气隙式膜蒸馏处理模拟放射性废水

金 畅,喻翠云,肖德涛*,冯 旭,李 超

南华大学 核科学技术学院,湖南 衡阳 421001

摘要:对采用自制气隙式膜蒸馏装置净化处理质量浓度为1g/LSr²⁺和离子质量浓度均为10g/L的Co²⁺、Sr²⁺、Na⁺、Ca²⁺四种离子混合模拟放射性废水进行了研究。结果表明:膜蒸馏技术对1g/LSr²⁺料液中Sr²⁺ 截留率可以达到99.999%以上,去污系数(DF)在10⁵以上;处理离子质量浓度均为10g/L的Co²⁺、Sr²⁺、Na⁺、Ca²⁺四种离子混合料液时,膜蒸馏对Sr²⁺、Co²⁺截留率均接近100%,DF(Sr²⁺)达1×10⁶,DF(Co²⁺)达1×10⁷;料液温度和料液流速对膜通量有一定影响,无论是提高料液温度,还是增加料液流速,均可以有效提高膜通量。在保证净化效果的情况下,在料液温度75℃,料液流速7L/min时,处理1g/LSr²⁺ 膜通量可以达到4.15kg/(m² • h)。对离子质量浓度均为10g/L的Co²⁺、Sr²⁺、Na⁺、Ca²⁺四种离子混合料液进行处理时,膜通量也达到3.88kg/(m² • h)。

文章编号:0253-9950(2015)01-0045-06

Treatment of Simulated Radioactive Wastewater by Air Gap Membrane Distillation

JIN Chang, YU Cui-yun, XIAO De-tao*, FENG Xu, LI Chao

Institute of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: Air gap membrane distillation was employed for the treatment of simulate radioactive wastewater including the simple ingredient, which contained only 1 g/L Sr²⁺, and the complex ingredient that mixed Co²⁺, Sr²⁺, Na⁺, Ca²⁺ with the mass concentration of 10 g/L, separately. The research results show that the desalination rates of Sr²⁺ in the simple ingredient of simulated radioactive wastewater achieve 99. 999%, and the decontamination factor of which is more than 10⁵. The desalination rates of Sr²⁺ and Co²⁺ in the complex ingredient, which mixed Co²⁺, Sr²⁺, Na⁺, Ca²⁺, are all nearly 100%, and the decontamination factors of Sr²⁺ and Co²⁺ reach 1×10^{6} and 1×10^{7} , separately. Enhancing the temperature and flow rate of feed can make contribution to an increase in the membrane flux, effectively. In the case that the temperature of feed is 75 °C and flow rate of feed is 7 L/min, the mem-

收稿日期:2014-07-28;修订日期:2014-10-01

作者简介:金 畅(1990-),男,江苏徐州人,硕士研究生,辐射防护专业

^{*} 通信联系人: 肖德涛(1964-), 男, 湖北钟祥人, 博士生导师, 辐射防护专业, E-mail: 13307478601@189. cn

brane fluxes are 4.15 kg/($m^2 \cdot h$) and 3.88 kg/($m^2 \cdot h$) for the simple ingredient and complex ingredient simulated radioactive wastewater, respectively. The results in this work suggest that the membrane distillation as a novel technology will play an important role in the treatment of radioactive wastewater.

Key words: air gap membrane distillation; radioactive wastewater; purification

随着我国社会经济的发展,能源日益紧缺, 开发核电这一清洁能源也成为一种必然趋势。 核电站在为我们提供宝贵能源的同时也会产生 一部分放射性废水,对周围环境产生污染。目 前我国核工业对放射性废水处理的传统手段是 "絮凝沉淀-蒸发-离子交换",该工艺技术成熟, 但存在操作繁杂、能耗较高、二次污染严重以及 去污效果不佳等缺点,随着国家对放射性废水 处理排放标准的提高,该工艺已不能满足实际 处理要求^[1]。

膜分离技术是借助选择透过性的薄膜,以压 力差、温度差、电位差等为动力,对废液实现膜 分离的技术,该技术具有物料无相变、设备简 单、操作方便和适应性强等特点,要求的能耗相 对较低,处理效果显著且稳定,膜清洗废水处理 也比较简单,在核工业废水处理领域应用前景 广泛^[2]。

膜蒸馏技术是借助疏水性分离膜只允许水 蒸气等易挥发组分通过膜孔的特点,以膜两侧 温度不同而产生的蒸汽压力差为驱动力,实现 对不易挥发放射性组分的净化分离^[3]。因此膜 蒸馏技术具有不需絮凝剂等化学添加剂、常压 操作、净化效果优异等优点。根据膜蒸馏方式 不同,膜蒸馏技术又分为直接接触式膜蒸馏、气 隙式膜蒸馏、减压式膜蒸馏以及气扫式膜蒸馏 等方式^[4]。目前,Zakrzewska-Trznadel等^[5]采用 直接接触式膜蒸馏技术处理放射性废水已经进 入中试阶段,而我国在膜蒸馏处理放射性废水

