

低放废水氚分离净化技术研究

郭士铠, 崔枫, 韩学军

(中核四〇四有限公司, 兰州 732850)

摘要: 随着我国核电及后处理产业的发展和环境排放标准的日益严格, 安全有效的处理和处置核设施运行过程中产生的含氚低放废水的需求不断增加。本研究提出一种基于水精馏技术的含氚低放废水氚分离净化新方法, 基于该技术方法搭建低放废水氚分离实验装置, 对装置的运行参数进行研究, 开展低放废水氚分离热实验。结果表明, 该技术能够有效实现对含氚低放废水中氚的高效分离和浓缩, 净化液氚含量低至 10^2 Bq/L 量级, 浓缩液氚含量达到 10^{10} Bq/L 量级, 氚分离系数达 9.49×10^7 , 具有很大的实际应用价值。

关键词: 含氚废水; 氚分离; 氚浓缩; 水精馏; 催化交换

中图分类号: TL92+2; O615.11

文献标志码: A

文章编号: 1000-7512(2025)01-0081-06

doi: 10.7538/tws.2024.youxian.039

Tritium Separation and Purification Technology of Low Level Wastewater

GUO Shikai, CUI Feng, HAN Xuejun

(The 404 Company Limited, CNNC, Lanzhou 732850, China)

Abstract: With the development of China's nuclear power and spent fuel reprocessing industries, along with the increasingly strict environmental emission standards, there is a growing demand for the safe and effective treatment and disposal of low-level tritiated wastewater generated during the operation of nuclear facilities. This article proposes a new method for tritium separation and purification of low-level tritiated wastewater using water distillation technology. An experimental system for low-level tritiated wastewater treatment was built, and a series of experiments were conducted to study the operating parameters of the system. This work conducted the first radioactive thermal trial for tritium separation and purification from the real low-level tritiated wastewater. The results show that this technology can effectively achieve efficient separation and concentration of tritium from low-level tritiated wastewater. The tritium concentration in the purified liquid was reduced to the level of 10^2 Bq/L, while that of the concentrated liquid reached the level of 10^{10} Bq/L, achieving a tritium separation factor of 9.49×10^7 . These results demonstrate the significant potential of this water distillation technology for practical application.

Key words: tritium containing wastewater; tritium separation; tritium concentrated; water distillation; catalytic exchange

核电厂、后处理厂等核设施运行过程中会产生大量低放含氚废水,目前主要采用大气携带排放或稀释排放的方式将低放含氚废水排放至环境中,但排放设施运行受到环境温度、湿度等条件制约,且一定程度上造成氚及少量 α 、 β 放射性核素的环境排放。因此含氚废水中氚同位素的分离和净化工艺技术具有重要意义,需要研究一种新型的含氚废水净化浓缩技术及装置,实现含氚废水中氚的净化浓缩,使净化后的含氚废水中氚浓度降至生产下水平($<10^4$ Bq/L),实现含氚废水“近零排放”。

国内外尚无运行低浓度含氚废水去除设备,仅见于部分实验室相关研究,且分离倍数较低,与实际应用有较大距离^[1-6]。可用于氢同位素分离的方法有多种,如扩散和膜方法、超离心和分离喷嘴法、激光分离法、吸附法、催化交换法、低温精馏法等,但能够用于工业氚分离的只有催化交换法、电解法、低温精馏法和水精馏法^[7-9]。

催化交换法是利用催化剂对氢同位素进行分离,是最早的氢同位素分离技术,如蒸汽催化交换(VPCE)、液相催化交换(LPCE)等,具有流程简单、安全成熟的优点,但设备投资大、能耗高、经济性差;电解法和低温精馏法常结合使用,如电解催化交换+低温精馏技术(CECE+CD),交换率高、分离系数大,但操作复杂、能耗高,且运行过程中产生氢气,可能造成一定的安全风险。水精馏法是利用物质各组挥发度不同,通过精馏过程实现氢同位素分离的方法,广泛用于重水生产和反应堆的重水升级,水精馏法的主要原理是水经蒸发产生蒸汽与凝结的液态水发生气液交换,气液两相逆流接触过程中发生相际传热传质过程,同时发生同位素在相间的转移和再分配。

