

低水平放射性废水的处理

黄永镜

本文综述了低水平放射性废水的主要来源和目前处理这类废水的常用方法(蒸发法、生物学净化法、凝集沉淀法、离子交换法、土地处置法、海洋处理法),以及采用这些方法的一般原理、优缺点、主要条件与处理实验的某些结果。

一、引言

近年来由于世界各国原子能工业的迅速发展和放射性同位素在国民经济各部门、科学研究各领域中的广泛应用,给人们提出了一个迫切需要解决的任务,即恰当地处理由此而来的大量的放射性废水的任务。

热铀处理过程中产生的包含主要裂变产物的废液,具有强烈的放射性;目前在处理这类废液方面,唯一的方法是在控制条件下把废液贮藏于与外界隔离的地方。然而,除了这类废液之外,还产生相当大量的放射性水平较低的废水。此外,与放射性同位素操作试验有关的其他应用过程,也产生相当大量的低水平放射性废水。低水平放射性废水主要来源于下列几方面:

1. 核燃料冶炼加工工厂的废水——矿石提炼燃料过程的废水,其中包括镭生产的废水;
2. 反应堆的废水——反应堆的冷却水、热室洗涤水、铀棒存放池废水;
3. 热铀处理工厂的废水——核燃料的回收再生(包括铀的纯化)与可利用裂变产物分离过程中产生的废水,主要是萃取器、溶剂及其他装置设备的洗涤水;
4. 加速器运转过程的废水;
5. 科学研究机关、学校、企业、医院及其他放射性同位素实验室的废水——实验废液、实验器皿、仪器、装置、通风橱、操作箱、工作服、防护用品等的洗涤水,实验场地、试验动物及其笼子、特种汽车、特种储藏室等的洗刷水,卫生出入口的清洁水等。

废水的沾污水平因来源而异,如来自热铀处理工厂的洗涤水,比放射性可高达 10^{-2} — 10^{-1} 居里/升,而一般的卫生清洁水只不过是 10^{-8} — 10^{-7} 居里/升。废水的总量亦随来源的不同,企业、机关、实验室规模的大小而有所不同,少的每天只有几立方米,多的每天可达几千立方米。尽管此类废水的放射性比度不高(一般约为 10^{-5} 居里/升),然而它的总量却是很大的,如果不加以控制或采取专门措施恰当地处理之,则低放射性废水经过一定时间的传播和积累,亦将成为放射性污染的主要来源,其危险性在于许多生物的机体会不断积累其中的放射性元素。根据伊里英等人^[1]的实验材料,鱼类、浮游生物和水底生物能从放射性比度为 $2-4 \times 10^{-8}$ 居里/升的试验性废水中浓集 P^{32} 3—4 个数量级,浓集 Sr^{90} , Cs^{137} 2—3 个数量级,鲫鱼、鲤鱼的个别器官,浓集 Sr^{90} 可高达 4—5 个数量级。

考虑到水生生物(食用鱼类、藻类等)、哺乳动物、鸟类、谷物、蔬菜等对放射性物质的高度浓集作用,未经处理的废水(即使其放射性水平很低),不加控制地直接排入城市下水道或露天水源中也是不允许的。根据中华人民共和国卫生部和科学技术委员会发布的“放射性同位素工作的卫生防护细则”中规定:排入下水道的中性废水,β放射体浓度不超过 5×10^{-8} 居里/升(Sr^{90} 与分裂碎片混合物不超过 5×10^{-9} 居里/升);α放射体不超过 5×10^{-10} 居里/升;废水如排到露天水源要求相应地应提高一个数量级;排入鱼类、水禽等的饲养区是不允许的。因此,低水平放射性废水也必须恰当地处理。

处理这类废水,可以用根据两种基本程序的许多变型中的任何一种去处理。这两种不同的基本程序是浓集貯藏或稀释分散。了解废水的特性,如放射性比度、放射性总量、同位素组成和化学性质等,是解决废水处理的关键^[2]。根据废水的这些特性才能恰当地选择相应的处理方法。周围环境的物理、化学、生物学的特性,也需要考虑和掌握,当环境具有适当的稀释容量或分散条件时,稀释分散法就接近可以应用了。目前常用的方法是净化废水中的放射性物质或经一定程序的处理后直接弃置于地下、海洋和江湖中。

二、废水中放射性物质的净化与放射性浓集物的埋藏

净化废水中的放射性物质可以采用蒸发法、生物学净化法、凝集沉淀法(包括凝聚、软化、沉淀吸着法)、离子交换法、离子交换膜电渗透法等。根据废水的性质、组成和处理的要求,各种方法可以单独采用,也可以结合使用。为了得到较好的净化效果,常常将数种方法结合使用于统一的工艺流程中。

蒸 发 法

蒸发法是浓缩放射性物质最有效的方法之一,依赖于废水的性质、组成和蒸发装置的效能,可以得到 10^4 — 10^{10} 的去污因子^[3]。此法过去曾经是去除饮用水中放射性污染的唯一方法。对于处理成分较为复杂的废水,与其他方法比较起来,蒸发法具有特别的效能。通常在低水平废水处理中,去污因子一般为 10^2 — 10^4 。利用生产能力为1200加仑/天的蒸发装置处理不同组成的裂变产物混合物的某些实验结果列于表1^[4]。

表1 蒸发法排除放射性物质

编 号	放射性物质	起始活性 (蜕变数/分·毫升)	净化百分率 (%)	馏出液活性 (微居里/毫升)	净化系数
未 装 有 雾 沫 分 离 器					
1	混合裂变产物-1	97000	99.98	9.1×10^{-6}	5.0×10^8
2	混合裂变产物-3	22060	99.98	2.5×10^{-6}	4.1×10^8
3	混合裂变产物-5	62400	99.72	8.2×10^{-6}	3.5×10^8
4	混合裂变产物-7	31150	99.97	3.6×10^{-6}	3.6×10^8
5	^{137}Cs	60900	99.86	3.9×10^{-6}	7.0×10^8
装 有 雾 沫 分 离 器					
6	混合裂变产物-2	38910	99.91	1.6×10^{-6}	1.1×10^8
7	混合裂变产物-3	12000	99.99†	3.2×10^{-7}	1.7×10^8
8	混合裂变产物-5	69700	99.99	3.2×10^{-6}	1.0×10^8
9	^{137}Cs	45600	99.92	1.6×10^{-6}	5.8×10^8

