

# 科研实验产生的低放废水处理工艺设计

邓纪琴, 闫玉奎

中国辐射防护研究院, 山西 太原 030006

**摘要:** 为使放射性科研实验产生的低放废水满足国家排放的有关规定, 实现废物的最小化, 减少排放量, 新建了一套低放废水的处理装置, 工艺设计考虑了处理含多种核素废水的适用性、经济性、运行维修简捷性, 引入超滤膜处理的新技术, 采用絮凝、超滤、离子交换相结合的间歇式处理工艺, 并能实现离子交换循环处理的功能。装置建成后, 进行稳定元素 Co、Sr 的模拟废水处理实验, 结果表明, 对 Co 去除率达到 99% 以上, Sr 降到检测限以下, 达到了废水处理要求和国家的排放规定。

**关键词:** 低放废水; 处理工艺; 絮凝沉淀; 超滤; 离子交换

**中图分类号:** X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)04-0252-05

**doi:** 10.7538/hhx.2016.38.04.0252

## Design of Treatment Process for Low-Level Radioactive Wastewater Produced by Scientific Research

DENG Ji-qin, YAN Yu-kui

China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China

**Abstract:** In order to meet the national requirements for disposal of radioactive wastewater produced by scientific research, a device was constructed for wastewater concentration and volume reduction. The applicability, cost and simplicity of maintenance were considered for designing the device, into which a new technology of ultrafiltration membrane treatment was introduced. The combination of methods of flocculation, ultrafiltration(UF), ion exchange treatment and re-treatment was adopted. The device was tested for commissioning using stable elements of Co and Sr. The results show that the removal percentage of treatments is achieved more than 99% for Co, and non-detectable level for Sr, in accordance with the national requirements for removal percentage of treatments and wastewater discharge regulations.

**Key words:** low-level radioactive wastewater; treatment process; coagulation and sedimentation; ultrafiltration(UF); ion exchange

随着核能与核技术的普及应用, 人们对核技术的安全性及放射性废物的危害更加关注, 放射

性废物处理处置的安全性和废物的最小化已成为制约核能与核技术利用的主要问题。其中科研实

验产生的放射性废水因科研任务目的不同,所用放射性核素种类、化学形态与活度以及使用化学试剂不同,产生的废水所含放射性核素种类、化学成分不固定,变化较大。常用的放射性核素有 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、天然 U,也有少数实验使用 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 等,废水的活度浓度一般不大于 $10^3\text{ Bq/L}$ <sup>[1]</sup>,属于低放废水,pH 值接近中性,废水的含盐量小于 $1\text{ g/L}$ ,产生水量不稳定。放射性核素在废水中主要以阳离子存在,其随废水的成分、pH 值、杂质含量的改变而变化,以沉淀、胶体或悬浮体等状态存在<sup>[2]</sup>。

传统的放射性废水处理方法有蒸发浓缩、絮凝沉淀、离子交换及其组合,方法与工艺成熟,国内外应用广泛<sup>[3]</sup>。近年来,随着膜技术的发展,膜分离(微滤、超滤、反渗透等)在国外放射性废水处理方面已得到应用<sup>[4]</sup>,国内将其作为放射性废水处理的新兴技术研究探讨较多<sup>[5-6]</sup>,实际应用还较少<sup>[7]</sup>。蒸发浓缩虽然能有效地处理非挥发性的放射性废水,去污因子高达 $10^3\sim 10^5$ ,但由于系统复杂,处理费用高,用于低放废水的处理很不经济。絮凝沉淀法通过投加絮凝剂使放射性核素形成沉淀或被沉淀载带,对大多数放射性核素有效,去污因子在 $10$ 以上,处理费用低,一般作为预处理工序,去除废水中悬浮物、硬度、含盐量以及放射性,适用于处理大体积的低水平放射性废水,常用的絮凝剂有铁盐、铝盐等。离子交换法具有从浓度极低的溶液中有选择地交换出某些离子的特点,适合处理含盐量小于 $1\text{ g/L}$ 的低放废液,去污因子一般为 $10\sim 100$ ,通常设在水处理工艺的最后一个工序。微滤、超滤是利用膜的孔径进行筛分分离,其体积小运行压力低,可除去水中的不溶物和大分子,过滤效果好于砂滤。这些水处理方法都有自己的局限性,比如絮凝沉淀的效率低、离子交换树脂存在中毒失效和树脂再生问题、膜处理技术的膜污染等问题,为使处理方法达到最大效率,实现工艺预定的去除率,常常需要几种方法联合使用<sup>[8]</sup>。

