

# 无机离子交换在放射性废液处理中的研究与应用

刘 昱

**摘 要** 综述了多种无机离子交换材料、特别是商业化产品在放射性废液处理中的研究、应用与发展，重点描述和比较了它们的净化能力和处理容量。介绍了使用无机离子交换技术处理核电站放射性废液的工业规模装置和效果，希望能对在放射性废液处理系统工艺中采用无机离子交换技术提供参考和帮助，同时对无机离子交换材料的研发提供启示。

**关键词** 无机离子交换；放射性废液处理；核素移除；净化系数；处理容量

## 1. 前言

核电厂及其他核设施在运行过程中将产生大量的中、低放射性废液，其中的主要放射性核素为裂变产物（ $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$  等）和活化腐蚀产物（ $^{60}\text{Co}$ 、 $^{54}\text{Mn}$  等），这类废液在排放前需要进行处理去除其中的放射性核素以满足法规和标准的要求。目前已有多种方法适用于处理中低放射性废液，在核工业中得到广泛应用的包括化学沉淀、离子交换、蒸发和膜技术等。随着科技的发展，这些方法也得到了不断的完善和改进以提高经济型、处理能力和克服原有缺点。

离子交换技术因为其工艺流程简单、运行成本较低、具备较好的选择性和较高的效率，是应用最广泛的放射性废液处理方法<sup>[1-2]</sup>，该技术已在大量核电厂和核设施中得到证明。但是离子交换技术也存在一些缺点，其中离子交换介质的选择性和废离子交换介质的处置最为突出。

传统离子交换技术采用的介质一般是有机树脂材料，这类离子材料在处理低含盐量废液时效果较好，在高含盐量放射性废液中，非放射性离子的浓度相比放射性离子要高很多，由于传统离子交换介质对特定离子的选择性较差，因此它对高含盐量废液的处理效果较差<sup>[1,3]</sup>。

离子交换介质饱和以后，有两类方法对其进行处理，一种是对其进行再生复用，另一种是对其进行预处理（脱水、干燥和压缩等）后直接固化为固体废物。在核电厂中，由于对离子交换介质进行再生会产生大量的二次废物（中低放废液），因此，一般不对其进行再生，而是采用第二种方法，即进行预处理后固化。传统离子交换树脂是有机物，其固化体在长期存放过程中，特别是当水渗入到固化体中后，有机树脂会发生肿胀现象，该现象将导致固化体表面开裂（严重时可能导致整个固化体破裂），最终导致出现放射性核素迁移和释放<sup>[1]</sup>。

随着技术的进步和发展，无机离子交换材料因其具有高选择性、在最终处置物中性质稳定、适应性强等特点逐渐应用于放射性废液处理，作为有机树脂的替代或补充，以弥补有机树脂的上述缺点。在核工业放射性废液中应用的主要无机离子交换材料可以分为三类：沸石、低溶解度化合物和盐、以及氰亚铁酸盐。本文将综述上述三类无机离子交换材料在放射性废液处理中的研究、应用与发展，比较它们的净化能力和处理容量，介绍综合使用无机离子交换技术处理核电站放射性废液的装置和效果，希望能对在放射性废液处理系统工艺中采用无机离子交换技术提供参考和帮助。

## 2.主要参数和指标

在无机离子交换技术的研究和应用中，通常使用分配系数，选择系数，净化系数等参数和指标来衡量无机离子交换对放射性废液或特定核素的净化效果。

分配系数  $k_d$ ：废液处于平衡状态时，被吸收核素在离子交换介质中浓度与在溶液中浓度之比，单位一般为  $ml/g$ ，通常用于衡量间歇流程中无机离子交换介质对核素的吸附能力。在相同的平衡态，间歇流程与柱流程得到的  $k_d$  是等价的，因此可使用间歇过程的结果来估计柱流程的处理能力<sup>[3]</sup>。

$$k_d = \frac{A_0 - A_e}{A_e} \times \frac{V}{m}$$

式中， $A$  为废液的单位放射性，下标  $0$  和  $e$  表示初始时刻和平衡（结束）时刻， $V$  为处理的废液体积， $m$  为无机离子交换介质的质量。

