

混凝剂预处理非工艺低放废水研究

马梅花, 陈 艳, 龙泊康, 刘 刈, 彭 琳, 张 羽, 孙润杰, 冯亚鑫

中国原子能科学研究院 退役治理工程技术中心, 北京 102413

摘要: 我国后处理工业示范厂和后处理大厂产生的非工艺低放废水具有年产生量大、成分复杂、污染核素种类多等特点。针对后处理非工艺低放废水的特点, 初步探究了使用混凝剂处理非工艺低放废水的可行性。研究用非离子型聚丙烯酰胺(NPAM)为助凝剂, 比较了聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)、阴离子型聚丙烯酰胺(PAM)3 种混凝剂对模拟非工艺低放废水中总有机碳(TOC)的去除效果。通过正交实验探讨了混凝效果的影响因素。结果表明: 聚合氯化铝对模拟非工艺低放废水的混凝效果最佳, 混凝剂的投加量是影响混凝效果的主要因素。当混凝剂和助凝剂的加入量分别为 348 mg/L 和 24 μ g/L、混凝时间为 30 min、pH=5 时, 得到去除模拟非工艺低放废水中 TOC 的最优方案, TOC 去除率达到 24%。

关键词: 模拟非工艺低放废水; 混凝剂; TOC

中图分类号: TL941 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)05-0344-05

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2019081

Pre-Treatment of Non-Processing Low Level Radioactive Wastewater by Coagulant Technology

MA Mei-hua, CHEN Yan, LONG Bo-kang, LIU Yi, PENG Lin,
ZHANG Yu, SUN Run-jie, FENG Ya-xin

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(2), Beijing 102413, China

Abstract: The characteristics of non-processing low level radioactive wastewater(LLRW) in reprocessing industrial demonstration plant and reprocessing plant were large of count, complex composition, and more types of contaminated nuclides. The feasibility of using coagulant was investigated based on the characteristics of non-processing LLRW of reprocessing plant in this paper. Three coagulants were investigated for the removal of TOC in non-processing LLRW using NPAM as coagulant aids. Through orthogonal experiment, the influencing factors of coagulant result were probed in the work. The results show that the PAC is most effective to simulated non-processing LLRW; the dosage of coagulant is the major factor influencing the coagulant result. When the dosages of coagulant and coagulant aids are 348 mg/L and 24 μ g/L respectively, the coagulation time is 30 min, and pH=5, the optimal scheme for removing TOC in non-processing LLRW is obtained. And the removal efficiency of TOC reaches 24%.

Key words: simulated non-processing LLRW; coagulant; TOC

收稿日期: 2019-11-15; **修订日期:** 2020-02-25

作者简介: 马梅花(1979—), 女, 青海乐都县人, 高级工程师, 从事核设施退役方面研究, E-mail: m2h_105@aliyun.com

我国后处理工业示范厂和后处理大厂每年将要产生大量的放射性非工艺低放废水^[1]。非工艺低放废水具有年产生量大、成分复杂、污染核素种类繁多(裂片元素、锕系元素及活化产物)等特点,来源包括:工艺厂房解吸去污液、三废厂房解吸去污液;工艺厂房橙区地面冲洗水、三废厂房地面冲洗水;淋浴水和洗衣水;设备去污废液;乏燃料水池水(乏燃料包装体、离子柱、过滤器、水池)、乏燃料装卸去污废液等。

废水中含有固体悬浮物、胶体粒子、表面活性剂、有机溶剂、可溶性的络合剂、无盐试剂辐解产物(乙酸)等。胶体粒子具有很强的表面活性,吸附了大量放射性核素;表面活性剂具有很强的络合能力能够络合锕系、锆等元素,废水蒸发浓缩过程中可能造成蒸发器爆沸,不能达到放射性废水蒸发净化的目标;废液中残留的可溶性的络合剂、无盐试剂辐解产物(乙酸)与放射性元素络合为可溶性的元素种态,水泥固化后,不能得到有效固定,与地下水接触后极易溶于水而释出。因此,在非工艺低放废水进入相关处理设施前,必须进行预处理,以消除固体悬浮颗粒和有机成分对后续处理的影响。

