

放射性废液淨化和处置問題

王鳳祥

本文敘述了原子能企业废液的生成和性质,說明了废液处理工作的重要性和必要性。它不但影响人民的健康和安全,而且影响原子能事业发展的速度。并扼要的敘述了有关废液处理工作的国际現状,由此可知高水平废液,过去多采用蒸发濃縮不銹鋼桶貯存的方法,現各国正在研究用粘土等惰性物质吸附和高溫灼烧成玻璃状固体而处置的方法。中水平废液,英、法等国家多采用凝聚过滤法,其所用的凝聚剂为矾土、磷酸鈣等,比利时采用凝聚过滤再通过无机离子交换剂(磁石、褐煤、綠沙、鋸末),美国多采用土地处置法。低水平废液,英、美等国多采用土地处置和凝聚后排入海、河流中,苏联是采用凝聚、过滤、蒸发、离子交换法。废物处置:是向惰性固体吸附后灼烧成玻璃状或陶瓷状固体而处置的方面发展。

一、引言

各种反应堆,不論是动力堆,生产鈾的堆,实验性反应堆,或研究性反应堆,在其运转中都不可避免地产生一种副产物——放射性元素的复杂的混合物。这些放射性元素是在裂变过程中生成的,例如 U^{235} 在中子轰击下分裂,产生质量数从 72 到 161 之間所有的核,其中包括了 30 种以上元素的同位素。这些裂变产物,大部分是固体,也有些是气体,大部分在形成时是放射性的,通常带有 β 放射性,少数带有 α 放射性。在放出带电粒子时,大多数核同时放出 γ 射线。这些射线照射人体組織时,会使人体組織受到伤害。因此在原子能利用中所产生的裂变产物的安全处理就成了一个严重的問題。就英国 1965 年运转反应堆产生的裂变产物,它所具有的放射性大約为 10^9 居里(十亿居里)。

根据对其危害性的一些了解,計算出 10^9 居里的裂变产物需要一百万立方哩的海水来稀释,才能使其浓度降低到允許水平,这样大的体积相当于全世界海洋的总体积的 0.3%。据英国原子能委员会报告估計在本世紀之末,全世界的原子动力的总数值估計为 1965 年英国数值的五十倍到一百倍。即使每年产生 10^9 居里的放射性,很显然这样多的裂变产物是不能抛在海里或随便进行处理的。相反地,提出了一个必須加以解决的問題,否則发展原子能的計劃就不可能完成。事实上如果不是在原子动力的发展中不断地解决这个問題,原子动力事业就可能停滞不前,或进展減慢。

废液主要来源有四: 1. 鈾工場——鈾矿提炼鈾过程产生的废液; 2. 反应堆出来的废液——元件堆循环迴路的废液、冷却水、热室洗滌水; 3. 同位素装备工場的废液; 4. 热鈾处理工場的废液。

废液的类型	来源	溶液中 $\beta-\gamma$ 放射性范围	估計每天废液总量,升/天
高水平	萃取器	1~100c	約几千升/天
中水平	鈾的純化,鈾的純化 鈾棒存放池 溶剂洗滌	0.1~1c	約几千~几十万升/天
低水平 ¹⁾	溶剂洗滌 鈾棒存放池 实验室	痕量~几分之一 mc	約几百万升/天

其中放射性水平最高而数量较大的是热铀处理工场的废液,因此是我们研究的主要对象。现将热铀工场废液的情况概述如下。在溶解照射过的核燃料棒所得到的溶液,其中含有铀、钚和元件保护外壳的材料以及各种裂变产物的硝酸盐。一般硝酸是过量的。在经过萃取过程中还加入盐析剂如硝酸铵,硝酸铝等,由于处理方法不同,因此这些废液的放射性强度,比放射性与化学组成也是不同的,根据放射性水平可以把它们分成三类(见上页表)。

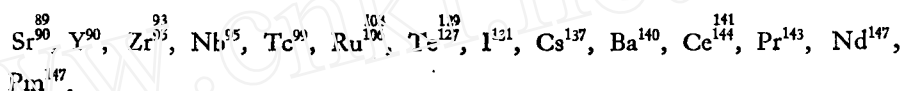
废液所含的元素种类很多,主要的有:

稳定性元素: Al, Zr, NH_4^+ , Na.

酸类: HCl, HNO_3 , HF.

有机物: TBP(C_4H_9)₃PO₄, Dihutyl carbitol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Hexone, 煤油.

放射性元素: U^{238} , Pu^{239} , Am^{241} , Cm^{242} ; 裂变产物在冷却一个月以后主要的有 14 种:



自由基: OH, H_2O_2 .

废液处理的指标:要求经过处理后每种放射性元素,减低到它的最大允许浓度以下。根据中央卫生部规定,β放射性要求最高的是 Sr^{90} 元素,它的最大允许浓度是 5×10^{-10} 居里/立升水,γ放射性要求最高的如 Cs^{137} , 它的最大允许浓度规定为 1×10^{-8} 居里/立升水。废液处理的放射性强度从居里水平减低到 10^{-10} 居里水平同时废液中所含的元素多种多样将近三、四十种,因此废液净化工作是一比较复杂的工作。中华人民共和国卫生部规定标准如下:

放射性物质在水中最大容许剂量(内照射的容许量)

同位素名称	最大容许浓度,居里/立升水
Sr^{90}	$5 \cdot 10^{-9}$
$\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$	$5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Zr}^{95} + \text{Nb}^{95}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Nb^{95}	$1 \cdot 10^{-7}$
Tc^{99}	$1 \cdot 10^{-6}$
Ru^{103}	$5 \cdot 10^{-6}$
I^{131}	$5 \cdot 10^{-10}$
Cs^{137}	$1 \cdot 10^{-8}$
Ce^{144}	$1 \cdot 10^{-7}$
Pr^{143}	$1 \cdot 10^{-7}$
Pm^{147}	$1 \cdot 10^{-8}$

