

# 无机纳滤膜处理低水平放射性废水的试验研究

白庆中<sup>1</sup>, 陈红盛<sup>1</sup>, 叶裕才<sup>2</sup>, 李俊峰<sup>2</sup>, 牟旭凤<sup>1</sup>, 曹文<sup>3</sup>

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 清华大学核能技术设计研究院, 北京 100084; 3. 海军工程设计研究院, 北京 100841)

**摘要:** 选择相对分子质量 2 000~5 000 的水溶性聚丙烯酸钠作为无机纳滤膜处理主要含  $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{60}\text{Co}$  放射性核素的低水平放射性废水的辅助药剂。重点考察了非放模拟废水的 pH 值及聚丙烯酸钠投加量对废水中锶、铯、钴等稳定核素截留率及膜通量的影响, 并就影响机理做了初步探讨。得到较优的试验条件为: pH 值 7~8, 聚丙烯酸钠体积浓度不低于 0.1%。在优化的条件下, 进行实际放射性废水的处理试验。结果表明, 聚丙烯酸钠辅助无机纳滤膜处理低水平放射性废水是可行的, 对总  $\beta$  和总  $\gamma$  的净化率均达到 95% 左右, 且可得到满意的膜通量。

**关键词:** 无机膜; 纳滤; 聚丙烯酸钠; 低水平放射性废水

中图分类号: X591; TQ028.8 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)07-1334-05

## Experimental Study on the Treatment of Low Level Radioactive Waste Water by Inorganic Nanofiltration Membrane

BAI Qing-zhong<sup>1</sup>, CHEN Hong-sheng<sup>1</sup>, YE Yu-cai<sup>2</sup>, LI Jun-feng<sup>2</sup>, MU Xu-feng<sup>1</sup>, CAO Wen<sup>3</sup>

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Bureau of Navy Engineering Design & Research, Beijing 100841, China)

**Abstract:** Soluble sodium poly(acrylic) acid (NaPAA) with molecular weight of 2 000~5 000 was selected as an assistant reagent of inorganic nanofiltration membrane which was used to treat low level radioactive waste water mainly containing radionuclides  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$ . The effect of non-active simulated wastewater pH and NaPAA concentration on the retention efficiency of non-active nuclides strontium, cesium and cobalt ions and membrane permeation flux were explored, and the effect mechanism was also preliminarily discussed. The optimum process parameters were decided: pH 7~8, NaPAA volume concentration no lower than 0.1%. Real radioactive waste water was treated under optimum experiment condition. The results show that the decontamination efficiency of total  $\beta$  and  $\gamma$  emitters of low-level radioactive wastewater were both up to about 95% by inorganic nanofiltration assisted by NaPAA, and the permeation flux was also satisfying.

**Key words:** inorganic membrane; nanofiltration; sodium poly(acrylic) acid; low-level radioactive wastewater

随着无机膜制造工艺水平的发展, 目前无机膜已不仅能满足微滤、超滤的要求, 并且达到了纳滤的水平, 成功生产出了无机纳滤膜, 使得无机膜的发展应用前景更加广阔。与传统的电蒸发、电解、离子交换、氢氧化物沉淀和过滤等技术相比, 无机纳滤膜分离技术应用于放射性废水的处理有其独特的优势, 具有较高的体积浓缩因子, 不产生二次污染; 与反渗透相比, 它所需要的能耗低; 与有机膜相比, 它耐高温、耐酸碱、化学稳定性好、机械强度高、清洗维护方便、使用寿命长、耐辐射<sup>[1]</sup>, 避免了有机膜在放射性废水处理中因高强度  $\gamma$  射线照射易发生分解、膜污染较严重、易孳生细菌和碱性条件易变脆的缺点<sup>[2]</sup>。使用无机膜处理放射性废水, 从可操作性及经济性的角度看, 保证膜装置长期稳定运行是可行的。

