第 23 卷 第 2 期	核	化	学 与	放射化学	Vol. 23 No. 2
2001年5月	Journal	of	Nuclear	and Radiochemistry	May 2001

文章编号:0253-9950(2001)02-0079-08

陶瓷微孔管错流过滤模拟高放废液的研究

鲍卫民,肖峰,宋崇立

(清华大学核能技术设计研究院,北京 102201)

摘要:研究了含有典型沉淀物:晶状(硫酸钡)、絮状(磷酸锆)和综合型状(模拟高放废液)等三种体系的错流过滤。探索了不同体系、孔径、浓度、压力以及错流速度对过滤效果的影响。实验结果表明,错流速度及沉淀物浓度都有一个临界值,过滤效果受此值影响。压力影响与滤饼的可压缩性 有关。模拟高放废液体系的过滤特性与磷酸锆体系更为相似。模拟高放废液用孔径 0.2 µm 滤管 错流过滤经过长时间运行验证,过滤速率可保持在 150 L/(h·m²),滤液中固体的质量浓度小于 2 mg/L。

关 键 词:错流过滤;陶瓷微孔管;HLLW 中图分类号:TQ028.53 **文献标识码**:A

TRPO 萃取流程^[1]对物料中固体颗粒的粒径和含固量都有严格要求。高放物料中不溶固体物的分离方法主要有离心沉降法和过滤法^[2,3]。一般离心沉降法分离粒径大于 4 µm 的颗粒,较小的颗粒则用过滤法除去^[3]。通常使用助滤剂预涂层可实现微小颗粒的过滤操作。但是过滤器的堵塞,在高放条件下必将给设备的维修带来高度危险。近年来一些国家应用脉冲过滤技术,即采用压缩空气周期性地瞬时反向推动滤液,吹动滤饼使过滤管再生、过滤器较长期的工作^[3]。但频繁的反吹使助滤的预涂层受到频繁的破坏,同时也会加大放射性扩散的危险。文献[4]用含有不同浓度的 Al₂O₃ 颗粒的物料作错流过滤研究,证明了在一定条件下用错流过滤的方法可以长时间进行稳定的过滤操作,获得符合质量要求的滤液。本文在文献[4]的基础上,进一步研究含大量固体物(泥浆)的模拟高放废液的错流过滤,以期用一种微孔管错流过滤技术取代离心沉降-微粒过滤的传统模式,为 TRPO 流程中物料的预处理作工程上的准备。

1 实验部分

1.1 模拟高放废液体系的确定

目前尚无高放废液中颗粒粒度分布的具体数据。一些国家在模拟料液实验中测得了一些

收稿日期:2000-10-15; 修订日期:2000-12-26 作者简介:鲍卫民(1941 -),男,广东珠海人,研究员,核化学化工专业 数据:美国在模拟高放废液蒸发浓缩实验中测得 ZrMo₂O₇(OH)₂·2H₂O 沉淀的粒径为 2 μ m, 若料液不含 Cd,则上述颗粒直径只有 0.5 μ m^[5]。日本日立所实验得到 P₂O₅·24MoO₃·7H₂O 颗粒直径为 20~40 μ m,ZrMo₂O₇(OH)₂·2H₂O 颗粒直径为 2~10 μ m^[6]。日本原子能所报道 Mo,Zr 化合物沉淀直径为 0.5~1.0 μ m,个别为 0.1 μ m^[7]。由此可见,不同组成的模拟料液 浓缩脱硝后会有不同类型的沉淀颗粒。

本研究的模拟高放废液体系是按照文献[1]报道的典型高放废液组成配制的。料液经过 浓缩脱硝至酸浓度为 1.1 mol/L。由于物料含盐量太高,常温下会出现结晶现象,所以浓缩脱 硝的模拟料液用去离子水稀释一倍,最后干沉淀量约为 2.5 g/L。化学分析表明,沉淀物有硫 酸钡、磷酸锆和磷钼酸盐等。沉淀物形态可分为晶状和絮状两种。晶状沉淀的粒径主要为 2 ~4 µm,絮状沉淀物的粒径为 0.1~20 µm。沉淀颗粒的电镜照片示于图 1,沉淀物的 X 射线 能谱的分析结果列入表 1。由表 1 可见,沉淀物中含量较高的元素是 Ba,S,Zr,Fe,P等。这与 化学分析结果是一致的。



图 1 三种沉淀的电镜照片

Fig. 1 SME of three kinds of precipitate

(a) — 模拟高放废液(simulated HLLW),5 µm;

(b) — 硫酸钡沉淀 (precipitate BaSO₄),20 µm;

