

膜分离技术在放射性废水处理中的应用

张雅琴¹, 张林¹, 侯立安^{1,2}

1. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310027

2. 第二炮兵工程大学3系, 西安 710025

摘要 涉核技术的快速发展和应用领域的扩展,对放射性废水的处理提出了更高的要求,膜分离技术在放射性废水处理方面表现出良好的应用前景。本文简述了微滤、超滤、纳滤、反渗透、电渗析、膜蒸馏及液膜等膜过程处理放射性废水的机制,综述了国内外膜法处理放射性废水的应用及研究现状,探讨了膜分离技术应用中存在的问题及发展方向。

关键词 放射性废水;压力驱动膜过程;电渗析;膜蒸馏;支撑液膜

中图分类号 X591

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.003

Application of membrane technology in liquid radioactive waste processing

ZHANG Yaqin¹, ZHANG Lin¹, HOU Li'an^{1,2}

1. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

2. Xi'an High-Tech Institute, Xi'an 710025, China

Abstract The liquid radioactive waste treatment is a challenging task in the rapid development and extensive applications of nuclear technology. The membrane technologies have a potential application in the liquid radioactive waste treatment. In this paper, the mechanisms of different membrane processes to treat the liquid radioactive waste, including the microfiltration, the ultrafiltration, the nanofiltration, the reverse osmosis, the electrodialysis, the membrane distillation, and the liquid membrane process, are reviewed. The application and the research progress of the membrane treatment of the liquid radioactive waste water at home and abroad are discussed in detail, and the new directions and the existing problems of the membrane technology in the field are pointed out.

Keywords liquid radioactive waste; pressure-driven membrane processes; electrodialysis; membrane distillation; supported liquid membrane

随着核技术和工业的发展,放射性废水的排放量不断增加,放射性核素若随废水排放到自然环境中将对人类健康和环境安全造成严重危害。因此,高效地处理和处置放射性废水已经成为核工业发展迫切需要解决的问题之一^[1]。目前常用的放射性废水处理技术主要包括化学沉淀法、离子交换法、吸附法、蒸发浓缩、膜分离技术、生物处理法等^[1]。表1列举了这些方法的优势和局限性。

膜分离技术作为一种新兴的放射性废水处理技术,与常

规的处理技术相比,具有许多优点:1) 常温操作,能耗低;2) 占地少,操作简单;3) 适应性广,对于废水中各种形态的污染物,都可以选择相应的膜过程、膜材料、膜组件进行处理;4) 易与常规处理工艺进行集成^[2]。因此,膜分离技术在放射性废水处理中具有很大潜力。目前,应用于放射性废水处理上较为成熟的膜分离技术的有微滤、超滤、纳滤、反渗透、电渗析等;新型膜分离过程,如膜蒸馏、支撑液膜法等,在放射性废水处理中的应用和研究也逐渐增多。

收稿日期:2015-05-03;修回日期:2015-06-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51238006, L1422037);中国工程科技中长期发展战略研究项目(2014-zcp-10)

作者简介:张雅琴,博士研究生,研究方向为膜法水处理,电子信箱:yaqin0626@163.com;侯立安(通信作者),中国工程院院士,研究方向为环境工程,电子信箱:houlia678@hotmail.com

引用格式:张雅琴,张林,侯立安.膜分离技术在放射性废水处理中的应用[J].科技导报,2015,33(14):24-27.

表1 各种放射性废水处理技术的优缺点

Table 1 Features and limitations of different liquid radioactive waste treatments

技术	特点	局限性
化学沉淀	过程简单,费用较低,适用于含盐量较高的废水	净化系数低(10~100)
离子交换	净化效率高,吸附剂选择范围广,适用于含盐量低和悬浮物含量少的体系	易受高盐浓度影响,存在堵塞问题,吸附剂再生和回收困难
蒸发浓缩	净化系数高,灵活性大,技术相对成熟,安全可靠	工艺要求水平高,运行成本高,存在腐蚀、结垢等问题
超滤	易实现大规模操作,适用于分离含有悬浮微粒和胶体离子的废水,无机膜具有良好的化学稳定性和抗辐射性能	膜污染,有机膜易被辐射破坏
反渗透	能耗低,易大规模操作,适用于分离无机离子废水	高压操作,易被污染

