

Experimental Study on Removal of Boron from Radioactive Wastewater

Ruoxia Ma, Bin Yang

Chongqing Science and Technology Branch, SPIC Yuan Da Environmental Protection Co. Ltd.,
Chongqing
Email: 124555005@qq.com

Received: Dec. 28th, 2018; accepted: Jan. 10th, 2019; published: Jan. 17th, 2019

Abstract

With the development of nuclear power industry in our country, more and more attention has been paid to the environmental impact of nuclear power plants. In addition to the radioactive release from nuclear power plants, various management departments have also strengthened their efforts to monitor conventional pollutants. One of the most important concerns is the boron discharge from wastewater from nuclear power plants. Boron in waste liquid from nuclear power station is not activated and radioactive, so it will not cause radiation damage to human body. The drinking water standard is not suitable for the waste liquid discharge of nuclear power station, but for inland nuclear power station, the storage water of treated wastewater is often used as irrigation water source, so the influence of boron on the environment and the public must be taken into account. In this paper, the general removal technology of boron in water is investigated, and the effect of partial removal technology of boron in water is verified by experimental research.

Keywords

Nuclear Power Plant, The Boron Radioactive Wastewater, Treatment Technology, Experimental Research

去除放射性废水中硼的试验研究

马若霞, 杨彬

国家电投远达环保工程有限公司重庆科技分公司, 重庆
Email: 124555005@qq.com

收稿日期: 2018年12月28日; 录用日期: 2019年1月10日; 发布日期: 2019年1月17日

摘要

随着我国核电事业的发展, 核电站对环境的影响也越来越受到重视, 除核电站特有的放射性释放外, 各审管部门也加强了对于常规污染物的审管力度, 其中最受关注的是核电站废水中的硼排放。压水堆核电站排放废液中所含的硼并没有被活化, 不带有放射性, 因此不会对人体产生放射性辐照危害。饮用水标准不适用于核电站废液排放, 但是对于内陆核电站, 废水受纳水体往往兼做灌溉水水源, 必须考虑到硼对环境和公众的影响。本文通过调研了水中硼的去除的通用技术, 并通过试验研究验证部分技术的去除效果。

关键词

核电站, 含硼放射性废水, 处理技术, 试验研究

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 概述[1] [2]

硼(B)是一种重要的非金属元素, 为第二周期第IIIA族元素, 硼的应用极其广泛, 工业上主要利用硼化合物制造绝缘玻璃纤维材料、硼硅酸盐玻璃和清洁剂。在压水堆核电站中, 硼用于反应性的化学补偿控制, 即在压水堆核电站运行的过程中, 通过向反应堆添加硼酸来控制反应性, 当换料或检修时也会向堆芯注入大量硼酸溶液保证安全性。硼有5种同位素, 分别是 8B 、 ^{10}B 、 ^{11}B 、 ^{12}B 、 ^{13}B , 应用于核电站中的硼是 ^{10}B , 因为它的中子吸收截面最大。核电站产生的含硼废液主要来自反应堆冷却剂流出液, 通过废液处理系统处理后, 最终随核电站含放射性核素的废液一起排入环境。

作为一种重要的化学元素, 硼及其化合物对于工农业生产以及动植物的生长繁育均具有重要的作用, 能促进碳水化合物运输和代谢、促进半纤维及其有关细胞壁物质的合成、促进细胞伸长和分裂、促进叶绿体结构和基粒形成。但过量的补充硼又会对机体产生危害。对于人类而言, 硼的摄入量过高会引起恶心、头痛、腹泻、肾损伤, 甚至循环衰竭而导致死亡。

2. 水中硼的通用去除技术[3]