为使辐射防护科研实验产生的低放废水得到减容处理,取代原能耗高和老化的絮凝、蒸发、离子交换废水处理工艺,在综合技术、废物最小化及经济等因素后,本工作选用絮凝、超滤、离子交换相结合的方法,拟建立一套水处理装置,以满足废水处理的要求,此外还对超滤技术处理低放废水的效率及延缓离子交换树脂失效的作用进行探讨。

1 低放废水处理工艺流程设计

根据水质(见表 1)、放射性核素的存在形态、废水的处理目标、水处理方法的运行条件和净化能力,工艺采用了絮凝沉淀、砂滤、超滤、离子交换联合处理的方法,间歇式处理,处理能力 $10\text{ m}^3/\text{d}$ ,去污因子可达到 $100$ 以上,核素去除率可达到 $99\%$ 以上,工艺流程示于图 1。由图 1 可知,工艺针对单次联合处理后达不到排放标准的废水,设置了再返回离子交换循环处理的工艺,可经离子交换反复处理,以满足废水达标排放的要求。另外,工艺装置在废水接收槽及砂滤、超滤、离子交换处理单元的后端均设有取样口和直排净化水接收槽的管道,只要任一单元处理后水中的总 $\alpha$ 和总 $\beta$ 满足 GB 8978 规定的排放限值,均可直接将水打到净化水槽,而不再经后续的单元处理,最后

表 1 低放废水的组成

Table 1 Component of low-level radioactive wastewater

| 组成                       | $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ |
|--------------------------|--------------------------------------|
| K                        | 8.8                                  |
| Na                       | 67.0                                 |
| Ca                       | 78.1                                 |
| Mg                       | 20.6                                 |
| $\text{NO}_3^-$          | 2.0                                  |
| $\text{PO}_4^{3-}$       | 未检出                                  |
| $\text{SO}_4^{2-}$       | 69.8                                 |
| $\text{HCO}_3^-$         | 2.7                                  |
| 总硬度(以 $\text{CaCO}_3$ 计) | 274                                  |
| 全固形物                     | 656                                  |
| 溶解总固体                    | 219                                  |

注:pH=7.70,浊度为 10(NTU),悬浮物未检出

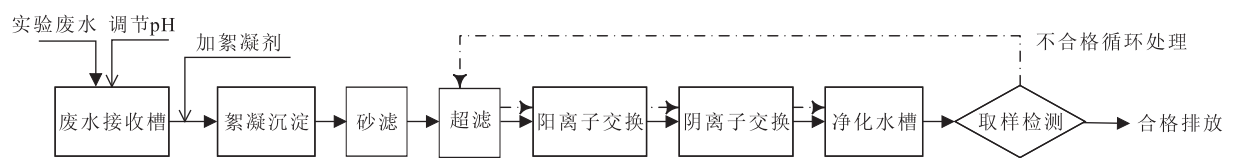


图 1 废水处理工艺流程示意图

Fig. 1 Wastewater treatment process diagram

槽式排放。处理工艺为减少二次废物的产生量,延缓离子交换树脂使用寿命,避免再生酸碱废液进一步处理的难度,设计引入超滤对絮凝沉淀后的水质进一步净化,离子交换树脂不再生处理,砂滤反洗液、膜处理浓缩液返回絮凝沉淀槽二次沉淀,进一步浓缩减容。

