

文章编号:0253-9950(2008)04-0201-05

絮凝沉淀处理含盐量较高的铀、钚低放废水

任俊树,牟 涛,杨胜亚,赵玉杰,罗顺全

中国工程物理研究院,四川 绵阳 621900

摘要:针对含盐量较高的低放废水开展了絮凝沉淀处理技术研究。结果表明,钚在碱性条件下可被有效去除,增大絮凝剂投加量及降低废水初始 pH 可以提高铀的絮凝效果。pH 的控制是获得铀的高去除率的关键。当 Fe^{2+} 投加量为 100 mg/L、废水初始 pH 为 6 时,铀的去除率可达 95.5% 以上。采用两次絮凝沉淀的方法,第二次沉淀时调节 $\text{pH} < 7.0$, Fe^{2+} 投加量控制在 80 mg/L 左右,可以使出水铀质量浓度降到 10 $\mu\text{g/L}$ 以下。

关键词:絮凝沉淀;低放废水;铀;钚

中图分类号:X591 文献标志码:A

Treatment of High Salinity Low Level Radioactive Wastewater Containing Uranium and Plutonium by Flocculation

REN Jun-shu, MU Tao, YANG Sheng-ya, ZHAO Yu-jie, LUO Shun-quan

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

Abstract: Treatment of low level radioactive wastewater with high salinity by flocculation was studied. The results show that plutonium can be removed effectively in alkaline condition, and that flocculation of uranium can be improved by increasing the dosage as well as decreasing the pH. The pH control is critical to obtaining high removal efficiency of uranium. The removal efficiency of uranium is over 95.5% by adjusting the pH to 6 and adding Fe^{2+} at a dosage of 100 mg/L. Two-step flocculation method was studied. The concentration of uranium after the second flocculation is lower than 10 $\mu\text{g/L}$ by adjusting the $\text{pH} < 7.0$ and adding Fe^{2+} at a dosage of about 80 mg/L.

Key words: flocculation; low level radioactive wastewater; uranium; plutonium

含铀、钚低放废水的处理通常采用絮凝沉淀及离子交换联合工艺^[1]。絮凝沉淀利用铁盐絮凝剂生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒,这些胶粒吸附铀、钚,形成不定形的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮状沉淀,将核素载带除去。一般情况下,由于絮凝沉淀对铀的去除效率较低,因此废水中铀的去除主要依靠离子交换得

以实现。然而离子交换工艺对废水水质要求高,不适宜处理含盐量大于 1 g/L 的废水^[2]。本工作拟结合国内外相关研究^[3-6]开展絮凝沉淀处理含盐量较高的铀、钚污染废水方面的研究,以提高铀的絮凝沉淀效率,为此类废水处理提供有效的技术支持。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硫酸亚铁、高锰酸钾、磷酸三丁酯(TBP)、偶氮胂Ⅲ、三异辛胺等均均为分析纯。实验所用废水为高含盐量低放铀、钚废水。

1.2 主要仪器

Mini20 低本底 α/β 测量仪,法国堪培拉公司;AB204-S 型电子天平,感量 0.1 mg,瑞士梅特勒公司;756PC(V)型紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;JJ-1 精密增力电搅拌器,四川成都科莱实验设备有限公司;YND-1 远红外耐酸碱控温电炉,上海翔殷机电仪器厂;PHS-3C 数字式酸度计,国营江苏电分析仪器厂。

1.3 实验方法

1.3.1 絮凝剂的配制 实验采用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 絮凝剂,并加入相应量的 KMnO_4 将水中的 Fe^{2+} 快速氧化成 Fe^{3+} 。准确称取 1.500 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,用蒸馏水于 50 mL 容量瓶中定容,待用;准确称取 0.500 g KMnO_4 ,用蒸馏水于 250 mL 容量瓶中定容,待用。

1.3.2 铀质量浓度的测定 实验采用偶氮胂Ⅲ分光光度法测定 U 的质量浓度:取一定体积水样,加入浓 HNO_3 和 30% H_2O_2 (质量分数,下同),在电炉上蒸干后,用 25% NaNO_3 与 4 mol/L HNO_3 的混合溶液转移至分液漏斗中,先经 20% TBP-二甲苯萃取,再由 0.006% 的偶氮胂Ⅲ有机溶液反萃,最后经离心沉降后用分光光度计在 665 nm 波长处测定吸光度,从标准曲线上求算 U 的质量浓度。

