

气隙式膜蒸馏处理低放废液

张玮钰, 金 畅, 肖德涛*

南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001

摘要: 低放废液在放射性废液里占有很大的比例, 我国制定了严格的排放标准, 尤其是对内陆核电站, 需要选择更高效的处理技术, 有必要研究膜蒸馏处理低放废液后的净化效果。基于气隙式膜蒸馏装置研究对模拟低放废水中微量的 Sr^{2+} 和 Cs^{+} 的净化效果, 以及温差和流速对净化效果的影响, 对某乏燃料后处理厂里的低放废液进行处理。结果表明: 膜蒸馏装置对微量的 Sr^{2+} 和 Cs^{+} 平均截留率均大于 99.99%, 去污因子可以达到 10^4 量级以上; 流速和温差对膜蒸馏装置的净化效果基本没有影响; 对没有进行任何预处理后处理厂的低放废液, 膜蒸馏装置连续处理 4 天多, 处理后的馏出液的平均总 α 活度浓度为 0.04 Bq/L, 平均总 β 活度浓度为 15.13 Bq/L, 远低于该厂的排放标准。

关键词: 气隙式膜蒸馏; 低放废液; 净化效果; Sr^{2+} ; Cs^{+}

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)02-0183-04

doi: 10.7538/hhx.2017.39.02.0183

Treatment of Low Level Radioactive Waste Liquid by Air Gap Membrane Distillation

ZHANG Wei-yu, JIN Chang, XIAO De-tao*

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

Abstract: Low level radioactive waste liquid occupies a large proportion of radioactive waste. China has formulated strict emission standards, especially for inland nuclear power plant, which need to choose more efficient processing technology, it is necessary to study the purification effect of treatment of low level radioactive waste liquid by membrane distillation. Research on the purification effect of treatment of trace Sr^{2+} and Cs^{+} in simulating low level radioactive waste liquid by air gap membrane distillation, and the effect of the temperature difference and flow rate on the purifying effect, the low level radioactive waste liquid in spent fuel reprocessing plant were treated. Research shows that: the average retention rates of trace Sr^{2+} and Cs^{+} by membrane distillation are greater than 99.99%, which the decontamination factor can reach more than 10^4 orders of magnitude; the temperature difference and flow rate have no effect on the purifying effect of membrane distillation; membrane distillation processes the low level waste liquid without any pretreatment, in more 4 days the

收稿日期: 2016-11-10; **修订日期:** 2016-12-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11475082)

作者简介: 张玮钰(1992—), 女, 甘肃嘉峪关人, 硕士研究生, 辐射防护专业, E-mail: 756436266@qq.com

* **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

average total alpha activity concentration of the distilled liquid is 0.04 Bq/L, the average total beta activity concentration is 15.13 Bq/L, far below the discharge standard of the spent fuel reprocessing plant.

Key words: air gap membrane distillation; low level radioactive waste water; purification effect; Sr^{2+} ; Cs^{+}

核能在为人类社会提供能源的同时,产生了需要及时减容处理的大量低放射性废液^[1],所以选择更高效、更合理的处理技术是目前的研究热点。膜蒸馏废水处理技术的研究始于20世纪60年代的美国,该技术具有以下优点:①截留率高;②操作温度比传统的蒸馏操作低得多,可有效利用地热、工业废水余热等廉价能源,降低能耗;③操作压力较其他膜分离低,无需高压泵;④能够处理反渗透等不能处理的高浓度废水^[2]。其缺点是:①膜蒸馏的单位面积处理量较小;②由于是疏水性膜,溶液中如含有表面活性剂会大大改变膜疏水的性质,减低净化效果;③不能用于处理易挥发性物质;④耐酸碱、耐腐蚀、净化效果好的膜成本较高。膜蒸馏技术存在的上述缺点限制了其广泛应用。膜蒸馏处理低放废液国内外已经做了一些研究,国外的 Zakrzaska-Trznadel 等^[3]采用膜蒸馏的方法对低放废水进行处理,去污因子可达 10^3 以上;Khayet^[4]采用直接接触式膜蒸馏处理中、低放射性废液,证实了可在源头进行膜蒸馏处理,使成本大为降低。本课题组金畅等^[5]利用自制气隙式膜蒸馏装置对 g/L 级模拟放射性废液进行处理,去污因子达到 10^5 以上,并研究了温度、流速和浓度对膜通量的影响规律。

