

# 受到放射性核素污染的饮用水源应急处理技术研究

## An Application Study on Membrane Technology for Emergency Treatment of Nuclide-Contaminated Headwaters

侯立安 (第二炮兵工程设计研究院,北京 100011)

Hou Li'an (Engineering Design & Research Institute of the Second Artillery Corps, Beijing 100011)

吴祖国 王佑君 (第二炮兵工程学院,西安 710025)

Wu Zuguo Wang Youjun (The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025)

**摘要** 采用超滤作为预处理工艺,纳滤和离子交换柱作为核心单元的膜分离与组合技术,对模拟核爆后被放射性核素污染的水体进行了处理净化,对不同核素的去污系数和出水水质进行了测量。测量结果表明,装置出水水质达到了国家规定的有关应急饮用水卫生标准。对于放射性废水的核素净化率达到了99.3%。实验表明,膜技术对于饮用水源地污染的处理可以弥补一般放射性污染水体处理技术的不足,经过应急处理后,受到放射性核素污染的水体,有可能成为安全饮水。

**关键词:** 放射性 核素 水源

**Abstract** An experiment was carried out for treating plutonium-containing water by membrane technology. A composite technology with ultra-filtration (UF) as the pre-treatment process, nano-filtration (NF) and ion exchange columns as the core unit was used to remove nuclides from simulated plutonium-containing water. Technical parameters affecting the nuclide-decontaminating efficiency were tested in the experiment. Results have shown that the removal of 99.3% nuclides would be achieved so that the effluent could meet the requirement of an emergency drinking water standard. This technology could be applied as a new treatment method for headwaters contaminated by nuclides.

**Key words:** Radioactivity Nuclide Headwaters

### 1 引言

饮用水水源的污染是我国各类水污染事故发生的一个重要环节,也是造成饮用水事故的主要原因<sup>[1]</sup>。有数据显示<sup>[1]</sup>,在1986~2005年发生的152起典型的饮用水污染事故中,水源污染占污染事故总数的56.6%。其中,在7起特大型饮用水事故中,水源污染占到了6起。水源地的安全已经是饮用水安全中最脆弱的环节。

近年来,随着我国国民经济的不断发展,国内各种工业设施分布日益广泛,放射源的使用遍布全国大部分地域。我国大部分水源地都处于敞开式或半敞开式的状况,这些放射源一旦遭到自然(如地震等)或人为因素(例如恐怖袭击、战争等)造成饮用水源受到污染,将会给人们的安全与健康带来严重威胁。

目前,对于放射性核素污染的水体处理,主要集中在对放射性废水的处理研究,其处理技术着重于按照

废水排放标准,将放射性水体达到国家规定的排放指标后进入环境<sup>[2~6]</sup>。而对于核素污染导致的饮用水的应急保障处理技术的研究则报道较少。其原因主要是放射性废水处理技术不适合饮用水源地的处理,例如化学沉淀法会产生大量高放(指含有较强放射性)污泥,引起二次污染;离子交换法对进水水质要求较高,适用范围受到限制;蒸发浓缩法对工艺要求较高,装置少量渗漏即可导致出水被污染<sup>[7]</sup>。因此,有必要探索新的工艺,及寻找适合饮用水源的放射性核素的处理实用技术和装备。

膜法水处理技术是饮用水处理新技术之一,与其他方法相比,膜技术分离机理简单,分离系数大,节能环保,无相变和温度变化,对被处理物无形态或化学影响,无二次污染,被美国环保署(EPA)推荐为饮用水处

第一作者侯立安,男,1957年生,2006年毕业于解放军防化研究院,博士,教授级高级工程师,中国工程院院士。

理最佳工艺之一<sup>[8]</sup>。本文采用了模拟核爆后的放射性污染废水作为处理净化的对象,应用膜分离组合工艺技术对其进行净化实验,研究了不同核素的去污系数和出水水质,拟探索膜分离技术应用于饮用水源污染的应急保障。