长期以来,水精馏法因其分离因子较小,导致分离设备体积大、耗能高、经济性差而未能应用于工业含氚废水分离。因此,为提高水精馏法的分离效果,改变填料和级联方式是重要的方向,研发高效的针对性填料可有效提高精馏效率并降低成本。

本研究采用水精馏法结合高效分离填料技术进行含氚废水中氚的分离,在保留水精馏技术优点的同时,降低水精馏分离设备的尺寸和能耗,解决传统水精馏技术存在的主要问题,以

期为核电厂、后处理厂、核事故含氚废水的规模化净化和处理提供重要技术参考。

1 低放废水氚分离实验装置

1.1 实验装置

低放废水氚分离实验装置示意图示于图1。具体实验流程如下:含氚废水在进料中和槽中加碱中和并进入进料纯化装置除去杂质后,通过2号精馏塔下部的进料口进入塔内,料液在2号塔再沸器中加热沸腾并进入2号塔塔釜,部分料液沸腾并在2号塔中垂直上升,在2号塔冷凝器中冷凝后进入1号塔再沸器,再次沸腾为蒸汽,在填料的作用下与1号塔顶部淋洗的冷凝液发生两相传质过程,另一部分料液在2号塔塔底通过循环泵送至3号塔塔顶,在填料的作用下与3号塔再沸器产生的蒸汽发生两相传质过程,如此循环往复,将氚富集至3号塔塔釜内,净化液从1号塔塔顶排出。

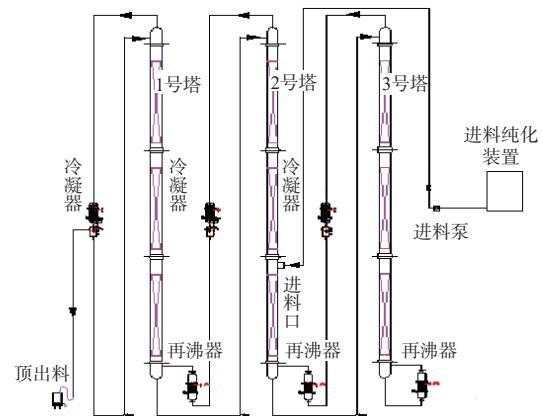


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experiment device

1.2 装置关键技术

1.2.1 高效分离填料 针对实际应用场景,需要选择专用于水同位素分离的高效分离填料。研发了一种以金属铜为主要成分的表面氧化改性合金材料,该材料亲水性能好,能够提高对水中同位素的分离效果。填料表面接触角 $<5^\circ$,每克水延展面积超过 200 cm^2 ,比表面积 $>800\text{ m}^2/\text{m}^3$,物理化学性质稳定。

1.2.2 塔级联技术 当同位素分离要求高浓缩倍数(塔内最大氚浓度/进料平均氚浓度)时,由于单塔不能达到所需理论板数,常采用多个塔节串联的方案来增加总浓缩倍数^[10-13]。

本次研究中氟浓缩对分离倍数的要求很高, 要求净化系数(塔内最大氟浓度/最小氟浓度)达到 100 万倍, 单塔不能达到所需的理论板数, 因此选择串联方式连接精馏塔, 根据计算确定塔级联方式为三级级联。

1.2.3 进料纯化技术 进料的含氟废水中含有无机酸、盐类等杂质, 在进入塔前需要进行纯化处理, 拟采用已经成熟的膜分离技术进行处理。使用膜分离技术处理时, 将含氟废水送入中和罐加碱中和, 然后将中和罐中的料液送入反渗透膜组件中, 透过侧得到脱盐的纯化水。

2 实验方法

2.1 运行参数

由于水精馏法通过气液两相中氢的交换实

现氟的稀释和富集, 因此气液两相的流量、运行温度、压力等一系列因素会影响交换效率^[5-6]。选择已安装完成的实验装置的单个精馏塔, 以 1% 重水为物料, 选取设备主要运行参数运行压力、时间、流量进行实验, 研究各参数对分离操作的影响, 确定最终运行参数。

2.2 低放废水氟分离

在确定实验装置的运行参数后, 开展低放废水氟分离热实验。首先注入去离子水启动装置, 开车的第 3 天, 装置达到平衡状态, 开始从 3 号塔底部进料, 迅速提高 3 号塔底部的氟浓度; 从第 4 天开始从 2 号塔下部进料口进料, 直至第 23 天实验装置停车。

