

复合絮凝剂对模拟核电废水中金属离子去除效果的研究

王庆¹, 丁原红¹, 刘敏敏², 任洪强¹, 高映海²

(1. 南京大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏南京 210093;

2. 南京大学宜兴环保研究院, 江苏宜兴 214200)

摘要:采用化学沉淀剂和有机高分子絮凝剂构成的复合絮凝剂处理含有铁、钴、锰和银4种元素的模拟核电废水, pH调节为8.0~9.0, PAM与PAAS的配比为2:1。试验结果表明:复合絮凝剂组合NaOH+PAM+PAAS组成稳定、均质, 对铁、钴、锰3种元素的去除效果达到90%, 对银的去除率也可达到80%。复合絮凝剂对元素的总体去除效果与移动电流有一定的相关性, 当移动电流在-9.9~-33.3区间变化时, 铁、钴、锰、银4种元素总去污因子>100。

关键词:复合絮凝剂; 模拟核电废水; 流动电流

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0082-03

Removal effects of metal ions in simulated radioactive wastewater by composite coagulant

WANG Qing¹, DING Yuan-hong¹, LIU Min-min², REN Hong-qiang¹, GAO Ying-hai²

(1. Key Lab of Pollution Control and Resources Reuse, Nanjing University, Nanjing 210093 China;

2. Nanjing University-Yixing Institute of Environmental Technology, Yixing 214200, China)

Abstract: The simulated radioactive wastewater is treated by a series of composite coagulants, which is composed of chemical compounds and organic polymer flocculants. The results indicate that, when pH value is adjusted at 8.0-9.0 and the ratio of PAM to PAAS is 2:1, the elements of Fe, Co, Mn and Ag can be removed effectively by NaOH+PAM+PAAS. The removal efficiencies of Fe, Co, Mn reach 90%, which is much higher than that of Ag (80%). On other hand, the total removal efficiency of pollutants is higher than 100, when the streaming current value of simulated wastewater is between -9.9 to -33.3.

Key words: composite coagulants; simulated radioactive wastewater; streaming current

核电站的运行过程中会产生大量的放射性废液, 废液中的放射性核素通常以金属离子或氧化物胶体的形式存在, 对环境中生物具有潜在的致癌、致畸作用, 在排放到接纳水体前, 必须将其从废液体系中有效地去除。目前, 处理核电站废液的工艺主要有蒸发、离子交换、化学沉淀、生物化学、膜分离、电化学等方法^[1]。蒸发法处理可以获得较高的浓缩系数, 但耗能较大; 离子交换法可对离子态的放射性核素进行有效浓缩和脱除, 但富集离子后的树脂等吸附材料仍然需要进行化学洗脱或者危险固废处置; 活性污泥法会产生大量的放射性剩余污泥; 膜分离方法则面临膜污染、分离效果低等缺陷^[2]; 电化学法能耗和药剂消耗都较高^[3]。

化学絮凝法处理核电废液, 具有反应速度快、操作简单易行等优点, 因此在核电站废液处理中应用较多^[4-6], 但仍需克服化学沉淀剂种类多、污泥产量大和絮凝步骤复杂等缺点, 其中, 简化絮凝步骤和絮凝剂的配方就显得非常重要。笔者经过大量的絮凝

试验, 筛选出由PAM+PAAS组成的复合絮凝剂, 研究其对核电废液中主要放射性元素铁、钴、锰和银的去除效果。

1 试验材料和方法

1.1 絮凝剂种类及组成

试验所使用的絮凝剂种类及组成如表1所示。

表1 絮凝剂的种类及组成^[7-9]

