

文章编号:0253-9950(2011)03-0179-05

# 聚丙烯酰胺絮凝处理低放含钚废水技术

杨爱丽,张 灏,杨 鹏,姜 玲,邓恒凤,杨胜亚

中国工程物理研究院,四川 绵阳 621900

**摘要:**以  $MgCl_2$  作为助剂,采用不同相对分子质量的阳离子聚丙烯酰胺(PAM)对低放含钚废水进行絮凝处理,以钚去除率为评价指标,确定较优絮凝剂及其最佳絮凝条件,对絮凝过程中产生的放射性泥浆体积和沉淀量进行研究,并传统无机絮凝剂进行比较。实验采用有机絮凝法处理后的废水中钚放射性浓度低于 1 Bq/L,钚去除率大于 95%。结果表明,该法对于低放含钚废水的有效净化处理具有广阔的应用前景。

**关键词:**聚丙烯酰胺(PAM);  $MgCl_2$ ; 絮凝; 钚

**中图分类号:** TL941.29 **文献标志码:** A

## Treatment of Low-Level Radioactive Wastewater Containing Plutonium Using PAM

YANG Ai-li, ZHANG Hao, YANG Peng, JIANG Ling, DENG Heng-feng, YANG Sheng-ya

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

**Abstract:** This paper studied the treatment of low-level radioactive wastewater containing Pu by flocculation processed. The Pu removal efficiencies were investigated using cationic polyacrylamine (PAM) with different molecular weights in the presence of  $MgCl_2$ . The parameters affecting removal rate, such as flocculant dose, solution pH and organic matter were studied. The optimum conditions are the PAM dose of  $(0.2-1.2) \times 10^{-6}$ ,  $MgCl_2$  dose of 0.8 g/L, and a pH of 12. The content of plutonium in effluent is below 1 Bq/L after treatment, and the removal rate of Pu is higher than 95%. The results show that this method has a significant potential in treating low-level radioactive wastewater containing Pu.

**Key words:** polyacrylamine (PAM);  $MgCl_2$ ; flocculation; plutonium

随着核工业的发展和核设施退役工程任务的日益繁重,导致大量含钚废水的产生。钚是极毒放射性核素,主要产生  $\alpha$ 、 $\gamma$  等放射性射线,由于其化学毒性极强,而且放射性半衰期很长( $2.44 \times 10^4$  a),不仅对环境造成极大危害,也严重威胁到人类的身心健康。因此,能否有效去除废水中的核素钚,从而有效控制放射性废水的污染问题应

引起高度关注。

我国放射性废水中  $\alpha$  最高允许排放放射性浓度为 1 Bq/L<sup>[1]</sup>。放射性废水处理方法主要有絮凝沉淀法<sup>[2-3]</sup>、离子交换法<sup>[4-5]</sup>、吸附法<sup>[6]</sup>和超滤膜技术<sup>[7]</sup>等。其中,絮凝沉淀法具有操作简单、成本低廉和设备简单等优点,成为目前最常用的废水处理方法之一。废水在碱性条件下可形成溶解性

较低的钷氢氧化物,但是由于钷氢氧化物颗粒较小,不足以形成沉降,加入絮凝剂后,絮凝剂与氢氧化物之间通过较强的吸附性而形成较大颗粒的沉淀物,从而使废水水质得到净化。然而,有关含钷废水的絮凝处理研究报道甚少。本工作拟选用  $MgCl_2$  作为助剂,采用不同相对分子质量阳离子聚丙烯酰胺(PAM)对低放含钷废水进行絮凝处理,考察不同因素对其去钷效果的影响,确定较优絮凝剂及其最佳絮凝条件。与传统的无机絮凝法相比,该法具有去钷性能优良以及放射性泥浆产生量较少两大优势,且国内外尚未见相关报道,从而为低放含钷废水的处理工艺提供理论和技术基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

阳离子聚丙烯酰胺 PAM( $M_w = 3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ ),濮阳中润聚合物有限公司;  $FeSO_4$ 、 $KMnO_4$  均为工业级化学试剂;  $NaOH$ 、 $HCl$ 、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  等均为分析纯化学试剂。

JJ-4 六联电动变速混凝器,常州国华电器有限公司; SHZ-III 循环水真空泵,上海亚荣生化仪器厂; MINI20 低水平  $\alpha\beta$  测量仪,法国堪培拉欧洲系统测量公司; PHS-3C 型 pH 计,上海雷磁精密仪器厂; DR/890 型 COD 测量仪, HACH 公司。