(c) — 磷酸锆沉淀(precipitate ZrPO₄),20 µm

表 1 模拟高放废液沉淀中主要元素的组成

Table 1 The main elements compositions of the precipitate in the simulated HLLW

元素(elements)	Al	Р	Na	S	Fe	Ba	Zr	Мо	K	Ni	Sr	Ce
w/ %	1.04	2.30	1.69	8.24	2.9	51.7	3.89	0.92	0.56	0.07	0.58	0.01

对上述体系进行分解后可知,硫酸钡和磷钼酸盐为晶状沉淀物,磷酸锆为絮状沉淀物。图 1(a) 是模拟高放废液沉淀的电镜照片,沉淀物粒径分布主要为 2~4 µm,有些小到 0.1 µm 和 大到 10 µm。图 1(b) 是硫酸钡沉淀的电镜照片,粒径分布主要为 1~10 µm,个别是 0.1 µm 和 20 µm。图 1(c) 是磷酸锆沉淀的电镜照片,沉淀大小分布主要为 0.5~10 µm,也有个别是 0.1 µm 和 20 µm。配制含 2.5 g/L 硫酸钡的典型晶状沉淀物料和含 0.25 g/L 磷酸锆的典型絮状 类物料。错流过滤研究从典型的单一物料体系开始再到综合的模拟高放废液体系,模拟高放 废液中沉淀物起始浓度为 0.5 g/L。

1.2 实验装置及流程

文献[4]的研究体系中固体颗粒粒径为 2.5~20 µm,采用了 10 µm 和 3 µm 烧结不锈钢滤

管过滤。研究发现,当粒子的质量浓度大于等于 5 mg/L,或者固体平均粒度小于滤管孔径时 很难得到合格的滤出液。本文中体系的固体粒径主要分布为 2~4 µm,因此选择孔径更小的 烧结陶瓷微孔管(0.8 µm 和 0.2 µm 两种)作过滤研究。微孔管的技术参数列入表 2。研究所





Fig. 2 The scheme of equipment of cross flow filtration

用工艺流程图示于图 2。为了避免大量滤渣在过滤器上存留,物料采用内轴向流式。物料经过 充分搅拌用气动隔膜泵打入错流过滤器的内管。滤液从过滤管径向流出,并用转子流量计度 量。含固体颗粒的轴向物料流用超声波流量计度量(HFM-1型,美国 Dy mamic fluid system 公司产品)。物料中固体含量用 WGZ-100 型光电浊度计测量。

|--|

	Table 2 The te	echnical parameters of the o	ceramic mici	ro porous	pipes
∲/ Um	膜材料	结构	L/ mm	S/m^2	$O(H_2O) / (I_1 \cdot h^{-1})$
., 1	(membrane material)	(structure)	D / mm	57 m	£ (1120) ; (11 11)
0.8	Al ₂ O ₃	19 孔道(19 paths)	500	0.1	200
0.2	ZrO_2	19 孔道(19 paths)	500	0.1	80

2 结果和讨论

考虑到 TRPO 流程对物料的要求,文献[4]为过滤模拟高放废液的工艺制定了3个标准。 本文对物料中固体沉淀的形态、沉淀物的含量、粒度、操作压力、错流速度等因素在模拟体系错 流过滤中的影响进行了研究。

2.1 孔径对过滤效果的影响

为了方便不同体系的比较,在压差 P = 0.15 MPa,错流速度 $v_1 = 1.0$ m/s条件下分别测 出 0.2 µm 和 0.8 µm 两种微孔管对三种体系的过滤特性,滤出速度 v_2 对时间 t 作图并示于 图 3。由图 3 可见,除硫酸钡体系外,其它二个体系在过滤的最初阶段过滤通量下降都比较迅



图 3 孔径对三种料液过滤效果的影响

Fig. 3 The effect of diameters of aperture

on filtration of the three materials

1 ---- 9. 8 µm 滤管(micro porous pipe),硫酸钡体系(BaSO4 system);

2----0.8 µm 滤管(micro porous pipe),磷酸锆体系(Zr3(PO4)4 system);

3---0.8 µm 滤管(micro porous pipe),模拟 HLLW 体系(simulated HLLW system);

5 — 0.2 µm 滤管(micro porous pipe),磷酸锆体系(Zr₃(PO₄)₄ system);

6----0.2 µm 滤管(micro porous pipe),模拟 HLLW 体系(simulated HLLW system)