提高净化系数的关键在于蒸汽的净化。蒸汽的净化可以装置雾沫分离器,也可以利用精馏原理装置精馏塔。

蒸发法适于处理 pH 值在 2.5—8.0 范围内的废水,体积的浓缩倍数取决于废水的酸度或盐分的含量。通常残液并不直接蒸干,以免放射性气溶胶的逸出而带来操作上的麻烦。废水中如含有易挥发的放射性元素(如 Ru, Sr),蒸发法需与其他方法结合才能获得良好的去污效果。蒸发法的处理费用是最贵的^[5],这一点大大地限制了它的应用范围,然而,在动力来源、蒸汽来源极为方便的情况下仍常采用它。蒸发法较多应用于高水平废液处理中。

生物学净化法

生物学处理法是利用天然滋生于污水中的某种微生物,在連續曝气的作用下,形成絮凝沉淀(通称活性污泥),这些沉淀能吸附放射性物质而使放射性废水得到净化(活性污泥净化法);或者滋生了微生物的废水通过多孔性材料(如焦炭)过滤,多孔性材料很快就为繁殖性微生物层所复盖,这些微生物能粘結水中的有机质和放射性物质而使放射性废水得到净化(細菌滤床净化法);或者,如上所述,許多水生生物能高度地有选择地浓集多种放射性同位素,这证明生物羣在水的自然去放射性方面有着重大的作用。有意識地繁殖某些水生生物,利用它們对放射性同位素的高度的浓集作用,以达到放射性废水净化的目的,似乎是可能的。

来自生理实验室和洗衣房的废水,有机质和胶体物质的含量较大,这些杂质如不事先除去将使凝絮效果降低或者引起离子交换剂的毒化,这类废水的预处理适于采用生物净化法。

过程的效果取决于废水的特性(无机组成,絡合剂、有机物等的性质与含量)与工艺过程。利用活性污泥或者滴液滤器可除去 70—80% 的裂变产物的总β放射性^[6]。废水中去污剂、絡合剂的存在,将大大降低过滤器的吸着效果。具有活性的污泥或經消毒后的污泥对排除 Sr⁸⁹ 和 I¹³¹ 具有差不多相同的结果,但对排除 P³² 則經消毒后的污泥的效果很差。

凝集沉淀法

放射性元素在废水中的状态是十分复杂的,随废水的成分、杂质含量及 pH 值的改变而变化,可以下列几种状态存在:阳离子、阴离子、胶体(真胶体或假胶体)、或悬浮体(放射性元素被吸于其上)等状态^[7]。在中性或弱碱性条件下主要以阳离子形式存在的核种,大部分是碱族或碱土族元素,如 Cs¹³⁷, Sr⁸⁹, Sr⁹⁰, Ca⁴⁵, Ba¹⁴⁰ 等;稀土类放射性元素(包括 Y⁹⁰, Y⁹¹)和 Zr⁹⁵-Nd⁹⁵,大体上可算是属于胶体这一类的;Ru¹⁰⁶-Rh¹⁰⁶, I¹³¹ 等,主要以非离子状态或阴离子形式存在。

凝集沉淀法最适于处理大体积低水平放射性废水,最常用于废水预处理工序中。凝集沉淀法去除水中放射性元素大体上可以认为是两种基本作用过程的结果,即废水中放射性胶体、悬浮体的凝聚作用与生成的沉淀对放射性元素的吸着作用。氢氧化物吸着放射性元素的机理却比较复杂^[8]。

許多氢氧化物、磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐、硫化物及其他大分子有机酸,甚至粘土、金属粉末等都是常用的凝集沉淀吸着剂。它們从废水中吸着放射性元素的效果、选择性及其所受废水中存在杂质的影响是各有特征性差异的。研究得比较多应用得比较广的是氢氧化铁(鋁)、磷酸盐、碳酸盐等凝集沉淀法。茲将某些研究结果总结于表 2、表 3 中。由于实验的具体条件不同,不同研究者所得的结果亦有所出入,但这并不妨碍我們一般地观察各种方法的效能。

氢氧化铁凝聚法 此法在苏联应用得比较广,它特别适于处理肥皂及其他去污剂含量较大、悬浮粒子较多的废水,如来自洗衣房、卫生出入口洗滌水。氢氧化铁凝聚法能有效地清除污水中的肥皂沫与悬浮体,并使之易于澄清^[4]。此外,从表 2 中可以看出,氢氧化铁凝聚法能有效地排除废水中 3, 4, 5 价及多价放射性元素,也能有效地去除鈾、钍以及以阴离子形式存在的 P³², W¹⁸⁵ 等元素,但只能部分地排除碱土族元素与放射性钷,对于碱族元素(如 Cs¹³⁷)以及以碘化物形式存在的 I¹³¹、硫酸根形式存在的 S³⁵ 的去除几乎完全无效。在实际处理过程中,废水中的放射性銨、稀土元素被排除 90—95%,放射性钷的浓度降低 30—40%,錒降低 20—30%,放射性鈾的浓度实际上沒有减少^[15]。凝聚的 pH 值采取 8—9 或者 10^[4],在此 pH 值范围内,氢氧化铁可以得到充分的凝聚。凝聚剂通常使用价廉的 Fe₂(SO₄)₃,用量为 100 毫克/升,超过此用量净化效果也不会有多大的增加。中和碱通常用 NaOH,石灰虽较便宜,但淨

表2 用一般淨水方法排除放射性物质(%)

