

文章编号:0253-9950(2007)02-0113-05

絮凝-微滤组合工艺处理含钚废水

赵 军,汪 涛,张 东,刘学军,傅依备

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900

摘要:为了有效地应用絮凝沉淀与中空纤维膜微滤(CMF)组合工艺处理低放射性的含钚废水,对废水处理工艺中的关键运行条件进行了优化:硫酸亚铁的最佳加入量为 $\rho(\text{Fe}^{2+})=35\sim 60\text{ mg/L}$,出水 pH 控制在 6.5~9.0,钚去除率大于 99.9%。同时还对含 U,Am 的 Pu 废水处理实验条件进行了优化,建立了处理含铀、钚、镅的混合废水的实验工艺流程并进行了验证实验。结果表明,采用 CMF 工艺处理含铀、钚、镅的混合废水,单级处理的总 α 去除率达到 99.87%。

关键词:絮凝-微滤组合工艺;钚;废水处理

中图分类号:O657.4 文献标识码:A

Treatment of Low-Level Wastewater of Pu Using Coagulation and Microfiltration Technological Process

ZHAO Jun, WANG Tao, ZHANG Dong, LIU Xue-jun, FU Yi-bei

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,
P. O. Box 919(220), Mianyang 621900, China

Abstract: The coagulation and microfiltration combined technological process (CMF) was used to treat the low-level radioactive ^{239}Pu wastewater. This paper referred to the effect of correlation parameters on cleaning efficiency, such as the content of Fe^{2+} and pH of the effluent. The results of test show that the removal efficiency is higher than 99.9% when the content of the Fe^{2+} is 35~60 mg/L and pH of the effluent is between 6.5 and 9.0. The proof test of the ^{239}Pu wastewater containing ^{238}U and ^{241}Am was done and the integrated experimental technological process is established. The results show that the α removed efficiency of 1 stage is 99.87%.

Key words: CMF; Pu; treatment of wastewater

随着全球原子能事业的不断发展以及核设施的不断退役,产生的放射性废水种类和数量越来越多,对人类健康和自然生态环境的潜在威胁日趋严重,人们对放射性废水的处理也就提出了更高的要求。国内外的学者一直致力于研究和寻求

更高效经济的放射性废水处理方法,进行了许多试验研究和生产实践,如化学沉淀、离子交换、蒸发浓缩^[1-2]、萃取和膜分离^[3-6]等。其中前 4 种技术已比较成熟,应用也比较广泛。膜分离处理技术具有巨大的潜力,成为目前的研究重点。采用

膜分离技术对水体中的钷进行分离,当前研究较多的是电渗析、反渗透、膜萃取与液膜分离技术。膜分离技术具有能耗低、单级分离效率高、工艺简单、不污染环境等突出优点,在处理 ^{239}Pu 污染废水中应用前景广阔,但目前尚处于实验研究阶段,未达到工业应用的地步,存在浓缩比小、膜材料的制备与选用、膜分离操作工艺的优化等问题。作者曾采用絮凝沉降-中空纤维微滤膜(孔径 $0.22\ \mu\text{m}$)组合工艺处理含镅和含铀废水^[7-10]。经该工艺处理后的废水中 A_m 和贫化铀浓度小于最大允许排放浓度($1\ \text{Bq/L}$),去除率大于 99% ,平均浓缩倍数为 190 ,相当于现有的两级蒸发工艺水平,并投入了实际应用^[9-10]。本实验拟采用混凝沉淀并结合中空纤维膜微滤组合工艺处理 ^{239}Pu 废水。

1 实验部分

1.1 基本原理

钷在水溶液中有 5 种价态,即 Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO^{2+} , PuO_2^{2+} 和 PuO_5^{3-} ,它们均以水合离子的形式存在。在水溶液中钷的最稳定价态是四价。但由于钷本身 α 辐射引起的辐解作用及 Pu(V) 的歧化,水溶液中钷的前 4 种价态同时并存,并形成热力学稳定体系。

各种价态的钷离子比相同价态的铀离子更容易发生水解,其水解趋势的递减次序为: $\text{Pu}^{4+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{Pu}^{3+} > \text{PuO}^{2+}$ 。水解形成氢氧化物沉淀和胶体聚合物。