编号	絮凝剂主要组成	编号	絮凝剂主要组成
A	NaOH	J	FeCl ₃ + PAM + PAC
B	Na ₂ S	K	NaCl + NaOH
C	KMnO ₄	L	Na ₂ S + PAC
D	Na ₂ CO ₃	M	氢氧化钠 + 氯化钠 + 硫化钠 + 碳酸钠 + PAM
E	NaCl	N	氢氧化钠 + 氯化钠 + 硫化钠 + 碳酸钠 + 聚丙烯酸钠
F	FeCl ₃	O	氯化铁 + PAC + M
G	NaOH + Na ₂ S	P	氯化铁 + PAC + PAAS + M
H	KMnO ₄ + PAC		
I	FeCl ₃ + PAC		

续表

编号	絮凝剂主要组成	编号	絮凝剂主要组成
Q	氯化铁 + PAC	V	氢氧化钠 + DADMAC
R	氢氧化钠 + 氯化钠 + 硫化钠 + 碳酸钠 + DADMAC	W	氢氧化钠 + PAAS + PAM
S	氢氧化钠 + 氯化钠 + 硫化钠 + 碳酸钠 + PAM	X	氢氧化钠 + PAAS + DADMAC
T	氢氧化钠 + PAAS	Y	氢氧化钠 + PAAS + PAM + DADMAC
U	氢氧化钠 + PAM	Z	硫化钠 + PAAS

1.2 模拟废水的配置

采用水热法配制含铁、钴、锰和银的模拟胶体废水,即在煮沸的水中加入各元素饱和溶液,制得含各种元素的胶体,使得胶体中 Fe、Mn、Co、Ag 的质量分数分别处于 3、1、4 $\mu\text{g/g}$ 和 1.5 $\mu\text{g/g}$ 的水平。胶体状态的确定采用丁达尔现象来判断,其中 $\text{pH} < 3$,胶体呈完全均质和透明状态。

1.3 主要仪器和设备

Thermos 原子吸收分光光谱仪,赛默飞世尔科技公司生产;HL-KTS6-2 型六连搅拌器,江苏省金坛市江南仪器厂生产;哈纳便携式 pH 计;恒温水浴槽等。

1.4 絮凝剂筛选方法和途径

由于有机高分子絮凝剂在已有细小胶体胶粒或胶团生产的体系中具有高效的架桥和絮凝效果,因此,试验中配置复合絮凝剂时,预先配置将各种化学品溶解成混合稳定的试剂溶液,然后加入有机高分子絮凝剂,并使加入后的试剂溶液仍然具有均质、稳定共存的特点。

向含有铁、钴、锰和银的模拟胶体废水中加入上述配置的复合絮凝剂,其中化学沉淀剂先与金属离子结合为细小的不溶性胶体颗粒和胶团,然后这些细小的不溶性胶体颗粒或胶团与有机高分子絮凝剂作用,从而被迅速转化为不溶性絮凝体形态从溶液体系中有效去除。

实验配置了 14 种复合絮凝剂,用于探讨其对含有铁、钴、锰和银的模拟胶体废水中各种金属离子的去除效果,并结合所使用化学沉淀剂和有机高分子絮凝剂的物理化学特性,按照由简-繁-简的复合过程对化学沉淀剂和有机高分子絮凝剂进行筛选,最后根据试验结果对复合絮凝剂中化学沉淀剂和有机高分子絮凝剂的组成进行简化与优化。

复合絮凝剂对模拟核电废水的去除效果用去污因子表示,计算公式为:

$$DF = \sum C_0(\text{xx}) / \sum C(\text{xx})$$

其中,xx 代表核素类型:Fe、Co、Mn、Ag; C_0 为絮凝处理前元素的浓度; C 为絮凝处理后元素的浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同复合絮凝剂对铁、钴、锰和银的去除效果