放射性核素在水中大多数以易解离的无机盐形

式存在, 解离核素的离子半径一般为几个 Å, 因此仅用无机纳滤膜分离去除效果并不理想<sup>[3]</sup>。为提高无机纳滤膜对核素的分离去除效果, 可通过水溶性高分子聚合物辅助处理<sup>[4]</sup>。辅助聚合物一般含有羧基、(亚)胺基等可与金属离子形成配位键的功能团, 与金属离子形成聚合物-金属络合物后, 更易被膜截留而提高金属离子的截留效果<sup>[5]</sup>。辅助聚合物对某种或多种金属离子具有高选择亲和性, 其分子量大于纳滤膜的截留分子量, 如聚乙烯亚胺、聚丙烯酸等<sup>[6~10]</sup>。聚丙烯酸钠是一种含羧基的水溶性高分子聚合物, 本实验选择聚丙烯酸钠作为无机纳滤膜处理放射性废水的化学辅助药剂, 通过冷试验研

收稿日期: 2005-05-31; 修订日期: 2005-07-21

作者简介: 白庆中(1945~), 男, 教授, 主要研究方向为膜分离技术及放射性固体废物污染控制技术, E-mail: Baiqzh@tsinghua.edu.cn

究探讨了模拟废水 pH 值及聚丙烯酸钠投加量对无机纳滤膜处理效果的影响机理, 确定了较优的试验条件, 并对实际放射性废水处理进行验证研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 无机膜

膜材料为 23 通道管式无机膜, 膜管外径 25mm, 通道内径 3.5mm, 管长 1 178mm, 单只膜表面积  $0.35\text{m}^2$ , 膜活性分离层为  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  的混合物, 截留相对分子质量 1 000。

### 1.2 实验药品及料液配制

实验药品: 商用聚丙烯酸钠, 粘均分子量 2 000 ~ 5 000, 有效成分  $\geq 30\%$ ;  $\text{HNO}_3$  (1mol/L);  $\text{NaOH}$  (1mol/L); 硝酸钠、六水氯化铯、六水氯化钴和氯化铯均为分析纯。

模拟废水: 由硝酸钠惰性盐水溶液、氯化铯、氯化钴和氯化铯混合配制而成, 废水含铯、铯、钴 3 种稳定核素, 水质与实际放射性废水水质接近。

放射性废水: 由低硬度自来水和放射性水泥块浸出液混合配制而成, 主要核素为  $^{90}\text{Sr}$  ( $\beta$  射线)、 $^{137}\text{Cs}$  ( $\beta$  和  $\gamma$  射线)、 $^{60}\text{Co}$  ( $\beta$  和  $\gamma$  射线)。

### 1.3 实验装置和流程

实验装置为错流式无机纳滤膜分离装置, 工艺流程如图 1 所示。水箱容积 80L, 循环泵最大流量  $6\text{m}^3/\text{h}$ , 最大扬程 50m, 电机功率 3kW, 内装单只膜管。

### 1.4 实验方法

(1) 无机纳滤膜分离实验 在待处理料液中投加一定量的聚丙烯酸钠, 用硝酸和氢氧化钠溶液调

pH 值, 在恒温下以 450~500r/min 的速度搅拌使溶液充分混合 2h, 达到络合平衡。实验装置操作压差为 0.30~0.4MPa, 膜面流速为 4~5m/s, 系统温度保持恒定。

(2) 分析方法 本实验所测得的膜通量均为拟稳定通量。待达到拟稳定通量之后开始取样分析。铯、钴、钠离子浓度利用 ICP-AES 分析; 铯离子浓度利用原子吸收火焰法分析。

总  $\beta$  分析方法: 将 500mL 样品浓缩至一定体积, 从浓缩液中取出 1mL, 在红外灯下烘干后测量, 仪器探测效率  $\eta$  为 23.42%。总  $\gamma$  利用低本底  $\gamma$  射线谱仪分析。

