

废水组分对离子交换树脂处理含铀废水的影响

任俊树, 牟涛, 张惟, 杨胜亚

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用静态吸附和动态柱式实验相结合的方法,研究含铀废水中其它组分对 201×7 强碱性阴离子交换树脂处理含铀废水工艺过程除铀性能的影响。实验结果表明,溶液中存在的常量阴离子、三乙醇胺和机油等不同程度影响树脂的交换效率或降低树脂的工作交换容量。当溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) \geq 0.24 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{HCO}_3^-) \geq 0.28 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-}) \geq 0.23 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{Cl}^-) > 0.09 \text{ mol/L}$ 时,出水铀质量浓度大于 $20 \mu\text{g/L}$;树脂允许通过的最大三乙醇胺浓度不应超过 250 mg/L ;树脂中机油含量大于 1% 时,树脂的工作交换容量下降 16% ;树脂中机油含量大于 11% 时,树脂几乎完全失效。

关键词:离子交换;树脂;放射性废水

中图分类号: X502

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)01-0038-05

Effect of Ingredients in Waste Water on Property of Ion Exchange Resin for Uranium-Contained Waste Water Treatment

REN Jun-shu, MU Tao, ZHANG Wei, YANG Sheng-ya

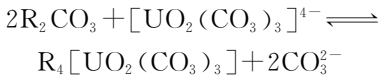
(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China)

Abstract: The effect of ingredients in waste water on the property of ion exchange resin for uranium-contained waste water treatment was studied by the method of static adsorption combined with dynamic experiment. The experimental result shows that the efficiency or breakthrough volume of resin is reduced if there are other general anions, triethanolamine and oil in the solution. When the concentrations of CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- in the solution are more than 0.24 , 0.28 , 0.23 and 0.09 mol/L , respectively, the concentrations of uranium in the outlet waste water will exceed $20 \mu\text{g/L}$. The maximal allowable concentration of triethanolamine through the resin is no more than 250 mg/L . When the content of oil in the resin exceeds 1% (by quality), the breakthrough volume reduces by 16% , and when it exceeds 11% , the breakthrough volume almost loses at all.

Key words: ion exchange; resin; radioactive waste water

离子交换树脂用于放射性废水处理已有多 年的研究和应用历史。 201×7 强碱性阴离子

交换树脂基于树脂活性基团与碳酸铀酰络合阴离子之间的交换作用,去除废水中的铀。主要反应为:



在使用过程中,因有害物质的侵入,离子交换树脂去除铀的性能明显变坏。如废液中的润滑油、油脂类等有机物将对树脂造成污染;在被处理的溶液中若含有同类型离子种类太多或浓度太高,将使交换体系复杂化,严重影响树脂的交换性能。本实验在国内外相关研究^[1-5]的基础上,研究废水中4种阴离子、三乙醇胺、机油对强碱性阴离子交换树脂除铀性能的影响,为离子交换工艺提供技术依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂

磷酸三丁脂(TBP)、偶氮胂Ⅲ、三乙醇胺、碳酸钠、双氧水等均为分析纯;离子交换树脂为宜宾天源化工厂产201×7强碱性阴离子交换树脂,经预处理^[6-9]后,测定树脂性能指标。离子交换树脂的特性列于表1。

表1 离子交换树脂的特性

Table 1 Properties of ion exchange resin

骨架	粒度/mm	离子形态	湿视密度/ (g·mL ⁻¹)
苯乙烯-二乙烯苯	0.6~1.2	CO ₃ ²⁻	0.62
含水量/%	质量全交换容量(干树脂)/(mmol·g ⁻¹)		
47	3.5		

1.2 主要仪器

756PC(V)型紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;Masterflex蠕动泵,Cole-Parmer 仪器公司;YND-1远红外耐酸碱控温电炉,上海翔殷机电仪器厂;有机玻璃离子交换柱,φ10.0 mm×200 mm,自制。

