

BaS 与 Na₂S 共沉淀法处理放射性废液

杨静远^{1,2}, 姚晓琦¹, 叶 沥³, 靳海睿³, 王 毅^{1,*}

1. 清华大学 环境学院, 核环境工程技术研究中心, 北京 100084;

2. 生态环境部 核与辐射安全中心, 北京 100082;

3. 三门核电有限公司, 浙江 台州 317100

摘要: 核电厂放射性废液处理一直是个难题, 主要是因为核电厂放射性废液产量大, 放射性污染程度不均匀, 成分复杂。目前国内核电厂对放射性废液的处理基本上都是根据废液放射性污染程度和成分不同, 采用桶内蒸发干燥法、离子交换法或者移动吸附设备等进行处理。化学共沉淀法虽然研究的比较早, 但一直没有得到工程应用。本研究的目的在于探索化学共沉淀法用于实际处理核电站放射性废液的可行性。根据软硬酸碱理论, 选择硫化物作为放射性重金属离子的沉淀剂, 理论上可以对放射性废液中的主要核素如⁵⁴Mn、⁵⁸Co、⁶⁰Co、¹¹⁰Ag^m和¹²⁵Sb达到非常理想的去除效果。比较了Na₂S和BaS两种硫离子供体在相同沉淀条件下对核电厂实际放射性废液的处理效果, 发现BaS对实际放射性废液的处理效果更佳, 一次处理就可以把样品废液中的放射性降低到达标排放水平。同时对BaS比Na₂S处理效果好的原因进行了分析讨论。

关键词: 放射性废液; 共沉淀; 软硬酸碱理论

中图分类号: TL941.19

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)02-0169-06

doi: 10.7538/hhx.2025.YX.2024020

Co-Precipitation Method of BaS and Na₂S for Treatment of Radioactive Waste Liquid

YANG Jing-yuan^{1,2}, YAO Xiao-qi¹, YE Li³, JIN Hai-rui³, WANG Yi^{1,*}

1. Nuclear Environmental Engineering Technology Research Center, School of Environment,
Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100082, China;

3. Sanmen Nuclear Power Co., Ltd., Taizhou 317100, China

Abstract: The treatment of radioactive waste liquid from nuclear power plants has always been a challenge, mainly due to the large production of radioactive waste liquid, uneven levels of radioactive pollution, and complex composition. At present, the treatment of radioactive waste liquid in domestic nuclear power plants is mainly based on the degree and composition of radioactive pollution in the wastewater, using methods such as direct drying in barrels, ion exchange, or imported mobile adsorption equipment. Although the chemical co-precipitation was studied relatively earlier than most of the modern radioactive waste water treatment methods, it has not been applied in engineering. The purpose of this

收稿日期: 2024-03-12; 修订日期: 2024-06-18

作者简介: 杨静远、姚晓琦为共同第一作者

* 通信联系人: 王 毅

study is to explore the feasibility of using chemical co-precipitation method for the actual treatment of radioactive waste liquid from nuclear power plants and trying to answer the question why the chemical co-precipitation method has not been applied to practice radioactive waste water treatment. According to the theory of soft-hard acid-base theory(HSAB), sulfides are selected as precipitants for removal of radioactive heavy metal ions in this work. Theoretically, they can achieve very ideal removal effects on the main heavy metal nuclides in radioactive waste liquid, such as ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{60}Co , $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$, and ^{125}Sb . This work compares the treatment effects of two sulfur ion donors, sodium sulfide and barium sulfide, on actual radioactive waste liquid from a domestic nuclear power plants, under identical precipitation condition. The carrier chemicals used for ^{137}Cs , $^{60/58}\text{Co}$, ^{125}Sb , $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$ are CsCl , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 , AgNO_3 respectively, and the concentrations of carrier nuclides for target radionuclides are 0.5 g/L each. Because most of the carrier chemicals are chlorides, to avoid any interference with the co-precipitation of the $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$ and ^{137}Cs , the carrier chemical AgNO_3 was first added to the radioactive waste water. After AgNO_3 was well dissolved, the carrier CsCl was then added followed by the addition of sodium tetraphenyl boron to precipitate ^{137}Cs . Then the other carrier chemicals were added followed by the addition of sulfide and pH adjustment. It is found that barium sulfide has a better treatment effect on actual radioactive waste liquid than sodium sulfide. One treatment by barium sulfide can remove more than 99% radioactive nuclides except ^{125}Sb , and reduce the radioactivity in the sample radioactive waste liquid to the standard discharge level. The removal of ^{125}Sb is in the range of 90%-95% depending on the initial concentration of ^{125}Sb . Barium sulfide can be used as an efficient precipitant for treatment of radioactive waste water from nuclear power plant. The unsatisfactory removal of ^{125}Sb needs further study. This work provides a preliminary discussion on the reasons why barium sulfide has a better treatment effect than sodium sulfide.