实验装置运行期间共进料 281 L, 进料料液数据列于表 1。

表 1 进料浓度
Table 1 Feed concentration

进料料液	开车时间/d					
	3	6	8	10	12	14
α浓度/(Bq·L ⁻¹)	2.55	5.59	4.8	2.95	5.21	3.67
β浓度/(Bq·L ⁻¹)	22.7	18.6	33.2	13	70.5	24.2
氟浓度/(Bq·L ⁻¹)	2.47×10 ⁸	3.22×10 ⁸	3.10×10 ⁸	2.84×10 ⁸	2.79×10 ⁸	2.31×10 ⁸
酸浓度/(mol·L ⁻¹)	0.188	0.202	0.193	0.194	0.198	0.202
进料总量/L	80	35.5	60	35.5	35.5	35

3 结果与讨论

3.1 运行参数

3.1.1 运行压力 不同运行压力下塔底/顶氟浓度比实验结果示于图 2。由图 2 结果可知, 随着压力增加, 塔底与塔顶浓度比快速下降, 其主要原因是氢同位素的分离因子随着压力的增加而

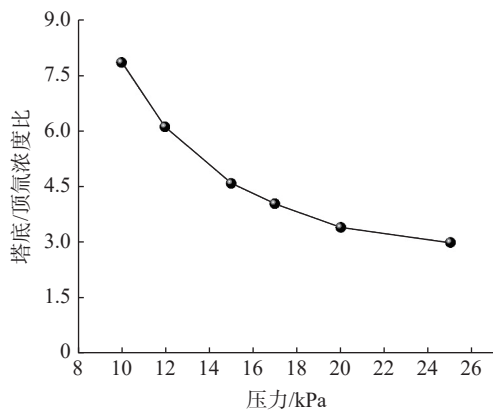


图 2 运行压力对氟浓度比影响
Fig.2 Operating pressure test result

下降。

3.1.2 运行时间 随着运行时间的增加, 精馏塔塔底、塔顶重水浓度随时间的变化示于图 3。由图 3 可以发现, 随着运行时间增加, 塔底重水浓度逐渐上升, 塔顶重水浓度逐渐下降, 运行 72 h 后浓度逐渐平稳。

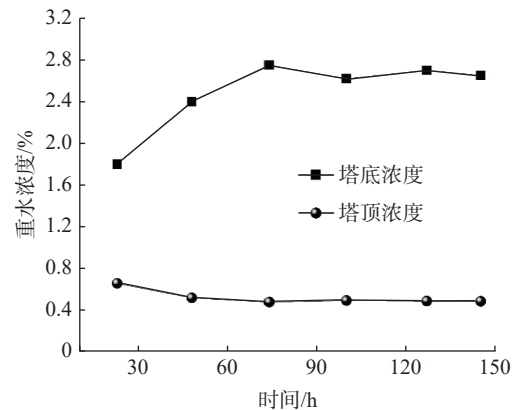


图 3 运行时间对重水浓度影响
Fig.3 Operating timetest result

3.1.3 流量 不同进料流量下塔顶/底氚浓度比实验结果示于图4。由图4可知,随着进料流量的增加,顶底氚浓度比刚开始快速降低,然后逐渐平稳。这主要由于随着流量增加,塔操作动能因子增加,填料的理论板数有所降低。

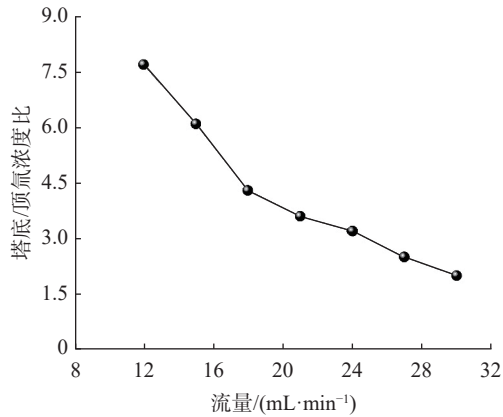


图4 进料流量对氚浓度比影响
Fig.4 Feed flow rate test result

根据上述结果,结合实验装置实际情况,确定装置基本运行参数列于表2。

表2 实验装置运行参数

序号	运行参数	数值
1	1、2号精馏塔循环泵流量/(kg·h ⁻¹)	10~15
2	3号精馏塔循环泵流量/(kg·h ⁻¹)	<5
3	1、2号精馏塔塔顶绝压/kPa	9~12
4	3号精馏塔塔顶绝压/kPa	<6
5	精馏塔塔顶温度/℃	40~55
6	再沸器运行温度/℃	50~70
7	循环冷却水温度/℃	5~10