1.3.3 钚质量浓度的测定 取一定体积水样于

烧杯中,加入浓 HNO_3 和 30% H_2O_2 ,在电炉上缓慢加热蒸干。冷却后,加入 4 mol/L HNO_3 溶解残渣,加入 5 mol/L NaNO_2 。用 5% 三异辛胺-二甲苯萃取钚,有机相用醋酸-醋酸铵反萃。离心分相,将水相转入测量盘中,在红外灯下烘干,将所制样品盘放入低本底 α/β 测量仪,测量钚的活度浓度。

1.3.4 絮凝实验方法 在烧杯中取一定体积的水样,用 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH 值,然后用移液管移取一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 溶液至烧杯中,以保证 Fe^{2+} 和 KMnO_4 的不同投加质量浓度。在室温下控制搅拌速度,先以 100 r/min 快速搅拌 2 min,继而以 20 r/min 慢速搅拌 10 min。静置沉降 30 min 后,取上清液分别测量 U 和 Pu 的活度浓度。

2 结果和讨论

2.1 絮凝剂质量浓度对铀、钚去除率的影响

取 100 mL 水样(含盐量大于 12.5 g/L,主要含有 Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- 等离子),预先调节 pH=10.0,研究絮凝剂的质量浓度对废水中铀、钚絮凝沉淀的影响,结果列入表 1。由表 1 可知,在 pH=10 时,所投加的絮凝剂能有效处理钚,絮凝沉淀效果好;对于该废水,增大絮凝剂投加量可以使铀的去除率(Y(U))增加,提高絮凝效果。而随着絮凝剂投加量的增加,铀的去除率虽然增加,但去除率较低,不能满足处理要求。这可能是因为在该条件下,铀酰大多和碳酸盐生成稳定的 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$,难以被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒凝聚,造成铀的去除主要通过网捕和卷扫实现,去除效果有限。

表 1 絮凝剂的质量浓度对铀、钚絮凝沉淀效果的影响

Table 1 Effect of mass concentration of flocculant on the removal of uranium and plutonium by flocculation

No.	处理前(Before treatment)			$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		处理后(After treatment)			Y(U)/%
	$\rho(\text{U})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$a(\text{Pu})/(\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	Fe^{2+}	KMnO_4	$\rho(\text{U})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$a(\text{Pu})/(\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	
1	220	2.9	10.0	50	20	186	8.3×10^{-2}	8.5	15.5
2				72	27	147	4.4×10^{-2}	8.2	33.2
3				80	32	136	1.8×10^{-2}	8.1	38.2
4				100	40	92	8.8×10^{-3}	7.7	58.2

2.2 水样 pH 对铀去除率的影响

为了获得较好的絮凝效果,选择絮凝剂 Fe^{2+} 和 $KMnO_4$ 投加量分别为 100, 40 mg/L, 调节水样为不同的初始 pH, 进行絮凝沉淀实验, 实验结果示于图 1。由图 1 可知, 铀的絮凝沉淀效果与水样的初始 pH 有密切关系, 随着水样初始 pH 降低, 铀的去除率增大。当 Fe^{2+} 投加量为 100 mg/L, 水样的初始 pH 为 6 时, U 的质量浓度从 220 $\mu\text{g/L}$ 降至小于 10 $\mu\text{g/L}$, 去除率大于 95.5%。这与絮凝剂在解离——水合——水解过程形成的羟基水合离子和铀的配合离子发生吸附作用的强弱, 以及通过架桥形成混合的二聚体乃至多聚体絮凝沉淀有关。当 $\text{pH} < 9$ 时, $Fe(OH)_3$ 胶粒逐渐形成带正电荷的胶粒^[7], 可以对碳酸铀酰络阴离子产生吸附作用而使电性中和; 并且随着溶液酸性增加, 碳酸铀酰络阴离子电荷量降低, 排斥能减少, 这也利于絮凝沉淀。