所涉及到的参数定义如下:

$$\text{截留率 } R(\%) = (1 - c_p/c_f) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{渗透通量 } J = V/A_t \quad (2)$$

$$\text{净化率 } p = (A_f - A_p)/A_f \quad (3)$$

$$\text{去污因子 } DF = A_f/A_p \quad (4)$$

其中,  $c_p$  为渗透液中溶质浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $c_f$  为进料液主体浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $V$  为液体透过总量 (L);  $A$  为膜的有效表面积 ( $\text{m}^2$ );  $t$  为过滤时间 (h);  $A_f$  为进料液比活度 ( $\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $A_p$  为渗透液比活度 ( $\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 冷试验研究

#### 2.1.1 pH 值对模拟废水处理效果的影响

料液 pH 值的变化不仅会影响聚合物与金属离子的络合效果, 也会改变聚合物的构型和分散性, 对膜和污染物之间的作用具有重要意义。另一方面, pH 值变化也会改变膜的带电性质<sup>[11]</sup>。考虑到实际放射性废水的 pH 值会有所波动, 试验研究了在聚丙烯酸钠投加量一定的条件下 pH 值变化对模拟废水处理效果的影响。

(1) 截留率 由图 2 可知, 随着 pH 值增加, 模拟废水中稳定核素铯、铯、钴等金属离子的截留率呈现相似的变化趋势: 在酸性范围内, 截留率随 pH 值升高基本呈线性增加, 当 pH 值处于碱性范围时, 均达到高截留率的平稳状态, 继续增加 pH 值, 截留率无明显提高。

聚丙烯酸钠系固定电荷为负电荷聚电解质, 在水溶液中存在如下络合和水解平衡:

溶液 pH 值即  $\text{H}^+$  浓度决定了聚丙烯酸根分子链的构型和分散性。当 pH 值小于 4.7 时(聚丙烯酸

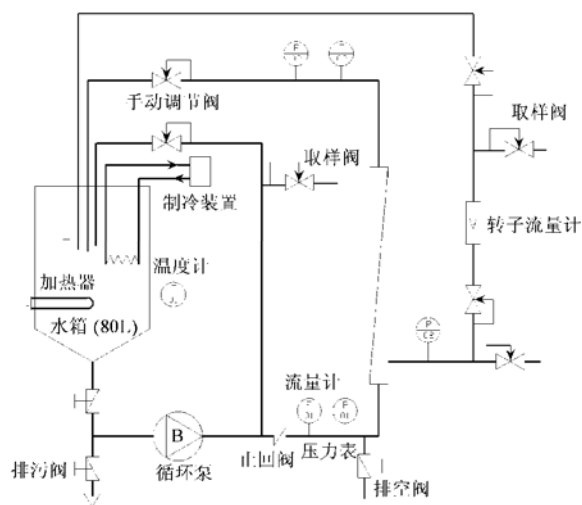
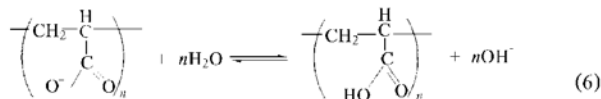
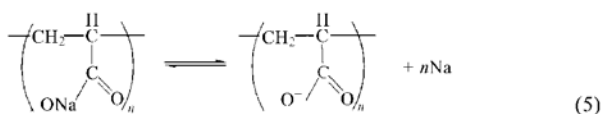


