

文章编号:0253-9950(2006)04-220-05

真空膜蒸馏法处理含铀废水

段小林¹, 陈冰冰², 李启成¹

1. 南华大学 化工机械研究所, 湖南 衡阳 421001;

2. 浙江工业大学 化工机械研究所, 浙江 杭州 310014

摘要:采用聚丙烯微孔膜对含铀废水进行真空膜蒸馏(VMD)处理研究,考察了进料铀的温度、质量浓度、流速以及真空侧压力对膜通量及截留率的影响,得到了最佳工艺条件:进料流速,0.5 m/s;进料温度,55 °C;真空侧压力,2.66 kPa。在该条件下,当料液中铀的质量浓度为1~9 mg/L时,膜具有良好的分离性能,膜通量为3.5 kg/(m²·h),截留率为99.1%,馏出液中铀的质量浓度低于国家排放标准(0.05 mg/L)。实验结果表明,作为一种新颖的水处理技术,真空膜蒸馏法将在含铀废水处理中发挥重要作用。

关键词: 真空膜蒸馏法; 废水处理; 铀

中图分类号: TQ028.8 文献标识码: A

Treatment of Uranium-Bearing Wastewater by Vacuum Membrane Distillation

DUAN Xiao-lin¹, CHEN Bing-bing², LI Qi-cheng¹

1. Institute of Chemical Machinery, Nanhua University, Hengyang 421001, China;

2. Institute of Chemical Machinery, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

Abstract: The removal of uranium from wastewater was carried out by vacuum membrane distillation(VMD) using microporous polypropylene membrane. The effects of feed temperature, mass concentration of U, flow rate and vacuum-side pressure on permeation flux and rejection were studied. The optimum experimental conditions are as follows: feed flow rate is 0.5 m/s, feed temperature is 55 °C, vacuum-side pressure is 2.66 kPa. When the mass concentrations of U in the feed solution range from 1 mg/L to 9 mg/L, the membrane flux is 3.5 kg/(m²·h) and the rejection rate is 99.1% under the optimum conditions. The water separated from uranium solution by vacuum membrane distillation could meet the state-controlled discharge standard 0.05 mg/L. The VMD as a novel technology will play an important role in the treatment of uranium-bearing wastewater.

Key words: vacuum membrane distillation; wastewater treatment; uranium

在铀矿山和铀水冶厂产生的含铀废水中,铀的质量浓度约为5 mg/L^[1],高于国家排放标准

(0.05 mg/L)。如果把这些不经过处理的废水直接排入露天水源或农田,将会对环境造成极大的

收稿日期:2006-03-31; 修订日期:2006-07-05

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(202102)

作者简介:段小林(1972—),男,湖南衡阳人,硕士,讲师,化工机械专业。

污染。

目前含铀废水的治理方法主要有吸附法、化学沉淀法、蒸发法、离子交换法等^[2]。而膜分离技术因其运行经济和对环境不造成二次污染而显示出优越性。用膜分离技术处理含铀废水,目前研究较多的是膜萃取和液膜分离技术^[1-3],利用真空膜蒸馏法处理含铀废水尚未见文献报道。本文拟在实验室规模下采用真空膜蒸馏法处理含铀废水,为含铀废水的处理提供一种新的方法。

1 真空膜蒸馏过程及分离机理

真空膜蒸馏原理示于图1。

如图1所示,热料液从膜的一侧通过,在膜的另一侧抽真空,由于膜的疏水性和微孔性,在表面张力的作用下,料液侧溶液不会通过膜孔进入真空侧,而料液侧溶液中的水则由于膜两边存在温差及抽真空的作用,在膜的界面不断汽化进入到真空侧,蒸汽则不断被抽离到膜器外得到冷凝。在真空膜蒸馏过程中,因为透过膜的气态物质分子的平均分子自由程远大于膜的平均孔径,而且真空侧的气压很低,膜内只有少量气体,因此膜内的传质为努森扩散^[4],蒸汽在膜内的传质可表示为:

$$J = K_m \sqrt{M} \Delta p = K_m \sqrt{M} (p_1 - p_2), \quad (1)$$

$$K_m = \frac{4 \varepsilon d_p}{3 \chi \delta (2RT)^{0.5}}. \quad (2)$$

式中, J 为膜蒸馏通量, $\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$; p_1 为汽液界面的蒸汽压,Pa; p_2 为真空侧的压力,Pa; K_m 为传质系数, $\text{s} \cdot \text{mol}^{0.5}/(\text{m} \cdot \text{kg}^{0.5})$; M 为透过物质的分子量, kg/mol ; d_p 为膜的直径,m; δ 为膜的厚度,m; ε 为膜的孔隙率; χ 为曲折因子; T 为热力学温度,K; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