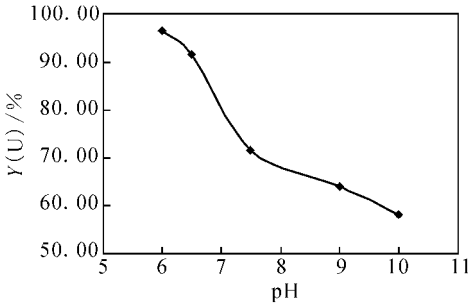


图 1 水样初始 pH 对铀去除率(Y(U))的影响
Fig. 1 Effect of pH on the removal of uranium
 $\rho(Fe^{2+}) = 100 \text{ mg/L}$, $\rho(KMnO_4) = 40 \text{ mg/L}$

2.3 两次絮凝沉淀对铀去除率的影响

由于在弱酸性条件下, $Fe(OH)_3$ 絮状沉淀生成较慢, 絮体较小, 絮凝效果较碱性条件下差, 实

验研究了经一次絮凝沉淀、过滤后, 再调节 pH 值至酸性, 然后第二次投加絮凝剂, 研究二次絮凝沉淀去除铀的效果。实验结果列入表 2, 3。由表 2 结果可知, 在碱性条件下的第一次沉淀, 可有效去除废水中的钚, 而铀在该条件下的去除率仅为 50.9%; 第一次沉淀后溶液成弱碱性, 便于二次沉淀时 pH 值的调节。由表 3 可知, 在 3 组药剂投加量条件下, 二次絮凝沉淀处理后 U 的质量浓度都随着初始 pH 值的降低而减小; 在 $\text{pH} < 7.0$ 时, 均可使出水 U 质量浓度小于 10 $\mu\text{g/L}$; 同时, 增大絮凝剂投加量能够提高铀的去除率。

由此可知, 废水中铀的去除效果主要受废水 pH 和絮凝剂投加量的影响。同时, 一次沉淀降低了废水的碱度, 二次投加絮凝剂更易使铀的絮凝沉淀起效果。显然, 增加絮凝剂投加量会相应增多污泥产生量, 而酸性条件对设备、管道的腐蚀较为严重。因此, 絮凝剂投加量和 pH 的确定应考虑到实际工艺情况。

2.4 扩大实验

为验证实验室的实验结果, 开展了扩大实验。扩大实验采用二次絮凝沉淀方法, 并对气溶胶进行现场监测。处理时, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $KMnO_4$ 溶液泵入模拟沉降槽, 均匀混合在废水中, 在沉降槽内实现絮凝沉淀过程, 经砂过滤后取样测定相关水质指标。絮凝沉淀设备示于图 2。

根据前面初步实验确定的工艺条件, 对 2 批含盐量较高 ($> 12.5 \text{ g/L}$) 的低放废水进行了处理, 结果列入表 4。由表 4 可知, 用 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 作絮凝剂, 采用两次絮凝沉淀的方法, 在中心反应管式加速沉降槽中处理含盐量较高的低放废水, 在控制的工艺参数条件下运行, 废液中的铀、钚均可得到有效去除。

表 2 一次絮凝沉淀的实验结果

Table 2 Experiment results of the first flocculation

处理前 (Before treatment)			$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		处理后 (After treatment)		
$\rho(U) / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$a(\text{Pu}) / (\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	Fe^{2+}	$KMnO_4$	$\rho(U) / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$a(\text{Pu}) / (\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1})$	pH
220	2.9	9.1	50	20	108	1.2×10^{-1}	7.8

表 3 二次絮凝沉淀的实验结果

Table 3 Experiment results of second flocculation

No.	一次絮凝沉淀调节后 pH (Adjusted pH after the first flocculation)	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		处理后 (After treatment)	
		Fe^{2+}	KMnO_4	$\rho(\text{U})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	pH
1	6.0	50	20	<10	7.0
	6.5			<10	7.4
	7.0			19	7.5
	7.5			63	7.9
2	6.0	80	32	<10	6.8
	6.5			<10	7.2
	7.0			<10	7.5
	7.5			26	7.6
3	6.0	100	40	<10	6.6
	6.5			<10	7.0
	7.0			<10	7.4
	7.5			15	7.6