1 压力驱动膜过程

压力驱动膜过程按照膜截留粒径范围的大小,可以分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)。

1.1 微滤/超滤及其组合工艺

微滤和超滤膜孔径范围分别为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 和 $0.003 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 。微滤可以去除废水中的悬浮物、细菌等大颗粒物;超滤可截留悬浮颗粒、胶体和分子量在 $500 \sim 10^6$ 范围内的有机物^[3]。由于微滤/超滤膜的截留分子量较高,无法有效去除放射性废水中的放射性离子,达不到排放水平的净化效果。因此,在放射性废水处理中,微滤/超滤常作为预处理工艺用于截留大分子颗粒物和有机物,或者直接用于高浓度的放射性废水的预处理,与吸附、化学沉淀、络合作用和胶束强化等方法联合使用^[9]。

用螯合剂或含有离子交换基的聚合物来吸附废水中的放射性金属离子,所形成的大分子螯合物可被微滤或超滤截留。Kryvoruchko等^[10]用络合-超滤工艺处理含有U(VI)的放射性废水,以聚乙烯亚胺(PEI)为络合剂,使用孔径大小为 $0.02 \mu\text{m}$ 的聚酰胺超滤膜过滤。研究结果发现U(VI)的截留率受络合剂用量和环境pH值影响明显,优化条件下的络合物截留率达到99.9%,明显优于未添加络合剂的超滤过程。该方法工艺简单,适用于低浓度放射性废水的处理。

在放射性废水中添加离子型表面活性剂,通过静电作用将放射性离子吸附在胶团表面,并采用超滤截留带有放射性核素的大分子胶束,可以实现去除放射性核素的目的。孔劲松等^[5]用胶束强化超滤过程(MEUF)处理放射性废水,以废水中Ni为去除对象,采用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和辛基酚聚氧乙烯醚(TritonX-100)复配形成胶束。结果表明TritonX-100和SDBS复配的MEUF过程对放射性废水中 Ni^{2+} 的截留效果受到复配比、表面活性剂用量和pH值的影响。当保持复配比为0.1,pH值大于9.0时,MEUF对 Ni^{2+} 的截留率可达95%。

通过化学沉淀、络合及胶束强化等技术,使小分子量的放射性核素粒径显著增大,进而能够利用微滤/超滤技术实现放射性核素的截留和高效去除。以上组合工艺处理设备较简单,费用低,出水放射性活度低,对于中、低浓度放射性废水的处理均适用。与反渗透过程相比,具有进水水质要求

低,操作压力小等优点,是经济有效的放射性废水处理方法。

然而,以上组合工艺中,添加剂种类、浓度、溶液pH值等操作因素对放射性核素的去除效果影响大,因此针对特定成分的放射性废水需要对操作条件进行大量研究,以确保处理过程的高效和稳定性。此外,目前市场上常用的超滤膜多为有机膜,大部分有机膜的抗辐射性能和抗污染性能较差,将影响膜产水效率和寿命。因此,采用抗辐射性能优良的新型无机陶瓷超滤膜替代有机膜,进一步开发具有抗污染性能和抗辐射性能良好的有机超滤膜材料将成为超滤在放射性废水处理应用中的重要研究方向。

1.2 纳滤/反渗透及其组合工艺

纳滤膜孔径为 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$,由于Donnan平衡的作用,可以有效去除高价离子,在放射性废水处理方面的研究和应用备受关注。据报道,纳滤已成功应用于在核工业中含B、Co废水的处理和燃料铀的回用^[6]。Astruc等^[7]报道了纳滤能够截留大部分放射性核素允许核反应堆慢化剂硼酸通过,可以实现废水中硼酸的回收。此外,纳滤处理放射性废水中的高价放射性金属离子截留效果明显,因此应用也十分广泛。侯立安等^[8,9]开展了一系列纳滤为核心组合流程处理放射性废水的研究。研究结果表明,采用超滤-纳滤-离子交换工艺去除模拟核爆炸放射性废水中的I、Cs、Pu、U等放射性离子,总净化率可达99.93%,处理后的水质满足相关排放标准。

反渗透对盐离子具有近乎100%的截留作用,因而被尝试用于中、低浓度放射性废水处理,具有良好的浓缩和深度净化的功能^[10]。杜志辉等^[11]采用美国陶氏化学公司生产的芳香聚酰胺卷式膜进行了模拟放射性废水处理的研究,结果显示,Ni、Mn、Co的截留率随废水水质和操作条件的不同而变化,最高截留率分别可达98.7%、100%和98.8%,是处理含有Ni、Mn、Co废水的有效方法。

Trznade等^[12]建立了3级反渗透处理放射性废水的试验装置,工艺流程如图1。第1、2级用低压高脱盐率SU720R型膜元件,单级脱盐率为99.7%;第3级用高脱盐率SU810型膜元件,单级脱盐率为99.4%。为深度净化和高度浓缩,该流程设计特点为:第1级浓水可循环,第2级浓水进入第1级,第3级浓水也可循环,为达到设定的最高浓缩浓度,设有连接第3级

