

放射性废水非接触式膜蒸馏处理工程样机的性能

王宝林¹, 肖德涛^{1,*}, 何正忠^{1,*}, 杨醒锋², 李成林²

1. 南华大学 核科学技术学院 氢湖南省重点实验室, 湖南 衡阳 421001; 2. 广州熙安环控高科有限公司, 广东 广州 510000

摘要: 放射性废水非接触式膜蒸馏处理方法能够克服传统直接接触式膜蒸馏方法膜寿命短、膜通量低且不稳定、在线监测膜破损困难等缺点。为了将非接触式膜蒸馏处理方法应用于核电站、医院等产生的放射性废水就地减容和净化处理, 参考非接触式膜蒸馏处理方法中实验装置的结构设计, 并采用热泵余热回收技术降低能耗, 设计加工了工程样机, 系统研究样机的性能。结果表明: 样机的膜通量达到 20 kg/(m²·h) 以上; 样机单位时间废水处理量可以根据实际需求在 (16.58~75.15 kg/h) 通过调整运行参数实现; 引入热泵技术可以将能耗降低 26%, 预计每处理一吨废水的能耗将低于 500 kW·h; 通过电导率测量的离子去除效率达到 99.7%, 对模拟放射性废水中 Sr²⁺、I⁻ 的截留率均大于 99.9%。工程样机的研究结果为设计生产适合核电站、医院等所产生的放射性废水就地高度减容、净化处理装置奠定了技术基础。

关键词: 放射性废水; 非接触式膜蒸馏; 膜通量

中图分类号: TL941.1; TQ051.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)02-0181-09

doi: 10.7538/hhx.2024.YX.2024023

Performance Study of Non-Contact Membrane Distillation Engineering Prototype for Treatment of Radioactive Wastewater

WANG Bao-lin¹, XIAO De-tao^{1,*}, HE Zheng-zhong^{1,*}, YANG Xing-feng², LI Cheng-lin²

1. Radon Key Laboratory of Hunan Province, School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China; 2. Guangzhou Xi'an Environmental Control High-Tech Co., Ltd, Guangzhou 510000, China

Abstract: The non-contact membrane distillation(MD) method developed by researchers at the University of South China marks a notable advancement over traditional direct contact membrane distillation approaches. Conventional MD methods encounter substantial limitations, such as shortened membrane lifespan due to continual contact with contaminants, low and inconsistent membrane flux, and inadequate mechanisms for real-time membrane damage monitoring. These challenges significantly reduce the operational efficiency and reliability of MD in practical applications, particularly in environments where stable, uninterrupted performance is critical. The non-contact MD method, however, minimizes the direct interaction between the membrane and feed solution, thereby markedly extending the membrane's functional lifespan and enhancing its flux stability, rendering it more suitable for long-term, large-scale deployment. This study aims to adapt the non-contact MD technique for on-site volume reduction and purification of radioactive wastewater generated by nuclear power plants, hospitals, and similar facilities.

收稿日期: 2024-03-12; 修订日期: 2024-04-11

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2022JJ40346)

* 通信联系人: 肖德涛, 何正忠

To meet the specific requirements of these applications, the researchers referenced established design frameworks for non-contact MD devices and incorporated heat pump waste heat recovery technology. This integration not only improves energy efficiency but also addresses the need for an economical and practical treatment system. By utilizing heat pump technology, energy consumption in the MD process is reduced by approximately 26%, with projected energy use maintained below 500 kW·h per ton of wastewater treated. Such energy efficiency is essential for large-scale application, enhancing both the economic feasibility and sustainability of radioactive wastewater treatment. A pilot-scale engineering prototype was designed, constructed, and rigorously evaluated to determine its performance metrics. Experimental results indicate that the prototype achieves a robust membrane flux of over 20 kg/(m²·h). Additionally, the prototype's wastewater treatment capacity is flexible, ranging from 16.58 kg/h to 75.15 kg/h based on operational settings. This adjustable treatment capacity allows operators to calibrate the processing rate in real time, aligning the system's functionality with varying demands and expanding its applicability across diverse use cases. The prototype demonstrated superior ion removal efficiency for wastewater treatment. Conductivity assessments revealed an ion removal efficiency of 99.7%, while retention rates for simulated radioactive contaminants such as strontium(Sr²⁺) and iodine(I⁻) surpassed 99.9%. These findings underscore the prototype's capability to treat radioactive wastewater effectively, ensuring that the treated effluent meets stringent environmental safety standards. In summary, the successful design and validation of this engineering prototype establish a robust technical foundation for the future development of compact, on-site radioactive wastewater treatment systems. Such systems have the potential to substantially mitigate the environmental impact of radioactive wastewater from nuclear and healthcare facilities, advancing safer, more sustainable waste management solutions.

