

放射性废水处理技术研究进展

宋均轲, 王静, 高波

(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221116)

摘要:放射性废水未达标排放会对环境和人类健康产生严重危害,同时会引起社会不安,放射性废水的有效处理和处置应当引起我们足够的重视。从介绍放射性废水的来源及危害入手,对处理中低放射性废水的方法进行总结,阐述了其基本原理、工艺特点及研究进展。

关键词:放射性废水;水处理;研究进展

中图分类号:X703

文献标识码:B

文章编号:1006-8759(2013)02-0004-05

PROGRESS IN TREATMENT TECHNOLOGIES OF RADIOACTIVE WASTEWATER

SONG Jun-ke, WANG Jing, GAO Bo

(1. School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Jiangsu Xuzhou 221116, China; 2. Xuzhou Mingguang Environmental Equipment Limited Company, Jiangsu Xuzhou 221004, China)

Abstract: The discharged wastewater would cause lots of harmness to the environment and human's health, even disorganize the social instability, when it didn't reach the discharge standard, we should place enough emphasis on effective treatment and disposal of radioactive wastewater. This paper introduces the source and harmness of radioactive wastewater, summarizes the treatment technologies on low or medium level radioactive wastewater and analyses the principles, characteristics and research progress of these methods.

Keywords: Radioactive wastewater, Wastewater treatment, Progress

放射性元素作为科研工具、辐射源、核能材料等在社会发展中发挥了重要作用。在放射性核素利用过程中,会不可避免的产生放射性废水,尤其随着我国核电事业的发展,放射性废水的产生量将不断增加。废水未经处理排放到外界环境中会对人类和大自然产生危害,如何有效的处理、处置放射性废水成为一个迫切需要解决的问题。2011年日本福岛核电站的核泄漏造成了海水污染,再次引起全世界对放射性废水处理的关注,本文介绍了放射性废水的来源及危害,综述了处理中低放射性废水常采用的方法,阐述了其基本原理、优

缺点及研究进展,以求给我国放射性废水的处理和处置方案的制定提供借鉴。

1 放射性废水来源及危害

我国放射性废水按放射性活度高低分为高、中和低放射性废水,废水来源包括核电站废水、铀矿选冶废水、乏燃料后处理废水以及医院、科研等单位产生的废水。铀矿选冶产生的废水主要含有的核素包括U、Ra以及微量的Po和²¹⁰Pb,属于低放射性废水。核电站废水主要包括主设备和辅助设备排空水、反应堆排放水、第二回路废水、清洗废液、离子交换装置再生废水和专用洗涤水等,主要为中低放射性废水。乏燃料后处理废水主要包括乏燃料后处理和放射性物质分离制造过程产生

收稿日期:2012-11-06

基金项目:西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室开放基金项目(编号:11zxnk01)

第一作者简介:宋均轲(1987-),男,在读硕士研究生,水污染控制。

的废水等,代表核元素包括 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 及铀、钚、超铀元素等,这两种废水放射性浓度都很高,危险性极大。医院利用放射性同位素治疗疾病时也会产生废水,放射性物质种类较多,主要核素包括 ^{198}Au 、 ^{131}I 等,属于低放射性废水。

放射性危害有较强的隐蔽性,不易被察觉。当放射性废水进入环境后会造水成水和土壤污染,之后放射性核素可通过多种途径进入人体,给环境和人类健康造成威胁^[1],同时会给社会群众精神和心理上带来不安和恐慌,不利于社会的稳定。

2 放射性废水处理方法

放射性核素只能通过自然衰变来降低其放射性,对放射性废水的处理,实质上是通过各种方法使其存在于较小体积的浓缩废物内,降低处理后废水的放射性核素浓度。目前对放射性废水处理的研究主要集中在两方面,一是新型材料的开发与研制,二是对已有工艺的改进及相关参数的优化。针对中低放射性废水的处理,常用的处理方法有以下几种。

2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是通过投加的絮凝剂与废水中的微量放射性核素发生共沉淀,将放射性核素转移并浓缩到小体积的沉淀底泥中。该方法费用低,设施和技术较成熟,但污泥产量较大,固液分离困难。在化学沉淀时,主要投加铁盐、铝盐、磷酸盐、石灰、苏打等,同时可投加粘土、活性二氧化硅等助凝剂增加凝结过程^[2],混凝沉淀处理放射性废水工艺流程见图1所示。