2 实验部分

2.1 主要试剂和仪器

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 硝酸, 均为分析纯, 上海化学试剂有限公司。将 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于稀硝酸中, 配置成 $1 \sim 9 \text{ mg}/\text{L}$ 不同质量浓度的铀溶液。

LMA-1型激光微量物质分析仪,核工业北京化工冶金研究院;恒温水浴,杭州蓝天化验仪器厂;2XZ-2真空泵,浙江黄岩求精真空泵厂产品;20CQ-12磁力泵,上海永久工业泵厂;膜器件为自封装的外壳为玻璃的中空纤维膜蒸馏柱,

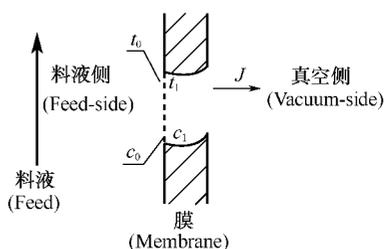


图1 真空膜蒸馏原理示意图

Fig.1 Schematic representation of the principle of VMD

t_0 ——主体料液的温度 (Temperature of the feed solution in the bulk phase), t_1 ——膜界面溶液的温度 (Temperature of the feed solution at the membrane interface), c_0 ——主体料液的质量浓度 (Mass concentration of the feed solution in the bulk phase), c_1 ——膜界面溶液的质量浓度 (Mass concentration of the feed solution at the membrane interface)

$\phi 16 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$, 膜的有效面积为 0.106 m^2 ; 中空纤维膜为疏水性聚丙烯微孔膜: 外径, $366 \mu\text{m}$; 壁厚, $47 \mu\text{m}$; 透气率, $4.11 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{s} \cdot \text{Pa})$; 孔隙率, 40% ; 平均孔径, $0.1 \mu\text{m}$ 。

2.2 实验流程

真空膜蒸馏处理含铀废水的实验流程示于图2。

2.3 实验方法

每次改变工艺条件时,使系统稳定一定时间后开始计时,每隔 15 min 分别取料液和馏出液,冷却至室温后进行测量,计算铀的质量浓度 ($\rho(\text{U})$)。用激光荧光法分析求算 $\rho(\text{U})$ 。所有数据至少平行测量3次。再按式(3),(4)计算膜通量(J)和截留率(R_r)。

$$J = m/(A \cdot t), \quad (3)$$

$$R_r = \frac{\rho(\text{U})_f - \rho(\text{U})_d}{\rho(\text{U})_f} \times 100 \%. \quad (4)$$

式中, J 为膜通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; m 为馏出液质量,kg; A 为膜有效面积, $A = 0.106 \text{ m}^2$; t 为收集时间,h; R_r 为截留率,%; $\rho(\text{U})_f, \rho(\text{U})_d$ 分别为料液和馏出液中铀的质量浓度, mg/L 。

3 结果和讨论

3.1 进料流速对分离性能的影响

在进料温度为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$, 真空侧压力为 2.66 kPa , 料液中铀的质量浓度为 $5 \text{ mg}/\text{L}$ 条件下,研究了进料流速对膜分离性能和馏出液中铀的质量