Key words: radioactive wastewater; non-contact membrane distillation; membrane flux

核能与核技术应用过程中产生的大量放射性废水对人类和生态环境构成潜在危害,需要及时的减容和净化处理^[1]。膜蒸馏技术是以疏水性微孔薄膜为界限、膜两侧水蒸气分压差为驱动力的一种膜分离过程^[2],该技术的特点在于:(1)膜两侧操作温度较低,可有效利用低品味热源^[3];(2)操作压力较低;(3)受渗透压差影响较小;(4)理论脱盐率能达到 100%^[4];(5)对膜机械性能要求低^[5]。凭借独特的优势,许多学者将膜蒸馏技术运用到废水处理领域中^[6],但传统的膜蒸馏技术存在膜污染和膜润湿而导致膜寿命短、膜通量低且不稳定、在线监测膜破损困难等缺点^[7]。本课题组提出了一种放射性废水非接触式膜蒸馏方法^[8],能够克服传统膜蒸馏技术缺点。该方法的主要优点是:(1)被处理的废水不直接与膜接触,而是在蒸发塔内蒸发为近饱和的湿空气流经膜组件的热侧,水蒸气由蒸汽压差推动扩散透过膜进入冷侧,从而避免了膜污染,提高了膜通量;(2)进入膜组件冷侧的水蒸气被流经空气带入冷凝回路冷凝,膜两侧均为气流,且压差较小,从而可以避免膜的破损;(3)废水经过蒸发和膜蒸馏两个净

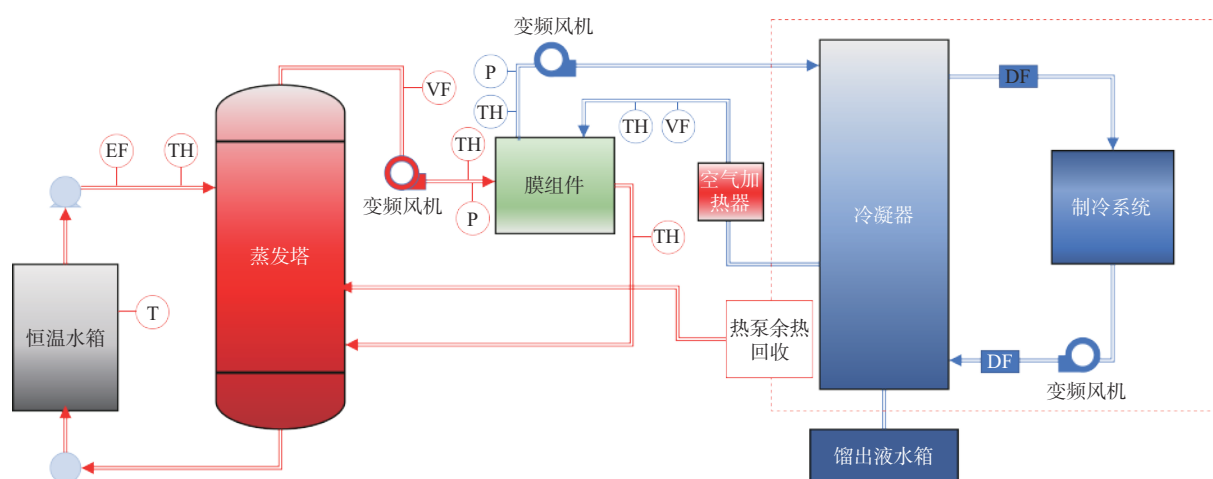
化过程,净化效果好;(4)通过调节废水蒸发速率和改变膜面积,单位时间废水处理量可以在一定范围内调节^[9-10]。但非接触式膜蒸馏方法实验验证装置存在制冷效果差以及蒸发装置水蒸气产额和品质低等缺点。

为了将非接触式膜蒸馏方法应用于核电站、医院等产生的放射性废水就地减容和净化处理,同时克服该法存在的一些缺点,本工作拟设计制造工程样机,并研究样机运行参数对其性能的影响。

1 放射性废水非接触式膜蒸馏处理工程样机简介

1.1 放射性废水非接触式膜蒸馏处理工程样机的构成

放射性废水非接触式膜蒸馏处理工程样机(以下简称样机)是参考非接触式膜蒸馏方法验证装置^[9]设计的。为了降低能耗,样机增加了热泵技术将余热回收利用。样机外形尺寸为3 m×1.6 m×2.1 m,由蒸发塔、膜组件、冷凝系统、热泵余热回收系统及冷热侧循环回路等构成,其系统示意图示于图 1。



EF: 电磁风量计, TH: 温湿度变送器, VF: 涡街流量计, T: 温度表, P: 压力表, DF: 干燥过滤器

图1 放射性废水非接触式膜蒸馏处理工程样机系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of engineering prototype system for non-contact membrane distillation treatment of radioactive wastewater

1.2 蒸发塔

蒸发塔高 1.75 m, 内半径为 0.4 m, 主要由喷淋装置、电加热管、利用冷凝系统中余热回收改造的加热盘管和气液分离器等组成, 其结构示意图示于图 2。废水在恒温水箱内加热到指定温度, 再由水泵抽入到蒸发塔内的喷淋装置并从其高压雾化喷头均匀喷洒到电加热装置及制冷系统的热泵余热回收加热盘管上进行蒸发, 未能蒸发的废水从蒸发塔底端被回流水泵抽回到恒温水箱内再次循环上述过程。被蒸发的饱和高温、高湿水蒸气通过由两层相互错位叠加的滤网组成的气液分离装置, 过滤其中体积过大的液滴, 从而保证蒸发塔上端出口处的蒸汽质量。为了保证蒸发塔内的蒸发能力达到最佳且可调, 蒸发塔内的进气风量为 $380 \sim 970 \text{ m}^3/\text{h}$, 余热回收加热盘管温度为 $95 \sim 120^\circ\text{C}$ 。

1.3 膜组件及膜材料

从蒸发塔出气口流出的高温、高湿水蒸气通过离心风机输进膜组件热侧入口, 在膜组件内进行传质后从膜组件热侧出口返回蒸发塔, 循环上述过程。膜组件外壳为 $850 \text{ mm} \times 550 \text{ mm} \times 620 \text{ mm}$ 的长方体, 其示意图示于图 3。由图 3 可知: 膜组件由 6 个膜交换单元(每个膜交换单元的有效膜面积为 0.618 m^2 , 总有效膜面积为 4.11 m^2)及外部壳体构成。膜交换单元包括安装框及分别设置在安装框两侧由聚四氟乙烯制作的两个疏水膜构成, 每个膜交换单元可独立运行, 也可以通过多个单元同时工作, 以满足对不同废水处理量的