浓水的蒸发器,第2级进水为第1级和第3级的渗透液,因其浓度过低加入 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 以提高净化率,为防止浓缩液沉淀,适当调节 pH 值与加入阻垢分散剂。经过该3级反渗透处理后,总去污因子高于 21000,比活度从原液的 10^5 Bq/L 降至出水的 6 Bq/L 。其中 β 和 γ 放射性比活度低于 10 Bq/L , α 比活度低于 1 Bq/L , 达到放射性废水排放标准。

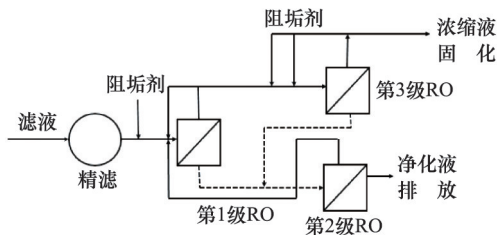


图1 放射性废水处理的三级反渗透工艺流程

Fig. 1 Flow chart of the three-stage RO plant for liquid radioactive waste treatment

此外,澳大利亚、美国、加拿大等均已建有以“超滤-反渗透”为技术的放射性废水处理装置^[13-15]。其中超滤作为预处理去除大部分有机物和大分子物质,以保证反渗透进水要求,反渗透用作深度净化。这种“超滤-反渗透”组合技术可以取代离子交换技术,提高了处理能力和浓缩水平,并减少处理过程中产生的固体废料。

目前反渗透技术处理放射性废水的实验研究已经取得了突破性进展,国内仍处于实验室水平。作为深度净化技术,反渗透技术需要采用合适的预处理手段,保证进水的品质、减少膜污染才可以达到最佳处理效果。因此,开发具有更好分离和抗污染性能的反渗透膜材料也是该过程在放射性废水处理应用中的关键。纳滤法因其对放射性核素的截留率有限,目前用于放射性废水深度处理的研究相对较少。因此,根据纳滤对离子分离能力的特点,结合其他膜技术或处理过程,可以达到有效的分离和处理效果。

1.3 电渗析

电渗析(EDI)是在直流电场作用下利用荷电离子膜的离子迁移原理(与膜电荷相反的离子透过膜,同名离子则被膜截留)从水和其他不带电组分中分离带电离子的膜过程。

1987年, Lundstrom^[16]首次申请了用电化学和EDI的组合

技术处理放射性废水的专利,该技术可确保出水的净化因子达到 100 以上,废水体积比原水体积下降 10%,并且能够实现废水中的酸性物质和放射性金属离子的分离。

Gasser 等^[17]采用三室电解槽,以乙二胺四乙酸(EDTA)作为络合剂,用于分离放射性废水中的 Sr 和 Cd 离子。在电场驱动下,未与络合剂络合的 Sr 离子带正电荷,全部向阴极迁移;而在一定 pH 值范围内,与络合剂络合的 Cd 离子则带负电荷,全部向阳极迁移,从而实现了两种放射性离子的分离。

Neville 等^[18]报道了在比利时 Doel 核电站建立 EDI 工艺处理用于处理含有 Cs、Co、U 的放射性废水。原放射性废水比活度约 $5 \times 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, EDI 净化水比活度为 $20 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, 净化因子达到 2500, 浓缩比大于 1600, 净化水可直接排放。

总的来说,应用 EDI 技术处理放射性废水目前在国内外尚处于试验、试用阶段。该技术在放射性废水处理实际应用中受到限制的原因主要是缺乏具有稳定运行能力的离子交换膜,因此开发稳定、高效的离子交换膜是 EDI 技术大规模使用的关键。

1.4 膜接触器

膜接触器是一种新型的膜操作单元,分离过程中膜只作为物质传输的界面。这类过程同时结合了传统过程和膜过程的特点,又克服了二者自身的不足,在废水处理领域具有很大的应用前景。常见的膜接触器主要包括膜蒸馏、支撑液膜等过程。

1.4.1 膜蒸馏

压力驱动膜过程虽然是非常有效的低浓度放射性废水处理工艺,但也存在膜污染,运行压力高等缺点,而热驱动的膜蒸馏过程(MD)过程可以克服以上缺点,与压力驱动膜过程不同,MD 处理低放射性废水的净化因子高,只需要一级过程就能实现放射性核素的有效去除。

