

改性沸石吸附-微滤一体化装置去除水中铯和锶

赵浩迪^{1,2}, 上官宇飞^{1,2,3}, 于水利^{1,2}

(1. 同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;

2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092;

3. 中国电建集团成都勘测设计研究院有限公司, 四川成都 610072)

[摘要] 自制了一种吸附-微滤一体化的装置, 用于去除原水中的核素离子铯和锶。吸附剂采用亚铁氰酸盐负载改性的沸石, 首先探究了最优改性方式, 筛选出了效果最佳的吸附剂应用于吸附-微滤装置, 并利用搭载能量色散 X 射线光谱仪的扫描电子显微镜 (SEM-EDX) 与 X 射线衍射仪 (XRD) 证实了亚铁氰化铜成功负载于人造沸石表面。吸附-微滤装置对铯、锶的去除效果良好, 且同时起到了固液分离的作用。铯、锶质量浓度均为 5 mg/L 时, 去除率达 98% 以上, 出水浊度保持在 0.15 NTU 左右, 且运行 500 min 后通量下降比率较小, 具有长期运行潜力。

[关键词] 吸附-微滤; 放射性核素; 亚铁氰酸盐; 改性沸石

[中图分类号] X703;TQ424 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)01-0092-08

Removal of cesium and strontium from water by an integrated device of adsorption-microfiltration using modified permutite as adsorbent

ZHAO Haodi^{1,2}, SHANGGUAN Yufei^{1,2,3}, YU Shuili^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China;

3. Powerchina Chengdu Engineering Corporation Limited, Chengdu 610072, China)

Abstract: An integrated device of adsorption-microfiltration process was self-made for the removal of cesium and strontium ions from raw water. The permutite was modified by ferrocyanide, used as adsorbents in this system. Firstly, the optimal modification method was explored, with which the best effect was selected for adsorption-microfiltration process. It was confirmed by scanning electron microscope with an energy-dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX) and X-ray diffraction spectrometer (XRD) that copper ferrocyanide was successfully loaded on the surface of permutite. The adsorption-microfiltration process had a great removal efficiency of cesium and strontium ions, meanwhile, and the system played a good role of solid-liquid separation. When the concentration of cesium and strontium ions was 5 mg/L, it removed more than 98% nuclides. The turbidity of permeate water maintained about 0.15 NTU, and the flux decline was small after its running 500 min, which indicated it had potential for long-term operation.

Key words: adsorption-microfiltration; radionuclides; ferrocyanide; modified permutite

随着工业技术的发展,核技术在各个领域的应用越来越广泛。近年来世界上部分国家和地区发生了不少各种原因带来的放射性核素区域性污染事件,并由此导致饮用水水源遭受污染,严重影响用水安全。对于含放射性水的处理方式主要包括化学沉淀法、蒸发法、膜处理法和离子交换法^[1],目前任何

水处理方法都不能改变放射性元素固有的衰变特性,处理此类废水的目的是将放射性核素浓缩固化后与人类的生活环境长期隔离,任其自然衰变^[2]。

常温下放射性核素铯和锶的无机难溶化合物的溶度积 K_{sp} 多在 $10^{-5} \sim 10^{-2}$, 仅采用化学沉淀法一般难以完全去除。一种有效的解决方式是引入离子交

换/吸附法作为含放射性饮用水的深度处理工艺,保障供水安全性^[3]。沸石作为一种具有良好的稳定性、交换容量和选择性的无机离子交换剂,广泛应用于低放射性水的处理^[4]。沸石的三维骨架结构,可以将核素长时间固定在晶格上,然而天然沸石受晶体孔隙分布不均和吸附亲和力的限制,在应用上存在一定的局限性^[5]。研究人员常常利用沸石的多空穴、多孔道的微观结构,对其进行载体改性提高沸石的吸附容量与吸附选择性。

亚铁氰根 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 对放射性离子特别是 Cs^+ 具有较强的结合能力^[6-7],但亚铁氰化物的颗粒尺寸细小,吸附后的固体颗粒与水溶液难于进行分离。众多研究将其固定于支撑材料上,如聚丙烯腈、中空硅石、碳载体和海藻酸钙等^[8-11],这些材料具有适宜的尺寸和形状,适用于固定床柱式操作。固定床式动态吸附设备虽然出水水质较好,但是也有一定缺陷:固定床式设备要求填充的吸附剂颗粒较大,不然容易发生堵塞;固定床式设备的流量一般较小,处理速度慢;更适合处理浓度较低的原水等。

