

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.09.017

单级超低压反渗透膜工艺处理模拟放射性锶废水

何利斌, 徐文露, 顾平, 张铭栋, 张光辉
(天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘要: 针对反渗透(RO)膜系统操作压力大、浓缩倍数(CF)低等问题,设计开发了单级超低压反渗透膜工艺,通过排出产水、回流浓水的运行方式来处理模拟放射性含锶废水。在 CF 为 10 的条件下,研究了压力、初始浓度、pH 值对除锶效果的影响。结果表明,在本实验的研究范围内 RO 膜系统的最佳运行条件如下:压力为 0.76 MPa、初始 Sr^{2+} 浓度为 10 mg/L、pH 值为 9,此时去污因数(DF)可达到 734;各因素对除锶效果的影响程度排序为:pH 值>初始浓度>压力。工艺运行效果需要同时考虑 DF 和 CF 的影响,因此引入了综合指标。在最佳运行条件下,通过研究不同 CF (1.2~10)时的综合指标,确定了 CF 为 10 时运行效果最佳。与之前的 RO 膜系统的应用相比,单级超低压反渗透膜工艺简单,且能耗降低,可为处理小规模的放射性废水提供技术支持。

关键词: 放射性废水; 锶; 超低压反渗透; 去污因数; 浓缩倍数; 综合指标

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)09-0105-05

Treatment of Simulated Radioactive Strontium Wastewater by Single-stage Ultra-low Pressure Reverse Osmosis Membrane Process

HE Li-bin, XU Wen-lu, GU Ping, ZHANG Ming-dong, ZHANG Guang-hui
(School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: A single-stage ultra-low pressure reverse osmosis (RO) membrane process was designed to solve the problems of high operational pressure and low concentration factor (CF) of the RO membrane system. Simulated radioactive strontium wastewater was treated by the process through discharging permeate and recycling concentrate. When the CF was 10, effects of pressure, initial concentration and pH on the removal of strontium were explored through single factor experiment. The optimum operational parameters of RO membrane system were as follows: pressure of 0.76 MPa, initial Sr^{2+} concentration of 10 mg/L and pH of 9. Under this condition, the decontamination factor (DF) could reach 734. The order of influence degree of each factor on the removal of strontium from large to small was determined as follows: pH, initial Sr^{2+} concentration and pressure. It was necessary to consider both the influences of DF and CF when selecting the operational parameters, so a comprehensive index was introduced. Under the optimum operational condition, it was determined that CF of 10 had the best operational performance through exploring the comprehensive index with different CF (1.2-10). Compared with previous RO membrane systems, the single-stage ultra-low pressure RO membrane had more simplified process and lower energy consumption, which could provide technical support for the

treatment of small amount of radioactive wastewater.

Key words: radioactive wastewater; strontium; ultra-low pressure reverse osmosis; decontamination factor; concentration factor; comprehensive index

目前常用的放射性废水处理方法有化学沉淀法、吸附法、膜分离法等。化学沉淀法只能处理一种或几种放射性元素,且化学药剂投量较大,产生沉淀物的最终处置费用较高。如Luo等^[1]采用造粒共沉淀微滤工艺处理含锶废水,获得的去污因数(DF)为577、浓缩倍数(CF)为1 958,但该工艺 Na_2CO_3 投量较高,且出水pH值超过10,需加酸调节。吸附法存在去除元素专一性强、易受共存离子干扰、投加量高和固液分离等问题。如罗洁^[2]以粉煤灰为原料,采用碱熔—脱硅同步制备工艺,合成了两种不同品位A型沸石(I型和II型),当I型沸石投加量超过5 g/L时,对 Sr^{2+} 和 Cs^+ 的去除率超过95%。与上述工艺相比,RO膜技术可同时去除多种元素,且操作简单、去除效果较好。如Hsiue等^[3]采用RO膜处理含铀废水,总DF高于100,在对浓缩废水反复处理后,体积减至之前的30%,CF为3.3。如Takao等^[4]采用UTC-80R型海水RO膜,在进水压力为5.5 MPa、pH值为8.0、温度为25℃的条件下去除锶、碘、铯,操作压力大,RO膜系统工艺要求高。