Trznadel 等^[19]设计安装了产量为 $0.05 \text{ m}^3/\text{h}$ 蒸馏液的中试规模的低放射性处理车间,该工艺采用直接接触膜蒸馏(DCMD)作为核心技术。经处理后得到的蒸馏液放射性总比活度小于 $10 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水水质要求达到排放标准。此外,他们还采用了3级反渗透与单级膜蒸馏过程进行对比研究,结果表明,单级膜蒸馏过程即可达到3级反渗透的处理效果,并且膜蒸馏过程避免了反渗透的高压操作以及膜孔阻塞等问题。表2为反渗过过程和膜蒸馏过程比较。

表2 放射性废水处理中反渗透与膜蒸馏过程的比较

Table 2 Comparison between RO and MD for liquid radioactive waste treatment

处理过程	工艺状态	放射性离子截留	产率/ ($\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	操作温度	操作压力	投资和操作费用	膜材料	抗化学和温度能力	组件
反渗透	先进,已有工业化应用于核工业领域	好,但需要多级操作	大, $0.05 \sim 4$	环境温度	高, $4 \sim 5 \text{ MPa}$	与传统工艺相比中等经济	复合膜	较好	已商品化,价格低
膜蒸馏	中等,实验和小型装置,核工业领域没有应用	接近 100%	小, $0.01 \sim 0.06$	$>50^\circ\text{C}$	无高压操作	需要利用低位废热,否则操作费用高	疏水多孔膜	非常好	生产有限,价格较高

膜蒸馏处理放射性废水的工艺避免了传统蒸发浓缩过程中的腐蚀、结垢和发泡问题,同时由于膜作为气液两相的分界面,有效地避免了液滴夹带现象。此外,虽然MD工艺是热驱动膜过程,但是可以利用核反应堆冷却系统产生的废热,大大降低运行费用,在低放废水处理中具有非常大的应用前景。

1.4.2 支撑液膜法

支撑液膜法(SLMs)是将萃取剂固定在多孔膜的孔道内或者固定在两道多孔膜的中间。SLMs工艺与溶剂萃取相似,但需要的萃取剂远少于溶剂萃取,工艺流程较为简单。

Teramoto等^[20]研究了用SLMs工艺处理模拟低放废水。模拟废水由550 mg/L Ce(III)、490 mg/L Fe(III)、320 mg/L Cr(III)和330 mg/L Ca(II)溶于硝酸或者硝酸钠水溶液配制而成,研究了废水中放射性离子、HNO₃、NaNO₃浓度及液膜组成等因素对过程的影响。研究表明,在NaNO₃水溶液中投加柠檬酸钠Na₃CA作络合剂,可使Ce的回收率达99.8%。

膜材料和萃取剂是影响支撑液膜分离性能和稳定性的重要因素,针对特定的放射性废水状况,制备和选择合适的萃取剂和膜材料是液膜萃取在该领域发展的重要研究方向。

2 结论

1) 新型膜材料的开发:放射性环境要求膜材料具有良好的化学及物理稳定性,现有的工业用膜难以满足复杂的放射性要求。所以,开发适合核工业体系的膜材料是当务之急,尤其是高性能的无机膜材料耐辐射性,可避免有机膜在放射性废水处理中因辐射照射发生的分解和碱性条件下易变脆的问题。

2) 膜清洗方法的选择:由于膜的浓差极化和膜污染,膜的通量和截留率都不同程度的降低,大大降低了膜分离技术的效能。所以,合适的膜清洗方法非常重要。此外,考虑到核工业领域的特殊性,膜清洗带来的二次废液危害性大,应选择二次废液量少,且废液易处理的清洗方法。

3) 集成膜技术的设计:实际的放射性废液中常含有多种放射性核素,因此采用集成膜过程更能发挥膜的作用。另外,采用膜法预处理过程可以减轻深度处理膜过程的污染和膜通量退化的问题,提高后续的膜过程发挥更大的效能。

根据不同废水针对性地制备高性能的膜、设计多膜过程集成工艺或开发膜与其他技术耦合的工艺不仅可以有效处理放射性废水,也为放射性废水的开发和资源化提供了更大的可能性。

参考文献(References)

- [1] Rahman R O A, Ibrahim H A, Hung Y T. Liquid radioactive wastes treatment: A review[J]. *Water*, 2011, 3(2): 551-65.
- [2] Rana D, Matsuura T, Kassim M A, et al. Radioactive decontamination of water by membrane processes: A review[J]. *Desalination*, 2013, 321: 77-92.
- [3] 刘萍, 曾光明, 黄瑾辉, 等. 膜技术在饮用水深度处理上的应用[J]. *环境科学与技术*, 2004, 27(6): 100-103.
Liu Ping, Zeng Guangming, Huang Jinhui, et al. Application of membrane technology in advanced treatment of drinking water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 27(6): 100-103.

