

文章编号:0253-9950(2008)03-0142-04

# 模拟放射性废水的超滤+反渗透处理工艺

熊忠华<sup>1,2</sup>, 范显华<sup>2</sup>, 罗德礼<sup>1</sup>, 王拓<sup>1</sup>, 陈琦<sup>1</sup>

1. 中国工程物理研究院, 绵阳 621900; 2. 中国原子能科学研究院, 北京 102413

**摘要:**研究了超滤+反渗透(UF+RO)新工艺在含钚低水平放射性废水处理中的应用,膜分离系统采用中空纤维式超滤和卷式反渗透联合组件。实验探索了不同工艺参数对废水处理的去污效率和体积减容倍数的影响,结果表明,作为新型膜分离系统,在料液 pH=10 时其去污效率达到 99.94%,体积减容倍数达到 12.5,为放射性废水的体积最小化提供了新的处理工艺。

**关键词:**低水平放射性废水;超滤;反渗透;膜分离

**中图分类号:**TL941.19 **文献标志码:**A

## Treatment of Simulated Plutonium-Containing Wastewater by Ultrafiltration-Reverse Osmosis Technology

XIONG Zhong-hua<sup>1,2</sup>, FAN Xian-hua<sup>2</sup>, LUO De-li<sup>1</sup>, WANG Tuo<sup>1</sup>, CHEN Qi<sup>1</sup>

1. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;  
2. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

**Abstract:** Ultrafiltration and reverse osmosis were employed for the treatment of low level radioactive water containing plutonium. The system consists of ultrafiltration module with hollow fibre membrane and reverse osmosis module with spiral membrane. The decontamination efficiency and volume concentration ratio affected by technical parameters were explored in the experiment. The results show that the decontamination efficiency achieves 99.94% and the volume concentration ratio achieves 12.5 at pH=10 for solution fed into the membrane separation system. This technology will be applied in radioactive waste minimization as a new treatment method.

**Key words:** low level radioactive wastewater; ultrafiltration; reverse osmosis; membrane separation

近几十年来,已有各种不同的膜分离工艺发展并应用于水质净化和废水处理中,其中部分分离工艺已实现水中溶解物和颗粒悬浮物的同时去除<sup>[1]3-9[2]</sup>。与其它物理化学处理废水方法相比,膜技术应用于废水处理上有其特点和优势:分离机理简单,分离系数大,节能环保,无相变和温度变化,对被处理物无形态或化学影响,无二次污

染,可以在常温下进行连续操作,可以直接放大,容易自控和维修,设备紧凑、占地面积小;同时,可以直接实现水循环利用,污染物可在无化学或物理变化的情况下被“脱水”和浓缩,而处理后的水或回收的物料可直接回用到生产工艺中去<sup>[3]</sup>。

膜分离工艺已部分应用于核电站、核科研中心中低水平放射性废水的处理<sup>[1]77-95[4]</sup>, Los Ala-

mos 液体废物处理设施(RLWTF)一直采用絮凝沉降和砂滤两段处理流程,对放射性核素去除效率可达 99%,但是为了满足更严格的排放标准限值,RLWTF 采用了包括反渗透和超滤等新工艺,实现放射性废水“零排放”而且进一步降低二次废物体积<sup>[5]</sup>;英国原子武器研究所(ARE)已经联合德国莱茵·威斯特伐里亚核电公司(RWE Nukem)开发新的包括蒸发和反渗透等废物处理工艺,设计年处理量 2 500 m<sup>3</sup><sup>[6]</sup>;Savannah River 流出物处理设施则采用包括微滤、离子交换、活性炭有机物吸附、反渗透等工艺,达到较高的体积减容倍数和去污系数,同时进一步减少了传统处理工艺中二次废物体积<sup>[7]</sup>。

本工作拟探索超滤+反渗透(UF+RO)新工艺在含钚低水平放射性废水处理中的应用,研究不同工艺参数对模拟放射性废水的去污效率和体积减容倍数的影响,为放射性废水的体积最小化提供依据。

## 1 膜分离原理

膜分离过程示于图 1,它是基于膜对混合物各组分在压力驱动下选择性渗透的差异,来实现分离、提纯或浓缩混合物各组分的新颖分离技术。溶液中各组分在压力驱动下通过膜的渗透能力取决于各组分本身的大小与形状、组分的物理化学性质、分离膜的物理化学性质以及渗透组分与分离膜的相互作用。

