

## 含铯废水膜处理工艺中吸附剂的选择

邓 玥, 赵 军, 刘学军, 张 东, 肖湘竹

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 在含铯废水无机离子交换吸附-微滤膜处理工艺的吸附剂研究中, 以  $^{134}\text{Cs}$  为示踪剂研究了蒙脱石、蛭石及亚铁氰化钾对 Cs 的吸附效果以及体系各种因素对吸附的影响。依据研究结果, 结合絮凝沉淀和中空纤维膜微滤一体化处理工艺 (CMF) 运行参数, 从中筛选出亚铁氰化钾作为含铯废水膜处理工艺中的吸附剂, 初步确定吸附剂投加量为 0.33 g/L。

**关键词:** 铯; 放射性废水; 吸附剂; 膜处理工艺

**中图分类号:** O647.33      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-6931 (2010) S0-0143-05

### Choice of Sorbent Used for Treatment of Radioactive Wastewater Containing Cesium by Membrane Process

DENG Yue, ZHAO Jun, LIU Xue-jun, ZHANG Dong, XIAO Xiang-zhu

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The adsorption capability of  $^{134}\text{Cs}$  by montmorillonite, vermiculite and zinc ferrocyanide and the effect of different conditions on the adsorption were studied in the choice of the sorbent used for the treatment of radioactive wastewater containing cesium by inorganic ion exchange-microfiltration membrane process. According to the result and run parameters of the coagulation and micro filtration combined technological process (CMF), zinc ferrocyanide was screened out to be the sorbent used for the treatment of radioactive wastewater containing cesium by membrane process and the dosage is 0.33 g/L.

**Key words:** cesium; radioactive wastewater; sorbent; membrane process

核工业的发展产生了大量放射性废物, 严格控制放射性物质对环境的污染是许多国家亟待解决的课题。由于放射性核素铯对环境和人类健康危害很大, 尤其是  $^{137}\text{Cs}$  是核裂变产物中的重要放射性核素, 因此, 在中、低放或极低放废液处理中含铯放射性废水的处理至关重要, 而用离子交换法从放射性废水中去除和回收铯的研究一直受到世界各国关注<sup>[1-2]</sup>。

絮凝沉淀并结合中空纤维膜微滤一体化处理工艺 (简称 CMF 工艺) 是中国工程物理研究

院核物理与化学研究所开发的一种对含铜系元素废水处理具有优良效果并独具特色的处理工艺, 在对  $^{241}\text{Am}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  废水处理中得到应用<sup>[3-4]</sup>。为扩展 CMF 工艺的处理范围, 实现该装置处理放射性废水的多样性, 提高装置的使用率, 在此基础上, 采用无机离子交换吸附并结合中空纤维膜微滤一体化处理工艺, 进行了含铯废水的膜处理工艺研究, 而性能良好的吸附剂的选择对该工艺的实际应用至关重要。为此, 本文选用天然无机吸附剂蒙脱石、

收稿日期: 2010-06-29; 修回日期: 2010-08-30

作者简介: 邓 玥 (1977—), 女, 重庆人, 工程师, 环境工程专业

蛭石及合成无机吸附剂亚铁氰化钾, 对  $^{134}\text{Cs}$  的吸附性能进行研究比较, 筛选出吸附容量大、平衡速度快的无机吸附剂, 为最终以流化床的方式实现放射性废液的实际处理奠定基础, 从而实现废水处理装置小型化的目标。

## 1 吸附剂制备

### 1.1 蒙脱石化学成分

试验用蒙脱石来自浙江某地, 购进后由于无法进一步破碎, 因此, 均过 100 目筛备用。其化学成分(质量分数)为:  $\text{SiO}_2$ , 66.72%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 28.53%;  $\text{H}_2\text{O}$ , 4%; 其他杂质含量 <1%。