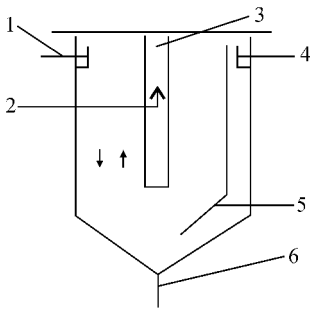


图 2 模拟絮凝沉降槽示意图

Fig. 2 Schematic drawing of simulate flocculation settling tank

- 1——出水管(Discharge pipe), 2——进水管(Feed pipe),
 3——中心反应管(Central reaction canal),
 4——溢流堰(Overflow weir),
 5——排泥管(Sludge discharge pipe),
 6——泄空管(Emptying flushing pipe)

3 结 论

(1) 对含盐量较高的铀、钚污染废水,采用二次絮凝沉淀处理可以使废水中的铀、钚均得到有

效去除。

(2) 铀的絮凝沉淀效果与絮凝剂投加量和废水初始 pH 有关。增大絮凝剂投加量及降低 pH 可以提高铀的絮凝效果;在 Fe^{2+} 和 KMnO_4 投加量分别为 100, 40 mg/L 条件下,调节废水 pH=6,絮凝沉淀后,废水中的 U 质量浓度从 220 $\mu\text{g}/\text{L}$ 降至小于 10 $\mu\text{g}/\text{L}$,铀去除率大于 95.5%。

(3) 两次絮凝沉淀可保证钚有效处理的前提,且便于实际生产工艺实现适用于铀絮凝沉淀处理的工艺条件;二次沉淀时调节废水 pH<7.0, Fe^{2+} 投加量控制在约 80 mg/L,可以使出水 U 质量浓度降到 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下。

(4) 经扩大实验验证,对于不能进入离子交换工艺含盐量较高的低放废水,采用絮凝沉淀方法处理其中的铀,可有效避免离子交换树脂污染,是此类废水处理的一个有效途径。

致谢:姜玲、张蔓、吴爱萍、余渊参与了部分分析实验工作,李柱、朱玉宽、陈忠玉、李春红、陈刚参与了部分扩大实验工作,在此一并致以感谢。

表 4 扩大实验结果
Table 4 Results of pilot experiment

No.	V(H ₂ O)/L	处理前 (Before treatment)			沉淀次数 (Precipitation times)	ρ /(mg · L ⁻¹)		调节后 (Adjusted) pH	处理后 (After treatment)		
		ρ (U)/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	a (Pu)/ (Bq · L ⁻¹)	pH		Fe ²⁺	KMnO ₄		ρ (U)/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	a (Pu)/ (Bq · L ⁻¹)	pH
1	130	362	2.7×10^3	9.8	第一次 (First)	50	20	9.8	345	1.3	7.3
					第二次 (Secondary)	100	40	6.4	<10	1.7×10^{-1}	6.4
2	90	4 400	1.3	7.1	第一次 (First)	50	20	6.7	500	3.5×10^{-1}	6.5
					第二次 (Secondary)	100	40	6.3	<10	8.8×10^{-2}	6.7

参考文献:

- [1] 王宝贞. 放射性废水处理 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] 邵刚, 王宝贞, 译. 放射性废液的离子交换处理 [M]. 北京: 原子能出版社, 1975: 75-76.
- [3] 罗明标, 刘淑娟, 余亨华. 氢氧化镁处理含铀放射性废水的研究 [J]. 水处理技术, 2002, 28 (5): 274-277.
- [4] 库兹涅佐夫. 水质放射性污染净化原理 [M].

蔡著先, 马德纲, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980: 137-154.

- [5] Beaufait L J, Pablo S, Stevenson F R, et al. Plutonium Separation Method; US, 2860949[P]. 1958.
- [6] Rothberg M R, Locust S, Englewood S. Process for Removal of Radioactive Materials From Aqueous Solutions; US, 4377508[P]. 1983.
- [7] 常青. 水处理絮凝学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 59-62.