低放废液中放射性核素是以微量级质量浓度存在于液体中,本课题组前期用克级质量浓度验证膜蒸馏装置的净化效果,但其不能代表对实际的低放废液中关键核素的净化效果;又由于膜蒸馏有温度极化和浓度极化现象,这两种现象会造成运行状态不稳定,流速和温差的不同会影响极化层,流速和温差是否对低放废液中核素的净化效果有影响也有待研究。低放废液中 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 具有较长的半衰期和较高的毒性^[6],是环境评价中占有重要地位的核素^[7-8]。因此,本工作拟将锶、铯列为关键元素,利用气隙式膜蒸馏装置对低放废液进行模拟和现场处理,研究其净化效果以及温差、流速对膜蒸馏装置净化效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置采用文献[5]的气隙式膜蒸馏装置。膜蒸馏装置所采用的膜为美国 Millipore 公司生产的材质为聚四氟乙烯的疏水性微孔膜(膜直径 14.2 cm,孔径 0.45 μm ,膜厚度 120 μm ,开孔率 80%),且膜的两面采用 400 目不锈钢网进行了加固。该装置采用可调速直流无刷水泵以 4~8 L/min 流速进行料液输送,采用恒温水浴锅加热料液以调节冷热两侧温差在 15~50 $^{\circ}\text{C}$,处理量约为 120~540 g/h。

1.2 试剂和仪器

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,天津市光复精细化工研究所; CsCl ,高纯试剂,天津市科密欧化学试剂有限公司;PE 医用级塑料瓶,河北省荣海塑料有限公司。

7700X 型 ICP-MS,安捷伦科技有限公司;Quantulus1220 低本底液体闪烁计数器,美国 PE 公司;FA1204N 精密电子天平,精度 0.000 1 g,上海民桥精密科学仪器有限公司;DF-101T 集热式恒温加热磁力搅拌器(简称为恒温水浴锅),河南省予华仪器有限公司;DC50E-24150A 耐高温可调速直流无刷潜水泵,中科机电公司。

1.3 实验方法

1.3.1 膜蒸馏处理模拟低放废液 低放废液中的放射性核素和其稳定同位素以一定比例共存,它们的化学行为相同,膜对它们的截留率是相同的,可以用膜蒸馏处理该比例下的微量稳定同位素的净化效果来表征对微量放射性核素的净化效果。配制出与低放废液中稳定同位素浓度量级相同的溶液作为料液(Sr^{2+} 和 Cs^{+} 的质量浓度分别为 100、0.1 $\mu\text{g/L}$),在温差和流速稳定在 47 $^{\circ}\text{C}$ 和 6 L/min 的条件下,每隔一小时采集馏出液和料液,采样瓶为 PE 医用级塑料瓶,用 ICP-MS 检测料液、馏出液中 Sr^{2+} 和 Cs^{+} 的浓度,计算膜蒸馏装置分别对 Sr^{2+} 和 Cs^{+} 的截留率(R)和去污因子(DF)。计算公式如(1)、(2)。

$$R = \frac{\rho_F - \rho_P}{\rho_F} \times 100\%$$
 (1)

$$DF = \frac{\rho_F}{\rho_P}$$
 (2)