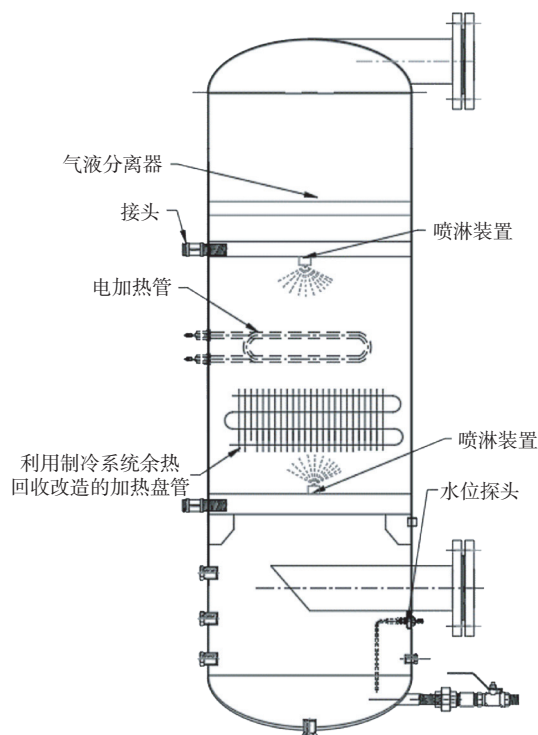


图2 蒸发塔结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of evaporation tower

处理需求。冷侧进气口引入冷空气时, 由于冷空气密度大、水蒸气密度小, 使得冷空气在交换腔内呈现先下沉后上浮的运动趋势, 延长了流动路径, 提供更充分的水蒸气交换时间。

1.4 冷凝系统

样机设有水蒸气净化冷凝系统, 其中一级冷凝系统由 CA200 系列压缩机(DD110KHDG-D1K2)提供制冷, 二级冷凝系统由谷轮压缩机(ZR144KCE-

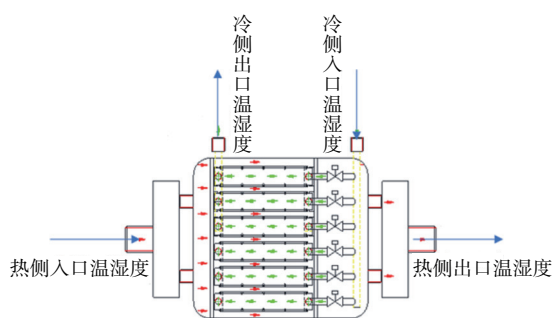


图3 膜组件结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of membrane module

TFD)提供制冷。一级冷凝系统包括首尾顺次连接的蒸发器、压缩机和冷凝器,蒸发器与冷凝器之间设置有干燥管和膨胀阀。二级冷凝系统包

括首尾顺次连接的主蒸发器、谷轮压缩机和冷凝器,主蒸发器的机壳内设置风机。压缩机制冷剂有R134A与R407C两种,其中制冷剂R134A的化学式为 CH_2FCF_3 ,制冷剂R407C是由R32制冷剂和R125制冷剂再加上R134A制冷剂按一定比例混合而成,其化学式为 $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CHF}_2\text{CF}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$,是一种不破坏臭氧层的环保制冷剂。实验比较了使用两种制冷剂时压缩机的制冷效果,结果列入表1。由表1可得,以R407C为冷媒时,制冷系统的制冷量相比于以R134A为冷媒时提升了11.4 kW,蒸发温度下降 7°C ,蒸发器盘管温度下降 8°C ,从而选择制冷效果更佳的R407C作为设备制冷系统的制冷剂。

表1 装置满载运行参数

Table 1 Operating parameters at full load for equipment

制冷剂种类	低压压力/Pa	蒸发温度/ $^\circ\text{C}$	盘管温度/ $^\circ\text{C}$	高压压力/Pa	制冷量/kW
R134A(CH_2FCF_3)	4.5×10^5	17.9	30	1.8×10^6	24.0
R407C($\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CHF}_2\text{CF}_3/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$)	5.7×10^5	10.5	22	2.1×10^6	35.4

1.5 冷侧循环回路

冷凝回路包括冷侧风机、一级冷凝系统和二级冷凝系统,风机风量为 $350 \sim 570 \text{ m}^3/\text{h}$ 。一级冷凝系统的蒸发器与二级冷凝系统的蒸发器形成一个气路循环,一级冷凝系统与二级冷凝系统的蒸发器均与冷凝水排放管连通。被冷侧风机抽出的湿空气在一、二级冷凝系统的蒸发器内进行冷凝干燥,得到了干净的馏出液,冷却干燥后的冷空气再次进入膜交换单元内部与膜外进行传质。压缩机工作时,产生的热量加以回收利用,利用热泵技术改装成蒸发塔内的蛇形加热管,其温度可达到 110°C 以上,可对喷淋的水滴进行二次加热,从而提高水蒸气的蒸发量。

2 仪器与材料

RS-WS 高精度温湿度记录仪,山东建大仁科电子科技有限公司;智能数显压力表,传斯弗(天津)机械制造有限公司;DDSJ-3.8A 电导率仪,上海雷磁仪器有限公司;PHENOM PHAROS G2 扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS), Netherlands Phenom Co., Ltd。