2 实验部分

2.1 仪器和设备

废水处理装置的主要工艺设备:2 个废水接收槽  $\phi 2\ 800\ \text{mm} \times 2\ 200\ \text{mm}$ ;2 个净化水接收槽  $\phi 2\ 400\ \text{mm} \times 2\ 500\ \text{mm}$ ;1 个絮凝沉降槽  $\phi 2\ 800\ \text{mm} \times 3\ 300\ \text{mm}$ ;砂滤器  $\phi 800\ \text{mm} \times 2\ 240\ \text{mm}$ ;阳离子交换柱  $\phi 800\ \text{mm} \times 1\ 830\ \text{mm}$ ;阴离子交换柱  $\phi 800\ \text{mm} \times 1\ 830\ \text{mm}$ ;酸计量箱、碱计量箱,  $\phi 275\ \text{mm} \times 600\ \text{mm}$ ;絮凝剂计量箱  $\phi 512\ \text{mm} \times 1\ 100\ \text{mm}$ ;以上工艺设备均为自制。超滤组件,CREFLUX-PUF-5040,杭州求是膜技术有限公司;计量泵,P086-368Ti,美国米顿罗 LMI 电磁隔膜计量泵;JT 管道混合器,宜兴市环球水处理设备有限公司;CHL-2-20 型水泵,  $Q=3\ \text{m}^3/\text{h}$ ,  $H=11\ \text{m}$ ,南方水泵厂;W-1/8 型空气压缩机,  $Q=1\ \text{m}^3/\text{min}$ ,  $p=0.8\ \text{MPa}$ ,无锡市光化压缩机有限公司。

处理装置的工艺仪表:LDBE-40S-M2F102-15、LDBE-15S-M2F102-2.5,智能型电磁流量计,无锡迪华自动化设备有限公司;PC-350 型 pH 仪,测试范围  $0\sim 14$ ,精确度  $0.01$ ,上泰仪器有限公司;WMY-A 高温防腐型不锈钢液位计,量程  $0\sim 2\ \text{m}$ ,精度等级  $\pm 0.25\%\text{FS}$ ,杭州烨立科技有限公司;压力表,  $0\sim 1.6\ \text{MPa}$ ,精度  $2.5$  级,浙江余姚市舜特仪表厂。

FA1104N 电子天平,最大称量值  $100\ \text{g}$ ,精度  $0.1\ \text{mg}$ ,上海民桥精密仪器有限公司;YP20002 电子天平,最大称量值  $2\ 000\ \text{g}$ ,精度  $0.01\ \text{g}$ ,上海光正医疗有限公司;Agilent 7500A 型电感耦合等离子质谱仪,美国安捷伦公司。

2.2 试剂

氯化钴 ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),  $w=99.0\%$ ,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;硝酸锶 ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ),  $w\geq 99.5\%$ ,分析纯,天津市北辰方正试剂厂;氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) ( $w\geq 96.0\%$ )、硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ( $w\geq 99.0\%$ ),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;聚合氯化铝,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=30\%$ ,巩义市华通滤材厂;  $\text{HNO}_3$ ,  $w=65\%\sim 68\%$ ,分

析纯,太原化肥厂化学试剂厂;  $001\times 7$  强酸性苯乙烯阳离子交换树脂、  $201\times 7$  强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂,上海树脂厂有限公司。

2.3 工艺装置的处理效率验证

配置模拟废液:在废水接收槽灌入  $1.8\ \text{m}$  高的自来水(约  $10\ \text{m}^3$ ),加入配置好 Co、Sr 稳定元素离子状态的溶液,测量 pH 值,通过碱计量泵加入  $w=8\%$  的  $\text{NaOH}$  溶液,调节  $\text{pH}=8.5$ ,通过循环泵打循环将模拟液混合均匀,采集水样分析 Co、Sr 含量。模拟废液组成列入表 2。

表 2 模拟废液的组成  
Table 2 Component of simulated feed liquid

| 组成                       | $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ |
|--------------------------|----------------------------------------|
| K                        | 3.6                                    |
| Na                       | 42.2                                   |
| Ca                       | 48.8                                   |
| Mg                       | 19.5                                   |
| $\text{NO}_3^-$          | 0.7                                    |
| $\text{PO}_4^{3-}$       | 未检出                                    |
| $\text{SO}_4^{2-}$       | 20.8                                   |
| $\text{HCO}_3^-$         | 0                                      |
| Co                       | 0.14                                   |
| Sr                       | 1.108                                  |
| 总硬度(以 $\text{CaCO}_3$ 计) | 187                                    |
| 全固形物                     | 616                                    |
| 溶解总固体                    | 398                                    |