在核电站和核设施的放射性废液处理以及连续的柱流程中，通常使用净化系数  $DF$  表示处理装置对放射性废液的净化效果，它等于处理前后废液或特定核素的单位放射性比值。

$$DF = \frac{A_0}{A_e}$$

$DF$  与处理的废液量有关，随着废液处理体积的增加， $DF$  会逐渐下降。因此，一般使用体积减小系数  $VRF$  来表示离子交换介质的处理量，体积减小系数等于处理的废液体积与产生的二次废物（离子交换介质）体积之比。

因为高选择性是无机离子交换的一个主要特点，所以选择系数  $K_{P/Q}$  用于衡量同时含有  $P$  和  $Q$  两种核素（一般  $P$  为放射性核素， $Q$  为非放射性核素）的废液处于平衡状态时，无机离子交换介质对  $P$  的吸附能力即选择性。在工程中一般可以通过下式计算选择系数，式中  $c$  为核素的单位浓度。

$$K_{P/Q} = \frac{c_0^P - c_e^P}{c_e^P} \bigg/ \frac{c_0^Q - c_e^Q}{c_e^Q}$$

考虑到离子交换过程中长寿命核素的衰变可以忽略不计，可以使用废液中物质（核素）的单位浓度代替单位放射性计算上述指标，得到的结果与通过单位放射性计算的结果基本相同。因此，在非放射性环境下的研究和实验中，也可以使用单位浓度计算得到这些指标，用于估计无机离子交换介质和装置在放射性环境中的表现。

因为不同的指标适用于不同的情况，因此本文中将使用上述指标说明和比较各类无机离子交换技术对于放射性废液的处理净化效果。

### 3. 沸石

沸石是最早被用于处理放射性废液的无机离子交换材料，可从自然界获得或者人工合成，因其结构的比表面积很大，所以能够较好的移除废液中的放射性核素，同时对沸石组成和结构的研究也为其他无机离子交换材料的研发提供了参考。实验<sup>[4]</sup>研究了废液 pH 值、沸石颗粒大小等因素对净化效果的影响，结果表明当废液 PH 值约等于 8，流速小于每小时 5 倍离子交换介质体积时，颗粒大小为 0.25~1.0 毫米的斜发沸石（Clinoptilolite）能够有效移除含钠 1.5g/L 中、低放废液中的 <sup>137</sup>Cs 和 <sup>90</sup>Sr，其净化系数列于表 1。可以看出斜发沸石的净化能力较强，且处理容量比较高，<sup>137</sup>Cs 的穿透流量大于 2000，<sup>90</sup>Sr 的穿透流量在 1000 左右。

表 1 斜发沸石对 <sup>137</sup>Cs 和 <sup>90</sup>Sr 的净化系数

137Cs		90Sr	
VRF	DF	VRF	DF
492	6 300	404	10500
1050	7 200	900	4500
1634	4 490	1058	370
2250	4 070	1400	340

在 Metsamor 核电站（VVER-440 压水堆），对使用当地大量天然存在的沸石处理放射性废液进行了研究<sup>[5]</sup>，沸石在使用前先经过能量为 8Mev 的电子辐照改性，以增强颗粒状沸石对离子的吸附能力。改性后的沸石被用于净化低含盐量放射性废液以移除其中的主要放射性核素 Cs 和 Co，结果表明该交换介质对 <sup>137</sup>Cs 的净化系数可达 750、<sup>134</sup>Cs 的净化系数可达 1400、<sup>60</sup>Co 的净化系数为 20，对放射性废液的总净化系数为 1000。

第三代核电厂 AP1000 的放射性废液处理系统使用离子交换技术做为其主要处理手段，该系统的离子交换处理单元由四个串联的离子交换装置组成，第一个离子交换床同样使用斜发沸石作为其离子交换介质<sup>[6]</sup>，其对铯的预期净化系数为 100，该数值来源于文献<sup>[7]</sup>。使用沸石做为离子交换介质的主要缺点有两个，一是在处理高含盐废液时，其处理容量较低，二是沸石的机械性能一般，在水流冲击下易破碎。