图 1 无机纳滤实验装置工艺流程

Fig. 1 Flow scheme of inorganic nanofiltration experimental apparatus



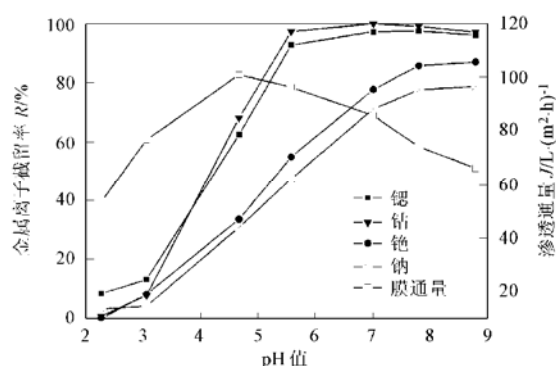
根羧基的电解常数为 4.7), 羧基离子化程度较低, 电荷排斥效应降低, 分子链内部及分子之间的吸附作用增强, 分子链处于缠绕状, 减少了可供金属离子缔合的羧基数量. 而且低 pH 值时, 大量  $\text{H}^+$  被吸附在聚丙烯酸根分子表面, 与金属离子竞争羧基, 使得分子链中可供金属离子缔合的羧基数量进一步降低, 聚丙烯酸-金属络合物难以形成. 当 pH 值为 3 甚至更低时, 金属离子的截留率均很低. 当 pH 值大于 4.7 时, 羧基发生脱质子反应, 离子化程度较高, 聚丙烯酸根与金属离子之间的静电吸引力增强, 而且极性羧基彼此排斥, 聚丙烯酸根分子链被拉伸至最大, 处于刚性状态, 这种状态使得金属离子更容易与 1 个或 2 个相邻的羧基发生缔合反应形成高分子络合物, 从而大大提高了金属离子的截留率. 对于锶、钴, 当 pH 值大于 6.0 时, 其截留率均达到 95% 以上. 铯的截留率也能达到 90%. 当 pH 值大于 7.0 时, 锶、钴的截留率均达到 97% 以上, 其中钴的截留率高达 99.9%.

(2) 膜通量 由图 2 可知, 当 pH 值在 2~9.5 之间变化时, 膜通量呈现先增加后减少的趋势. 这可作如下解释: 当二价金属离子锶、钴存在时, 与聚丙烯酸根的羧基发生络合反应形成络合物, 降低了聚合物-络合物的溶解性, 能以聚集态沉淀下来. 在低 pH 值下 ( $\text{pH} < 3$ ), 分子链的弱离子化致使聚合物-络合物分子彼此缠绕形成了疏松的絮状无定形沉淀, 整个沉淀的体积较大. 在高 pH 值下 ( $\text{pH} > 8$ ), 比较刚性的聚丙烯酸根分子链与二价金属离子形成颗粒较大易于沉降的晶形沉淀. 这 2 种沉淀物均易在膜表面和膜孔内部沉积造成膜污染, 致使膜通量降低. 当 pH 在 4.5 左右时, 膜通量均达到较大值, 这可能是因此 pH 值处在聚丙烯酸羧基的电解常数附近.

在实际放射性废水处理中一般将 pH 值调至碱性范围, 7~8 之间最佳, 即可获得较大的净化效果并能保证满意的膜通量.

**2.1.2 聚丙烯酸钠投加量对模拟废水处理效果的影响**

聚合物浓度的高低, 意味着分子链及可供络合金属离子的功能团的多少. 一般说来, 聚合物浓度越高, 金属离子的截留效果越好, 但浓度过高会导致溶液粘度增加及浓差极化现象加剧, 最终导致膜通量下降. 因此, 合适的聚合物添加量要综合考虑聚合物和金属离子的缔合程度以及膜通量这 2 个因素. 试验研究了在 pH 值不变的条件下聚丙烯酸钠与锶、铯、钴 3 种金属离子比  $P/M$  值 (单位:  $\text{mL}/\text{mg}$ ) 对模拟废水处理效果的影响. 保持溶液中目标金属离子浓度不变, 通过改变聚丙烯酸钠投加量来改变  $P/M$  值.



