

沉淀絮凝—吸附处理放射性废水的模拟实验

李元^{1,2}, 林建中¹, 汤东升¹, 李俊峰²

(1. 中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司, 广州 510663;

2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 针对放射废水中三种典型核素去除开展了沉淀絮凝—吸附的实验研究。根据模拟放射性废水的核素的特点, 对比不同沉淀剂、絮凝剂和吸附剂对三种核素的去除效果, 并开展了铯离子的吸附动力学和竞争离子的影响实验。结果表明, 以碳酸钠为沉淀剂可以去除 93.2% 的锶离子, 以聚合硫酸铁为絮凝剂可去除 98% 以上的锶离子和钴离子, 以自制的焦磷酸铝为吸附剂可去除 99% 的铯离子, 并且自制的焦磷酸铝吸附剂对铯离子具有快速吸附和高效选择的特点。该沉淀絮凝—吸附工艺对钴、锶、铯三种模拟核素的去除率可接近 100%, 产生的二次废物少, 可为核电站放射性废水处理的设计提供技术参考。

关键词: 放射性废水; 核电厂; 沉淀; 絮凝; 吸附

中图分类号: X591

文献标志码: A

文章编号: 2095-8676(2015)04-0081-07

Flocculation and Adsorption Experiment for Treatment of Simulated Radioactive Wastewater

LI Yuan^{1,2}, LIN Jianzhong¹, TANG Dongsheng¹, LI Junfeng²

(1. China Energy Engineering Group Guangdong Electric Power Design Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A process for removing cobalt, strontium and cesium from simulated radioactive wastewater by precipitation, flocculation and adsorption, and the characteristics of this process were studied. In this process, simulated radioactive wastewater was treated with sodium carbonate as a precipitant, polymeric ferric sulfate as a flocculant and vanadium zirconium pyrophosphate as an adsorbent. The results of the experiments of precipitant and flocculant selection show that 98% strontium and cobalt can be removed by sodium carbonate and polymeric ferric sulfate. The remaining cesium in simulated radioactive wastewater can be removed via adsorption processes by vanadium zirconium pyrophosphate. These results confirmed that nearly 100% cobalt, strontium and cesium in simulated radioactive wastewater could be removed via a precipitation flocculation and adsorption processes.

Key words: radioactive wastewater; nuclear power plant; precipitation; flocculation; adsorption

根据《中国核电中长期发展规划》, 到 2020 年, 核电规划装机容量将达 58 GW, 在建 30 GW。安全是核电发展的生命, 而放射性废物的危害之大和影响时间之久决定了其在核电发展中的重要性, 因此, 需要非常重视放射性废物的处置问题。日本福岛核事故发生后, 放射性废水对人类和环境的影响

备受社会和公众关注, 如何安全高效处置这类放射性废水成为一大研究热点^[1-2]。

核电厂产生的放射性废液中的放射性核素, 在水中大多以离子、原子或与水中酸碱离子、有机物形成胶体颗粒存在^[3]。在核电厂放射性废水中, ⁶⁰Co 是典型的金属腐蚀活化产物, ¹³⁷Cs 和 ⁹⁰Sr 是核裂变产物中的重要放射性核素, 这三种核素具有半衰期长、毒性高、高的溶解性和迁移性等特点, 且这三种核素多以离子形态存在于放射性废水中, 加大了放射性废水的处理难度, 迫切需要开发有针对性的处理工艺^[4-7]。

目前, 处理放射性废水的方法主要有化学沉淀

收稿日期: 2015-09-23

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2012AA063504); 中国博士后科学基金资助项目(2014M562227)

作者简介: 李元(1985), 男, 湖北仙桃人, 博士后, 主要从事放射性废水处理研究工作(e-mail)liyuan@gedi.com.cn。

法、离子交换法、膜处理法、吸附法等^[8-11]。针对放射性废水中的钴,陈希飞^[12]等人采用铁氧化物原位共沉淀处理核电厂放射性废液中的 Co^{2+} ,去除率可达到99.72%。李雯玺^[13]用聚合物辅助超滤技术可以有效去除中低水平放射性废水中的钴。麻思明^[14]采用共沉淀-微滤组合工艺对放射性废水中的钴、铯进行处理,对钴和铯去污因数分别可达到1 692和587。可见,通过沉淀和聚合可以有效去除放射性废水中的钴和铯,但当三种核素共存时,单一的沉淀并不能同时去除全部核素。对于放射性废水中的铯,往往采用离子交换和吸附法。离子交换处理放射性废水中的铯,主要是通过阳离子交换树脂和废水中的 Cs^+ 进行交换达到去除的效果,但对 Cs^+ 的选择较差。吸附法可以通过制备高选择性的吸附剂以达对 Cs^+ 的深度高效去除^[15]。