近年来,结合膜工艺处理含铯废水已显示出极大的优越性^[12-13]。研究者采用吸附/混凝-微滤工艺来处理含铯废水,以亚铁氰化铜锌为吸附剂、硫酸铝为混凝剂,使用微滤膜进行固液分离。当水温在 $8\sim 17\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内时,其试验装置除铯的去污因数在1 000左右,但低温条件下膜比通量下降得较快,膜污染较为严重,装置的处理能力受到影响^[14]。这是由于亚铁氰化物颗粒的粒径很小,粒径为 30 nm 左右,在溶液中呈悬浮状态,直接采用膜分离的话,会堵塞膜孔,形成滤饼层,造成膜污染,降低膜的寿命和使用性能。有研究者采用亚铁氰化铜为吸附剂,以中空纤维式微滤膜作为固液分离的手段,为了减缓膜污染,微滤膜采用间歇出水,控制出水 8 min 停止 2 min 的间歇工作方式运行,但试验中膜通量下降仍较迅速^[15],不适合长期运行。针对固定床式吸附设备和使用单个亚铁氰化物颗粒吸附的一些缺陷,本研究使用负载亚铁氰化物的沸石作为吸附剂,自制了具备长期运行潜力的吸附-微滤一体化装置,用于水中铯和锶的去除。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验中采用的药品除铯、锶离子的标准溶液购

于上海阿拉丁生化科技公司以外,其他试剂皆购于国药集团化学试剂有限公司(分析纯)。试验中使用的硝酸铯溶液和硝酸锶溶液由超纯水配制,其他溶液均由去离子水配制。试验所用的膜组件为板框式中空陶瓷微滤膜,其材质为陶瓷,制造商为北京博鑫精陶环保科技有限公司,膜组件的相关参数见表1。

表1 膜组件参数

Table 1 Related parameters of membrane component	
参数	数值
膜面积	0.0385 m^2
膜形状	中空板式
过滤方式	外压或内吸式
材质	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
标准孔径	$0.1\text{ }\mu\text{m}$
纯水通量	$5\sim 6\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$
使用pH范围	$2\sim 12$
使用温度	$0\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$
操作压力	$<0.15\text{ MPa}$

1.2 改性沸石的制备

选用人造沸石(0.075 mm ,200目)进行负载改性,改性前及原沸石吸附试验前首先对沸石进行预处理:将沸石超声波清洗 20 min 后于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥;然后分别用无水乙醇和蒸馏水清洗3次,于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥;接着在 1 mol/L 氢氧化钠溶液中振荡 8 h ,期间保持温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,用蒸馏水洗涤直至上清液为中性,最后于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥,置于密封容器中保存备用。

沸石改性步骤如下:将待改性沸石加入一定量硝酸铜/硝酸镍溶液中,在摇床(ZQZY-70CS)中以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 4 h ,再用蒸馏水洗净5次, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干;处理后的沸石加入亚铁氰化钾溶液(其浓度为硝酸铜/硝酸镍溶液的 0.5 倍)中,重复以上操作,烘干后即得到改性后的沸石。

1.3 吸附试验与沸石表征

沸石对核素离子的吸附试验步骤如下:配制铯、锶质量浓度均为 2 mg/L 的溶液,调节pH为 7.0 ± 0.2 ,加入质量浓度为 0.2 g/L 的吸附剂,在温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,转速 120 r/min 的摇床中振荡,进行批量吸附试验。样品经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 膜过滤后,用电感耦合等离子体质谱ICP-MS(美国安捷伦公司ICPMS7700)测定溶液中锶和铯的浓度(根据对应氢氧化物的电离常数可知,铯、锶离子在水中仅以 Cs^+ 、 Sr^{2+} 离子形态存在)。

经初步分析,吸附试验的结果符合准二级动力学模型:

$$\frac{dq}{dt}=K_2(q_e-q)^2 \quad (1)$$

在 $t=0$ 和 $t=t$ 时, q 值分别为 $q=0$ 和 $q=q_t$ 对上式进行积分,动力学表达式可转换为线性形式:

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{K_2 q_e^2}+\frac{t}{q_t} \quad (2)$$

式中: K_2 ——准二级动力学模型的速率常数, $g/(mg \cdot min)$;

q_e ——吸附平衡后吸附质在固相中的吸附量, mg/g 。

为研究改性前后沸石对2种离子的最大吸附量,进行了不同初始铈、镱浓度下的吸附试验,据此绘制了吸附等温线,并采用Langmuir吸附等温式拟合:

$$q_e=\frac{q_m b C_e}{1+b C_e} \quad (3)$$

式中: C_e ——吸附质的液相平衡质量浓度, mg/L ;

q_m ——单分子层的最大吸附量, mg/g ;

b ——Langmuir吸附常数, L/mg 。

用扫描电子显微镜SEM(Sigma 300,蔡司)和能量色散X射线能谱仪EDX对原沸石和改性沸石的形貌进行了观察,样品在测试前于 $40^\circ C$ 干燥24 h并进行喷金处理,测试时选用 $3.0 kV$ 加速电压,电镜放大倍数为5 000倍,能谱分析工作距离采用 $8.5 mm$ 。用X射线衍射仪XRD(Rigaku Ultimate IV型,日本理学)分析了沸石的晶体结构,参数:Cu靶,波长 $0.154 18 nm$ 、电压 $40 kV$ 、电流 $40 mA$ 。