因此,针对非工艺低放废水的预处理,研究提出了采用气浮工艺去除微小颗粒物和胶体,采用膜处理手段将非工艺低放废液中存在的有机物进行分离、透过水经活性炭柱深度处理后送至废水处理系统、有机浓缩物采用超临界水氧化技术实现无机化的总体技术方案。虽然对非工艺低放废水采用气浮工艺经混凝沉降后会产生二次废物,由于废水中的微小颗粒物和胶体浓度不高,而且混凝剂^[2-3]和助凝剂的投加量一般在 mg/L 和 $\mu\text{g/L}$ 级,因此絮凝产生的二次废物极少。

气浮工艺是废水经加试剂絮凝后^[4-5],进入气浮装置,与释放后的溶气水混合接触,使絮凝体粘附在细微气泡上,形成比重小于水的气浮体,气浮体上升至水面形成浮渣,通过刮沫机刮至浮渣槽,从而将部分固体悬浮物和有机物从废水中除去;下层的清水流至清水池,一部分供回流溶气水使用,另一部分剩余清水通过溢流管流出;较重的固体颗粒沉降于设备底部,通过排砂阀排出。影响气浮工艺处理效果的因素很多^[6],主要有混凝效果、絮体颗粒大小、微气泡尺寸、水力条件(停留时间、表面负荷率、回流比等)等,混凝效果对气浮出水水质有很大的影响,混凝效果的好坏取决于混

凝剂种类和用量、混凝时间、水的 pH 等因素。因此,预先在实验室开展了混凝沉降技术研究。

本工作拟针对后处理非工艺低放废水的特点,并结合气浮工艺的影响因素,初步探究使用混凝剂处理非工艺低放废水的可行性,比较不同的混凝剂对非工艺低放废水中总有机碳(TOC)的去除效果,筛选合适的混凝剂,考察投加量、pH 等因素对混凝效果的影响,为后处理非工艺低放废水的预处理工程试验提供基础数据和设计依据。

1 实验部分

1.1 仪器及材料

LS220A 十万分之一电子天平,上海天美天平仪器有限公司;TOC-2000 总有机碳分析仪,上海元析仪器有限公司;FE28 pH 计,上海雷磁仪器有限公司;BT-9300ST 激光粒度分布仪,丹东百特仪器有限公司;HI2030 盐度计,青岛明博环保科技有限公司。

聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)、阴离子型聚丙烯酰胺(PAM)、非离子型聚丙烯酰胺(NPAM)、浓硫酸均为分析纯,国药控股有限公司;去离子水,自制。实验时,溶液均用去离子水配制。PAC 质量分数为 3%;PFS 质量分数为 5%;阴离子型 PAM、非离子型 PAM 质量分数均为 0.1%(实验时用去离子水稀释 100 倍)。

1.2 实验方法

1.2.1 模拟非工艺低放废水的配制 通过调研国内外后处理非工艺低放废水^[7-8]成分和含量,确定后处理非工艺低放废水的主要组成,称量相应的化学试剂置于烧杯,加水搅拌至溶解,转移至容量瓶,稀释至刻度,摇匀、转移至容器,备用。

1.2.2 混凝实验 取 500 mL 配制的模拟非工艺低放废水于烧杯中,在一定的搅拌速率下用 PAC、PFS、阴离子型 PAM 等混凝剂开展预处理实验,通过测量上清液的 TOC 和 pH 考察混凝剂的效果。

(1) 混凝剂的筛选

对比 PAC、PFS、阴离子型 PAM 3 种混凝剂,为了加强混凝剂的沉降功能,采用 NPAM 为助凝剂。助凝剂为有机高分子化合物,具有吸附架桥作用,可显著提高混凝效果。实验中采用微量滴加法进行混凝沉降研究。取 500 mL 配制的模拟非工艺低放废水于烧杯中,用稀硫酸调节 pH $\approx$ 7,放置于搅拌器上(转速 450/min),用微量取样器向废水中逐滴加入混凝剂,加一定量后,开始逐滴

加入助凝剂,直至产生大量的絮状物后停止搅拌,将混凝液静置24 h,取上清液测量 TOC、pH 值及总溶解性固体物(TDS)。测量 TOC 时,用微量取样器取 1 mL 上清液,放入 100 mL 的容量瓶,稀释至刻度后直接用总有机碳分析仪测量 TOC。测量 pH、TDS 时用取样器取 20 mL 上清液直接测量。