为此,本文选取三种典型的放射性核素 ^{60}Co 、 ^{89}Sr 和 ^{137}Cs ,因非放射性 Co 、 Sr 、 Cs 的化学性质与放射性的 Co 、 Sr 、 Cs 相同,实验采用非放射性同位素 ^{59}Co 、 ^{133}Cs 和 ^{88}Sr 替代做冷试实验。根据这三种核素的特点,选用沉淀絮凝联合吸附的方法,通过实验筛选不同的沉淀剂和絮凝剂,研究不同类型沉淀剂和絮凝剂对三种核素的去除率;在此基础上,考察不同类型吸附剂对沉淀絮凝工艺后续出水的处理效果,最终提出一套切实可行、经济环保的放射性废水治理方案。

1 实验部分

1.1 实验材料

配制模拟 Co 、 Sr 、 Cs 放射性核素的试剂 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CsNO_3 均为分析纯;沉淀剂 Na_2CO_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 均为分析纯;絮凝剂选用三种无机型的聚合硫酸铁、聚合氯化铝、聚合氯化铝铁和一种有机型的聚丙烯酰胺。制备吸附剂用的化学试剂主要有:焦磷酸钾($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)和偏钒酸铵(NH_4VO_3)等。

1.2 实验方法

1.2.1 沉淀剂筛选实验

配制质量浓度为 $100 \mu\text{g/L}$ 的 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ 混合溶液3 L,分为三份,分别置3组2 L烧杯中。三组反应温度均为室温(20°C),并配有搅拌器,搅拌速度为 100 r/min 。其中一组加入508.3

mg的 FeCl_3 试剂,调节溶液pH值到产生沉淀,搅拌半小时,静置0.5 h,取上清液10 mL,然后通过孔径为 $0.22 \mu\text{m}$ 的微滤膜过滤,测定溶液中 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ 浓度。另外两组加入513.4 mg氯化铝和498.6 mg碳酸钠,其它实验条件和氯化铁类似,三组实验所得沉淀过滤并烘干称重。

1.2.2 絮凝剂筛选实验

配制质量浓度为 $100 \mu\text{g/L}$ 的 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ 混合溶液4 L,分为四份,分别置于2 L烧杯中。四组反应温度均为室温(20°C),并配有搅拌器,搅拌速度为 100 r/min 。四组分别加入500 mg的碳酸钠试剂,搅拌半小时,静置半小时。分别在四份溶液中加入100 mg聚合硫酸铁、聚合氯化铝、聚合氯化铝铁和饱和的聚丙烯酰胺溶液50 mL,调节溶液pH值,搅拌0.5 h,静置0.5 h,取上清液10 mL,然后通过孔径为 $0.22 \mu\text{m}$ 的微滤膜过滤,测定溶液中 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cs^+ 浓度,四组实验所得沉淀并烘干称重。

1.2.3 吸附剂筛选实验

选取了具有代表性的几种吸附材料,分别为:Na型离子交换树脂、焦磷酸锆、硅藻土、人造沸石、磷钼酸铵、Ti-Si分子筛和亚铁氰化钾钛。其中Na型离子交换树脂、硅藻土、人造沸石未经处理,磷钼酸铵、Ti-Si分子筛和亚铁氰化钾钛分别参考文献制备^[16-18],焦磷酸锆(ZVPP)为自制,制作方法为:以10%盐酸溶液为介质,加入一定量氧氯化锆和偏钒酸铵,利用磁力搅拌混合均匀后,向溶液滴加焦磷酸钾溶液,控制滴加速度,滴加结束后继续搅拌4 h,最终形成的沉淀静置12 h后,离心分离产物,用蒸馏水多次洗涤,然后置于烘箱中 60°C 下烘干。吸附剂的筛选实验:配制质量浓度为 $100 \mu\text{g/L}$ 的 Cs^+ 溶液4 L,分7份,每份加入500 mL铯离子溶液,分别加入100 mg的Na型离子交换树脂、硅藻土、人造沸石为直接购买,磷钼酸铵、Ti-Si分子筛和亚铁氰化钾钛固体粉末, 20°C 下采用磁力搅拌的混合方式,反应1 h后取样,用 $0.22 \mu\text{m}$ 的过滤器过滤后测量铯离子的浓度,计算可得铯离子去除率。

1.2.4 吸附动力学实验

实验中对铯离子吸附动力学在初始质量浓度为 $100 \mu\text{g/L}$ 的1 L溶液中进行,焦磷酸锆材料用量为 0.2 g/L ,具体步骤如下:准确配置浓度 $100 \mu\text{g/L}$ 的铯离子溶液,移取1 000 mL至2 L玻璃容器