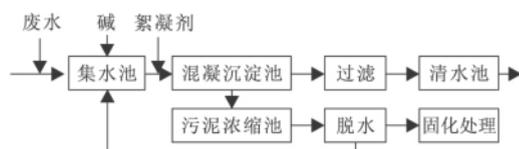


图1 混凝沉淀处理放射性废水工艺流程

投加碱可使废水中放射性物质以氢氧化物的形式沉淀,蔡英茂利用 NaOH 中和放射性废物库积存的酸性放射性废水,处理后总 α 和总 β 去除率分别为99.35%和96.17%^[3];用氢氧化镁乳液处理含铀废水,处理后铀含量可降至0.05 mg/L以下,达到国家排放标准^[4]。Shakir利用铁氰化锌与 Cs 进行共沉淀去除 Cs ,发现酸性条件下 Cs 的去除率较好,去除率最高能达到99%^[5]。任俊树利用

Fe^{3+} 絮凝处理含铀、钚的高盐废水,pH在铀的去除过程中起着重要作用,最佳pH为6,铀的去除率最高可达95.5%^[6]。利用磷酸盐溶解度远小于绝大多数氢氧化物的特点,Rout用磷酸钙沉淀去除废水中的 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs ,去除率分别为97%和91%^[7]。电絮凝法工艺简单、易于操作且无二次污染,Shafaei等用电絮凝方法处理含 Co 废水,铝做阳极, Co 去除率最高能达到99%^[8]。

2.2 离子交换法

放射性废水中的核元素主要以离子形态存在,离子交换剂中的可交换离子能与废液中的放射性离子互相交换,从而将其有选择的去除。该方法操作简便,设备简单,去除效率高且能有效减少体积^[9],较适用于含盐量低和悬浮物含量少的体系,离子交换工艺流程见图2所示。



图2 离子交换工艺流程图

有机离子交换树脂选择性好、离子交换容量大、吸附交换速度快,便于柱或床式操作。胡凯光^[10]等用流化床离子交换从含铀废水中吸附铀,铀浓度15~36 mg/L,吸附后尾液中的铀浓度 ≤ 0.1 mg/L。Rengaraj^[11]发现IRN77和SKN1树脂均能有效去除废水中的 Co^{2+} ,pH影响显著,最佳pH为5.3。和有机离子交换树脂相比,无机离子交换材料更耐酸、耐辐射,且选择性好和操作简便,但成型困难、颗粒不规则^[12],复合无机离子交换剂克服了这些缺点。水合二氧化钛和水合五氧化二锑球形复合无机离子交换剂,机械强度高,适合装柱,且在弱酸性条件下对 Sr^{2+} 和 Cs^{+} 有较好的静态离子交换容量^[13];水合氧化钛-硅钛酸钠适合装柱且在强酸条件下具有较好的机械稳定性,对铯离子有较高的交换容量^[14];磷钼酸铵-聚丙烯腈解决了磷钼酸铵微晶结构不利于柱式处理的缺点,对 Cs 的最大吸附能力可达到0.61 mmol/g^[15]。

2.3 蒸发浓缩法

蒸发浓缩法通过外部加热使水蒸发成水蒸气,而大部分放射性核素由于不具有挥发性仍留在水中。蒸发浓缩法对总固体浓度大、化学成分变化大、需要高的去污倍数且流量较小的废水的处

理效果较好，不适合处理含挥发性核素和易起泡沫的废水。

蒸发浓缩法灵活性大,净化系数高,单效蒸发器处理只含不挥发性放射性污染物的废水时,去污系数可达 104 以上,而多效蒸发器和带有除雾沫装置的蒸发器最高能达到 10⁸[16]。针对蒸发浓缩法设备和运行费用昂贵的缺点,蒸汽压缩式蒸发器、薄膜蒸发器、真空蒸发器等新型高效蒸发器的研制成为了热点。耐凤珍[17]等利用真空蒸发浓缩装置处理中低水平核放射废水,流程见图 3 所示,对总 α 和总 β 的净化系数能达到 4.37×10⁴ 和 2.49×10⁴,出水满足我国放射性废水的排放标准。为了克服蒸发器负压操作常产生雾沫夹带的问题,杨庆等[18]设计了小型放射性废水蒸发装置除雾装置,有效控制了雾沫夹带问题,蒸发器出水水质满足国家标准。清华大学在利用小型自然循环立式蒸发装置处理低放射性废水时,发现蒸发速率小于 600 kg/(m²·h)时,泡沫层减薄,净化系数增大;当蒸发速率大于 1 200 kg/(m²·h)时,蒸汽流上升速度增大,二次蒸汽受到严重污染,净化系数急剧下降[19]。