### 1.2 絮凝剂溶液的配制

实验所用絮凝剂 PAM 呈白色粉末状,称取 0.5 g 溶于 500 mL 蒸馏水中,充分搅拌并熟化过夜,使其完全溶解,即配制成质量浓度为 1 g/L 的 PAM 溶液。再移取 1 mL 溶于 1 L 蒸馏水中,配制成质量浓度为 1 mg/L 的 PAM 溶液。絮凝实验时从中移取微量溶液进行投加,即可得到所需的低浓度(质量分数  $10^{-6}$  级)的絮凝剂 PAM 溶液。

### 1.3 絮凝实验

实验废水为核工业生产车间排放的低放含钷废水,该废水中含有  $\rho(Al) \leq 0.05$  mg/L、 $\rho(B) \leq 0.05$  mg/L、 $\rho(Ca) = 5$  mg/L、 $\rho(Be) \leq 0.05$  mg/L、 $\rho(Cu) = 0.04$  mg/L、 $\rho(Fe) \leq 0.34$  mg/L、 $\rho(Mg) = 1.38$  mg/L、 $\rho(Mn) = 0.04$  mg/L、 $\rho(Mo) \leq 0.05$  mg/L、 $\rho(Ni) = 0.018$  mg/L、 $\rho(Si) = 2.71$  mg/L、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  等。废水中钷初始放射性浓度为 2~30 Bq/L。

取 500 mL 低放含钷废水于 1 000 mL 烧杯中,调 pH 至所需值,投加絮凝剂,快速搅拌(350 r/min)1 min 后转入慢搅(60 r/min)1 min,

静置沉降 30 min。取上清液,通过萃取反萃法测定钷  $\alpha$  放射性活度,并计算钷去除率。将不同絮凝剂絮凝处理后产生的泥浆转入量筒中,静置一段时间后,记录泥浆体积,再采用真空抽滤法对泥浆进行抽滤、干燥、称重,计算沉渣质量。

### 1.4 钷浓度的测定

废水样经预处理后,用亚硝酸将钷调为四价,用三正辛胺-二甲苯萃取钷,用醋酸-醋酸铵反萃,将水相转入测量盘中,烘干,烧去有机涂料,采用 MINI20 低水平  $\alpha\beta$  测量仪测定钷  $\alpha$  放射性浓度,计算公式如下:

$$C_a = (N - N_B) / (60\eta V) \quad (1)$$

式中,  $C_a$ , 钷  $\alpha$  放射性浓度, Bq/L;  $N$ , 样品计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;  $N_B$ , 仪器本底计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;  $\eta$ , 仪器效率, %;  $V$ , 水样体积, mL。

钷去除率( $R$ )计算公式如下:

$$R = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $C_0$ , 处理前钷的放射性浓度, Bq/L;  $C$ , 处理后钷的放射性浓度, Bq/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 絮凝剂投加量对絮凝效果的影响

絮凝剂投加量是影响实际絮凝效果的最为关键的因素之一。实验首先研究 PAM 的絮凝性能,以相对分子质量为  $3 \times 10^6$  和  $4 \times 10^6$  的 PAM 作为研究对象。当  $pH = 11 \sim 12$  时,单独使用 PAM 处理废水,去钷效果示于图 1。图 1 结果表明,单独使用 PAM 去钷效果较差,最大钷去除率仅为 60% 左右,此时 PAM 投加量为  $4 \times 10^{-6}$ 。随着投加量的增加,去钷效果更差。

依据文献[8]报道,水样中的钷在碱性条件下

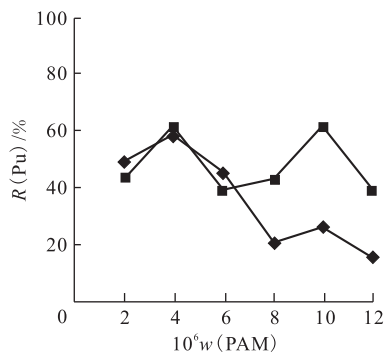


图 1 PAM 投加量对去钷效果的影响

Fig. 1 Pu removal efficiency of PAM used alone

$M_w(\text{PAM})$ :  $\blacklozenge$ — $3 \times 10^6$ ,  $\blacksquare$ — $4 \times 10^6$