中, 加入 0.2 g 焦磷钒酸铈材料, 在 20℃ 下采用磁力搅拌混合方式, 并在不同时间取样, 考虑前期吸附速率较快, 前 10 min 取样时间间隔较短, 取样后用 0.22 μm 的过滤器过滤后测量铯离子的浓度, 即可获得动力学数据。

1.2.5 共存离子实验

实验中对材料在杂质离子影响下的吸附性能进行了考察, Cs⁺ 为一价碱金属阳离子, 因此选择了不同种类、不同电荷的阳离子进行了实验, 分别为 Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺, 实验中铯离子浓度为 100 μg/L, 材料使用量为 0.2 g/L, 竞争性阳离子的浓度分别为 1.0 mmol/L 和 10.0 mmol/L, 具体步骤为: 配制浓度为 100 μg/L 的 Cs⁺ 混合溶液 5 L, 分为五份, 分别置于 2 L 烧杯中, 用电子天平准确称量一定质量的含有各种杂质阳离子的无机盐, 转移入 Cs⁺ 溶液中, 配制成浓度为 1.0 mmol/L 的干扰阳离子溶液, 待无机盐完全溶解后, 准确加入 0.2 g 焦磷钒酸铈材料, 20℃ 下采用磁力搅拌半小时后, 取上清液并测定其中 Cs⁺ 的浓度。竞争性阳离子浓度为 10.0 mmol/L 的实验与 1.0 mmol/L 的实验条件相同。

1.2.6 分析测试方法

实验中 Co²⁺、Sr²⁺、Cs⁺ 浓度采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定, 测量精度可以达到 0.2 μg/L, ZVPP 样品的形貌、结构或者组成的信息可以通过扫描电子显微镜(SEM)获得, 实验过程中用 0.1 mol/L 的盐酸和氢氧化钠来调节 pH 值, pH 值用 F-30 PH/Mv/℃ 测定。

2 结果与讨论

2.1 沉淀絮凝实验结果

2.1.1 沉淀剂筛选

放射性废水中的放射性元素的氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐等化合物大都是不溶性的, 可

以通过往放射性废水中加入这类型的离子化合物, 将放射性废水中的放射性元素转移并浓集到体积更小的沉淀中达到去除效果。Co²⁺ 可以 OH⁻ 和 CO₃²⁻ 生成 Co(OH)₂ 和 CoCO₃ 沉淀, Sr²⁺ 可以与 CO₃²⁻ 生成 SrCO₃ 沉淀, Cs⁺ 与常见的阴离子不易生成沉淀。因此, 可以通过在放射性废水中添加含氢氧化物和碳酸盐使 Co²⁺ 和 Sr²⁺ 先沉淀下来, 再联合其他处理方法去除 Cs⁺。本文筛选了几种常用的沉淀剂, 如氯化铁、氯化铝和碳酸钠, 表 1 给出了各种沉淀剂对模拟放射性废水处理的实验结果。

为了对比不同沉淀剂对模拟放射性废水的去除效果, 实验过程中加入过量的沉淀剂, 用 HCl 和 NaOH 溶液调节水样 pH 值使之产生沉淀。以 FeCl₃ 为沉淀剂, 调节 pH 值到 9.0 得到黄褐色絮状沉淀, 反应半小时, 静置半小时后取 10 mL 溶液用 0.22 μm 的滤膜过滤测量 Co、Sr、Cs 的浓度。铁盐沉淀对 Co²⁺ 的去除率较高, 可达到 78.3%, 一方面溶液中 OH⁻ 与 Co²⁺ 反应生成 Co(OH)₂ 沉淀, 另外生成的氢氧化铁胶体沉淀对 Co²⁺ 有一定的吸附作用。以 AlCl₃ 为沉淀剂处理后产生乳白色胶状沉淀, 处理后的溶液中 Co²⁺、Sr²⁺、Cs⁺ 的浓度分别下降了 73.2%、58.6% 和 42.5%, 处理效果类似于投加 FeCl₃。投加 Na₂CO₃ 得到的沉淀为白色晶体, 沉淀颗粒细小, 沉降性较好, 对 Co²⁺ 和 Sr²⁺ 有较好的去除效率, 特别是对 Sr²⁺ 的去除率可达到 93.2%, 主要是因为 Sr²⁺ 可以与 CO₃²⁻ 生成 SrCO₃ 沉淀。FeCl₃ 与 AlCl₃ 对溶液中 Co²⁺、Sr²⁺、Cs⁺ 的去除率较为接近, 得到的沉淀为絮状和胶状, 沉降性能低于 Na₂CO₃, 且 Na₂CO₃ 产生沉淀质量远低于 FeCl₃ 和 AlCl₃, 考虑到废物体积大小和对后续处理工艺的影响及除铯的影响, 通过综合比较, 采用 Na₂CO₃ 作为沉淀剂。

