

浅谈放射性废水处理技术及发展

廉国斌, 薛红民, 廖韩林

(中国人民解放军 73921 部队, 南京, 210028)

摘要: 随着核工业的发展, 放射性废水的处理日益引起人们的重视。本文对近年来研究最多的吸附法、离子交换法、膜分离法以及组合工艺处理系统进行介绍, 并对其研究趋势进行了初探, 以期对我国放射性废水处理提供借鉴。

关键词: 放射性废水; 吸附; 离子交换; 膜分离; 组合工艺

0 引言

放射性废水如不处理直接排放对环境危害很大, 因此, 对其进行净化处理具有重要意义。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, 故其处理方法从根本上说无非是贮存与扩散两种。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(压缩)物中, 并加以贮藏, 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。由于放射性物质会污染环境, 因此对放射性废物必须进行有效的处理和处置, 这其中对于放射性废水的处理成为放射性废物处理中一个重要组成部分, 各国为此开展了大量废水处理技术研究。

放射性核素用任何水处理方法都不能改变其固有的放射性衰变特性, 其处理一般遵循两个基本原则:

(1) 将放射性废水排入水体, 通过稀释和扩散达到无害水平, 主要适用于极低水平的放射性废水处理。

(2) 将放射性废水浓缩后, 将其浓缩产物与人类的生活环境长期隔离, 任其自然衰减, 对高、中、低水平放射性废水均适用。目前国内外普遍做法是对放射性废水进行浓缩处理后贮存或固化处理。

1 放射性废水来源及其安全标准

放射性废水是指核燃料前处理(包括铀矿开采、水冶、精炼、核燃料制造等过程中产生的含铀、镭等的废水)、核燃料后处理的其他工序, 以及原子能发电站、应用放射性同位素的研究机构、医院、工厂、部队等排出的废水。水源中典型的放射性核素主要是镭(Ra)、铀(U)、氡(Rn)的同位素。近年来, 人为核反应的裂变产物也引起广泛关注, 尤其是放射性铯(Cs)和碘(I), 如 ^{137}Cs 和 ^{131}I 等, 是核事故后水中主要的放射性污染物。

三种基本的辐射为 α 射线、 β 射线和 γ 射线。 α 射线是带正电的氦原子核流, β 射线为带负电的电子流, γ 射线为高能电磁波。世界卫生组织(WHO)在其饮用水水质指令中列出了包括金属、非金属在内的 190 多种放射性核素的指导限值, 其中包含镭的 5 种、铀的 9 种、碘的 4 种和铯的 7 种同位素, 但实际监测和评价时所用的指标为总 α 放射性和总 β 放射性, 限值分别为 0.5 和 1 Bq/L[1]。美国现行的针对放射性核素的饮用水标准规定: ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 总和不超过 5 pCi/L, 铀限值为 30 $\mu\text{g/L}$, 总 α 放射性不超过 15 pCi/L, β 放射性不超过 4 mrem/yr。若总 α 或 β 活性超标, 则进行更全面的分析以辨别具体的放射性同位素, 其中包括 ^{131}I [2]。我国 2006 年最新颁布实施的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)中仅规定了总 α 和总 β 放射性的限值分别为 0.5 和 1 Bq/L, 与 WHO 的标准一致, 并注明放射性指标超过指导值时, 应进行核素分析和评价, 从而判定能否饮用。

2 放射性废水处理技术

放射性废水的主要去除对象是具有放射性的重金属核素, 常用的处理技术包括化学沉淀法、离子交换法、吸附法、蒸发浓缩、膜分离技术、生物处理法等。近年来研究最多的主要为吸附法、离子交换法、膜分离法以及组合工艺处理系统。

2.1 吸附法

吸附法是利用多孔性固态物质吸附去除水中重金属离子的一种有效方法。吸附法的关键技术是吸附剂的选择。常用的吸附剂有活性炭、沸石、高岭土、膨润土、黏土等。近年来研究较多的有合成沸石和生物质材料。

沸石是一种常见的硅铝酸盐,具有很强的耐辐照和耐高温性能,是由 SiO_4 和 AlO_4 四面体构成的三维空间晶体,因其巨大的比表面积,故具有很强的吸附和离子交换能力。经菱沸石处理的低放射性废水可以直接达到排放标准[3]。张寿恺[4]在废水的动态实验中发现斜发沸石对于 ^{137}Cs 的选择性比其他的碱金属和碱土元素阳离子高得多。叶明吕等[5]用间歇法和柱实验研究 ^{90}Sr 在沸石中的吸附与迁移行为,结果表明,沸石对 ^{90}Sr 的吸附性很强。Shao 等[6]和 Zhang 等[7]的研究表明合成沸石 ZSM-5 的吸附效率与 pH、离子强度、腐殖酸和富里酸浓度及温度有关。