1.4 试验装置

试验装置为自制的一体式吸附-微滤膜分离装置,主要由以下几部分组成。

(1)原水槽:采用圆柱形不锈钢水桶,其直径为 $0.6 m$,高为 $0.8 m$,有效容积为 $200 L$ 。原水槽存放预先配制的铈、镱溶液并调节 pH 为 7.0 ± 0.2 。

(2)进水泵:采用蠕动泵,其作用是将原水从原水罐以恒定流量注入膜分离器内。

(3)曝气系统:通过膜分离器底部的穿孔曝气管曝气,试验装置启动后,曝气泵即开始工作,采用气体质量流量控制器来控制恒定的曝气量。空气从曝气管底部的小孔进入膜分离器内,形成气液两相流,对含有吸附剂的混合液进行搅拌混合,同时冲刷膜面,可以有效地缓解膜污染。

(4)膜分离器:膜分离器是试验装置的主体,吸附和膜分离过程均在膜分离器内完成。采用有机玻

璃制作的立方体,长 $25 cm$,宽 $8 cm$,高 $15 cm$,总容积为 $2 L$ 。膜分离器内壁设有液位高度标志,底部设有曝气管和排泥阀。进行吸附-微滤一体化试验时,需事先将改性沸石投入膜分离器内的水槽中,膜分离器内装有一个浸入式平板膜的膜组件,作为固液分离的手段。

(5)出水泵:利用蠕动泵以恒定流速将膜分离器的出水排出。过膜压力会随时间增加,需调整蠕动泵转速使出水流量恒定。

吸附-微滤工艺的主要设备:BT100-1J型进水泵,保定兰格恒流泵有限公司;ACO-318型曝气泵,广东海利有限公司;BT100-1J型出水泵,保定兰格恒流泵有限公司;85-2型恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司;51-A-S-V-2-AA型气体质量流量控制器,北京颇特仪器有限公司;LZB-6型玻璃转子流量计,天津流量仪表有限公司。

现场试验装置见图1。

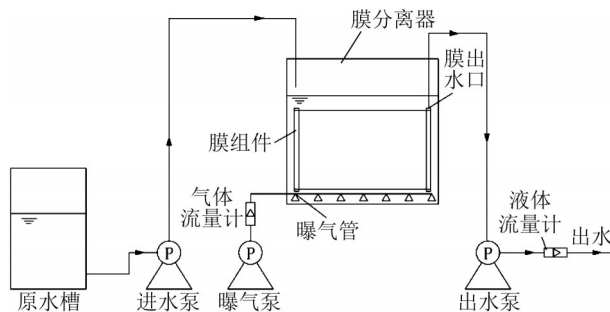


图1 吸附-微滤工艺试验装置

Fig. 1 The adsorption-microfiltration process test device

1.5 试验运行参数

通过调整膜组件适宜的运行工况,确定了试验装置运行的主要工艺参数,见表2。

表2 吸附-微滤试验工艺参数

Table 2 Operation parameters of adsorption-microfiltration test process

参数	数值
出水流量	0.6 L/h
膜面积	0.038 5 m ²
膜工作通量	15.6 L/(m ² ·h)
高液位容积	1.8 L
周期处理能力	3 L
周期运行时间	300 min
膜分离器处理能力	0.6 L/h
水力停留时间	2.5 h
曝气量	60 L/h

由于试验设备是长时间运行,为了随时监测膜

分离器的工作性能,除了检测出水中的铯和锶的浓度外,还同时检测膜分离器内的浊度和出水浊度以及膜通量变化情况,确保设备正常工作。

2 结果与讨论

2.1 沸石的比选及改性

直接将亚铁氰化物用于吸附-微滤装置容易堵塞膜孔,影响固液分离效果,故本研究考虑将其负载于沸石上制作吸附剂。沸石作为一种常用的无机吸附材料,是以 SiO_2 和 Al_2O_3 四面体为基体所组成的三维空间晶体。在其结构中,越多的 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 就会形成越多的阳离子交换位点,交换容量也越大。所以不同种类的沸石在吸附容量、吸附特性等方面会有不同。本研究首先考察了不同沸石对于铯和锶的吸附性能,拟选取对核素离子吸附效果最佳的沸石作为改性载体,以提高装置的运行效能。探究了相同粒径的人造沸石、丝光沸石、斜发沸石和IR120阳离子交换树脂去除2种核素的效果,结果见图2。