2.1.2 絮凝剂筛选

经过沉淀处理后的模拟放射性废水还没有达到

表 1 不同沉淀剂对模拟放射性废水的处理效果

Table 1 The Effect of Different Precipitant on Simulated Radioactive Wastewater Treatment

序号	水样体积/ mL	沉淀剂投加量/(mg/L)			pH	反应时间/ min	温度/ ℃	去除率/%			样品残渣/ mg
		FeCl ₃	AlCl ₃	Na ₂ CO ₃				Co	Sr	Cs	
1	1 000	508.3	-	-	9.0	60	25	78.3	65.1	36.2	212.3
2	1 000	-	513.4	-	8.2	60	25	73.2	58.6	42.5	186.2
3	1 000	-	-	498.6	8.6	60	25	76.3	93.2	33.4	32.7

放射性废水的排放标准,其中仅 Sr^{2+} 的去除率达到90%以上, Co^{2+} 和 Cs^+ 还需进一步的处理,另外无机盐类的沉降效果不显著,絮凝剂可以降低水的浊度,使其产生大颗粒的凝聚体,加快水中杂质的沉降速度。在工业废水的处理中,一般选用聚合试剂作为絮凝剂,本文选用了工业常见的几种聚合试剂,聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚合氯化铝铁和聚丙烯酰胺,对比这四种絮凝剂对模拟放射性废水的处理效果。

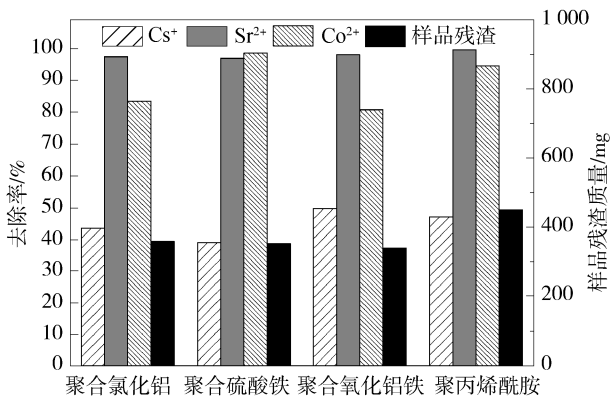


图1 不同絮凝剂对模拟放射性废水的处理效果

Fig. 1 The Effect of Different Flocculant on Simulated Radioactive Wastewater Treatment

图1给出了四种聚合试剂对 Co 、 Sr 、 Cs 去除效率的影响结果。从图1中可知,加入聚合试剂之后, Co 、 Sr 、 Cs 去除效率比单独 Na_2CO_3 沉淀有所提高,投加絮凝剂对沉淀絮凝工艺中 Co^{2+} 的去除效率有明显的提升,絮凝剂的适应范围都是弱碱性,溶液中 OH^- 与 Co^{2+} 反应生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀,另外生成的胶体沉淀对 Co^{2+} 有协同吸附作用,特别聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺处理后 Co^{2+} 的去除率可以达到98.3%和94.3%。加入聚合试剂对沉淀絮凝工艺处理模拟放射性废水中 Sr^{2+} 的去除效果影响不大,图1从左至右加入四种絮凝剂对 Sr^{2+} 去除率分别维持在97.2%、96.7%、97.8%和99.4%;对 Cs^+ 的去除效果受絮凝剂类型影响较小,投加絮凝剂对 Cs^+ 去除率影响很小,四种絮凝剂对 Cs^+ 的去除率都低于50%。在考虑去除率的前提下,絮凝剂对溶液的沉降效果和最终产生的样品残渣也影响着絮凝剂的应用效果,聚丙烯酰胺具有较好的絮凝效果,且对 Sr^{2+} 和 Co^{2+} 也具有较高的去除率,但其有机成份会影响后续的固化效率^[19]。考虑不同絮凝剂对模拟放射性废水的去除率、絮凝效果和后

续固化的影响,选取无机型的聚合硫酸铁为絮凝剂。

2.2 吸附实验结果

2.2.1 吸附剂筛选

根据前面的沉淀絮凝实验结果, Cs^+ 的去除率依然达不到放射性废水处理工艺的要求,必须开展对 Cs^+ 进一步去除的实验,离子交换和吸附可用于对痕微量 Cs^+ 的深度去除。用于吸附铯的无机离子交换材料和吸附剂主要有杂多酸盐,多价金属磷酸盐,不溶性铁氰化合物,钛硅化合物,天然及人造沸石等。为了考察不同离子交换材料和吸附剂对低浓度铯离子的去除效果,本文选取了具有代表性的几种材料, Na 型离子交换树脂、焦磷酸铝、硅藻土、人造沸石、磷酸铝、 $\text{Ti}-\text{Si}$ 分子筛和亚铁氰化钾。图2给出了不同材料对 Cs^+ 的去除效率,其中 Cs^+ 初始质量浓度为 $100\ \mu\text{g}/\text{L}$,其中 Na 型离子交换树脂、硅藻土和人造沸石对 Cs^+ 的去除率低于其他合成材料,分别为73.2%、68.3%和73.8%,不能达到对 Cs^+ 深度去除。采用人工合成的杂多酸盐(磷酸铝)、多价磷酸盐(焦磷酸铝)、钛硅化合物($\text{Ti}-\text{Si}$ 分子筛)和亚铁氰化物(亚铁氰化钾)对 Cs^+ 的去除率都在80%以上,特别是焦磷酸铝(ZVPP)对低浓度的 Cs^+ 去除率可以达到99%,因此,在沉淀絮凝-吸附处理放射性废水的工艺中选取ZVPP为首选 Cs^+ 吸附剂。