水中除硼的主要方法包括: 絮凝-沉淀法、吸附法、萃取法、膜法、离子交换法等。

2.1. 絮凝-沉淀法

1) 加碱沉淀法

在弱碱条件下, 硼与金属氧化物反应生成难溶的硼酸盐沉淀。常用的絮凝剂有碱式氯化铝、氢氧化钙等。有报道用活性氧化镁和石灰乳来沉淀卤水中的硼。以石灰乳沉淀硼为例, 将原卤水浓缩, 在浓缩液中加入一定量的石灰乳, 便可得到硼酸钙产物 $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。反应主要受温度、氧化钙的质量、用量及 pH 值的影响。

2) 加酸沉淀法

主要原理是利用硼酸在无机酸中溶解度小的特点来提取硼。在溶液中加入盐酸或者硫酸, 将硼转化

为溶解度较小的硼酸, 从而分离出硼。通常物料中所含 B_2O_3 的浓度达到 2%~3% 时, 便可使用这种方法。

2.2. 吸附法

1) 氧化物吸附法

天然矿石, 例如蒙脱石、高岭土、针铁矿、粘土矿以及煤灰等物质对硼有一定的吸附作用。无论是天然矿石还是煤灰, 它们主要的成分都是氧化钙、氧化镁、氧化铁、氧化铝等金属氧化物。使用氧化物法吸附法的溶液中含硼量必须较高才能有较好的去除效果。

2) 天然物质吸附法

自然界中的纤维素、活性炭及其改性物、凝胶及无机大孔材料等均对硼有一定的吸附效果。其中纤维素是一种天然的多羟基化合物, 属于天然高分子化合物, 其分子结构中含有多-OH 基团。纤维素物质主要成分之一是脱水葡萄糖聚合物, 即由葡萄糖残基组成、以纤维二糖为基本联结单位的天然高分子化合物。棉花是唯一天然的纯净纤维素材料, 纤维素含量高达 95%~97%, 经过脱脂处理后是很好的吸附材料。

2.3. 萃取法

萃取法的原理是利用含有邻二羟基, 且与水不相溶的有机试剂作为萃取剂与硼酸溶液混合。由于硼酸可与有机试剂中的多羟基官能团反应生成络合物而被萃取到有机相, 进而达到与水相中的其它离子分离的目的。其中化合物在两种溶剂中的分配系数差别越大, 分离效果越好。寻找低毒性、选择性高的萃取剂是该方法的研究重点所在。

2.4. 膜法

1) 反渗透法

反渗透的分离过程是利用反渗透膜选择性地透过溶剂(通常是水)而截留离子物质的性质, 以膜两侧的静压差为推动力, 克服溶剂的渗透压, 使溶剂通过反渗透膜而实现对液体混合物进行分离的膜过程。基于硼自身的性质缺陷, 研究人员不断地改变测试条件及增加反渗透级数来脱除海水中的硼。在改变测试条件方面, 主要是改变进水的 pH 值、离子强度、操作压力及产水流量等。

2) 电渗析法

电渗析法是一种很有效的脱硼方法, 研究人员也做了大量的实验。虽然现阶段电渗析法除硼在实际应用中的实例很少, 但除硼效果确是毋庸置疑的。电渗析是在直流电场作用下, 离子通过选择性交换膜发生迁移, 进而对离子进行分离的一种方法, 属于物理化学分离法。

2.5. 离子交换法

利用硼选择性离子交换树脂的活性基团与水中的硼发生交换反应, 可迅速高效地去除水中的硼, 其在饮用水、含硼废水、海水淡化等除硼领域已展现出良好的处理效果和广泛的应用前景。硼选择性离子交换树脂的除硼效果主要受水中其他离子种类和浓度、树脂粒径等因素的影响。

