

新型沉淀吸附剂——水胀云母净化 放射性废水的研究

苏锡光 王鹏飞 谢莲英 于学仁

在一定的pH值范围内,水胀云母对废水中的Cs、Sr、RE、Ru等核素均有良好的净化作用;其中对Cs的净化系数可达 10^8 ,还能有效地去除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等,使水得到软化。本文着重讨论了影响水胀云母净化放射性废水效果的各种因素,水胀云母和磷酸盐混凝处理废水的效果,提出了用一级沉淀处理废水获得净化系数达到100以上的主要工艺条件。

一、引言

至今,凝絮沉淀工艺过程仍是处理放射性废水的重要方法之一。应用新的凝絮沉淀剂,提高放射性的去除率,是凝絮沉淀工艺过程研究的一个重要方面。水胀云母是一种层状结构的硅酸盐,具有遇水溶胀、吸附载带水溶液中金属离子的特性。因此,我们研究了水胀云母沉淀处理放射性废水的效果及主要影响因素、水胀云母与磷酸盐混凝对废水的处理。实验结果表明,废水经一次沉淀处理、放射性去除率可达99%以上。

二、实验部分

1. 实验基本方法 准确移取一定pH值的废水(表1)若干毫升,置于磨口玻璃三角烧瓶里,随后加入一定量的水胀云母或其它混凝剂,摇动三角烧瓶使沉淀剂与水样均匀混

表1 放射性废水的主要组份与水质

废水类别	总 β , 居里/升	^{90}Sr , 居里/升	^{137}Cs , 居里/升	RE, 居里/升	^{106}Ru , 居里/升	总硬度, 毫克当量/升	含盐量, 克/升
模拟废水	—	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-6}$	—	—	—	0.5
I	3.77×10^{-6}	6.47×10^{-7}	2.39×10^{-6}	8.47×10^{-7}	1.40×10^{-8}	> 4.2	0.756
II	4.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.6×10^{-4}	2.0×10^{-8}	6.3	3.75

合,盖紧后在一定温度下静置沉降若干小时,然后取其上层清液分析,测定其放射性强度,并求出净化系数。

2. 水胀云母的筛选 供实验用的水胀云母系国家建材总局人工晶体研究所的研制产品。它的堆积密度为1.1—1.5克/厘米³,在净水中溶胀系数为5—6,外观呈淡灰色,是一种片状晶体。按实验基本方法测定水胀云母1#,3#,9#对废水中Cs等的去除率,其中以云母1#的净化效果为好(见表2)。因此,取云母1#为主要实验试样。

表 2 不同类型水胀云母的比较

(温度: 室温; pH~9)

水胀云母类型	废水类别	云母用量, ppm	^{137}Cs 去除率, %	^{90}Sr 去除率, %	总 β 去除率, %
1*	模拟废水	3300	99.7	96.2	—
1*	I	1000	99.5	—	93.4
1*	II	1000	96.2	—	76.2
3*	模拟废水	3300	96.4	63.0	—
9*	模拟废水	3300	98.5	85.9	—
9*	II	1000	77.0	—	57.4

3. 废水净化试验 取 I、II 类废水为水样, 按实验基本方法, 测试了云母 1* 对废水的净化效果及其影响因素。研究了云母、磷酸盐混凝沉淀的主要工艺条件, 并在此基础上进行了废水体积为 0.4 升的试验。

三、结果与讨论

1. 水胀云母净化放射性废水

实验结果表明, 水胀云母对废水中的放射性核素有良好的去除效果。云母 1* 处理 I 类废水, 对总 β 和 ^{137}Cs 放射性的去除率分别在 90% 和 99% 以上。增大云母用量对 II 类废水能获得同样效果 (见表 3)。

表 3 水胀云母用量对净化效果的影响

室温, pH~9, 沉降 20 小时

水胀云母 1* 用量, ppm	I 类废水的放射性核素去除率, %		II 类废水的放射性核素去除率, %	
	^{137}Cs	总 β	^{137}Cs	总 β
200	88.5	56.7	48.5	43.7
500	99.8	59.7	80.5	58.4
1000	99.5	93.1	90.0	67.1
2000	99.9	93.2	98.3	79.1
4000	99.9	91.6	99.6	90.5
8000	99.9	98.2	99.4	89.5

由于云母有遇水溶胀, 从而减弱其层状结构的层间联系的特性, 因此它对废水中放射性核素呈现出较大的吸附载带能力。放射性去除率随水胀云母用量增加而提高 (见表 3)。当云母用量增至一定数值时, 例如, 处理 I、II 类废水的云母用量分别高于 2000、4000 ppm, 放射性去除率未见明显提高。看来, 云母用量主要取决废水的组份。