## 2 实验部分

### 2.1 膜分离特性

膜分离是通过膜对混合物中各组分的选择渗透作用的差异,以外界能量或化学位差为推动力对双组分或多组分混合的气体或液体进行分离、分级、提纯和富集的方法<sup>[9]</sup>。根据膜孔径的大小及分离物质的差别,膜分离技术可分为微滤(MF)、超滤(UF)、渗析(D)、电渗析(ED)、纳滤(NF)和反渗透(RO)、渗透蒸发(PV)、液膜(LM)等。各种膜法水处理不同的分离特性见图1<sup>[10]</sup>。

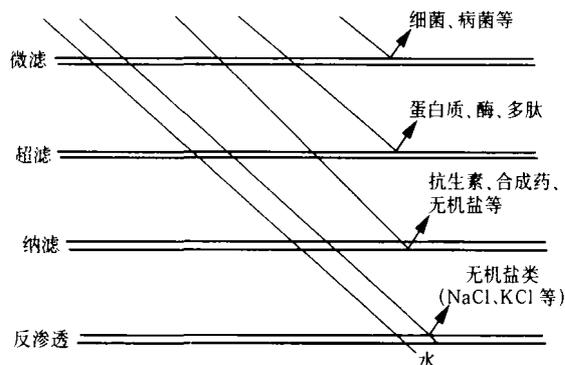


图1 各种孔径膜的分离特性

### 2.2 实验材料

真实核爆后的放射性污染水的成分,十分复杂,核裂变过程中生成的主要裂变产物包括了原子序数  $Z=30\sim 66$  的 30 多种元素,200 多种核素,要完全模拟如此多的放射性物质在水体中的含量几乎不可能。因此,借鉴《战时饮用水卫生标准(GJB651-89)》中规定的核爆后 7 d 和 90 d 的饮用水中放射性物质的标准限值,分别计算核爆后 7 d 和 90 d 各种核素的衰变结果,以及各种裂变产物在水体中的放射比活度,选取具有代表性的核素作为配置放射性模拟污染水。

根据核爆后能量图谱和核素的半衰期,对 7 d 和 90 d 后水体中的核素进行计算<sup>[11]</sup>。选择其中量大、危害性大的有代表性的核素,而忽略部分存在时间极短、产量十分微小、毒性影响不大的物质,最终具有代表性的元素和核素选择如下:非金属元素  $^{131}\text{I}$ ,化学行为复杂的过渡元素  $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$ 、 $^{99}\text{Mo}$ 、 $^{103}\text{Ru}$ ,化学行为较简单的金属元素  $^{137}\text{Cs}$ ,稀土元素  $^{144}\text{Ce}$ ,化学行为复杂的

锶系元素  $^{239}\text{Np}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ ;超铀元素中 Am 和 Cm 的化学行为与稀土元素极为相似;铀和钚是核弹的可裂变产物。

### 2.3 配置方法

采用高浓度铀( $^{235}\text{U}$  丰度  $>90\%$ )在反应堆内辐照后,经硝酸溶解得到的热铀料液,用氢氧化钠调节 pH 值( $\approx 7$ ),作为配制放射性物质污染废水料液。由于反应堆辐照的铀靶出堆后,到净化试验正式运行时存在的时间差,会造成短寿命核素大部分改变,选用核素中的  $^{96}\text{Mo}$ 、 $^{131}\text{I}$  和  $^{239}\text{Np}$  的含量已不足,需补充加入。在辐照铀靶中  $^{239}\text{Pu}$  生成量极微,为了考察超滤——纳滤水处理工艺对钚的净化效果,加入已知量的  $^{239}\text{Pu}$  到原水料液中进行试验。

选择上述元素和核素作为污染源配制污染水,与真实核爆后的放射性物质污染水极为相似。测量原水水质结果见表 1。按照 IAEA(国际原子能机构)的分类标准,应属于 A 类,即极高水平的放射性废水。

表1 原水水质

核素	原水	
	比活度(Bq/L)	Error <sup>1)</sup> (%)
$^{93}\text{Zr}$	1 640	3.5
$^{95}\text{Nb}$	2 470	2.4
$^{99}\text{Mo}$	$1.0 \times 10^6$	4
$^{103}\text{Ru}$	464	11.7
$^{131}\text{I}$	$3.4 \times 10^5$	2.8
$^{137}\text{Cs}$	794	9
$^{144}\text{Ce}$	4 070	15.7
$^{239}\text{Np}$	$1.4 \times 10^4$	5.3
总计(Bq/L)	$1.36 \times 10^6$	