Key words: radioactive waste liquid; co-precipitation; HSAB principle

随着我国经济发展模式的深层次调整,作为清洁能源之一的核能在国家能源利用占比中日益增大,对于推动构建低碳能源体系、缓解化石燃料污染具有重要作用^[1]。核电厂的日常运行、技术改造、换料维修等过程中均会产生放射性废物,这些放射性废物主要以放射性废气、放射性废液、放射性固体废物等形式存在^[2]。放射性废液根据其活度浓度水平分为低水平放射性废液、中等水平放射性废液和高等水平放射性废液^[3]。目前多数堆型运行所产生的废液基本上均属于中、低水平放射性废液范畴,但放射性成分较为复杂。

中、低放射性废液的处理方法有膜分离法^[4]、离子交换法^[5]、桶内蒸发干燥法^[6]及化学沉淀法^[7]等。以国内某核电厂为例,其待处理废液一般采用树脂离子交换吸附和桶内蒸发干燥来处理,此工艺运行成本较高,能耗较大。传统的化学沉淀法由于技术单一,对于放射性离子的去除效果往往达不到要求,在实际领域使用不多,多数作为其他处理工艺的辅助方法。

运行核电站反应堆在大修时释放到废液中的主要放射性核素有 ^{54}Mn 、 ^{58}Co 、 ^{60}Co 和 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$ 等,大多为过渡金属。过渡金属离子普遍属于软酸,而硫离子属于软碱。根据软硬酸碱理论,软酸和软碱容易结合,生成稳定的化合物^[8]。因为硫离子 S^{2-} 容易与氢离子结合生成 HS^- 和 H_2S ,导致溶液中 S^{2-} 减少,因此pH值会影响硫化物共沉淀法的反应过程^[9],随着反应进行和pH值的变化,会生成不同类型的配合物^[7]。考虑到实际处理时的放射性废液量较大,为了保证反应的完全,在加入沉淀剂后反应1 h。本工作采用载体与放射性离子混合后,选取硫化物作为沉淀剂来共沉淀的方法处理放射性废液。硫化物局部过饱和时可形成多硫化物,影响金属沉淀效果^[10]。对易溶的 Na_2S 与难溶的 BaS 采用真实放射性废液开展相关对比实验研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AgNO_3 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SbCl_3 、 CsCl 、 BaS 、 Na_2S ,

分析纯, 国药集团化学药剂有限公司; NaOH, 分析纯, 福晨化学试剂有限公司; 四苯硼钠, 分析纯, 天津致远化学试剂有限公司。

P型同轴高纯锗 γ 谱仪, CANBERRA公司; 高端恒速数显电动搅拌器, 苏州九连科技有限公司。

1.2 样品与材料准备

核电厂内放射性废液由不同机组部分产生的废液混合而成, 受运行周期、废物来源和废物处理工艺的影响, 整体放射性废液的剂量不具有稳定性。为了测试实验方法的广适性, 以及避免核电厂特殊原因所造成活度突发过高的情况, 分别准备了高、中、低三种剂量的废液来进行实验。配制 3.3 L 1.0 mol/L HNO₃ 溶液, 溶解某核电厂所提供蒸发浓缩后的高剂量盐块, 得到浓缩放射性废液。分别取 2 000、800、400 mL 浓缩放射性废液, 按浓缩放射性废液与去离子水 1:1、1:4、1:9 梯度稀释, 分别得到 4 L 高、中、低剂量放射性废液样品。