用凝絮沉淀处理废水时, pH 是一个很重要的工艺条件。目前对 ^{137}Cs 有较好去除效果的沉淀剂不多, 而且大多数操作又需在高 pH 值下进行。在 pH 值为 3~10 这样广的范围内, 水胀云母对 ^{137}Cs 均有很高的去除率, 但对总 β 的去除来说, pH 的值增高是有利的 (见表 4)。这是水胀云母的一个重要特性。

由于水胀云母处理废水主要是沉淀过程, 因此沉降时间, 温度的影响不可忽视。表 5

表 4 pH 值对放射性核素去除率的影响
室温, 云母 1# 为 1000 ppm, 沉降 20 小时。

pH 值	I 类废水的放射性核素去除率, %		II 类废水的放射性核素去除率, %	
	¹³⁷ Cs	总 β	¹³⁷ Cs	总 β
3.0	99.9	92.8	—	—
3.9	—	—	97.3	57.0
5.0	99.3	91.9	93.1	63.3
7.0	99.7	93.1	—	—
8.0	—	—	92.0	67.7
8.7	—	—	90.0	67.1
9.0	99.5	93.4	—	—
9.5	—	—	91.6	67.8
10.0	99.4	93.1	—	—
10.6	99.4	94.1	—	—

表 5 沉降时间、温度对放射性核素去除率的影响
云母 1# 为 1000 ppm, pH~9.0。

实验条件	I 类废水的放射性核素去除率, %		II 类废水的放射性核素去除率, %	
	¹³⁷ Cs	总 β	¹³⁷ Cs	总 β
室温, 沉降 4 小时	93.5	69.4	—	55.1
室温, 沉降 9 小时	93.4	74.1	—	57.4
室温, 沉降 20 小时	99.5	93.2	90.0	67.1
55°C, 沉降 20 小时	99.8	95.4	96.2	72.7

所列的结果表明, 延长沉降时间、适当提高沉降温度均有利于放射性的去除, 特别是总 β 的去除率。

实验中发现云母 1# 对废水有一定的软化作用。废水总硬度随着云母用量增加而明显降低; 而且, 沉降温度对总硬度和总 β 去除率都有影响 (见表 6), 温度高有利于去除率提高。这可能是由于水胀云母具有离子交换性能引起的结果。

表 6 水胀云母用量对废水总硬度的影响
II 类废水, pH~9, 沉淀 9 小时。

云母用量 ppm	总 β 去除率, %		¹³⁷ Cs 去除率, %		总硬度, 毫克当量/升	
	28°C	55°C	28°C	55°C	28°C	55°C
1000	67.1	72.7	90.0	95.5	5.5	—
2000	74.0	—	98.3	—	4.1	—
4000	80.8	89.4	99.7	99.6	3.2	2.4

2. 水胀云母、磷酸盐混凝处理效果

由表 3 可知, 云母 1# 处理 I、II 类废水, 欲使 ¹³⁷Cs 的去除率在 99% 以上, 总 β 的去

除率达 90% 左右, 此时云母用量分别需要 1000 和 4000 ppm。为此, 对水胀云母与其他试剂混凝沉淀的条件做了尝试和比较。实验发现磷酸盐混凝剂对总 β 放射性有较好的去除效果, 沉淀条件除 pH 外, 沉降温度、沉降时间等对净化效果的影响基本一致。为此, 在不同的 pH 值下, 测定了水胀云母 1[#](1000 ppm), 磷酸盐 (PO_4^{3-} , 80 ppm; Fe^{2+} , 15 ppm; KMnO_4 , 10 ppm) 以及磷酸盐和云母 1[#] 混凝处理 II 类废水的效果。表 7 结果表明, 当 pH 为 8.7 以上时, 水胀云母与磷酸盐混合絮比单一的磷酸盐、云母对 ^{137}Cs 、总 β 的去除效果均有明显改善。

表 7 不同沉淀剂处理 II 类废水的比较
室温, 沉降 20 小时。

沉淀剂类型	pH	3.0	3.7	5.0	6.5	8.7	9.0	9.5	10.5
	放射性去除率, %								
磷酸盐	^{137}Cs	—	—	—	—	12.5	12.6	9.8	12.3
	总 β	—	—	—	—	40.6	41.0	41.7	46.7
云母 1 [#]	^{137}Cs	97.0	97.2	90.2	93.4	90.0	88.9	87.6	87.5
	总 β	47.1	53.3	66.3	66.8	67.1	66.9	70.3	72.3
磷酸盐和云母 1 [#] 混凝	^{137}Cs	—	93.1	93.6	—	57.7	—	97.8	—
	总 β	—	71.7	73.5	—	76.2	—	77.0	—