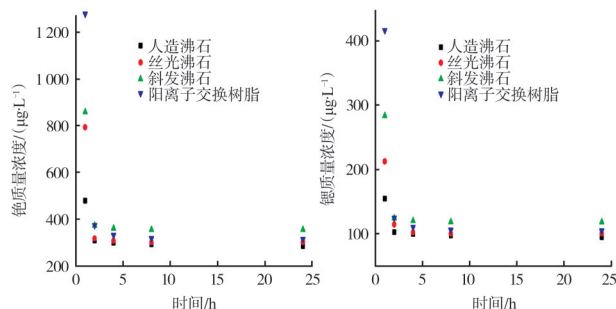


图2 不同种类沸石和阳离子交换树脂对铯和锶的吸附效果

Fig. 2 Adsorption efficiency of cesium and strontium by different zeolites and cation exchange resin

由图2可知,相比于阳离子交换树脂,沸石对铯、锶的吸附都比较迅速,特别是人造沸石,在1~2 h可以达到吸附平衡,丝光沸石和斜发沸石在3 h左右也可达到吸附平衡。

对各种沸石对铯、锶的吸附结果进行了准二级动力学拟合,其结果见表3。

由表3可知,拟合度良好,人造沸石对于铯、锶的吸附速率均大于其余沸石,特别是对于铯的吸附,其吸附速率常数分别是丝光沸石与斜发沸石的2.2倍与1.8倍。从吸附效果来看,几种沸石对铯、锶的最终去除率差别不大,但人造沸石的吸附效果最好,

表3 铯和锶在不同种类沸石和阳离子交换树脂上的吸附动力学拟合结果

Table 3 Adsorption kinetics fitting results of cesium and strontium by different zeolites and cation exchange resin

沸石种类	铯			锶		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_2/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_2/min^{-1}	R^2
人造沸石	0.865	0.361	0.999 9	0.956	0.875	0.999 9
丝光沸石	0.858	0.162	0.999 7	0.952	0.743	0.999 9
斜发沸石	0.821	0.196	0.999 6	0.941	0.802	0.999 8
阳离子交换树脂	0.864	0.049	0.996 7	0.952	0.293	0.999 9

其对铯、锶的最终去除率分别达到85.77%、95.26%。因此本研究采用人造沸石作为亚铁氰化物的载体。

金属亚铁氰化物对铯等核素离子的选择吸附性强,是一类具有应用前景的离子交换/吸附剂。本研究中,经不同浓度 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 原液处理后的人造沸石使其分别负载亚铁氰化镍 $[\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和亚铁氰化铜 $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$,考察了人造沸石最优的改性方式,结果见图3。

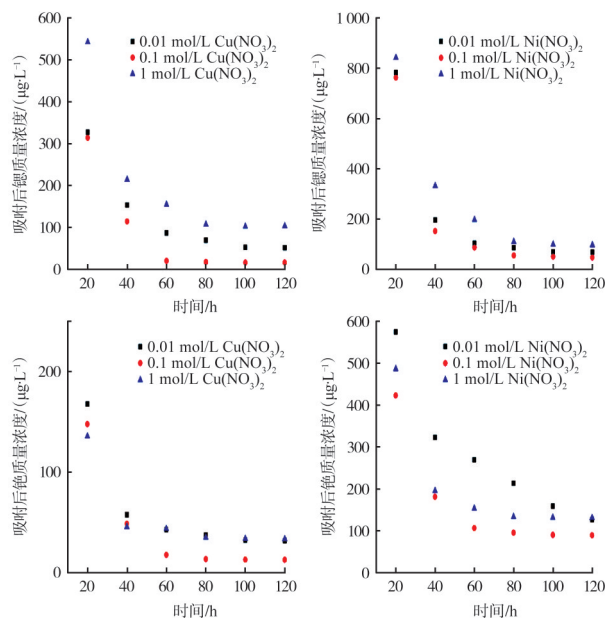


图3 不同浓度 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液处理后的沸石对锶与铯的去除效果

Fig. 3 Removal of strontium and cesium by permutite treated with different concentrations of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution

由图3可知,中低浓度 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液处理后的沸石对于铯和锶的吸附都有提升,而且中浓度处理后的提升更大,这说明适当提高溶液浓度可以增大沸石表面亚铁氰化负载物产率,从而提高吸附效果。而高浓度溶液处理后的沸石对锶的吸附

去除率为94.82%和95.12%,略低于改性前的96.44%。这可能是由于过多的负载物堵塞了沸石孔道,造成吸附效果减弱。对比来讲,采用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液处理后人造沸石吸附能力明显优于 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,其中采用中浓度0.1 mol/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液处理使其负载亚铁氰化铜后对铯和锶的去除效果最佳,去除率分别达到98.38%和98.72%,故选此方案作为人造沸石改性方式,作为后续吸附-微滤试验的吸附剂。