二、国际现状

高水平放射性废液

这是分离过程中最初得出的废液,放射性是相当高的。因此在任何情况下都不允许把它放入自然环境中,如土地、河流或海洋中。所以到目前为止,较多采用的是蒸发法进行浓缩,然后贮存起来。根据废液的酸性或硷性,贮存槽材料可以用软钢或不锈钢,外面要用厚层水泥防护墙包围起来。贮存槽通常都位于地面之下以得到更好的防护。槽的修造要在非常严格控制条件下进行,要用X射线检查所有的焊缝,要求头等的技术以保证完全可靠。这种贮存槽的造价是很贵的,每加仑是10~20先令。因此这种废液要与比放射性低的废液分开,不能混在一起,比放射性低的废液可以用别种比较便宜的方法来处理。而在最后贮存以前,以最大的浓聚因数来浓缩高放射性废液,即利用蒸发法。浓缩体积的大小决定于其中含盐量。

高水平废液处理方法,要操作简单。因为放射性强,操作就必需在安全防护物的后边远距离进行,化学凝聚法就不适用,离子交换树脂方法也不行,因为交换树脂在这样高的辐

射場下是不穩定的。蒸發法比較起來是簡單易行，在目前全世界所有較大的處理工廠中都採用蒸發法。美國在早期的裝置中，蒸發法是利用廢液的自熱性質來進行的。一個貯存槽中有幾百加侖廢液時，液體中溫度會因為吸收了裂變產物的能量而升高，最後會使溶液沸騰起來。實際上美國經驗證明，有很多問題存在。由於產生過熱效應而產生液體的沖撞和波動，這樣要求附屬設備的裝置限制住放射性使不致跑出，這就大大增加了裝置的複雜程度，所以美國就仿效英國採用了比較通用的蒸發程序，加以改進，廢液是在不銹鋼制的蒸餾器中用減壓來進行蒸發，以減少腐蝕，裝置要設計保證在含稀硝酸的大量冷凝液中不含或含有允許量以下的放射性，以便在沒有危險的情況下重複使用或排出冷凝液，它所含的放射性不得大於原來廢物的放射性的百萬分之一。因此蒸餾器要配有高效的精餾塔和去霧凝汽瓣，以免蒸汽中引入液滴。影響蒸發有兩個因素，其一是在最後的濃縮液中，鐵、鋁、裂變產物等的硝酸鹽的濃度隨蒸發因數的增大而增大。另一因素是在蒸發中硝酸濃度高達 11~12N，會使溶解的鹽的溶解度降低。英國採用二級連續蒸發過程。法國的方法則是在分批蒸發過程中加入甲醛溶液以破壞硝酸 ($3\text{HCHO} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$)，用這種方法，最後的硝酸濃度可以降低到 3N 以下，貯存槽的腐蝕減慢，濃聚因數可以達到幾百，可以大大降低貯存費用。美國貯存高放射性濃縮液的过程與英國不同。在英國，濃縮液都是以酸性的狀態貯存在有防護的不銹鋼槽中。相反的，在美國，除少數例外，在大部分工廠中，都是在縮小體積以前或以後，先將廢液中和，然後再放到軟鋼槽中貯存。這樣有一個好處，即減低腐蝕速度，曾有報導最大腐蝕速度為每年穿透 0.01cm。但是在蒸發之前進行中和時是大大增加了廢液中的含鹽量，這樣就嚴重地限制了濃縮因數，由此所引起的額外貯存容量的價錢比使用比較便宜的軟鋼槽所節省的金錢還要多，根據英國的一個估計，對於一個帶有 8 呎厚水泥及厚 3/8 吋的不銹鋼槽，每加侖貯存液的費用為 10 先令，而有防護的軟鋼槽，是每加侖約 6 先令。根據美國的數字，由於槽的種類和附屬設備不同，每加侖可降低到 3 先令到 4 先令。蒸發費用在這兩個國家中都差不多每加侖廢液為 1 先令到 1 先令 6 辨士。

前所介紹的蒸發-貯存法是過去處理高水平廢液所採用的唯一的方法，這種方法最主要的缺點是不安全，貯存幾百年保證不漏是有困難的。另外一個缺點是不經濟。因此我們認為上法不合乎安全、長遠、經濟三大原則。近幾年來幾個國家都在研究將高水平的濃縮液固定在惰性固體中然後用高溫燒結的方法，它的发展過程簡述如下：

1. 用蒙脫土吸附灼燒固定方法：美國勃洛克海文實驗室從 1953 年開始進行研究這種方法。用蒙脫土去污的根據是它是一種天然的硅酸鹽，內含有可交換的鎂金屬離子存在，因此能從溶液中吸附相當數量的放射性，它具有離子交換性質符合於質量作用定律。通常其交換容量 $\sim 1\text{meq/g}$ 。加熱到 1000°C 以上放射性就被固定，用蒸餾水或鹽溶液沖洗幾個月，從土上被移去的放射性小於 0.1%，由此可見它具有以下幾個優點：

- (1) 交換量與選擇性就象陽離子交換劑。
- (2) 價格便宜，操作手續簡易。
- (3) 輻射穩定性及加熱後化學物理穩定性較高。
- (4) 加熱固定後放射性離子難析出，體積較小，便於處理，是比較安全的方法。
- (5) 燒結後的固體可作輻射源利用。

其缺點是：

- (1) 很少或不能吸收陰離子，如對 Ru 就不能完全吸收。
- (2) 外加鹽會嚴重影響放射性的被吸附。

這方法不適於含鹽量高的廢液，因此在用蒙脫土吸附以前需要將鹽類除去。一般採用連

續动态法,美国是将蒙脱土与四乙基硅酸脂做成条状颗粒进行工作,其流程如图1. 美国现已建立中间工厂,经过六年研究认为是永远去污的好方法,目前还在继续研究。

2. 氧化物法: 要利用蒙脱土吸附, 首先要将废液中大量金属如 Al, Zr 预先除去, 因此开始研究氧化物法. 此法是将废液加热蒸发成无水硝酸盐, 其中铝灼烧为三氧化二铝. 其中锆要在 700℃ 热解变成二氧化锆. 存在的问题有钨会部分挥发, 氧化炉轴承易损坏, HF 的腐蚀以及不能长久固定等。