可用生成的氢氧化镁共沉淀浓集。因此,实验选用  $MgCl_2$  作为助剂,考察 PAM 对废水中钚的去除效果。调废水  $pH=11\sim 12$ ,采用  $MgCl_2$  协助 PAM( $M_w=3\times 10^6$ )处理废水后的去钚效果示于图 2。由图 2 结果可知,达到最佳去钚效果时的 PAM 投加量为  $1\times 10^{-6}$ , $MgCl_2\cdot 6H_2O$  最佳投加量为  $0.8\text{ g/L}$ ,最大钚去除率可达  $99.77\%$ 。随着 PAM 投加量的增加,去钚效果明显下降,这是因为过量的阳离子絮凝剂 PAM 会导致在中和了胶体中的负电荷后仍有多余的正电荷,部分胶体颗粒将会因电荷排斥而重新分散稳定,导致絮凝效果下降。过量絮凝剂的投入将导致溶液中脱稳颗粒的“再稳”现象。

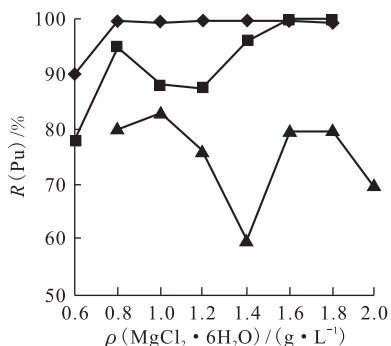


图 2  $MgCl_2\cdot 6H_2O$  投加量对去钚效果的影响

Fig. 2 Effects of  $MgCl_2\cdot 6H_2O$  dose on Pu removal

$w(PAM): \blacklozenge$ — $1\times 10^{-6}$ ,  $\blacksquare$ — $2\times 10^{-6}$ ,  
 $\blacktriangle$ — $4\times 10^{-6}$

比较图 1 和图 2 可知,助剂  $MgCl_2$  使 PAM 的絮凝效果得以明显改善。这是因为,加入的  $MgCl_2$  在碱性废水中形成  $Mg(OH)_2$  沉淀,由于共沉淀吸附作用而使废水中的胶体颗粒脱稳形成细小的矾花,再加入阳离子型 PAM 可以进一步中和胶体表面的负电荷,并且发挥吸附架桥作用,使得矾花体积增大易于快速下沉,达到良好的去钚效果。当 PAM 添加过量时,颗粒表面被过多的聚合物分子所饱和,已无吸附空位而失去架桥作用。

## 2.2 废水 pH 值对絮凝效果的影响

废水 pH 值是另一个影响絮凝剂絮凝效果的关键性因素。由于  $MgCl_2$  在碱性条件下生成  $Mg(OH)_2$  沉淀,而且实验所用废水的初始 pH 值一般为碱性,因此,实验研究了  $pH=7\sim 13$  时  $MgCl_2$  的去钚效果,结果表明,  $pH=12$  时为

$MgCl_2$  发挥效能的最佳值,最大钚去除率为  $88\%$ 。

实验还研究了 PAM 与  $MgCl_2$  混合使用时废水 pH 值对其去钚效果的影响,结果示于图 3。由图 3 可见,在最佳投加量下,不同相对分子质量的 PAM 与  $MgCl_2$  混合使用时发挥最佳去钚性能的  $pH=12$ ,在此 pH 值条件下,更有利于胶体的脱稳、聚沉,最大钚去除率均可达  $97.55\%$  以上,这是因为当  $pH=12$  时,  $MgCl_2$  生成大量  $Mg(OH)_2$  沉淀,在此沉淀物质的作用下,通过吸附、网捕卷扫作用将钚从溶液中除去,最终达到净化的目的。而与  $MgCl_2$  同时加入的 PAM 在溶液中还可通过高分子架桥和静电吸附等作用进一步提高去钚效果。

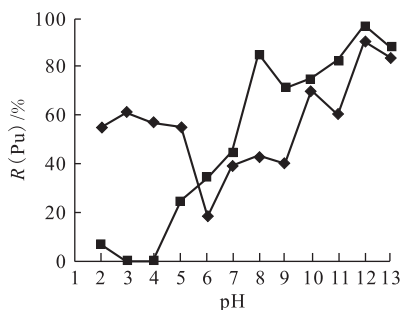


图 3 pH 值对不同相对分子质量 PAM 去钚性能的影响

Fig. 3 Effect of pH on the efficiency of removal of Pu by PAM

$M_w(PAM): \blacklozenge$ — $3\times 10^6$ ,  $\blacksquare$ — $4\times 10^6$

## 2.3 PAM 相对分子质量对去钚效果的影响

实验以 4 种不同相对分子质量( $M_w=4\times 10^6, 6\times 10^6, 8\times 10^6, 1\times 10^7$ )的 PAM 为研究对象,研究其投加量对废水中钚去除效果的影响,结果示于图 4。由图 4 可知,当  $pH=12$ 、固定  $MgCl_2$  投加量为  $0.8\text{ g/L}$  时,不同相对分子质量的 PAM 均具有优良的去钚效果,最佳投加量为  $(0.2\sim 1.2)\times 10^{-6}$ ,最大钚去除率均可达  $95\%$  以上。由此可见,在最佳絮凝条件下,相对分子质量对 PAM 的除钚效果影响不大。