4. 低溶解度氧化物和盐

低溶解度的金属水合氧化物、硅钛酸盐和磷酸盐是被广泛研究和应用的无机离子交换介质，用于吸收和移除特定的放射性核素。

水合氧化钛和钛酸盐对 Sr 具有较高的选择性，芬兰 FORTUM 公司研发的基于钛酸纳的无机离子交换材料 SrTreat 在高 PH 值（PH≥10）时，选择系数  $K_{Sr/Na}$  达到 200000<sup>[8]</sup>。该材料的首次工业规模应用是处理 22kBq/l 的中等含盐量放射性废液，在处理 2500 交换介质体积的废液后，对 <sup>90</sup>Sr 的净化系数为 7000。日本原子能研究院使用 7.4GBq/l 的模拟高含盐量废液对不同直径的 SrTreat 进行了实验，废液处理量超过 1000 交换介质体积时，该材料对 Sr 的最小净化系数为 2000<sup>[9]</sup>。

西屋 SRS 工厂对包括 SrTreat 在内的 14 种基于钛酸氢纳（Monosodium Titanate，MST）的颗粒状材料处理高放废液进行了研究，间歇实验结果<sup>[10]</sup>表明，在处理真实废液时，通过内部水解法得到的 MST 及 SrTreat 对 Sr 的移除效果最好，MST（内部水解法）的 DF=623， $k_d=1.55 \times 10^5$ ，SrTreat 的 DF=157， $k_d=3.39 \times 10^5$ ；此外，分别对通过内部凝胶法和内部水解法得到的 MST 进行了柱实验<sup>[11]</sup>，模拟废液一次性通过三种离子交换柱，离子交换柱的数据见表 2。实验结果表明，在实验 1 和 3 中，当 VRF 达到 2900 时，MST 基本上移除了废液中所有 Sr；在实验 2 中，因为流量提高，当 VRF 为 1750 时，DF 下降到 20，可见体积流量对 MST 移除放射性核素的影响比较大。

表 2 钛酸氢纳 MST 实验离子交换柱数据

编号	离子交换介质	质量 g	体积 ml	高/直径	体积流量 BV/hr
1	MST（内部凝胶法）	1.86	3.38	7.2	5.3
2	MST（内部凝胶法）	0.92	2.0	4.3	15
3	MST（内部水解法）	1.34	2.2	4.9	13.6

BV: 离子交换介质体积

钛硅酸盐晶体（Crystalline Silicotitanate，CST）因为具备较好的化学、辐射和热稳定性在美国得到了广泛的研究，其选择系数  $K_{Sr/Na}$  可达 18000，因此常用于高钠含量放

射性废液的处理。在 INEEL，对颗粒状的 CST 商业化材料 IONEV IE-911 处理酸性放射性废液进行了实验室规模（15cm<sup>3</sup>）和中等规模（500cm<sup>3</sup>）的柱实验<sup>[12-13]</sup>，体积流量均为 5BV/hr。因为该材料使用 Zr(OH)<sub>4</sub> 作为机械载体，实验室规模的实验对其处理酸性废液（0.5M HNO<sub>3</sub>）的稳定性进行了测试，通过测量处理前后废液中 Zr 和 Ti 的含量表明，超过 97% 的 CST 保持其颗粒态，在对 Cs 的移除能力的实验中，在处理量约为 250 交换介质体积时，其净化系数为 100；在中等规模实验中，CST 对 Cs 的移除能力有所下降，要达到 100 净化系数，处理量只有 100 交换介质体积。SRS 和 ORNL 对应用 IONEV IE-911 在不同的条件下处理中性和碱性放射性废液做了大量实验<sup>[14-15]</sup>，结果表明废液特性对 Cs 净化效果有较大的影响。此外，钛硅酸盐晶体在碱性条件下对 Sr 也具备一定的移除能力。<sup>[16-17]</sup>

