

文章编号: 1673 - 1212 (2007) 09 - 0103 - 04

中低水平放射性废水处理技术研究进展

杨庆¹, 侯立安², 王佑君¹

(1. 第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025; 2. 第二炮兵工程设计研究院, 北京 100011)

摘 要: 伴随着核能作为能源技术的利用和发展, 放射性废水的处理一直是各国研究的热点。本文主要介绍了放射性废水浓缩处理的几种主要方法的原理及存在的不足, 概述了膜分离技术处理低中水平放射性废水的基本原理及研究进展, 讨论了废水处理技术今后研究方向。

关键词: 放射性废水; 处理技术; 研究进展

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Progress in Study of the Low and Medium Level Radioactive Liquid Waste Treatment

Yang Qing¹, Hou Lian², Wang Youjun¹

(1. Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China;

2. Engineering Design & research Institute of the Second Artillery Corps, Beijing 100011, China)

Abstract: With the nuclear energy utilizing and development as energy technology, the treatment of radioactive liquid waste has been hot spot of the world. The paper includes the principle introduction of several traditional methods of concentrate treatment, analysis the disadvantage of the methods, general introduction some new membrane methods utilizing in the treatment of the radioactive liquid waste. The future study of the treatment technology has also been discussed.

Key words: radioactive liquid waste; treatment technology; research progress

前言

核能发电作为一种新型的能源技术, 崛起后迅猛发展, 据不完全统计, 世界上正在运转的核电站已超过 400 座, 占世界总发电量的 20%, 未来将有更大的发展趋势。核裂变在产生巨大能量的同时, 也可能造成一定的危害, 核裂变不可避免的产生放射性废气、废液。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地处理和处置, 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]: (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的处理。(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。本文将主要介绍目前国内外普遍采用的几种浓缩处理方法基本原理、优缺点及其研究进展, 并讨论其今后发展趋势。

1 传统放射性废水方法研究概况

传统浓缩处理法主要有化学沉淀、离子交换、蒸发、生物化学、电化学等方法, 其中主要是前三种方法。其中化学沉淀、离子交换、蒸发三种方法的代表性去污系数的数量级分别为 10 、 $10 \sim 10^3$ 、 $10^4 \sim 10^6$ 。鉴于各自的去污能力和运行费用, 这三种方法有着各自适用范围^[1-2]。

1.1 化学沉淀法

化学沉淀法是将沉淀剂与废水中微量的放射性核素发生共沉淀作用的方法。最通用的沉淀剂有铁盐、铝盐、磷酸盐、石灰、苏打等。对铯、钡、碘等几种难以去除的放射性核素要用特殊的化学沉淀剂。例如放射性铯可用亚铁氰化铁、亚铁氰化铜共沉淀去除; 放射性钡可用硫化亚铁、仲高碘酸铅共沉淀去除; 放射性碘可用碘化钠和硝酸银共沉淀去除。化

收稿日期: 2007 - 03 - 26

作者简介: 杨庆 (1983 -), 男, 安徽安庆人, 第二炮兵工程学院硕士, 主要从事环境工程专业, 研究废水净化处理技术。

学沉淀法适用于含盐量较高的废水,去污因子一般在 10 左右。

运用化学沉淀法处理废水其处理过程简单、费用低,对净化要求不高,体积较大的低放废水的处理比较适用。影响凝聚沉淀净化效率的因素较多,其中主要包括以下几个方面:(1)废水的 pH 值,不同的沉淀剂需要选择对应最适宜的 pH,例如硫酸铁适用于 pH 5.5 ~ 6.5。(2)沉淀剂的用量,用量要与废水中含有的胶体状及悬浮状物质量相对应,才能保证较好的净化效果。(3)混合均匀程度,投加的沉淀剂在废水中分布越均匀,沉淀过程越快。该法产生的放射性淤泥量大,一般为原水的 1% ~ 5%,为了便于贮存和处置,需进一步脱水,而采用一般的过滤法或离心法脱水都是很困难的,目前最有效的脱水方法是冻结 - 融化 - 真空或压力过滤。目前化学沉淀法主要除了用于净化去污要求不高的大体积低放废水外还可以作为预处理手段同其它方法结合使用^[2]。

