4%,但含有整个过程废物中50%的放射性)分离后通过无烟煤固定床(粒度0.6~0.8mm),然后再通含有Na型Duotitecs-100树脂的离子交换柱<sup>[11]</sup>。日本提出由化学沉淀、电渗析、离子交换及蒸发法相结合的低水平放射性废水处理的综合流程,如图1所示。

国内采用混合沉降-过滤-电渗析-填充树脂电渗析-离子交换法联合处理低水平放射性废水,总去污效率达99.9%。我们采用

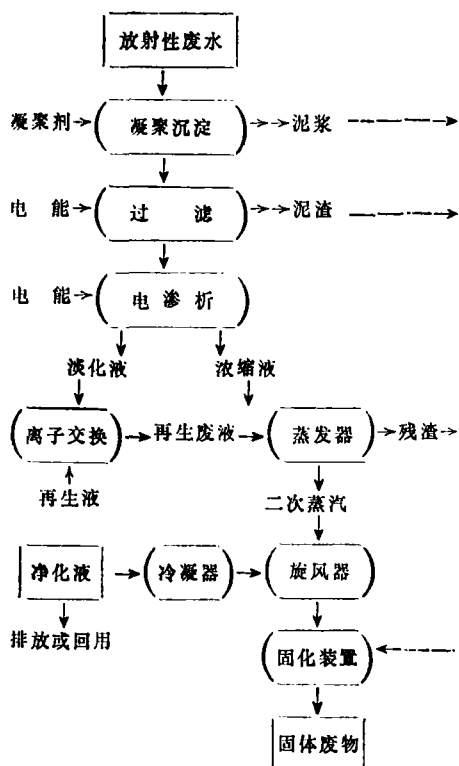


图1 低水平放射性废水综合处理流程

活性炭和717强碱性阴离子交换树脂联合处理含<sup>131</sup>I尿液，去污效率达99.9%<sup>[12]</sup>。

### 三、小 结

考虑到各种方法的适应性和优缺点，扬长避短地将几种方法联合应用，常可收到更为理想的效果。因此，在放射性废物管理中，应按不同的性质和比放类型来分门别类地收集放射性废液，以便选择更为适宜的方法分别处理之。如能扩大回收和利用将更为合理。

为减少释放到环境中的放射性物质的数量，保护环境，放射性废物的处理和处置仍是核能和核技术发展中的重要课题之一。在这方面的主要研究动向是：完善固化技术以便处理多年积存和不断产生的高、中水平的放射性废液；改进工艺流程，减少废物量或使废物呈易于处置的固体状态；扩大回收和利用的范围，减少排放量，最好是实现“零

排放”；研究放射性废物的永久处置方法和技术以及处理策略<sup>[8]</sup>等。

### 参 考 文 献

1. Low-level Radioactive-waste-Management Handbook Series, Methods to Decrease Low-Level-Waste Generation DOE/LLM-13 Tb, Richland WA, Pacific Northwest Lab., 1982, P. 86
2. International Atomic Energy Treatment of Low-and Inter-mediate-Level Liquid Radioactive Waste. Technical Reports Series No. 236, STI/DOC/101236, Vienna, 1984, P. 145
3. Strategy for the Disposal of Low-and Intermediate-Level Radwastes in Canada. A-ECL-7439, Dixon DF, Ottawa Canada, 1981. P. 7
4. Low-Level Radiactive Waste from Commercial Nuclear Reactors. Vol. 2, Treatment, Storage, Disposal, and Transportation Technologies and Constrains. ORNL/TM-9846 Vol. 2, Jolley RL, et al, Oak Ridge, Tennessee, 1986, P. 377
5. Boegly WJ Jr. et al; J Water pollut Control Fed 1986; 58 (6) : 594~600
6. 阪田贞弘; Radioisotopes 1986; 35 : 278~287
7. Standardization of Radioactive Waste Categories Technical, IAEA Reports Series No. 111, Vienna, 1970.
8. Oscarson DW, et al.; Appl Clay Sci 1987; 2 (1) : 29~39
9. Koenst JW & Roberts RC; 核技术 1981; 1 : 68
10. Maslov VN; Kolloidn Zh 1987; 49 (2) : 259~61
11. Low Level Radioactive Liquid Waste Treatment at ORNL. CONF-770512-6, Oak Ridge, Tennessee, 1977, p22
12. 孟文斌等; 辽宁医药 1980; 6 : 6~8