膜分离系统选择超滤+反渗透(UF+RO)组合工艺(简称全膜流程)处理低水平放射性废水,该新工艺以反渗透为核心,超滤作为反渗透的前处理过程,工艺流程示于图 2。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

实验采用模拟放射性废水水样,即某核设施附近的自来水和已知量的<sup>239</sup>Pu 形成混合料液。部分水质分析结果列于表 1。

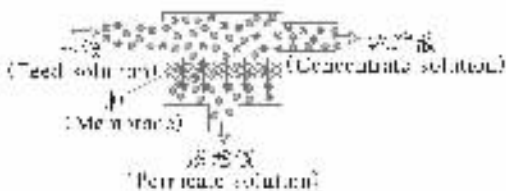


图 1 膜分离过程示意图

Fig. 1 Schematic representation of membrane separation process

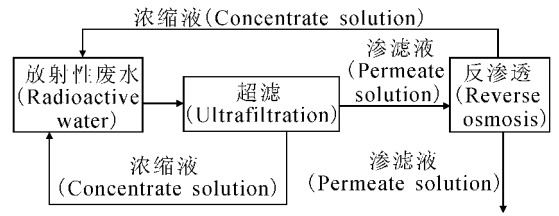


图 2 UF+RO 膜分离流程图

Fig. 2 Flow chart of UF+RO membrane separation

表 1 模拟放射性废水部分水质分析结果

Table 1 A part of analytic results for the simulation radioactive liquid

硬度(Hardness)/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	pH	$\rho(\text{Cl}^-)$ / (mg·L <sup>-1</sup> )	<sup>239</sup> Pu 计数率 (Count rate)/min <sup>-1</sup>
3.55	6	5	1 820 <sup>(1)</sup>

注(Note): 1) 低本底液闪烁测量(Low background liquid scintillation counter measurement)

### 2.2 实验装置和仪器

实验采用上海亚东核级树脂有限公司提供的实验用膜分离装置,其中超滤单元采用规格为 $\phi 40 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 的中空纤维膜组件,采用聚砜作为膜材料,有效膜面积 0.1 m<sup>2</sup>,公称截留分子量 10 000;反渗透单元采用卷式组件形式,膜材料采用芳香聚酰胺,有效膜面积 0.4 m<sup>2</sup>,正常工作压力为 0.5~0.6 MPa。

Tri-carb3700CA 型液体闪烁计数器,闪烁试剂为 Packward 公司提供的 Ultima Gold 试剂。

### 2.3 实验过程

实验在 RO-UF-4010 型实验用膜分离装置上完成。首先将模拟放射性废水置于 5 L 料液罐中,调节料液 pH=5,膜分离系统连续运行 1 h,每 20 min 取各分离单元渗滤液和浓缩液 10 mL 进行测量。随后,使用 NaOH 溶液调节料液 pH 分别为 7, 8, 9, 10,重复上述实验。

采用液体闪烁计数器测量含钚废水的 $\alpha$ 放射性水平,测量时准确移取 5 mL 待测液和 12 mL 闪烁试剂于闪烁瓶中,测量时间 2 h,净计数为总计数扣除本底计数。

为表征膜分离系统效能,定义去污效率( $R_{TC}$ )和体积减容倍数  $K$  分别如下:

$$R_{TC} = (1 - C_{TC,P}/C_{TC,F}) \times 100\%;$$

$$K = V_F/V_C.$$

其中, $C_{TC,P}$ ,  $C_{TC,F}$  分别为渗滤液和料液中目标组分的放射性浓度; $V_F$ ,  $V_C$  分别为料液和浓缩液体积。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 超滤分离单元

**3.1.1 超滤膜渗透性能** 超滤单元渗透液通量  $Q$  与料液 pH 的关系示于图 3。由图 3 看出,随着 pH 升高,超滤单元渗透液通量呈现缓慢下降的趋势。料液 pH 的改变,可能影响溶液离子的赋存状态,进而影响膜的渗透性能;另随着操作压力的升高,提供了更大的膜分离驱动梯度,超滤单元渗透液通量相应增加。膜分离系统运行时间内,通量未表现明显的变化,可能源于运行时间较短的原因。