表 8 列出了云母与磷酸盐不同用量比对放射性的去除效果。由表 8 可见, 云母、磷酸盐混凝处理, 对 ^{137}Cs 、总 β 的去除率最高可达 99% 以上; 废水的组成不同, 云母和磷酸盐的用量、比例也有所不同; 泥浆量主要取决于磷酸盐的用量。

从表 8 选择净化效果最佳的沉淀条件, 处理了水样体积 0.4 升的 II 类废水。主要放射性核素的去除率 (见表 9) 表明, 云母和磷酸盐混凝确有好的净化效果; Ru 在此过程

表 8 云母 1[#] 与磷酸盐混凝净化效果

废水类别	沉淀处理条件							净化效果			
	沉淀剂用量, ppm				pH 值	温度, °C	时间, 小时	去除率, %		总硬度, 毫克当量/升	泥浆量(湿) (占处理水的%)
	云母 1 [#]	PO_4^{3-}	Fe^{2+}	KMnO_4				^{137}Cs	总 β		
I	1000	—	—	—	9.0	55	9	95.5	72.7	—	0.9
	—	160	30	20	8.7	55	20	13.3	49.9	—	3.7
	—	480	90	60	9.0	13	20	13.0	52.9	—	6.7
	2000	240	30	20	9.0	55	20	99.6	97.8	—	4.2
	3000	160	30	20	9.0	13	20	99.9	98.4	—	3.2
	3000	240	30	20	9.0	55	20	99.9	98.8	—	4.1
	3000	160	30	25	9.0	55	20	99.9	99.2	—	3.4
II	—	160	30	20	9.0	28	20	12.9	49.1	—	3.8
	—	500	50	25	9.0	26	11	13.4	79.4	0.32	6.6
	2000	—	—	—	8.7	28	9	98.3	74.0	4.10	2.0
	4000	—	—	—	8.7	55	9	99.7	89.4	2.40	3.6
	1000	160	30	20	9.0	55	11	93.8	84.6	2.90	3.4
	1000	320	30	15	9.0	26	11	94.2	95.5	0.42	4.9
	2000	320	25	15	9.0	22	11	99.2	99.4	0.30	4.1

表 9 云母, 磷酸盐混凝对 II 类废水主要核素的净化效果

废 水 来 源	总 β , 居里/升	Cs, 居里/升	Sr, 居里/升	RE, 居里/升	Ru, 居里/升	^{60}Co , 居里/升
II 类废水原水	4.1×10^{-4}	1.6×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.6×10^{-4}	2.0×10^{-8}	1.4×10^{-5}
II 类废水沉淀处理后的上层清液	3.8×10^{-8}	1.5×10^{-8}	2.2×10^{-8}	1.5×10^{-8}	1.7×10^{-9}	4.4×10^{-7}
放射性去除率, %	99.1	99.1	98.8	99.1	91.5	96.8

中, 去除率达 91.5%。由此看来, 云母对 Ru 也有一定的净化能力。

四、结 论

1. 人工合成水胀云母对废水中的 Cs、Sr、RE 等放射性核素有良好净化能力, 对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等有一定的去除效果; 其中对 Cs 的净化效果尤其突出。此外, 考虑到人工合成水胀云母容易, 价格便宜, 可以认为它是一种净化能力大、处理效果好的新型沉淀吸附剂。

2. 采用水胀云母, 磷酸盐混合凝絮处理比放为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 居里/升的废水, 一次沉淀处理, ^{137}Cs 和总 β 放射性去除率可达 99% 以上, Ru 的去除率也可达 91.5%; 沉淀清液的总硬度可降至一般软化水的最软标准。因此, 可作为废水蒸发、离子交换处理的良好有效的预处理工艺。

国家建材总局人工晶体研究所给本工作热情支持和帮助, 该所的周文彬、余品级、陶栋材等参加了其中部分工作, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] IAEA, Management of Low and Intermediate Level Radioactive wastes, Vienna, p. 689, 69, 411, 416 (1970).
- [2] 《原子力产业新闻》877 期 (1977).
- [3] P. Pottier et al., Peaceful Uses of Atomic Energy, A/Conf49/P/621, Vol. 11, p. 325, 1972.

(上接第 497 页)

- [37] R. P. Larsen, ANL-7989 (1973).
- [38] M. Lammer and C. Eder, Nuclear Data in Science and Technology, International Atomic Energy Agency, Vienna, Paper SM-170/13 (1973).
- [39] W. J. Maeck et al., ICP-1092 (1976).
- [40] W. J. Maeck, Review Paper No. 5, IAEA Fission Product Nuclear Data Conference, Bologna, Italy, Nov. 1973, IAEA-169.
- [41] D. Heck et al., Atomkernenergie, 24, 141 (1974).
- [42] W. J. Maeck, W. A. Fmel, R. L. Tromp, ICP-1058 (1974).
- [43] E. W. Sidebotham, TRG Report 2143 (R), 1972.