式中: ρ_F 为料液中离子质量浓度,ng/L; ρ_P 为馏出液中离子质量浓度,ng/L。

1.3.2 温差、流速对净化效果的影响 保持流速为 6 L/min,测量出冷侧的冷却水温度为 29 ℃,热侧的集热式恒温加热磁力搅拌器温度分别调节到 46、56、66、76 ℃,故控制冷热温差为 17、27、37、47 ℃,各温差段取料液和馏出液样品;用 ICP-MS 检测出料液和馏出液中 Sr^{2+} 和 Cs^{+} 的含量,再利用式(1)、(2)算出在不同温差下装置对 Sr^{2+} 和 Cs^{+} 的截留率和去污因子。再将流速调为 4 L/min,重复上述过程。

1.3.3 膜蒸馏处理核工业某后处理厂低放废液

取核工业某后处理厂的低放废液作为料液,放射性废水含有较多悬浊物,离子成分也较复杂,总 α 活度浓度为 868 Bq/L,总 β 活度浓度为 5 610 Bq/L。在不进行任何预处理的情况下直接进行膜蒸馏,用低本底液体闪烁计数器测量不同时间点馏出液的总 α 、总 β 活度浓度。

2 结果和讨论

2.1 膜蒸馏处理模拟低放废液

利用 ICP-MS 测得数据,计算得到对 Sr^{2+} 和 Cs^{+} 的截留率和去污因子,结果列入表 1 和表 2。表 2 中因为馏出液中 Cs^{+} 浓度低于 ICP-MS 的检测下限,故取下限估算截留率和去污因子。由表 1、2 中数据计算得到膜蒸馏装置对 Sr^{2+} 的平均截留率可达 99.997 3%,对 Cs^{+} 的平均截留率大于 99.994 1%;对 Sr^{2+} 的去污因子平均值达 38 130,对 Cs^{+} 的去污因子平均值大于 17 064;表明膜蒸馏装置对稳定的微量 Sr^{2+} 、 Cs^{+} 截留率均接近理论值 100%。故膜蒸馏装置对低放废液中微量放射性核素具有很好的净化效果。

2.2 温差、流速对净化效果的影响

因为 Cs^{+} 的浓度低于 ICP-MS 的检测下限,所以仅检测料液和馏出液中的 Sr^{2+} 浓度,并算出对 Cs^{+} 的截留率和去污因子,结果列入表 3。由表 3 可知:随着温差的增加,膜蒸馏装置对 Sr^{2+} 的截留率在 99.997 0%左右波动,由于样品浓度为微量级,统计误差引起的数值波动属于正常现象,说明温差的变化对净化效果没有影响。既然

温差无影响,可以根据表 3 算出在 6 min/L 和 4 min/L条件下,膜蒸馏装置对 Sr^{2+} 的平均截留率分别为 99.997 0%和 99.996 9%,由此看出流速的变化对净化效果也无影响。文献[5]也指出流速和温差仅对膜通量有影响。

表 1 膜蒸馏装置对 Sr^{2+} 的净化效果
Table 1 Purification of Sr^{2+}
by membrane distillation unit

$\rho_F(Sr^{2+})/$ (ng · L ⁻¹)	$\rho_P(Sr^{2+})/$ (ng · L ⁻¹)	$R(Sr^{2+})/\%$	$DF(Sr^{2+})$
186 260.041	4.625	99.997 5	40 272
196 776.453	6.778	99.996 6	29 032
207 292.861	7.031	99.996 6	29 483
217 809.275	4.564	99.997 9	47 723
228 325.681	5.173	99.997 7	44 138

注:温差 47 ℃,流速为 6 L/min(下同)

表 2 膜蒸馏装置对 Cs^{+} 的净化效果
Table 2 Purification of Cs^{+}
by membrane distillation unit

$\rho_F(Cs^{+})/$ (ng · L ⁻¹)	$\rho_P(Cs^{+})/$ (ng · L ⁻¹)	$R(Cs^{+})/\%$	$DF(Cs^{+})$
297.230	低于检测下限 0.02	>99.993 3	>14 862
319.253	同上	>99.993 7	>15 963
341.274	同上	>99.994 1	>17 064
363.290	同上	>99.994 5	>18 165
385.311	同上	>99.994 8	>19 266