图 3 蒸发浓缩法处理放射性废水工艺流程

2.4 吸附法

吸附法是利用多孔性的固体吸附剂将放射性废水中的核元素吸附在吸附剂的表面。传统的吸附材料如沸石、硅藻土和蛭石等因为比表面积大、价格低廉,净化能力高且能抵抗电离辐射等原因,被广泛应用于核素的吸附处理[21]。E.H. Borai 发现天然菱沸石相对于天然斜发沸石、天然发光沸石和人造发光沸石对 ¹³⁴Cs 有着更高的分配系数和吸附量[23],Abusafa[24]发现斜发沸石对 ¹³⁷Cs 的吸附过程符合 Dubinin-Radushkevich 吸附等温线。Osmanlioglu[25]利用天然硅藻土处理含 ¹³⁷Cs、¹³⁴Cs 和 ⁶⁰Co 的放射性废水,放射性由初始的 2.60 Bq/ml 降低到出水的 0.40 Bq/ml,去除率达到 85%。Sprynskyy[26]发现天然和改性的硅藻土对铀的最大吸附量分别为 25.63 和 667.40 μmol/g,铀的吸附符合 Langmuir 吸附等温线。李兵 [27] 用蛭石吸附 CsNO₃ 溶液中的 Cs, Cs 的吸附率最高为 98%,适宜吸附的 pH 为 3~10,吸附模型符合 Langmuir 经

验公式。

研究沸石等常见材料对核素吸附效果的同时,新型吸附材料和高选择性复合吸附剂的研发成为吸附处理中的热点。聚丙烯腈/沸石复合材料对铀的去除率能达到 97.75%^[28];水和 MnO₂-PAN 复合材料能有效去除废水中的 ¹³⁷Cs,对 ¹³⁷Cs 的去除率能达到 90%以上,吸附等温线符合 Freundlich 模型^[29]。同时,纳米含氧酸盐、纳米氧化物、碳纳米管等无机纳米材料对放射性核素的吸附效果也在研究之中。

2.5 膜处理方法

膜分离技术高效、节能且不产生二次污染,已在国外核电站放射性废液处理中得到普遍的应用。膜处理对原水水质要求较高,需进行预处理,Gao^[30]在微滤技术去除废水中 ²⁴¹Am 之前投加 Fe³⁺ 进行絮凝进行预处理;杜志辉^[31]在用复合反渗透膜去除放射性废水的盐及核素时,通过机械过滤器和活性炭过滤器分别除去大颗粒的杂质和残留的有机物、胶状物、微小的颗粒及余氯。Zhang^[32]在微滤之前利用 K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ 进行吸附处理。

目前水处理中技术成熟、工程经验丰富的液体分离膜技术包括微滤、超滤、纳滤和反渗透等。白庆中利用聚丙烯酸钠辅助无机纳滤膜处理低水平放射性废水,总 β 和总 γ 的净化率可达到 95% 左右^[33]。姚青旭用中空纤维超滤膜处理含 Fe³⁺、Co²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺废水,在 pH 为 3.7、9.5、9.2、9.0 时,四种离子去除率能达到 95%^[34]。段小林^[35]用聚丙烯微孔膜对含铀废水进行真空膜蒸馏处理,铀的截留率最高为 99.1%,馏出液中铀的质量浓度低于国家排放标准。王欣鹏^[36]用聚酰胺反渗透膜去除核电站中低放射性废水中的钴,发现废水中 Na⁺、Ca²⁺会降低钴的去除率,且 Ca²⁺的影响较大,钴的去除率最高能达到 98%。此外,超滤+反渗透、超纳滤+反渗透+电渗析等组合技术也在研究中,超滤+反渗透工艺流程见图 4 所示。

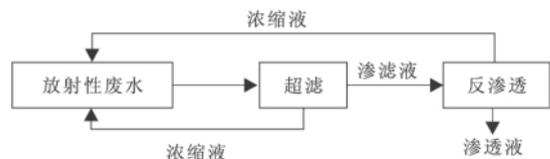


图 4 超滤+反渗透处理低水平放射性废水工艺流程

2.6 生物处理法

生物处理法包括植物修复法和微生物法。植

物修复技术成本低廉、易于实施和对环境扰动小,适合处理大面积的、低放射性的废水,筛选超积累植物是植物修复的关键。Kandawire^[37]用浮萍修复铀尾矿水中的铀污染,7天内能将水中的U从100 μg/L降低至30.0 μg/L,达到德国的周围地表水中限值。向日葵根系积累铀的浓度比水中高5 000~10 000倍^[38],且向日葵生物量较大,被认为是处理铀污染水体的首选植物材料。植物生物量大有利于植物修复,Singh等^[39]发现当⁹⁰Sr和¹³⁷Cs单独存在时,岩兰草对⁹⁰Sr和¹³⁷Cs的去除率可达到94%和61%;而当两者共存时,⁹⁰Sr和¹³⁷Cs的去除率可达到91%和59%。苔藓可以在短时间内吸附大量的Cs和Sr,10分钟内Cs和Sr的去除率就能达到85%以上^[40]。