本实验通过酸化破坏陈化的钷沉淀和胶体聚合物,加入沉淀试剂并控制体系 pH 值,使水中钷成为大分子水解聚合物或被固定在较大固相颗粒上,通过微滤去除。固相物质有化学反应生成的 Fe(OH)_3 , Fe(OH)_2 , MnO_2 , Mn(OH)_4 和加入的粉末活性炭,如果体系存在 Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2+} , HCO_3^- 等共存离子,生成的固相物质还有 CaCO_3 , Ca(OH)_2 和 Mg(OH)_2 。钷与固相物质结合的机理较为复杂,有其本身的水解聚合、沉淀,有吸附、胶体的电中和凝结及机械裹挟等。在微滤膜孔径一定时,钷去除效果的好坏取决于钷在固、液相中的分配比及固相颗粒的粒径分布,而体系 pH 值、生成的固相物质的性质(取决于沉淀剂加入量和共存离子等)是影响钷在固、液相中的分配比及固相颗粒粒径分布的主要因素。

1.2 处理实验工艺与装置

处理工艺流程图示于图 1。

1.3 设备、材料及试剂

1.3.1 实验设备 反应器,高 $715\ \text{mm}$,直径 $110\ \text{mm}$,总体积为 $4.5\ \text{L}$,反应器底部装有排泥阀和曝气管。膜组件,采用膜天膜公司生产的 $0.22\ \mu\text{m}$ 聚偏氟乙烯中空纤维膜(PVDF),膜面积为 $0.2\ \text{m}^2$,长度 $200\ \text{mm}$,外径 $0.8\ \text{mm}$,共 20 根,清水实验时膜比通量为 $37.5\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。蠕动泵,采用上海青浦沪西仪器厂生产的 HL-4 恒流泵。反应器从底部曝气管进行曝气,由 AC0310 型空气压缩机进行,最大气量可达 $50\ \text{L}/\text{min}$,压力 $0.06\ \text{MPa}$ 。运行中曝气量为 $15\ \text{L}/\text{h}$,调节进气阀,控制气水比为 $13:1$,多余气体从旁路排放。反应器内气-水紊动措施可以有效地减缓膜的堵塞;在实际应用中,絮凝反应和过滤在同一个反应器内完成,因此,反应器内曝气还可起到絮凝反应混合的作用^[9-10]。

主要的计量设备有: LZB 玻璃转子流量计,天津仪表十四厂; GDS-3B 型光电混浊度仪,无锡科达仪器厂; PHS-3C 型 pH 计,上海精密科学仪器有限公司; HH-III 水质分析仪,江苏电分厂; BP211D 电子天平,德国赛多利斯; BH1227(四路)低本底 α - β 测量装置,北京核仪器厂。所有计

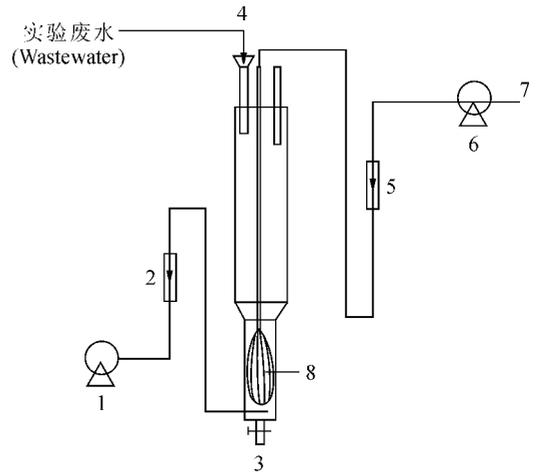


图 1 絮凝-微滤装置示意图

Fig. 1 Schematic figure of the flocculation- microfiltration process

- 1——气泵(Aerator), 2——气体流量计(Gas flowmeter), 3——排泥口(Mud exit), 4——进口口(Wastewater inlet), 5——液体流量计(Liquid flowmeter), 6——蠕动泵(Peristaltic pump), 7——出水口(Wastewater outlet), 8——中空纤维膜组件(Hollow fiber membrane module)

量测量仪器均经过检定并在检定有效期内使用。

1.3.2 主要试剂 粉末活性炭(PAC)粒径为 74 μm 。硝酸、高锰酸钾、氢氧化钠、硫酸亚铁、碳酸钠,均为分析纯。称取一定量的上述试剂,以去离子水各自配成一定浓度的溶液。

1.3.3 ^{239}Pu 标准液的制备 取一定量的钷装料溶液于 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。取样测定 ^{239}Pu 浓度。

1.3.4 ^{239}Pu 废水的配制 去离子水体系:取钷标准液加入自制的去离子水($\rho(\text{HCO}_3^-)=0.715 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{CO}_3^{2-})=0.018 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=6.88$)中配制成一定浓度的实验废水。自来水体系:取核设施地区的自来水,加入钷标准液配制成一定浓度的实验废水,该地区自来水成分列入表 1。