磷钼酸铵（Ammonium molybdophosphate, AMP）能从酸性废液中有效的移除放射性 Cs 并且具备较好的稳定性，但因为该材料是细粉状晶体，需要载体材料配合才能应用于工业规模的离子交换工艺。使用聚丙烯腈（PAN）作为载体的 AMP 实验<sup>[18]</sup>表明它具备优秀的 Cs 净化能力，当废液流量为 22BV/hr，处理量为 400 交换介质体积时，对 Cs 的 DF 可达到 500。在比较 AMP 和 CST 净化模拟酸性废液的柱实验<sup>[19]</sup>中，实现相同的 DF 时，AMP-PAN 的 VRF 是 IONEV IE-911 的 25 倍以上。但是由于载体 PAN 是有机物，废交换介质的处理较复杂，因此也有研究使用无机物作为 AMP 的载体。ORNL 合成了使用磷酸氢锆作为载体的 AMP-ZrHP，并将其与 AMP 粉末和 AMP-PAN 在间歇实验中进行了比较<sup>[20]</sup>，结果表明，AMP-ZrHP 的 DF 是 AMP 粉末的 50%，AMP-PAN 的 80%。在印度，使用 ZrP 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为 AMP 载体<sup>[21-22]</sup>也被研究能够有效的从酸性废液中移除 Cs。但是上述使用无机物作为载体的实验均为间歇流程，所以还需要对其开展柱流程实验以确定其性能。

在核电站中，除开 Cs、Sr 等裂变产物以外，活化腐蚀产物 Co、Mn 等也是中低放废液中的主要放射性核素，在停堆期间尤为突出。金属氧化物对这类腐蚀产物表现出了良好的吸附性，其中 MnO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 在间歇实验<sup>[23]</sup>中的得到分配系数最高。FORTUM 公司研发的基于 TiO<sub>2</sub> 的无机离子交换材料 CoTreat 能够从废液中有效移除放射性 Co、Mn，研究<sup>[24]</sup>使用了该材料处理 Loviisa 核电站（VVER-440 压水堆）、Ginna 核电站（西屋 2 环路压水堆）、Shearon Harris 核电站（西屋 3 环路压水堆）和 Diablo Canyon（西屋 4 环路压水堆）的地面废液，间歇实验的分配系数和实验室规模柱流程实验（过滤+无机离子交换）的 DF 如表 3 所示，从表中可以看出每种核素的移除效果受废



液性质影响较大。考虑到实验中离子交换柱的容积比较小，可能存在通路效应，因此实际应用中 DF 应该更高。

表 3 CoTreat 处理核电厂地面废液的实验结果

	间歇实验的分配系数				柱流程实验的总净化系数 (0.45μm 过滤+无机离子交换)			
	Loviisa	Ginna	Diablo Canyon	Shearon Harris	Loviisa	Ginna	Diablo Canyon	Shearon Harris
pH	6.71	6.95	6.34	6.85				
BV					36000	4700	4000	7400
Co-60	59000	49000	78000	215000	280	100	34	90
Co-58	BDL	36600	390000	335000	BDL	35	180	150
Mn-54	BDL	57000	307000	600000	270	100	88	150
Ag-110m	BDL	190000	26000	N/A	135	9	5	N/A

BDL: 放射性低于最低测量值 N/A: 无数据

5 氰亚铁酸盐

过度金属（Ni、Co、Fe 等）的氰亚铁酸盐对 Cs 离子具有优异的选择性，其粉末状形式在 60 年代已作为沉淀剂大规模工业应用于核设施的放射性废液处理，被证明是具备良好的化学稳定性、机械稳定性和耐辐照性能的放射性 Cs 吸收介质<sup>[25]</sup>。但由于该材料缺少具备机械性能良好的颗粒状的形式，其在离子交换装置的应用受到了一定的限制。近年来，通过对合成方法进行改进或使用其他材料作为载体，成功得到了颗粒形式的氰亚铁酸盐及其商业化产品，具备良好的机械性能并能够满足柱工艺的要求。

基于氰亚铁酸钴钾的离子交换材料 CsTreat 具备很强的耐辐照性能和 pH 适应能力，选择系数  $K_{Cs/Na}=1500000$ 、 $K_{Cs/K}=50000$ <sup>[26]</sup>。该材料最早被工业应用于净化废液处理系统蒸发装置的蒸残液以减小最终处置物的体积，1991 至 2000 年芬兰 Loviisa 核电厂（VVER-440 压水堆）使用了 14 个 8L 的无机离子交换床便处理了 900 立方米的高纳含量碱性（240 g/L NaNO3、pH=11.5）蒸残液，<sup>137</sup>Cs 和 <sup>134</sup>Cs 的 DF 为 1000，废液的 DF 为 2000，处理后的废液可直接排向环境，VRF 达到 8000，综合其他因素，最终处置物的体积减小为原来的 1/1600<sup>[3, 27]</sup>。该材料也在美国 Callaway NPP 核电厂（西屋 4 环路压水堆）和芬兰 Olkiluoto 核电厂（ABB 沸水堆）中用于处理放射性和含盐量较低的地面废液，在处理的废液量超过 8000 和 20000 离子交换介质体积时，DF 均能够达到 1000 左右。在日本原子能院使用 CsTreat 处理中高放后处理废液的实验中，当处理量超过 1000 交换介质体积时，Cs 的净化系数保持在 2000 以上<sup>[27]</sup>。