1.3 实验内容及方法

1) 碳酸铀酰溶液配制^[10]

将一定比例 U₃O₈、Na₂CO₃、NaHCO₃、KMnO₄(催化剂)溶于蒸馏水中,不时搅拌,待几乎全部溶解后,加入30% H₂O₂,除去KMnO₄

并催化氧化 U₃O₈,经沉淀、过滤,得到1 g/L的 [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ 溶液。

2) 静态吸附实验

在一系列具塞玻璃试管中加入 CO₃²⁻ 型湿树脂 0.200 g,之后,分别加入一定体积的 [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ 原始溶液和不同质量的影响物质,稀释至20 mL,配制铀质量浓度 ρ(U) 为10 mg/L的溶液,在室温下进行吸附,间断振荡,平衡(实验表明,72 h后足以达到平衡)后分离树脂和吸附液,分光光度法测得平衡溶液中的 ρ(U)。根据吸附前后的铀浓度差,计算不同料液组成下离子交换树脂达到平衡吸附时 U(IV)的分配系数。

3) 动态柱式实验

在离子交换柱中装入15 mL树脂,交换柱出水端用尼龙网封口,同时放置少量纤维,用聚四氟乙烯管连接到流路(图1)中。溶液配制同于静态实验。实验时,不同料液组成下的碳酸铀酰溶液自上而下以1.5 mL/min流速通过交换柱,溶液通过一定体积后,取样测定出水 ρ(U),将穿透点定为 ρ(U)=20 μg/L。

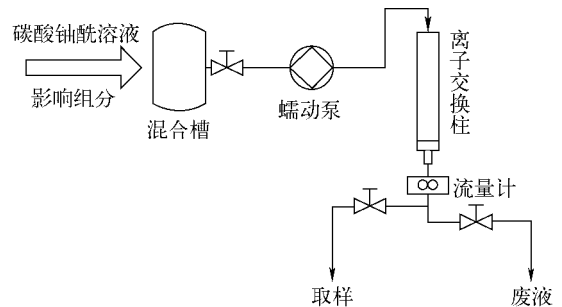


图1 离子交换柱式实验流程

Fig. 1 Flow chat of dynamic ion exchange experiment

1.4 铀质量浓度的分光光度测定

实验采用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定溶液中的 U(IV),得到不同浓度范围内 ρ(U)的校正曲线,并示于图2。校正曲线的绘制过程如下:分别取一定体积的 [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ 原始溶液,加入浓 HNO₃和30% H₂O₂,用蒸馏水于50 mL容量瓶中定容;在电炉上蒸干后,用25% NaNO₃-4 mol/L HNO₃混合液转移至分液漏斗中,先经20% TBP-二甲苯萃取,再由0.006%偶氮胂Ⅲ反萃,经离心沉降后,用分光

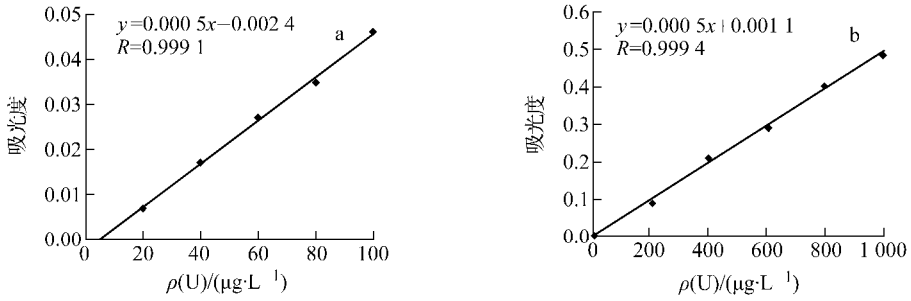


图2 U(IV)的校正曲线

Fig. 2 Calibration curves of U(IV)

a— $\rho(\text{U})=20\sim 100\ \mu\text{g/L}$; b— $\rho(\text{U})=200\sim 1\ 000\ \mu\text{g/L}$