核电站、乏燃料后处理厂等核设施排出的放 射性废水中,Sr 元素(⁹⁰ Sr、⁸⁹ Sr、⁹¹ Sr)和 Co 元素 (⁶⁰ Co、⁵⁸ Co)占有较大份额,其中⁹⁰ Sr 的半衰期为 28.6 a,而⁶⁰ Co半衰期为 5.27 a,且是 γ 放射性的 高毒性核素,二者均对环境影响较大,处理也较为 困难^[6-7]。本工作拟采用自制气隙式膜蒸馏装置, 选用 Sr、Co 元素为代表,通过冷实验研究膜蒸馏 对 Sr²⁺、Co²⁺的净化效果以及料液温度和料液流 速对膜通量的影响。

1 膜蒸馏分离原理与参数

1.1 膜蒸馏分离原理

气隙式膜蒸馏分离原理如图 1 所示,膜蒸馏 技术借助疏水性微孔膜只允许水蒸气等易挥发组 分通过膜孔的特点,在膜的两侧保持 30 ℃以上的 温差,热侧料液中水蒸气在膜冷热两侧的蒸汽压 力差的驱动下,通过疏水性微孔膜,遇到膜冷测空 气间隙的冷空气,在冷壁上凝结成液态水,即为馏 出液,而料液中不易挥发性放射性离子被截留,实 现对放射性废水的净化处理^[8]。



1.2 膜蒸馏过程性能参数

1.2.1 膜通量 在膜蒸馏过程中,膜通量是重要的性能指标之一,其定义为单位时间内通过单位 膜面积的馏出液质量或体积。影响膜通量的因素 有膜两侧温度差、料液浓度、流动状态、膜结构等。 膜通量的计算公式如式(1)^[9]:

$$J = \frac{m}{S \cdot t} \tag{1}$$

式中:J为膜蒸馏的膜通量,kg/(m² • h);m 为一

定时间内馏出液质量,kg;t 为收集馏出液的时间,h;S 为膜的有效面积,m²。

1.2.2 截留率及去污系数 膜蒸馏另一个重要的性能指标是对放射性离子的去除效果,通常用截留率或者去污系数(DF)表征。截留率计算公式如式(2)。

$$R = \frac{\rho_{\rm F} - \rho_{\rm P}}{\rho_{\rm F}} \times 100\%$$
 (2)

去污系数(DF)按式(3)计算。

$$\mathrm{DF} = \frac{\rho_{\mathrm{F}}}{\rho_{\mathrm{P}}} \tag{3}$$

式中:R为离子截留率; $\rho_{\rm F}$ 为原料液中离子质量 浓度, μ g/L; $\rho_{\rm P}$ 为馏出液离子质量浓度, μ g/L^[10]。

2 实验部分

2.1 实验装置

实验采用自制膜蒸馏装置,示意图示于图 2。 自制膜蒸馏装置采用"空气间隙式"膜蒸馏。在料 液循环管路中,膜蒸馏装置使用恒温水浴锅对料 液进行恒温加热,温度调节精度±1℃。料液加 热后经可调速磁流泵输入热腔室中,料液输送管 路有转子流量计监测料液流量。料液流入热腔室 后,经分液装置分液后,料液以30°角冲刷膜组 件,料液中水蒸气通过疏水性微孔膜到达空气间 隙中,遇冷空气及冷腔室冷壁凝结成馏出液流出 气隙腔室,馏残液流回料液罐中。而在冷却液循 环管路中,自制膜蒸馏装置使用磁流泵将冷却液 从容积为60L的冷却液罐中输送至膜腔室的冷 腔中,通过冷腔室与气隙之间的不锈钢冷壁传热, 对气隙腔中空气进行降温。冷却液吸收不锈钢冷 壁传导的气隙中水蒸气液化释放的热量后,流回 冷却液罐中。

2.2 试剂及仪器

SrCl₂ • 6H₂O,分析纯,天津市光复精细化工 研究所;CoCl₂ • 6H₂O、NaCl 和 CaCl₂ • 2H₂O, 分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;1 mol/L 稀盐酸,自制。膜蒸馏所采用的膜为密理博公司 的疏水性微孔膜,材质为聚四氟乙烯,孔径 0.45 μ m, 膜厚 120 μ m,开孔率 80%,膜直径 142 mm。