1.4 实验方法

1.4.1 主要工艺参数 采用与处理含镭废水^[7]相近的工艺条件,进行含 Pu 废水的实验研究。小型中空纤维膜实验系统处理能力为 1.35 L/h。采用间歇运行的方式, ^{239}Pu 废水加入化学试剂后由进料口(图 1)转入反应器中,进行连续曝气和出水。其主要工艺参数在文献^[7]的基础上进行了相应的调整,确定膜最大比通量为 37.50 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),膜平均工作通量为 16.00 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),曝气气水比为 13:1,实验温度为 5~25 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.2 实验步骤 取 2 000 mL 配制的实验废水,加硝酸溶液调 $\text{pH}=2\sim 4$,再加入高锰酸钾溶液使高锰酸钾浓度约为 20 mg/L,搅拌 5 min 后,加氢氧化钠溶液调 $\text{pH}=6\sim 12$,再加入硫酸亚铁溶液($\rho(\text{Fe}^{2+})=20\sim 80 \text{ mg/L}$)和粉末活性炭 4 g,搅匀后,由进料口转入反应器中,开启气泵和蠕动泵,进行连续曝气和出水。运行条件平衡、稳定后取水样 100 mL,测定出水 pH 值、浊度及 ^{239}Pu 浓度。每次实验后,排空反应器中的化学泥浆、清洗反应器并加入清水运行,以消除对下次条件实验的影响。

1.4.3 水中钷的分析测量方法 水样中钷的分析参照中华人民共和国核工业部部颁标准 EJ274-87《尿中钷的分析方法》中的离子交换法。水样不进行消化和破坏有机物处理。样品经预处理后,再经离子交换纯化,电沉积制源测定 α 计数。仪器用 BH1227 型四路低本底 α - β 测量装置,检测下限为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ Bq/L}$,相对标准偏差小于 30%,本方法全流程回收率为 62%。

表 1 废水产生场所自来水水质

Table 1 Properties of tap water

化学成分 (Composition)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	性能 (Capability)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	14.582	总硬度(CaCO_3) (Total rigidity)	156.12
Ca^{2+}	48.096	暂时硬度(CaCO_3) (Temporarily rigidity)	101.61
Mg^{2+}	8.748	永久硬度(CaCO_3) (Permanence rigidity)	54.51
Fe^{3+}	0.012	总碱度(CaCO_3) (Total alkalinity)	101.61
Fe^{2+}	-	干固残余物(矿化度) (Mineralization)	
	71.438 ¹⁾		
Cl^-	1.259	Eh,mV	680
SO_4^{2-}	76.848	pH	6.85
HCO_3^-	118.623		
CO_3^{2-}	5.185		
NO_3^-	2.170		
	204.085 ²⁾		

注(Notes): 1) 阳离子总计(Total data of cation)

2) 阴离子总计(Total data of anion)

2 结果和讨论

2.1 出水浊度

以去离子水作参比,对反应器出水浊度的测量结果均在 1.0 NTU(NTU 为浊度单位)以下,大部分时间浊度维持在 0 NTU 以下,最小为 -0.8 NTU,平均为 -0.1 NTU,在 -1.0~0.2 NTU 之间波动。出水浊度监测结果与文献^[7]试验结果基本一致,表明实验中未发生膜局部破损而导致化学泥浆通过膜进入出水中的现象。

2.2 处理运行时间对出水中钷浓度的影响

选择了 3 种不同实验条件,分别在处理运行 15,30,45,60 min 时取出水样进行 ^{239}Pu 浓度测定,结果列入表 2。

^{239}Pu 去除率不为零,随着处理废水运行时间的增加、累积出水量的增大, ^{239}Pu 在反应器中不断浓集。从表 2 可看出:在一定的实验条件下,出水中 ^{239}Pu 浓度较稳定,即出水中的 ^{239}Pu 浓度不随反应器中 ^{239}Pu 的浓集而变化。

表 2 处理运行时间对出水中²³⁹Pu 浓度的影响Table 2 Effect of treatment time on concentration of ²³⁹Pu in effluent

实验条件 (Condition)	$C_{out} (^{239}\text{Pu}) / (\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1})$			
	15 min	30 min	45 min	60 min
$C_0 (^{239}\text{Pu}) = 0.266 \text{ kBq/L}, \rho(\text{Fe}^{2+}) = 40.0 \text{ mg/L}, \text{pH}_{out} = 9.0$	0.07	0.15	0.11	0.13
$C_0 (^{239}\text{Pu}) = 1.060 \text{ kBq/L}, \rho(\text{Fe}^{2+}) = 40.0 \text{ mg/L}, \text{pH}_{out} = 6.5$	0.20	0.33	0.25	0.21
$C_0 (^{239}\text{Pu}) = 0.266 \text{ kBq/L}, \rho(\text{Fe}^{2+}) = 60.0 \text{ mg/L}, \text{pH}_{out} = 6.2$	8.67	7.75	8.31	10.04

