

Research of Reverse Osmosis Membrane for Radioactive Wastewater Treatment

Ruoxia Ma, Bin Yang, Guojing Xu, Yanghua Xu

SPIC Yuan Da Environmental Protection Co. Ltd., Chongqing Science and Technology Branch, Chongqing
Email: 124555005@qq.com

Received: Aug. 6th, 2017; accepted: Sep. 1st, 2017; published: Sep. 7th, 2017

Abstract

Membrane separation technology has been widely used in conventional water treatment engineering. But it has not been widely used in radioactive waste water treatment. In this paper, according to the characteristics of radioactive waste water, through the analysis and comparison of the scope of application of membrane technology, the reverse osmosis membrane of spirally wound was determined as the research object. Under the same conditions, we experiment different type of the reverse osmosis membrane of spirally wound to choose reverse osmosis membrane filter which has the better purification effect.

Keywords

Reverse Osmosis Membrane, Radioactive Waste Water, Purification

反渗透膜处理放射性废水的研究

马若霞, 杨彬, 许国静, 徐杨华

国家电投集团远达环保工程有限公司重庆科技分公司, 重庆
Email: 124555005@qq.com

收稿日期: 2017年8月6日; 录用日期: 2017年9月1日; 发布日期: 2017年9月7日

摘要

膜分离技术已经大规模应用于常规水处理工程中,但在放射性废水处理领域尚未普及。本文针对放射性废水的特性,通过分析,比较各类膜技术的使用范围,确定采用卷式反渗透膜作为研究对象,在相同条件下,通过对不同的卷式反渗透膜进行试验研究,筛选出净化效果较好的反渗透膜。

关键词

反渗透膜, 放射性废水, 净化

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 研究背景及现状[1] [2]

在核动力装置及核技术应用的过程中会产生大量的放射性废水, 采用安全、高效和经济的方法对废水中的放射性核素进行分离, 使向环境中排放的放射性达到最小是放射性废水处理所要达到的最终目标。

放射性废水传统的处理方法主要包括过滤法、离子交换法、蒸发法或这几种工艺的组合。而蒸发和离子交换等工艺在实际运行过程中暴露出诸多问题: 蒸发产生的浓缩水的放射性浓度和含盐量均较高, 但装置能耗较高, 占地面积大; 离子交换树脂的工作周期短, 单位体积废水消耗的树脂量远高于理论值, 后续处置的工作量也加大, 这不仅会增加额外的费用, 而且也不利于环境保护。

膜处理技术已经在工业中用于净化、除盐、离子分离、材料回收或浓缩等处理功能, 例如水的净化、废水处理、制药、医疗、微电子学、化学品加工、食品加工等。20 世纪 70 年代后, 以反渗透为代表的压力驱动膜分离法被逐步应用在核工业的放射性废水处理中。目前发达国家已有应用膜技术处理放射性废液的实例, 而我国国内的部分科研单位也一直进行着此领域的研究。相对于传统的蒸发和离子交换工艺, 膜分离法具有许多优点: 1) 处理过程无相变, 能耗低; 2) 占地少, 设计制造简便, 操作简单; 3) 适应性广, 对于废液中含有的各种形态的污染物, 都可以选择相应的膜分离过程、膜材料、膜组件进行处理; 4) 适于与常规处理工艺实现系统集成。基于以上优点可以看出, 对膜技术处理放射性废水的研究具有重要的社会和经济效益。

2. 膜技术分类[3] [4]

同种元素的同位素化学性质基本相同, 这是采用膜分离技术处理放射性废液的科学依据。技术成熟、工程经验丰富的液体分离膜技术包括微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)等。应根据放射性核素的存在形态和不同膜技术的分离特征确定适宜的处理工艺。

2.1. 微滤

微滤又称微孔过滤, 是以多孔膜(微孔滤膜)为过滤介质, 在压力推动下, 截留溶液中的砂砾、淤泥、黏土等颗粒和一些细菌等, 放射性核素、大量溶剂、小分子及少量大分子溶质都能透过膜的分离过程。