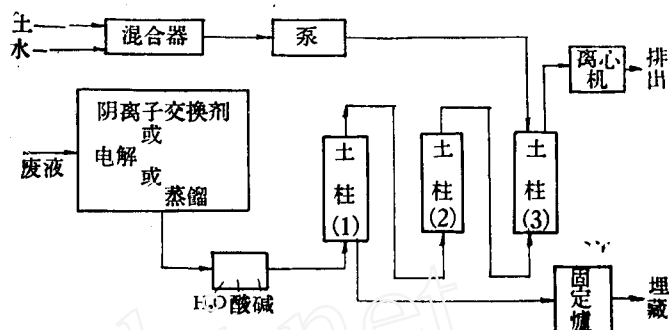


图 1 (註: 固定炉温度为 1000℃)

3. 沸騰床法: 美国原子能委员会在不久前的一个报告中指出, 美国现存在桶中的高水平废液已经超过 6 千万加仑, 估计到 1959 年 6 月还要增加 1 千万加仑, 将这种废液贮存在桶中放置在地下从战时开始是作为一种临时之计, 长期贮存也不安全, 因此研究了多种使废液转变成固体废物的方法. 沸騰床法是一种新的方法. 在美国爱达荷化学处理工厂中, 主要的高放射性废物是来自 MTR 型铝合金燃料的处理过程. 这是一种酸性的硝酸铝溶液, 过去都贮存在冷却的地下不锈钢桶中. 为了经济和长期安全, 考虑了将这种废液变为稳定固体的方法, 因此研究了沸騰床燃烧方法, 其所利用的原理以简化的方式表示如图 2. 燃烧炉是一个装有粒状氧化物的容器, 这种氧化物是由蒸发和灼烧废物溶液得到的产物构成的. 对于含有硝酸铝的废物, 如从铝合金燃料回收铀所产生的废物和在氧化还原溶液的溶剂萃取过程中产生的废物都适用于此法, 对于固体含量低的废物, 象在净化过程中产生的废物, 可以加入便宜的惰性的、多孔的固体来做. 床支持在一个打有孔眼的或多孔的板上, 这个板是作气体分配器用, 预热的空气向上穿过多孔板使床流动并搅动固体, 这样整个紧密固体行动就象猛烈地沸騰的液体一样, 床的温度维持在 400~500℃.

废液经过几个气体喷嘴注入床中, 这些喷嘴在燃烧炉的周围位于一个水平板上, 与热的固体粒子接触的液滴很快就被蒸干并燃烧成氧化物, 固体产物析出在床中的颗粒上, 连续地从底部或从一个溢出管将其取出. 从沸騰床排出的气体包含有空气和分解气体, 包括水汽和氮的氧化物. 气流中的放射性氧化物微尘可以用溶解金属过滤器或液体洗涤器来除去. 在燃烧过程中, 有相当量的裂变产物钌挥发到出气中, 需要有附加设备才能除去挥发的钌. 为了这个目的, 考虑使用一个部分凝結器或是一个装有硅胶或不锈钢棉的吸收器, 根据实验得知硅胶吸附 Ru 最有利:

- (1) 当蒸汽速度高达 0.6 呎/秒时, 仍有效.
- (2) 在蒸汽中含有酸仍然比较稳定.
- (3) 在 60℃, Ru 容易被水洗掉.
- (4) 吸附剂在 180℃ 可以再活化.
- (5) 吸附剂很容易更换和从系统中移出.

钌的装载容量大约 10 克/呎³ 硅胶时, 得到的去污系数在 200 和 1000 之间, RuO₄ 在 300℃ 是不稳定的, 因此由实验确定增高燃烧温度可以减少 Ru 的挥发, 在 350~550℃ 的温度范围内得到的结果列表如下:

煅烧温度对钌的挥发的效应:

温度℃	钌的含量(占原来的%)	
	冷凝液	煅烧固体
350	84	11
400	65	15
450	35	12
500	3	78
500	1	7
550	0.4	—

钌的挥发随温度的升高而急剧地降低,在 350℃ 约为 90%, 在 550℃, 1%, 在高温下, 液体中的钌主要都转变为不挥发的 RuO_2 而只生成一小部分挥发的 RuO_4 , 此外利用还原性气氛可抑制钌的挥发, 已知 RuO_4 是在强氧化剂的条件下, 如在高温下在浓硝酸盐介质中生成。因此考虑用 CO 与 N_2 的混合物来代替空气作为沸腾气体。所有其他通入煅烧炉的空气流, 都用 N_2 来替代。实验结果如下表:

在燃烧中 CO 气体对钌的挥发的影响

床温℃	沸腾气体	冷凝液 Ru%	酸度
400℃	空气	43	8.9N
400℃	CO— N_2	1.0	中性
550℃	空气	0.4	3.3N
550℃	CO— N_2	0.3	中性

由上表可看出在同样条件下, 在 400℃, 用空气作为沸腾气体时, 钌的挥发为 43%, 用 CO 时降到 1%。在 550℃, 对于这两种气体, 挥发的钌只有 0.3~0.4%。在用 CO 作的实验中所有的硝酸都被破坏了, 冷凝液基本上是中性的, 而在用空气作的实验中冷凝液中所含的硝酸浓度在 3N 以上。