取 100 mL 浓缩放射性废液用去离子水稀释 10 倍, 装入马林杯用 γ 能谱分析放射性核素种类及对应的活度, 通过式(1)推算浓缩放射性废液及不同稀释倍数所得到的样品的活度浓度 C_e (Bq/L)。

$$C_e = \frac{C_0 \cdot V_0}{V_e} \quad (1)$$

式中: C_0 表示被稀释前各核素的活度浓度, Bq/L; V_0 、 V_e 分别表示被稀释前、后的放射性废液体积, L。

由式(1)和半衰期 $T_{1/2}$ 可计算得到待处理样品中放射性核素的个数 N (式(2)):

$$N = \frac{C_e \cdot T_{1/2}}{0.693 \cdot 17} \quad (2)$$

通过式(3)可计算各核素在废液中的质量 m :

$$m = \frac{N}{6.023 \times 10^{23}} \cdot M_r \quad (3)$$

其中 M_r 为各核素的相对摩尔质量。根据检测所得到的原始放射性浓缩液中各核素活度浓度以及核素在废液中的质量列于表1。

表1 原始放射性浓缩液中各核素活度浓度与其在废液中的平均质量

Table 1 Average radioactivity concentration and mass of each nuclide in original concentrate radioactive waste liquid

核素	平均活度浓度/(Bq·L ⁻¹)	平均质量/g	核素	平均活度浓度/(Bq·L ⁻¹)	平均质量/g
⁵⁴ Mn	20 600	7.31×10 ⁻¹¹	¹¹⁰ Ag ^m	9 360	5.22×10 ⁻¹¹
⁵⁸ Co	2 212	1.91×10 ⁻¹²	¹²⁵ Sb	2 340	5.88×10 ⁻¹¹
⁶⁰ Co	354 800	8.32×10 ⁻⁹	¹³⁷ Cs	268.4	8.13×10 ⁻¹¹

1.3 共沉淀实验

由于各核素在溶液中的质量均为纳克级别, 需要引入适量的稳定同位素载体。按照 0.5 g/L 稳定同位素的量加入载体化合物。实验过程如下: 分别取 2 L 高、中、低剂量放射性废液样品于 5 L 的烧杯中, 开启搅拌器并一直搅拌, 滴加浓硝酸调节溶液 pH=5~6。为了避免载体之间相互发生反应而干扰放射性核素的沉淀, 将放射性核素的沉淀去除次序定为: Ag⁺、Cs⁺和其他放射性金属离子。即先称取 1.58 g AgNO₃, 加入放射性废液样品后搅拌 10 min, 使得 AgNO₃ 充分溶解, 然后加入 1.25 g CsCl, 继续搅拌。CsCl 中的 Cl⁻ 跟载体 Ag⁺ 和 ¹¹⁰Ag^{m+} 反应, 将 ¹¹⁰Ag^{m+} 载带进入沉淀相。然后加入 2.56 g 的四苯硼钠, 搅拌充分。四苯硼钠是 Cs⁺ 的特效沉淀剂, 可以有效地沉淀溶液中的 ¹³⁷Cs 和加入的稳定 Cs 载体核素。待 ¹¹⁰Ag^m 和 ¹³⁷Cs 均充分沉淀以后, 再分别加入 2.90 g CoCl₂·6H₂O、4.04 g SbCl₃ 作为 ⁶⁰Co、⁵⁸Co 和 ¹²⁵Sb 的载体, 搅拌

10 min 使得载体化合物充分溶解。根据所加入载体与 S²⁻ 完全结合成沉淀所需的硫化物的质量, 计算出需加入 12.90 g BaS 或 5.90 g Na₂S 作为沉淀剂。加入沉淀剂并将 pH 调至 10, 搅拌 1 h 使其充分反应生成沉淀。用 0.22 μ m 膜过滤, 得到处理后清液样品, 装入马林杯用高纯锗 γ 谱仪分析溶液中各 γ 放射性核素的残留活度。