1) Error 为测量的标准偏差率。

### 2.4 实验仪器和装置

#### 2.4.1 实验仪器

1) 低本底  $\gamma$  谱仪; 2) 半导体  $\alpha$  谱仪; 3) ICP-MS(电感耦合等离子体质谱)分析仪。

#### 2.4.2 滤膜及离子交换树脂

实验超滤膜由天津生产,型号为 GW350, PAN(聚丙烯腈)材质,处理水量 60 L/h,孔径  $0.01\sim 0.05\ \mu\text{m}$ 。

纳滤膜由美国生产,材质为 PA(芳香聚酰胺),型号为 N1812,处理水量 3 L/h,孔径  $0.01\sim 0.001\ \mu\text{m}$ 。

离子交换树脂由台湾生产,其中阳离子交换树脂为 N110-40 型,阴离子交换树脂为 H110-40 型。

#### 2.4.3 实验流程

试验装置流程见图2,该装置由5个部分组成:预处理系统、料液罐、超滤系统、纳滤系统、离子交换系统。

其中,预处理系统包括:活性炭过滤、5 μm 滤芯和 10 μm 滤芯,目的是去除水体中的悬浮物、胶体物质、有机物和微生物等,保证膜装置进水水质符合要求。

超滤膜用于去除水中的胶体及各类大分子,如:蛋白质、各类酶以及部分细菌、病毒、乳胶及微粒子等。原水经过预处理后可完全满足纳滤膜的进水水质要求,安全的进入膜处理阶段。

纳滤膜 20 世纪 90 年代开始继典型的反渗透复合膜之后开发出来的,最初用于饮用水处理,对 NaCl 的脱除率 < 90%。纳滤膜主要去除直径约 10<sup>-9</sup>m 的溶质粒子,截留分子量为 100~1 000。在本流程中,纳滤膜用于脱除水中大部分的无机盐、氨基酸、BOD、COD、细菌、病毒、部分有机盐类及放射性物质。

阴阳离子交换树脂处理水量均为 3 L/h,用以去除经膜处理后水中残留的部分阴、阳离子。

### 2.5 实验过程

将废水处理装置安装调试好后,标定该装置的流量为:0.8~3 L/h。投入运行,每隔 1 h 取 1 次水样。利

用已刻度好的 HPGe 探测器对处理工艺流程中各点放射性溶液在相同测量条件下进行测量(100 mL),产生的水样品取 1 000 mL 蒸发浓缩到 100 mL 测量,得到各种溶液中不同放射性核素的比活度,实验结果如表 2。

纳滤运行 16 h 取样,离子交换柱运行 36 h 取样。表 2 中有些样品的某些核素放射性比活度很低,只能给出检测限,用符号 < 表示。检测限按下式计算。

$$A_{lim} = \frac{3\sqrt{B}}{P_r \epsilon T f}$$

式中,  $A_{lim}$  —— 检测限;

$P_r$  —— 特征  $\gamma$  射线的分之比;

$\epsilon$  —— 探测效率, %;

$f$  —— 衰变校正因子;

$T$  —— 测量时间, h;

$B$  —— 在  $T$  时间内特征峰处的本底计数。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 试验结果分析

放射性核素的去污系数  $DF$  用下式表示:

$$DF = \frac{\text{原始料液比活度}}{\text{最终产水比活度}}$$

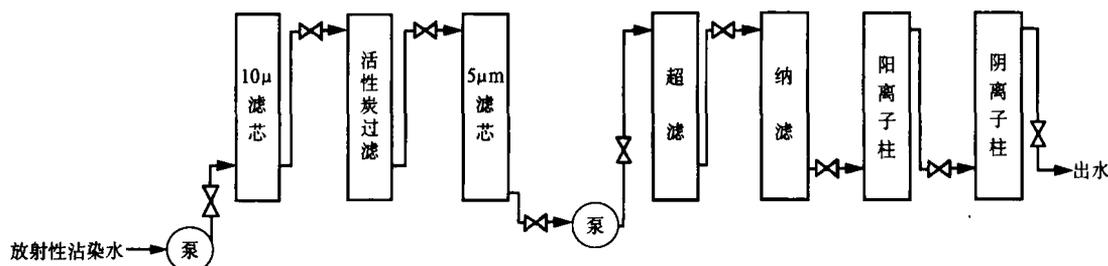


图2 实验装置流程

表2 实验出水水质放射性活度<sup>1)</sup>

核素	超滤出水		纳滤净水		去离子水	
	Bq(L)	Error(%)	Bq(L)	Error(%)	Bq(L)	Error(%)
<sup>95</sup> Zr	64	17	<13.7		<0.095	
<sup>95</sup> Nb	306	2.8	<7.4		<0.065	
<sup>99</sup> Mo	1.0 × 10 <sup>6</sup>	3	3.2 × 10 <sup>5</sup>	3	84.9	17
<sup>103</sup> Ru	189	10.9	30.5	18	<0.082	
<sup>131</sup> I	3.4 × 10 <sup>5</sup>	4.3	2.0 × 10 <sup>5</sup>	2.8	809	3.3
<sup>137</sup> Cs	781	8.5	714	8.5	0.069	23
<sup>144</sup> Ce	1 420	15	<275*		<0.91	
<sup>239</sup> Np	9 910	3	1 320	6.5	<0.78	
总计	1.35 × 10 <sup>6</sup>		5.22 × 10 <sup>5</sup>		895.9	

1) Error 为测量的标准偏差率;“<”表示有些样品的某些核素放射性比活度很低,只能给出检测限;“\*”——因为纳滤出水中 Mo 仍然很强,其 181.1 KeV 峰使 133 keV 附近的的本底大大增加,影响了 <sup>144</sup>Ce 的测量。

3.1.1 铀去污系数

料液铀浓度为  $2 \times 10^4$  ng/mL,取最终产生的水样品,用 ICP-MS 分析仪直接测量,用铀标准对照,产品水的铀浓度为 15.9 ng/mL,则铀的去污系数为:

$$DF_u = \frac{2 \times 10^4 [\text{ng}/(\text{m} \cdot \text{L})]}{15.9 [\text{ng}/(\text{m} \cdot \text{L})]} = 1258 \approx 1.3 \times 10^3$$

3.1.2 钚的去污系数

料液钚的比活度为 120 Bq/L。取最终产水样品 1 L,经浓缩、化学分离、电镀制源等方法,用  $\alpha$  谱仪测量,在 4.75 ~ 5.4 MeV 能量范围测量 48 h,得计数 1309;同样条件下测量 48 h,得本底计数为 814。仪器的测量效率为 20%,分离制源总回收率 80%,计算得产品水中的比活度为:

$$\frac{1309 - 814}{48 \times 3600 \times 0.20 \times 0.80} = 0.0179 (\text{Bq}/\text{L})$$

则钚的去污系数为:

$$DF_{Pu} = \frac{120 (\text{Bq}/\text{L})}{0.0179 (\text{Bq}/\text{L})} = 6.7 \times 10^3$$

3.1.3 核素去污系数

根据表 1、2,计算各个核素的去污系数,见表 3。

3.2 出水水质和核素的去除效果

3.2.1 装置去污系数分析

装置各核素去污系数和各个核素的离子价态,见表 4。

由表 4 可知,核素去污系数与核素价态有关,阳离子去污系数较高,阴离子去污系数较低。可以看出,膜分离离子交换组合技术对放射性核素物质的去除,仍遵循对无机离子的去除规律。从各个去污单元来看,离子交换单元对放射性核素的去污系数贡献最大见表 3。超滤和纳滤去污系数较差,只有纳滤对于高价态的阳离子( $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Nb}$ )具有一定的去除效果(去污系数为