3.2 低放废水氚分离

对1号、2号、3号塔顶和3号塔底的料液进行取样,分析料液氚浓度,主要实验数据结果列于表3。

表3 各取样点氚浓度分析结果

Table 3 Analysis results of tritium concentration at each sampling point

取样点氚浓度/(Bq·L ⁻¹)	开车时间/d					
	8	12	19	20	21	22
1号塔顶	2.38×10^4	4.46×10^4	3.39×10^2	3.32×10^2	1.50×10^3	2.36×10^3
2号塔顶	1.93×10^6	1.90×10^7	3.18×10^4	1.73×10^4	6.98×10^3	9.62×10^3
3号塔顶	3.09×10^8	1.75×10^8	5.44×10^7	5.56×10^7	5.76×10^7	5.79×10^7
3号塔底	9.68×10^9	1.56×10^{10}	2.58×10^{10}	2.73×10^{10}	2.94×10^{10}	3.02×10^{10}

3.2.1 1号塔顶氚浓度随时间的变化规律 1号塔顶料液氚浓度随时间的变化曲线示于图7。由图7可知,从运行的第3天开始进料到第12天,

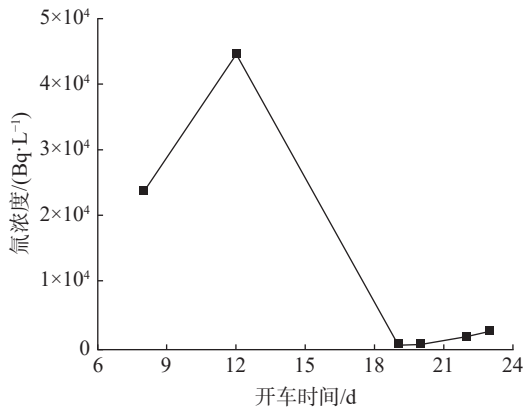


图7 1号塔顶氚浓度随运行时间的变化

Fig.7 Variation of tritium concentration on the top of tower 1 with time

1号塔顶的氚浓度始终上升,从运行的第12~19天,1号塔顶的氚浓度不断下降,在第19天后又出现缓慢的上升。实验装置运行前期氚浓度的上升可以解释为在进料量较大(24 L/d)的情况下,实验装置不能立刻平衡,如同运行时间实验结论,在停止进料后一定的时间才能达到平衡状态,而在运行的第13天,将进料量从24 L/d降低至5 L/d,说明在进料量较小的情况下,实验装置能够很快的达到平衡状态,使塔内氚浓度不断下降。而在第19天后,由于始终未排放3号塔底的浓缩液,实验装置内的较高的氚浓度导致浓缩效果降低,实验装置无法很快达到平衡,致使塔内氚浓度上升。

实验装置运行17 d后,1号塔顶氚浓度达到净化液氚浓度 1.0×10^4 Bq/L的设计目标,运行20 d后,氚浓度达到 3.32×10^2 Bq/L,证明氚浓缩装置产生的净化液氚浓度满足设计要求。

3.2.2 2号塔顶氚浓度随时间的变化规律 2号塔顶氚浓度随运行时间的变化曲线示于图8。该曲线和1号塔顶趋势类似,即从第3~12天氚浓度上升,第12~19天氚浓度下降,第19天后又缓慢上升。原因也和1号塔类似,即进料量影响了实验装置达到平衡所需时间,影响塔内的氚浓度。