实验可知,当废水中钚初始放射性浓度为  $2\sim 30\text{ Bq/L}$  时,处理后的废水中钚放射性浓度均可降至  $1\text{ Bq/L}$  以下。由此可见,PAM 与  $MgCl_2$  的共同作用对于低放含钚废水具有优良的去钚性能。这是由于在  $Mg(OH)_2$  共沉淀作用的基础上,PAM 长链结构中的活性基团与胶粒产生吸

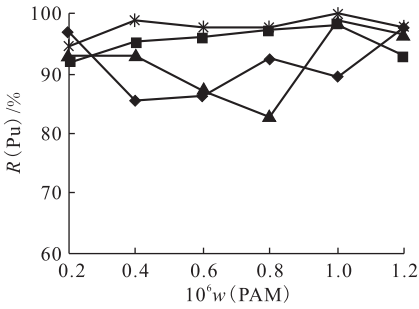


图 4 不同相对分子质量 PAM 投加量对去钚效果的影响

Fig. 4 Effect of added amount of PAM on Pu removal  
 $M_w(\text{PAM})$ : ◆— $4 \times 10^6$ , ■— $6 \times 10^6$ ,  
 ▲— $8 \times 10^6$ , \*— $1 \times 10^7$

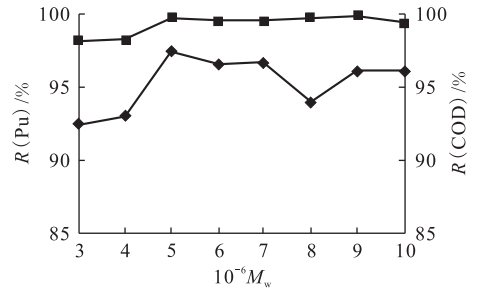


图 5 PAM 的相对分子质量对废水中钚和 COD 的去除效果影响

Fig. 5 Efficiency of removal of Pu and COD by different molecular mass PAM  
 ◆—COD 去除率(COD removal rate),  
 ■—钚去除率(Pu removal rate)

附作用而架桥联接,从而使胶粒聚集而形成絮凝体。

#### 2.4 絮凝剂对有机物的去除效果

在实际科研生产过程中,可能会导致某些有机物存在于含钚废水中,由于有机物将影响放射性废水的后续处理步骤,因此,在去除钚的同时,能否有效地去除水中的有机物也是本工作的研究目标之一。在最佳絮凝条件下,不同相对分子质量的 PAM 与  $\text{MgCl}_2$  混合处理废水时,钚和 COD 的去除效果示于图 5。由图 5 可知,以  $\text{MgCl}_2$  为助剂,PAM 不仅可以有效去除废水中的钚,去除率可达 99% 以上,同时废水中的 COD 也可被有效去除,废水中的 COD 初始值约为 400 mg/L,处

理后废水中的 COD 值降至 15 mg/L,COD 去除率可达 92% 以上。

#### 2.5 不同絮凝剂的比较

实验选用不同絮凝剂对同一批低放含钚废水进行絮凝处理,每次废水取样量为 500 mL,废水的初始钚放射性浓度为 2.9 Bq/L,实验在絮凝剂各自的优化絮凝条件下进行,结果列于表 1。由表 1 可知,PAM( $M_w = 8 \times 10^6$ )与  $\text{MgCl}_2$  混合使用时所取得的各项指标均较好,钚去除率达 97% 以上,处理后的水样中钚放射性浓度仅为  $8.3 \times 10^{-2}$  Bq/L,泥浆体积为 22 mL。当 PAM 相对分子质量增加到  $9 \times 10^6$  和  $1 \times 10^7$  时,去钚效果反而