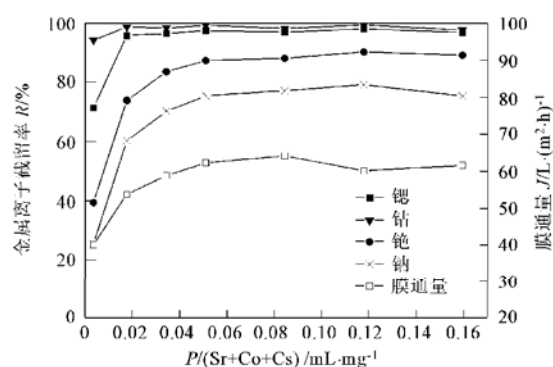
$$[\text{Sr}^{2+}]_0 = [\text{Cs}^+]_0 = [\text{Co}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/L},$$

$$P/(\text{Sr} + \text{Cs} + \text{Co}) = 0.10 \text{ mL/mg}$$

聚丙烯酸钠体积浓度为 0.15%, 操作压力 0.3 MPa, 膜面流速 4.0 m/s, 温度 20℃, 碱金属硝酸盐 200 mg/L

图 2 pH 值对锶、铯、钴模拟废水处理效果的影响

Fig. 2 Effect of pH on treatment effectiveness of simulated wastewater including strontium, cesium and cobalt



$$[\text{Sr}^{2+}]_0 = [\text{Cs}^+]_0 = [\text{Co}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/L},$$

pH = 7.3, 操作压力 0.3 MPa, 膜面流速 4.0 m/s, 温度 22℃,

碱金属硝酸盐浓度 200 mg/L

图 3  $P/(\text{Sr} + \text{Co} + \text{Cs})$  值对模拟废水处理效果的影响

Fig. 3 Effect of  $P/(\text{Sr} + \text{Co} + \text{Cs})$  on treatment of simulated wastewater including strontium, cesium and cobalt

(1) 截留率 由图 3 可知, 随着聚丙烯酸钠浓度的增加, 模拟废水中金属离子的截留率均有明显升高, 且呈现与上述 pH 值对模拟废水处理效果影响规律相似的变化趋势: 随着  $P/M$  值增加, 金属离子的截留率刚开始迅速增加, 直到达到一个高截留率的平稳状态, 再继续增加聚丙烯酸钠投加量, 截留率无明显提高。

在实验操作条件下, 当聚丙烯酸钠浓度相对较低时, 废水中完全络合的金属离子与自由金属离子共存, 后者可自由通过膜孔, 导致截留率较低; 当聚丙烯酸钠浓度较高, 如图 3 所示,  $P/(Sr+Co+Cs)$  值大于  $0.02\text{ mL/mg}$  (聚丙烯酸钠体积浓度大于  $0.3\%$ ) 时, 水中绝大部分金属阳离子与聚丙烯酸根之间通过静电吸引和配位键作用, 也有少部分通过聚合物的网捕作用而被“困住”, 使得无法通过膜孔, 从而提高了金属离子的截留率。锶、钴的截留率均高达  $99\%$  以上, 铯的截留率达到了  $80\%$  以上。继续提高聚丙烯酸钠投加量, 锶、钴的截留率基本没有变化, 铯的截留率稍有增加。

(2) 膜通量 对于本实验的模拟废水, 随着  $P/M$  值的增加, 膜通量刚开始有所增加, 以后基本保持稳定不变。分析有 2 个原因: ① 聚丙烯酸钠及其与金属离子形成的络合物体积远大于膜孔, 难以造成膜孔堵塞。② 聚丙烯酸钠浓度较低, 膜表面的聚合物在高膜面流速下因紊动作用(雷诺数  $Re$  为  $9.2 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^4$ ) 难以积聚而引起浓差极化。这从另一方面也说明, 在本实验浓度范围内, 浓差极化并非影响膜通量的主导因素。

由于实际放射性废水中放射性核素浓度远没有模拟废水中相应稳定核素浓度高, 而且实际废水中

其它同位素的存在会干扰并与主要核素竞争配位体。因此, 在处理实际放射性废水时, 为达到较好的处理效果, 聚丙烯酸钠的投加量一般不低于  $0.1\%$ 。

由图 2 和图 3 还可看出, 在整个试验过程, 锶、钴二价金属离子的截留率一直高于铯、钠单价金属离子的截留率。这可能是由于聚丙烯酸根与金属阳离子的相互作用经历了 2 个过程: 先是远距离的静电吸引, 而一旦金属离子被吸引到聚丙烯酸根表面, 就很快被羧基缔合形成络合物; 当阳离子化合价为二价或更高价态时, 金属阳离子与带负电的聚丙烯酸根之间的静电作用力比单价金属离子更强, 因此会优先吸附在聚丙烯酸根表面并很快发生较强的络合作用。