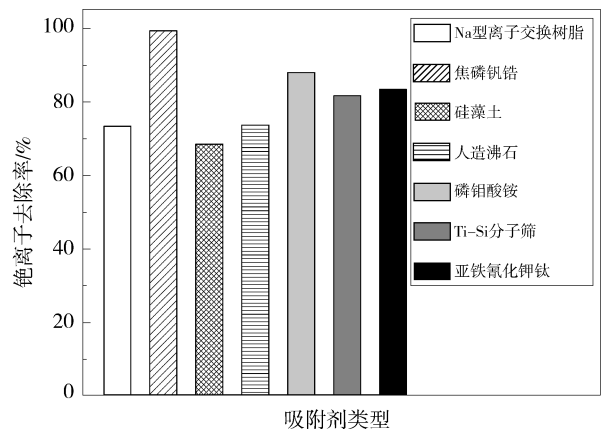


图2 不同吸附剂对铯离子的去除效果

Fig. 2 The Effect of Different Adsorbent on Treatment of Cesium Ion

图3是ZVPP的扫描电镜照片。从照片可以看出,较小的片状结构单元以不同形状、从不同方向堆积成的整体,材料表面形貌非常不规则,不仅存

在褶皱、凹坑形状, 而且有棱、尖角等各类不规则环境, 为离子或分子与材料接触提供了大量的接触位点, 同时可以观察到由堆积形成的孔洞或者狭缝结构, 可增加材料的比表面积, 也是一种典型的无定形多孔材料的特征。扫描电镜的结果基本上证明了 ZVPP 是一种由小单位片层结构堆积而成的无定形材料, 此表面形貌更有利于对 Cs^+ 的富集和吸附。

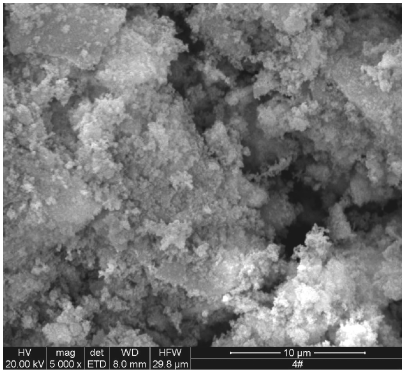


图3 焦磷酸铝电镜扫描图

Fig. 3 Scanning Electron Micrographs of ZVPP

2.2.2 吸附动力学

由于铯离子的吸附过程涉及溶质、溶剂和吸附剂三者间错综复杂的作用, 为了评价吸附剂的适用性, 有必要考察吸附剂的吸附能力和平衡时间, 为此开展了铯离子在 ZVPP 上的吸附动力学实验。吸附动力学曲线如图 4 所示, 可见 ZVPP 对 Cs^+ 的吸附过程有几个明显阶段, 即开始时快速吸附阶段、缓慢阶段、平衡阶段。在开始最初 5 min, 吸附速率非常快, Cs^+ 去除率迅速增加, 5 ~ 10 min 的吸附速率明显放缓, 之后 Cs^+ 去除率基本保持不变, 达到平衡状态。从图中可以看出在整个吸附过程中, 出现了多重线性关系的现象, Cs^+ 在 ZVPP 上的吸附可用颗粒内扩散模型来解释。其中边界层扩散理论可以解释直线 A 的形成, 粒子内扩散模型可解释直线 B 与 C^[20]。说明在整个吸附过程中初始浓度越大, Cs^+ 与 ZVPP 之间的吸附速率越快, 吸附动力学实验结果证明所选取的吸附剂具备在短时间内快速吸附铯离子能力。

2.2.3 干扰离子的影响

铯离子在吸附过程会受到其它干扰离子的影响, 实验中选取了与铯离子同主族的元素锂、钠、钾以及带有不同电荷的镁、钙元素作为竞争阳离子, 这些竞争性阳离子常存在于含铯离子放射性废