JY1201型电子天平,精度 0.1g,上海浦春计 量仪器有限公司;DDS-307型电导率仪,上海雷石 公司;300X型 ICP-MS,美国 PE 公司。



Fig. 2 Schematic diagram of air gap membrane distillation experimental device

2.3 实验装置有效性验证

为验证装置有效性,本实验采用自来水为料液,以电导率反映膜蒸馏装置有效性。原水电导率 628 µS/cm,连续运行 6 h,每隔 1 h 测量一次自

来水料液电导率(γ_{water})以及馏出液电导率(γ),结 果示于图 3。由图 3 可知:随着时间增加,自来水 经过膜蒸馏产生的馏出液电导率由 8.10 μ S/cm 降低至 4.83 μ S/cm,电导率所反映的去除率达到 99.2%以上。因此膜蒸馏装置对于自来水中的离 子具有较好的净化效果。



3 结果与讨论

3.1 膜蒸馏净化效果

3.1.1 膜蒸馏对 Sr²⁺料液的净化效果 以 Sr²⁺质量浓度为1g/L的 SrCl₂ 溶液为料液,在 料液恒温 75℃、料液流速 7.0 L/min 情况下,膜 蒸馏装置连续运行,用电子天平在线测量馏出 液质量,每隔1h收集馏出液,测量馏出液的电 导率和 Sr²⁺浓度($\rho(Sr^{2+})$),结果示于图4。由图4 可知,最初检测馏出液 Sr²⁺质量浓度为 9.2 μ g/L, 随着运行时间的增加, Sr²⁺ 浓度下降,最后趋于 3 μ g/L左右。这是由于随着膜蒸馏连续运行, 膜上存在的裂缝等空隙被堵塞以及膜界面与流 体之间的边界层变薄,浓度极化现象改善,使膜 的截留率提高。膜蒸馏在处理 1 g/L Sr²⁺ 模拟





放射性废液时,对 Sr²⁺ 截留率保持在 99.999% 以上,DF 值均在 10⁵ 以上,净化效果较好。

3.1.2 膜蒸馏对 Sr²⁺和 Co²⁺混合料液的净化 效果 用 CoCl₂ • 6H₂O、SrCl₂ • 6H₂O、NaCl 和 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 配 制 含 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 四 种离子质量浓度均为 10 g/L 的混合料液 5 L,用 稀盐酸调节 pH≈5。在料液恒温 75 ℃,料液流 速 7.0 L/min 条件下, 膜蒸馏装置连续运行, 用 电子天平在线测量馏出液质量,每隔1h收集馏 出液,测量馏出液中 Co²⁺和 Sr²⁺的浓度,结果示 于图 5。由图 5 可知:膜蒸馏处理离子质量浓度 均为 10 g/L 的 Co²⁺、Sr²⁺、Na⁺、Ca²⁺ 四种离子 混合料液时,随着膜蒸馏运行,馏出液中 Co²⁺质 量浓度从 1.7 µg/L 下降至 0.09 µg/L, Sr²⁺质量 浓度维持在 1.0~1.5 µg/L, Sr²⁺、Co²⁺ 截留率 均达到 100%左右, Sr²⁺的 DF 值达到 1×10^6 , Co^{2+} 的 DF 值达到 1×10^7 , 到料液罐液面低至料 液泵无法吸取料液为止,料液罐以及管道、腔室 内残存料液共 921 mL,至此料液浓缩比为 5.43,但实际上浓缩比远大于此值。膜蒸馏对 离子质量浓度均为10 g/L的 Co²⁺、Sr²⁺、Na⁺、 Ca²⁺ 四种离子混合料液去除效果优于对 1 g/L Sr²⁺ 料液处理效果,这是由于膜蒸馏所采用的疏 水性微孔膜上存在缺陷,会有个别孔径较大以 及有裂纹存在等问题,高浓度的料液中或膜蒸 馏长时间运行中,离子基团等大颗粒粒子在膜 蒸馏运行过程中会更大概率地堵塞膜上的裂纹 等缺陷,提高膜蒸馏净化效果。



图 5 10 g/L Co²⁺、Sr²⁺、Na⁺、Ca²⁺四种离子 混合料液馏出液 Co²⁺、Sr²⁺浓度及 DF 变化

Fig. 5 Concentration and decontamination factor of Co^{2+} , Sr^{2+} in distillate comes from the mixed feed with 10 g/L Co^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , respectively

3.2 膜蒸馏通量

3.2.1 热侧温度对膜通量的影响 在冷却液温 度(θ₁)28 ℃、料液流速(v)7 L/min、料液 Sr²⁺ 质 量浓度1g/L时,研究不同料液温度(θ₂)对膜通 量的影响,结果示于图6。由图6可知,在冷却液 温度以及料液流速一定时,料液温度升高,膜通量 也升高。在料液温度75℃时,膜通量达到4.15 kg/ (m²•h)。这是因为料液温度增加,膜热侧水蒸 气分压升高,膜蒸馏传质动力增大,膜通量也会增 大。但考虑到膜材料使用寿命以及能耗,料液温 度不能无限提高。