灼烧废物的贮存问题, 当灼烧后废物用稀硝酸来萃取其中的长寿命的放射性同位素, 所得的结果指出差不多所有的铯, 大约 3/4 的锶和 10% 的钷在多次接触操作中很容易被萃取出来, 钌和铈、铀被提出来的很少。灼烧后废物处置问题, 在麻省理工学院研究的一种方法是, 把灼烧固体并入高氧化铝含量的陶釉组成中, 这种陶釉在烧成玻璃之后可以长久保留住裂变产物, 已经研究了标准陶釉参量, 如组成比例, 对烧釉的温度和裂变产物的萃取性的影响, 用一份氧化铝, 一份氧化硼, 一份氧化钙和 3 1/2 份氧化硅的混合物作成直径约 1/2 吋的小球, 它的被萃取速度为每平方厘米每星期 8×10^{-4} % (总放射性), 已经制出了含 23% 氧化铝的釉, 它在 1300℃ 熔化。在阿贡国家实验室中曾试用将陶釉复在灼烧废物的每个小颗粒上, 方法是将陶釉浆喷入氧化铝的沸腾床中, 情况与灼烧过程相似, 复上几密尔厚的薄层的作到了, 但再加厚釉就很不好, 这可能是因为氧化铝与陶质薄层的反应所致。

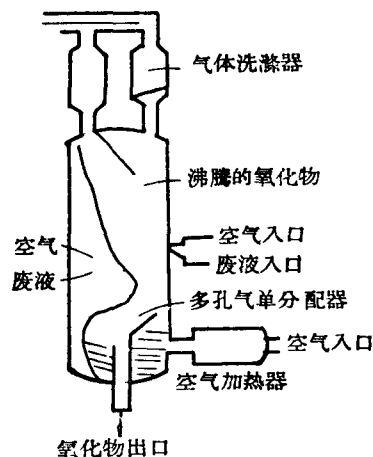


图 2

4. 融熔盐法: 适用于含盐析剂多的废液, 如大量钠离子存在时, 在融熔前先用 NaOH 中和这时废液中产生 NaNO_3 它可作为助熔剂, 温度为 370℃ 左右, 存在的问题有: 高温高放射性条件下固体转送问题, 石墨轴承易腐蚀和脆裂损坏, Ru 的挥发不能长久固定等问题。

5. 烧成玻璃法: 适用于高水平的废物特别是合金燃料产生的废物。此法的优缺点如下。

- 优点: (1) 安全, 可永久将放射性固定在玻璃中。
(2) 盐类含量多无影响。

(3) 有較高的載量 10meg/g, 因此減小廢物體積節省材料。

(4) 可做強的輻射源用。

缺點: (1) 預先要將廢液濃縮至較小體積。

(2) Ru 不能全部固定, 有一部分揮發。

目前各國用的原料都是含有矽酸鹽的原料:

美國 橡樹嶺用地下層土壤頁岩。

英國 哈威爾用矽酸鹽的鹽基性土壤。

法國 用低綠砂和各種玻璃原料。

法國 用合成云母。

加拿大 用霞石正長岩。

固定手續: 在將濃縮的廢液(其強度為 $1.3 \times 10^5 \mu\text{Ci/g}$, $\gamma\text{cpm/cc}$) 1 毫升溶液加 1g 固體(其中土占 65% CaO 占 35%) 進行攪拌, 然後乾燥, 除去硝酸後, 放在約 1350°C 爐子內灼燒, 保持 1 小時, 慢慢冷下來即形成透明玻璃。放到水中浸滌, 每週平均洗下來的放射性等於原來放射性 $10^{-4}\%$, 浸滌五個月後平均洗下來 $10^{-5}\%$, 有 1% Ru 揮發出來, 可用不銹鋼的管子收回至坩堝中, 因此 Ru 揮發問題可以解決, 並不嚴重。灼燒後的玻璃固體要在空氣中冷卻一段時間, 然後埋在地下或沉到海底, 灼燒後的固體可做輻射源, 如 Sr^{90} ——300 Mev-c/g, Ce^{144} ——330 Mev-c/g, Zr^{95} ——660 Mev-c/g。又可作加熱建築物, 製造水蒸氣用。

此種方法需要研究以下幾個問題:

(1) 各種組成參量對熔融產物的可滲取性的影響。

(2) 高的照射劑量對這些產物的穩定性的影響。

(3) 原料的組成與加熱的方法對鈾、Ru 的揮發的影響。

1. 原料組成對熔融產物滲取的影響: 在美國麻省理工學院其所採取的原料主要是 $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 體系, 在某些情況下加入不同量的礆金屬或其它礆土金屬的氧化物或熔劑而有所改變, 他們稱這種原料為“瓷釉”它最耐火, 在水、酸、礆中都幾乎不溶, 機械性強而且硬, 為了降低熔點, 可以加入氧化硼助熔劑。準備了兩組釉, 來研究某些組成參量對裂變產物在熔融產物的持留程度的影響, 一組來研究石灰和四硼酸鈉熔劑濃度效應, 第二組是比較四硼酸鈉與氧化硼對釉的滲取性的影響和增加氧化鋁的濃度對裂變產物的持留性質與可熔性質的影響。將二組組成成分做成小球, 經過高溫 1000°C 左右熔融, 形成光滑、透明、具有淡綠色的小球, 將小球掛在一個迴流裝置中用沸騰的蒸餾水滲取, 實驗結果得出最理想的產物應含有最大的氧化鋁濃度, 最小的溶劑濃度(其中不含鈉)和低的石灰含量。鋁的含量要受下面條件的限制, 在熔融所需的溫度下熱的損失、蛻變熱的放出和在貯存條件下熔融產物中溫度的升高。熔劑和石灰的最小濃度可以根據對熔融的要求來決定。如不加熔劑, 在 1300°C 剛剛可以流動。

2. 輻射穩定性: 熔融產物在存放時會吸收來自所含裂變產物的很高的射線劑量, 如果假定每克分裂的鈾²³⁵ 相當於 5 加侖的液體, 計算指出, 如果在處理之前冷卻 120 天, 在貯放的第一年中熔融產物將吸收 10^8 Rad 的劑量, 在 50 年之後將吸收 10^9 Rad 的劑量, 對於 500 年此值大約 1.2×10^9 Rad, 由實驗證明小球受到 $10^7 \sim 10^8$ 侖的劑量照射後發生顯著退色, 沒有其它物理效應。滲取實驗證明滲取速度上無差別, 關於更大的劑量照射之後是否仍然保持其抗滲取的穩定性, 這個問題還需要繼續研究。

3. 鈾的揮發: 據其他作者認為高溫灼燒時只有 Ru 揮發, 對於鈾的揮發沒有注意到, 在美國麻省理工學院實驗的工作表明, 在所用的加熱條件和組成情況下, 鈾的丟失是很大的。約 10% 左右, 實驗結果得出, 較高的石灰含量, 氧化鋁含量低的情況下, 鈾的丟失比較大, 如

图 3.