### 1.2 蛭石化学成分

蛭石来自河北省石家庄某蛭石矿, 其化学成分(质量分数)为:  $\text{SiO}_2$ , 49.33%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16.11%;  $\text{MgO}$ , 16.60%;  $\text{CaO}$ , 2.44%;  $\text{FeO}$ , 1.64%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 6.27%;  $\text{TiO}_2$ , 0.94%;  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.056%;  $\text{H}_2\text{O}$ , 5.23%;  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1.36%;  $\text{MnO}$ , 0.046%; S, 0.014%。

### 1.3 亚铁氰化钾表征

**1.3.1 分子式的确定** 参考文献[5]合成了亚铁氰化钾, 用射线能谱仪检测分析制得的亚铁氰化钾的分子式为  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 。

**1.3.2 粒径分布** 经粒度分布测定仪测定, 亚铁氰化钾最小粒径为  $0.275\ \mu\text{m}$ , 最大粒径为  $17.378\ \mu\text{m}$ , 粒径为  $0.275\sim 1.999\ \mu\text{m}$  的颗粒的体积百分比为 50%, 粒径为  $1.990\sim 17.378\ \mu\text{m}$  的颗粒的体积百分比为 50%。

## 2 吸附性能

在初始浓度  $\rho_0=30\ \mu\text{g/L}$  的  $\text{CsNO}_3$  溶液中, 进行了蒙脱石、蛭石及亚铁氰化钾对 Cs 的吸附效果以及体系各种因素对吸附影响的研究。

### 2.1 蒙脱石对 Cs 的吸附

#### 1) 液固比对吸附的影响

液固比对蒙脱石吸附 Cs 的影响如图 1 所示, 从图中可看出, 液固比对吸附有显著影响, 随着液固比的增加, 蒙脱石对 Cs 的吸附率明显降低, 当液固比从  $167\ \text{mL/g}$  增加到  $333\ \text{mL/g}$  时, 蒙脱石对 Cs 的吸附率  $R$  由 90% 以上降到 80% 以下。

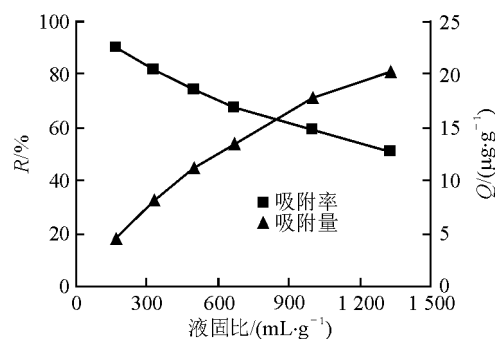


图 1 液固比对蒙脱石吸附 Cs 的影响

Fig. 1 Effect of liquid-solid ratio on adsorption of cesium by montmorillonite  
 $\rho_0=30\ \mu\text{g/L}$ ,  $\text{pH}=8$ ,  $t=5\ \text{h}$ ,  $T=20\ ^\circ\text{C}$

#### 2) pH 对吸附 Cs 的影响

pH 对蒙脱石吸附 Cs 的影响示于图 2。在  $\text{pH}<4$  范围内, 吸附率随 pH 增加而增加, 但在 pH 为 4~12 范围内, pH 对吸附无明显影响, 吸附率为 82%, 吸附量  $Q$  为  $8.2\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

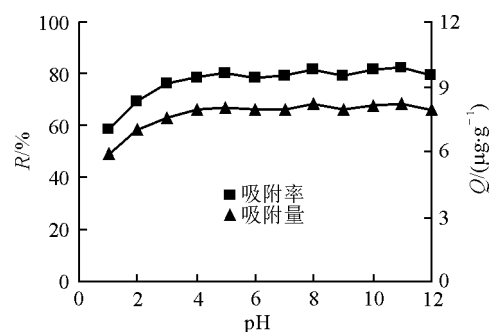


图 2 pH 对蒙脱石吸附 Cs 的影响

Fig. 2 Effect of pH on adsorption of cesium by montmorillonite

$\rho_0=30\ \mu\text{g/L}$ , 液固比= $333\ \text{mL/g}$ ,  $t=5\ \text{h}$ ,  $T=20\ ^\circ\text{C}$