目前RO膜技术的工程应用大多是多级RO膜或组合工艺,存在操作压力较高、能耗较大、CF较低等问题。针对目前RO膜技术应用中出现的问题,本实验采用非放射性锶元素作为研究对象,在超低压(0.36~0.76 MPa)和CF为10时,研究了单因素条件(压力、进水浓度、pH值)下单级卷式反渗透膜对模拟放射性锶废水的去除效果,确定了工艺的最佳运行条件及各因素对除锶效果的影响。此外,在评估工艺的运行效果时,需要同时兼顾DF和CF的影响,故笔者提出了一个综合指标 W ,并以此确定工艺运行状况最优时对应的最佳CF。来自研究机构的放射性废水常具有体积小特点^[5],这种情况下,使用单级超低压RO膜工艺具有技术优势,本研究可为其提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

考虑到实验的安全性,使用非放射性锶元素作为研究对象。由于元素的化学性质是由原子自身所带电子数量和排列方式决定的,放射性锶元素与其

非放射性同位素只有中子数不同,电子数和电子排列方式相同,说明两者化学性质相同^[6]。因此在放射性锶和非放射性锶共存条件下,二者的去污特性一致。根据实验需要,将一定量非放射性 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体溶于自来水,配制成模拟放射性含锶原水,通过加入NaOH或HCl来调节溶液的pH值。自来水主要水质参数如下: K^+ 为2.15 mg/L、 Na^+ 为8.50 mg/L、 Ca^{2+} 为39.82 mg/L、 Mg^{2+} 为10.61 mg/L、 Cl^- 为13.52 mg/L、 SO_4^{2-} 为32.16 mg/L、 NO_3^- 为3.78 mg/L、pH值为7.9、 T 为21℃。 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、HCl均为分析纯。

1.2 除锶实验

单级超低压RO膜系统除锶实验装置见图1。实验采用东丽TM710D型单级卷式聚酰胺超低压RO膜组件,膜面积为8 m²,回收率约为15%,标准脱盐率为99.8%,原水箱的有效容积为400 L。

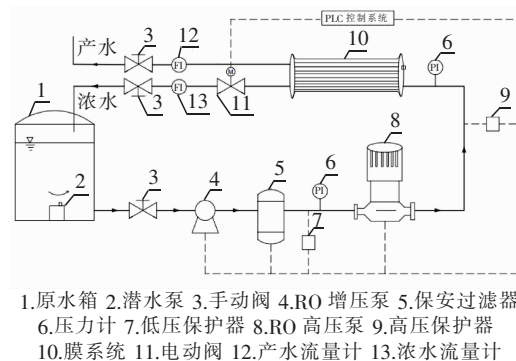


图1 RO膜系统工艺流程

Fig. 1 Flow chart of RO membrane system

正式运行前,打开实验装置用自来水冲洗10 min。实验装置启动后,手动调整膜组件产水和浓水出口阀门,使RO膜系统的回收率始终保持在15%左右,装置的最大进水压力为0.8 MPa,手动调整RO膜增压泵转速以改变膜系统的进水压力。在本研究中,除2.1节实验外,其余均采用浓水端回流、产水端排出的方式连续运行,直至将原水浓缩10倍时关停装置。原水箱内的潜水泵始终处于运行状态,保证回流至原水箱的浓水与剩余的模拟放射性含锶原水充分混合。可编程逻辑控制器(PLC)控制浓水电动阀每隔60 min开启,对膜进行清洗,冲洗

时间为 60 s。整个运行过程中,在产水端连接三通阀,调节止水夹使取水口均匀出水,用取水口混合水样的铈浓度作为终值。

1.3 分析方法

pH 值和温度由台式 PP-20 酸度计测定;阳离子和阴离子分别由 X7 Series 电感耦合等离子体发射光谱仪和 DX-1100 离子色谱仪测定。采用膜通量 J 评价 RO 膜的分离性能,采用浓缩倍数、去污因数评价单级超低压 RO 膜工艺对铈的去除效果。