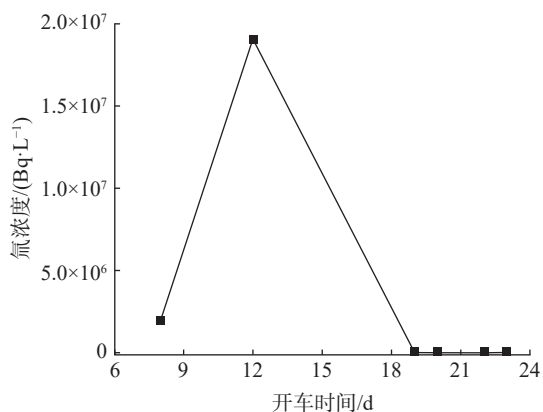


图8 2号塔顶氚浓度随运行时间的变化

Fig.8 Variation of tritium concentration on the top of tower 2 with time

3.2.3 3号塔顶氚浓度随时间的变化规律 3号塔顶氚浓度随运行时间的变化曲线示于图9。由图9可知,从开始进料的第3~19天,3号塔顶氚浓度始终在下降,第19天后变化缓慢。

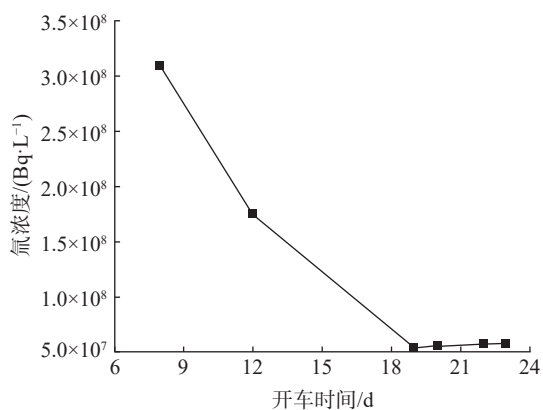


图9 3号塔顶氚浓度随运行时间的变化

Fig.9 Variation of tritium concentration on the top of tower 3 with time

从2号塔中部进料后,大部分料液将流入2号塔的塔釜,然后通过3号回流泵泵送至3号塔顶,因此3号塔顶的初始氚浓度和进料氚浓度较为接近。随着实验装置不断运行,实验装置内的氚会向塔底浓缩液的方向移动,因此塔

顶氚浓度不断下降。

氚浓度下降速率在第19天后减缓是因为进料量在第13天减少至1/4,但此时实验装置尚未平衡,氚浓度下降速率无变化。而在第19天实验装置达到平衡后,由于含氚废水进料与实验装置分离能力相匹配,塔顶氚浓度基本不变。

3.2.4 3号塔底氚浓度随时间的变化规律 3号塔底氚浓度随运行时间的变化曲线示于图10。由图10可知,随着时间的推移,3号塔底氚浓度不断上升,并在第19天后减缓。由于实验装置内的氚最终都流向3号塔的塔釜,因此3号塔底浓缩液内的氚逐渐积累,浓度不断上升,实现实验装置内氚的浓缩。氚浓度上升速率在第19天后减缓是因为进料量在第13天减少至1/4,但此时实验装置尚未平衡,氚浓度上升速率无变化。而在第19天实验装置达到平衡后,由于含氚废水进料与实验装置分离能力相匹配,氚浓度上升速率减缓至该进料量对应的增长速率。

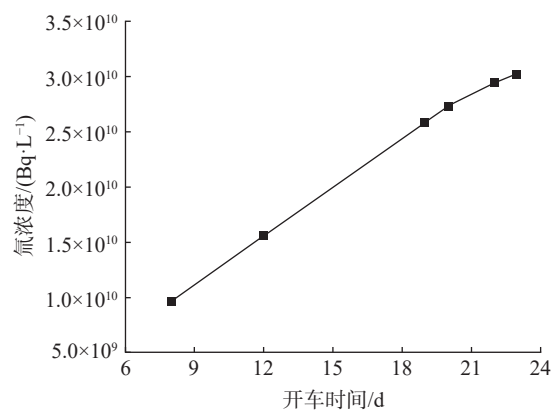


图10 3号塔底氚浓度随运行时间的变化

Fig.10 Variation of tritium concentration on the bottom of tower 3 with time

运行8 d后,3号塔底的氚浓度已达到设计目标 1.0×10^{10} Bq/L,运行23 d后,氚浓度达到 3.15×10^{10} Bq/L,证明氚分离装置的浓缩性能满足要求。