1.2 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液相接触时,通过树脂上的可交换离子与废液中的放射性离子互相交换,将放射性核素有选择的去除,从而使废液净化。放射性核素在水中主要以离子形式存在,其中大多数为阳离子,只有少数核素碘、磷、钼、氟等通常以阴离子形式存在。因此采用离子交换法处理放射性废水往往能获得较高的去除效率。采用的离子交换剂主要有离子交换树脂和无机离子交换剂,主要以单床(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)的形式工作。一般单床对混合裂变产物废液的去污系数为 10 ~ 100,双床和混合床的去污系数为 $10^2 \sim 10^3$,而有机合成树脂的去污系数最高可达 10^5 。

该法对于溶解性无机污染物去除较为彻底,处理后的水中放射性污染物的含量很低,去除率高。但由于离子交换树脂可除去水中呈离子态的杂质,如果废水中的溶解性固体物含量高,树脂将很快饱和,需用酸、碱再生后,才能重新投入使用,因而如果处理溶解性固体物含量高的废水时工作周期短,再生频繁。再生液中含放射性污染物,需妥善保管,并运至指定区域进行衰变处理,再生需耗用酸、碱,操作复杂,运行费用高。同时废水中的有机物、油脂、悬浮物、胶体、高价金属离子等将造成树脂的中毒,导致树脂的工作交换容量急剧下降,不得不更换树脂,废旧树脂需运至指定区域后进行衰变,达到国家

相关标准后方能弃掉。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液^[2-3]。

1.3 蒸发浓缩法^[4-5]

蒸发浓缩法基本原理是借助外部加热使溶液的部分溶剂被汽化,经冷凝后成为挥发含不挥发溶质较少的二次蒸汽冷凝液而得到净化。蒸发浓缩法处理放射性废水时,水不断被汽化成为二次蒸汽从蒸发器中排出,放射性物质不被汽化保留在溶液中,因而得到浓缩。该法主要用于处理含有难挥发性放射性核素的废水,可以得到很高的去污系数和浓缩系数,其去污系数一般在 $10^4 \sim 10^6$ 。

该方法净化系数高、灵活性大(即可处理高、中放废水,也可处理低放废水;可以单独使用,也可以与其它方法联合使用。)以及理论与技术相对成熟,安全可靠。与此同时蒸发浓缩法也存在着一些缺点,例如:该法不适合处理含有挥发性核素和易起泡沫的废水;热能消耗大,运行成本较高;同时在设计和运行时还要考虑腐蚀、结垢、爆炸等潜在威胁。为了提高蒸汽利用率,降低运行成本,各国在新型蒸发器的研制方面一直不遗余力,如蒸汽压缩式蒸发器、薄膜蒸发器、真空蒸发器等新型蒸发器方面都取得显著效果。

2 膜分离技术处理放射性废水研究进展

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。膜分离技术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。自从 60 年代开始大规模工业化应用,发展十分迅速,其品种日益丰富,应用领域不断扩展,是 20 世纪末到 21 世纪初最有发展前途的高技术之一。膜技术将会在放射性废水处理中有更为广泛的应用前景。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(MF)、超滤(UF)、反渗透(RO)、纳滤(NF)、电渗析(ED)、膜蒸馏(MD)等方法^[6-7]。

2.1 微滤法

微滤是利用微孔径的大小,在压差为推动力下,将滤液中大于膜孔径的微粒、细菌等悬浮物质截留下来,达到滤液中微粒的去除与溶液澄清的膜分离技术。通常,微孔膜孔径在 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内,膜的孔数及孔隙率取决于膜的制备工艺,分别可高达 10^7 个/ cm^2 及 80%,微滤过程一般用于去除直径在 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内的微粒、细菌等,由于微滤所去除的粒子通常远大于反渗透和超滤分离的溶质

及大分子,故没有渗透压,操作压差较小,约为 0.01~0.2 MPa,而膜的通量远大于反渗透和超滤。

微滤膜应用于放射性废水处理时,通过向废水中投加氢氧化钠以达到调整废水 pH 值,同时与游离态的放射性核素形成金属氢氧化物;投加氯化铁达到絮凝放射性核素氢氧化物,并吸附形成絮凝状胶体;絮凝状胶体经微滤膜截留分离^[8]。