去污因子和去污率是评价放射性核素去除效果的主要数据, 根据其处理前的活度浓度与处理后的活度浓度计算得到。为评估本实验处理效果, 需得到各沉淀剂对各放射性核素处理的去污因子(DF)和去污率(DE), 其计算公式如式(4—5)。

$$DF = \frac{C_q}{C_h} \quad (4)$$

$$DE = \frac{C_q - C_h}{C_q} \quad (5)$$

式中: C_q 、 C_h 表示处理前、后某核素的活度浓度, Bq/L。

2 结果与讨论

2.1 用 Na_2S 作沉淀剂

在实际操作中, Na_2S 作为沉淀剂在加入后迅速生成黑色沉淀, 由于反应速率快, 生成沉淀颗粒较小, 导致过滤速率较慢。

将所准备的高、中、低剂量放射性废液样品通过 1.3 节中实验流程进行实验分析, 得到处理前、后各放射性核素的活度浓度数据列于表 2。由表 2 数据初步对比来看, 各放射性核素处理效果显著。各放射性核素的去污因子与去污率示于图 1。

表 2 Na_2S 处理高、中、低剂量放射性废液前、后各核素的活度浓度

Table 2 Radioactivity concentration before and after treating high, medium, and low radioactive waste liquid with Na_2S

放射性废液		活度浓度/($\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$)				
		^{54}Mn	^{58}Co	^{60}Co	$^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$	^{125}Sb
高剂量	处理前	10 300	1 106	177 400	4 680	1 170
	处理后	4.93	5.62	76.50	61.80	76.0
中剂量	处理前	4 120	442.40	70 960	1 872	468
	处理后	0.88	0.24	32.10	46.70	42.50
低剂量	处理前	2 060	221.2	35 480	936	234
	处理后	0.28	0.08	5.90	4.17	13.80

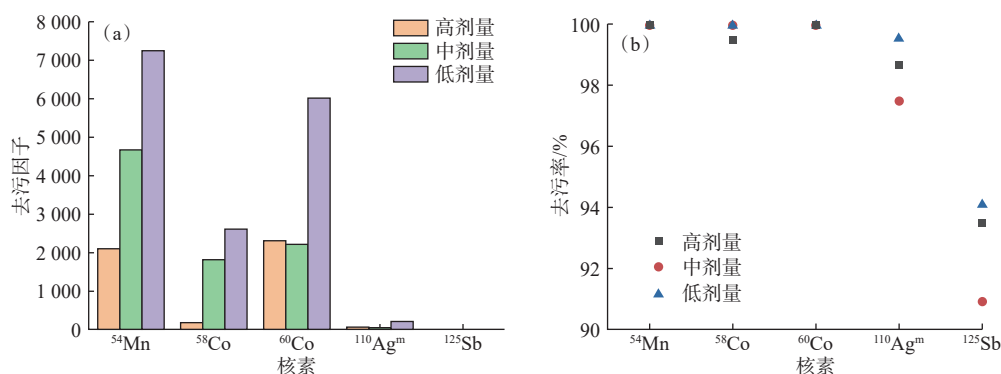


图 1 Na_2S 作为沉淀剂处理放射性废液样品的去污因子(a)及去污率(b)

Fig. 1 Decontamination factor(a) and decontamination rate(b) of radioactive waste liquid treated with Na_2S as precipitant

由图 1(a)柱状图可直观看出, 用 Na_2S 作为沉淀剂对于低剂量放射性废液处理效果明显高于对高剂量和中剂量放射性废液。对于低剂量放射性废液中 ^{54}Mn 与 ^{60}Co 的去除效果极佳, 去污因子超过 5 000。对于 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$ 与 ^{125}Sb 的去污因子较低。结合图 1(b)的去污率折线图, 高剂量、中剂量与低剂量放射性废液中所有核素的去污率均在 90% 以上。对于 ^{54}Mn 、 ^{58}Co 与 ^{60}Co 的去污率均在 99% 以上, 且中剂量与低剂量的去污率接近 100%。相对于其他核素 ^{125}Sb 的去污因子与去污率较低。

2.2 用 BaS 作沉淀剂

沉淀剂换为 BaS , 同样将所准备的高、中、低剂量放射性废液样品, 按照 1.3 节所描述的实验过程, 再次进行废液中放射性核素去除实验。实

验结果列于表 3。从表 3 数据可以看出, 以 BaS 作为沉淀剂处理放射性废液效果更优。去污因子和去污率结果示于图 2。

从图 2(a)柱状图分析可以看出, 用 BaS 作为沉淀剂对于中、低剂量的放射性废液的去污因子明显高于高剂量放射性废液。对中、低剂量放射性废液样品中 ^{54}Mn 以及低剂量放射性废液样品中 ^{60}Co 的去污因子均超过了 10^5 数量级。对于中剂量放射性废液中 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$ 的处理相比于高、低剂量放射性废液样品有较显著的效果。然而和 Na_2S 一样, BaS 对 ^{125}Sb 的去污因子同样较低。 BaS 对所实验的三种剂量放射性废液样品的去污率均在 94% 以上, 其中对 ^{54}Mn 、 ^{58}Co 、 ^{60}Co 和 $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$ 去污率均在 99% 以上。