俄罗斯对使用无机离子交换技术处理放射性废液也进行了大量的研究，在此基础上，Termoksid 公司研制出了一系列基于不同材料的商业化无机离子交换产品，其中 Termoksid-35 的应用最为广泛。Termoksid-35 通过溶胶-凝胶方法合成，关键成分是氰亚铁酸镍，并使用氢氧化锆作为载体提高其机械性能和抗碱性能力，以适应核电站的放射性废液的特性。研究<sup>[28]</sup>表明 Termoksid-35 对 Cs 具有良好的吸附性，在碱性环境下  $k_d$  可达  $6.6 \times 10^5$ ，同时将废 Termoksid-35 置于除盐水中存放 3 年后，其对 Cs 的吸附量没有出现变化，表现出了良好的解吸附性能。该产品已在 Kalinin 核电站和 Balakov 核电站（VVER-1000 压水堆）中用于深层净化蒸发装置的蒸馏液<sup>[29-30]</sup>，当 VRF=30000，体积流量为 300BV/hr 时，净化后废液的放射性均小于仪器的最低测量值（5.5 Bq/l），即  $DF > 225$ ，当 VRF=60000 时， $DF=130$ 。为了减小最终处置物的体积，对 Termoksid-35 处理 Kalinin 核电站蒸发装置蒸残液进行了实验<sup>[31]</sup>，蒸残液中  $^{137}\text{Cs}$  的单位放射性为  $1.3 \times 10^7$  Bq/l，结果表明，随着废液处理量增加到 440 BV，Termoksid-35 的净化系数保持在  $10^5$  左右。同时，CsTreat 等其他商业化材料也被用于处理相同的废液以进行对比，CsTreat 的净化系数保持在 1000 到 10000 之间，但是处理容量较小，穿透流量为 260 BV 附近。

从 SrTreat 和 Termoksid 处理放射性废液的研究和应用可以看出氰亚铁酸盐不仅对 Cs 离子具有优异的选择性，而且对不同类型的废液有较强的适应性。可用于处理蒸发装置的蒸残液、蒸发装置的蒸馏液和燃料处理厂的具有不同含盐量、不同单位放射性的废液。

## 6 无机离子交换材料的联合使用

通常，废液中的放射性主要由其中的一种或几种核素贡献，例如核电厂产生的中低放废液中主要放射性核素包括  $^{137}\text{Cs}$  等裂变产物，也包括了  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{54}\text{Mn}$  等活化腐蚀产物。无机离子交换介质的特性决定了其对某一种核素具备较强的选择性，但同时对其他核素的吸收能力则较低。因此，如果使用无机离子交换装置作为放射性废物处理系统的主要净化单元，则可串联设置几个无机离子交换容器对废液进行处理，这样能够充分利用不同材料对不同核素的高选择性提高整个装置的净化系数，也能够提高离子交换介质的处理容量。

芬兰 FORTUM 公司在其研发的几种材料 CsTreat、SrTreat 和 CoTreat 的基础上，设计了基于无机离子交换技术的核素移除系统和硼酸回收系统，用于处理核电站蒸发装

置蒸残液及其他各种放射性废液，以回收硼酸或移除废液中的铯和活化腐蚀产物。目前，这套装置已在匈牙利 Paks 核电厂（VVER-440 MW 压水堆）投入使用<sup>[32]</sup>，由硼回收单元、核素移除单元、有机杂质处理单元和超滤单元组成，使用的无机离子交换介质为 CsTreat 和 CoTreat。整个系统的处理能力为 240l/h，对 Cs 的净化系数高于 1000，对 Mn, Co, Nb, Zr 和 Ag 等腐蚀产物的总净化系数高于 100。整套系统可以最小化最终形成的固体废物体积。相比直接固化等传统的处理技术（类似 CPR1000 废液处理系统和硼回收系统），该装置能够将废物最终体积减小到原来的 1/40 到 1/90。同时，该公司也推出了基于无机离子交换技术的移动处理系统，并且已成功应用到爱沙尼亚和苏联的部分核设施用于处理放射性废液<sup>[27, 33]</sup>。

