

放射性废水浓缩处理技术研究进展

管浩, 江颖, 王志平

(中国人民解放军 78668 部队 四川成都 610203)

摘要: 本文简述了放射性废水处理技术研究的处置原则, 综述了放射性废水浓缩处理技术的原理、工艺、优缺点和研究现状, 介绍了几种最新的浓缩处理技术, 最后提出了多种方法联合处理是必然趋势。

关键词: 放射性废水; 处理原则; 浓缩处理; 联合处理

0 引言

放射性元素在军事、能源、工业、农业、医学及其他科学研究中的应用已极其广泛。与此同时, 在整个开发利用过程中所产生的放射性“三废”, 即废气、废水和固态废弃物的数量越来越多, 危害也越来越大, 这不能不引起人们更加深切的关注。在放射性“三废”中, 放射性废水所含的放射性总量占原态放射性废物总量的比例相当大, 因此对其处理尤其应当重视。

1 放射性废水的处理原则

从根本上讲, 放射性元素只能靠自然衰变来降低以至消除其放射性, 其处理方法一般分为是贮存或扩散。对于高水平放射性废物, 一般妥善地贮藏起来, 与环境隔绝; 对于中低水平的放射性废物, 则用适当的方法处理后, 将大部分的放射性转移到小体积的浓缩物中, 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排放浓度后, 将其排于环境中进行稀释、扩散。因此, 放射性“三废”处理效果的评价指标主要有两个: ①浓缩倍数, 即放射性废物的原有体积与处理后的放射性浓集物体积之比, 浓缩倍数越大, 则浓缩后的体积越小, 贮存也就越经济、安全; ②去污倍数或净化倍数, 即放射性废物的原有放射性浓度与处理后的剩余放射性浓度之比, 去污倍数越大, 则处理后的废物中剩余放射性浓度越低, 排放、贮存就越安全。如前所述, 对大量的低、中水平放射性废水的处理, 主要是使其中的放射性核素浓缩到较小的体积中。文中主要介绍放射性废水浓缩处理技术的国内外研究进展。

2 常用的浓缩处理技术和方法

放射性废水的主要去除对象是具有放射性的重金属元素, 与此相关的处理技术, 简单地可分为化学形态改变法和化学形态不变法两类。其中化学形态改变法包括化学沉淀法、气浮法、生化法等, 化学形态不变法包括蒸发法、离子交换法、吸附法、膜法等。

2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是向废水中投放一定量的化学絮凝剂和助凝剂, 使废水中的胶体物质失去稳定而凝聚成细小的可沉淀的颗粒, 并与水中原有的悬浮物结合为疏松绒粒。该绒粒对水中的放射性元素具有很强的吸附能力, 从而净化水中的放射性物质、胶体和悬浮物。化学沉淀法具有方法简便、费用低廉、去除元素种类较广、耐水力和水质冲击负荷较强、技术和设备较成熟的优点; 但是, 产生的污泥需进行浓缩、脱水、固化等处理, 否则极易造成二次污染。化学沉淀法适用于水质比较复杂、水量变化较大的低放射性废水, 也可在与其它方法联用时作为预处理方法。罗明标等人得试验研究表明, 氢氧化镁处理剂具有良好的除铀效果, 特别适合于酸溶浸铀后的地下低放射性含铀废水的处理, 在一定条件下, 能将废水中的含铀量降至 0.05mg/L 以下, 达到国家排放标准。随着研究的深入, 沉淀法中所使用的化学沉淀剂和絮凝剂也有新的改进。近期有报道用不溶性沉淀粉黄原酸酯处理含金属放射性废水, 处理效果较好, 适用性宽, 脱除率 >90%; 也有人将多胺或聚乙烯亚胺制成的有机高分子重金属螯合剂用于重金属废水的处理, 捕集率 >99%, 且不受

废水pH值的影响。

2.2 离子交换法

离子交换法的原理是当离子交换树脂与放射性废水相接触时,通过树脂上的可交换离子与废水中的放射性离子互相交换,将放射性核素有选择的去除,从而使废水净化。放射性核素在水中主要以离子形式存在除少数核素碘、磷、钼、氟等通常以阴离子形式存在外,大多数皆为阳离子,因此去除效率较高。离子交换法采用的离子交换剂有三种:单床(一般为阳离子交换床)、双床(阳树脂床-阴树脂床串联)和混合床(阳、阴树脂混装的床)。单床对混合裂变产物废水的去污系数为10~100,双床和混合床的去污系数为102~103,而有机合成树脂的去污系数最高可达105。该方法也存在一定限制:对原水水质要求较高;对于处理含高浓度竞争离子的废水,往往需要采用二级离子交换柱,或者在离子交换柱前附加电渗析设备,以去除常量竞争离子;离子交换剂的再生和处置较困难。鉴于离子交换法的工作原理和工作特性,离子交换法常用于处理含盐量低、含悬浮物较少的中低水平放射性废水。

2.3 蒸发浓缩法

除氚、碘等极少数元素之外,废水中的大多数放射性元素都不具有挥发性,因此用蒸发浓缩法处理,能够使这些元素大都留在残余液中而得到浓缩。蒸发法的最大优点是去污倍数高。使用单效蒸发器处理只含有不挥发性放射性污染物的废水时,可达到>104的去污倍数,而使用多效蒸发器和带有除雾沫装置的蒸发器更可高达106~108的去污倍数。此外,蒸发法基本不需要使用其他物质,不会像其他方法因污染物的转移而产生其他形式的污染物。尽管蒸发法效率较高,但动力消耗大、费用高,同时还存在着腐蚀、泡沫、结垢和爆炸的危险。因此,本法较适用于处理总固体浓度大、化学成分变化大、需要高的去污倍数且流量较小的废水,特别是中、高放射性水平的废水。