表3 BaS处理高、中、低剂量放射性废液前后各核素的活度浓度

Table 3 Radioactivity concentration before and after treating high, medium, and low radioactive waste liquid with BaS

放射性废液		活度浓度/(Bq·L ⁻¹)				
		⁵⁴ Mn	⁵⁸ Co	⁶⁰ Co	¹¹⁰ Ag ^m	¹²⁵ Sb
高剂量	处理前	10 300	1 106	177 400	4 680	1 170
	处理后	11.40	0.35	69.70	49.60	36.80
中剂量	处理前	4 120	442.40	70 960	1 872	468
	处理后	0.40	0.23	11.20	0.48	11.60
低剂量	处理前	2 060	221.20	35 480	936	234
	处理后	0.17	0.04	2.73	4.33	13.20

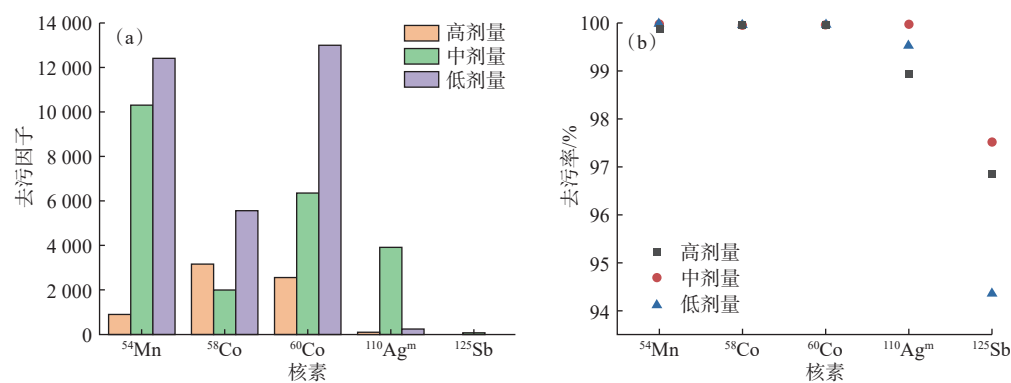


图2 BaS作为沉淀剂处理放射性废液样品的去污因子(a)及去污率(b)

Fig. 2 Decontamination factor(a) and decontamination rate(b) of radioactive waste liquid treated with BaS as precipitant

2.3 Na₂S与BaS作沉淀剂的对比分析

在实际操作中,由于BaS相对于Na₂S在水中溶解度较小,在共沉淀实验中作为沉淀剂时BaS对S²⁻的释放较为缓慢,所以使得载体携带放射性离子沉淀的速率相对于Na₂S较为缓慢,不会造成局部过饱和和形成水溶多硫化物,使整个溶液反应更均匀,从而生成较大沉淀颗粒。在后续用抽滤机过滤过程中更易过滤。

对比图1(b)与图2(b)所示的数据,BaS对⁵⁴Mn、⁵⁸Co、⁶⁰Co与¹¹⁰Ag^m的去污效果明显优于Na₂S的。

为了更直观评估Na₂S和BaS对放射性废液的整体处理效果,综合对放射性废液样品总的放射性活度去除效果进行了比较。表4为处理后放射性废液中的剩余放射性总活度浓度。从表4数据可以看出,用BaS做沉淀剂,不论高、中和低剂量放射性废液样品,处理后废液样品中的剩余总放射性活度浓度低于Na₂S处理后的结果。对于总的放射性活度浓度,计算其去污因子(DF)和去污率(DE)结果示于图3。由图3可以看出,用

表4 Na₂S与BaS处理后放射性废液的总活度浓度

Table 4 Total radioactivity concentration of radioactive waste liquid after treatment with Na₂S or BaS