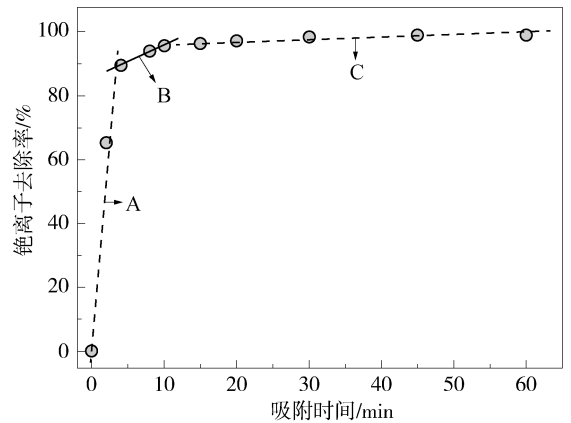


图4 铯离子在焦磷酸铝上的吸附动力学曲线

Fig. 4 Kinetic for ZVPP Adsorption of Cesium

水中, 为此, 本文考察了它们存在时 ZVPP 吸附铯离子的影响。如图 5 所示, 这些离子对 Cs^+ 的吸附有不同的影响, ZVPP 对铯离子具较好的选择性, 一价阳离子的亲和力次序为: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 。竞争性阳离子在浓度为 1.0 mmol/L 的情况下对 ZVPP 的吸附性能影响不大, Cs^+ 的去除率与空白实验接近, 由于各种离子浓度较低, 为进一步研究竞争性离子的影响, 配制 10 mmol/L 的溶液进行了吸附实验。在高离子浓度存在的情况下, Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对的 Cs^+ 吸附没有明显的影响, 但相比与低浓度离子强度时的去除率有轻微下降。图中的数据表明, 随着 K^+ 浓度的升高, ZVPP 对 Cs^+ 的去除率减小。但是, 本实验是在钾离子浓度 (10.0 mmol/L) 比铯离子浓度 (0.076 mmol/L) 高出数百倍的极端情况下进行的; 尽管如此, ZVPP 对 Cs^+ 的去除率的减小也是有限的, 最终仍保持在

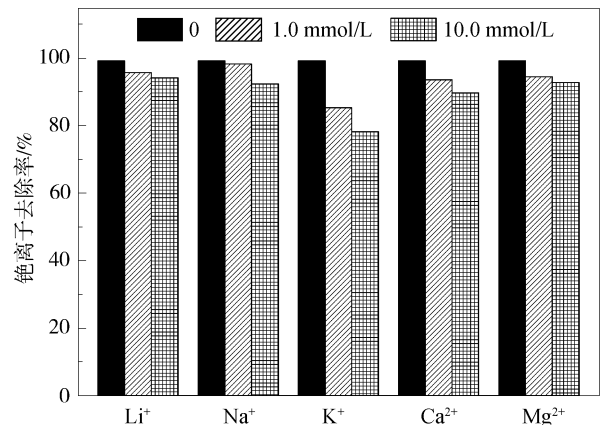


图5 干扰离子对 Cs^+ 在焦磷酸铝 (ZVPP) 上吸附的影响
Fig. 5 Influence of Coexisting Ions for $\text{Cs}(\text{I})$ Adsorption on ZVPP

78%左右。因此说,ZVPP对铯离子具有较强的亲和力,可实现多离子共存下对Cs⁺的高选择性。

2.3 沉淀絮凝-吸附工艺

根据上述实验结果,初步拟定了一套沉淀絮凝-吸附工艺流程,确定了部分的实验参数,包括投加量(D)搅拌速率(M),反应时间(t)、溶液pH等参数。工艺流程和参数如图6所示:在1L水样中,加载500 mg/L固体Na₂CO₃,搅拌30 min,静置30 min,此时溶液中90%以上的Sr²⁺被去除;接着往溶液中加入100 mg/L聚合硫酸铁,调节溶液pH值到9.0,搅拌30 min,静置30 min,此时溶液中99%的Sr²⁺和Co²⁺被去除;最后往溶液中加入200 mg/L自制无机复合吸附剂焦磷钒酸锆,调节pH值到7.0,反应30 min后,溶液中Co²⁺、Sr²⁺和Cs⁺去除率都接近100%。经过处理后的模拟放射性废水中的三种模拟放射性核素离子被去除,沉淀絮凝-吸附工艺的处理结果达到了预期目标。