Gao Yong 等人以放射性后处理厂洗涤衣物和清洗地板的含有 Am 和洗涤剂(表面活性剂)的放射

性低浓度放射性废水为实验对象,用絮凝微滤法进行了去除实验。在膜反应器中含有²⁴¹Am 的废水 pH 值被调整到 8 以上,原水中投入 30 mg/L 的三价铁离子,后经微滤膜微滤处理,实验结果如表二。由于废水中含有表面活性剂,影响了去污效果;在进入膜反应器前投加按 20 mg/L 的比例投加高锰酸钾用以去除表面活性剂,实验结果表明对²⁴¹Am 去除率高达 99.9%,出水水质放射性活度低于 1.0 Bq/L,具体结果见表 1^[9]。

表 1 经预处理的微滤法去除效果

序号	待处理放射性废水		絮凝微滤处理滤出液		去除率	净化系数
	pH 值	放射性活度 (Bq/L)	pH 值	放射性活度 (Bq/L)		
1	6.8	809.2	12.0	0.03	99.959	2452.1
2	6.8	809.2	10.0	≤0.49	≥99.939	≥1651.4
3	6.8	1260	11.0	≤0.34	≥99.973	≥3705.9
4	6.8	1260	12.5	≤0.33	≥99.974	≥3818.2

2.2 反渗透

反渗透作为主要的水及其它液体分离膜之一,在分离膜领域内占重要的地位。人为在浓溶液一侧增加压力,使浓溶液水通过半透膜向稀溶液侧扩散渗透的现象,由于水的扩散现象与渗透现象相反,因此人们把这个过程称之为反渗透。关于反渗透的分离机理,目前一般认为,溶解扩散理论较好的解释了膜透过现象。以氯化钠水溶液为例,溶质是氯化钠,溶剂是水,膜的表面能选择性吸水,因此水被优先吸附在膜表面上,而对溶质氯化钠排斥。在压力作用下,优先吸附的水通过膜,就形成了脱盐过程。

在印度,一个使用聚酰胺膜的日处理 100 m³ 废水的反渗透处理装置被用于低浓度废水 (37 - 3.7 × 10⁶ Bq/L) 的处理;正常情况下,经该反渗透装置的处理后废水的体积浓缩倍数可达到 10,净化系数可达到 8~10^[10]。

Amal^[11]应用两级反渗透处理装置对含¹³⁷Cs 废水进行处理实验研究后认为虽然反渗透能截留几乎所有离子,但如果仅单用反渗透膜来处理放射性废水并不能取得理想去除效果,为了更好的利用反渗透过程处理废水,对废水进行适当的预处理显得非常必要。预处理可以去除废水中大的核素和其它组

成,这样可以尽量避免反渗透膜的污染,延长膜的使用寿命;预处理可以是超滤或是微滤,其中微滤膜操作条件简单并且适应能力强,更适宜应用于预处理单元。

2.3 纳滤

纳滤膜是介于反渗透和超滤膜之间的一种压力驱动膜,是近年来国际上发展较快的膜品种之一。纳滤膜对盐的截留性能主要是由于离子与膜之间的静电相互作用,满足道南效应。盐离子的电荷强度不同,膜对离子的截流率也有所不同。对于含有不同价态离子的多元体系,由于膜对各种离子的选择性各异,根据道南效应不同,离子透过膜的比例不同。纳滤膜对中性物质(不带电荷)的截留则是根据膜的纳米级微孔的分子筛效应。

纳滤膜的出现弥补了反渗透和超滤之间的空白,其在放射性废水处理方面研究也取得突破性进展。国内的白庆中、陈红盛等人,采用聚丙烯酸钠辅助无机纳滤膜处理主要含有⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、⁶⁰Co 放射性废水的辅助药剂,在 pH 值 7~8,聚丙烯酸钠体积浓度不低于 0.1%,结果表明对总 β 和总 γ 的净化率均达到 95% 左右,实验结果见表 2^[12]。