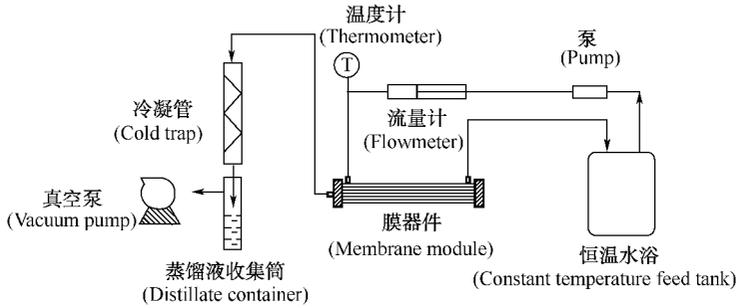


图 2 实验装置流程

Fig. 2 Flow of the experimental setup

浓度的影响,结果示于图 3,4。由图 3,4 可知,当流速开始增大时,膜通量和截留率都增大,而馏出液中铀的质量浓度逐渐降低。但当流速超过 0.5 m/s 时,膜通量和截留率增大的速度变小,并趋于恒定。这是由于随着进料流速的增大,膜界面流体的湍流程度增大,膜界面与流体主体之间的层流边界层减小,膜界面的极化效应降低,使膜通量和截留率增大,但边界层不能无限制的变薄,膜通量和截留率最后趋于恒定^[5-8]。因此本实验取进料流速最佳值为 0.5 m/s,此时,膜通量为 3.5 kg/(m²·h),截留率为 99.1%,馏出液中铀的质量浓度为 0.045 mg/L,低于国家排放标准 0.05 mg/L。

3.2 进料温度对分离性能的影响

在进料流速(v)为 0.5 m/s,真空侧压力(p_2)为 2.66 kPa,料液中铀的质量浓度 $\rho(U)_f$ 为 5 mg/L 条件下,研究了进料温度(t)对膜分离性能(J)和馏出液中铀的质量浓度($\rho(U)_d$)的影响,结果示于图 5,6。由图 5,6 可见,膜的截留率随着进料温度的升高稍有降低。这是因为随着进料温度的升高,膜的湿润性增大,因而馏出液中铀的质量浓度增加,膜的截留率降低;同时,随着进料温度的升高,膜热侧水蒸气分压增大,水蒸气透过膜过程的推动力增大,因而膜通量增大。综合考虑膜通量和截留率两个因素,认为选择进料温度为 55 °C 比较合适。此时,馏出液中铀的质量浓度为 0.045 mg/L,低于国家排放标准。

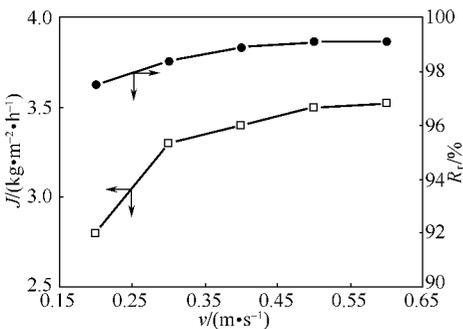


图 3 进料流速对膜通量和截留率的影响

Fig. 3 Effect of feed flow rate on the permeation flux and rejection

$p_2 = 2.66$ kPa, $\rho(U)_f = 5$ mg/L, $t = 55$ °C

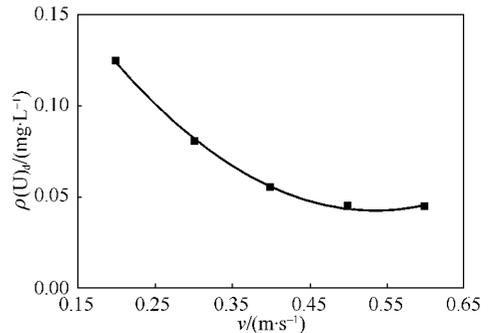


图 4 进料流速对馏出液中铀的质量浓度的影响

Fig. 4 Effect of feed flow rate on mass concentration of U in the distillation

$p_2 = 2.66$ kPa, $\rho(U)_f = 5$ mg/L, $t = 55$ °C

3.3 真空侧压力对分离性能的影响

在进料流速为 0.5 m/s, 进料温度为 55 °C, 料液中铀的质量浓度为 5 mg/L 条件下, 研究了真空侧压力对膜分离性能和馏出液中铀的质量浓度的影响, 结果示于图 7, 8。由图 7, 8 可以看出, 随着真空侧压力的增大, 膜通量和截留率都降低, 而馏出液中铀的质量浓度增加。这是因为真空侧压力的提高降低了跨膜推动力, 所以膜通量下降; 同时, 由于真空侧压力的提高, 水不易蒸发汽化成水蒸气, 使得截留率降低。因此降低真空侧压力有利于过程的分离, 实验条件下取真空侧压力为 2.66 kPa。