## 2.2 聚丙烯酸钠辅助无机纳滤膜处理低水平放射性废水

图 4 给出了聚丙烯酸钠投加量对主要含  $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{60}\text{Co}$  放射性核素的放射性废水净化效果的影响。由图 4 可知, 当进水总  $\beta$  在  $4.2 \times 10^2 \sim 4.5 \times 10^2 \text{ Bq/L}$  之间时, 随着进水中聚丙烯酸钠投加量不断增加, 废水 pH 值一直处于碱性范围。出水总  $\beta$  逐渐有所降低, 当聚丙烯酸钠体积浓度达到  $0.1\%$  时, 出水总  $\beta$  能降到  $40\text{ Bq/L}$  以下, 去污因子  $DF$  可提高到 20 左右, 总  $\beta$  最高的净化率达到  $96.7\%$ 。当聚丙烯酸钠体积浓度为  $0.27\%$  时, 不同比活度放射性废水的净化效果如表 1 所示。由表 1 可知, 无机纳滤膜对低水平放射性废水的总  $\beta$  和总  $\gamma$  的净化率均为  $95\%$  左右, 去污因子  $DF$  为  $20 \sim 30$ 。整个放射性废水的试验过程膜通量一直都稳定在  $31 \sim 43 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  之间。

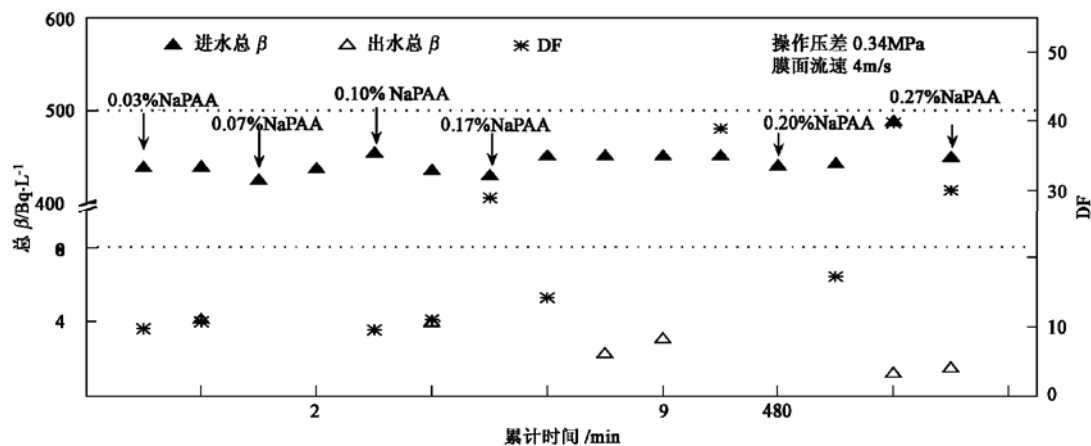


图 4 聚丙烯酸钠投加量对低水平放射性废水处理效果的影响

Fig. 4 Effect of sodium poly(acrylic) acid concentration on treatment effectiveness of low-level radioactive wastewater