3.2.2 料液流速对膜通量的影响 在冷却液温 度 28 ℃、料液 Sr²⁺质量浓度 1 g/L 时,料液分别 恒温 55、60、65、70、75 ℃,测量料液流速 2、3、4、 5、6、7 L/min 时膜通量变化,结果示于图 7。由



图 7可知,在料液温度恒定时,料液流速增加,膜 通量有一定增加,膜通量的增加趋势小于升高料 液温度产生的膜通量增加。这是由于在料液流速 较低时,膜表面浓度极化以及温度极化现象较严 重,增加料液流速,可以减弱膜表面的浓度极化以 及温度极化现象,使膜表面的极化层变薄,增加膜 通量。

3.2.3 料液浓度对膜通量的影响 在料液流速 均为7L/min、冷却液温度恒温 28℃情况下,利 用膜蒸馏装置对Co²⁺、Sr²⁺、Na⁺、Ca²⁺四种离子 质量浓度均为10g/L的混合料液以及1g/L Sr²⁺料液进行处理,在装置稳定后,连续6h监测 膜蒸馏装置处理这两种料液的膜通量对比,结果 示于图8。从图8中可以看出,1g/LSr²⁺料液的 膜通量维持在4.15kg/(m²・h)左右,而相同运 行条件下膜蒸馏装置对四种离子混合料液的膜通 量下降到3.88kg/(m²・h)左右,并且二者均有 随运行时间增长略微下降的趋势。这是由于料液 离子浓度提高,水蒸气饱和蒸汽压下降,膜蒸馏传 质动力下降,膜蒸馏通量随之降低。随着运行时 间增长,料液浓度有一定增加,膜污染等因素也存 在,这些都对膜通量有一定影响。



4 结 论

(1)利用膜蒸馏技术处理含 Sr²⁺模拟放射性 废水,单级膜蒸馏就可以对 Sr²⁺ 实现截留率 99.999%以上,DF 值均在 10⁵ 以上。膜蒸馏处理 离子质量浓度均为 10 g/L 的 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Na^+ 、 Ca²⁺四种离子混合料时, Sr^{2+} 、 Co^{2+} 截留率均接 近 100%, Sr^{2+} 的 DF 值达到 1×10^6 , Co^{2+} 的 DF 值达到 1×10^7 。膜蒸馏操作简单, 净化效果尤其 在处理较高盐分放射性废液时, 比"絮凝沉淀-蒸 发-离子交换"工艺以及微滤、超滤、纳滤等技术具 有显著的优势。

(2)提高料液温度和流速可以有效提高膜蒸 馏的膜通量,在料液温度 75 ℃、流速 7 L/min、冷 却液 28 ℃,膜蒸馏处理 1 g/L 的 Sr²⁺模拟放射性 废液膜通量可以达到 4.15 kg/(m² • h);膜蒸馏 处理离子质量浓度均为 10 g/L 的 Co²⁺、Sr²⁺、 Na⁺、Ca²⁺ 四种离子混合料液的膜通量也达到 3.88 kg/(m² • h)。膜蒸馏技术对于放射性废水 处理,具有广阔的发展空间和应用前景。

参考文献:

- [1] 杨庆,侯立安,王佑军.中低放水平放射性废水处理 技术研究进展[J].环境科学与管理,2007,9(27): 103-117.
- [2] 高永,顾平,陈卫文. 膜技术处理低浓度放射性废水

研究的进展[J]. 核科学与工程,2003,23(2):173-177.

- [3] 吕晓龙. 膜蒸馏过程探讨[J]. 膜科学与技术,2010,3 (30):11-19.
- [4] 闫建民. 膜蒸馏传递机理及膜组件优化[D]. 北京: 北京工业大学,2000.
- [5] Zakrzewska-Trznadel G, Harasimowicz M, Chmielewski A G. Membrane processes in nuclear technology application for liquid radioactive waste treatment[J]. Sep Purif Technol, 2001, 22-23: 617-625.
- [6] 欧阳俊杰,陈跃.大亚湾核电站 1994-2002 年放射 性流出物监测报告[J].辐射防护,2004,24(3-4): 162-172.
- [7] 王建龙,刘海洋.放射性废水的膜技术处理研究进 展[J].环境科学学报,2013,32(10):2639-2656.
- [8] 田瑞,李嵩,杨晓宏.高通量空气隙膜蒸馏系统的实验研究[J].清华大学学报,2007,47(11):30-36.
- [9] 周书葵,娄涛,庞朝晖,等.放射性废水处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [10] 刘茉娥等. 膜分离技术及其应用手册[M]. 北京:化 学工业出版社,2001.