同位素	化学凝聚沉淀	砂滤	苏打软化	磷酸盐凝聚	金属粉末净化	粘土净化	硫化铁凝聚
Cs ¹³⁷ -Ba ¹³⁷ (Cl)	0-37	10-70	<50	~45 ^[10]	9	98	~70 ^[10]
Sr ⁹⁰ (Cl)	0-15	1-13	50-95	81-98		49-52	
Sr ⁹⁰ -Y ⁹⁰						83-95 ^[9]	~60 ^[10]
Ba ¹⁴⁰ -La ¹⁴⁰ (Cl)	1-84	39-99	50-95		66-95	85-98	
Cd ¹¹⁵ (NO ₃)		60-99	50-99			64	
Sc ⁴⁶ (Cl)	62-99+	94-99	50-95			97	
Y ⁹¹ (Cl)	1-99+	84-89	50-95	99+	98	94	
Zr ⁹⁵ -Nd ⁹⁵ (草酸络合物)	2-99	91-96	50-99+	99+		98	
P ³² (磷酸盐)	68-99+				84-99+	78-82	
Cr ⁵¹ (Cl)	0-60						
Mo ⁹⁰ (MoO ₄)	0-60						
W ¹⁸⁵ (钨酸盐)	1-96	3-18	<50	11		49	
Re ¹⁸⁶ (金属)	0-29						
I ¹³¹ (碘化物)	0-96				23-46	9-20	
Ru ¹⁰⁶ (Cl)	43-96				93-99+		
Ru ¹⁰⁶ -Rh ¹⁰⁶				~60		50-62 ^[9]	>95 ^[10]
Pr ¹⁴³ (Pr ₂ O ₃)	93-99						
Ce ¹⁴⁴ -Pr ¹⁴⁴ (Cl)	29-99+			99+	99+	99+	>95 ^[10]
Pm ¹⁴⁷ (Cl)	4-99+						
Sm ¹⁵² (Sm ₂ O ₃)	44-99+						
Zn ⁶⁵ (Cl)				99+	98-99+		
Sb ¹²⁴ (Cl)				66			
Co ⁶⁰					30-92	85-99+	

注: 1) 凝聚剂的用量、放射性比度、水的组成等参量是可变的。除有特别注释外数据都来源于文献[4]。
2) +表示“以上”或“大于”的意思。

表3 用一般淨水方法净化放射性废水的效果

废水来源	净化方法	放射性去除率(%)	文献
橡树岭实验室	明矾凝聚	23-32	[11]
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 凝聚	15-44	[11]
	磷酸盐凝聚	66-82	[11]
	石灰-苏打	61-78	[11]
	粘土+石灰+苏打	82-88	[11]
	粘土+磷酸盐	82-93	[11]
哈威尔实验室	磷酸三钠+石灰+羧酸	98.5(α), 75(β)	[12]
	磷酸三钠+石灰或 NaOH	95(α), 75(β)	[12]
	明矾+石灰或 NaOH	89(α), 70(β)	[12]
	明矾+活性氧化硅	80(α), 65(β)	[12]
摩尔实验室 混合裂变产物 U+混合裂变产物 U+Tc+S Au+U	石灰+磷酸三钠	79.2(α), 70(β, γ)	[13]
	FeCl ₃	97.5(α), 41.5(β, γ)	[13]
	FeCl ₃ +BaCl ₂	99.7(α), 98(β, γ)	[13]
	FeSO ₄	46(α), 82(β, γ)	[13]

化效果却较差。采用此法曾得到总净化系数为 10⁷, 总体积浓缩倍数为 160 的处理结果。

普施卡列夫等人^[16]研究过氢氧化铁吸着放射性元素 Cs*, Sr*, Ce*, Ru* 的机理与条件。他们认为, Ce, Ru 的吸着是由于它们与电位形成离子 Fe⁺³ 的交换, 而 Sr 的吸着乃是在足够高的 pH 值下形成了 Sr 的亚铁酸盐。氢氧化铝吸着放射性元素具有相似的机理^[17]。

磷酸盐凝集法 从表 2 可见磷酸盐凝集法突出的效能是能有效地排除废水处理任务中要求最严格的 Sr⁹⁰ 及其他碱土族元素, 此外, 亦能有效地排除稀土元素、锆、铈、铪及其他多价阳离子。排除以阴离子形式存在的 I¹³¹ 和 W¹⁸⁵ 的效果也是不好的。在实际应用中磷酸盐凝集法的效果一般地比其他凝集法好(见表 3), 所以磷酸盐凝集法获得了很高的评价。它的主要缺点是形成的磷酸钙絮凝物颗粒较小, 不易沉降, 且容易阻塞离子交换过滤器, 尤其当废水中存在有少量的洗涤剂或其他杂质时更难沉降。加入少量的硫酸铁作凝聚剂可以得到结实的沉淀^[12]。磷酸盐凝集的去污效果随 pH 值的增加而增加, pH 值升高到 11.3—11.5 时去污率的增加就接近饱和了^[12]。随着磷酸三钠对氢氧化钙用量比率的增加, 对 Sr 的去除率也增加^[18]。废水中一般都含有 ~ 100ppm 的钙, 如果钙量不够, 可适当加入少量的石灰补充。但大量的 Cs¹³⁷ 的存在将使去污过程的效率降低, 少量洗涤剂的存在亦将影响沉淀的效果, 为了提高去污过程的效果, 在凝集的同时或先后可结合使用粘土、FeCl₃、硫化物等^[10, 12, 18]。

哈威尔实验室^[12]采用二段凝集法, 第一段凝集加入 0.001% PO₄³⁻(Na₃PO₄·12H₂O), 0.004% Fe⁺³[Fe₂(SO₄)₃], 排除了 98.73% 的 α 放射性, 86.91% 的 β 放射性, 47—70% 的放射性钷, 16—33% 的放射性铯, 第二段凝集加入 Fe⁺²(FeSO₄) 20ppm, S⁻²(Na₂S) 20ppm, α 放射性的排除增加到 99.65%, β 放射性增加到 90.89%, 放射性钷增加到 69—83%, 放射性铯增加到 32—49%。

磷酸盐凝集法去除放射性物质乃基于形成的磷酸盐 [3Ca₃(PO₄)₂·Ca(OH)₂] 絮凝物具有很大的吸附表面, 有利于离子和带电质点的吸附和胶体、悬浮体的沉降。对于某些离子如 Mg⁺², Ca⁺², Sr⁺², Ba⁺², Pb⁺², Zn⁺² 和 Pu⁺⁴ 等, 还能进入磷灰石的结晶结构中^[19]。