(2) 正交实验

通过调研及实验发现,混凝剂投加量、废水的 pH 值、混凝时间对混凝效果有明显影响,故选这 3 种因素作为正交实验的因素。实验的因素水平列入表 1。

表 1 正交实验因素水平表

Table 1 Factor and level of orthogonal experiment

水平	因素		
	混凝剂 投加量(A)/mL	混凝时间(B)/ min	废水的 pH 值(C)
1	V ₁ -2	30	5
2	V ₁ -1	90	6
3	V ₁	150	7
4	V ₁ +1	210	8
5	V ₁ +2	270	9

注:(1) V₁ 为筛选混凝剂时的加入量;V₁+1 为加入量的基础上多加 1 mL;V₁-1 为加入量基础上减少 1 mL,以此类推

(2) 混凝时间:是指从滴加混凝剂开始,至出现大量絮状物后停止搅拌的时间

1.3 混凝法处理废水的基本原理

混凝法主要通过加入的混凝剂与水中胶体颗

粒迅速发生电中和/双电层压缩脱稳^[9-10],脱稳颗粒再相互凝聚形成初级微絮体,然后微絮体继续增长形成粗大而密实的沉降絮凝体。投加混凝剂后,混凝剂水解后在溶液中形成的反离子使胶体 ζ 电位下降^[11],胶体颗粒表面的水化膜也随之消失或减弱,最终使胶体脱稳。废水中加入 PAC 后,首先解离形成 Al³⁺,随后通过水合作用与 6 个水分子形成 Al(H₂O)₆³⁺,然后通过一系列水解反应发生羟基化过程,由于羟基具有架桥联结的作用,因此羟基水合铝离子可以通过羟基架桥相互结合。两个单体通过两个羟基架桥联合形成双羟基桥二聚体,二聚体进一步聚合形成三聚体、四聚体、直至多聚体。PAC 电中和能力强,使胶体脱稳,但形成的絮体较小,助凝剂 NPAM 起絮体间吸附架桥作用,加速絮凝体的沉降。

2 结果与讨论

2.1 模拟非工艺低放废水的配制及测量

后处理非工艺低放废水中含有固体颗粒、有机物和各种盐分等物质,根据调研结果,拟配制的模拟非工艺低放废水成分列入表 2,测得结果列入表 3,稳定性考察结果列入表 4。

根据自然沉降实验样品的测量结果可发现,配制的模拟非工艺低放废水在短时间内溶液比较稳定,不存在模拟配制液很快沉淀、分解等问题。

表 2 模拟非工艺低放废水组成

Table 2 Composition of simulated non-processing LLRW

模拟对象	模拟物	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	模拟对象	模拟物	质量浓度/ (mg · L ⁻¹)
悬浮物	74 μm 粘土	50~300	胶体	SiO ₂	40
油污	32# 机油	10	盐分	Na ₂ CO ₃	1 000
表面活性剂	洗衣液	200	萃取剂及辐解产物	磷酸三丁酯(TBP)	90
	油酸钠	10		邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	75
去污剂	乙二胺四乙酸(EDTA)	93	无盐试剂辐解产物	乙酸钠	22.4
	羧乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)	144		羧乙酸盐	450

表 3 模拟非工艺低放废水特性参数测量结果

Table 3 Results of characteristic parameter of simulated non-processing LLRW

pH	TDS/(mg · L ⁻¹)	TOC/(mg · L ⁻¹)	D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm
9.93	1 043	362.00	46.11	83.58	139.90

注:D₁₀指微粒粒度分布中,从小到大累积分布百分数达到 10%时对应的粒径;D₅₀、D₉₀以此类推

表 4 模拟非工艺低放废水稳定性实验测量结果

Table 4 Results of stability of simulated non-processing LLRW

静置时间/ min	pH	TOC/ (mg · L ⁻¹)	TDS/ (mg · L ⁻¹)
10	9.79	333.63	1 010
20	9.89	329.86	1 017
30	9.92	346.40	706
40	9.88	338.67	1 019
50	9.97	310.07	1 015
60	10.00	311.77	1 000