含铀废水的处理跨越了铀矿山建设到退役和复原的整个铀生产周期。在一般情况下,微生物对铀的吸附能力为细菌>放线菌>真菌>藻类^[41]。将硫酸盐还原菌和零价铁联用可有效去除铀矿山废水中的污染物U(),U()的去除率最高可达99.4%^[42]。Akhtara等人发现哈茨木霉对铀的最大吸附量为612 mg/Ug,大于RD256的354和RD257的408 mg/Ug^[43]。张伟利用啤酒酵母菌吸附溶液中的锶,吸附行为符合Langmuir等温式,一定条件下啤酒酵母菌对锶离子的理论饱和吸附量为29.67 mg/g^[44]。

3 结语

放射性废水的处理可以从新材料、新工艺、改进已有工艺、优化参数等方面着手研究。在处理放射性废水时,应充分考虑废水中放射性元素种类、放射性比活度、水量及出水水质等方面,同时结合废水处理工艺原理及成本选择合适的方法,以期达到理想的处理效果。

符号说明

Bq/ml——放射性的比活度单位,指单位体积溶液中的核素的放射性活度;

kg/(m²·h)——蒸发速率单位,1h内,1m²面积蒸发物质的质量;

mg/L——浓度单位,1L水中所含有的某种物质的质量;

mmol/g——吸附剂量单位,单位质量的一种物质吸附另一种物质的量;

mg/Ug——吸附剂量单位,单位质量的一种物

质吸附另一种物质的量;

μg/L——浓度单位,1L水中所含有的某种物质的质量。

参考文献

- [1] Sun X, Huang X, Liao X, et al. Adsorptive recovery of UO₂²⁺ from aqueous solutions using collagen-tannin resin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179 (1-3): 295-302.
- [2] 赵素芬, 史梦洁, 安小刚, 贺彩婷. 零价铁处理含铀废水的试验研究[J]. *工业水处理*, 2011, 31(7): 71-73, 77.
- [3] 蔡英茂, 刘桂芳. 利用中和沉淀法就地处理包头市放射性废物库废水[J]. *辐射保护*, 2003, 23(5): 315-317.
- [4] 罗明标, 刘淑娟, 余亨华. 氢氧化镁处理含铀放射性废水的研究[J]. *水处理技术*, 2002, 28(5): 274-277.
- [5] Shaker K, Sohsah M, Soliman M. Removal of cesium from aqueous solutions and radioactive waste simulants by coprecipitate flotation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 54 (3): 373-381.
- [6] 任俊树, 牟涛, 杨胜亚, 等. 絮凝沉淀处理含盐量较高的铀、钚低放废水[J]. *核化学与放射化学*, 2008, 30(4): 201-205.
- [7] Rout T K, Sengupta D K, Kaur G, et al. Enhanced removal of dissolved metal ions in radioactive effluents by flocculation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 80(2-4): 215-222.
- [8] Ashraf S, Pajootan E, Nikazar M, et al. Removal of Co (II) from aqueous solution by electrocoagulation process using aluminum electrodes[J]. *Desalination*, 2011, 279 (1-3): 121-126.
- [9] Mustafa Y A., Zaiter M J. Treatment of radioactive liquid waste (Co-60) by sorption on Zeolite Na-A prepared from Iraqi kaolin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196(30): 228-233.
- [10] 胡凯光, 陈祥标, 谭凯旋, 等. 流化床离子交换从含铀废水中吸附铀[J]. *有色金属*, 2008, 60(4): 88-90, 94.
- [11] Rengaraj S, Moon S. Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins [J]. *Water Research*, 2002, 36 (7): 1783-1793.
- [12] Nilchi A, Saberi R, Moradi M, et al. Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172 (1): 572-580.
- [13] 储昭升, 张利田. 球形复合无机离子交换剂的制备及其对 Sr²⁺和 Cs⁺的去除[J]. *环境化学*, 2003, 22(1): 69-74.
- [14] 彭丽霞, 王建晨, 文明芬. 球形复合无机离子交换剂水合氧化钛-硅钛酸钠的制备及性能研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2005, 21(6): 487-492.
- [15] Park Y. Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 162 (2010) 685-695.
- [16] 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): 29-32.
- [17] 尉凤珍, 方向红. 真空蒸发浓缩装置在核放射废水处理中的应用试验[J]. *工业水处理*, 2009, 29(9): 62-65.