速,15 min 后过滤进入一个通量相对稳定阶段,下降的趋势平缓。这种变化用 0.8 µm 滤管过 滤时比用 0.2 µm 滤管更为明显。这可能是因为在最初阶段没有滤饼,过滤阻力小,过滤通量 大,颗粒的沉积也快,滤饼产生后过滤通量迅速下降。通量的降低使颗粒的沉积变慢,由于错 流速度对滤饼的剪切作用使滤饼增厚减慢,这样过滤通量的降低也变为平缓。0.8 µm 滤管的 初始通量比 0.2 µm 管大得多,固体颗粒更易进入过滤管壁中从而增加过滤阻力,因而过滤通 量的变化更为显著。硫酸钡体系的颗粒为不可压缩的晶型沉淀物,在过滤管中堵塞少,形成的 滤饼阻力小,加上错流速度对滤饼的剪切,所以过滤通量的变化不及另外两体系迅速。从过滤 通量的变化速度可见,0.2 µm 滤管抗阻力性能可能好于 0.8 µm 滤管,尤其在模拟高放废液体 系中,0.8 µm 滤管的过滤速度很快下降到小于 0.2 µm 滤管。两种滤管的滤液质量见表 3。 由表 3 可见,只有极少数颗粒穿过过滤管壁进入滤液,而 0.2 µm 滤管的滤液质量明显优于 0.8 µm 滤管。

Table 3	Table 3 The solid contents in filtrates in crossflow filtration						
<i>Ф</i> / µm	$_{\rm l}$ (mg L ^{- 1})	$_{2}$ / (mg L ⁻¹)	₃ / (mg L ⁻¹)				
0.2	1.31	1.52	1.05				
0.8	2.23	2.31	2.53				

 $注(note): _1, _2, _3 分别为硫酸钡体系、磷酸锆体系、模拟 HLLW 体系滤液中的固含量(_1, _2 and _3 are the soild contents of BaSO₄ system, <math>Zr_3(PO_4)_4$ system and simulated HLLW system, respectively)

2.2 错流速度对过滤效果的影响

考虑到错流过滤初始阶段过滤通量变化较大,过滤 15 min 后三种体系的错流速度对过滤 速度的影响示于图 4。错流速度对过滤速度的影响体现在对滤饼的冲刷上,它对滤饼的厚度 及组成结构均有影响。速度越高,滤饼可能越薄,滤饼中截留的大粒子被冲刷越多,比阻率大 的小粒子相对量变大,过滤通量反而会低于低流速时的通量,可见错流速度有一个最佳值。由 图 4 可见,三种体系在错流速度为 1.0 m/s 时过滤速度最高,说明三种体系的物料性质有一定 的相似性。

√(L • h⁻¹)





- 1 0.8 µm 滤管(micro porous pipe), 硫酸钡体系(BaSO₄ system);
- 2 0.8 µm 滤管(micro porous pipe), 磷酸锆体系(Zr₃(PO₄)₄ system);

3----0.2 µm 滤管(micro porous pipe),

模拟 HLLW 体系(simulated HLLW system)





模拟 HLLW 体系(simulated HLLW system)

2.3 压差对过滤效果的影响

压力是过滤的推动力,提高压力有利于提高过滤通量。另一方面压力对滤饼的结构也产 生影响。不同压差对三种体系过滤效果的影响示于图 5,其中过滤速度是在过滤起始后 15 min 测定的。由图 5 可见,对硫酸钡体系,当压差从 0.05 MPa 增至 0.2 MPa 时,过滤速度近 似呈线性增长。这表明滤饼形成较稳定,阻力变化不大,滤饼的可压缩性较小;磷酸锆体系在 压差提高时,过滤速度呈指数函数关系增长。这是由于磷酸锆属絮状沉淀,形成的滤饼可压缩 性较大,颗粒之间的孔隙大小和孔隙率均要随着压力的增加而减小,由此压力增大的推动力会 被增长的阻力部分消耗;模拟 HLLW 体系的过滤特性与磷酸锆相似,说明虽然在体系中絮状 沉淀物的数量相对较少,但达到一定压力后料液的过滤行为主要还是受它的影响。

2.4 料液浓度对过滤效果的影响

错流过滤时料液的固体浓度是不断变化的。不同浓度下三种体系的过滤特性示于图 6。 数据是在开始过滤 30 min 后(稳定过滤阶段)测定的。由图 6 可见,每种体系在浓度较低范围 内的过滤速度随浓度增高变化很大,而浓度较大时,过滤速度随浓度变化十分平缓。这可能与浓度高时颗粒相互干扰,不易进入滤管的孔眼而仅在其表面成拱塔桥有关。滤孔可在较长时间不被堵塞,所以过滤速度变化平缓。从图6可判断,三种体系过滤时高低浓度区域的分界分别为100,2.5和62.5g/L。与之对应,三种体系不同浓度下滤液固含量的变化示于图7。由图7可以看出,在上述浓度下滤液固含量出现峰值。此时除了硫酸钡体系在100g/L时滤液质量超标外(应避免在此浓度下操作),三种体系在各浓度下滤液质量都是含格的,这表明滤管有很好的截留性能。





2.5 模拟 HLLW 错流过滤长时间运行验证

用 0.2 µm 滤管对模拟 HLLW 料液作较长时间错流过滤试验,试验结果示于图 8。由图 8 可见,当操作压力达到压差为 0.1 MPa 后,过滤速度逐渐稳定,并在 1 500 min 内变化不大。