注:  $\text{pH}=7.85$ ,浊度为  $1(\text{NTU})$ ,悬浮物未检出

絮凝沉淀反应:用泵将模拟废液打到絮凝槽,同时通过管道混合器注入配置好的絮凝剂,用压缩空气搅拌  $15\ \text{min}$ ,沉淀  $6\ \text{h}$  后。上清液净化处理,上清液通过砂滤、超滤组件 CREFLUX-PUF-5040、阳离子交换、阴离子交换处理后,打入净化水槽。

在水处理过程中分别采集砂滤、超滤、离子交换处理后的水样  $250\ \text{mL}$  2 个平行样,用电感耦合等离子质谱仪分析水中 Co、Sr 含量,计算各处理单元去除率与总去除率,当 Co、Sr 的总去除率大于  $99.0\%$  时,结束工艺实验;若 Co、Sr 的总去除率小于  $99.0\%$ ,收集到净化水接收槽的水再返回到超滤、离子交换柱再处理,直到 Co、Sr 总的去除率大于  $99.0\%$  为止。

3 结果与讨论

赵军等<sup>[9]</sup>利用絮凝和微滤的组合工艺,使用  $\text{FeSO}_4$  絮凝剂,处理含钷废水,  $^{239}\text{Pu}$  的去除率可达到  $99.9\%$ ;处理含铀、钷、镅混合废水,工艺单

级处理<sup>239</sup>Pu 去除率达 99.97%、<sup>241</sup>Am 去除率达 99.96%、U 的去除率达 95.93%，从处理 α 核素污染废水的实验结果可知，装置能将废水中活度浓度不大于 1 000 Bq/L 的 α 核素处理到 1 Bq/L 以下。因此装置只进行处理 β、γ 核素的效率验证，处理能力 1.57 m<sup>3</sup>/h，自来水的 pH = 7.85，溶解性总固体的量为 398 mg/L，在水中同时加入离子状态 Co、Sr 稳定元素，根据烧杯实验确定的硫酸亚铁和聚合氯化铝絮凝沉淀的适宜 pH 为 8~9，分别投加 FeSO<sub>4</sub> 与聚合氯化铝两种絮凝剂进行试验。

3.1 投加 FeSO<sub>4</sub> 絮凝剂的工艺试验

模拟处理水量 10 m<sup>3</sup>，稳定核素 Co 和 Sr 的初始质量浓度分别为 0.14、1.108 mg/L，调节 pH≈8.5，投加 30 mg/L FeSO<sub>4</sub> 与 50 mg/L FeSO<sub>4</sub> 的试验结果列入表 3、4。从表 3、4 可以看出：投加 30 mg/L FeSO<sub>4</sub> 絮凝剂处理 Co、Sr 共存废水时，各处理单元对 Co 的去除率为：絮凝沉淀 76.79%，

超滤 18.18%，离子交换 96.69%；工艺对 Co 的总去除率为 99.35%，去污因子为 153.85；对于 Sr，絮凝与超滤的去除率很低，离子交换单元可将 Sr 含量去除到检测限(0.050 mg/L)以下，用 1/2 检测限计算的去除率为 97.48%；工艺单次处理的总去除率达到了设计目标。FeSO<sub>4</sub> 絮凝剂投加量增加到 50 mg/L 的工艺试验，单次处理各单元对 Co 的去除率为：絮凝沉淀 82.14%，超滤 4.00%，离子交换 88.54%，总去除率 98.04%，去污因子 50.91；工艺同样可将 Sr 去除到检测限以下；工艺对 Co 的总去除率小于 99.0%的设计要求，再经二次离子交换处理，Co 的总去除率为 99.38%，去污因子为 160.92，才达到设计目标。