表 2 聚丙烯酸钠辅助无机纳滤膜处理放射性废水实验效果

聚丙烯酸钠 投加量 (%)	总 β				总 γ			
	原水 (Bq/L)	渗透出水 (Bq/L)	净化率 (%)	DF	原水 (Bq/L)	渗透出水 (Bq/L)	净化率 (%)	DF
	450.4	15	96.67	30.03	152.8	6.45	95.78	23.70
0.27	715.6	37.65	94.74	19.01	271.6	12.24	95.49	22.17
	1085	63.5	94.15	17.09	486.6	28.43	94.16	17.12

2.4 膜蒸馏

当憎水多孔膜两侧含水液体温度不同时,发生膜蒸馏过程;由于水蒸汽总是从热的一侧向冷的一侧移动,因此这一过程的驱动力就是膜两侧蒸汽的温度差;憎水多孔膜一侧废液中水以水蒸气透过膜传递到另一侧后冷却成水,达到净化目的。膜蒸馏是通过憎水多孔膜蒸发分离过程,这一分离过程可以在低于废液沸点的状况下操作,因此这一操作可以利用各种化工系统产生的废热。

尽管压力驱动膜对于放射性废水的处理非常有效,特别是将几种压力驱动膜组合使用(例如微滤或超滤与反渗透组合)净化效果更佳;但膜污染导致的清洗操作降低膜使用的持续性和产生二次污染问题,以及压力驱动膜操作需要的高操作压力都限制了此类膜的使用。而膜蒸馏可以很好地克服这些特点,特别是对于不易挥发的放射性核素具有较高的截留能力,净化系数较高^[13]。

G Zakrzewska - Trznadel 等人设计的实验证实了膜蒸馏对于放射性废水处理是非常有效的。在他们设计的实验中,膜进液侧温度在 35 ~ 80 之间,出水侧温度在 5 ~ 30 之间,进液侧液体流量为 0.3 ~ 1.5 m³/h,每小时产水在 0.01 ~ 0.03 m³ 之间,处理结果见表 3^[14]。

表 3 膜蒸馏法处理放射性废水实验结果

放射性核素	进水放射性活度	出水放射性活度	净化系数
¹⁴⁰ La	<0.653	未检出	→ ∞
¹³³ Ba	2990	未检出	→ ∞
¹⁷⁰ Tm	526	未检出	→ ∞
^{114m} In	86.2	未检出	→ ∞
¹⁹² Ir	37.3	未检出	→ ∞
^{110m} Ag	10.4	未检出	→ ∞
⁶⁵ Zn	3390	未检出	→ ∞
¹³⁴ Cs	7.84	未检出	→ ∞
¹³⁷ Cs	2.95	0.673	43.8
⁶⁰ Co	4510	1.04	4336.5

放射性废水的处理几乎尝遍了各种先进的水处理工艺,由于膜分离技术具有出水水质好、物料无相变、能耗低、适应性强等特点,各国积极研究膜分离技术应用于放射性废水的处理,除了以上叙述的几种工艺外,国内外对超滤、电渗析、电化学离子交换等膜技术等也进行了大量试验研究,并证实了膜技术处理放射性废水的发展应用前景。

3 放射性废水处理技术研究展望

目前多种水处理工艺在处理放射性废水方面已经取得显著成效,未来放射性废水处理技术研究将会力求在以下几个方面取得进一步成果。

(1)大力开展膜分离技术应用于放射性废水处理实验研究,实现大规模工业化应用;

目前膜分离技术处理废水的实验研究已经取得突破性进展,国外已经开始使用膜分离装置处理核废水;但目前还没有实现大规模工业化应用,同时有关膜分离机理以及膜污染控制有待进一步研究;因此需要加大开展膜分离技术应用研究,解决限制膜技术应用的技术难题,保证膜装置长期稳定运行,实现膜技术更大规模的应用。

(2)优化工艺流程,提高现有方法的净化系数,降低运行成本;

由于任何处理方法均不能改变放射性核素的衰变特性,放射性废液最终必须转化为某种稳定、牢固的固体形态,从而实现与生物圈的永久隔离。这就要求尽最大可能减小浓缩液的有效体积,为固化处理提供前提,因此无论是传统技术还是膜分离技术等新技术需要提高各自的净化系数和浓缩倍数,减少最终的排放总量;同时必须降低处理成本,确保人类运用核能的低成本。

(3)研究多种技术联合使用工艺,达到最佳处理效果;