2.2 沸石改性前后表征和吸附量

沸石改性前后的SEM与表面元素的EDX分析见图4。

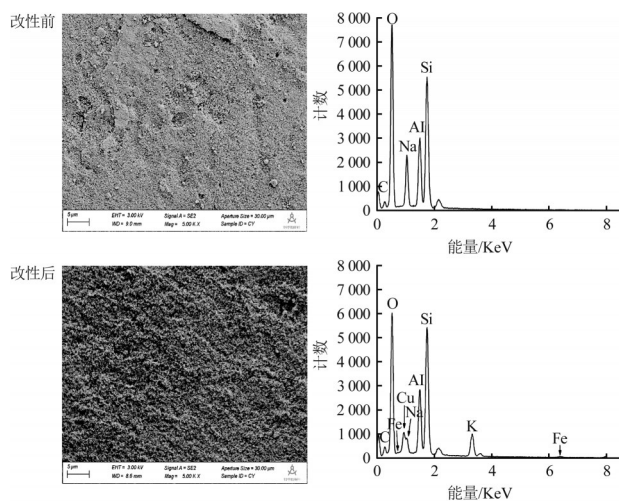
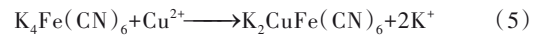
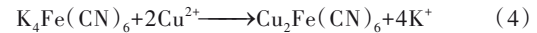


图4 沸石改性前后SEM与表面元素的EDX分析

Fig. 4 SEM images of permutite with the corresponding EDX spectra

由图4可知,SEM面扫图片显示了沸石改性前后的表面形貌差异,沸石改性后表面的粗糙度与平整度明显增加,比表面积得以增大。EDX图谱显示了沸石改性前后表面的元素变化,表明沸石表面粗糙度的增加是由于其表面负载了新的物质。改性后沸石表面新出现了Cu、Fe、K元素,结合改性过程可以推测其表面负载了 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 与部分副产物 $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ 。改性过程中,使用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浸泡一定时间的沸石会吸附浸泡液中的 Cu^{2+} ,干燥后加入

一定比例 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 后会发生如下方程所示反应,由此制得负载于沸石中的亚铁氰化物^[16]。



沸石改性前后的XRD见图5。

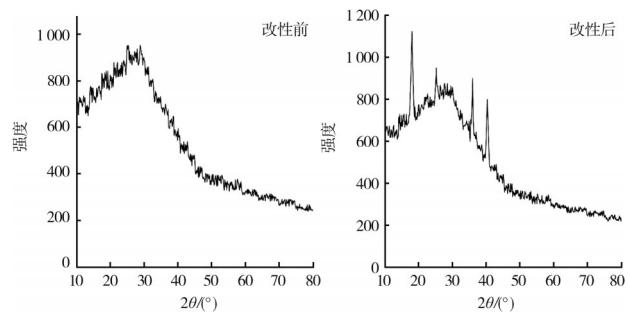


图5 沸石改性前后的XRD

Fig. 5 The XRD analysis of permutite

由图5可知,改性后的沸石基本晶体结构没有改变,原沸石是一种无定形铝硅酸盐矿物,仅在 2θ 为 27° 处有一个宽峰。改性后人造沸石在 2θ 分别为 17.86° 、 25.05° 、 35.88° 、 40.23° 出现了衍射峰值,对应于 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 晶体的标准图谱^[17],表明亚铁氰化铜成功负载在了沸石表面,且晶体结晶度与纯度高。以上表征证明研究中成功制备了负载亚铁氰化物的沸石,将用于吸附-微滤一体化装置中。

为测试改性前后沸石对于2种离子的吸附能力,进行了相应的吸附等温线试验,并用Langmuir等温方程对结果进行拟合,结果见图6和表4。

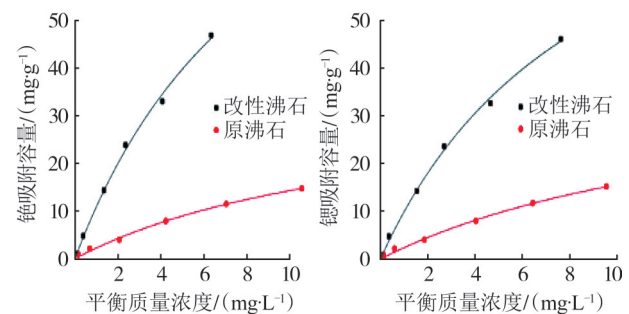


图6 沸石吸附铯和锶的Langmuir吸附等温线

Fig. 6 Langmuir adsorption isotherms of cesium and strontium by permutite

表4 沸石吸附铯和锶的Langmuir等温方程拟合结果

Table 4 Langmuir adsorption model fitting parameters of cesium and strontium onto permutite