针对含 Fe、Co、Mn、Ag 4 种元素的模拟胶体废水,进行了包括单一-化学沉淀剂和复合絮凝剂在内的 26 种试剂对各种元素的去除效果,结果如表 2 所示。

表 2 不同复合絮凝剂对铁、钴、锰和银的去除效果 %

絮凝剂编号	Fe 去除率	Mn 去除率	Co 去除率	Ag 去除率
A	97.00	77.86	96.69	
B	96.58	68.63	98.88	40.12
C		89.99		
D			92.29	
E				70.22
F			98.32	
G	96.46	95.26		99.82
H		93.41		
I			98.33	
J			98.80	
K				98.57
L				62.23
M	99.46	90.21	93.61	50.88
N	99.36	99.70	99.55	92.63
O	99.42	96.38	97.92	86.86
P	99.74	96.61	97.92	68.08
Q	99.58			
R	97.55	98.87	98.65	19.49
S	79.17	97.73	98.13	21.55
T	98.53	66.58	61.06	11.79
U	99.28	92.05	96.21	21.00
V	98.86	90.58	96.77	42.08
W	99.14	99.41	99.43	80.28
X	99.40	94.86	93.10	8.88
Y	98.14	77.00	88.04	12.72
Z	98.67	77.92	88.40	18.54

由表 2 可以看出,对于 Fe、Co、Mn、Ag 4 种元素,絮凝剂 B 对 4 种元素的去除效果最佳,去除率均在 95%,复合试剂 B 的组成为:氢氧化钠 + 氯化钠 + 硫化钠 + 碳酸钠 + 高锰酸钾 + 聚丙烯酸钠。如

果侧重于废水中铁、钴、锰 3 种主要元素的去除,则复合絮凝剂的构成简化为:NaOH + PAM + PAAS,该复合絮凝剂组成简单,性能稳定,便于投加。符合该组成特性的 D2 试剂,其对各核素的去除效果较为理想,对铁、钴、锰 3 种核素去除效果达到 99%,对银的去除率也可达到 80%。

2.2 PAM + PAAS 不同配比对去除效果的影响

PAM 和 PAC 均为有机高分子絮凝剂,取得最佳去除效果的同时,应尽可能地的降低其用量和相互之间的配比。将含有铁、钴、锰等核素的模拟胶体废水的 pH 调为 10 左右,按不同配比加入 PAM 和 PAAS 进行絮凝试验,结果如表 3 所示。同时将絮凝后的废水经活性炭过滤。

表 3 PAM + PAAS 不同配比对铁、钴、锰去除效果的影响 %

PAM + PAC	Fe 去除率	Mn 去除率	Co 去除率
C	85.48	85.64	86.61
2 + 0	94.40	91.30	91.51
4 + 0	96.72	94.15	94.28
8 + 0	95.82	93.44	93.64
4 + 1	99.46	96.60	96.92
4 + 2	100	99.48	98.97
4 + 4	99.18	91.72	92.52
2 + 2	99.66	90.70	91.64
2 + 1	99.36	90.28	91.01

由表 3 可以看出,复合絮凝剂 + 活性炭的组合工艺对铁、钴、锰的去除效果明显优于单一的复合絮凝剂处理或单一活性炭过滤工艺,当 PAM 加入量为 4 mg/L,PAAS 加入量为 2 mg/L 时,复合絮凝剂对 3 种元素的去除率均达到了 95% 以上。

2.3 pH 对复合絮凝剂去除效果的影响

模拟废水的 pH 对絮凝效果的影响如图 1 所示。

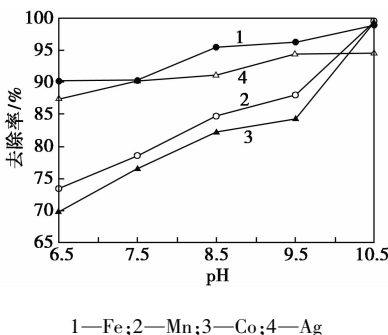


图 1 pH 对铁、钴、锰、银絮凝效果的影响

从图 1 可以看出,该复合絮凝剂随 pH 的升高,絮凝效果越好,铁、银在 pH 为 6.5 ~ 10.5,均可达到较高的去除率;钴、锰在较低 pH 条件下形成的胶体粒径较为细小,与铁、银相比,絮凝去除效果稍差。总体而言,在 pH 为 8.0 ~ 9.0,铁、银的去除率可达到 90% 左右,钴、锰的去除率达到 80% 以上。所以,对于元素浓度不高的废水,pH 调节为 8.0 ~ 9.0 即可。