光度计在 665 nm 波长处测定吸光度。所得吸光度与浓度呈线性关系。

2 结果与讨论

2.1 阴离子浓度对 U(IV) 分配的影响

为比较不同浓度介质中 U(IV) 在树脂上的相对吸附能力,通过静态实验研究了 U(IV) 在不同浓度介质中的分配系数 K_d ,它表示在静态交换条件下 1 g 干树脂上吸附离子的毫摩尔数与处于平衡的 1 mL 溶液中同一离子的毫摩尔数之间的比值^[11],即:

$$K_d = \frac{\omega(\text{U})}{c(\text{U})}$$

式中: $\omega(\text{U})$ 为每克干树脂上铀量,mmol/g;
 $c(\text{U})$ 为溶液中铀的浓度,mol/L。

分别实验测定了不同浓度 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 Cl^- 溶液中 U(IV) 的分配系数,实验结果示于图 3。

由图 3 可见,当吸附达到平衡后,树脂上吸

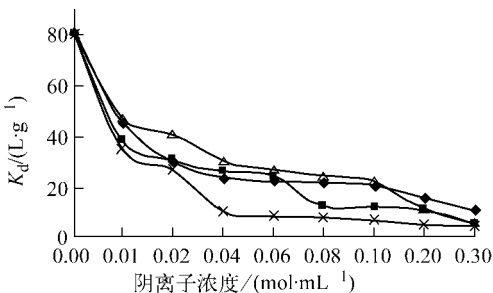
附 U(IV) 的质量分数与溶液中存在的其它阴离子的浓度有关,且 K_d 值随着溶液中阴离子浓度的增加而降低。

溶液中的常量阴离子对微量 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 络合阴离子在树脂上的吸附存在竞争优势;离子交换方向也将受到溶液中各种离子浓度的影响,甚至,当达到一定浓度时,将产生淋洗作用,将原已吸附在树脂上的 U(IV) 解吸出来。当 K_d 值下降至原来的 1/8 时,树脂则有可能从体系中影响离子和 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 络合阴离子分离^[12]。欲使 K_d 值降至原来的 1/8, HCO_3^- 浓度为最高,即在这 4 种离子介质中 HCO_3^- 的影响最小。这归因于 HCO_3^- 水合离子半径大,与树脂交换基团的静电作用力小,树脂对它的离子选择性低。 Cl^- 的水合离子半径小,亲和力强, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 络合阴离子在树脂上的分配和与溶液中 Cl^- 络合间可能还存在着竞争,因此, Cl^- 的影响为最大。

另外,从图 3 还可看出,当溶液中的阴离子浓度大于 0.01 mol/L,即溶液含盐量大于 1 g/L 时, K_d 值明显下降。这说明,在高盐分介质中,不同价的离子交换势降低,交换位置的竞争更大^[1],使树脂对 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 络合阴离子的交换效率削弱。所以,离子交换法不宜处理含盐量大于 1 g/L 的放射性废水。

2.2 阴离子浓度对出水 $\rho(\text{U})$ 的影响

以使 K_d 值降低至原来 1/8 的静态实验数据为基础,将在一定浓度介质中 $\rho(\text{U}) = 10\ \text{mg/L}$ 的 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 溶液通过离子交换柱,取样测定 $\rho(\text{U})$,实验结果列于表 2。可见,当溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) \geq 0.24\ \text{mol/L}$ 、 $c(\text{HCO}_3^-) \geq$

图3 阴离子浓度与 K_d 值的关系Fig. 3 Relationship between K_d and anions at different concentrations