表 5 混凝后上清液分析结果

Table 5 Results of supernatant after coagulant

混凝剂种类	加入量/mL	pH	TDS/(mg · L ⁻¹)	TOC/(mg · L ⁻¹)	TOC 去除率/%
聚合氯化铝+助凝剂	6.8+1.2	6.77	626.2	274.64	24
聚合硫酸铁+助凝剂	5.4+1.8	7.84	679.1	331.93	8
阴离子型聚丙烯酰胺+助凝剂	5.5+1.7	8.79	766.7	283.09	22

据调研,有学者认为影响气浮的絮凝体的粒径为 400~1 000 μm 时效果最好^[6],而有的认为粒径为10~1 000 μm 时效果最好^[12]。因此,要达到较好的气浮效果,絮凝体的粒径至少达到 10 μm 以上,但也不是越大越好,大的絮凝体不易上浮,会影响气浮的效果。为了判断本混凝处理技术能否达到较好的气浮效果,在各混凝剂中加入模拟非工艺低放废水后,用激光粒度分布仪对混凝液中的絮凝体进行粒径分析,结果列入表 6。从表 6 可知:PFS 混凝液和阴离子型 PAM 混凝液形成的絮凝体有 50% 粒径约在 11.55 μm 以下,而 PAC 混凝液形成的絮凝体仅有 10% 的粒径约在 45.14 μm 以下,PAC 混凝剂在模拟非工艺低放废水中生成的絮状物粒径更适合后段的气浮工艺要求。因此,确定 PAC 为混凝段处理非工艺低放废水的最佳混凝剂。

表 6 混凝液粒径分析结果

Table 6 Results of particle size of coagulant

混凝液种类	D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm
PAC 混凝液	45.14	79.18	122.55
PFS 混凝液	1.79	11.55	271.00
阴离子型 PAM 混凝液	1.36	3.47	26.67

2.3 混凝效果影响因素实验

根据 2.2 节结果,选择 PAC 作为混凝剂。按照表 1 的正交实验因素水平,通过正交实验优化

2.2 混凝剂的选择实验

依据后处理厂非工艺低放废水的特性和文献调研,得到适合于本实验废水的混凝剂有 PAC、PFS、阴离子型 PAM 和 NPAM,关键是选出合适的混凝剂。各混凝剂的加入量及混凝剂对非工艺低放废水混凝效果值检测结果列入表 5。由表 5 可知:铝系的混凝剂对模拟非工艺低放废水中的 TOC 去除能力均高于铁系和聚丙烯酰胺类;处理后混凝液的 pH 及含盐量均比较适合后端的工艺。

混凝反应条件,结果列入表 7。由表 7 可得,R_A>R_B>R_C,因此,影响混凝效果的因素顺序为混凝剂投加量>混凝时间>pH,优化水平为 A₂B₁C₁。影响混凝效果的主要因素为混凝剂投加量,混凝剂和助凝剂的加入量分别为 348 mg/L 和 24 μg/L 是去除模拟非工艺低放废水中 TOC 的最佳投加量。分析其原因是:模拟非工艺低放废水中加入混凝剂时,主要是混凝剂中的聚合氯化铝通过架桥作用吸附废水中的悬浮物形成絮凝体,助凝剂促进絮凝体沉降,从而起到净化废水的作用。当混凝剂投加量较少时,聚合氯化铝易于水解,其形成的架桥作用不能完全吸附废水中的悬浮物,经助凝剂沉淀后,废液中的部分悬浮物仍不能沉淀。当混凝剂投加量较多时,聚合氯化铝形成的架桥作用需要的粒子表面吸附活性不足,架桥作用减弱,使混凝效果减小。

通过实验可看出,混凝时间也是影响混凝效果的另一主要因素。主要是混凝时间越长,经聚合氯化铝架桥作用形成的絮状物越容易搅碎,不利于废水中悬浮物的沉淀。因此,混凝时间不宜太长。废液的 pH 对混凝效果也有一定的影响。首先因为胶体界面的 ζ 电位在一定范围内能直接导致胶体脱稳凝聚,而 pH 能直接影响胶体界面的 ζ 电位进而影响混凝效果;其次,pH 影响溶液中铝离子的存在形态,当铝离子以碱式存在时,才能发挥混凝剂的最大混凝效果。