在俄罗斯 Smolensk 电厂（RBMK 1000MW 石墨堆），联合使用了 Termoksid 公司的产品处理放射性废树脂再生废液，分别对 Termoksid-3A（基于磷酸锆）+Termoksid-35 和 Termoksid-3K（基于氢氧化锆）+Termoksid-35 的组合进行了比较。结果<sup>[34]</sup>显示 Termoksid-3K+Termoksid-35 组合的放射性核素移除效果更加优异，当 PH 值在 9.3~9.4，体积流量为 5BV/hr，废液处理容量为 910 介质体积时，Cs 的净化系数达到  $4 \times 10^4$ ，Co 的净化系数达到 300，放射性废液的总净化系数为  $6 \times 10^3$ 。

由此可已看出，联合使用 2 种的无机离子交换材料对组分较为复杂（主要核素为 Cs 和腐蚀产物）的核电站中的放射性废液进行处理，能够取得比较好的净化效果。

## 7 结束语

无机离子交换是一个复杂的物理化学过程，涉及了离子交换和化学吸附等，许多材料被证明是良好的放射性核素吸收介质，但是因为难以获得其颗粒态形式，或颗粒态的水力机械性能较差，限制了在无机离子交换中的应用。目前通过改变介质的成型工艺如采用溶胶-凝胶法，或者使用其他材料作为机械载体得到了一些各方面性能均较好的无机离子交换介质。

我国科研设计人员也开发了颗粒态的无机离子交换材料，但尚缺乏大规模的实验及工业应用。从上文可以看出，不同的实验类型、实验规模得到的净化系数和处理容量都有一定的区别。例如间歇实验的  $k_d$  一定程度反映了无机离子交换介质对放射性核素的吸附能力，但从表 3 的数据可以看出， $k_d$  与交换介质在柱流程试验中的对核素的净化能力可能出现不一致的情况，同时柱实验的规模对净化效果也有一定的影响，因



此在工程应用无机离子交换技术处理放射性废液之前需要进行工业规模的柱流程实验以确定和验证其实际性能。

通过本文的综述可以看出，无机离子交换材料因为具备高选择性、较好的热稳定性和耐辐照性，同时其产生的二次废物可直接作为固体废物处理且长期存放时性质稳定，可替代传统的有机树脂或作为其补充应用于放射性废液处理。目前针对不同类型的废液，已研发出了不同的离子交换介质如沸石、钛酸盐、CST、AMP、金属氧化物和氰亚铁酸盐等及其商业化产品。这些材料已被研究或工业应用于处理核电站和核设施中的各种放射性废液，并对  $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$  等裂变产物和  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{54}\text{Mn}$  等活化腐蚀产物具备良好的移除能力。

单独或者联合使用不同的无机离子交换材料可对废液进行深层净化，进一步降低排放口的单位放射性，减少对环境的影响，同时满足日益严格的法规和标准要求；对较高含盐量、较高放射性废液进行处理，分离出其中的主要核素，减少废物体积、降低处置费用提高电站的经济性，并实现最终处置物最小化。

## 参考文献

- [1] IAEA, Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers: Technical Reports Series No. 408[R]. VIENNA:IAEA, 2002.
- [2] IAEA, Policies and Strategies for Radioactive Waste Management: IAEA Nuclear Energy Series No. NW-G-1.1[R]. VIENNA:IAEA, 2009.
- [3] Koivula R, Harjula R, Lehto J. Selective Removal of Radionuclides from Nuclear Waste Effluents Using Inorganic Ion Exchangers: proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Combined and Hybrid Adsorbents - Fundamentals and Applications, Kiev, UKRAINE, Sep 15-17, 2005[C]. DORDRECHT: Springer, 2006.
- [4] Elizondo NV, Ballesteros E, Kharisov BI. Cleaning of Liquid Radioactive Wastes Using Natural Zeolites[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2000,52(1):27-30.
- [5] Yeritsyan HN, Sahakyan AA, Harutunyan VV, et al. Natural Zeolites and Application in Liquid Waste Treatment: proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Brilliant Light Facilities and Research in Life and Material Sciences, Yerevan, ARMENIA, Jul 17-21, 2006[C]. DORDRECHT: Springer, 2007.
- [6] Westinghouse. Ap1000 Design Control Document [M]. NRC. 2009.
- [7] Ekechokwu OE. Reduction of Cesium and Cobalt Activity in Liquid Radwaste Processing Using Clinoptilolite Zeolite at Duke Power Company: proceedings of the Proc Waste Management, Tucson, Arizona, 1992[C].