石灰-苏打软化法 此法能有效地除去锶、钡、镉、铀、钍、锆、铈等放射性元素, 对于这些元素去污率可达到 85—99% 或者更大些。但去除放射性铯的效果也是不好的。过量的石灰和苏打对于 Sr 的去除是有利的, 碳酸钠与石灰的用量从 20 毫克/公斤增加到 300 毫克/公斤, 相应地锶的去除亦从 75% 增加到 99.7%^[4]。美国国立橡树岭实验室^[14]采用此法在 1957 年 7 月至 1958 年 2 月间对月周期废水处理结果如下: 总 β 放射性去除率为 52.7—87.3% (平均 ~ 68.5%); 锶的去污率为 66.4—87.4% (平均 77.3%); 稀土的去污率为 66.9—89.2% (平均 79.0%); 钍的去污率为 22.7—82.7% (平均 60.2%); 钷的去污率为 7.6—82.7% (平均 52.6%); 铯的去污率为 9.5—41.7% (平均 26.1%)。个别次周周期废水处理中, 锶的去污率曾高达 91.6%。加入 30 ppm 粘土, Cs¹³⁷ 的去除率从 16% 增加到 55%。

土壤凝集法 土壤的吸附现象很早以前就发现了。关于吸附的原因已经提出了若干的学说^[20], 土壤的离子交换性质几乎全部是由粘粒部分(粒度 < 2 微米)及有机质所产生^[21], 构成土壤粘粒部分主体的硅铝酸盐有三类: 即高岭石、蒙脱石和水化云母^[22]。土壤的离子交换性质及其他吸附性质可被用来净化废水中的放射性物质。大多数的粘土矿物都具有强烈吸附和固定放射性铯的能力^[23, 24], 与上述各种凝集法比较, 完全显示了土壤凝集法的这一优点。从表 2 可看到, 使用粘土还可去除废水中绝大部分的 Sr⁹⁰-Y⁹⁰, Ba¹⁴⁰-La¹⁴⁰, 稀土, Zr⁹⁵-Nd⁹⁵ 及 P³² 等。但对于 Ru¹⁰⁶-Rh¹⁰⁶, W¹⁸⁵, I¹³¹ 的去除效果却很差。

累西^[9]研究过应用粘土去除不同组成的裂变产物混合物沾污水的放射性, 结果如表 4 所示:

表4 用粘土去除裂变产物放射性

沾污类型	放化组成 (%)	去污率 (%)
混合裂变产物-1	R.E. 44, Ce 27, Sr 17, Ba 5, Ru 3, Cs 1, 其他 3.	82.0—90.3
混合裂变产物-2	Cs 50, Ru 15, R.E. 10, Sr 10, Ce 5, Ba 5, 其他 4.	68.7—73.3
混合裂变产物-3 I ¹³¹	R.E. 20, Nd 20, Zr 15, Y 13, Ru 12, Sr 12, 其他 8.	79.0—84.9 3.9—5.0

去污率随粘土用量的增加而增加,粘土浓度超过 1000 ppm 后就接近饱和了,但并不是所有类型的粘土都如此,也有选取 4.6 克/升的用量者^[25]。废水的 pH 值是影响土壤吸附放射性物质的重要因素,通常去污率随 pH 值的增加而增加, pH 值低于 5 时,去污率迅速降低,当 pH 值超过 8 后,去污率的增加也是不大的。土壤的去污能力在很大程度上取决于土壤本身的成分与性质,斯皮儿辛等人研究过构成土壤的十几种粘土矿物对 Sr 的去污效果^[7],结果表明:具有高交换容量的蒙脱石、蛭石的去污效果最好,高岭石居中,交换量极小的石英效果最差。

此法的主要缺点是处理后得到的放射性淤渣的体积仍然很庞大,这一点便大大地限制了粘土矿物更广泛的应用。

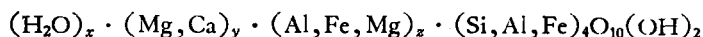
其他凝聚沉淀法 如上所述,硫化铁、硫化亚铁凝聚法对于 Ru 的去除比其他凝聚法都更为有效。活性炭具有物理吸附和化学吸附的性质^[26],利用这些性质可以去除放射性废水中的许多放射性元素。活性炭对某些元素的吸附在极低的浓度下仍有很高的分配系数,如对硫酸的吸附,在平衡浓度为 $10^{-5} N$ 时,分配系数为 90000,吸附容量为 0.01 毫克当量/克。可以预料,对于某些放射性元素,在柱操作过程中得到完全纯化是可能的。硅胶对 Cs¹³⁷ 与 Sr⁹⁰ 的凝聚效果也是很好的^[27]。在适宜条件下可从 Sr(NO₃)₂ 及 CsNO₃ 浓度为 $1.5 \times 10^{-4} N$, Al(NO₃)₃ 浓度为 0.1 M 的溶液中,排除 90% 以上的 Cs, 99% 以上的 Sr。以硅胶作过滤材料进行凝聚所得的结果更佳。如表 2 所示,金属粉末对 Ru¹⁰⁶-Rh¹⁰⁶, Zn⁶⁵, Ce¹⁴⁴-Pr¹⁴⁴, P³² 等的凝聚效果也是很好的。对于以阴离子形式存在的放射性元素砷、硫可用硫酸铝凝聚。在氢氧化铁铝凝聚的同时加入适量的硫酸铜、活性炭或硝酸银,可以去除 96% 以上的以碘化物形式存在的 I¹³¹^[4]。

离子交换法

采用生物学净化法或化学凝聚沉淀法处理废水,通常只能得到小于 10 的净化系数,净化后废水中仍残留某些量的具有生物学意义的 Sr⁹⁰, Cs¹³⁷, I¹³¹ 等放射性元素和 Ru¹⁰⁶, S³⁵ 以及其他以阴离子或非离子状态存在的放射性元素。进一步地去除这些物质可以采用离子交换法,离子交换法也可以成为独立的处理操作单元。

常用的离子交换剂有绿砂、褐煤、蛭石、蒙脱土、磺化煤、合成有机树脂、合成无机交换剂等。天然离子交换剂来源较广,价格便宜,使用后无需要求再生,也具有一定的交换容量和耐高温耐辐射等优点,所以,天然离子交换剂在低水平放射性废水处理中应用得很普遍。合成树脂具有较高的交换容量,但造价昂贵,使用后要求再生。