表 3 温差和流速对净化效果的影响

Table 3 Influence of temperature difference and flow rate on purification

温差/℃	$R(Sr^{2+})/\%$	
	流速为 6 L/min	流速为 4 L/min
17	99.997 3	99.997 7
27	99.997 2	99.996 1
37	99.996 7	99.996 7
47	99.996 8	99.997 2

2.3 膜蒸馏处理核工业某后处理厂低放废液

用低本底液体闪烁计数器测量馏出液的总 α 、总 β 活度浓度,结果列入表 4。由表 4 可知,膜蒸馏装置连续处理低放废水 93 h后,检测得到各时间段馏出液的平均总 α 活度浓度为 0.04 Bq/L,

表 4 馏出液中总 α 和总 β 的活度浓度
Table 4 Total alpha and total beta activity concentration in the distillate

膜蒸馏时间	α 计数率 ¹⁾ /min ⁻¹	α 活度浓度/(Bq · L ⁻¹)	β 计数率 ²⁾ /min ⁻¹	β 活度浓度/(Bq · L ⁻¹)
第 18 小时	0.06	0.10	12.58	20.97
第 19 小时	0.02	0.03	10.56	17.60
第 20 小时	0.08	0.13	11.53	19.22
第 21 小时	0.02	0.03	9.39	15.65
第 22 小时	0.01	0.02	10.57	17.62
第 23 小时	0.02	0.03	11.71	19.52
第 24 小时	0.00	0.00	12.13	20.22
第 43 小时	0.00	0.00	8.16	13.60
第 44 小时	0.00	0.00	8.37	13.95
第 45 小时	0.03	0.05	7.92	13.20
第 46 小时	0.02	0.03	7.27	12.12
第 67 小时	0.02	0.03	7.50	12.50
第 68 小时	0.03	0.05	8.75	14.58
第 69 小时	0.02	0.03	6.04	10.07
第 70 小时	0.00	0.00	5.64	9.40
第 92 小时	0.04	0.07	8.18	13.63
第 93 小时	0.00	0.00	8.05	13.42

注:1) 扣除本底的值
2) 扣除³H 及本底后的值

平均总 β 活度浓度为 15.13 Bq/L,达到该厂规定的总 α 不超过 4 Bq/L、总 β 不超过 44 Bq/L 的排放标准。

3 结 论

采用膜蒸馏装置处理模拟低放废水中微量 Sr²⁺ 和 Cs⁺,结果表明:

- (1) 该装置对低放废液中微量级的放射性核素有很好的净化效果,温差和流速对膜蒸馏净化效果基本没有影响;
- (2) 对某后处理厂的低放废液进行处理,在没有进行预处理的情况下,膜蒸馏装置对其一次处理后的馏出液的总 α、β 活度浓度远低于该厂的排放标准,说明该技术尤其适合排放标准较高的内陆核电站使用。

参考文献:

[1] 吴伟民.放射性废液的处理和处置的现状与发展[J].

核防护,1975(1):1-35.
[2] 赵卷.膜法处理低浓度放射性废水的应用及研究进展[C]//核化工三废处理处置交流会论文集.厦门:中国核学会核化工分会,2007.
[3] 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.
[4] Khayet M. Treatment of radioactive wastewater solutions by direct contact membrane distillation using surface modified membranes[J]. Desalination, 2013, 321: 60-66.
[5] 金畅,喻翠云,肖德涛,等.气隙式膜蒸馏处理模拟放射性废水[J].核化学与放射化学,2015,37(1):45-50.
[6] 唐泉,尹显和.放射化学[M].北京:中国原子能出版社,2014.
[7] 李书鼎.放射生态学原理及应用[M].北京:中国环境科学出版社,2005.
[8] 王燕君,李文红,邓君,等.日本福岛核事故四年来的影响及教训[J].中国辐射卫生,2016,25(2):143-145.