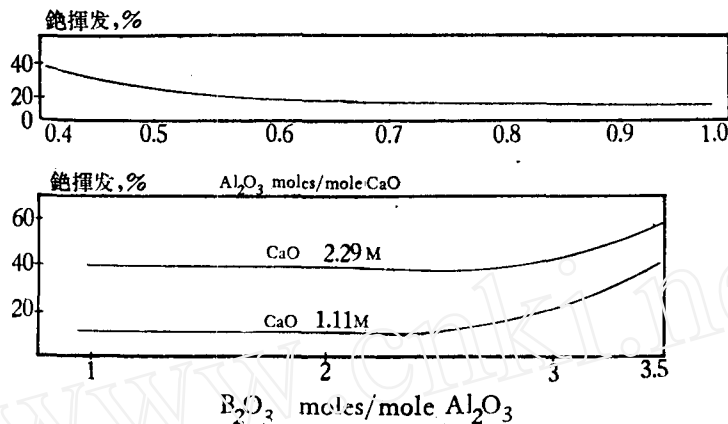


图 3

中等水平放射性废液

这种废液是在溶剂萃取过程以后生成的,废液的放射性比高水平废液低很多,但体积比之要大很多。此外,它们常常含有大量的外加盐类,这些盐是会妨碍蒸发的。所以把放射性浓缩为总体积的几分之一,而使大部分的液体具有极低的放射性,可以把它排出去。目前在各个国家所用的方法是不同的。

在英国,中等放射性液体多是利用凝集法浓缩,因为很多氢氧化物、硫化物和磷酸盐都是不溶于硷性溶液中的,所以废液中的放射性就被浓集在沉淀上面,将水除去后所占的体积,要比原来的体积小很多。根据废液的性质和所用的过程不同,有效浓集系数可以达到200。在温茨凯尔所用的过程是在硷性溶液中生成一种沉淀,它是加入矾土,上面的液体排入海中,沉淀貯存在大的水泥槽中,总效率可以除去92~95%的 β - γ 放射性和98%的Pu,对于中等水平的废液是适合的。另外对于除去某些特殊的同位素,采取其他的方法,例如用硫化物沉淀可除去Ru,用磷酸盐沉淀可除去Sr,但在温茨凯尔工厂是选用氢氧化铝处理,这样作既经济又方便。这个过程的主要特点是要作一个5~6呎厚的氢氧化铝的絮毯,作过滤材料用。为了保持过程的效率,要避免使絮毯发生任何的向上移动或受到其他干扰,特别是废液的pH值,要小心地控制它们当废液不断加入时保证不发生上述情况,对于反常的废液可以进行适当的处理。这个过程在温茨凯尔使用五年,每加侖废液的运转费用大约为1辨士。

在哈威尔工厂出来的废液其组成上的改变比较大,因此可采用不同的方法,或者单独用,或者结合起来用。如使用氢氧化钠和石灰作为中和剂,使用铝或铁盐、磷酸钙和单宁酸作为凝集剂,法国马尔库尔地方的处理站也使用类似的方法。在所有情况下都要用过滤或其他方法使上面溶液的沉淀的细小颗粒分离开来,再将其排出。泥浆可以密封在圆筒中,埋起来。

在比利时、英国所研究的另外一些方法中,经过第一次凝聚后所得到的液体要再经过一个装有天然的离子交换物质,如蛭石和已风化云母的柱子以得到进一步的去污。用这种方法,除去的 β - γ 放射性可以从96%增加到99%以上。另外的一种方法是用焦煤与绿沙的混合床,在比利时是把褐煤或腐烂的锯末加在次级废液中,可除去95%的铯和锶。两种方法的好处是可以避免在加入沉淀剂时可溶固体的增加,而固体先进行干燥,然后灼烧,得到体积很小的灰分。

在美国,虽然也应用类似的方法,但最常用的处理中等、低等水平废液的方法是把废液排入

地下。这种方法的原理是,倾在地上的水会通过土壤或岩石柱下降,一直达到地下水,当经过土壤柱向下渗透时很大一部分放射性被除去。土壤可以滤去悬浮固体之外它还具有离子交换的性能,剩下来的放射性还可以被在地下水的行程中所遇到的砂子和石子留住。废液经过土壤柱渗透到地下水所需要的时间,以及地下水流入公共环境,如河流、小溪等地点所需的时间都是重要的因素,因为这些是决定仍然留在液体中的那些同位素衰变的程度。沾污了的地下水在流入河流时可能被稀释的程度也是很重要的。使用这种方法之前,必须进行很多勘探工作,以确定某个地方是否适宜进行土地处置。因此需对下述情况进行研究:

1. 废液中放射性和非放射性同位素的浓度,以及废液的一般化学组成;
2. 在地下水水面之上的土壤柱的组成,由此来了解可以利用的交换过程和土壤柱的交换效率;
3. 在以后的浸湿和扩散过程的影响下,放射性物质留在柱上的持久性;
4. 废液经过土壤向地下水渗透的速度;
5. 地下水从处置地点流向公共地点的速度和方向。