2.3 ²³⁹Pu 废水处理最佳运行条件的选择

综合分析大量条件实验的结果得知:

(1) 自来水体系与去离子水体系的实验结果无显著差别,即废水产生场所自来水中的共存离子对²³⁹Pu 废水处理效果的影响不大;

(2) 在实验范围内硫酸亚铁质量浓度($\rho(\text{Fe}^{2+}) = 20 \sim 80 \text{ mg/L}$)对²³⁹Pu 废水处理效果无明显影响,综合考虑絮凝体粒径分布结果^[11]和含镉、含铀废水处理实验的相关结果^[7-10],加入的硫酸亚铁质量浓度最好为 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 35 \sim 60 \text{ mg/L}$;

(3) 出水 pH 值对²³⁹Pu 废水处理效果的影响较大,实验中以氢氧化钠加入量调节反应器出水的 pH 值;²³⁹Pu 的去污系数 DF(Pu) 随出水 pH 值的变化曲线示于图 2;从图 2 可见,出水 pH 小于 6 时,²³⁹Pu 的去除效果较差,去污系数小于 100; $\text{pH} > 6$ 时,去污系数大于 100,即²³⁹Pu 的去除率均在 99% 以上;出水 pH 为 6.5~9.0 时,²³⁹Pu 的去污系数 DF 均大于 1 000;从实验结果看,控制出水 pH 为 6.3~10.5,出水中²³⁹Pu 浓度均在 0.1~0.8 Bq/L 之间,说明处理后出水²³⁹Pu 放射性活度浓度满足 1 Bq/L 的排放标准。

2.4 废水²³⁹Pu 浓度对处理效果的影响

与处理²⁴¹Am 废水时的情况相似,²³⁹Pu 和²⁴¹Am 比活度均较高,在所实验的活度浓度范围内

其质量浓度均为痕量水平,因此,废水初始²³⁹Pu 浓度(在所实验的活度浓度范围内)的大小不应对应处理后出水中²³⁹Pu 浓度有明显的影。换言之,在相同的实验条件下处理不同初始浓度的²³⁹Pu 废水时,其出水中²³⁹Pu 浓度将相对稳定,此时去除率或去污系数将失去比较意义。

对此进行了实验验证:控制出水 pH 值在 6.3~6.8 之间,硫酸亚铁加入量为 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 35 \sim 60 \text{ mg/L}$,取不同²³⁹Pu 初始浓度的实验废水进行废水处理实验,结果发现当废水²³⁹Pu 初始浓度分别为 0.266 和 1.06 kBq/L 时,出水²³⁹Pu 平均浓度、平均去除率、平均去污系数分别为 0.32 Bq/L, 99.88%, 8.31×10^2 和 0.39 Bq/L, 99.96%, 2.73×10^3 。

3 ²³⁹Pu 废水处理推荐工艺

²³⁹Pu 废水处理工艺与文献^[9]推荐的²⁴¹Am 废水处理工艺基本相近,本实验对²³⁹Pu 废水处理中的出水 pH 值和硫酸亚铁加入量进行了优化。对²³⁹Pu 废水,硫酸亚铁最佳加入量为 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 35 \sim 60 \text{ mg/L}$,出水 pH 为 6.3~10.5,处理后出水中²³⁹Pu 的放射性浓度满足小于 1 Bq/L 的排放标准,如出水 pH 为 6.5~9.0,将取得更好的处理效果。

4 含铀、钚、镉混和废水的处理实验

综合絮凝体粒径分布研究^[11]和含镉、含铀废水处理实验研究的结果^[7-10],进行优化,建立了 CMF 工艺处理含铀、钚、镉混合废水的实验工艺流程:废水经 $\text{HNO}_3 + \text{KMnO}_4$ 预处理后,进入 CMF 流程处理,其主要工艺参数同²³⁹Pu 废水处理工艺参数。预处理条件: $\text{pH} = 2 \sim 4$, KMnO_4 加入量约 20 mg/L;运行条件:采用 0.22 μm 聚偏氟乙烯中空纤维膜,膜面积为 0.2 m^2 ,处理能力约 1.35 L/h, $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 35 \sim 60 \text{ mg/L}$,出水 pH 为 9~11。由于出水取样量较大,单次实验用水