■— CO_3^{2-} ; ◆— HCO_3^- ; △— SO_3^{2-} ; ×— Cl^-

表 2 不同浓度介质中的出水铀浓度

Table 2 Outlet $\rho(U)$ in different mediums at different concentrations

介质	介质浓度/(mol · L ⁻¹)	出水 $\rho(U)$ /(mg · L ⁻¹)	介质	介质浓度/(mol · L ⁻¹)	出水 $\rho(U)$ /(mg · L ⁻¹)
CO ₃ ²⁻	0.22	14.6	SO ₃ ²⁻	0.22	16.4
	0.23	18.4		0.23	20.2
	0.24	20.1		0.24	21.5
HCO ₃ ⁻	0.28	20.3	Cl ⁻	0.06	16.6
	0.29	21.6		0.08	19.1
	0.30	22.4		0.09	19.8

0.28 mol/L, $c(SO_3^{2-}) \geq 0.23$ mol/L, $c(Cl^-) > 0.09$ mol/L 时, 出水 $\rho(U) > 20 \mu\text{g/L}$, 不能满足废水排放要求。这一结果与静态实验的结论基本相符。

2.3 三乙醇胺对离子交换树脂的影响

采用静态吸附法测定了三乙醇胺介质中 U(IV) 的 K_d 值。实验观测到, 当三乙醇胺浓度达到 300 mg/L 时, K_d 值变化不明显(表 3)。改用柱式实验的实验结果如图 4 所示。由图 4 可看出, 溶液中三乙醇胺浓度升高, 出水 $\rho(U)$ 随之增大, 当三乙醇胺浓度升高至 200 mg/L 后, $\rho(U)$ 显著上升, 而三乙醇胺则开始穿透。当溶液中三乙醇胺浓度超过 250 mg/L 时, 出水 $\rho(U) > 20 \mu\text{g/L}$ 。之后, 变化曲线趋于平缓, 这可能是因凝胶型阴离子交换树脂抗有机物污染的能力较低, 对三乙醇胺只有一定程度的吸附能力。

静态实验与柱实验结果的不同表明, 三乙醇胺在树脂上的吸附不仅基于纯离子交换机

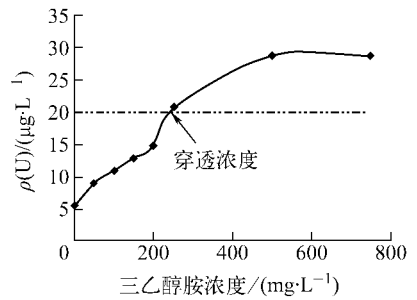


图 4 三乙醇胺浓度对 $\rho(U)$ 的影响

Fig. 4 Effect of concentration of triethanolamine on $\rho(U)$

理, 还可能因三乙醇胺作为溶解有机物进入树脂微孔中, 占据或结合了树脂上的活性基团而被截留在树脂中, 由此造成阴离子交换树脂官能团中毒。

2.4 机油对离子交换树脂的影响

从广口瓶中取出 15 mL 预处理好的树脂加到一定质量的 20# 机油中, 移入交换柱, 使 $\rho(U) = 10 \text{ mg/L}$ [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ 溶液以 1.5 mL/min 的流速通过树脂柱, 每流经 50 个柱床体积, 取样测定出水铀浓度, 考察树脂中机油含量对树脂工作交换容量的影响。

被油浸泡后的树脂在交换柱中出现严重的聚集现象, 发胀、成堆。实验结果表明: 随着树脂中油含量的增加, 树脂交换容量降低。机油形成的膜状物堵塞或包裹了树脂的微孔, 阻碍树脂微孔中的活性基团进行离子交换^[2], 严重影响树脂的工作交换容量, 并减少了树脂的使用寿命。以树脂交换容量的下降率对树脂中机油含量作图, 结果示于图 5。从图 5 可得出: 当树脂中机油含量(质量分数)大于 1% 时, 树脂的工作交换容量下降率为 16%, 下降严重;

表 3 不同三乙醇胺浓度介质中的 K_d
Table 3 Relationship between K_d and triethanolamine concentrations

三乙醇胺浓度/(mg · L ⁻¹)	K_d /(mL · g ⁻¹)
0	80 819
20	79 701
50	71 641
100	68 400
200	65 185
250	59 092
300	57 353