一般认为微滤的分离机理为筛分机理, 膜的物理结构起决定作用。此外, 吸附和电性能等因素对截留率也有影响。其有效分离范围为 0.1~10 μm 的粒子, 操作静压差为 0.01~0.2 MPa。

2.2. 超滤

在超滤过程中, 水溶液在压力推动下, 流经膜表面, 小于膜孔的溶剂(水)及小分子溶质透过水膜, 成为净化液(滤清液), 比膜孔大的溶质及溶质集团被截留, 随水流排出, 成为浓缩液。

超滤膜孔径 1~10 nm, 超滤的分离机理一般也认为是筛分作用, 但超滤的分离是分子级的, 它可以

截留溶液中溶解的大分子溶质，而透过小分子溶质。

2.3. 纳滤

纳滤膜具有纳米级的孔径(<2 nm)，传递性能则介于反渗透和超滤之间。纳滤膜大多从反渗透膜衍化而来，但与反渗透相比，其操作压力更低，因此纳滤又被称作“低压反渗透”或“疏松反渗透”。纳滤膜带有电荷，在低压下具有较高脱盐率。

2.4. 反渗透

反渗透是渗透作用的逆过程，一般指借助外界压力的作用使溶液中的溶剂透过半透膜而阻留某种或某些溶质的过程。实现反渗透有两个条件：一是操作压力必须大于溶液的渗透压；二是必须有一种高选择性、高透水性的半透膜。用于反渗透的半透膜表面微孔尺寸一般在 1 nm 左右，能去除绝大部分离子、质量分数 90%~95%的溶解固形物、95%以上的溶解有机物、生物和胶体以及 80%~90%的硅酸，因此反渗透处理的出水净化程度高。

几种常见的膜分离过程对应的孔径范围以及相应的有效截留对象如图 1。

在放射性废液中的放射性核素大部分以离子状态存在，因此要达到去除废液中的放射性核素，达到较好的净化效果，将反渗透膜技术作为分离手段是较为合理的选择。

3. 反渗透膜组件的型式[5]

膜组件的主要型式有板式、管式、螺旋卷式和中空纤维式，其各自的优缺点、特性和适用于膜技术的具体类型见表 1 和表 2。

4. 试验研究

4.1. 试验目的

在相同试验条件下，考察不同的反渗透膜组件对模拟放射性核素(铯、铀和钴)的去除能力。

Table 1. Advantages and disadvantages of various reverse osmosis membrane elements

表 1. 各种反渗透膜元件的优缺点

元件类型	优点	缺点
板式	中等膜表面积/体积比； 设备成熟。	滞流点易堵塞； 较难清洗； 费用高
管式	膜堵塞时最易进行化学清洗或机械清洗； 能处理未经预处理的高悬浮固体料液； 水压可调； 可单管置换； 高压(1.034×10^7 Pa)设备可用	每单位膜表面需要较高的体积； 相对昂贵。
螺旋卷式	设备紧凑； 较高的膜表面积/体积比； 比管式和中空纤维式膜成本低	易颗粒堵塞； 严重堵塞的膜清洗困难，基本限于化学清洗
中空纤维式	设备紧凑； 极高的膜表面积/体积比； 经济性好	易颗粒堵塞； 严重堵塞的膜元件清洗困难，限于化学清洗。

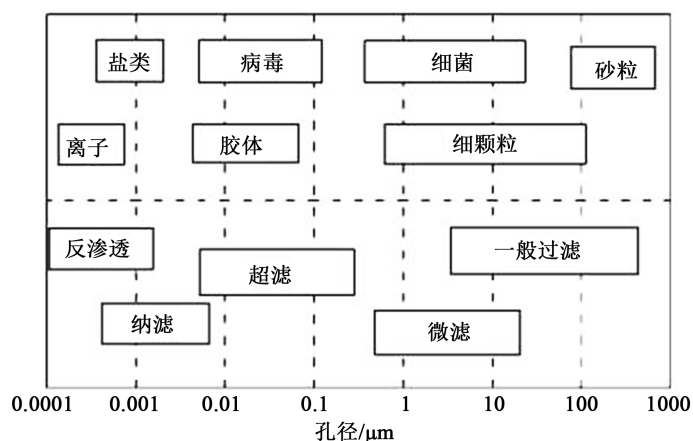


Figure 1. The aperture range of membrane and corresponding effective intercepting material
图 1. 膜孔径范围以及相对应的有效截留物质