六水合氯化铈晶体,天津市天力化学试剂有限公司;碘化钾,上海麦克林生化科技有限公司;膜

材料为疏水性聚四氟乙烯(PTFE)平板微孔膜,膜孔径为 $0.1 \mu\text{m}$,膜厚 $120 \mu\text{m}$,开孔率70%,膜光滑面的水接触角 θ_1 为 143° ,膜粗糙面的水接触角 θ_2 为 113° 。

3 膜通量的计算

3.1 计算理论膜通量的方法

由前期工作^[10]得到本工程实验装置的传质机理为努森-分子扩散,其理论膜通量可由式(1)^[11]计算得出。

$$J = \left[\frac{3(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon^2 d} \left(\frac{\pi M_w}{8RT} \right)^{1/2} \frac{RT\delta}{M_w} + \frac{(2-\varepsilon)^2 \delta p_a RT}{\varepsilon^2 D p M_w} \right]^{-1} \cdot \Delta p \quad (1)$$

式中: J 为膜组件的膜通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; ε 为膜的孔隙率,本装置所选该数值为0.7; d 为膜的孔径, $d=1 \times 10^{-7} \text{ m}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为膜平均温度, K; M_w 为水的摩尔质量, 0.018 kg/mol ; δ 为膜厚度, $\delta=1.2 \times 10^{-4} \text{ m}$; p_a 为膜孔内的空气压力, Pa; D 为扩散系数; p 为膜内的总压力, Pa; Δp 为膜冷热两侧的水蒸气气压差, Pa。 DP 为扩散系数与压力的乘积可由式(2)^[12]得出。

$$DP = 1.89 \times 10^{-5} T^{2.072} \quad (2)$$

Δp 可由式(3)、(4)^[13]计算得出。

$$\ln p_b = \frac{c_1}{T} + c_2 + c_3 T + c_4 T^2 + c_5 T^3 + c_6 \ln T_1 \quad (3)$$

$$p_s = \varphi p_b \tag{4}$$

该方程适用的温度条件为 0~200 ℃, 式中:
 c_1 — c_6 均为传质系数, 数值分别为-5 800.220 6、
1.391 499 3、-0.048 640 239、0.417 647 68×10⁻⁴、
-0.144 520 93×10⁻⁷、6.545 967 3; T_1 为湿空气温度,
K; p_s 为实际水蒸气分压力, Pa; φ 为湿空气的平均
湿度, %; p_b 为对应温度 T 的湿空气中水蒸气达到
饱和时的水蒸气分压力。

3.2 测量膜通量的方法

由于冷凝的馏出液量可以直接反映设备处理的
废水量, 于是通过测量冷凝干燥的馏出液质
量, 再由式(5)计算得到膜通量实验值。

$$J = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta t} \tag{5}$$

式中: Δt 为装置运行时间, h; Δm 为 Δt 内收集的馏
出液质量, kg; S 为膜组件有效面积, m²。

3.3 截留率的计算

截留率(R)通常用于衡量膜分离技术中去除
特定离子的效率, 其计算如式(6)。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \tag{6}$$

式中: C_p 为渗透液中目标离子浓度; C_f 为进料液
中目标离子浓度。目标离子浓度通常以离子的
电导率代替。

4 结果与讨论

本样机对放射性废水处理能力可以由膜组件
的膜通量直接反映, 在确保蒸发性能高且稳定

后, 考察膜组件冷侧出入口温度、湿度、冷凝系统
内风量大小及膜组件有效面积对工程实验样机
的实际膜通量的影响。同时与目前存在的膜蒸
馏装置的膜通量、处理量进行比较, 再对本样机
是否添加热泵时的能耗进行分析, 以及通过对比
馏出液与水箱残留的进料液电导率来判断样机
的净化能力, 从而为装置产品化提供理论依据。

4.1 蒸发塔蒸发性能

基于前期蒸发塔性能研究可知膜通量随蒸发
能力的提高呈指数型增长^[9]。在本样机中, 蒸发
塔的蒸发能力主要受加热管功率和蒸发塔内风
量的影响。控制喷淋量为 100 kg/h、蒸发塔内风
量为 530 m³/h 的条件下, 分别将加热管功率调至
0、9、18 kW, 实验 2 h, 并观察膜组件热侧入口处的
空气温度、湿度及蒸发塔蒸发量, 实验结果列
入表 2。从表 2 可得: 蒸发塔蒸发能力为 39.3~
139.7 kg/h; 当加热管功率分别为 9 kW 和 18 kW
时, 膜组件热侧入口处的湿度均能达到饱和, 且
温度差别极小, 蒸发塔蒸发能力也均远高于未开
启加热管时的状态。相比之下, 未开启加热管
时, 膜组件热侧入口处的温度、湿度明显较小, 空
气无法达到高品质。在喷淋量为 100 kg/h、蒸发
塔内风量为 970 m³/h 的条件下, 将加热管功率调至
9 kW 和 18 kW, 实验 2 h, 结果列入表 3。从表 2、
3 可得, 随着进气流量的增加, 膜组件热侧入口的
温度降低, 导致出气含湿量减少。这是由于低温
的空气进料, 在相同流量和温度的情况下, 随着
气体流量基数的增大和样机内气体停留时间的

表 2 蒸发塔内加热管功率对膜组件热侧入口空气温、湿度影响

Table 2 Influence of heater power inside evaporation tower on thermal side inlet air temperature and humidity of membrane module