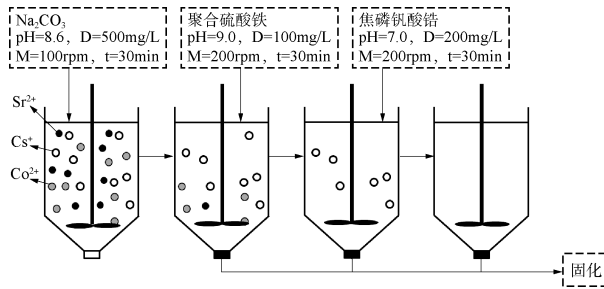


图6 沉淀絮凝-吸附工艺流程图

Fig. 6 Proposed Process Flow Diagram with Optimum Conditions

3 结论

本文对放射性废水水质进行综合分析,选取具有代表性的三种放射性核素,开展了模拟放射性废水处理实验工作。选用沉淀絮凝-吸附工艺,通过实验分析比较了不同沉淀剂和絮凝剂对模拟放射性废水的去除效果,并筛选了一种用于高效选择吸附铯离子的无机复合吸附剂,分析了吸附时间和共存离子对铯离子吸附的影响实验。根据上述实验结果,初步拟定了一套沉淀絮凝-吸附工艺流程,并确定了工艺的实验参数,该工艺流程可为核电站放射性废水处理的设计提供技术参考。

参考文献:

[1] YAMAKI T, NAKAZATO K, KIJIMA M, et al. Impact of The Great East Japan Earthquake on Acute Myocardial Infarction in Fukushima Prefecture [J]. Disaster Medicine and Public

Health Preparedness, 2014, 8(3): 212-219.

[2] INOUE M, KOFUJI H, NAGAO S, et al. Lateral Variation of Cs-134 and Cs-137 Concentrations in Surface Seawater in and around the Japan Sea After the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2012, 109(1): 45-51.

[3] 柳丹, 刘杰安, 王鑫, 等. 核电厂模拟废液化学絮凝处理技术研究 [J]. 原子能科学技术, 2014, 48(10): 781-785.

LIU Dan, LIU Jian, WANG Xin, et al. Chemical Flocculation for Treatment of Simulated Liquid Radwaste from Nuclear Power Plant [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(10): 781-785.

[4] KHAN S A. Sorption of the Long-lived Radionuclides Cesium-134, Strontium-85 and Cobalt-60 on Bentonite [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2003, 258(1): 3-6.

[5] 刘丽君, 李福志, 赵璇, 等. 利用连续电极盐技术处理低放废水 [J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2008, 48(6): 1012-1014.

LIU Lijun, LI Fuzhi, ZHAO Xuan, et al. Low-level Radioactive Waste Water Treatment by Continuous Electrode Ionization [J]. Journal of Tsinghua University: Science & Technology, 2008, 48(6): 1012-1014.

[6] 赵璇, 侯韬. 连续电极盐技术对核电站一回路冷却剂中核素的净化特性 [J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2010, 50(9): 1429-1431.

ZHAO Xuan, Hou Tao. Nuclide Removal from the Primary Coolant of a Nuclear Power Plant by Continuous Electrodeionization [J]. Journal of Tsinghua University: Science & Technology, 2010, 50(9): 1429-1431.

[7] 李元, 林建中, 汤东升. 内陆 AP1000 放射性废水处理工艺改进分析 [J]. 南方能源建设, 2014, 1(1): 66-69.

LI Yuan, LIN Jianzhong, TANG Dongsheng. Improvement of Radioactive Wastewater Treatment Technology in Inland AP1000 Nuclear Power Plant [J]. Energy Construction, 2014, 1(1): 66-69.

[8] JIN Xiangdan, GU Ping, ZHANG Guanghui, et al. Removal of Nickel and Strontium from Simulated Radioactive Wastewater Via a Pellet Coprecipitation-microfiltration Process [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 301(2): 513-521.

[9] 王建龙, 刘海洋. 放射性废水的膜处理技术研究进展 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(10): 2639-2656.

WANG Jianlong, LIU Haiyang. Research Advances in Radioactive Wastewater Treatment Using Membrane Processes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(10): 2639-2656.

[10] LIU Haiyang, WANG Jianlong. Treatment of Radioactive Wastewater Using Direct Contact Membrane Distillation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 307-315.

[11] 李瑞东, 张志利, 侯立安, 等. 无机离子交换材料吸附铯、锶研究进展 [J]. 北方环境, 2010, 22(5): 77-81.

LI Ruidong, ZHANG Zhili, HOU Li'an, et al. The Research Progress of The Adsorption of Strontium and Cesium with Inorganic Ion Exchange Material [J]. Northern Environment, 2010, 22(5): 77-81.