近年来有学者尝试使用生物质废料,如苔藓[8]、植物果壳[9]、橄榄渣[10]、茶叶纤维 [11] 等作为吸附剂,研究其吸附效果及影响因素。研究发现,经 NaOH 处理的苔藓对 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 的具有较大的吸附容量,分别为 17 和 38 mg/g,且可以通过聚硅酸柱进行固定,从而实现连续流中 Cs 和 Sr 的去除。槟榔果壳、茶叶纤维及橄榄渣经过冲洗、室温晾干、碾碎、筛分等简单的预处理后,对 Pb、Cu 等重金属及 Cs、Ti 等放射性核素具有良好的吸附能力。

2.2 离子交换法

许多放射性核素在水中呈离子状态,特别是经过化学沉淀处理后的放射性废水,由于除去了悬浮的和胶体的放射性核素,剩下的几乎是呈离子状态的核素,其中大多数是阳离子。并且放射性核素在水中是微量存在的,因而很适合离子交换处理。离子交换法包括有机离子交换体系和无机离子交换体系。在有机离子交换体系中,由于有机溶剂和有机离子交换树脂不耐辐射和高温,在固化中易形成空穴导致废液的浸出,且分解产物不便于后续处理等缺点,影响处理效果。而无机离子交换材料具有耐酸、耐高温、耐辐照、制备简便而得到了广泛应用。Raouf 等[12]研究了 2 种离子交换剂 KCFC[$\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$] 和 AMP[$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$] 分别装入多孔尼龙袋中用于去除水中 ^{137}Cs 。结果表明吸附袋技术具有较强去除能力, KCFC 和 AMP 吸附袋在 pH 为 8.5 时对 ^{137}Cs 的最大去除量分别为 910mg/g 和 970mg/g。

近年来有学者结合无机与有机离子交换剂的优点将其进行合成和应用,如 NiFC-PAN(铁氰化镍-聚丙烯腈)、STS-PAN(硅酸钛钠-聚丙烯腈)等已被证明可有效去除 ^{137}Cs ,影响去除效果的因素有 pH、接触时间以及环境温度等,并随着这些参数的升高而去除效果变好[13]。

2.3 膜分离法

膜分离工艺已在国外核电站放射性废液处理工艺中得到了较普遍的应用,但我国放射性废水膜分离工艺尚处于探索阶段。它是一类处理放射性废水的物理方法,因膜的分子空隙不变,废液中放射性核素不论以溶解态、颗粒物、络合物或胶体状态存在,都能被膜有效去除,膜分离工艺因此也具有稳定可靠的性能。膜分离技术目前研究较多的是反渗透、超滤和微滤,其中反渗透的效果最佳,超滤和微滤通常要与有效的预处理工艺联合。反渗透用于中、低浓度放射性废水处理具有浓缩和深度净化的功能,在废水盐含量不高或可沉淀离子浓度不高的应用场合,可以取代蒸馏和离子交换工艺,且能耗和总运行费用明显降低。

膜分离工艺用于处理放射性废液的主要目标是:(1)减少排放到环境的放射性活度;(2)减少废物产生量,延长就地贮存设施的使用寿命,减少废物处置费用;(3)回收硼酸循环复用;(4)降低运行和维修人员的辐射照射剂量;(5)使在役的放射性废液处理系统升级或替换。

牟旭凤等[14]对应用聚合物辅助无机膜处理模拟放射性废水进行研究,比较不同相对分子质量的三种聚丙烯酸和不同截留分子量的无机膜对模拟放射性废水的处理效果。研究表明聚合物辅助超滤技术可以有效地去除废水中的 Sr^{2+} 和 Co^{2+} 。白庆中等[15]选择相对分子质量 2000~5000 的水溶性聚丙烯酸钠作为无机纳滤膜处理主要含 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{60}Co 放射性核素的低水平放射性废水的辅助药剂,得到较优的试验条件为:pH 值 7~8,聚丙烯酸钠体积浓度不低于 0.1%。结果表明,聚丙烯酸钠辅助无机纳滤膜对低水平放射性废水中总 β 和总 γ 的净化率均达到 95%左右,且可得到满意的膜通量。

近年来膜工艺发展偏重于两个方面,一是开发耐辐射的特种膜材料,二是与络合、螯合等其他方法进

行组合。有研究表明[16,17]，芳香聚酰胺复合反渗透膜具有较强的抗 β 和 γ 射线性能，且对 ^{137}Cs 的去除率能够达到99%。此外，陶瓷膜也可用于较高强度的放射性废水，如Zakrzewska-Trznadel等[18]用高分子螯合物CoHCF(铁氰化钴)与Cs螯合成较大粒径的物质后，再通过陶瓷膜进行分离，膜通量达 $0.86\text{m}^3/\text{h}$ 。Dambiesl等[19]将PVA(磺化水溶性聚合物)结合超滤去除Co，pH为6时处理率达到95%，而pH较低时去除率有待提高。