功率/ kW	膜组件热侧入口温度/℃			膜组件热侧入口湿度/%			蒸发量/(kg·h ⁻¹)			
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	平均值
0	84.4	82.3	84.7	88	85	84	39.3	47.5	43.2	43.4±4.1
9	91.2	91.4	91.7	93	92	94	88.7	97.3	108.4	98.6±9.9
18	93.1	93.4	92.8	93	93	92	131.1	126.3	139.7	133.0±6.7

注: 喷淋量为 100 kg/h、蒸发塔内风量为 530 m³/h, 实验 2 h

表 3 加热管功率对蒸发量的影响

Table 3 Influence of heater power on evaporation rate

功率/kW	膜组件热侧入口温度/℃			膜组件热侧入口湿度/%			蒸发量/(kg·h ⁻¹)			
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	平均值
9	89.0	88.5	85.5	90	91	91	87.3	92.6	85.1	88.9±3.8
18	92.1	93.4	91.4	93	91	92	141.2	164.7	138.4	151.6±13.2

注: 喷淋量为 100 kg/h、蒸发塔内风量为 970 m³/h, 实验 2 h

减少,单位体积空气接受的热量和水蒸气减少所致。在加热管功率为 18 kW 时,蒸发塔内的蒸发量仍然有所上升,但上升幅度不大。鉴于需要兼顾设备能耗和膜组件热侧入口处空气的高品质,最终确定将蒸发塔内风量设置为 530 m³/h,加热管功率为 9 kW。

4.2 膜组件冷侧入口空气温度及风量对膜通量的影响

控制膜组件热侧风量为 530 m³/h,热侧入口处空气平均温度、湿度分别为 90.0 ℃、93% 时,膜组件冷侧风量为 350 m³/h、有效膜面积为 1.37 m²,冷侧入口空气温度设置为 20、30、40 ℃,实验 2 h,样机膜通量结果列入表 4。由表 4 可知:在膜组件热侧空气品质不变的情况下,膜组件冷侧入口空气温度从 20 ℃ 升至 40 ℃ 时,膜通量先上升后下降;膜组件冷侧入口空气平均温度为 30.0 ℃,相比 20.0 ℃,平均膜通量上升了 15.4%;而膜组件冷侧入口设置温度从 30 ℃ 升至 40 ℃ 时,平均膜通量下降了 8%。这是因为随着冷侧入口空气温度的增加能够促进水分子在膜表面的扩散速率,加快了水分子通过膜的速率,从而增加了膜通量^[14];而该温度超过 30 ℃ 后,膜通量缓慢下降,这是由于过高的冷侧进气温度会导致样机的压缩机排气温度快速达到停机警报值,为防止样机停运,需通过往蒸发塔内补水来降低压缩机排气温

表 4 冷侧入口空气温度对样机膜通量的影响

Table 4 Influence of cold-side inlet temperature on membrane flux in apparatus

设定温度/ ℃	冷侧入口空气温度/℃			平均膜通量/ (kg·m ⁻² ·h ⁻¹)
	1	2	3	
20	19.7	19.2	21.3	20.2±0.3
30	28.8	30.3	29.6	23.2±0.2
40	41.2	40.3	40.8	21.6±0.4

注:蒸发塔内风量为 530 m³/h、膜组件热侧平均温湿度为 90.0 ℃/93%,膜组件冷侧风量为 350 m³/h,有效膜面积为 1.37 m²,实验 2 h

度。这导致了蒸发塔的蒸发能力降低,从而使膜通量下降。

设置冷侧入口温度为 30℃、冷侧风量为 350、480 m³/h 和 570 m³/h,进行上述实验,样机膜通量结果列入表 5。由表 5 可知:风量为 570 m³/h 时的膜通量比 350 m³/h 时的膜通量高出 11%。这是因为增大冷侧风量能够迅速带走透过膜的水蒸气进入冷凝器完成冷凝,导致膜冷侧水蒸气分压下降,增加膜两侧水蒸气分压差^[15]。同时,较大的风量可以增加气体在膜表面的对流传质速率,减小了气体在膜表面的传质阻力,增加气体中水蒸气的扩散速率来提高水蒸气在膜表面的传输速率以及可以增加水蒸气在膜组件冷侧中的混合程度,有助于维持膜两侧较高的水蒸气浓度梯度从而提高膜通量^[16]。

表 5 膜组件冷侧风量对样机膜通量的影响

Table 5 Influence of condensation system airflow on membrane flux in apparatus

风量/(m ³ ·h ⁻¹)	冷侧入口温度/℃			冷侧入口湿度/%			平均膜通量/ (kg·m ⁻² ·h ⁻¹)
	1	2	3	1	2	3	
350	19.2	18.4	20.7	74	74	76	20.4±0.4
480	23.7	23.9	23.7	81	87	83	21.9±0.2
570	25.9	26.7	26.9	84	83	86	22.6±0.4

注:蒸发塔内风量为 530 m³/h、膜组件热侧平均温湿度为 90.0 ℃/93%,膜组件冷侧入口设置温度为 30 ℃,实验 2 h

4.3 膜组件有效膜面积对膜通量的影响

在样机最佳工况下:膜组件热侧风量为 530 m³/h,膜组件热侧入口处空气温度、湿度分别为 90 ℃、93%,膜组件冷侧风量为 570 m³/h,冷侧入口空气温度、湿度分别为 30 ℃、62%。通过调节膜组件交换单元的开关,将膜组件有效膜面积分别设置为 0.685、1.370、2.055、2.740、3.425、4.110 m²进行 2 h 实验,通过比较膜组件的膜通量及馏出