- [8] Tusa E, Harjula R, Yarnell Y. Fifteen Years of Operation with Inorganic Highly Selective Ion Exchange Materials: proceedings of the Waste Management Conference, Tucson, Arizona, 2007[C].
- [9] Lehto J, Brodtkin L, Harjula R, et al. Separation of Radioactive Strontium from Alkaline Nuclear Waste Solutions with the Highly Effective Ion Exchanger Srtreat[J]. Nuclear Technology, 1999,127(1):81-87.
- [10] Nash CA, Hobbs DT, Wusu KA, Phase I Technical Report for the Engineering of Monosodium Titanate:WSRC-TR-2004-00286[R]. Aiken:SRS, 2004.
- [11] Nash CA, Crowder ML, Wusu KA, et al. Engineering Monosodium Titanate for Adsorption Column Processes: proceedings of the Waste Management Conference, Tucson, Arizona, 2005[C].
- [12] Tranter TJ, Tillotson RD, Todd TA. Laboratory-Scale Column Testing Using Crystalline Silicotitanate (IONSIV (TM) IE-911) for Removing Cesium from Acidic Tank Waste Simulant. 1: Cesium Exchange Capacity of a 15-Cm(3) Column and Dynamic Stability of the Exchange Media[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2005,23(4):583-593.
- [13] Tranter TJ, Tillotson RD, Todd TA, et al. Laboratory-Scale Column Testing Using Crystalline Silicotitanate (IONSIV (TM) IE-911) for Removing Cesium from Acidic Tank Waste Simulant. 2: Determination of Cesium Exchange Capacity and Effective Mass Transfer Coefficient from a 500-Cm(3) Column Experiment[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2005,23(4):595-609.
- [14] HAMM LL, Hang T, McCabe DJ, et al., Preliminary Ion Exchange Modeling for Removal of Cesium from Hanford Waste Using Hydrous Crystalline Silicotitanate Material:WSRC-TR-2001-00400[R]. Aiken:SRS, 2004.
- [15] Huckman ME, Latheef IM, Anthony RG. Ion Exchange of Several Radionuclides on the Hydrous Crystalline Silicotitanate, UOP IONSIV IE-911: proceedings of the 10th Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications, Gatlinburg, Tennessee, Oct 20-24, 1997[C]. NEW YORK: Marcel Dekker Inc, 1999.
- [16] Hobbs DT, Blume MS, Thacker HL, Screening Evaluation of Alternate Sorbents and Methods for Strontium and Actinide Removal from Alkaline Salt Solution:WSRC-TR-2001-00072[R]. Aiken:SRS, 2001.
- [17] Marinin DV, Brown GN. Studies of Sorbent/Ion-Exchange Materials for the Removal of Radioactive Strontium from Liquid Radioactive Waste and High Hardness Groundwaters[J]. Waste Management, 2000,20(7):545-553.
- [18] Herbst RS, Law JD, Todd TA, et al., Integrated Amp-Pan, Truex, and Srex Flowsheet Test to Remove Cesium, Surrogate Actinide Elements, and Strontium from Ineel Tank Waste Using Sorbent Columns and Centrifugal Contactors:INEEL/EXT-2000-00001[R]. Idaho Falls:INEEL, 2000.
- [19] Todd TA, Romanovski VN. A Comparison of Crystalline Silicotitanate and Ammonium Molybdophosphate-Polyacrylonitrile Composite Sorbent for the Separation of Cesium from Acidic Waste[J]. Radiochemistry, 2005,47(4):398-402.
- [20] Collins JL, Aderson KK, Development of Spheroidal Inorganic Sorbents for Treatment