在汉福特可以作为最有利的地理、地质、水文和气候条件下进行土地处置的例子。这块地方是一片面积宽广的高地,离地下水位 300 呎左右,上部地层渗透性较大,土壤干燥,年雨量只有 7 吋,地下水在土地中的运动速率还是非常微小,已经确定地下水从处置地点流入哥伦比亚河至少要 50 年。在到达地下水水面之前,液体要渗透大约 300 呎厚的硷性的下层土,它是具有相当高的阳离子交换容量的淤泥、粘土、砂砾或石子组成的。在必要时美国将放射性废液中除去长半衰期的元素如加入亚铁氰化镍以除去 Cs^{137} , 加入磷酸钙除去 Sr^{90} , 将上面的溶液放入土地中。如图 4 所示,放射性从槽中向下和向外扩展。扩展的监视是通过在周围的井坑中追踪硝酸根离子和钌的运动来进行的,因为这两种离子在土壤中的运动比其他放射性离子都快。当这两个物质被探测到了,那么这个地方就停止使用,另找一个新的地方进行处理。在十年中汉福特用这种方法安全而成功地处理了共含有五十万居里以上的裂变产物的 10^9 升放射性废液。在美国的其他地方和加拿大也使用土地处置法。

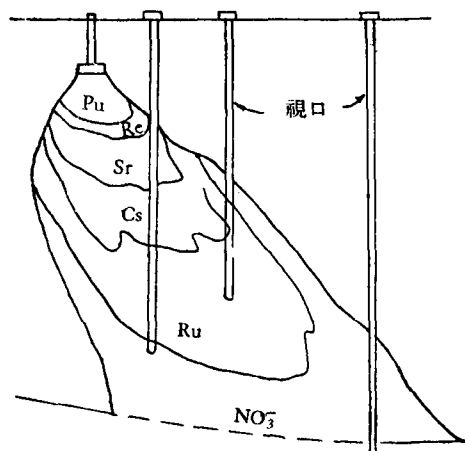


图 4

低水平废液

这种废液来源是反应堆贮池中的水,当照射过的燃料棒送入化学工厂处理以前,即放在池中冷却。另一来源是中等水平废液中除去大部分放射性之后剩下的液体。这种废液的特点是体积更大、放射性更低,但不能放到自然环境里去。

低水平废液在英国温茨凯尔和杜米艾是经过化学处理后排入海中或河中。美国汉福特和美国原子能委员会的其他工厂是用土地处置法,采取这两种方式必须进行准备工作,以建立充分数据,能保证公众的安全。这里包括对在给定地点公众可能受到排出物影响的研究。另外,排到海中时,要注意海中生物如海藻、鱼对放射性有聚集作用,因此每天排出的量要有限制。在哥伦比亚河进行了类似的研究,确定了在汉福特的主要限制是由于下等水生生物会吸收 P^{32} , 而在杜米艾由于有含盐的水花溅在海滩上,因而有严格的限制。在大规模使用这种处理方法

之前需要由海洋学家和海底地质学家进行很多勘探工作,以确定适当地点,对抛掷操作进行完全的记录,另外还有将废液与水泥混合,使其固结成块状,而将液体固定起来,与此相似也可以将处理废液时得到的泥浆封入钢管中,并用水泥适当地增加它的重量,把它抛入水深超过1000吋的地方,这种方法显然是相当贵的,并且只能以比较小的规模应用,这种方法主要是在处理特别难于处理的废物时才用的。

在苏联不采用上述两方法,而采用三个步骤:化学凝聚或生物吸收、过滤、蒸发、离子交换。化学凝聚是用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (100mg/升),加NaOH至 $\text{pH} = 10$,搅拌、澄清,上面溶液通过石英砂过滤器,以除去悬浮粒子。Zr和希土能除去90~95%,Ru能降低30~40%,Sr能降低20~30%,Cs不减少。然后通过阴离子交换树脂和阳离子交换树脂。每一阶段的净化程度如下:

净化阶段	总的净化系数	铯的净化系数
沉淀器	10	3
石英砂过滤器		
阳离子交换树脂	40	1000
阴离子交换树脂	100	—

苏联采取此方案的根据:当选择凝聚剂和其沉淀剂时苏联研究了各种吸附剂的性质,如难溶的氢氧化物、碳酸盐类、硫酸盐类、磷酸盐类等沉淀。最价廉而适用的是 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,它可使含肥皂的水和悬浮污水易于澄清,形成的沉淀能很好的吸附稀土元素Zr,Nb,部分的吸收Sr,Ru。加磷酸钠也能很好的使Sr和其他同位素吸附,但它最大的缺点是生成的磷酸钙沉淀很细,下沉很慢,很难过滤,甚至会使离子交换柱堵塞。用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 来吸附放射性,发现多价元素吸附在沉淀整个体积中进行(内部吸附),而铷、铷土金属(Sr,Ca)则只是表面吸附,因此铷土元素易于解吸,而多价元素不能解吸。M. H. 库尔巴托夫等人认为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对Sr,Ca是化学吸附,吸附的过程是可逆的。凝集下来的沉淀,采用冷冻法。这样沉淀生成颗粒结构便于过滤,体积缩小到40~60倍,在冷冻的情况下,放射性并不从沉淀中解吸。阳离子交换柱主要是去除Sr,Cs并确定Sr的净化达到1000以上,如果树脂被 Ca^{++} 饱和时,Sr交换的很少,因此水中 Ca^{++} 不多时净化就好得多。在阴离子树脂上主要是去除Ru,用的是ЭДЭ-10n。除去其他阳离子后,放射性沾污进一步纯化到100~1000倍,与水中所含的 Cl^- , SO_4^- 的存在有关。

此方案每处理100米³/昼夜的废液,得到0.6米³渣浆送去保存。总浓缩达160倍,净化后的水达到卫生部门所要求的水平。

离子交换树脂方法是处理低水平含盐量少的方法。适用于反应堆循环冷却水的净化及实验室废液。离子交换树脂去除放射性的效率决定于树脂类型、溶液中各种离子浓度、废液pH和去除放射性元素的化学性质和浓度。