Table 2. Properties of various reverse osmosis membrane elements
表 2. 各种反渗透膜元件的特性

元件特性	膜元件类型			
	板式	螺旋卷式	管式	中空纤维式
堆积密度 (m^3)	中 (200~500)	高 (500~1000)	低-中 (100~500)	高-很高 (500~10,000)
能耗	低-中 (层流)	中 (取决于间隙设计)	高 (湍流)	低 (层流/死端)
清洗	中	难 (间隙堵塞)	易 (用海绵球表面清洗)	易 (反冲洗)
更换	单板或滤芯	完整元件	管件或完整元件	完整元件
材料	聚合物, 陶瓷(少)	聚合物	陶瓷/聚合物/ 烧结金属/炭	聚合物, 玻璃
通常应用	微滤, 超滤 (小-中型)	纳滤, 反渗透 (大型)	微滤, 超滤, 反渗透 (小-中型)	微滤 (大型)

4.2. 反渗透膜元件选择

存在于放射性废液中的放射性核素大部分以离子状态存在, 因此要达到去除废液中的放射性核素, 且达到较好的净化目的, 本研究选择反渗透膜技术作为分离手段。根据表 1 和表 2 的分析, 适用于反渗透技术的膜元件类型有螺旋卷式膜和管式膜。螺旋卷式膜的设备紧凑, 能耗较低, 具有较高的膜表面积/体积比, 成本相对较低; 管式膜每单位膜表面需要较高的体积, 即相同处理量的情况下, 管式膜与卷式膜相比, 管式膜所占用体积大; 目前市场上的管式膜大多为超滤膜和微滤膜, 反渗透膜极少。因此本研究选用的反渗透膜组件的结构形式为螺旋卷式膜, 在相同条件下对陶氏、海德能和世韩等不同厂家的反渗透膜进行对比研究。

4.3. 试验装置

反渗透膜试验装置设计产水量: 200 L/h, 设置有保安过滤器、一级泵、一级反渗透膜、一级罐、二级泵、二级反渗透膜、流量计, 压力计、压差计、电控箱以及连接管道和阀门等组成。装备电源 220 V。试验流程见图 2, 试验装置见图 3。在一级反渗透膜净水、浓水和二级反渗透膜净水、浓水出设置取样口。