- of Acidic Salt-Bearing Liquid Waste:ORNL/TM-2000/367[R]. Oak Ridge:ORNL, 2001.
- [21] Satyanarayana J, Murthy GS, Sasidhar P. Adsorption Studies of Cesium on a New Inorganic Exchanger Ammonium Molybdophosphate - Alumina (Amp - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999,242(1):11-16.
  - [22] Murthy GS, Sivaiah MV, Kumar SS, et al. Adsorption of Cesium on a Composite Inorganic Exchanger Zirconium Phosphate - Ammonium Molybdophosphate[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2004,260(1):109-114.
  - [23] Granados F, Bertin V, Bulbulian S, et al. Co-60 Aqueous Speciation and pH Effect on the Adsorption Behavior on Inorganic Materials[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2006,64(3):291-297.
  - [24] Harjula R, Lehto J, Paajanen A, et al. Testing of Highly Selective Cotreat Ion Exchange Media for the Removal of Radiocobalt and Other Activated Corrosion Product Nuclides from NPP Waste Waters: proceedings of the Waste Management Conference, Tucson, Arizona, 1999[C].
  - [25] IAEA, Chemical Precipitation Processes for the Treatment of Aqueous Radioactive Waste:Technical Reports Series No. 337[R]. VIENNA:IAEA, 1992.
  - [26] Tusa E, Harjula R, Lehto J. Use of Novel Highly Selective Ion Exchange Media for Minimizing the Waste Arisings from Different NPP and Other Liquids: proceedings of the Waste Management Conference, Tucson, Arizona, 2003[C].
  - [27] Harjula R, Lehto J, Paajanen A, et al. Removal of Radioactive Cesium from Nuclear Waste Solutions with the Transition Metal Hexacyanoferrate Ion Exchanger Cstreat[J]. Nuclear Science and Engineering, 2001,137(2):206-214.
  - [28] Sharygin L, Muromskiy A, Kalyagina M, et al. A Granular Inorganic Cation-Exchanger Selective to Cesium[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2007,44(5):767-773.
  - [29] Sharygin LM, Muromskii AY, Moiseev VE, et al. Ultrapurification of Condensates from Evaporators in Nuclear Power Plants for Removal of Radionuclides with a Selective Inorganic Sorbent[J]. Atomic Energy, 1996,80(6):454-456.
  - [30] Sharygin LM, Muromskii AY. New Inorganic Sorbent for Ion-Selective Purification of Liquid Radioactive Wastes[J]. Atomic Energy, 2000,89(2):658-662.
  - [31] Savkin AE, Dmitriev SA, Lifanov FA, et al. Comparative Characteristics of Selective Sorbents for Treatment of the Evaporator Concentrates from NPP: proceedings of the Waste Management Conference, Tucson, Arizona, 1999[C].
  - [32] Szabó B, Tusa E, Mattila E. New System Installed for Nuclide Removal and Boron Recovery at the Paks NPP in Hungary: proceedings of the Waste Management Conference, Tucson, Arizona, 2004[C].
  - [33] Tusa E. Use of Nuclide Removal System (Nures) for Clean-up of Different Waste Liquids: proceedings of the CEG workshop on Methods and Techniques for Radioactive Waste Management Applicable for Remediation of Isolated Nuclear Sites, Petten, Netherlands, 2004[C]. IAEA.
  - [34] Sharygin LM, Muromskii AY, Kalyagina ML, et al. Precipitation-Sorption Technology for Purifying the Regeneration Solutions of Condensate-Removal Filters at the Smolensk

Nuclear Power Plant[J]. Atomic Energy, 2003,95(1):466-472.

# Research and Application of Liquid Radwaste Treatment by Inorganic Ion Exchange

LIU Yu

**Abstract** Research, application and development of liquid radwaste treatment by numbers of inorganic ion exchange materials especially commercial products is reviewed and summarized in this paper which is focused on description and comparison of their decontamination factor and process capacity. Industrial application, equipment and effect using inorganic ion exchange technology is also been introduced. It is expected this work will be referential and useful for involving such technology in liquid radwaste system process, and for research and development of inorganic ion exchange products for liquid radwaste treatment meanwhile.

**Keyword** Inorganic ion exchange; liquid radwaste treatment; nuclide removal; decontamination factor; process capacity;