#### 3) 吸附时间对吸附 Cs 的影响

吸附时间对蒙脱石吸附 Cs 的影响如图 3 所示。由图可见, 蒙脱石与 Cs 接触 5 min 后即可达动态平衡。

#### 4) 温度对吸附 Cs 的影响

温度对蒙脱石吸附 Cs 的影响如图 4 所示。由图可知, 在  $0\sim 50\ ^\circ\text{C}$  范围内, 吸附率随着温度的升高而显著降低, 从 89% 下降到 66%。

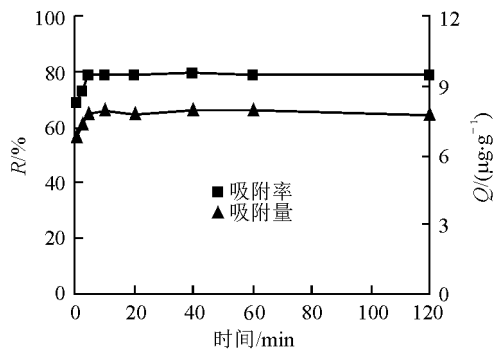


图3 吸附时间对蒙脱石吸附 Cs 的影响

Fig. 3 Effect of adsorption time on adsorption of cesium by montmorillonite

$\rho_0=30 \mu\text{g/L}$ , 液固比=333 mL/g, pH=8,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$

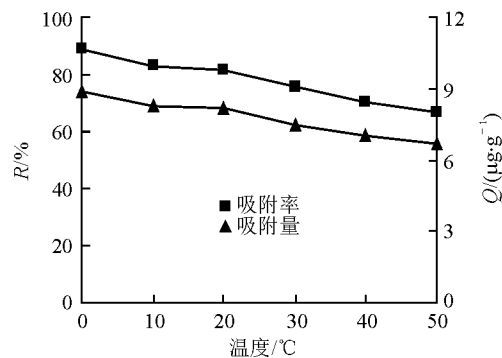


图4 温度对蒙脱石吸附 Cs 的影响

Fig. 4 Effect of temperature on adsorption of cesium by montmorillonite

$\rho_0=30 \mu\text{g/L}$ , 液固比=333 mL/g, pH=8,  $t=5 \text{ h}$

## 2.2 蛭石对 Cs 的吸附

### 1) 液固比、pH 等因素对吸附的影响

蛭石吸附 Cs 的实验研究结果<sup>[6]</sup>表明:

(1) 液固比的影响 当液固比在 50~800 范围内时, 对吸附有明显的影响: 当液固比为 50 时, 吸附率达最大 98%; 当液固比大于 300 以后, 吸附率已小于 80%。

(2) pH 的影响 当  $\text{pH}<3$  时, 吸附率随 pH 升高迅速升高, 直到吸附率达 80% 以上; pH 在 3~10 范围内, 则对吸附无显著影响; 而当  $\text{pH}>10$  以后, 吸附率明显下降。故蛭石吸附 Cs 的适宜 pH 范围为  $\text{pH}=3\sim 10$ 。

(3) 吸附时间的影响 当蛭石和 Cs 溶液接触 60 min 后, 吸附率由 60% 增加到 80% 以上, 而在 60 min 以后, 吸附率变化不明显, 吸附在

60 min 左右即已达到一动态平衡。

(4) 温度的影响 在 0~50  $^\circ\text{C}$  范围内, 温度对吸附无明显影响。

### 2) 蛭石粒径对吸附的影响

对蛭石进行打磨筛分处理, 并用不同粒径的蛭石对 Cs 进行吸附, 吸附结果示于图 5。由图可见, 在过 40~500 目筛的粒径范围内, 蛭石粒径越小, 对吸附越有利。相同条件下, 过 500 目筛的蛭石对 Cs 的吸附率达 97%, 而过 40 目筛的蛭石对 Cs 的吸附率仅为 72%。考虑到过筛和吸附分离, 本实验一律采用过 100 目的蛭石进行研究。