表3 核素去污系数

核素名称	DF		
	超滤出水	纳滤出水	离子交换柱出水
$^{95}\text{Zr}$	25.6	>120	>1.7 × 10 <sup>4</sup>
$^{95}\text{Nb}$	8.1	>330	>3.8 × 10 <sup>4</sup>
$^{99}\text{Mo}$	1.0	3.2	1.2 × 10 <sup>4</sup>
$^{103}\text{Ru}$	2.4	15	>5.7 × 10 <sup>3</sup>
$^{131}\text{I}$	1.0	1.7	4.2 × 10 <sup>2</sup>
$^{137}\text{Cs}$	1.0	1.1	1.2 × 10 <sup>4</sup>
$^{144}\text{Ce}$	2.9	>15	>4.5 × 10 <sup>3</sup>
$^{239}\text{Np}$	1.4	10	>1.7 × 10 <sup>3</sup>
总去污系数	1.01	2.61	1.52 × 10 <sup>3</sup>

表4 核素价态与去污系数

核素名称	价态	DF
$^{95}\text{Zr}$	+2,+3,+4	>1.7 × 10 <sup>4</sup>
$^{95}\text{Nb}$	+2,+3,+5	>3.8 × 10 <sup>4</sup>
$^{99}\text{Mo}$	+2,+3,+6	1.2 × 10 <sup>4</sup>
$^{103}\text{Ru}$	+1,+2,+3,+4,+5	>5.7 × 10 <sup>3</sup>
$^{131}\text{I}$	1	4.2 × 10 <sup>2</sup>
$^{137}\text{Cs}$	+1	1.2 × 10 <sup>4</sup>
$^{144}\text{Ce}$	+3,+4	>4.5 × 10 <sup>3</sup>
$^{239}\text{Np}$		>1.7 × 10 <sup>3</sup>
总去污系数		1.52 × 10 <sup>3</sup>

10<sup>2</sup>级)。出现上述情况的原因是因为离子交换树脂与放射性废液相接触时,绝大部分放射性核素离子在与树脂上的可交换离子互相交换,将废液中呈离子状态的放射性核素有选择地去除,使受放射性污染的水得到净化。

3.2.2 出水水质的讨论

原水、超滤出水、纳滤出水、离子交换出水水质见表 5。

表5 装置各单元出水水质(Bq/L)

核素	原水	超滤出水	纳滤出水	离子交换出水	GJB651-89
总计	1.36 × 10 <sup>6</sup>	1.35 × 10 <sup>6</sup>	5.22 × 10 <sup>5</sup>	8.959 × 10 <sup>2</sup>	2 × 10 <sup>5</sup>

由表 5 可知,原水料液中放射性比活度为 1.36 × 10<sup>6</sup>Bq/L,按照 IAEA 的分类标准,应属于 A 类。经过净水装置处理后得到的离子交换柱产水中的比活度为 8.96 × 10<sup>2</sup>Bq/L,低于 GJB651-89 中规定的 2 × 10<sup>5</sup>Bq/L 的标准,达到了战时饮用水的水质要求。对放射性物质的去除率达到 99.93%,净化效果良好。定时测量装置

的最高剂量积累区域,发现实验期间最高剂量始终没有超过国家标准,表明装置在净水期间不会引起剂量积累。这对于饮用水源有关的处理具有重要的意义,表明装置的出水安全可靠。高。

3.2.3 核素的去除效果

(下转第 266 页)

(1) 建立水质监测系统对工业废水排放口、污水处理厂原水入口进行跟踪监测;

(2) 建立城市污水处理厂应急排放措施;

(3) 同步建设配套管网设施,建立管网维护基金和应急处理机构;

(4) 同步规划和建设配套污泥最终处置设施;

(5) 建立城市污水处理厂运行费用保障机制,确保资金的落实。

## 5 结语

城市污水处理项目作为1种公共工程,应通过环境影响评价论证其规划建设的合理性,防止项目可能

造成的二次污染和带来的环境风险,真正发挥其改善城市环境的作用。

## 6 参考文献

- 1 国家环境保护总局监督管理司. 中国环境影响评价培训教材. 北京:化学工业出版社, 2000.
- 2 北京市区污水处理厂合理规模研究课题组. 北京市区污水处理厂合理规模研究. 北京:中国建筑工业出版社, 2005.
- 3 王显,徐志伟. 生污泥质量与污水来源及其处理工艺的关系. 中国给水排水, 1998,4(1):46~47.
- 4 柯建明,王凯军,田宁宁. 北京市城市污泥的处理和处置问题研究. 中国沼气, 2000,18(3):35~38.