液质量从而确定有效膜面积对膜通量及处理量的影响,结果示于图 4。由图 4 可知:当有效膜面积从 0.685 m² 增至 4.110 m² 时,处理量从 16.58 kg/h 线性增至 75.15 kg/h,膜通量却从 24.3 kg/(m²·h) 降至 8.8 kg/(m²·h)。通过比较不同膜面积时,膜组件热侧的高温、高湿空气的品质,发现其几乎不随膜面积的增加而改变。但随着膜交换单元逐渐开启,每组膜交换单元经过的冷侧风量下降,

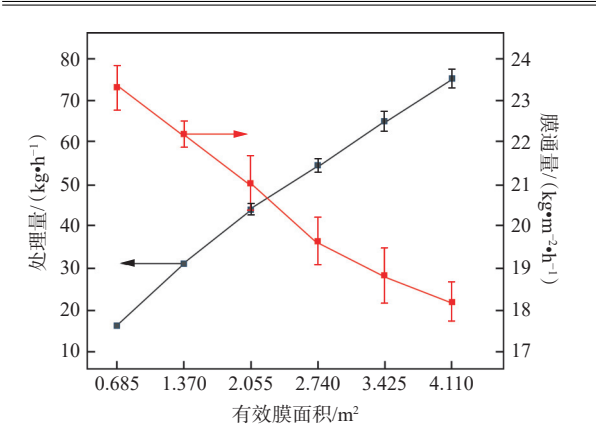


图4 有效膜面积与膜通量及处理量的关系
Fig. 4 Relationship between effective membrane area and membrane flux and treatment capacity

导致膜通量降低。本样机的膜通量通过运行参数的匹配,很容易达到 $20 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以上,明显优于传统接触式膜蒸馏的膜通量(表6)。

4.4 膜通量理论值与实验值差异分析

膜通量最高值的工况是膜组件热侧、冷侧风量分别为 530 、 $570 \text{ m}^3/\text{h}$,膜组件热侧入口温度、湿度分别为 98.7°C 、 92% ,膜组件冷侧入口温度、湿度分别为 31.2°C 、 62% ,有效膜面积为 0.685 m^2 ,测

表6 不同传统膜蒸馏装置的膜通量

Table 6 Membrane flux in different traditional membrane distillation systems

膜蒸馏类别	膜通量/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	文献
直接接触式	<10	[17]
气隙式	<10	[18]
气扫式	<10	[19]
真空式	<5	[20]

得的膜通量为 $24.3 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。由式(3)、(4)可计算出膜组件热侧、冷侧水蒸气分压分别为 51341 、 2170 Pa ,冷热两侧水蒸气分压差 $\Delta p=49171 \text{ Pa}$,由式(1)计算理论膜通量为 $30.7 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。在变更膜组件冷侧入口温度、湿度后再次进行实验,得到理论计算膜通量与实验测量膜通量,结果列入表7。膜通量理论值与实验值二者差异的主要原因是由于样机为闭式循环,系统冷侧会有部分蒸汽冷凝在管道回路与冷凝回收装置中无法排出以及在接取冷凝馏出液测量过程中会有大量的水蒸气从接口处流失所导致。

表7 不同膜组件冷侧入口温度、湿度下理论计算膜通量与实验测量膜通量

Table 7 Theoretical calculation and experimental measurement of membrane flux under different cold-side temperature and humidity conditions for various membrane modules

冷侧温度/湿度 ($^\circ\text{C}/\%$)		热侧温度/湿度 ($^\circ\text{C}/\%$)		冷、热侧入口 平均温度/湿度($^\circ\text{C}/\%$)	$\Delta p/\text{Pa}$	实验平均膜通量/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	理论平均膜通量/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
入口	出口	入口	出口				
18.7/79	49.4/97	98.7/92	92.9/91	58.7/86	51392	20.2	31.4
31.2/62	57.7/93	98.7/92	94.1/92	65.0/77	49171	24.3	30.7
40.2/68	61.1/92	98.7/92	94.4/91	69.5/80	47333	21.6	28.3

4.5 热泵降低能耗的效果

热泵是一种运用制冷循环原理的设备,通过蒸发、压缩、冷凝和膨胀等过程,将热能从低温环境吸收并释放到高温环境的技术。为了减少能耗,本样机对冷凝系统中的余热进行改造,将其转化为热泵,用于对废水的加热及蒸发。本样机在膜组件热侧风量为 $530 \text{ m}^3/\text{h}$ 、膜组件冷侧吹扫气温度为 30°C 、风量为 $570 \text{ m}^3/\text{h}$ 、面积为 4.110 m^2 工况下,单独采用电加热管和电加热管+热泵两种方式加热废水,对应的处理一吨水所需能耗分别为 747 、 $552 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 。在利用热泵技术后,处理每吨水的能耗比只使用电加热管时降低了 26% 。

由于本样机涉及的管道较多,存在大量的热量流失,如果对热侧循环回路进行良好的隔热处理,预计能耗将低于 $500 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 。

4.6 样机净化性能分析

文献[10]的实验装置对模拟放射性废液中 Sr^{2+} 的截留率大于 99.99% ,净化因子可达 4.5×10^6 量级以上,对总 α 活度浓度为 21279.7 Bq/L 和总 β 活度浓度为 17811.9 Bq/L 的放射性废水,处理后的馏出液的总 α 活度浓度为 0.205 Bq/L ,总 β 活度浓度为 0.877 Bq/L ,远低于《中国污水综合排放标准》[21]中的要求(总 α 放射性低于 1 Bq/L ,总 β 放射性低于 10 Bq/L)。本工程样机采用的工