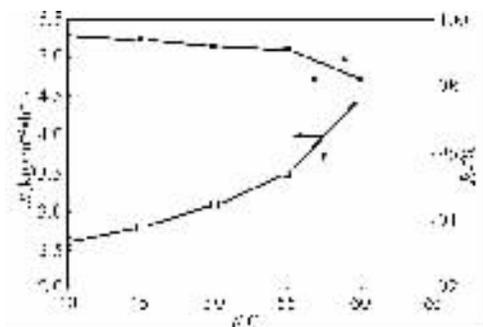


图 5 进料温度对膜通量和截留率的影响

Fig. 5 Effect of feed temperature on the permeation flux and rejection

$p_2=2.66 \text{ kPa}, \rho(\text{U})_f=5 \text{ mg/L}, v=0.5 \text{ m/s}$

3.4 料液中铀的质量浓度对分离性能的影响

在进料流速为 0.5 m/s, 真空侧压力为 2.66 kPa, 进料温度为 55 °C 的条件下, 研究了料液中铀的质量浓度对膜分离性能的影响, 结果示于图 9, 10。由图 9, 10 可知, 随着料液中铀质量浓度的增大, 膜通量有所降低, 但降低程度不大。这是因为随着料液中铀质量浓度的增大, 水的饱和蒸汽压降低, 跨膜推动力减小, 导致膜通量降低。同时随着料液中铀质量浓度的增大, 截留率有所增加, 当料液中铀的质量浓度在 1~9 mg/L 范围时, 馏出液中铀的质量浓度都低于排放限制标准。

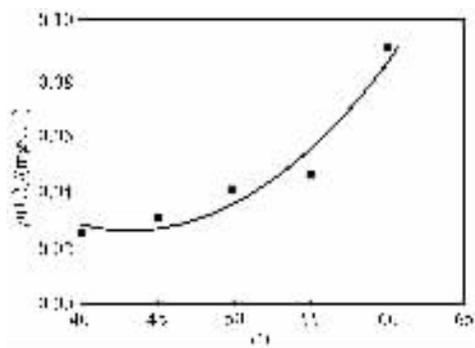


图 6 进料温度对馏出液中铀的质量浓度的影响

Fig. 6 Effect of feed temperature on the mass concentration of U in the distillation

$p_2=2.66 \text{ kPa}, \rho(\text{U})_f=5 \text{ mg/L}, v=0.5 \text{ m/s}$

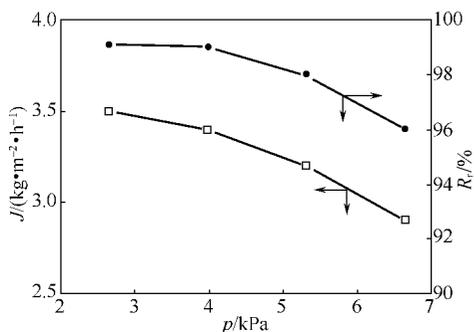


图 7 真空侧压力对膜通量和截留率的影响

Fig. 7 Effect of vacuum-side pressure on the permeation flux and rejection

$v=0.5 \text{ m/s}, t=55 \text{ } ^\circ\text{C}, \rho(\text{U})_f=5 \text{ mg/L}$

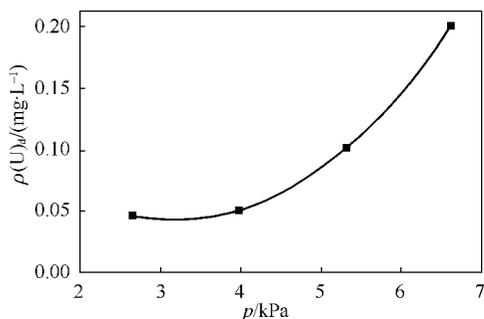


图 8 真空侧压力对馏出液中铀的质量浓度的影响

Fig. 8 Effect of vacuum-side pressure on the mass concentration of U in distillation