2.4 吸附法

吸附法是用多孔性的固体吸附剂处理放射性废水,使其中所含的一种或数种元素吸附在吸附剂的表面上,从而达到去除的目的。在对放射性废水的处理中,常用的吸附剂有活性炭、沸石等。俄罗斯库兹涅佐夫等人指出,一个柱容积的斜发沸石可以从含有24mg/L钙离子、镁离子的50000柱容积的水中去除99%的¹³⁷Cs。美国爱达荷国立核反应堆试验站采用颗粒大小为1~6mm的斜发沸石处理中低放射性的废水,对⁹⁰Sr的净化系数为200,而对¹³⁷Cs的净化效果更为突出。当前,高选择性复合吸附剂的研究开发是吸附法运用中的热点。所谓“复合”是指离子交换复合物(氰亚铁盐、氢氧化物、磷酸盐等)在母体(多孔物质)上的某些方面饱和,新材料与天然母体材料优点结合,具有更好的机械性能、更高的交换容量以及更适宜的选择性。Barhette等用四氮大杂环替代结合在硅胶上的三丙酸盐而成的新型改良硅胶来提取放射性废水中的U(VI),结果表明,这种硅胶的动态吸附可以达到净化废水中U(VI)的目的。

2.5 膜分离法

膜分离法是借助选择性透过性的薄膜,以压力差、温度差、电位差等为动力,对放射性液体混合物实现分离。膜分离法是一项新兴的分离技术,它具有物料无相变、能耗低、设备简单、操作方便和适应性强等特点。目前国内外在放射性废水处理中采用的膜技术主要有:微滤、超滤、反渗透、电渗析、电化学离子交换、铁氧体吸附过滤膜分离等方法。中科院上海原子核研究所曾提出,用超滤-反渗透-电渗析组合工艺来处理低水平放射性废水。实验证明,超滤工艺废水体积减缩比高,运行稳定,操作方便;反渗透既可除去离子,也可除去复杂的大分子等物质,使净化效果提高。

3 最新浓缩处理技术与方法

3.3 生物处理法

当浓度超过一定值后,重金属对于废水处理中的微生物来说,都会产生毒害作用。但对于低浓度、数量大、成分复杂且有机污染严重的放射性废水,可以考虑驯化或引入特性菌属,使活性污泥微生物群体逐渐形成具有代谢特定放射性废水的酶系统后,再利用其同化作用对废水进行处理。美国研究人员发现,一种名为Geobacter的细菌能够去除地下水中溶解的铀。此种细菌在自然界的分布广泛,通常在受到放射性元

素和金属污染的地下都能找到。作为新陈代谢的一部分,这种细菌能够还原金属离子,从而能降低金属在水中的溶解度,使之以固体形式沉淀下来。因此,Geobacter有可能被用于放射性金属元素的生物处理和发电。

3.2 磁-分子法

美国电力研究所(EPRI)开发出Mag-Molecule法,用于减少锶、铯和钴等放射性废物的产生量。该法以一种称为铁蛋白的蛋白质为基础,将其改性后,利用磁性分子选择性地结合污染物,再用磁铁将其从溶液中去除,然后被结合的金属通过反冲洗磁性滤床得到回收。磁-分子法现正对进行中试,并计划在数年内实现工业化应用。

3.3 惰性固化法

美国宾夕法尼亚州立大学和萨凡纳河国家实验室,已开发出一种将某些低放射性废水处理成固化体以便安全处置的新方法。这一新工艺利用低温($<90^{\circ}\text{C}$)凝固法来稳定高碱性、低活度的放射性废水,即将废水转化为惰性固化体。这种称作“hydroceramic”的素烧多孔陶瓷固化体硬度非常大,性质稳定持久,能将放射性元素固定在其沸石结构中。

3.4 泡沫分离法

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,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}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。

除了上述几种传统方法外,近年来,国内外相关研究人员还对溶剂萃取法、冷冻法、中子燃烧法等处理放射性废水进行了大量探讨和试验研究,但都还处于实验室阶段,在处理效果和实际操作过程中存在许多问题尚未解决,距离实际应用阶段还有一定距离。随着传统技术的不断改进和新技术的开发应用,放射性废水的处理将会更加高效、更加安全、更加可靠。

4 展望

单独采用一种方法来处理放射性废水将会逐渐被淘汰,兼顾各种方法的优缺点,扬长避短将几种方法结合使用,更能取得理想的效果。各国研究人员在研究提高某种方法净化系数的同时,更多的是将精力用来研究针对不同类型废水的最佳处理组合工艺;从国内外相关报道不难看出,这种努力已经取得巨大成功。因此针对不同类型的放射性废水采取适宜的几种方法联合处理将会成为未来发展的主流。

参考文献:

- [1] 侯立安. 特殊废水处理技术及工程实例[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 张宝杰. 环境物理性污染控制[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [3] 王宝贞. 放射性废水处理[M].北京:科学出版社,1979.
- [4] 高永,顾平,陈卫文. 膜技术处理低浓度放射性废水研究的进展[J].核科学与程,2003(23).
- [5] 杨腊梅,俞杰,张勇. 放射性废水处理技术研究进展[J].污染防治技术,2007,20(4).
- [6] 梦文斌. 低中水平放射性废水的处理[J].国外医学放射医学与核医学分册,1989(13).
- [7] 阪田贞弘. 放射性废物处理处置的研究开发[M].北京:中国环境科学出版社,1998.
- [8] 杨庆,侯立安,王佑君. 中低水平放射性废水处理技术进展[J].环境科学与管理,2007(9).
- [9] 黄明犬. 放射性废水中低放射性废水处理现状与发展[J].西南给排水,2003,25(6).