作原理和膜蒸馏与文献[10]中实验装置相同,其净化能力与上述结果差别很小。为了验证这一结论,采用自来水为进料液,以电导率变化反映膜蒸馏样机的净化效果,样机连续运行4 h,每隔0.5 h测量一次水箱内自来水料液电导率 γ_1 以及馏出液电导率 γ_2 ,结果示于图5。随着时间增加,水箱内剩余自来水的电导率由289 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 变化为346 $\mu\text{S}/\text{cm}$,而自来水经过膜蒸馏产生的馏出液电导率由5.07 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 降低至2.27 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (对应去除率为99.7%)。这证明工程样机的净化效果很好。使用六水合氯化锶晶体以及碘化钾配制 Sr^{2+} 、 I^- 质量浓度均为0.1 g/L的模拟放射性废水溶液,通过计算样机对模拟废水中 Sr^{2+} 、 I^- 的截留率来评价样机对废水的净化性能。样机对 Sr^{2+} 、 I^- 的截留率示于图6。由图6可知:在样机运行180 min内,样机对模拟放射性废水中 Sr^{2+} 和 I^- 的截留率均大于99.9%,且随着时间的增加截留率缓慢上升,

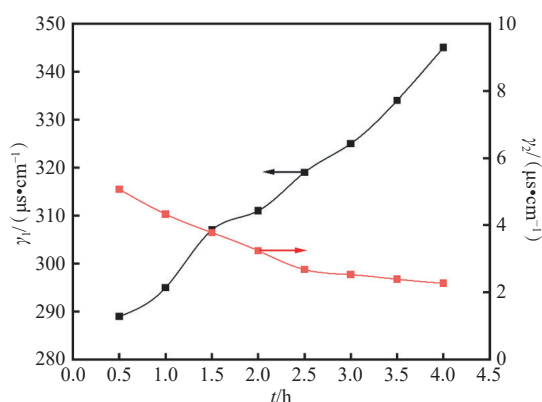


图5 自来水膜蒸馏电导率变化

Fig. 5 Conductivity changes of top water distillate

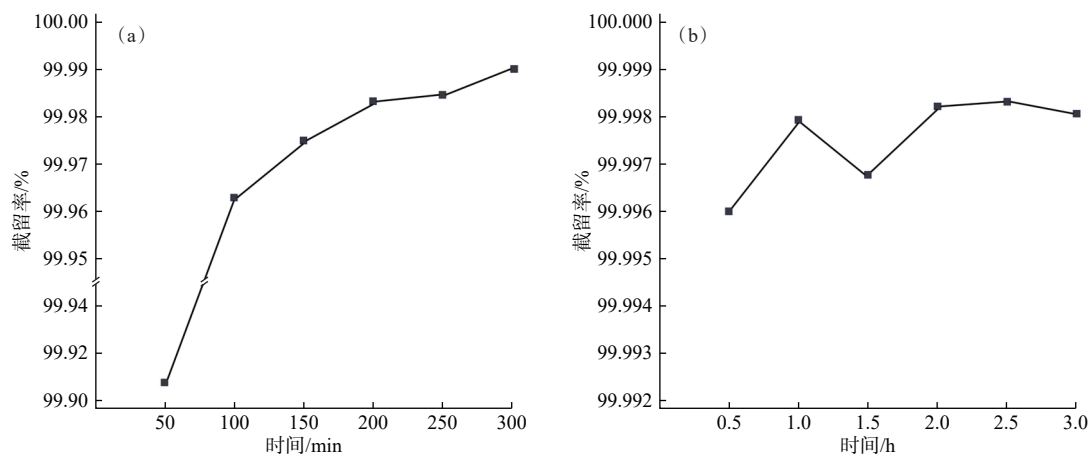


图6 样机对模拟放射性废水中 Sr^{2+} (a)和 I^- (b)的截留率随时间变化

Fig. 6 Graph of retention rate of Sr^{2+} (a) and I^- (b) in simulated radioactive wastewater with time by prototype

展现了样机出色的净化性能。

4.7 样机膜污染与膜润湿分析

在样机运行中,膜组件冷热两侧气体与膜表面接触并沿膜表面流动。由于高温高湿气体含盐量少,离子在膜孔中积累的概率大大降低,从而延长了膜的使用寿命。从2022年6月到2024年4月,样机已经累积运行了约600 h以上。全新膜与累积实验600 h后的膜的宏观对比发现,膜表面没有出现明显的结垢或污染。全新膜与实验后的膜的SEM图像对比示于图7。由图7可知:通过SEM图像可以清晰地观察到,样机在长期处理模拟放射性废水前后膜的微观形貌未发生显著变化。同时,在样机运行600 h以上将样机工况设置为膜组件热侧风量530 m^3/h ,膜组件热侧入口处空气温度、湿度分别为90 $^{\circ}\text{C}$ 、93%,膜组件冷侧风量570 m^3/h ,冷侧入口空气温度、湿度分别为30 $^{\circ}\text{C}$ 、62%,有效膜面积0.618 m^2 下,再次对含 Sr^{2+} 和 I^- 模拟放射性废水进行处理实验,样机膜通量依然能达到24 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,这一结果与使用全新膜时,样机在相同工况下的膜通量基本一致,从而证实了样机的设计适用于废水的长期处理。

5 结 论

基于放射性废水非接触式膜蒸馏处理工程样机的性能测试与分析结果,可得到以下结论:

(1) 通过对样机运行参数的优化,膜通量达到20 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以上;

(2) 引入热泵技术,将余热回收利用,能耗可以大幅度降低(降低26%),预计每处理一吨废水

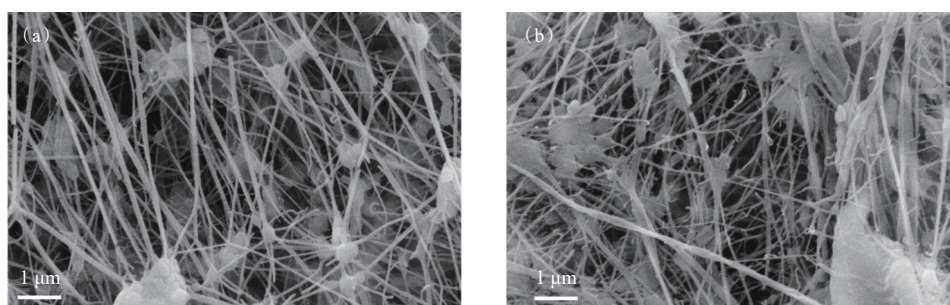


图7 全新膜(a)和实验后膜(b)的SEM

Fig. 7 SEM characterization of brand new membranes(a) and membrane after experiment(b)

的能耗将低于 500 kW·h。

(3) 样机不仅具备膜使用寿命长、膜通量高且稳定、无需在线测量膜破损、净化效果优越的优点,而且其单位时间废水处理量可以根据实际需求(16.58~75.15 kg/h)通过调整运行参数实现,使其成为一种可规模化工业应用的放射性废水高效减容和深度净化装置。

(4) 样机的实验结果为设计生产适合核电站、医院等所产生的放射性废水就地高度减容、净化处理装置奠定了技术基础。

参考文献:

- [1] 韦公远.生活中的放射性危害[J].安全,2006,27(1):47.
- [2] Drioli E, Ali A, Macedonio F. Membrane distillation: recent developments and perspectives[J]. *Desalination*, 2015, 356: 56-84.
- [3] Khraisheh M, Benyahia F, Adham S. Industrial case studies in the petrochemical and gas industry in Qatar for the utilization of industrial waste heat for the production of fresh water by membrane desalination[J]. *Desalin Water Treat*, 2013, 51(7-9): 1769-1775.
- [4] Bader M S H. A hybrid liquid-phase precipitation(LPP) process in conjunction with membrane distillation(MD) for the treatment of the INEEL sodium-bearing liquid waste[J]. *J Hazard Mater*, 2005, 121(1-3): 89-108.
- [5] 谢松辰,文剑平,庞志广,等.膜蒸馏脱盐中膜污染与膜润湿的研究进展[J].化工进展,2021,40(7):3942-3956.
- [6] 吴鼎烈.膜蒸馏技术及其应用进展[J].膜科学与技术, 2003,23(4):67-79,92.
- [7] 环国兰,杜启云,王薇.膜蒸馏技术研究现状[J].天津工业大学学报,2009,28(4):12-18.
- [8] 肖德涛,何正忠,过灵飞,等.一种非接触式高效膜蒸馏处理放射性废水的系统及方法:CN111540496A[P].2020-08-14.
- [9] 过灵飞,何正忠,肖德涛,等.基于非接触式高效膜蒸馏的低温蒸发技术[J].核化学与放射化学,2021,43(2):163-168.
- [10] Li S, He Z, Xiao D, et al. Study on the treatment of radioactive wastewater by non-contact membrane distillation[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 290: 120766.
- [11] Mahmud H, Kumar A, Narbaitz R M, et al. A study of mass transfer in the membrane air-stripping process using microporous polypropylene hollow fibers[J]. *J Membr Sci*, 2000, 179(1-2): 29-41.
- [12] Qtaishat M, Matsuura T, Kruczek B, et al. Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation[J]. *Desalination*, 2008, 219(1-3): 272-292.
- [13] Cai J, Guo F. Study of mass transfer coefficient in membrane desalination[J]. *Desalination*, 2017, 407: 46-51.
- [14] 刘殿忠,赵之平,马方伟,等.膜蒸馏过程传递机理研究进展 II:气隙式膜蒸馏[J].膜科学与技术,2009,29(3):88-92,98.
- [15] Khayet M, Godino M P, Mengual J I. Thermal boundary layers in sweeping gas membrane distillation processes[J]. *AIChE J*, 2002, 48(7): 1488-1497.
- [16] Boukhriss M, Ben Hmida M B, Ali Maatoug M, et al. The design of a unit sweeping gas membrane distillation: experimental study on a membrane and operating parameters[J]. *Appl Water Sci*, 2020, 10(5): 1-14.
- [17] Liu H, Wang J. Treatment of radioactive wastewater using direct contact membrane distillation[J]. *J Hazard Mater*, 2013, 261: 307-315.
- [18] Li X, Qin Y, Liu R, et al. Study on concentration of aqueous sulfuric acid solution by multiple-effect membrane distillation[J]. *Desalination*, 2012, 307: 34-41.
- [19] 张大帅,李晨,张小朋,等.料液强化流动对气扫式膜蒸馏影响的实验研究[J].膜科学与技术,2018,38(3):91-96,109.
- [20] Jia F, Li J, Wang J, et al. Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation[J]. *Ann Nucl Energy*, 2017, 103: 363-368.
- [21] 中华人民共和国生态环境部.GB 8978-1996 中国污水综合排放标准[S].北京:中国标准出版社, 1996.