$v=0.5 \text{ m/s}, t=55 \text{ } ^\circ\text{C}, \rho(\text{U})_f=5 \text{ mg/L}$

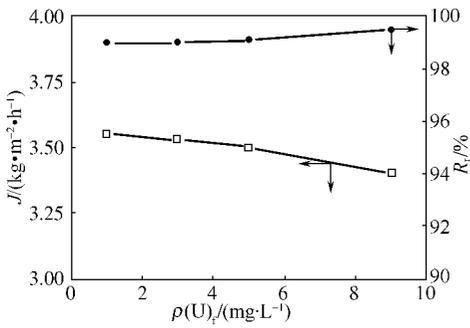


图 9 料液中铀的质量浓度对膜通量和截留率的影响

Fig. 9 Effect of mass concentration of U in the feed on permeation flux and rejection
 $v=0.5 \text{ m/s}$, $t=55 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_2=2.66 \text{ kPa}$

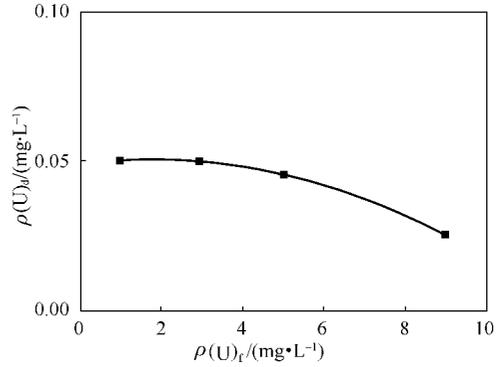


图 10 料液中铀的质量浓度对 $\rho(U)_d$ 的影响

Fig. 10 Effect of mass concentration of U in the feed on $\rho(U)_d$
 $v=0.5 \text{ m/s}$, $t=55 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_2=2.66 \text{ kPa}$

4 结 论

(1) 本研究将真空膜蒸馏法用于含铀废水的处理,通过试验获得的最佳工艺条件为:进料温度为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$,进料流速为 0.5 m/s ,真空侧压力为 2.66 kPa 。在此条件下,膜具有良好的分离性能,膜通量为 $3.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率为 99.1% ,馏出液中铀的质量浓度均低于国家排放标准 0.05 mg/L 。

(2) 用真空膜蒸馏法处理含铀废水的过程中,在一定范围内提高进料流速,有利于过程的分离;升高温度能较显著地提高膜通量,但截留率随温度的升高有所降低;随着真空侧压力的增加,膜通量和截留率都降低;进料质量浓度的变化对膜通量和截留率的影响相对较小。

真空膜蒸馏法作为一种水处理技术,将会在含铀废水处理的实际应用方面发挥重要的作用。

参考文献:

[1] 李民权,关玉蓉.液膜分离技术处理含铀废水[J].工业水处理,1995,15(2):14-16.

- [2] 唐志坚,张平.低浓度含铀废水处理技术研究进展[J].工业用水与废水,2003,34(4):9-12.
- [3] 孙贤波,杜慧芳,周祖铭.中空纤维膜器处理含铀(VI)废水的研究[J].上海环境科学,2000,19(10):475-477.
- [4] Kevin W L, Douglas R L. Membrane Distillation I. Module Design and Performance Evaluation Using Vacuum Membrane Distillation [J]. J Membr Sci, 1996,120:111-121.
- [5] Serena Bandini. Separation Efficiency in Vacuum Membrane Distillation [J]. J Membr Sci, 1992, 73: 217-229.
- [6] Serena Bandini, Aldo Saavedra. Vacuum Membrane Distillation: Experiments and Modeling [J]. AIChE Journal, 1997,43:398-408.
- [7] Agashichev S P, Sivakov A V. Modeling and Calculation of Temperature-Concentration Polarization in the Membrane Distillation Process (MD) [J]. Desalination, 1993,93: 245-258.
- [8] Urtiaga A M, Ruiz G. Kinetic Analysis of the Vacuum Membrane Distillation of Chloroform From Aqueous Solutions[J]. J Membr Sci, 2000, 165:99-110.