2.4 各核素总去污因子与流动电流的关系

调节模拟胶体废水的 pH,改变复合絮凝剂的投加量,观察经处理后的废水通过流动电流仪时流动电流的变化,可以得出该模拟胶体废水总去污因子与流动电流的对应关系,如图 2 所示。反之,由实验装置的流动电流值判断出水水质。

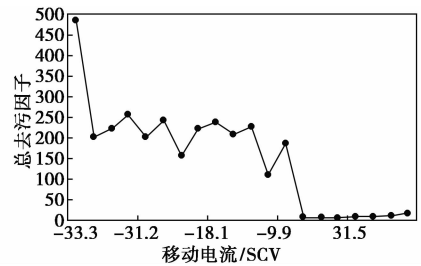


图 2 铁、钴、锰、银总去污因子与移动电流的关系

由图 2 可以看出,当移动电流值在 -9.9 ~ -33.3 区间变化时,各元素的去污因子 > 100,当移动电流波动至正值时,说明流经移动电流的离子增多,絮凝效果变差,需要对絮凝条件优化控制。

3 结论

(1)复合絮凝剂组合 NaOH + PAM + PAAS 可以实现对模拟核电胶体水样中铁、钴、锰和银的高效去除,其中,对铁、钴、锰 3 种元素的去除效果达到 99%,对银的去除率也可达到 80%,且组合稳定,便于投加。

(2)复合絮凝剂的 pH 应调节在 8.0 ~ 9.0 之间,PAM 与 PAAS 的配比为 2:1,PAM 投加质量浓度为 4 mg/L,PAAS 投加质量浓度为 2 mg/L,对 4 种元素的絮凝效果最优,去除率均可达到 90% 以上。

(3)模拟胶体废水中铁、钴、锰、银的浓度与流动电流有一定的对应关系,流动电流越大,说明絮凝效果越差,水中的离子越多,由试验得出,当流动电流在 -9.9 ~ -33.3 区间变化时,铁、钴、锰、银 4 核素总去污因子 > 100。

甲基橙、三乙醇胺、PEG, AR, 国药集团化学试剂有限公司生产。

马弗炉, L4/10, 德国 Nabertherm 生产; 超声波清洗器, KQ-300, 昆山市超声仪器有限公司生产; X 射线衍射仪, X' PERT PRO MPD 型, Cu 靶, 荷兰帕纳科公司生产; KYKV-1008B 扫描电子显微镜, 美国生产; 水样的 COD 测定采用 LB-100 型 COD 快速测定仪, 青岛路博伟业环保科技有限公司生产。

1.2 粉煤灰的活化

将粉煤灰清洗干净后于烘箱中 110℃ 干燥 24 h。用 1% NaOH 浸泡, 再在马弗炉中 500℃ 下灼烧 3~4 h, 将其在干燥皿中冷却至室温。

1.3 溶胶凝胶法制备 TiO₂/粉煤灰催化剂

将钛酸四丁酯滴加到无水乙醇中, 按 $V[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]:V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O})=4:16:1$ 制成钛酸四丁酯/无水乙醇溶液 170 mL, 剧烈恒速搅拌。向其中逐滴加入 6 mL 三乙醇胺, 然后缓慢加入一定量的去离子水, 搅拌 2~4 h, 加入 1 g PEG (2000) 直至溶解, 称取 40 g 100~120 目活化的粉煤灰加入其中, 搅拌约 4 h, 得到纳米 TiO₂/粉煤灰溶胶。密闭陈化 48 h, 将制得的样品于 110℃ 下干燥 5~6 h 后重复浸渍步骤, 用同样方法热处理。而后分别在马弗炉里经 450、500、550、600℃ 焙烧 1 h。