美国实验室工作结果认为聚苯乙烯—磺酸型树脂(Dowex-50, Amberlite IR-120)对去除混合裂变产物效果较好,苏联使用的有磺化煤、KY-2,单独使用阳离子交换树脂其去除裂变产物的去污因素为4~15。如果使用阴阳混合床则去污因素达 $10^3 \sim 10^4$,其pH影响当pH小时(约2.5左右)吸附效率高,因裂变产物都是离子状态。pH = 5.5生成胶体不能被树脂所交换。pH = 9.5高价离子生成氢氧化物沉淀,通过过滤再进入交换柱,总的效率最高。废液中存有络合物时,用混合树脂问题不大,有机溶剂油类对树脂交换能力有一定影响,肥皂可堵塞树脂,由类使树脂表面遮住,处理含盐量低的废水比蒸发法便宜,经常的费用是再生剂的消耗及处理。

苏联方案流程图如图5。

低水平废液处理方案:

英国哈威尔实验室提出的凝集法+离子交换(蛭石)

磷酸三钠	80 ppm PO ₄
高铁	40 ppm Fe
高铁	20 ppm Fe
Na ₂ S	20 ppm S

凝集法:加磷酸盐作凝集剂,其量是 80ppm PO₄ 就够了。废液中一般都含有 Ca(100ppm),如果钙量不够,可以加入一些,其作用是加入磷酸盐后与废液中的钙形成磷酸钙的组成 3Ca₃(PO₄)₂Ca(OH)₂。这种磷酸盐絮状沉淀在很多情况下都是满意的。但发现在废液中可能有一些干扰成分阻止泥滓的形成,如少量的去污剂就会妨碍沉降,如果加入高铁盐就可以生成一种较紧密的沉淀,铁的量 40ppm,为了更进一步除去钨和铯,主要是将钨的阴离子状态或非离子状态转变成可沉淀的阳离子状态,因此采用第二步用硫化物处理,结果如表1所示:

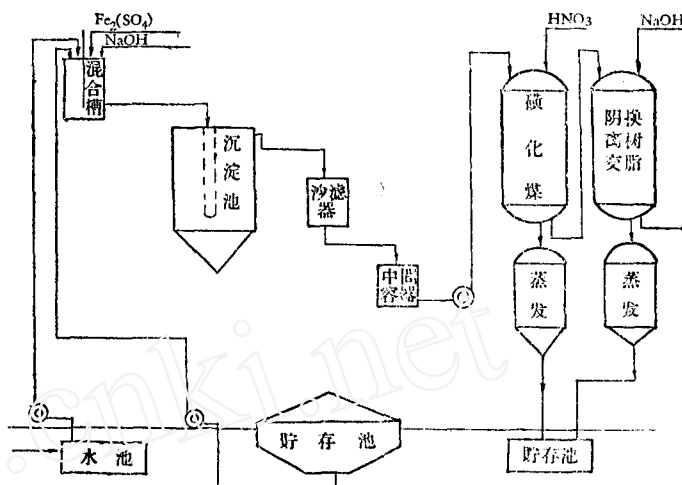


图 5

表 1

	磷酸盐处理去除%	磷酸盐处理,继以硫化物处理去除%
α-放射性	98.78	99.65
β-放射性	86.91	90.89
放射性钨	47~70	69~83
放射性铯	16~33	32~49

从表 1 可以看出,通过硫化物处理后,从 47~70% 提高到 69~83%,从 16~33% 增加到 32~49%。

凝集泥滓的处理:由于磷酸盐-硫化物泥滓是难于过滤的,所以最后的泥滓通常含水达 84%,离心也不能得到更好的结果,此外离心得到的废液,通常是不能令人满意的,因此在哈佛尔选用了冻结处理,就是将沉下来的泥滓冻结,再融化,冻结的温度为 -20℃,这样处理过的泥滓中没有放射性释放出来,这个过程的结构是冻结,是使存在的电解质浓集在泥滓的胶体颗粒的周围,而引起淤聚,最后的固体是颗粒状的,能很好地沉降和过滤。

离子交换:通过化学凝集法处理后溶液中还存在有 Cs 和少量的 Sr,Ru 为了除去剩余的离子,研究了各种离子交换法。如果采用有机离子交换树脂,只有再生才算经济,但再生又会产生放射性溶液,其中还含有很多固体再生剂 (NaOH 和 H₂SO₄),因此就提出了一个困难的处置问题。由此则考虑用天然的无机离子交换剂,由于价廉因此可当作消耗品来处理,而无需再生。目前看起来最好的有两种,一种是粘土。一种是蛭石,粘土虽然有比较高的交换容量(100meg/100g),但它的机械过滤性质很慢,所以一定要经过某种处理得到粒状结构之后才可以应用。而蛭石它是云母的或钙-镁的变触作用产物,其组成:



x, y 和 z 的值是可变的,其阳离子交换容量高达 134 ~ 146 meg/100g,在 AERE 所用的粗原料,其容量在 55 ~ 75 meg/100g。在钠盐存在时,蛭石对于 Cs 和 Sr 离子的交换具有较高的特效性。蛭石装在柱中不用成型,它具有很好的过滤性质,过滤的线速度可以大过 1 米/小时。蛭石对 Cs 和 Sr 的交换容量比有机交换树脂的容量还大。举一个例子,在不同的实验条件下,

在 $N/100$ 鈉溶液存在时, 铯和锶对蛭石柱的穿透体积如表 2 所示:

渗过的离子溶液示踪物	穿透体积(l)每 kg 蛭石	穿透体积(l)每 kg 有机交换剂
	3000	600(混合床) 1500(zeo cab 225)
Cs 0.16 ppm	400	—
Cs 0.16 ppm + NH_4 5ppm	400	—
Sr 1.5 ppm	800	—

这样看来蛭石对于 Sr 和 Cs 的吸附比有机交换剂还好。在哈威尔工厂中装了四个蛭石柱, 两个是向下流的, 两个是向上流的。蛭石床的面积为 19 呎², 深 16 吋, 柱子体积接近 158 加侖。所用蛭石重量大约为 1 吨/柱。在处理含有 350 ~ 400ppm 鈉的废液时, 最好的流速是 16 gph/呎²。这样在柱中可以有 40 分钟的接触时间。再高的流速, 交换就不完全。现将工厂 25 次实验结果平均数据列举如下:

	α 放射体去除(%平均)	β 放射体去除(%平均)
磷酸盐处理	最高 99.92	最高 94.54
99.65		90.89
硫化物处理	最低 99.47	最低 86.58
磷酸盐硫化物处理	最高 100	最高 99.67
99.95		99.36
蛭石柱处理	最低 99.83	最低 99.17

剩余的 β 放射性(0.64%)大部分是来自阴离子和非离子化合物, 其中有一半是由于钷。

三、結 束 語

废液净化发展的趋势, 目前是研究又好又经济又安全的处理和处置方法, 其发展方向是综合利用, 使废物变成可利用的东西。首先把在工业、医学以及科学研究中有重要意义的同位素一个一个分离出来, 这样废液的放射性就大大减弱, 处理和处置的方法也简单化, 废物的全部综合利用是废液净化工作的远期目标。

英美两国热铀处理工作往高温分离方法发展我国也可如此, 这样裂变产物始终保持固体形式存在, 就不产生高水平的废液。

高水平废液处理方法, 目前各国采用蒸发-贮存法, 根据几年的经验证明这种方法的主要缺点为: 一、不安全, 二、不经济, 将废液固定在惰性固体中, 加以高温灼烧的方法, 是处理高水平废液有发展前途的方法之一。这类方法的主要优点是辐射稳定性高, 放射性固定得很好, 符合安全长远观点, 而且也有实际应用的可能性。这种方法目前尚待解决的问题是设备装置的问题, 如灼烧炉的构造、废液和固体混合装置、高温固体的转送装置、远距离操作及安全防护设备问题等。

中低水平的废液处理方法, 苏联方案是经过化学凝聚、过滤、蒸发、离子、交换等步骤, 看起来较妥善。英美多采用土地处置和排入海中的方法。这两种方法都是人们不能很好控制的, 因此最大的问题是不够安全。苏联关于排入海中方法进行一系列大量实验, 结果对这方法得出否定的结论。至于采取土地处置法, 必须对该地进行各方面详细调查勘测工作, 以及充足的数据证明, 确实安全、不影响居民的健康才可采用。

参 考 文 献

- [1] K. Saddington, M. Sc., F.R.I.C., Fission-product Disposal, The Journal of the British Nuclear Energy Conference, Vol. 3, 290 (1958).
- [2] L. P. Hatch, W. H. Regan, B. Manowitz, F. Hittman, Processes of High Level Radioactive Wastes Disposal, Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 9, 648 (1955).
- [3] L. P. Hatch and W. H. Regan, Processing of High Level Atomic Wastes with The View to Uletimate Disposal, Ractor Operational Problems, Vol. 2, 10 (1957).
- [4] Raymonds, W. Durham, Disposal of Fission Products in Glass, Proceedings of the Second Nuclear Engineering and Science Conf., Vol. 1 354, (1958) 加拿大.
- [5] M. I. Goldman, J. A. Servizi, R. S. Oaniels, T.H.Y. Tebbutt, R. T. Burns, R. A. Lauclerdale, Retention of Fission Products in Chramic Glaze-Type Fusions, A/conf./15/p/1388 U.S.A. (1958).
- [6] P. Dejonghe, L. Baetsle, G. Mosselmans, Treatment of Radioactive Effluents at The Mol Laboratories, A/conf. 15/p/1676, French (1958).
- [7] J. W. Loeding, A. A. Jenke, W. A. Rodger, R. P. Lusee and S. Lawroski, Fluidized-bed Conversion of Fuel Processing Wastes to Solids for Disposal, A/conf. 15/p/1922, U.S.A. (1958).
- [8] R. H. Eams, E. Glueckauf, Development of a Self-Contained Scheme for Low-activity Wastes, A/conf. 15/p/308, English (1958).
- [9] C. B. Amphlett, Treatment of Highly Active Wastes, Atomics and Nuclear Energy, Vol. 8 116 (1957).
- [10] C. B. Amphlett, Disposal of Liquid Wastes to Ground, Atomics and Nuclear Energy, Vol. 9 194 (1958).
- [11] Joseph, A. Lieberman, Treatment and Disposal of Fuel-Processing Waste, Nucleonics, Vol. 16, 82 (1958).
- [12] L. P. Hatch, Ultimate Disposal of Radioactive Waste, Nucleonics, No. 12, Vol. 12, 14 (1954).
- [13] A. Т. Авдонин, В. Т. Барцев, Ф. В. Раузен, К. А. Бальшаков, 实验室放射性废液的试验性工业净化站.
- [14] С. А. Вазнесенский, Г. А. Середя, П. Ф. Долчих, Л. И. Васков, 放射化学生产的少盐类及弱放射性的废液的处理, A/conf./15/p/2024, 苏联 (1958).
- [15] Cleve Anderson and Chas, A. Rohrman, The Design and Operation of High Level Waste Storage Facilities, A/conf./p/552, USA (1956).
- [16] R. E. Brown, H. M. Parker and J. M. Smith, Disposal of The Ground, A/conf./p/565, USA (1956).
- [17] C. A. Mawson, Waste Disposal into The Ground, A/conf./p/12, Canada (1956).
- [18] Charles V. Theis, Problems of Ground Disposal of Nuclear Wastes, A/conf./p/564, USA (1956).
- [19] C. Bernaud, The Industrial Problems Raised by the Processing of Radioactive Liquids, A/conf./15/p/1178, French (1958).
- [20] K. Saddington, M. Sc, F.R.I.C., W. L. Templeton, B. Sc, M. I., Biol. Diaporal of Radioactive Waste (一本书) (1958).
- [21] F. C. Nachod, Jack Schubert, Ion Exchange Technology 第十七章, 美国 (1956).
- [22] C. B. Amphlett, Waste Disposal into the Ground, Atomics and Nuclear Energy, Vol. 9, 242 (1958).
- [23] Вякт. И. Спицын, В. В. Тромов, Изучение закономерностей сорбции радиоактивного стронция на монтмориллоните и закрепления его методом. прокаливания, Атомная энергия, октябрь 446 (1958).