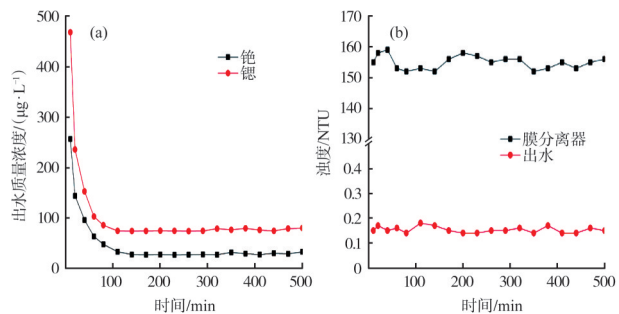
种类	铯			锶		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
改性沸石	117.21	0.103	0.996 6	100.43	0.109	0.996 7
原沸石	35.13	0.068	0.993 6	40.22	0.064	0.992 0

由图6和表4可知,Langmuir吸附等温式对于该吸附过程拟合度较好,说明改性前后沸石的表面吸附位点都较为均匀,且过程中以单分子层吸附为主。该模型拟合下改性沸石对铯和锶的饱和吸附容量分别为117.21 mg/g和100.43 mg/g,相比于改性前沸石的吸附容量有较大提升,且对铯的吸附容量提升高于锶。因此,通过本研究改性后的沸石有较大潜能应用于铯与锶离子的吸附去除中。

2.3 吸附-微滤工艺对铯和锶的处理效能

2.3.1 出水指标检测

考察了自制的吸附-微滤一体化装置对铯、锶的处理效果,试验中采用负载亚铁氰化铜的人造沸石作为吸附材料。该吸附材料吸附能力强且颗粒粒径大小合适,利于微滤装置长期运行。此次试验原水中铯和锶的质量浓度均为5 mg/L,进水流量为10 mL/min,沸石投加量为5 g/L,分离器内水量保持1.5 L。全程曝气运行,前5 min加大曝气量使沸石在溶液中搅拌均匀,之后减小曝气量使沸石能够在膜分离器内保持稳定悬浮。铯离子和锶离子出水浓度变化的情况以及膜分离器内的浊度和其出水浊度情况见图7。



(a) 铯、锶离子去除效果 (b) 膜分离器进出水浊度情况

图7 吸附-微滤装置的运行效果

Fig. 7 Treatment effect of adsorption-microfiltration progress

由图7(a)可知,在试验开始的前30 min内,铯、锶离子被迅速吸附,改性人造沸石对于铯离子的吸附速度大于锶离子。铯离子和锶离子的出水质量浓度在2 h左右达到平衡,分别为27 μg/L与74 μg/L。随着运行时间的增加,铯离子和锶离子的出水质量浓度开始缓慢增大,500 min时铯出水质量浓度增加为41.6 μg/L,锶出水质量浓度增加为92.7 μg/L。这可能是由于吸附-微滤工艺是一个动态平衡过程,不断有原水进入膜分离器,时间延长会略微降低吸

附效果。但总的来说,该系统具有优良的核素处理效果,对铯和锶的去除率都在98%以上。此外,笔者通过ICP-MS监测了出水中的铁与铜浓度,其仪器读数均小于0.1 μg/L,说明试验中改性后的沸石化学稳定性良好,未发生铁与铜溶出现象,这归功于亚铁氰化铜具有稳定的结构^[18]。

由图7(b)可知,在试验运行过程中,膜分离器内的浊度保持在155 NTU左右,这说明膜分离器的吸附剂始终处于稳定悬浮状态且浓度不变。板框式陶瓷微滤膜的出水浊度保持在0.15 NTU左右,说明其能够很好地起到固液分离的作用,整个运行过程中出水浊度基本保持不变,膜组件运行状况良好,这主要得益于本试验采用的改性沸石具有合适的粒径大小。

2.3.2 试验影响因素

保持沸石投加量为5 g/L,考察进水中不同浓度的铯、锶对吸附-微滤装置运行效果的影响,结果见图8。

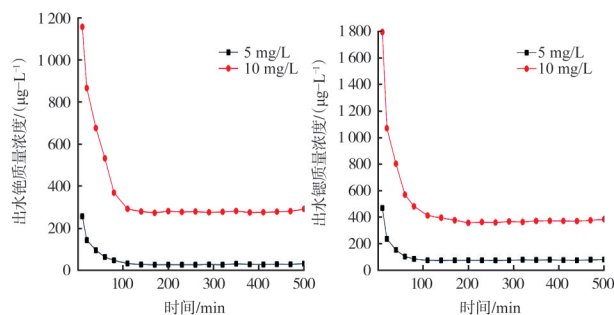


图8 进水铯、锶浓度对吸附-微滤装置吸附铯与锶吸附效果的影响

Fig. 8 Effect of influent cesium and strontium concentration on adsorption efficiency of cesium and strontium by adsorption-microfiltration device