蛭石 蛭石是水化云母系的天然硅铝酸盐类矿物,组成为:



x, y, z 的值是可变的。蛭石的阳离子交换容量高达 1.34—1.46 毫克当量/克,粗原料的交换容量也有 0.55—0.75 毫克当量/克^[12]。蛭石具有一定的机械过滤性质 (> 1 米/时),用以进行柱式操作不发生多大的困难。蛭石对于大多数的裂变产物的去除效率都是很高的,表 5 是利用经矿酸处理过的蛭石对若干核种的去污结果^[7]。

表5 利用蛭石去除核种(以市水稀释)结果

pH	核种	去除率(%)	平均去除率(%)
6.8±0.3	Cs ¹³⁷ -Ba ¹³⁷	99.7—99.9<	99.9
	Sr ⁹⁰ -Y ⁹⁰	88.2—98.9	93.2
	Sr ⁹⁰	99.8—99.9	99.8
	Ce ¹⁴⁴ -Pr ¹⁴⁴	84.2—96.2	89.8
	Pm ¹⁴⁷	90.8—98.2	92.2
6.8±0.3	Ru ¹⁰⁶ -Rh ¹⁰⁶	73.0—96.5	82.6
	裂变产物	89.4—96.2	91.9
3.2±0.1	Sr ⁹⁰ -Y ⁹⁰	97.9—99.9<	99.8
	Ce ¹⁴⁴ -Pr ¹⁴⁴	99.6—99.9<	99.8
	Pm ¹⁴⁷	98.9—99.9<	99.7
	裂变产物	93.0—98.1	95.3

表6 0.01N 钠盐存在下, Cs 和 Sr 在蛭石柱中的“穿透”

流入液	“穿透”体积(蛭石柱)(升/公斤)	“穿透”体积(有机树脂柱)(升/公斤)
示踪 Cs	3000	600 (混合床) 1500(ZeO. Karb 225)
Cs 0.16 ppm	400	—
Cs 0.16 ppm +NH ₄ ⁺ 5 ppm	400	—
Sr 1.5 ppm	800	—

对于 Cs¹³⁷ 和 Sr⁹⁰ 的去除, 蛭石具有比合成树脂还高的持留选择性(如表 6 所示)。

实际处理中, 哈威尔实验室装有四个蛭石柱, 两个向上流, 两个向下流, 蛭石床的面积为 1.7 平方米, 高度为 40 厘米, 垫在 20 厘米的砂层上面, 蛭石床体积约为 711 升, 重约 1 吨/柱。在处理含有 0.035—0.04% 钠的废水中, 最好的流速是 800 升/小时·米², 这样就保证了有 40 分钟的接触时间, 如流速再高将降低交换的速度。25 次实验平均结果列于表 7。剩余 β 放射性(0.64%)主要来源于阴离子或非离子化合物, 其中几乎一半是来自于钷。

表7 哈威尔进行的实验结果

程序	α放射性的去除(%)		β放射性的去除(%)	
	最高	最低	最高	最低
磷酸盐与硫化物	99.92	99.47	94.54	86.58
蛭石柱	100.0	99.83	99.67	99.17

褐煤 摩尔实验室^[13]试验的褐煤总交换容量约为 0.34 毫克当量/克, 有良好的过滤性质, 利用后可以焚毁, 使废物体积减小到最低限度。褐煤吸着性能的研究表明: 当处理矿物质含量十分低的(如去离子水)放射性沾污水时, 最合适的 pH 值介乎 3—5 之间, 与此相反, 对自来水的处理却要求高 pH 值。因此, 采用褐煤处理反应堆排出液(去离子水), 选取 pH 值为 3 的条件下进行, 而处理含有少量盐分的沾污水时, 应选取 pH 值为 9 的条件下进行为宜。

褐煤可用于管柱操作, 也可作为连续过滤材料使用。摩尔实验室所进行的试探性实验结果如表 8 所示。从结果看来, 每一体积的褐煤至少能处理 150 体积的沾污水。

1958 年 4 月 1 日到 7 月 31 日用褐煤处理放射性小于 10⁻³ 毫居里/厘米³ 的废水的实验结

表8 用褐煤处理裂变产物沾污水

管柱操作(50厘米高)			过 滤 (1 厘 米)			离 心 分 离	
处理体积 (对床而言)	去离子水 pH=3 去污率(%)	自 来 水 pH=9 去污率(%)	处理体积 (对床而言)	去离子水 pH=3 去污率(%)	自 来 水 pH=9 去污率(%)	处理体积 (对床而言)	自 来 水 pH=9 去污率(%)
60	98.4	98.2	62	98.6	98.4	62	95.0
120	98.4	97.8	125	98.3	99.3	125	95.0
150	95.9	97.8	188	97.3	98.8	188	94.5
			250	94.5	97.0	250	93.0

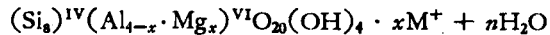
表9 摩尔实验室试验结果

程 序	α 活性去污率(%)	β, γ 活性去污率(%)	Sr 去污率(%)
凝 聚 沉 淀	98.9	85.2	94.5
褐 煤 处 理	99.95	95	99.5

果列于表9。

对褐煤的研究还是很不完善的,但从上面的一些实验结果看来,采用褐煤来处理盐分、杂质含量不大的放射性废水(如冷却水)是有希望的。

讨论 关于蒙脱石的结晶结构曾提出多种不同的假定形式,通常被认为具有2:1的晶架构造^[20],亨利等人认为^[26]典型的蒙脱石具有如下的组成:



晶架内由于 Mg, Fe, Ni, Li 等对 Al 的替代以及 Al 对 Si 的替代,因而出现了电荷的不平衡(产生了过剩负电荷),电荷的不平衡被晶架单元层与层之间的交换性阳离子所补偿,因而蒙脱石具有离子交换的性质^[20,26],且服从于质量作用定律^[28]。它的阳离子交换容量高达 1.2 毫克当量/克。蒙脱土能吸附几乎所有的阳离子,尤其是多价阳离子,对于铯的吸附固定能力也很大,以致于几乎能全部吸附溶液中的铯^[21]。蒙脱土对阴离子的吸附能力是很小的,但以 Ag^+ 饱和后吸附 Cl^- 的容量大约可增加到 0.6 毫克当量/克,以 Ba^{+2} 饱和后能吸附 SO_4^{2-} ,以 Zr 饱和后能吸附磷酸盐,容量约为 0.8 毫克当量/克^[26]。