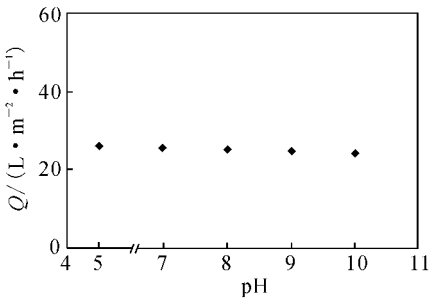


图 3 超滤单元渗透液通量  $Q$  与料液 pH 关系  
Fig. 3 UF permeate flux as a function of pH of feed solution

**3.1.2 超滤膜截留性能** 考虑被分离目标组分在不同料液 pH 范围内,显示不同的离子存在形式、价态等,故研究超滤单元去污效率与不同 pH 的关系,以寻求最佳的料液 pH 工艺条件。实验结果示于图 4,从图 4 结果可知,随着料液 pH 升高,去污效率呈现明显的升高趋势,料液 pH=10 时的去污效率相对于料液 pH=5 时提高了约 40%。由以下分析结果可知,这是与料液中离子的赋存状态密切相关的。

**3.1.3 料液中离子的赋存状态分析** 为深入研究超滤单元中料液去污效率与料液 pH 关系,本工作采用化学平衡系统模拟软件(MINEQL 3.0)对料液中不同 pH 环境下放射性核素 Pu(IV) 的各种赋存状态进行了模拟计算,计算忽略料液中微量组分的影响,如  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等,计算结果示于图 5。图 5 显示,料液 pH=1~3 时, Pu(IV) 的主要存在形式是  $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$ ,  $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$  和  $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ ; pH=3 时出现  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ ; pH>7 时,料液中  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  几乎是唯一的存在形式。

超滤过程的主要分离原理是基于膜材料孔径结构的尺寸筛分作用。从分子(离子)半径大小比较,在 Pu(IV) 的各种赋存状态中  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  半径

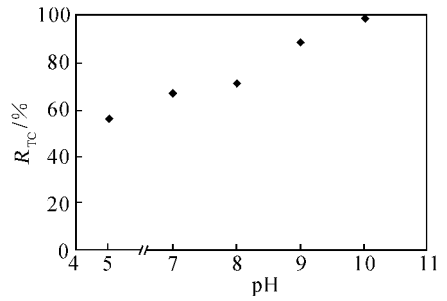


图 4 超滤单元去污效率与料液 pH 关系  
Fig. 4 UF decontamination efficiency as a function of pH of feed solution

最大,以胶体颗粒形态存在的可能性也最大,因而截留效率更高。从图 5 分析,随着 pH 升高, Pu(IV) 的存在形式中  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  比例亦随之升高,由此料液去污效率提高,与前述实验过程完全一致。

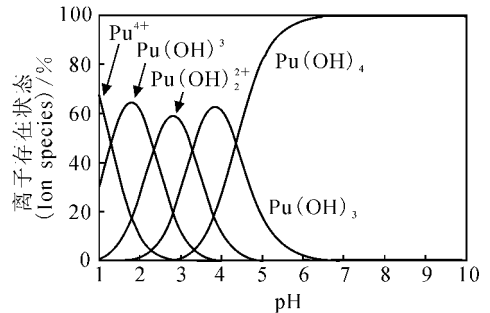


图 5 Pu(IV) 离子赋存状态分布与 pH 关系  
Fig. 5 Distribution of Pu(IV) species as a function of pH

#### 3.2 反渗透分离单元

**3.2.1 反渗透膜渗透性能** 经过超滤前处理单元后,反渗透分离单元中渗透液通量与料液 pH 的关系示于图 6。随着料液 pH 升高,渗透液通量基本不变。改变反渗透单元操作压力,渗透液通量随着系统压力升高而显著增加。

**3.2.2 反渗透膜截留性能** 图 7 示出反渗透分离单元去污效率与不同料液 pH 的关系。由图 7 看出,各 pH 下,反渗透单元都达到了极高的去污效率,显示了反渗透处理含钚废水的优异性。不同条件下,去污效率变化不大,主要原因是反渗透膜对各种离子状态存在的 Pu(IV) 都有很高的去除效率。超滤前处理已去除大部分放射性离子。