由图8可知,铯离子和锶离子进水质量浓度由5 mg/L增加到10 mg/L后,改性沸石吸附达到平衡的时间由120 min延长到了140 min。吸附铯离子的平衡质量浓度由27 μg/L增加到273 μg/L,吸附锶离子的平衡质量浓度由74 μg/L增加到510 μg/L,改性沸石对铯的去除率从99.46%降低到97.27%,改性沸石对锶的去除率从98.52%降低到了94.9%。所以为了提高去除效果,应根据不同的进水水质来选择合适的吸附剂投量。

保持铯、锶离子进水质量浓度为10 mg/L,考察了不同吸附剂投加量对于铯、锶去除效果的影响,结

果见图9。

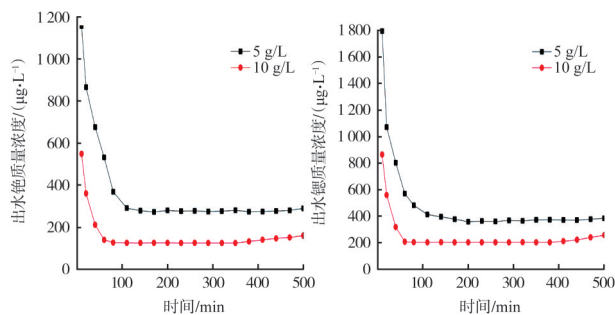


图9 不同吸附剂投加量下吸附-微滤装置对铯与锶的吸附效果

Fig. 9 Effect of different adsorbent dosage on adsorption-microfiltration process

由图9可知,当沸石投加量由5 g/L增加到10 g/L时,40 min内铯、锶离子的浓度迅速降低,改性沸石吸附铯、锶达到吸附平衡的时间也降低到了75 min左右。吸附平衡时,铯、锶离子质量浓度分别为126、202 $\mu\text{g/L}$ 。改性沸石对铯的去除率从97.27%上升到98.74%,对锶的去除率从94.9%上升到了97.98%。虽然增加吸附剂的投加量能有效提升较高浓度原水的处理效果,但会增加经济投入,因此实际工程中应根据不同的出水水质要求来选择合适的沸石投加量。

考察不同吸附剂投加量下膜通量的变化,结果表明,随着装置运行时间的延长,膜通量缓慢降低。当沸石投加量为5 g/L,运行至500 min时膜通量由15.6 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降低至15.27 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,降低了2.1%;沸石投加量为10 g/L,运行至500 min时膜通量由15.6 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降低至13.65 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,降低了12.5%。整个运行过程中,膜通量下降比率较小,说明膜组件运行良好,板框式陶瓷微滤膜抗污染性强,装置具有长期运行的潜能。

3 结论

(1)采用对铯、锶离子吸附性能最好的人造沸石作为载体,优化了最优改性条件为使用0.1 mol/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液处理使其负载亚铁氰化铜。在此基础上自制了吸附-微滤一体化试验装置。

(2)通过SEM-EDX与XRD表征证实了亚铁氰化铜成功负载于人造沸石表面,改性后的沸石对2种核素离子的饱和吸附容量明显提高。

(3)基于改性人造沸石的吸附-微滤一体化试

验装置对铯和锶有很高的去除率,同时实现了固液分离。铯、锶质量浓度分别为5 mg/L时,去除率均达到98%以上,出水浊度保持在0.15 NTU左右。

(4)该装置抗污染能力强,具有长期运行潜能,应根据不同的进水水质以及不同出水水质要求来选择合适的吸附剂投加量。

参考文献

- [1] 骆枫,冉洺东,王力,等.放射性废水来源及其处理方法概述与评价[J].四川环境,2019,38(2):108-114.
LUO Feng, RAN Mingdong, WANG Li, et al. Overview and evaluation of the source and treatment techniques of radioactive wastewater [J]. Sichuan Environment, 2019, 38(2): 108-114.
- [2] 商冉,裴承新.放射性废水处理技术研究进展[C]//中国化学会第30届学术年会-第三十四分会:公共安全化学.大连:中国化学会,2016:91.
SHANG Ran, PEI Chengxin. Process in the treatment technology of radioactive wastewater [C]//The 30th CCS congress-Chemistry for Public Safety. Da Lian: Chinese Chemical Society, 2016: 91.
- [3] 杜璨,左锐,马啸,等.典型吸附材料对含Cs废水的吸附效能对比研究[J].北京师范大学学报(自然科学版),2020,56(2):188-194.
DU Can, ZUO Rui, MA Xiao, et al. Adsorption of cesium-containing wastewater by typical materials [J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2020, 56(2): 188-194.
- [4] 张振国,张铭栋,顾平,等.沸石材料吸附水中放射性锶和铯的研究进展[J].化工进展,2019,38(4):1984-1995.
ZHANG Zhengguo, ZHANG Mingdong, GU Ping, et al. Progress in adsorption of radioactive strontium and cesium from aqueous solution on zeolite materials [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(4): 1984-1995.
- [5] KOSHY N, SINGH D N. Fly ash zeolites for water treatment applications [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(2): 146-147.
- [6] 兴核科学研究(福建)有限责任公司.一种铯锶元素吸附剂颗粒的制备方法:中国,111589411A[P].2020-08-28.
Xinghe Scientific Research (Fujian) Co., Ltd.. A preparation method of cesium and strontium adsorbent particles: CN111589411A [P]. 2020-08-28.
- [7] 李婷婷,何帆,蒋丹枫,等.多金属普鲁士蓝类化合物亚铁氰化铜镍钴对铯离子的吸附[J].材料导报,2016(22):71-76.
LI Tingting, HE Fan, JIANG Danfeng, et al. Cesium adsorption on a multi-metal prussian blue analogue-copper-nickel-cobalt hexacyanoferrate [J]. Materials Reports, 2016(22): 71-76.
- [8] NILCHI A, SABERI R, MORADI M, et al. Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(1): 572-580.