蒙脱土具有很大的膨胀性,在水中也容易分散,极不利于进行管柱操作。可用土壤成型器挤压成条^[29],也可用慢慢蒸发稀泥浆成片状薄层的方法^[26],或者用“热脱水”的方法,当加热超过 400°C 直至 600°C 后,土不再膨胀,可用于过滤器中,但由此却损失了一部分交换能力^[25]。

布鲁克海茨实验室装了三个实验柱(高~1呎,装土~15克/柱),裂变产物混合物废液连续通过后,曾得到~5000的净化系数(总放射性),在工业上还可能得到更高的净化效果。对于如下组成的溶液,铯的去除曾得到 1×10^4 的净化系数,放射性“穿透”前,流出液与土的体积比为 200:1^[29]。

Sr——0.1 毫克当量/升, Ce——0.07 毫克当量/升,
 Ba——0.06 毫克当量/升, Pr——0.1 毫克当量/升,
 Cs——0.07 毫克当量/升, Nd——0.3 毫克当量/升,
 Y——0.08 毫克当量/升, ZrO——0.24 毫克当量/升,
 La——0.1 毫克当量/升, Na——50.0 毫克当量/升,
 Sr^{90} 的放射性比度为 2.7×10^5 次(计数)/分·毫升。

Ru 很容易穿过柱,因此其排除问题不能很好解决。此外盐分也会严重地影响放射性的被吸着性能。由于蒙脱土具有辐射稳定性和高温化学、物理稳定性等一系列的优点^[30],灼烧后又能将放射性物质很好地固定^[28,29],所以蒙脱土在高水平废液处理中是有前途的材料,在低水平废水处理中也是有希望的。

有机离子交换剂 用离子交换树脂处理固体总含量在 1000 ppm 以下的废水是很有价值的。在反应堆技术中,离子交换树脂被用以净化反应堆的冷却水。如果废水的放射性主要是由以阳离子形式的放射性元素引起的,而处理又只要求去除其中 90% 以下的放射性,那么,单独使用阳离子交换树脂就可以达到此目的。斯沃普等人^[31]处理裂变产物混合物配制的自来水的实验表明,磺酸型阳离子交换树脂可以去除 75—80% 长半衰期裂变产物的 β , γ 放射性,除此放射性废水的树脂容量为 260000 加仑/呎³ (硬度穿透后),而理论容量是 6000 加仑/呎³ (硬度穿透前),废水的总固体含量为 300 ppm,总硬度为 85 ppm (以 CaCO_3 计)。实验指出:在不加过滤的情况下,废水的 pH 值为 2.5 时所得的结果最好,因为此时大部分的放射性元素都处于离子状态。如 pH 值超过 8,加以过滤,可以提供更好的去污效果,过滤除去了放射性胶体或氢氧化物沉淀流速通常采取 2 加仑/呎³·分,流速在 1—1.4 加仑/呎³·分范围内变动所得的结果没有多大差别。采用 Nalcite HCR-Na 树脂在 1953 年 5 月 1 日至 1954 年 1 月 18 日处理一般实验室废水^[3,31],废水的平均 pH 值为 3,可溶性固体含量是 1550 ppm, β , γ 总放射性为 240 次(计数)/分·毫升,通过了 18740 加仑(树脂体积为 3 呎³),去污率变化在 17—98% 之间,平均去污率为 72%。

使用阴、阳离子交换树脂混合床,可以获得更高的去污效果。阿贡实验室^[3,32,33]进行过在 pH 值为 2.5—7.0 下从混合裂变产物中分离总 β 放射性的研究。结果表明:对于总 β , γ 放射性为 10^5 次(计数)/分·毫升的中性自来水,达到总固体“穿透”时,可得到 $\sim 10^4$ 的积分去污因数。流出液再一次通过另一树脂混合床去污因数可增加到 $\sim 10^5$ 。

离子交换法与生物净化、化学凝聚等法结合使用也曾得到 10^4 — 10^5 的净化系数^[15]。H 型阳离子过滤器的再生可用 5% 的硝酸进行,OH 型的阴离子过滤器的再生可用 2.5% 的苛性钠溶液进行。

为解决核爆炸非常事件后小量用水的放射性污染的清除问题,南德台耳等人^[34]研究了利用钢丝棉、白土、活性炭、阴、阳离子交换树脂混合床的简便净化方法,得到了处理体积为 1100 加仑/呎³ (流出液的放射性比度为 10^{-4} 微居里/毫升)去污因数为 5×10^4 的良好结果。

商业上出现了具有优良物理和电化学性质的阴、阳离子交换膜之后,应用离子渗透膜去除废水中放射性物质的电渗透法已有了接近实际运用的可能^[3,35]。哈威尔实验室^[12]进行过半中间性工厂的实验,经磷酸盐沉淀法处理后的废水再连续通过两个以上的离子交换膜电渗透槽,几乎可完全去除 α 放射性和 99.85—100% 的 β 放射性,残留的 β 放射性来自于不分解的 Ru 的化合物。

放射性废物的加工

不论采用何种方法净化水,最终都将产生一定体积的放射性废物,这些废物的放射性较强,进一步处理这些废物通常是经一定程序加工后采取埋葬的方法。

蒸发法所得的浓缩液和离子交换滤器的再生液可进一步蒸干或灼烧成氧化物、氢氧化物,然后盛装于特制的容器中送去埋葬;浓缩液也可以浇注于蒙脱土、页岩及其他无机物上^[36]。目前各国都正在研究进一步将废物灼烧成陶瓷状或玻璃状固体物质永久固定放射性的方法^[30]。