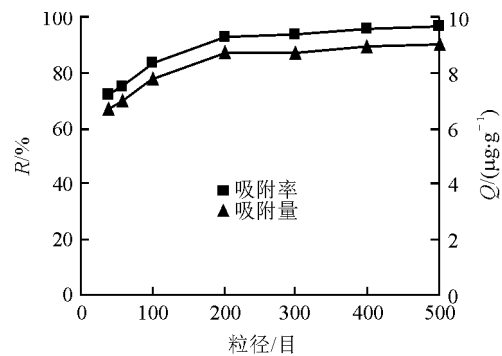


图5 蛭石粒径对吸附 Cs 的影响

Fig. 5 Effect of vermiculite particle size on adsorption of cesium

$\rho_0=30 \mu\text{g/L}$ , 液固比=300 mL/g, pH=5,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=5 \text{ h}$

## 2.3 亚铁氰化钾对 Cs 的吸附

### 1) 液固比、pH 等因素对吸附的影响

亚铁氰化钾吸附 Cs 的实验研究结果<sup>[7]</sup>表明:

(1) 液固比的影响 液固比在 2 000~8 000 范围内, 对吸附影响不明显, 加入 0.33 g/L 亚铁氰化钾, 吸附率可达 98% 以上, 但当液固比高于 8 000 后, 吸附率有所下降。

(2) pH 的影响 pH 在 1~10 内变化时, 对吸附无显著影响, 吸附率可达 98% 以上, 吸附量为 89  $\mu\text{g/g}$ 。

(3) 吸附时间的影响 当吸附时间到达 60 min 后, 吸附达一动态吸附平衡, 吸附率可达 99% 以上。

(4) 温度的影响 在 0~50  $^\circ\text{C}$  范围内, 温度对吸附无明显影响。

## 2) 粒径度对吸附 Cs 的影响

对亚铁氰化钾进行筛分, 获得过 60~500 目筛的颗粒, 并分别对 Cs 进行吸附实验, 实验结果示于图 6。

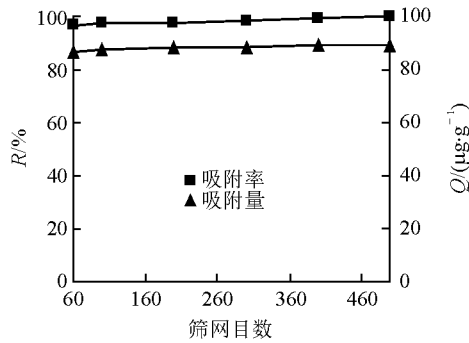


图 6 亚铁氰化钾粒径对吸附 Cs 的影响

Fig. 6 Effect of zinc ferrocyanide particle size on adsorption of cesium

$\rho_0=30 \mu\text{g/L}$ , 液固比=3 000 mL/g, pH=8,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=1 \text{ h}$

结果表明: 粒径对吸附率的影响不明显,

这可能是因为亚铁氰化钾为合成产品, 其颗粒较细, 且在溶液中的分散效果较好的缘故。所以在实验中仅对产品进行研磨, 未再进行筛分处理。

## 3 膜处理工艺吸附剂筛选

通过对蒙脱石、蛭石及亚铁氰化钾对 Cs 吸附性能的研究, 得到了 3 种无机吸附剂对 Cs 的主要吸附性能指标 (表 1)。

从表 1 可看出, 3 种无机吸附剂对 Cs 的吸附性能各有优势: 蒙脱石吸附平衡时间短, 但吸附效率低; 蛭石吸附效率高, 但投加量太大、吸附平衡时间长; 亚铁氰化钾不仅吸附效率高, 且投加量小, 但吸附平衡时间长。

由于作为含铯废水吸附-微滤膜处理工艺中的处理核心单元——膜反应器, 与 CMF 工艺的膜反应器是共用的, 因此拟用于含铯废水吸附-微滤膜处理工艺中的吸附剂, 不但对 Cs 有较好的吸附性能, 且能较好满足膜反应器相关工艺参数 (表 2)。