- [12] 陈希飞,邢辉,郭世鑫,等. 铁氧体法处理核电厂含 Co^{2+} 离子放射性废水的模拟实验 [J]. 净水技术, 2013, 32(2): 43-47.
CHEN Xifei, XING Hui, GUO Shixin, et al. Simulated Tests of Treatment for Radioactive Wastewater Containing Co^{2+} Ion in Nuclear Power Plant by Means of Ferrite Process [J]. Water Purification Technology, 2013, 32(2): 43-47.
- [13] 李雯玺,邵嘉慧,蒯琳萍,等. 聚乙烯亚胺辅助超滤法处理含铯含钴废水 [J]. 净水技术, 2011, 30(4): 31-34.
LI Wenxin, SHAO Jiahui, KUAI Linping, et al. Removal of Strontium and Cobalt from Industrial Wastewater by Polyethyleneimine Enhanced Ultrafiltration Process [J]. Water Purification Technology, 2011, 30(4): 31-34.
- [14] 麻思明,共沉淀—微滤组合工艺处理钴、铯混合废水 [D]. 天津:天津大学,2013.
- [15] 卿云花,康斌,戴耀东,等. 铁氰化镍对铯离子的吸附机理研究 [J]. 原子能科学技术, 2014, 48(10): 1751-1756.
QING Yunhua, KANG Bin, DAI Yaodong, et al. Adsorption Mechanism Analysis of Cesium Ions in Nickel Hexacyanoferrate [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(10): 1751-1756.
- [16] ZHANG Hengxuan, ZHAO Xuan, WEI Jiyong, et al. Removal of Cesium From Low-level Radioactive Wastewaters Using Magnetic Potassium Titanium Hexacyanoferrate [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 275(1): 262 - 270.
- [17] CHITRA S, VISWANATHAN S, RAO S, et al. Uptake of Cesium and Strontium by Crystalline Silicotitanates from Radioactive Wastes [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011, 287(3): 955-960.
- [18] TAN Zhaoyi, HUANG Zhaoya, ZHANG Dong, et al. Structural Characterization of Ammonium Molybdophosphate with Different Amount of Cesium Adsorption [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 299(3): 1165-1169.
- [19] 张文锋,李俊峰,王建龙. 乳化剂对水泥固化放射性废有机溶剂的影响 [J]. 清华大学学报:自然科学版, 2015, 55(6): 666-671.
ZHANG Wenfeng, LI Junfeng, WANG Jianlong. Effect of Emulsifiers on The Cementation of Spent Radioactive Organic Solvents [J]. Journal of Tsinghua University: Science & Technology, 2015, 55(6): 666-671.
- [20] DING Dahu, ZHAO Yingxin, YANG Shengjiong, et al. Adsorption of Cesium from Aqueous Solution Using Agricultural Residue-walnut Shell: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling Studies [J]. Water Research, 2013, 47(7): 2563-2571.

(责任编辑 郑文棠)

(上接第 65 页 Continued from Page 65)

参考文献:

- [1] 何文洁,裴育峰,郭晓克,等. 蒸汽管道汽锤分析研究 [J]. 吉林电力, 2014, 42(3): 5-8.
HE Wenjie, PEI Yufeng, GUO Xiaoke, et al. Evaluating and Analysis of Steam Hammer Loads in Steam Piping Systems [J]. Jilin Electric Power, 2014, 42(3): 5-8.
- [2] 郑军. 高温高压蒸汽管道动态分析 [J]. 科技信息, 2009, 35: 793.
ZHENG Jun. High Temperature and High Pressure Steam Piping Dynamic Analysis [J]. Science & Technology Information, 2009(35): 793.
- [3] 于沛,李嫦月. 压水堆核电站主蒸汽管道汽锤计算分析 [J]. 核动力工程, 2014, 35(增刊1): 125-126.
YU Pei, LI Changyue. Steam Hammer Calculation and Analysis in Main Steam System of PWR Nuclear Power Plants [J]. Nuclear Power Engineering, 2014, 35(S1): 125-126.

(责任编辑 高春萌)

(上接第 69 页 Continued from Page 69)

参考文献:

- [1] 孙汉虹,程平东. 第三代核电技术 AP1000 [M]. 北京:中国电力出版社, 2010: 263-273.
- [2] CHENG X, ERBACHER F J. Passive Containment Cooling by Natural air Convection and Thermal Radiation After Severe Accidents [J]. Nuclear Engineering and Design, 2000(202): 219-229.
- [3] CHANG S H. Conceptual Design and Safety Analysis of Advanced Reactors [R]. Report No. CARR/SDSA-9601, Center for Advanced Reactor Research, KAIST, Korea, 1996.
- [4] IVO Kljenak. Modeling of Containment Atmosphere Mixing and Stratification Experiment Using a CFD Approach [J]. Nuclear Engineering and Design, 2006(236): 1682-1692.
- [5] MARCUS Lejon. Wall Condensation Modelling in Convective Flow [D]. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology, 2013.
- [6] LADISLAV Vyskoil. CFD Simulation of Air-steam Flow with Condensation [J]. Nuclear Engineering and Design, 2014(279): 147-157.
- [7] ZSCHAECK G. CFD Modeling and Validation of Wall Condensation in the Presence of Non-condensable Gases [J]. Nuclear Engineering and Design, 2014(279): 137-146.

(责任编辑 高春萌)