- [9] SANGVANICH T, SUKWAROTWAT V, WIACEK R J, et al. Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182 (1/2/3): 225-231.
- [10] 彭思遥, 于业笑, 崔静思. 亚铁氰化镍铋/碳载体复合材料对铯离子吸附性能的研究[J]. *广东化工*, 2018, 45(12): 30-32.
PENG Siyao, YU Yexiao, CUI Jingsi. Study on adsorption performance of cesium with nickel bismuth hexacyanoferrate/carbon carrier composite [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(12): 30-32.
- [11] 李宁, 王永仙, 郭丽潇, 等. 海藻酸钙-亚铁氰化钴的制备及其对锶的吸附[J]. *化学工程与装备*, 2018(2): 9-11.
LI Ning, WANG Yongxian, GUO Lixiao, et al. Preparation of calcium alginate cobalt ferrocyanide and its adsorption of strontium [J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2018(2): 9-11.
- [12] 叶兆勇, 丁士元, 杨禹, 等. 高效选择性除铯的PVDF复合膜制备及优化[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(5): 2187-2195.
YE Zhaoyong, DING Shiyuan, YUAN Yu, et al. Preparation and optimization of PVDF composite membrane for efficient and selective removal of radioactive cesium [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(5): 2187-2195.
- [13] 孙寿华, 冉洺东, 林力, 等. 放射性废液处理技术的现状与展望[J]. *核动力工程*, 2019, 40(6): 1-6.
SUN Shouhua, RAN Mingdong, LIN Li, et al. Present situation and prospect of radioactive waste liquid treatment technology [J]. *Nuclear Power Engineering*, 2019, 40(6): 1-6.
- [14] 王旭骞, 胥要, 顾平, 等. 吸附/混凝-微滤工艺处理模拟放射性铯污染水[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(21): 100-103.
WANG Xuqian, XU Yao, GU Ping, et al. Treatment of cesium-containing simulated radioactive liquid waste by adsorption/coagulation/microfiltration process [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(21): 100-103.
- [15] HAN Fei, ZHANG Guanghui, GU Ping. Adsorption kinetics and equilibrium modeling of cesium on copper ferrocyanide [J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2013, 295 (1): 369-377.
- [16] NAYL A A, AHMED I M, ABD-ELHAMID A I, et al. Selective sorption of ^{134}Cs and ^{60}Co radioisotopes using synthetic nanocopper ferrocyanide- SiO_2 materials [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 234: 116060.
- [17] LEE I, PARK C W, YOON S S, et al. Facile synthesis of copper ferrocyanide-embedded magnetic hydrogel beads for the enhanced removal of cesium from water [J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 776-785.
- [18] 张旭. 铁氰化铜复合材料的制备及其对水中 Cs^+ 的吸附性能研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2020.
ZHANG Xu. Copper hexacyanoferrate composite for cesium removal from aqueous solution [D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2020.
- [作者简介] 赵浩迪(1997—), 硕士研究生。电话: 15309070992, E-mail: dilidilizhd@tongji.edu.cn。通讯作者: 于水利, 教授, 博士。电话: 15900655755, E-mail: ysl@tongji.edu.cn。
- [收稿日期] 2021-11-08(修改稿)

• 水处理知识讲座 •

天然聚合物作为阻垢剂有什么优缺点?

天然聚合物如磺化木质素、丹宁早就作为阻垢剂使用, 其优点是价格便宜, 在比较低级处理的系统也能达到要求。但缺点是天然产物的规格不稳定, 原料来源也比较分散, 产品质量不能保证。并且天然聚合物的阻垢效果不能满足生

产上越来越高的要求, 因此在浓缩倍数较高的冷却水系统中不能单独用其做阻垢剂。

(摘自《工业水处理技术问答及常用数据》)