注: $\rho(U) = 10 \text{ mg/L}$

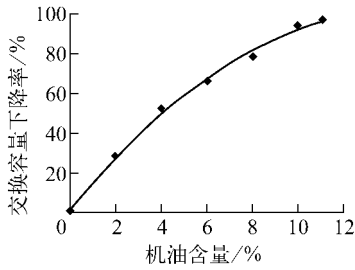


图5 机油含量对树脂交换容量的影响

Fig. 5 Effect of oil content on breakthrough volume

4.9 g干树脂中含有 550 mg 机油,即树脂中机油含量为 11%时,树脂交换容量由 2 100 个柱床体积降为 50 个柱床体积,树脂已基本上完全失效。

3 结论

1) 溶液体系中存在的常量阴离子可通过对微量离子的竞争优势、降低离子交换势以及改变吸附平衡等作用,影响阴离子树脂的交换效率。其中,Cl⁻的影响最大。

2) 若溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) \geq 0.24 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{HCO}_3^-) \geq 0.28 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-}) \geq 0.23 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{Cl}^-) > 0.09 \text{ mol/L}$,离子交换柱出水 $\rho(\text{U})$ 则大于 $20 \mu\text{g/L}$ 。

3) 三乙醇胺会占据或结合树脂上的活性基团,为保证出水 $\rho(\text{U}) \leq 20 \mu\text{g/L}$,树脂可允许通过的最大三乙醇胺浓度不应超过 250 mg/L 。

4) 机油能形成膜状物,堵塞或包裹树脂的微孔,影响树脂的交换容量。树脂交换容量随树脂中含油量的增加而降低,当树脂中机油含量大于 1%时,树脂的工作交换容量已严重下降;当树脂中机油含量大于 11%时,树脂几乎完全穿透、失效。

参考文献:

[1] 佚名. 放射性废液的离子交换处理[M]. 邵刚, 王宝贞, 译. 北京:原子能出版社,1976.
[2] 朱兴宝. 离子交换树脂的污染[M]. 山东:山东科学技术出版社,1989.

[3] IAEA. Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers, technical reports series No. 408[R]. IAEA: Vienna, 2002.
[4] KUPERUS J H. MCKENZIE R, SCHMIDT B. Radiological decontamination: Laboratory demonstration on various surfaces using ion-exchange technology[C]// WM' 04 Conference. Tucson AZ:[s. n.],2004:7.
[5] 丁恒如, 闻人勤, 龚云峰. 213 和 201×7 阴离子交换树脂抗水中有机污染物性能的对比研究[J]. 离子交换与吸附,1998,14(6):540-547.
[6] 中华人民共和国国家标准汇编. GB 5476—85 离子交换树脂预处理方法[S]. 北京:中国标准出版社,1987.
[7] 中华人民共和国国家标准汇编. GB 5757—86 离子交换树脂含水量测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,1986.
[8] 中华人民共和国国家标准汇编. GB 8331—87 离子交换树脂湿视密度测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,1987.
[9] 中华人民共和国国家标准汇编. GB 11992—89 氯型强碱性阴离子交换树脂交换容量测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,1989.
[10] 刘文科, 刘述昆, 张勇, 等. 饱和和吸附铀的 717# 树脂聚合物固化研究[J]. 核化学与放射化学, 2003,25(3):138-140, 150.
LIU Wenke, LIU Shukun, ZHANG Yong, et al. Study on immobilization in polymer of 717# resin saturated with uranium [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2003, 25 (3): 138-140,150(in Chinese).
[11] 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1982.
[12] 翁皓珉, 于风华. 新型磷-多磷钼酸铵的制备及其离子交换性能[J]. 北京师范大学学报:自然科学版,1994,30(2):249-252.
WENG Haomin, YU Fenghua. Study on the synthesis and ion exchange properties of new type ammonium phospho-polyphosphomolybdate [J]. Journal of Beijing Normal University, 1994, 30 (2): 249-252(in Chinese).