- [4] Kryvoruchko A P, Yu L, Atamanenko I D, et al. Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water[J]. *Desalination*, 2004, 162(1-3): 229-236.
- [5] 孔劲松, 王晓伟, 姚青旭. 含活化产物放射性废水的胶束强化超滤处理研究[J]. *核动力工程*, 2012, 33(4): 127-130.
Kong Jinsong, Wang Xiaowei, Yao Qingxu. Study on treatment of radioactive wastewater containing activated products by micellar-enhanced ultrafiltration process[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2012, 33(4): 127-130.
- [6] 侯立安. 核沾染水处理技术及饮用水安全保障[J]. *给水排水*, 2011, 37(11): 1-3.
Hou Li'an. Nuclear contamination of water treatment technology and drinking water security[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2011, 37(11): 1-3.
- [7] Astruc C, Baumgartner C, Bonneau S, et al. Filtration in nuclear power plants[C]. *Euromembrane 99*, Leuven, Belgium, September 19-22, 1999.
- [8] 侯立安, 左莉. 纳滤膜分离技术处理放射性污染废水的试验研究[J]. *给水排水*, 2004, 30(10): 47-49.
Hou Li'an, Zuo Li. Experimental research on nano-membrane filtration for radioactive contaminated wastewater treatment[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2004, 30(10): 47-49.
- [9] 侯立安, 左莉, 刘晓敏, 等. 纳滤和离子交换组合工艺去除模拟核及生物毒剂废水的试验研究[C]. 第二届中国膜科学与技术报告会, 北京, 09-13-15, 2005.
Hou Li'an, Zuo Li, Liu Xiaomin, et al. Experimental study on combined process of removal of simulated nuclear and biological agents and ion exchange wastewater by nanofiltration[C]. *Second China Membrane Science and Technology Report*, Beijing, September 13-15, 2005.
- [10] 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.
Zhang Weirun, Fan Xiong. Treatment of radioactive wastewater by membrane separation technology[J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(10): 1-5.
- [11] 杜志辉, 贾铭椿, 王晓伟. 复合反渗透膜对模拟放射性核素的截留性能研究[J]. *武汉理工大学学报: 交通科学与工程版*, 2012, 36(1): 180-183.
Du Zhihui, Jia Mingchun, Wang Xiaowei. Study on Rejection Performance of Composite Reverse Osmosis Membrane to Simulated Radionuclide[J]. *Journal of Wuhan University of Technology: Transportation Science & Engineering*, 2012, 36(1): 180-183.
- [12] Chmielewski A G, Harasimowicz M, Tyminski B, et al. Concentration of low- and medium-level radioactive wastes with three-stage reverse osmosis pilot plant[J]. *Separation Science and Technology*, 20013, 6(5/6): 1117-1127.
- [13] Sengupta S K, Buckley L P, Rimpelainen S, et al. Liquid rad waste processing with spiral wound reverse osmosis[R]. *Chalk River Atomic Energy of Canada Limited, AECL Report, No.11542*, 1996.
- [14] Tan L, Tapsell G. Operation of a membrane pilot plant for ANSTO effluent[C/OL]. [2015-01-31]. <http://www.wmsym.org/archives/2004/pdfs/4194.pdf>.
- [15] Zakrzewska-Trznadel G, Harasimowicz M, Chmielewski A G. Membrane processes innuclear technology-application for liquid radioactive waste treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 22: 617-25.
- [16] Lundstrom J E. Decontamination of a radioactive waste liquid by electro dialysis: US Patent 4645625[P]. 1987-02-24.
- [17] Gasser M. S, Nowier H G. Separation of strontium and cadmium ions from nitrate medium by ion-exchange membrane in an electro dialysis system[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2004, 79(1): 97-102.
- [18] Neville M D, Jones C P, Turner A D. The EIX process for radioactive waste treatment[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 1998, 32(3/4): 397-401.
- [19] Zakrzewska-Trznadel G, Harasimowicz M, Chmielewski A G. Concentration of radioactive components in liquid low-level radioactive waste by membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 163(2): 257-264.
- [20] Teramoto M, Fu S S, Takatani K, et al. Treatment of simulated low level radioactive waste water by supported liquid membranes: Uphill transport of Ce(III) using CMPO as carrier[J]. *Separation and purification technology*, 1999, 18(1): 57-69.

(责任编辑 刘志远)