4 结论

研究为减少含氚低放废水中的氚的环境排放量,创新性地采用了水精馏技术路线结合高效分离填料技术对含氚低放废水中的氚进行分

离,开展了含氚低放废水氚分离热实验。研究确定了水精馏技术路线,选择高效催化填料并开发其制备流程,实现了催化与精馏的耦合,并搭建低放废水氚分离技术研究实验台架,确定台架运行控制参数,并开展氚分离热实验。实验结果表明,平均氚浓度为 2.8×10^8 Bq/L的含氚废水源项经实验台架处理后,净化液氚含量低至 3.32×10^2 Bq/L,浓缩液氚含量达 3.15×10^{10} Bq/L,氚浓缩倍数达到114倍,氚分离系数达到 9.49×10^7 。上述结果表明,研究所采用的氚分离技术路线有效实现了对低放废水中氚的高效分离和浓缩,降低了氚的环境排放,对未来该技术的大规模应用具有重要的借鉴意义和参考价值。

参考文献:

- [1] 许利华. 含氚废水的处理与处置[J]. 核动力工程, 1990, 11(3): 86-89.
Xu Lihua. Treatment and disposal of tritiated water[J]. Nuclear Power Engineering, 1990, 11(3): 86-89(in Chinese).
- [2] 孙银峰, 王学名, 谢银媛. 后处理厂含氚废水处理与处置的方法[C]//中国核学会核化工分会后处理专业委员会年会. 北京: 中国核学会, 2005.
- [3] 马鸿宾. 含氚废水浓缩技术[C]//中国核学会学术年会. 北京: 中国核学会, 2013.
- [4] 康艺, 阮皓, 胡石林. 含氚废水及其脱氚技术[C]. 北京: 中国核学会, 2015.
- [5] 高飞, 杨林君, 潘跃龙. 压水堆核电站含氚废水产生与排放[J]. 核化学与放射化学, 2016, 38(1): 52-56.
Gao Fei, Yang Linjun, Pan Yuelong. Production and release of tritium in PWR nuclear power plants[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2016, 38(1): 52-56 (in Chinese).
- [6] 赵森国, 刘开明, 郭士铠. 大通量低活度含氚废水浓缩除氚工艺技术研究[J]. 石油石化物资采购, 2023(11): 109-111.
Zhao Senguo, Liu Kaiming, Guo Shikai. Study on concentration and tritium removal technology of tritium-containing wastewater with large flux and low activity[J]. Petroleum & Petrochemical Material Procurement, 2023(11): 109-111 (in Chinese).
- [7] 刘江海, 贾惠敏, 于浩浩, 等. 后处理厂含氚废水处理技术[J]. 广东化工, 2023, 50(11): 168-170.
Liu Jianghai, Jia Huimin, Yu Tiantian, et al. Treatment of tritiated wastewater in reprocessing plant[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(11): 168-170 (in Chinese).
- [8] 罗阳明, 孙颖, 彭述明, 等. 含氚重水提氚工艺技术进展[C]//第二届全国核技术及应用研究学术研讨会. 绵阳: 中国物理学会, 中国核学会, 2009.
- [9] 梁小虎, 杨素亮, 杨磊, 等. 低放废水中氚的快速分离方法[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京: 中国原子能科学研究院, 2012.
- [10] 龙磊, 李虎林, 孙永芒, 等. 稳定同位素精馏生产的级联方式研究[C]//全国放射性药物与标记化合物学术交流会. 合肥: 中国核学会核化学与放射化学分会, 2014.
- [11] 夏修龙, 熊亮萍, 任兴碧, 等. 低温精馏氢同位素分离技术及其应用[J]. 核技术, 2010, 33(3): 201-206.
Xia Xiulong, Xiong Liangping, Ren Xingbi, et al. Separation technology and application of cryogenic distillation hydrogen isotopes[J]. Nuclear Techniques, 2010, 33(3): 201-206 (in Chinese).
- [12] 夏修龙. 低温精馏氢同位素分离影响因素研究[J]. 核技术, 2006, 29(3): 221-224.
Xia Xiulong. Influencing factors of hydrogen isotopes separation by cryogenic distillation[J]. Nuclear Techniques, 2006, 29(3): 221-224 (in Chinese).
- [13] 夏修龙, 王和义, 罗阳明, 等. 低温精馏氢同位素分离全回流模式研究[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(4): 314-317.
Xia Xiulong, Wang Heyi, Luo Yangming, et al. Hydrogen isotopes separation by cryogenic distillation under total reflux mode[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, 42(4): 314-317 (in Chinese).