#### 3.3 全流程评价

**3.3.1 全流程去污效率** UF+RO 膜分离工艺中各分离单元渗透液、料液以及全流程去污效率

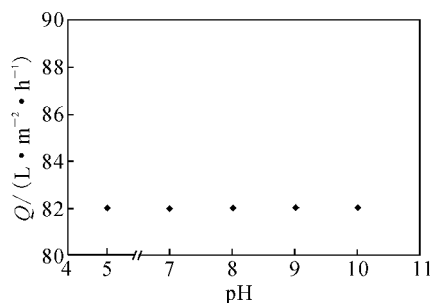


图 6 反渗透单元渗透液通量与料液 pH 关系

Fig. 6 RO permeate flux as a function of pH of feed solution

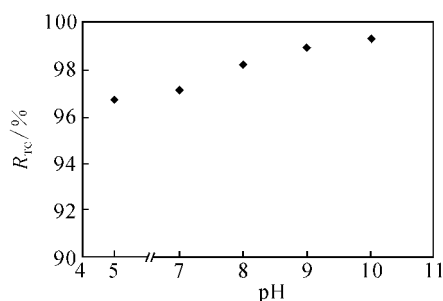


图 7 反渗透单元去污效率与料液 pH 关系

Fig. 7 RO decontamination efficiency as a function of pH of feed solution

及去污系数列于表 2。从表 2 数据可知,不同 pH 条件下膜分离工艺均对含钷放射性废水达到了较为理想的去污效率,最高达到 99.94%,去污系数

DF(料液中目标组分的放射性浓度与反渗滤出水中目标组分的放射性浓度之比)为 1 816.0。相比于传统的废水处理工艺,去污效率明显提高。

表 2 全流程去污效率和去污系数

Table 2 Decontamination efficiency and factor in integrate flow of membrane separation system

pH	<sup>239</sup> Pu 计数率(Count rate)/min <sup>-1</sup>				R <sub>Tc</sub> /%	DF
	料液(Feed solution)	超滤出水(Ultrafiltration effluent)	反渗滤出水(Reverse osmosis effluent)			
5	1 812	815	28		98.45	64.7
7	1 815	653	18		99.00	100.8
8	1 827	456	8		99.56	228.3
9	1 820	309	4		99.78	455.0
10	1 816	181	1		99.94	1 816.0

3.3.2 全流程体积减容倍数 根据系统运行结果,初始料液体积 5 L,最终浓缩液体积 0.4 L,体积减容倍数达到 12.5。

#### 4 结论

(1) UF 作为前处理单元,取代了传统的凝聚沉淀,避免了额外化学试剂的添加,既减少了二次废物的产生,同时提高了废水体积减容倍数;

(2) 反渗透作为膜分离的核心单元,对于含钷废水的去污效率明显,实验室研究的全程去污效率明显优于在役的去污流程。

#### 参考文献:

[1] International Atomic Energy Agency. Application of Membrane Technologies for Liquid Radioactive Waste Processing, Technical Reports Series No 431[R]. Vienna: IAEA, 2004; 3-9, 77-95.  
 [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] International Atomic Energy Agency. Combined Methods for Liquid Radioactive Waste Treatment, IAEA-TECDOC-1336[R]. Vienna: IAEA, 2003; 63-73.  
 [4] Abbasc A, Al-bastaki N. Performance Decline in Brackish Water Film Tec Spiral-Wound RO Membranes [J]. Desalination, 2001, 136; 281-286.  
 [5] Del Signore J C, Moss W D. Challenges in the Treatment of Radioactive Liquid Wastes at Los Alamos National Laboratory[C]// WM'01 Conference, Tucson AZ, 2001.  
 [6] IKeene D, Gilmour P. Aqueous Waste Treatment Plant at Aldermaston [C] // WM'04 Conference, February 29 - March 4, 2004, Tucson AZ.  
 [7] ITan L, Tapsell G. Operation of a Membrane Pilot Plant for Ansto Effluent[C]// WM'04 Conference, Tucson AZ, 2004.