单独采用一种方法来处理放射性废液将会逐渐被淘汰,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液采取适宜的几种方法联合处理将会成为未来发展的主流。

(4)研究更为有效的新技术、新方法浓缩处理放射性废液;

人类对于新技术、新方法运用于放射性废水的处理的努力永不会停止,实践已经证明新技术、新方法在废水的处理中已经发挥了显著作用,未来各国将会更加不遗余力开展此类研究,以期待取得更高的净化系数和更低的利用成本。

4 结束语

随着人类社会发展和能源不断枯竭,未来社会核能作为能源技术将会发挥更加重要的作用。伴随核能利用产生的放射性废水将会 (下转第 117 页)

3.6 运行结果及费用

该工程已通过环保部门验收,达到国家《污水综合排放标准》(GB8978 - 1996)中的一级标准,水质情况为(监测指标):pH: 8.46; COD: 72.2 mg/L; SS: 32 mg/L; TP: 0.34 mg/L; 石油: 2.34 mg/L。目前已正常运行一年多,设施运行稳定,处理效果好。

工程的废水处理费用为 0.55 元 /m³,其中包括人工费用 0.25 元 /m³,电费 0.2 元 /m³,药剂费 0.1 元 /m³,处理费用经济合理。

4 结论

综上所述,钙法除磷具有运行成本低、处理效果稳定等优点。本工程采用的物理化学与生物降解工

艺相结合的方法,使污水处理效果达到国家一级排放标准,而且总体运行稳定,处理费用较低,具有积极的推广意义。

参考文献:

- [1] 吴菊珍,王丛岭. 磷化涂装废水的工艺研究 [J]. 环境工程, 2005, 23 (2): 23 - 25
- [2] 刘绍根. 汽车涂装废水处理技术 [J]. 工业用水与废水, 2001, 32 (2): 11 - 13
- [3] 张继华. 化学沉淀法处理磷化废水 [J]. 工业水处理, 2000, 20 (5): 43 - 44
- [4] 张林生,等. 石灰沉淀—结晶法处理高浓度含磷废水 [J]. 给水排水, 2002, 28 (5): 42 - 44

(上接第 106 页)

不断增加,废水的处理将会成为未来核能利用必须妥善解决的问题。随着现有技术的不断成熟和提高,一些新技术、新方法的合理利用,未来核能的利用将会更加安全,更加可靠。

参考文献:

- [1] 中国大百科全书环境科学编委会编. 中国大百科全书·环境科学 [M]. 北京:中国大百科全书出版社, 2002: 67.
- [2] 梦文斌. 低中水平放射性废液的处理 [J]. 国外医学·放射医学与核医学分册, 1989 (13): 54 - 57.
- [3] 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: 4 - 7.
- [4] 黄明犬,周从直,康青. 中低放射性废水处理现状与发展 [J]. 西南给排水, 2003 (25): 29 - 32
- [5] 姜圣阶,任凤仪,等. 核燃料后处理工学 [M]. 北京:原子能出版社, 1995: 294 - 297.
- [6] 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: 4 - 7.
- [7] 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]. 核科学与工程, 2003 (23): 173 - 174
- [8] Grazyna Zakrzewska - Trznadel. Radioactive solutions treatment by hybrid complexation - UF/NF process [J]. Journal

of Membrane Science, 2003, 225: 25 - 29

[9] Gao Yong, Zhao Jun, et al. Treatment of the wastewater containing low - level 241Am using flocculation - microfiltration process [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 40: 183 - 189

[10] K Raj, K K Prasad, N. K Banas. Radioactive waste management practices in India [J]. Nuclear Engineering and Design, 2006, 236: 914 - 930

[11] J. M. Amal, M. Sancho, et al. Treatment of 137Cs liquid wastes by reverse osmosis. Real application [J]. Desalination, 2003, 154: 35 - 42

[12] 白庆中,陈红盛,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): 1334 - 1338

[13] Chan Mya Tun, Anthony Gordon Fane, et al. Membrane distillation crystallization of concentrated salts - flux and crystal formation [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 257: 144 - 155

[14] G Zakrzewska - Trznadel, M. Harasimowicz, et al. Concentration of radioactive components in liquid low - level radioactive waste by membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 163: 257 - 264