利用后的褐煤、活性炭、磺化煤、有机树脂等可燃性材料,最终可以焚化成灰分送去埋葬。

吸附了放射性物质的粘土(包括蛭石、蒙脱土等),干燥后可进一步灼烧成陶瓷状物质。初步的研究表明,这被认为是永久去污的好方法^[12,28-31]。

凝聚沉淀淤渣的脱水可以在特殊建造的储藏窖中自然进行^[14],也可以用人工方法沉降过滤^[12]。伏兹涅辛斯基等人^[37]研究指出:含有磺基成分的硫化皂化煤油具有从水溶液中浮选氢氧化铁的能力,浮选时不会产生放射性的显著解吸作用,这被认为是一种有前途的可以减小沉淀体积的方法。

三、土地处置与海洋处理

土地处置

这种方法的原理是土壤、岩石、砂砾等具有离子交换的性质和滤去胶粒、悬浮粒子的作用。当废水被倾注于某一特定地点沿着土壤层或岩石柱渗透、扩散、下降达地下水之前,废水中的放射性胶体、悬浮粒子以及绝大部分的放射性同位素都可被除去,剩下来的放射性还可以被在地下水行程中所遇到的砂石留住,最后又被汇流的河水或湖水所稀释。废水的放射性从被弃置到复现于地面公共给水源之前所经历的时间是一个重要的因素,长时间的停留几乎可使某些放射性元素衰变殆尽。因此,使用这种方法之前必须研究下列各种因素及其相互关系^[38]:

1. 废水的化学组成和放射化学组成;
2. 在地下水面之上的土壤层吸附放射性物质的效能;
3. 在扩散、天然浸湿和废水的继续浇注的影响下,放射性物质留在土壤层中的持久性;
4. 废水经土壤层向地下水渗透的速率;
5. 从弃置地点到公共给水源地下水迁移的方向和自然速度以及由于废水弃置所引起的这些性质可能的改变;
6. 在地下水迁移的道路上砂石长期的阻留作用;
7. 随地下水流入公共给水源中的稀释作用;
8. 在公共给水源中放射性物质的最大容许浓度。

考虑了上述各种因素及其相互关系,才能选择适宜的处置地区。废水弃置的同时还必须经常对放射性的扩展情况进行监视,监视的方法是在浇注地点周围钻设视井口以追踪钚或硝酸根的运动行径。放射性从浇注地区向外和向下扩展的情况如图所示。在控制地区之外如发现被追踪物质,那么这个地区就应当停止使用,另覓新地点处置。

在汉福特进行的处理实验可以作为在有利的地质、水文和气候条件下进行土地处置的例子^[38,39]。这个地方是一片面积宽广的高地,地下水位深 175—320 米,年降雨量只有 170 毫米,弃置地点离哥伦比亚河有 8—32 公里,上部地层渗水性较大,但土壤干燥,在到达地下水面之前废水要渗过大约 91.44 米厚的碱土层,它是由具有相当高的阳离子交换容量的淤泥、粘土、砂砾等组成的。地下水运动的速率也是非常微小的,已经确定,地下水从处置地点流入哥伦比亚河至少要 50 年。在汉福特,从 1945 年起就进行了土地处置法的专题研究,十多年来用这种方法已成功而安全地处理了共含有 2.4×10^6 居里 β 放射性的废水 1.2×10^{10} 升,此外还处置了 1×10^{11} 升的冷却水。

荒蕪的钻井、地洞、塹沟、坑洼、沼泽等都可用来弃置少量的实验室废水。弃置大量的废水在汉福特是利用木头制的槽(Crib)作为浇注的缓冲器,它被安置于有足够防护厚度的地表

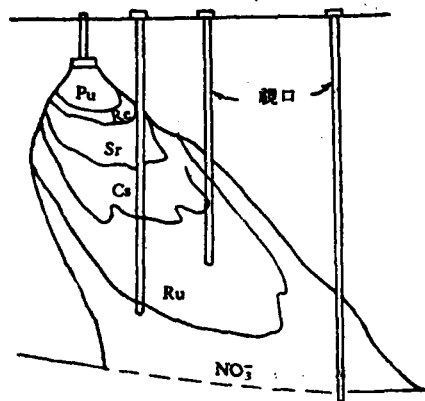


图 1

层中, 废水通过它被分散到沉积岩表面。通过 70 个这样的槽弃置了约 1.2×10^{10} 升总 β 放射性大于 1.7×10^6 居里的废水。距弃置地点 350 米以上的地下水中尚未发现长半衰期的放射性同位素, 仅仅在距 350 米的一个钻井中发现有浓度为 10^{-6} 和 10^{-5} 微居里/厘米³ 的 Cs^{137} 和 Co^{60} 。

在美国的其他地区, 如橡树岭实验室^[36,39,40], 萨凡那河工厂^[39]以及加拿大^[41]和苏联^[42]也在研究土地处置法。

海洋处理法

江湖海洋具有很大的稀释放射性废水的容量, 当周围环境允许采用此种处理方法时, 把大量的低水平放射性废水排入江湖海洋中是很便当的, 然而, 事前必须做很多准备研究工作和试验性监督排放工作, 才能选取适当的排放地点和确定最大的安全排放率。

准备研究工作是: 1. 潮流及扩散过程的水形学研究, 以便估计废水的混合、掺混、稀释情况, 进而估计海水的放射性浓度; 2. 当地食用鱼类、藻类的分布情况及其他海产物对人的生活所起的作用的调查; 3. 海产物、海岸的放射性与海水放射性浓度的可能关系的研究。

把这些预测结果与鱼类、藻类及其他海产物、海岸放射性最大容许浓度的估计结合起来就可能选择适宜的排放地点与初步估计最大允许排放率。

选定排放地点与估计最大允许排放率后必须进行一段时期的连续性排放试验与慎密的监察工作, 从而找出放射性排放率与海水以及那些同人的生活有直接或间接关系的物质之间的放射性浓度的关系。根据这种关系与海中物质(海产物、海岸、砂渍等)放射性最大容许水平的估计, 来确定最大的安全排放率。海中物质放射性浓度最大容许水平的估计要从有关的同位素和这些海中物质对人的生活所起的作用来决定。在实际排放的头几年中, 仍然应该进行监督实验, 以调查长期变化和放射性不断积累的可能性, 往后, 才可以逐步缩小监察工作。