表 1 不同絮凝剂对同一批废水的处理结果比较

Table 1 Wastewater treatment results of different flocculants

No.	絮凝剂(Flocculant)	pH	R(Pu)/%	C(Pu)/(Bq · L <sup>-1</sup> )	泥浆体积(Slurry volume)/mL	沉渣质量(Precipitation mass)/g
1	PAM( $M_w = 3 \times 10^6$ ) + $\text{MgCl}_2$	12	92.72	0.211 1	32	0.122 8
2	PAM( $M_w = 4 \times 10^6$ ) + $\text{MgCl}_2$	12	95.59	0.128 0	32	0.184 8
3	PAM( $M_w = 5 \times 10^6$ ) + $\text{MgCl}_2$	12	94.28	0.166 0	30	0.072 4
4	PAM( $M_w = 6 \times 10^6$ ) + $\text{MgCl}_2$	12	95.69	0.125 0	22	0.061 7
5	PAM( $M_w = 7 \times 10^6$ ) + $\text{MgCl}_2$	12	97.12	0.083 5	25	0.088 0
6	PAM( $M_w = 8 \times 10^6$ ) + $\text{MgCl}_2$	12	97.13	0.083 1	22	0.075 5
7	PAM( $M_w = 9 \times 10^6$ ) + $\text{MgCl}_2$	12	94.76	0.152 0	22	0.078 3
8	PAM( $M_w = 1 \times 10^7$ ) + $\text{MgCl}_2$	12	93.34	0.193 0	25	0.076 3
9	$\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4$	11	93.07	0.201 0	28	0.104 5
10	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	2	89.78	0.296 4	45	0.255 4

下降,这可能是因为分子链过长的 PAM 分子将由于空间位阻效应使颗粒间互相排斥、使得颗粒又重新处于稳定分散状态的缘故<sup>[9]</sup>。

使用传统无机絮凝剂  $\text{FeSO}_4$  与  $\text{KMnO}_4$  混合溶液处理后的废水样中的铀放射性浓度则为  $2.0 \times 10^{-1}$  Bq/L, 泥浆体积为 28 mL, 沉渣量亦最多。而使用  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  作为絮凝剂时,不但去铀效果较差,泥浆体积更多。由此可见,有机絮凝法不仅提高了去铀效果,而且克服了无机絮凝剂产渣量多的缺点,在一定程度上有效地减少了放射性泥浆的产生量,符合放射性废物最小化原则。

### 3 结 论

通过对低放含铀废水进行的絮凝实验可以得出以下结论:

(1) 采用  $\text{MgCl}_2$  为助剂,不同相对分子质量 PAM( $M_w = 3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ ) 对低放含铀废水具有优良的去铀效果,絮凝机理为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  与核素铀之间的共沉淀吸附作用以及 PAM 的静电吸附和高分子架桥作用;

(2) PAM( $M_w = 8 \times 10^6$ ) 与  $\text{MgCl}_2$  的混合物为较优絮凝剂,最佳絮凝条件为:PAM 投加量为  $1.0 \times 10^{-6}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  投加量 0.8 g/L、废水 pH=12。最佳铀去除率均可达 95% 以上,处理后的废水中铀放射性浓度小于 1 Bq/L。经其处理后产生的放射性泥浆体积和沉渣量均低于无机絮凝剂的产生量,符合放射性废物最小化原则。

### 参考文献:

- [1] GB 8973—1996 污水综合排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,1997.
- [2] 赵军,汪涛,张东. 絮凝-微滤组合工艺处理含铀废水[J]. 核化学与放射化学,2007,29(2):113-117.
- [3] Gao Y, Zhao J, Zhang G H, et al. Treatment of the Wastewater Containing Low-Level  $^{241}\text{Am}$  Using Flocculation-Microfiltration Process[J]. Sep Purif Technol, 40(2): 183-189.
- [4] Macaskie L E, Jeong B C, Tolley M R. Enzymically Accelerated Biomineralization of Heavy Metals: Application to the Removal of Americium and Plutonium From Aqueous Flows[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1994, 14(4): 351-367.
- [5] Zou Weihua, Zhao Lei, Han Runping. Removal of Uranium(VI) by Fixed Bed Ion-Exchange Column Using Natural Zeolite Coated With Manganese Oxide[J]. Chinese J Chem Eng, 2009, 17(4): 585-593.
- [6] Aytas S, Yurtlu M, Donat R. Adsorption Characteristic of U(VI) Ion Onto Thermally Activated Bentonite[J]. J Hazard Mater, 2009, 172: 667-674.
- [7] Roach J D, Zapien J H. Inorganic Ligand-Modified, Colloid-Enhanced Ultrafiltration: A Novel Method for Removing Uranium From Aqueous Solution[J]. Water Research, 2009, 43: 4 751- 4 759.
- [8] GB 11225—89 水中的铀的分析方法[S]. 中华人民共和国国家标准,1990.
- [9] 丁忠浩. 有机废水处理技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002:58-60.