结果表明，FeSO<sub>4</sub> 絮凝剂对 Co 有较高的去除率，001×7 强酸性苯乙烯阳离子交换树脂对 Sr 有高的选择性和去除率，对 Co 去除率高达 96.69%。增加 FeSO<sub>4</sub> 絮凝剂的投加量可提高絮

表 3 pH=8.41 时加 30 mg/L FeSO<sub>4</sub> 的处理效果  
Table 3 Treatment efficiency with 30 mg/L FeSO<sub>4</sub> at pH=8.41

| 工艺单元       | Co                      |       |        | Sr                      |         |       |
|------------|-------------------------|-------|--------|-------------------------|---------|-------|
|            | ρ/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 去除率/% | 去污因子   | ρ/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 去除率/%   | 去污因子  |
| 加示踪剂       | 0.14                    |       |        | 1.018                   |         |       |
| 絮凝+砂滤      | 0.032 5                 | 76.79 | 4.31   | 0.996                   | 2.16    | 1.02  |
| 超滤         | 0.027 5                 | 18.18 | 1.18   | 0.993                   | 0.30    | 1.00  |
| 离子交换       | 0.000 91                | 96.69 | 30.22  | <DL                     | 97.48 * | 39.72 |
| 单次联合处理的总效果 |                         | 99.35 | 153.85 |                         | 97.54   | 40.72 |

注：ρ<sub>0</sub>(Co)=0.14 mg/L，ρ<sub>0</sub>(Sr)=1.108 mg/L；DL，检测限；\* 表示按照 DL/2 计算(下同)

表 4 pH=8.60 时加 50 mg/L FeSO<sub>4</sub> 的处理效果  
Table 4 Treatment efficiency with 50 mg/L FeSO<sub>4</sub> at pH=8.60

| 工艺单元      | Co                      |       |        | Sr                      |         |       |
|-----------|-------------------------|-------|--------|-------------------------|---------|-------|
|           | ρ/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 去除率/% | 去污因子   | ρ/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 去除率/%   | 去污因子  |
| 加示踪剂      | 0.14                    |       |        | 1.018                   |         |       |
| 絮凝+砂滤     | 0.025                   | 82.14 | 5.6    | 0.996                   | 2.16    | 1.02  |
| 超滤        | 0.024                   | 4.00  | 1.04   | 0.993                   | 0.30    | 1.00  |
| 离子交换      | 0.002 75                | 88.54 | 8.73   | <DL                     | 97.48 * | 39.72 |
| 单次联合处理总效果 |                         | 98.04 | 50.91  |                         | 97.54   | 40.72 |
| 第二次离子交换处理 | 0.001 75                | 36.36 | 1.57   | <DL                     |         |       |
| 第三次离子交换   | 0.000 87                | 50.29 | 2.01   | <DL                     |         |       |
| 总处理效果     |                         | 99.38 | 160.92 |                         |         |       |

注：ρ<sub>0</sub>(Co)=0.14 mg/L，ρ<sub>0</sub>(Sr)=1.108 mg/L

凝沉淀单元对 Co 的去除率,但由于 FeSO<sub>4</sub> 量的增加,使超滤的效率和离子交换树脂去除率下降,工艺总去除率下降,因此,工艺需根据水质确定合适的絮凝剂投加量,使工艺达到最佳去除率。

3.2 投加聚合氯化铝絮凝剂的工艺试验

模拟水量 10 m<sup>3</sup>, ρ<sub>0</sub> (Co) = 0.418 mg/L, ρ<sub>0</sub> (Sr) = 1.160 mg/L, 调节 pH = 8.50, 投加约 20 mg/L 聚合氯化铝处理试验结果列入表 5。由表 5 可知,工艺单次处理各单元对 Co 去除率为:絮凝沉淀 95.22%,超滤 20%,离子交换 88.13%,工艺总去除率为 99.55%,去污因子为 220;对 Sr 去除率为:絮凝沉淀 35.95%,离子交换将 Sr 去除到检测限(0.050 mg/L)以下,工艺