膜通量是指在一定温度和压力条件下,单位时间内单位膜面积的渗透流量,它是膜分离性能的重要参数,其计算方法如式(1)所示。

$$J = Q/A \quad (1)$$

式中: J 为膜通量, $L/(m^2 \cdot h)$; A 为膜的有效面积, m^2 ; Q 为 RO 膜系统产水流量, L/h 。

去污因数 DF 定义为原水与产水中 Sr^{2+} 浓度之比,DF 越大表明去除效果越好,计算方法见式(2)。

$$DF = C_f/C_e \quad (2)$$

式中: C_f 为原水中 Sr^{2+} 的浓度, $\mu g/L$; C_e 为产水中 Sr^{2+} 的浓度, $\mu g/L$ 。

浓缩倍数 CF 为原水箱中初始溶液体积与浓缩后溶液体积之比,其计算方法如式(3)所示。

$$CF = V_f/V_e \quad (3)$$

式中: V_f 为原水箱内初始溶液体积, L ; V_e 为浓缩后原水箱内溶液体积, L 。

2 结果与讨论

2.1 RO 膜表征

调整单级超低压 RO 膜系统增压泵转速,使系统的进水压力从 0.3 MPa 增加至 0.7 MPa,观察到膜通量从 $8.1 L/(m^2 \cdot h)$ 上升至 $12.9 L/(m^2 \cdot h)$ 。这是因为压力是反渗透膜的推动力,进水压力增大会导致反渗透膜通量升高。实验结果表明,RO 膜通量与进水压力呈现较好的线性关系 ($y = 11.9x + 4.55, R^2 = 0.9997$),符合 Darcy 定律,与陈婷等^[7]的研究结论类似。在 0.7 MPa 的操作压力下,反渗透膜表面的浓差极化作用极弱,阻力没有明显升高,说明反渗透膜操作稳定性较好。

在进水压力为 0.7 MPa、回收率约为 15% 的操作条件下,自来水产水中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的浓度分别为 0.13、0.56、1.02、0.12、0.77、0.21 mg/L,去除率分别为 93.77%、93.40%、96.84%、98.66%、94.28%、99.34%。可知,RO 膜

系统对水中主要阴、阳离子的去除率都大于 90%,其中对 SO_4^{2-} 的去除率最高,表明 RO 膜系统可以去除多种元素,具有广谱性。

2.2 进水压力对除铈效果的影响

进水压力升高导致产水流量增大,产水中 Sr^{2+} 浓度也会发生变化,配制浓度为 10 mg/L 的含铈原水,在进水 pH 值为 8 左右的条件下研究进水压力对除铈效果的影响,结果见图 2。可知,随着进水压力从 0.36 MPa 增大到 0.76 MPa,产水中 Sr^{2+} 浓度从 $45.9 \mu g/L$ 降低到 $18.7 \mu g/L$,DF 由 205 升高到 544,DF 增大了 1.65 倍。这表明随着进水压力的提高,除铈效果越来越好。原因是,进水压力提高后,膜通量增大,水的扩散速率大于 Sr^{2+} 的扩散速率,在膜出水端 Sr^{2+} 被稀释,因此产水中 Sr^{2+} 浓度随压力的增大而逐渐降低,DF 不断升高。为提高单级超低压 RO 膜系统单位时间的产水量,同时综合考虑 RO 膜的去除效果和能耗,在装置允许的操作压力范围内,选取操作压力为 0.76 MPa 进行后续实验。