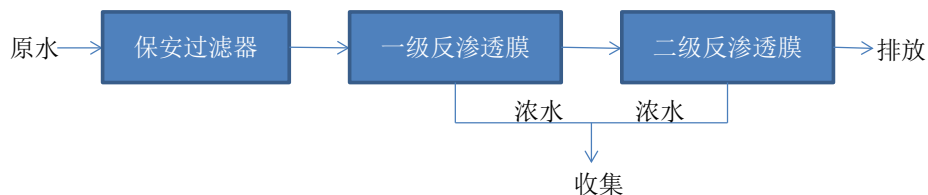


Figure 2. Flow chart of reverse osmosis membrane test device

图 2. 反渗透膜试验装置流程图



Figure 3. Reverse osmosis membrane test device diagram

图 3. 反渗透膜试验装置图

4.4. 模拟废水配置

采用硝酸锶、硝酸铯和硝酸钴等化学试剂模拟放射性废水中的放射性元素，用去离子水配水，锶、铯和钴的浓度为 10 mg/L 的溶液，一次试验配置 2 m³ 原水。

4.5. 试验方法

将配置好的含硝酸锶、硝酸铯、硝酸钴溶液分别依次通过两级反渗透膜，系统稳定后 30 分钟开始取样，以后每隔 30 分钟取一次样，记录单元运行参数。

4.6. 数据分析

从表 3 可以看出，两级陶氏反渗透膜组件对锶、钴的 DF 值约为 10² 量级，有一定的去除效果，对铯基本没有去除效果。

从表 4 可以看出，两级海德能反渗透膜对锶、钴的 DF 值约为 10³ 量级，有较好的去除效果。对铯的 DF 值约为 10²，有一定的去除效果。

从表 5 可以看出，两级世韩反渗透膜对锶、钴的 DF 值约为 10³ 量级，有较好的去除效果。对铯的 DF 值约为 10，去除效果不明显。

鉴于本试验研究采用的装置、进水水质和进水流量等条件相同，因此分析认为，产生不同去污效果的原因：

Table 3. The effect of DOW reverse osmosis membrane element on the removal of each nuclide**表 3.** 陶氏反渗透膜元件对各核素的去除效果

样品编号	锶的 DF		铯的 DF		钴的 DF	
	一级膜	二级膜	一级膜	二级膜	一级膜	二级膜
1	20	44	1	4	19	38
2	11	29	2	3	10	27
3	16	21	2	3	15	19
4	16	23	2	3	14	19
5	15	22	2	4	14	19

Table 4. The effect of HYDRANAUTICS reverse osmosis membrane element on the removal of each nuclide**表 4.** 海德能反渗透膜元件对各核素的去除效果

样品编号	锶的 DF		铯的 DF		钴的 DF	
	一级膜	二级膜	一级膜	二级膜	一级膜	二级膜
1	296	5	7	48	284	7
2	364	256	8	45	323	26
3	351	10	8	30	324	22
4	422	17	8	20	333	16
5	363	2	9	9	321	4

Table 5. The effect of CSM reverse osmosis membrane element on the removal of each nuclide**表 5.** 世韩反渗透膜元件对各核素的去除效果

样品编号	锶的 DF		铯的 DF		钴的 DF	
	一级膜	二级膜	一级膜	二级膜	一级膜	二级膜
1	20	51	3	26	20	69
2	32	25	5	23	30	34
3	37	33	6	14	34	67
4	38	18	7	7	36	36
5	40	28	7	5	37	33

1) 各膜组件本身的材质、加工工艺及密封特性等;

2) 模拟核素本身的特性: 由于锶、钴在水中为二价, 直径比铯(在水中呈一价)大, 因此各类膜组件对锶和钴的去除效果明显优于铯。

5. 结论及建议

从上述试验结果可以看出, 三种反渗透膜中, 陶氏膜对锶、钴的去除能力最差, 其他两种膜对锶、钴的去除能力相差不多, 三种反渗透膜对铯没有明显的去除效果。

目前膜分离技术尚未大规模应用于处理放射性废水的工程中, 本研究虽然证明某类反渗透膜组件对模拟放射性核素具有一定的处理效果, 但对于放射性废水的适用性, 如膜组件的耐辐照特性等尚需进一步研究。

基金项目

2015 年集团科技项目 2015-188-CQD-KJ-X。

参考文献 (References)

- [1] 王建龙, 刘海洋. 放射性废水的膜处理技术研究进展[J]. 环境科学学报, 2013, 33(10): 2639-2656.
- [2] 孔劲松, 郭卫群. 反渗透技术在放射性废水处理中的应用进展[J]. 核动力工程, 2012, 33(3): 121-124.
- [3] 赵卷. 膜法处理低浓度放射性废水的应用及研究进展[C]//2007 年核化工三废处理处置学术交流会议论文集. 2007: 105-113.
- [4] 张维润, 樊雄. 膜分离技术处理放射性废水[J]. 水处理技术, 2009, 35(10): 1-5.
- [5] International Atomic Energy Agency (2004) TRS431—Application of Membrane Technologies for Liquid Radioactive Waste Processing.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: wpt@hanspub.org