的总去除率达到了设计目标。聚合氯化铝絮凝沉淀对 Co、Sr 的去除率高于 FeSO<sub>4</sub> 絮凝剂。

工艺装置使用两种絮凝剂处理模拟废水的试验结果表明,絮凝沉淀、砂滤、超滤、离子交换各单元对 Co 的去除率均小于 99%,经联合处理 Co 的去除率不小于 99.35%,Sr 含量低于检测限 0.050 mg/L,用 1/2 检测限计算的去除率为 97.54%。以此去除率可以推算出,当废水中 β、γ 放射性的活度浓度大于 1 000 Bq/L 时,经过装置单次或反复处理,Co 的残留活度浓度小于 6.5 Bq/L, Sr 含量低于方法检测限,能够满足排放标准(活度浓度小于 10 Bq/L),装置处理效率也能满足放射性废水达标排放要求。

表 5 pH=8.50 时加 21.17 mg/L 聚合氯化铝的处理效果  
Table 5 Treatment efficiency with 21.17 mg/L polymeric aluminum chloride at pH=8.50

| 工艺单元      | Co                      |       |       | Sr                      |        |       |
|-----------|-------------------------|-------|-------|-------------------------|--------|-------|
|           | ρ/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 去除率/% | 去污因子  | ρ/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 去除率/%  | 去污因子  |
| 加示踪剂      | 0.418                   |       |       | 1.160                   |        |       |
| 絮凝+砂滤     | 0.02                    | 95.22 | 20.90 | 0.743                   | 35.95  | 1.56  |
| 超滤        | 0.016                   | 20    | 1.25  | 0.743                   | 0      | 1     |
| 离子交换      | 0.001 9                 | 88.13 | 8.42  | <DL                     | 96.64* | 29.72 |
| 单次联合处理总效果 |                         | 99.55 | 220   |                         | 97.85  | 46.40 |

注:ρ<sub>0</sub> (Co) = 0.418 mg/L, ρ<sub>0</sub> (Sr) = 1.160 mg/L

4 结 论

(1) 该流程采用絮凝沉淀、砂滤、超滤、离子交换相结合及返回离子交换循环处理工艺,适用于科研实验产生放射性废水所含核素种类与含量的不稳定性及活度浓度低等特点,经处理 Co、Sr 共存废水的模拟试验,Co 的去除率达 99.35% 以上, Sr 降到检测限以下,核素去除率达到 99% 以上,处理效果能满足排放要求。

(2) 絮凝沉淀、离子交换法去除放射性核素都有针对性,聚合氯化铝絮凝沉淀+砂滤对 Co 的去除率为 95.22%,对 Sr 去除率为 35.95%,其絮凝沉淀除 Co、Sr 效果高于 FeSO<sub>4</sub> 絮凝剂,废水处理中可优先采用聚合氯化铝絮凝剂;001×7 强酸性苯乙烯阳离子交换树脂对 Sr 的选择性和去除效果好,单次处理均可降到检测限以下。

参考文献:

[1] 国家环境保护局. GB 9133—1995 放射性废物的分类[S]. 北京:中国标准出版社,1995.

[2] 黄永铨. 低水平放射性废水的处理[J]. 原子能科学技术,1962,4(10):774-785.

[3] 王宝贞. 放射性废水处理[M]. 北京:科学出版社,1979.

[4] Buckley L, Bushrt S, Efremenkov V, et al. Application of membrane technologies for liquid radioactive waste processing, Series No. 431[R]. Vienna: IAEA, 2004: 1-145.

[5] 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.

[6] 孔劲松,王晓伟. 超滤预处理模拟放射性废水的实验研究[J]. 核动力工程,2012,33(1):98-100.

[7] 赵军,邓玥,张东,等. 车载式放射性废水处理装置的研制[C]. 2010'第五届绿色财富(中国)论坛,中国北京,2010.

[8] 高永,顾平,陈卫文. 膜技术处理低浓度放射性废水研究的进展[J]. 核科学与工程,2003,23(2):173-177.

[9] 赵军,汪涛,张东,等. 絮凝-微滤组合工艺处理含钡废水[J]. 核化学与放射化学,2007,29(2):113-117.