表 1 不同比活度放射性废水的处理效果

Table 1 Treatment effectiveness of low-level radioactive wastewater with different specific activity

| 聚丙烯酸钠<br>投加量/ % | 总 β                        |                              |            |        | 总 γ                        |                              |            |        |
|-----------------|----------------------------|------------------------------|------------|--------|----------------------------|------------------------------|------------|--------|
|                 | 原水<br>/ Bq•L <sup>-1</sup> | 渗透出水<br>/ Bq•L <sup>-1</sup> | 净化率<br>/ % | DF     | 原水<br>/ Bq•L <sup>-1</sup> | 渗透出水<br>/ Bq•L <sup>-1</sup> | 净化率<br>/ % | DF     |
| 0. 27           | 450. 4                     | 15                           | 96. 67     | 30. 03 | 152. 8                     | 6. 45                        | 95. 78     | 23. 70 |
|                 | 715. 6                     | 37. 65                       | 94. 74     | 19. 01 | 271. 6                     | 12. 24                       | 95. 49     | 22. 17 |
|                 | 1 085                      | 63. 5                        | 94. 15     | 17. 09 | 486. 6                     | 28. 43                       | 94. 16     | 17. 12 |

3 结论

(1) 模拟废水试验得到了聚丙烯酸钠辅助无机纳滤膜处理放射性废水的较优条件: pH 值处于碱性范围, 7~ 8 之间最佳, 聚丙烯酸钠投加量不低于 0. 1% .

(2) 锶、钴二价金属离子的截留率在整个试验条件下一直高于铯、钠单价离子的截留率是因为二价金属离子与带负电的聚丙烯酸根之间的静电作用力更强, 会优先吸附在聚丙烯酸根表面并很快发生较强的络合作用 .

(3) 在碱性条件下, 聚丙烯酸钠投加量不低于 0. 1% 时, 低水平放射性废水的总 β 和总 γ 净化率均为 95% 左右, 去污因子为 20~ 30, 膜通量稳定在 31~ 43L•(m<sup>2</sup>•h)<sup>-1</sup>之间.

参考文献:

[ 1 ] 徐南平, 邢卫红, 等. 无机膜分离技术及其应用[ M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[ 2 ] Gutman R G, Cumming I W, Williams G H, *et al.* Active liquid treatment by a combination of precipitation and membrane process[ R]. Report EUR 10822 ( Commission of the European Communities), 1986.

[ 3 ] Fane A G, Awang A R, Bolko M, *et al.* Metal recovery from wastewater using membranes [ J ]. Water Science and

Technology, 1992, **10**( 25): 5~ 18.

[ 4 ] Llorens J, Pujolà M, Sabaté J. Separation of cadmium from aqueous streams by polymer enhanced ultrafiltration: a two-phase model for complexation binding[ J]. Membrane Science, 2004, **239**: 173~ 181.

[ 5 ] Sorin A, Pellet-Rostaing S, Favre-Reguillon A, *et al.* Cs<sup>+</sup> / Na<sup>+</sup> Separation by Nanofiltration-Complexation with Resorcinarene[ J]. Separation Science and Technology, 2004, **39**( 11): 2577~ 2595.

[ 6 ] Rivas B L, Geckeler K E. Synthesis and metal complexation of poly( ethylenimine) and derivatives [ J]. Advanced Polymer Science, 1992, **102**: 171~ 188.

[ 7 ] Geckeler K E, Zhou R, Fink A, *et al.* Synthesis and properties of hydrophilic polymers. III Ligand effects of the side chain of polyaziridines on metal complexation in aqueous solution[ J]. Applied Polymer Science, 1996, **60**: 2191~ 2198.

[ 8 ] Rivas B L, Moreno-Villoslada I. Poly [ acrylamide-co-1-( 2-hydroxyethyl) aziridine]: an efficient water-soluble polymer for selective separation of metal ions[ J]. Applied Polymer Science, 1998, **69**: 817~ 824.

[ 9 ] Rivas B L, Moreno-Villoslada I. Analysis of the retention profiles of poly( acrylic acid) with Co( II) and Ni( II) [ J]. Polym Bull, 1997, **39**: 653~ 660.

[ 10 ] Juang R S, Liang J F. Equilibrium studies for the interaction of aqueous metal ions and polyacrylic acid by batch ultrafiltration method[ J]. Membrane Science, 1993, **82**: 163~ 174.

[ 11 ] Schoeman B J. Inorganic membrane for separation and reaction [ J]. Zeolites, 1997, **19**( 4): 312~ 313.