表 7 正交实验结果
Table 7 Results of orthogonal experiment

实验号	A	B	C	TOC 去除率/%	实验号	A	B	C	TOC 去除率/%
1	1	1	1	25.17	14	3	4	1	6.59
2	1	2	2	19.46	15	3	5	2	25.19
3	1	3	3	20.57	16	4	1	4	13.24
4	1	4	4	16.42	17	4	2	5	22.71
5	1	5	5	21.00	18	4	3	1	30.10
6	2	1	2	26.81	19	4	4	2	30.66
7	2	2	3	20.33	20	4	5	3	32.10
8	2	3	4	23.44	21	5	1	5	22.52
9	2	4	5	23.52	22	5	2	1	26.94
10	2	5	1	28.98	23	5	3	2	28.89
11	3	1	3	25.94	24	5	4	3	29.36
12	3	2	4	24.06	25	5	5	4	27.39
13	3	3	5	25.41					
K_1	20.52	22.74	23.56		K_4	25.76	21.31	20.91	
K_2	24.62	22.70	26.20		K_5	27.02	26.93	23.03	
K_3	21.44	25.68	25.66		R	6.50	5.62	5.29	

注: K_i 为每个因素下对应水平为 i 的实验结果之和的平均值; R 为每个因素下 K 的最大值减最小值。

通过正交实验得到在本实验状态下混凝剂和助凝剂的加入量分别为 348 mg/L 和 24 μ g/L、混凝时间 30 min、pH=5 是去除非工艺低放废水中 TOC 的最优方案,TOC 去除率为 24%。正交实验得出的混凝剂投加量、混凝时间及废水 pH 为气浮工艺工程试验的开展提供了基本的工艺参数,为工程试验研究打下了研究基础。

3 结 论

采用模拟非工艺低放废水开展了实验室阶段的混凝沉降预处理技术研究,主要结论如下:

- (1) 模拟配制的非工艺低放废水稳定性较好,可以开展预处理工艺研究。
- (2) 经过对比三种混凝剂的混凝效果及用量,得到聚合氯化铝对模拟非工艺低放废水的混凝效果最佳,推荐工艺实验采用聚合氯化铝。
- (3) 通过正交实验发现影响模拟非工艺低放废水混凝效果的主要因素为混凝剂投加量,当混凝剂和助凝剂的加入量分别为 348 mg/L 和 24 μ g/L、混凝时间 30 min、pH=5 时,得到去除模拟非工艺低放废水中 TOC 的最优方案,TOC 去除率为 24%。

参考文献:

[1] International Atomic Energy Agency. Handling and

processing of radioactive waste from nuclear applications, STI/DOC/010/402 [R]. Vienna: IAEA, 2001: 89-114.

[2] 顾忠茂.核废物处理技术[M].北京:中国原子能出版社,2009.

[3] 王俊峰.放射性废物处理与处置[M].北京:中国原子能出版社,2012.

[4] 张松年.气浮净水技术[M].北京:中国环境科学出版社,1991.

[5] 陈翼孙,胡斌.气浮净水技术的研究及应用[M].上海:上海科学技术出版社,1985.

[6] 李都望,詹健,黄晓东,等.气浮技术控制影响因素的探讨[J].江西科学,2006,24(1):47-50.

[7] 华伟,韩冰,但奇梅.放射性洗衣废水预处理技术试验研究[J].科协论坛(下半月),2012(9):115-116.

[8] 华伟,李斗,任力,等. AP1000 核电厂放射性洗衣废水处理技术中试研究[J].水处理技术,2016,42(12):106-110.

[9] 湛含辉,张晓琪,罗定提.混凝机理的研究现状及其定义[J].株洲工学院学报,2003,17(5):1-4.

[10] 湛含辉,张晓琪,罗定提.混凝机理及其试验研究[J].株洲工学院学报,2003,23(5):27-30.

[11] 李敏,宗栋良.混凝中 Zeta 电位的影响因素[J].环境科技,2010,23(3):9-11.

[12] Han M, Kim W. Collision efficiency factor of bubble and particle in DAF theory and experimented verification[J]. Wat Sci Tech, 2001, 43(8): 139-144.