表 1 几种无机吸附剂吸附 Cs 的性能指标

Table 1 Adsorption performance of cesium on several inorganic adsorbents

吸附剂	吸附剂量/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	pH	吸附平衡 时间/min	吸附量/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	最大 吸附率/%	温度影响 ( $0\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ )	粒径影响
蒙脱石	5.99	4~12	5	4.5	90	温度低, 吸附率高	无法进一步破碎, 均为 100 目
蛭石	20	3~10	60	1	98	无明显影响	40~500 目, 粒径越小, 吸附率越高
亚铁氰化 钾	0.33	1~10	60	89	99	无明显影响	60~500 目, 无明显影响

表 2 膜反应器工艺参数

Table 2 Technique factors of mambrane reactor

膜材质	公称孔径/ $\mu\text{m}$	原水停留时间/h	pH	温度/ $^\circ\text{C}$	浓缩因数
聚偏氟乙烯	0.22	1.5	2~10	5~50	尽量高

综合比较表 1、表 2 相关指标, 合成无机吸附剂亚铁氰化钾不仅对 Cs 的吸附容量大, 且与微滤膜处理工艺的运行参数十分吻合, 尤其是投加量小, 有利于提高污泥浓缩倍数, 从而减少了需固化的混合污泥体积, 而吸附平衡时间虽为 60 min, 但也小于膜反应器内废水的

停留时间, 满足运行要求。因此, 确定选用亚铁氰化钾作为含铯废水吸附-微滤膜处理工艺中的吸附剂。

## 4 结论

在天然无机吸附剂蒙脱石、蛭石及合成无

机吸附剂亚铁氰化钾对 Cs 的吸附性能研究基础上, 结合 CMF 工艺运行参数, 从中筛选出亚铁氰化钾作为含铯废水吸附-微滤膜处理工艺中的吸附剂, 初步确定吸附剂投加量为 0.33 g/L, 为含铯废水膜处理工艺的进一步研究提供了依据。

#### 参考文献:

- [1] Jr WALKER J F, TAYLOR P A, LEE D D. Cesium removal from high-pH, high-salt wastewater using crystalline silicotitanate sorbent[J]. *Separation Science and Technology*, 1999, 34(6-7): 1 167-1 181.
- [2] KIN S H, PHILIP M, ANTHONY R G. The effect of hydrogen peroxide on a CST under cesium ion exchange conditions[J]. *Separation Science and Technology*, 2003, 38(12-13): 3 009-3 029.
- [3] GAO Yong, ZHAO Jun, ZHANG Guanghui, et al. Treatment of the wastewater containing low-level  $^{241}\text{Am}$  using flocculating-microfiltration process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 40(2): 183-189.
- [4] 赵军, 汪涛, 张东, 等. 絮凝-微滤组合工艺处理含铯废水[J]. *核化学与放射化学*, 2007, 29 (2) : 113-117.
- ZHAO Jun, WANG Tao, ZHANG Dong, et al. Treatment of low-level wastewater of Pu using coagulation and microfiltration technological process[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2007, 29(2): 113-117(in Chinese).
- [5] 王士柱, 姜长印. 亚铁氰化钾锌类交换剂去除  $\text{Cs}^+$  的初步研究[J]. *核化学与放射化学*, 1996, 18(4) : 247-251.
- WANG Shizhu, JIANG Changying. Study of removing  $\text{Cs}^+$  by zinc ferrocyanide[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 1996, 18(4): 247-251 (in Chinese).
- [6] 李兵, 廖家莉, 张东, 等. 蛭石对 Cs 的吸附性能研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2008, 45 (1) : 35-39.
- LI Bing, LIAO Jiali, ZHANG Dong, et al. Adsorption of cesium by vermiculite[J]. *Journal of Sichuan University: Natural Science Edition*, 2008, 45(1): 35-39(in Chinese).
- [7] LI Bing, LIAO Jiali, WU Jiaojiao, et al. Removal of cesium from solution by zinc ferrocyanides[J]. *Nuclear Science and Technique*, 2008, 19(2): 88-92.