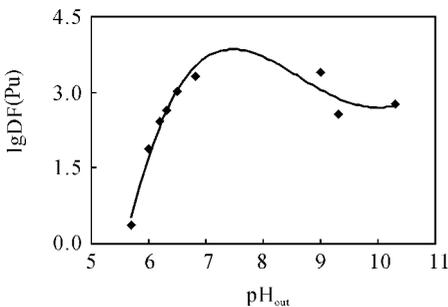


图 2 DF(Pu) 随出水 pH 值的变化

Fig. 2 Variation of DF(Pu) with pH in effluent

$C_0 (^{239}\text{Pu}) = 0.266 \text{ kBq/L}, \rho(\text{Fe}^{2+}) = 35 \sim 60 \text{ mg/L}$

取 4 L。废水的配制:取一定量以前²⁴¹Am 废水处理实验时用的本单位废水池的镅废水,加入一定量贫化铀和钚标准溶液即配制成含铀、钚、镅的混合废水。采用本 CMF 实验工艺流程进行处理,

结果列于表 3。表 3 结果表明,采用 CMF 工艺处理含铀、钚、镅混合废水,经单级处理就能达到很好的去除效果,总 α 去除率达 99.87%。

表 3 CMF 工艺处理含铀、钚、镅混合废水的实验结果

Table 3 Results of wastewater containing uranium, plutonium, americium by CMF

水样(Water sample)	$\rho(\text{U})/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C(^{239}\text{Pu})/$ ($\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C(^{241}\text{Am})/$ ($\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C(\alpha)/$ ($\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$)
实验废水(Wastewater)	1.08×10^3	1.06×10^3	8.09×10^2	2.74×10^3
出水(Effluent)	43.96 (95.93%)	0.43 (99.97%)	0.30 (99.96%)	3.52 (99.87%)

注(Notes):括号中数值为去除率(Numerical value in parentheses is removal efficiency)

5 结 论

(1) 采用与处理含镅废水相近的工艺条件,CMF 工艺处理²³⁹Pu 废水,出水²³⁹Pu 放射性浓度最低可达 0.1 Bq/L,去除率可达 99.8%以上;

(2) 本实验确定了²³⁹Pu 废水处理工艺中硫酸亚铁的最佳加入量为 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 35 \sim 60 \text{ mg/L}$,出水 pH 为 6.3~10.5,此时出水²³⁹Pu 的放射性浓度低于排放标准,若控制出水 pH 为 6.5~9.0,²³⁹Pu 去除率可大于 99.9%;

(3) 对含铀、钚、镅废水处理实验条件进行优化,建立了 CMF 工艺处理含铀、钚、镅混合废水的实验工艺流程,该工艺单级处理总 α 去除率达 99.87%。

参考文献:

[1] 侯立安. 特殊废水处理技术及工程实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 4-7.

[2] 柳 萍, 王建龙. 天然浮石在水污染控制中的应用 [J]. 离子交换与吸附, 1996, 12(4): 378-382.

[3] 西村正人. 膜分离技术の排水处理分野での展开 [J]. 水处理技术, 1989, 30(3): 1-9; 30(4): 1-11.

[4] Grażyna Zakraeska - Trznadel, Harasimowicz M, Chmielewski A G. Membrane Processes in Nuclear Technology-Application for Liquid Radioactive Waste Treatment[J]. Sep Purif Technol, 2001, 22-

23: 617-625.

[5] Grażyna Zakraeska-Trznadel, Harasimowicz M. Removal of Radionuclides by Membrane Permeation Combined With Complexation [J]. Desalination, 2002, 144: 207-212.

[6] Chen Weiwen, Zhao Jun, Gao Yong, et al. Coagulation Microfiltration Process for the Treatment of Radioactive Wastewater Containing ²⁴¹Am and Study on the Membrane Fouling[C]// 第二届国际膜技术应用国际会议论文集. 北京: 中国膜工业协会, 2002: 31-38.

[7] Gao Yong, Zhao Jun, Zhang Guanghui, et al. Treatment of the Wastewater Containing Low-Level ²⁴¹Am Using Flocculating-Microfiltration Process [J]. Sep Purif Technol, 2004, 40(2): 183-189.

[8] 赵 军, 汪 涛, 张 东, 等. 膜技术在含铀废水处理中的应用研究, GF-A-0090263M[R]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2004.

[9] 汪 涛, 张 东, 赵 军, 等. CMF 工艺含镅废水处理技术研究, GF-A-0060769N[R]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2003.

[10] 汪 涛, 赵 军, 刘学军, 等. 含浓缩铀废水处理工艺研究, GF-A-0090237M[R]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2004.

[11] 汪 涛, 张 东, 赵 军, 等. CMF 工艺处理含镅废水体系中粒径分布研究, GF-A-0060770G[R]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2002.