3. 硼去除试验研究

本文选用的方法主要是絮凝-沉淀法、吸附法、离子交换法和反渗透法。

3.1. 试验介质

选取试验介质包括: 离子交换材料有罗门哈斯阴树脂、IRN 78 阴树脂、LSC-800 螯合树脂; 絮凝沉

淀材料有氢氧化钙、碱式氯化铝、碱式氯化铝 + 氢氧化钙、氧化钙；吸附材料有活性炭和脱脂棉，反渗透膜有东丽反渗透膜和陶氏反渗透膜。

3.2. 试验过程

配制含有 5 mg/L 硼酸(H_3BO_3)的溶液 $1 m^3$ ，将罗门哈斯阴树脂和 IRN 78 阴树脂以及 LSC-800 螯合树脂进行对比试验，分别取该树脂 5 g 置于 500 mL 烧杯中，加入分别 400 mL 硼酸(H_3BO_3)原液试验。加入氢氧化钠调节 PH 值至碱性，考察不同树脂对硼的去除效果。在烧杯中，使用含有硼酸的原水进行试验。采用的絮凝沉淀剂为氢氧化钙、碱式氯化铝、碱式氯化铝 + 氢氧化钙、氧化钙，吸附剂为活性炭和脱脂棉。分别取各絮凝剂 1 g 置于 500 mL 烧杯中，加入分别 400 mL 硼酸(H_3BO_3)原液试验。加入氢氧化钠调节 PH 值至碱性，考察不同絮凝剂对硼的去除效果。

膜技术试验装置设计产水量：200 L/h，设置有保安过滤器、一级泵、一级反渗透膜、一级罐、二级泵、二级反渗透膜、流量计，压力计、压差计、电控箱以及连接管道和阀门等组成。装备电源 220 V。试验流程如图 1。

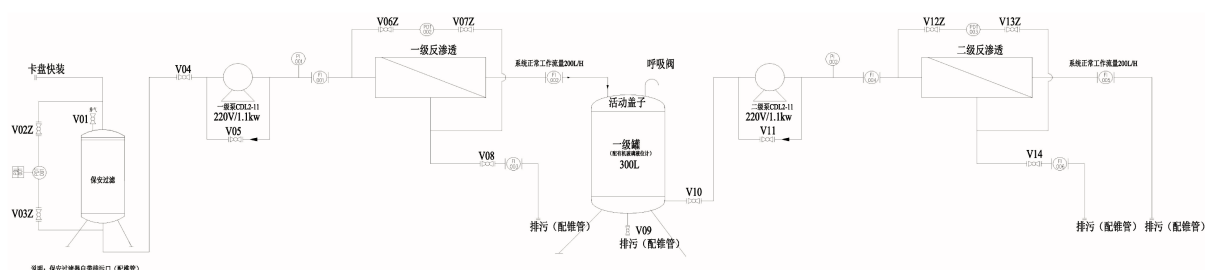


Figure 1. Osmotic membrane test device

图 1. 反渗透膜试验装置

3.3. 试验结果及分析

如表 1。

Table 1. Experimental results of Boron removal from various resin materials

表 1. 各树脂材料除硼的试验结果

LSC800 树脂			
原水浓度	样品浓度	DF 值	吸附率
4070	3880	1.0490	0.0467
罗门哈斯阴树脂			
原水浓度	样品浓度	DF 值	吸附率
3720	2360	1.5763	0.3656
IRN78 树脂			
原水浓度	样品浓度	DF 值	吸附率
3720	2970	1.2525	0.2016

从上表可以看出，LSC800 树脂、罗门哈斯阴树脂和 IRN78 树脂处理后，溶液中的硼减少不明显，对硼的去除几乎没有效果。

根据表 2 数据可以看出, 各絮凝沉淀剂和吸附材料对硼的去除效果均不显著, 相对来说, 絮凝沉淀剂碱式氯化铝 + 氢氧化钙的混合物对硼的 DF 值为 2, 吸附率可以达到 50.54%, 可以选择此类药剂作为硼的预处理材料。

Table 2. Experimental results of boron removal by flocculating precipitators and adsorption materials
表 2. 各絮凝沉淀剂和吸附材料除硼的试验结果