- [18]杨庆,王佑君,侯立安.一种小型放射性废水蒸发装置除雾装置的设计[J].机电产品开发与创新,2007,20(6):70~73.
- [19]李雯玺.聚合物辅助超滤法去除中低水平放射性废水中的钴[D].上海,上海交通大学,2011,1.
- [20] Ahmadpour A, Zabihi M, Tahmasbi M, et al. Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182 (1-3):552~556.
- [21] Yasmien A, Maysoun J. Treatment of radioactive liquid waste (Co-60) by sorption on Zeolite Na-A prepared from Iraqi kaolin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 196:228~233.
- [22] El-Kamash A M. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations, Journal of Hazardous Materials. 2008, 151 (2-3) 432~445.
- [23] Borai E H, Harjula R, Malinen L, et al. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(1): 416~422.
- [24] Abusafa A, Yucel H. Removal of ¹³⁷Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite [J]. Separation and Purification Technology, 2002, 28(2):103~116
- [25] Osmanlioglu A E. Natural diatomite process for removal of radioactivity from liquid waste [J]. Applied Radiation and Isotopes. 2007, 65 (1):17~20.
- [26] Sprynskyy M, Kovalchuka I, Buszewskia B. The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials 2010, 181(1-3):700~707.
- [27] 李兵, 廖家莉, 张东, 等. 蛭石对 Cs 的吸附性能研究 [J]. 四川大学学报(自然科学版), 2008, 45(1):115~120.
- [28] Kaygun A K, Akyil S. Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147 (1-2):357~362.
- [29] Nilchi A, Saberi R, Rasouli Garmarodi S, et al. Evaluation of PAN-based manganese dioxide composite for the sorptive removal of cesium-137 from aqueous solutions [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2012, 70 (2):369~374.
- [30] Gao Y, Zhao J, G Zhang G, et al. Treatment of the wastewater containing low-level ²⁴¹Am using flocculation-microfiltration process [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 40(2):183~189.
- [31] 杜志辉, 贾铭椿, 王晓伟. 复合反渗透膜对模拟放射性废水的脱盐性能研究 [J]. 水处理技术, 2011, 36(12):23~29.
- [32] Zhang C, Gua P, Zhao J, et al. Research on the treatment of liquid waste containing cesium by an adsorption-microfiltration process with potassium zinc hexacyanoferrate [J]. Journal of Hazardous Materials 2009, 167 (1-3) 1057~1062
- [33] 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.
- [34] 姚青旭, 贾铭椿, 王晓伟. 基于水解机理的超滤法处理低放废水技术的研究 [J]. 工业水处理, 2009, 29(9):47~50.
- [35] 段小林, 陈冰冰, 李启成. 真空膜蒸馏法处理含铀废水 [J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(4):220~224.
- [36] 王欣鹏, 蒯琳萍, 车俊霞. 反渗透技术处理模拟核电站放射性废水中的钴 [J]. 核化学与放射化学, 2011, 33(2):114~118.
- [37] Martin M, Barbara T, Gert D E. Capacity of Lemna gibba L (Duckweed) for uranium and arsenic phytoremediation in mine tailing waters [J]. International Journal of Phytoremediation, 2004, 6(4):347~362.
- [38] Entry J A, Vance N C, Hamilton M A, et al. Phytoremediation of soil contaminated with low concentrations of radionuclides [J]. Water Air Soil Pollution, 1996, 88:167~176.
- [39] Singh S, Eapen S, Thorat V, et al. Phytoremediation of ¹³⁷cesium and ⁹⁰strontium from solutions and low-level nuclear waste by *Vetiveria zizanioides* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2008, 69 (2) :306~311.
- [40] Krishna M V B, Rao S V, Arunachalam J, et al. Removal of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from actual low level radioactive waste solutions using moss as a phyto-sorbent [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 38 (2):149~161.
- [41] 王水云, 谢水波, 李仕友, 等. 啤酒酵母菌吸附废水中铀的研究进展 [J]. 铀矿冶, 2008, 27(2):96~101.
- [42] 周泉宇, 谭凯旋, 曾晟, 等. 硫酸盐还原菌和零价铁协同处理含铀废水 [J]. 原子能科学技术, 2009, 43(9):808~812.
- [43] Akhtar K, Akhtar M, Khalid A. Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by *Trichoderma harzianum* [J]. Water Research, 2007, 41 (6) 1366 ~ 1378.
- [44] 张伟, 董发勤, 代群威. 啤酒酵母菌对溶液中铈离子的吸附行为 [J]. 环境污染与防治, 2009, 31(8):11~15.