2.4 组合工艺处理系统

以上综述的几种方法均各有优缺点，在应用中要考虑具体处理对象的理化特征、客观条件及经济成本等实际因素，因此应考虑将不同工艺进行组合以发挥不同工艺的优点，提高综合效益。过滤、膜分离与离子交换相结合是目前较为常见和有效的组合工艺。Gao Youg等[20]用絮凝-微滤工艺处理低浓度含Am放射性废水。原液比活度 $103\sim 104\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ ，用高锰酸钾预氧化，以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 为絮凝剂，用超滤过滤，Am的净化率达到99.9%，出水比活度为 $0.45\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ 。李俊峰等[21]研究发现，硅藻土过滤器+两级反渗透膜+离子交换系统处理放射性废水总去除效率能够达到99.9%以上。熊忠华等[22]采用超滤+反渗透(UF+RO)新工艺处理含钚低水平放射性废水，结果表明，作为新型膜分离系统，在料液pH=10时其去污效率达到99.94%，体积减容倍数达到12.5，为放射性废水的体积最小化提供了新的处理工艺。

3. 结论与展望

综合上面所述，传统的预处理工艺如混凝沉淀、砂滤等对放射性核素的处理能力非常有限；吸附法以其成本低、使用方便等优点得到较广泛应用，但其并非对所有放射性核素有效，且在实际条件下通常难以达到吸附的理想状态；离子交换法、膜分离法效果较好，但成本高、运行条件苛刻在一定程度上阻碍了它们的应用。因此，研制新型吸附材料、膜材料，积极探索开发更多安全、高效的膜分离组合工艺，在运行过程中实现较高度度的自动化控制，将是提高我国放射性废水处理技术的有效途径。

参考文献:

- [1] WHO. WHO-WA 675, 2004.
- [2] USEPA. EPA 816-F-09-004, 2002.
- [3] 王军民.含重金属废水的处理技术进展. 环境保护,1996, 1:14.
- [4] 张寿恺, 邱梅. 沸石在水处理中的应用. 净水技术, 2000, 18(2):42.
- [5] 叶明吕, 陆誓俊, 秦春扣, 等. 放射性铯在沸石中的吸附与迁移研究. 核化学与放射化学, 1994, 16(4):199
- [6] D Shao, Q Fan, J Li et al. Micropor. Mesopor. Mat., 2009, 123(1-3):1-9.
- [7] H Zhang, X Yu, L Chen et al. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2010, 286(1):249-258.)
- [8] MVB Krishna, S V Rao, J Arunachalam et al. Sep. Purif. Technol., 2004, 38(2):149-161.
- [9] S Dahiya, R M Tripathi, A G Hegde. J. Hazard. Mater., 2008, 150(2):376-386.
- [10] S Yapici, H Eroglu, E Varoglu. Appl. Radiat. Isotopes, 2011, 69(3):614-622.
- [11] H Eroglu, S Yapici, C Nuhoglu et al. J. Hazard. Mater., 2009, 163(2-3):607-617.
- [12] M W A Raouf. J. Chem. Technol. Biot., 2004, 79(1):22-29.
- [13] R Saberi, A Nilchi, S R Garmarodi et al. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2010, 284(2):461-469.
- [14] 牟旭凤, 白庆中, 陈红盛, 等. 聚合物辅助超滤/纳滤技术处理模拟放射性废水[J]. 给水排水, 2006, 32(S1): 174-177.
- [15] 白庆中, 陈红盛, 叶裕才, 等. 无机纳滤膜处理低水平放射性废水的试验研究[J], 环境科学, 2006, 27(7): 1334-1338.
- [16] J M Arnal, M Sancho, G Verdu et al. Desalination, 2003, 154(1):27-33.
- [17] J M Arnal, M Sancho, G Verdu et al. Desalination, 2003, 154(1):35-42.
- [18] G Zakrzewska-Trznadel, M Harasimowicz. Desalination, 2004, 162:191-199.
- [19] L Dambies, A Jawors, G Zakrz-Trzna et al. J. Hazard. Mater., 2010, 178(1-3):988-993.
- [20] Gao Yong,Zhao Jun,Zhang Domg,et al.Treatment of the wastewater containing low-level ^{241}Am using flocculation

microfiltration process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 40:183-189.

[21] 李俊峰, 孙奇娜, 王建龙. 放射性废水膜处理工艺中试实验研究[J]. *原子能科学技术*, 2010, 44(增刊):148-152.

[22] 熊忠华, 范显华, 罗德礼,等. 模拟放射性废水的超滤+反渗透处理工艺[J]. *核化学与放射化学*, 2008, 30 (3): 142-145.