		氢氧化钙		
原水浓度	样品浓度	DF 值	吸附率	
3720	2700	1.3778	0.2742	
		碱式氯化铝		
原水浓度	样品浓度	DF 值	吸附率	
3720	7880	0.4721	-1.1183	
		碱式氯化铝 + 氢氧化钙		
原水浓度	样品浓度	DF 值	吸附率	
3720	1840	2.0217	0.5054	
		氧化钙		
原水浓度	样品浓度	DF 值	吸附率	
3720	2840	1.3099	0.2366	
		活性炭		
原水浓度	样品浓度	DF 值	吸附率	
3720	3050	1.2197	0.1801	
		脱脂棉		
原水浓度	样品浓度	DF 值	吸附率	
3720	3660	1.0164	0.0161	

从表 3 可以看出, 东丽反渗透膜对硼的总 DF 值约为 2, 去除率不高。

Table 3. Experimental results of boron removal by Toray reverse osmosis membrane
表 3. 东丽反渗透膜去除硼试验结果

原液	硼测试结果 ug/L				DF		总 DF
	一级膜净水	一级膜浓水	二级膜净水	二级膜浓水	一级膜 DF	二级膜 DF	
2120	1470	2990	967	1710	1.442	1.520	2.19
2120	1510	2960	888	1700	1.403	1.700	2.39
2120	1520	2800	933	1810	1.394	1.629	2.27
2120	1480	3160	948	1790	1.432	1.561	2.24
2120	1460	2970	930	1710	1.452	1.569	2.28

从表 4 可以看出, 陶氏反渗透膜对硼的去除效果与东丽反渗透膜相当, 总 DF 值约为 2, 去除率不高。

Table 4. Experimental results of Boron removal by Dow reverse osmosis membrane
表 4. 陶氏反渗透膜去除硼试验结果

原液	硼测试结果 ug/L				DF		总 DF
	一级膜净水	一级膜浓水	二级膜净水	二级膜浓水	一级膜 DF	二级膜 DF	
2460	1590	2900	1220	1830	1.547	1.303	2.02
2460	1660	2600	1160	1800	1.481	1.431	2.12
2460	1630	2910	1090	1890	1.509	1.495	2.26
2460	1540	2670	1040	1970	1.597	1.481	2.37
2460	1640	2970	1160	1790	1.5	1.413	2.12

根据本文的试验研究, LSC800 树脂、罗门哈斯阴树脂、IRN78 树脂、各絮凝沉淀剂、吸附材料、陶氏反渗透膜和东丽反渗透膜对硼的去除效果均不显著, 但根据试验结果, 絮凝沉淀剂碱式氯化铝 + 氢氧化钙的混合物和东丽反渗透膜或陶氏反渗透膜作为预处理手段。

4. 结束语

核电站主冷却剂流出液中硼浓度约为 0~2700 mg/kg, 也应处理后才能排放。目前美国大部分核电站均对硼的排放进行监测和记录, 有的核电站还制定了硼排放指标, 如美国印地安角核电站, 其放射性废水经处理后排入哈德逊河, 硼排放指标为小于 1 mg/kg。虽然 GB 8978-1996《污水综合排放标准》中对硼的排放限值没有规定, 但从便于废液处理系统的标准化设计、减少因将来国家污水硼排放标准制定后带来的设计改进问题, 同时也从审管的角度出发, 建议在国家标准制定前, 设计单位至少应按 5 mg/kg 硼排放限值进行废液处理系统的设计。对于大浓度含硼量的废液, 可以采用本文推荐的絮凝沉淀剂碱式氯化铝 + 氢氧化钙的混合物和东丽反渗透膜或陶氏反渗透膜作为预处理手段, 以降低后期进一步处理的成本。

参考文献

- [1] 侯若昕, 顾平, 韦晓竹, 张光辉. 水中硼的去除方法研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(3): 14-18.
- [2] 刘昱, 刘佩, 姚兵. AP1000 核电厂硼排放量计算和排放适应性分析[J]. 核科学与工程, 2013, 33(4): 404-408.
- [3] 翟晓飞, 张宇峰, 孟建强. 海水除硼方法研究进展[J]. 天津工业大学学报, 2013, 32(3): 28-36.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-7111, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nst@hanspub.org