1.4 催化降解垃圾渗滤液的试验

垃圾渗滤液取自苏州七子山垃圾填埋场, 呈棕黄色, 经陈化处理, 测定水质: NH₃-N 质量浓度为 530 mg/L, pH 为 6.3~7.8, COD 质量浓度为 2 046 mg/L。

取垃圾渗滤液 100 mL 于 250 mL 烧杯中, 加入一定量光催化剂, 震荡使之充分混合后置于 50 kHz 的超声反应器中, 打开搅拌器, 在白炽灯光照下催化

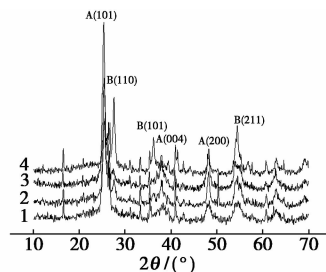
降解 100 min, 每隔 20 min 取样 1 次, 测定溶液的 COD, 计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂/粉煤灰催化剂的表征

2.1.1 TiO₂/粉煤灰催化剂的晶型分析

TiO₂/粉煤灰经 450、500、550、600℃ 处理后的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可见, 利用溶胶凝胶法在 450℃ 煅烧得到的纳米 TiO₂/粉煤灰催化剂在 $2\theta=25.3^\circ$ 左右出现衍射峰, 为锐钛矿型; 当温度升高到 500℃ 和 550℃ 时, 除了在 $2\theta=25.3^\circ$ 左右出现衍射峰, 还在 $2\theta=27.4^\circ$ 附近出现衍射峰, 为锐钛矿和金红石相的混合物, 但以锐钛矿为主; 当温度达到 600℃ 时, 锐钛矿型衍射峰变小, 而金红石型衍射峰变大, 仍为锐钛矿和金红石相的混晶型, 表明随着温度升高, 锐钛矿型 TiO₂/粉煤灰逐渐转变为金红石型 TiO₂/粉煤灰。用谢乐公式计算得到 550℃ 煅烧条件下制备的纳米 TiO₂ 平均晶粒尺寸为 11.12 nm, 锐钛相约占 80%。



1—450℃ 煅烧; 2—500℃ 煅烧; 3—550℃ 煅烧; 4—650℃ 煅烧

图 1 催化剂的 XRD 图

2.1.2 SEM 分析

载体和催化剂的 SEM 分析如图 2 所示。由图 2 (a) 和图 2 (c) 可以看出, 粉煤灰中含有很多球形的

水[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(4): 32-33.

[5] 杨宏, 尹瑞, 朱梅, 等. 高锰酸钾沉淀除锰试验研究[J]. 北京工业大学学报, 2007, 33(6): 613-616.

[6] Rout T K, Sengupta D K, Kaur G, et al. Enhanced removal of dissolved metal ions in radioactive effluents by flocculation[J]. Int J Miner Process, 2006, 80: 215-222.

[7] 刘建华, 洪德恩, 潘勇, 等. 从溶液中沉淀钴的方法选择试验[J]. 湿法冶金, 2008, 27(3): 151-153.

[8] 岳巍. 水处理絮凝剂的开发与应用[J]. 科技信息, 2009, (25): 34-35.

[9] Omar H A, Moloukhia H. Use of activated carbon in removal of some radioisotopes from their waste solutions[J]. Hazardous Materials, 2008, 157: 242-246. ■

(上接第 84 页)

参考文献

[1] 李小燕, 张叶. 放射性废水处理技术研究进展[J]. 铀矿冶, 2010, 29(3): 153-156.

[2] Grazyna Zakrzewska-Trznadel, Marian Harasimowics. Removal of radionuclides by membrane permeation combined with complexation[J]. Desalination, 2002, 144: 207-212.

[3] Kwang-Wook Kim, Young-Jun Kim, In-Tae Kim, et al. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen[J]. Water Research, 2006, 40: 1431-1441.

[4] 尹庚明, 马晓鸥, 康思琦, 等. 混凝沉淀法处理锰锌铁氧体生产废