3 结 论

(1) 模拟高放废液中沉淀物粒径分布很 宽,过滤特性与絮状沉淀的磷酸锆体系更为 接近。用 0.2 µm 滤管错流过滤可较长时间 保持 150 L/(h m²)的过滤速度,不需频繁反 吹。



(2) 0. 2 µm 过滤管抗堵性能优于 0. 8 µm 滤管,对模拟高放废液的过滤速度在短时间内可超过 0. 8 µm 滤管。

(3)模拟高放废液过滤时错流速度和料液浓度都存在一个临界值,错流速度为 1.0 m/s 时 过滤速度最大,料液浓度为 62.5 g/L 时滤液固含量最高。研究发现各种浓度的模拟高放废液 用 0.2 μm 滤管错流过滤都能够得到合格的滤液。用错流过滤的方法浓缩料液可得到很好的 效果。

参考文献:

- [1] 宋崇立. 分离法处理我国高放废液概念流程[J]. 原子能科学技术,1995,29(3):201~208.
- [2] 金梅荪. 乏燃料溶解料液中不溶固体物的澄清方法——离心沉降法[J]. 辐射防护通讯,1992,(5):39 ~52.
- [3] 金梅荪. 乏燃料溶解料液中不溶固体物的澄清方法——过滤法[J]. 辐射防护通讯, 1993, (3):55~64.
- [4] 刘振宇,鲍卫民,宋崇立. 烧结不锈钢微孔管对模拟体系进行错流过滤的研究[J]. 膜科学与技术, 1999,19(4):44~47.
- [5] PHIL IP A A. Laboratory Simulation of High-Level Liquid Waste Evaporation and Storage[J]. Nucl Technol, 1980,47(1):173 ~ 180.
- [6] LZUMIDA T, KAWAMURA F. Precipitates Formation Behavior in Simulated High Level Liquid Waste of Fuel Reprocessing[J]. J Nucl Sci Technol, 1990, 27(3):267 ~ 274.
- [7] KONDO Y. Filtration Characteristics of Slurry Formed by Denitration of Simulated High-Level Liquid Waste
 [J].J Radioanal Nucl Chem, 1995, 191(1):115 ~ 126.

STUDY OF CROSS FLOW FILTRATION OF SIMULATED HIGHLEVEL LIQUID WASTE BY CERAMIC MICROPOROUS PIPES

BAO Wei-min, XIAO Feng, SONG Chong-Li

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, P. O. Box 1021, Beijing 102201, China)

2

Abstract :The cross-flow filtration of the three systems containing typical precipitates:crystalline (BaSO₄) ,non-crystalline (Zr₃ (PO₄)₄) and synthetic (simulated HLLW) is studied. The effects of the system ,pore size ,solid content ,pressure difference and cross-flow velocity on the filtration are investigated. The results of the experiments show there is a critical value of cross-flow velocity and solid content. The values have an effect on the result of the filtration. The effect of pressure difference depends on the condensability of filter cake. The filtration property of simulated HLLW is similar to the system of $Zr_3 (PO_4)_4$. The cross-flow filtration of the simulated HLLW by ceramic micro porous pipe (0.2 µm pore size) is proved on long run test. The filtration velocity is kept at 150 L/ (h·m²). The solid content in the filtrate is less than 2 mg/L.

Key words: cross-flow micro-filtration; tubular ceramic membrane; HLLW

新书介绍

核材料安全管理会议文集(第2卷)

Nuclear Materials Safety Management

编者:Leslie J.Jardine 等。1999 年 Kluwer 科学出版社出版。

本书中收集的技术报告讨论了有关超钚和高浓缩铀裂变材料的核材料安全问题。其中包括玻璃固化、MOX燃料生产、钚陶瓷、后处理、地质处置、运输和俄罗斯管理程序等问题。

主要内容如下:

1. 反应堆安全和 MOX 燃料。收有核燃料循环装置的核临界安全与事故风险评估、MOX 燃料运输的安全保障、核材料的长期地下储存与最终处置的安全问题等 6 篇文章。

2. 钚的玻璃固化安全。收有关于法国和英国的玻璃固化安全问题等 5 篇文章。

3. 固定于陶瓷的处理安全问题。包括钚管理及其用晶体金属形式固定的安全问题、美国 超钚固体的陶瓷工艺安全问题。

 4. 钚加工生产与停产的安全。收有与钚加工的停产和生产有关的安全问题、放化生产过 程中的防火与防爆问题、美国能源部安全知识基础等4篇文章。

5.2000 年核材料安全规划的制定。收有制定最佳实验方案入门、奠定美国—俄罗斯在核 材料中安全管理方面的多年合作的规划基础等8篇文章。

摘自《科技信息》