责任编辑 唐东雄 (收到修改稿日期:2009-09-09)

(上接第234页)

从表5可见,在原水水质为 $1.36 \times 10^6 \text{Bq/L}$ 的情况下,出水水质总放射性活度为 $8.959 \times 10^2 \text{Bq/L}$ ,核素去除率为99.93%。

实验对配置的模拟放射性废水的核素总的去污系数为 $1.52 \times 10^3$ ,其中去污系数最低的核素是 $^{131}\text{I}$ ,为 $4.2 \times 10^2$ 。考虑保守情况,以 $^{131}\text{I}$ 去污系数为假定的去污系数,要求出水水质分别是战时标准下7d和90d,则原水水质的最高放射性活度分别为 $8.4 \times 10^7 \text{Bq/L}$ 和 $8.4 \times 10^6 \text{Bq/L}$ 。该放射性废水按照IAEA的分类标准,应属于A类废水,即装置可对放射性活度超过 $1.36 \times 10^6 \text{Bq/L}$ 的高放射性废水进行处理,使其出水满足应急饮用水卫生要求。

## 4 结论

4.1 该实验装置对于模拟核爆废水中的放射性核素的去除效果较好,对放射性物质的去除率可达99.93%,根据保守计算,在国家规定的应急饮用水卫生要求的前提下,该技术最高可对放射性活度为 $8.4 \times 10^6 \text{Bq/L}$ 的污染水体进行应急处理。

4.2 该工艺可对污染较为严重的放射性废水进行处理,废水的比放活度可高于 $1.36 \times 10^6 \text{Bq/L}$ 。膜分离对放射性核素物质的去除,仍遵循对无机离子的去除规律,对阳离子和高价态离子去除效果较好,其中离子交换树脂单元对放射性物质有显著的去污效果。

4.3 在对污水净化过程中,装置不会引起剂量积累,出水安全可靠,出水水质满足国家规定的有关标注,可以弥补一般放射性污染水体处理技术的不足,经过

应急处理后,受到放射性核素污染的水体,有可能成为安全饮水。

(该项研究已获国家实用新型专利1项)

## 5 参考文献

- 1 李丽娟,梁丽乔,刘昌明,等. 近20年我国饮用水污染事故分析及防治对策. 地理学报, 2007,62(9):917~924.
- 2 Ahmet Erdal Osmanlioglu. Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. Journal of Hazardous Materials, 2006(137):332~335.
- 3 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. 核科学与工程, 2003(23):173~174.
- 4 白庆中,陈红盛,牟旭凤,等. 无机纳滤膜处理低水平放射性废水的试验研究. 环境科学, 2006(27):1334~1338.
- 5 杨腊梅,俞杰,张勇. 放射性废水处理技术研究进展. 污染防治技术, 2007,20(4):35~37.
- 6 Zakrzewska-Trznadel G M. Harasimowicz, Concentration of radioactive components in liquid low-level radioactive waste by membrane distillation. Journal of Membrane Science, 1999,163:257~264.
- 7 杨庆,侯立安,王佑君. 中低水平放射性废水处理技术研究进展. 环境科学与管理, 2007,32(9):103~106.
- 8 International Atomic Energy Agency. Combined Methods for Liquid Radioactive Waste Treatment, IAEA-TECDOC-1336. Vienna:IAEA, 2003:63~73.
- 9 雷晓冬,熊蓉春,魏刚. 膜分离法污水处理技术. 工业水处理, 2002,22(2):1~3.
- 10 叶蕾,蒲通. 纳滤膜技术及其在应用. 石化技术与应用, 2000, 18(2):99~102.
- 11 袁外. 纳滤处理放射性废水制取战时饮用水研究. 第二炮兵工程学院硕士论文, 2003,44~48.

责任编辑 钟月华 (收到修改稿日期:2009-09-01)