沉淀剂	总活度浓度/(Bq·L ⁻¹)		
	高剂量	中剂量	低剂量
BaS	167.85	23.91	20.47
Na ₂ S	224.85	122.43	24.24

BaS作沉淀剂的总去污因子与总去污率均高于用Na₂S作沉淀剂的。

3 结 论

(1)为运行核电厂终端放射性废液提供了一种节约成本与能耗的化学处理方法。加入放射性离子稳定的同位素载体,通过硫化物作为沉淀剂将主要放射性核素⁵⁴Mn、⁵⁸Co、⁶⁰Co、¹¹⁰Ag^m和¹²⁵Sb载带在沉淀中,从而使水样合格。

(2)在沉淀剂Na₂S与BaS对样品处理上,BaS生成沉淀颗粒较大,使得工业化处理时更为便捷可行。

(3)BaS在加入后逐渐溶解,不会造成局部过

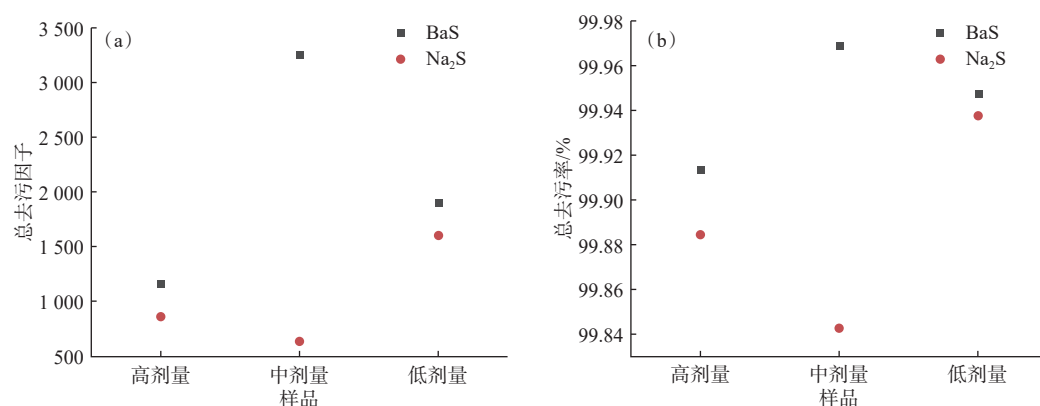


图3 BaS与Na₂S处理放射性废液样品的总去污因子(a)及总去污率(b)

Fig. 3 Total decontamination factor(a) and total decontamination rate(b) of radioactive waste liquid treated with BaS or Na₂S

饱和形成水溶多硫化物,使整个溶液反应更均匀。对于放射性废液的处理效果更好,去污因子与去污率均高于Na₂S的。且对于更贴近核电平均放射性废液的中剂量样品,有突出的处理效果。

参考文献:

- [1] 孙寿华,冉涪东,林力,等.放射性废液处理技术的现状与展望[J].核动力工程,2019,40(6):1-6.
- [2] Mahmoud A, Hoadley A F A. An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater[J]. *Water Res*, 2012, 46(10): 3364-3376.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB 9133-1995 放射性废物分类标准[S].北京:中国标准出版社,1995.
- [4] 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[C]//第六届(2010年)北京核学会核技术应用学术交流会论文集.苏州:北京核学会,2010:5.
- [5] 王嘉森.离子交换-反渗透技术处理低放射性废水的试验研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2019.
- [6] 万嘉瑜,张明辉.桶内干燥技术在放射性废液处理中的应用[J].*山东化工*,2017,46(24):130-131,134.
- [7] 蒋博博.硫化物共沉淀法处理模拟核电厂含钴放射性废液研究[D].上海:华东理工大学,2016.
- [8] Torrent-Sucarrat M. The applicability of the HSAB principle[C]//AIP Conference Proceedings. Rhodes, Greece. AIP, 2012.
- [9] 吴连生,贺毅,孙雪峰,等.硫化钴共沉淀法分析核电厂周边海水中去钾总β活度[J].*原子能科学技术*,2022,56(1):15-21.
- [10] 苏平.硫化物沉淀法及其对金属硫化物去除率的探讨[J].*中国有色冶金*,2009,38(4):6-10,22.