在英国进行了几年的海洋处理准备工作和排放试验研究^[43-45]。温斯凯尔厂在距坎伯兰不远的海水中所进行的五年排放试验表明, 每月排放 20000 居里的裂变产物是安全的。包含裂变产物和核燃料的废水排放前须经中和, 所以排出液实际上已经是非常淡的悬浮物了。废物通过水管排入海中, 管子伸到大概在高水标以外三公里远的地方。

美国汉福特工厂也曾将反应堆的冷却迴流水排入哥伦比亚河中^[46]。这主要的缺点是由于鱼和水鸟对 P^{32} 的浓集而成为个别人获得内部照射最高水平的来源。

四、结束语

生物学净化、化学凝聚、过滤、蒸发、离子交换等方法是低水平放射性废水处理中常用的方法, 这些方法实质上都归结为放射性水的净化, 长远看来, 比较妥善安全, 然而, 这种处理程序操作过于麻烦累赘, 而且最终仍然必须妥善处理由此而产生的放射性浓集物。土地处置与海洋处理方式是利用优越的自然环境以达到放射性贮藏分散稀释的目的, 这样的处理方式虽较简便, 但不容易由人控制, 从长远的观点看来是不够安全的。苏联科学家进行了一系列实验后对于海洋处理方式得出了否定的结论, 然而, 对于少量的低水平废液在小心监督下, 在一段时期内采取海洋处理方式不能认为是适宜的。至于采取土地处置法也必须进行多方面的调查勘测工作并加以严格的控制和慎密的监察。基于许多深矿层中多孔性砂石长期滞留海水(原生水)的现象与石油工业上每年经深井排除几百万立方米的废盐水于地层深处的事实, 某些专家认为: 置弃废液于深地层下是经济的, 无危险的, 而且具有工艺现实性的。

参 考 文 献

- [1] Д. И. Ильин等,原子能, 3, 11, 1050 (1958).
- [2] J. A. Lieberman, A/CONF, P/2004 (1958), 核燃料与废物处理, No. 1, p. 83 (1959).
- [3] H. G. Swope, 离子交换技术, 第十七章, 科学出版社 (1960).
- [4] C. P. Straub, et al., A/CONF, P/311 (1955).
- [5] 岩井重久等, 原子力工业, Vol. 7, No. 5, p. 15 (1961). 日本.
- [6] J. C. Geger, et al., A/CONF, P/312 (1955).
- [7] 岩井重久等, 日本原子力学会志, Vol. 3, No. 2, p. 117 (1961).
- [8] Г. М. Жаброва, и др., Усп. Хим., Т. XXX, вып. 6, стр. 764 (1961).
- [9] W. J. Lacy, Ind. Eng. Chem., 46, 1061 (1954).
- [10] 石原健彦等, 日本原子力学会志, Vol. 3, No. 5, p. 353 (1961).
- [11] K. E. Cowser, et al., A/CONF, P/2354 (1958).
- [12] R. H. Burns, et al., A/CONF, P/308 (1958).
- [13] P. Dejonghe, et al., A/CONF, P/1676 (1958).
- [14] С. А. Вознесенский, и др., A/CONF, P/2024 (1958), “防护技术”, 93页, 上海科技出版社.
- [15] К. А. Большаков, и др., A/CONF, P/2025 (1958), “防护技术”, 112页, 科学出版社.
- [16] В. В. Пушкарев, и др., Ж. Н. М., Т. 1, № 1, стр. 172 (1956).
- [17] С. А. Вознесенский, и др., Ж. Н. М., № 3, стр. 233 (1958).
- [18] R. A. Landerdale, Ind. Eng. Chem., 53, 1538 (1951).
- [19] L. L. Amess, et al., A/CONF, P/395 (1958); 核燃料与废物处理, No. 5, p. 1 (1960).
- [20] S. J. Toth, 土壤胶体化学, 土壤化学, 科学出版社 (1959).
- [21] L. Wiklander, 阳离子和阴离子的代换现象, 同上.
- [22] K. Lawton, 土壤的化学组成, 同上.
- [23] В. М. Клечковский, и др., A/CONF, P/2310 (1958).
- [24] Ю. А. Хокотов, и др., Радиохимия, № 2, стр. 199 (1961).
- [25] G. Loanid, et al., A/CONF, P/598 (1958).
- [26] J. Hure, et al., A/CONF, P/1155 (1958).
- [27] M. Milone, et al., A/CONF, P/1515 (1958).
- [28] Спицин等, 原子能, 4, 4, 388 (1959).
- [29] L. P. Hatch, et al., A/CONF, P/553 (1955).
- [30] 王凤祥, 原子能科学技术, 2, 88 (1959).
- [31] H. G. Swope, et al., Ind. Eng. Chem., 47, 78 (1955).
- [32] H. G. Swope, et al., ANL-5169, p. 119 (1953).
- [33] H. G. Swope, et al., ANL-5388, p. 91 (1954).
- [34] R. A. Landerdale, et al., Nucleonics, Vol. 8, No. 5, p. 21 (1951).
- [35] W. R. Walters, et al., Ind. Eng. Chem., 47, 61 (1955).
- [36] E. G. Struxness, et al., A/CONF, P/1073 (1958).
- [37] С. А. Вознесенский, и др., 原子能, № 1, p. 34 (1961).
- [38] R. E. Brown, et al., A/CONF, P/565 (1955).
- [39] R. E. Brown, et al., A/CONF, P/1767 (1958).
- [40] E. G. Struxness, et al., A/CONF, P/554 (1955).
- [41] C. A. Mawson, A/CONF, P/12 (1955).
- [42] Д. И. Ильин, и др., 原子能, 3, 11, 1068 (1958).
- [43] H. Seligman, A/CONF, P/418 (1955).
- [44] H. J. Dunster, A/CONF, P/419 (1955).
- [45] H. J. Dunster, A/CONF, P/297 (1958); 核燃料与废物处理, No. 1, p. 1 (1959).
- [46] J. W. Healy等, A/CONF, P/743 (1958); 辐射的生物效应与安全防护, No. 5, p. 7 (1960).

(编辑部收稿日期 1962年1月20日)