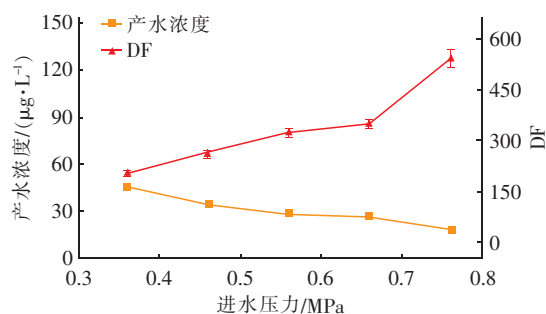


图2 进水压力对除铈效果的影响

Fig. 2 Effect of influent pressure on strontium removal

2.3 进水浓度对除铈效果的影响

在进水压力为 0.76 MPa 下考察进水浓度对除铈效果的影响,结果见图 3。

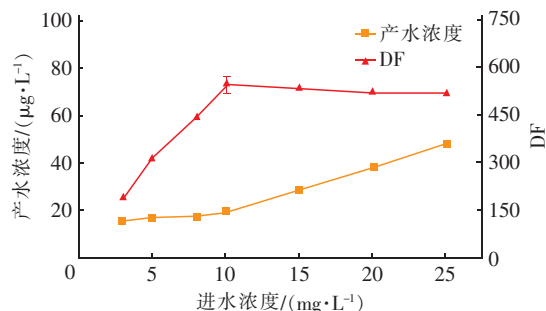


图3 进水浓度对除铈效果的影响

Fig. 3 Effect of influent strontium concentration on strontium removal

由图 3 可知,随着进水 Sr^{2+} 浓度从 3 mg/L 增大

到 10 mg/L,产水中 Sr^{2+} 浓度从 15.0 $\mu\text{g/L}$ 升高到 18.7 $\mu\text{g/L}$,DF 值由 185 升到 544,DF 增大了 1.94 倍;然而进水 Sr^{2+} 浓度从 10 mg/L 提高到 25 mg/L 时,产水 Sr^{2+} 浓度从 18.7 $\mu\text{g/L}$ 升高到 47.6 $\mu\text{g/L}$,DF 由 544 降低至 517。

Ding 等^[8]研究表明,进水浓度增大对除锶效果的影响主要与离子排斥和浓差极化的作用相关,而且两种效应都随着进水浓度的增大而增大。在进水浓度 < 10 mg/L 时,进水浓度越高,除锶效果越好。原因是,此时膜进水和出水侧之间的渗透压差远小于跨膜压力(0.76 MPa),浓差极化基本可以忽略,离子排斥作用增强导致除锶效果增强。Ozaki 等^[9]发现,离子排斥作用随着进水浓度的增加而增强,对重金属的去除率也增大,与本研究结论一致。进水浓度 > 10 mg/L 后,浓差极化效应明显,截留在 RO 膜上的 Sr^{2+} 透过量增加,导致 DF 降低。

2.4 pH 值对除锶效果的影响

pH 值变化对除锶效果有明显影响,配制 Sr^{2+} 浓度为 10 mg/L 的原水,在操作压力为 0.76 MPa 下,考察不同 pH 值下除锶效果,结果如图 4 所示。可知,随着进水溶液的 pH 值从 3 增至 9,产水中 Sr^{2+} 浓度从 47.2 $\mu\text{g/L}$ 降低到 13.6 $\mu\text{g/L}$,DF 先从 220 降低至 187,又由 187 升高至 734,DF 增大了 2.93 倍,其中 pH 值为 4 时 DF 最低,除锶效果最差。

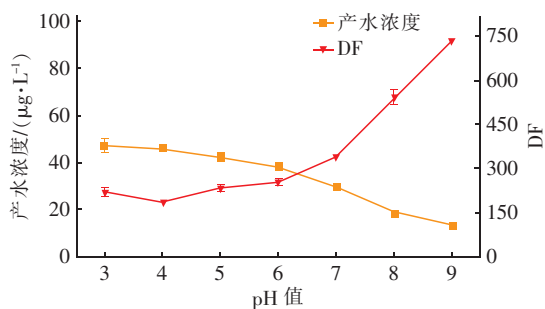


图4 进水 pH 值对除锶效果的影响

Fig.4 Effect of influent pH on strontium removal

在溶液的 pH 值恰好是膜的等电点条件 (pH_{IEP}) 下,道南效应和静电相互作用都很弱,离子扩散起主要作用,此时 DF 最低^[8]。由此推断 pH 值为 4 可能是膜的等电点。实验中采用的 RO 膜为聚酰胺膜,膜中含有可电离的氨基和羧基官能团。在进水 pH 值低于 pH_{IEP} (pH 值 < 4) 的条件下,Bellona 等^[10]研究表明,由于膜表面氨基的质子化,膜带正电荷,膜与同样带正电荷的 Sr^{2+} 之间产生静电排斥

作用,使得 DF 增加。在进水 pH 值高于 pH_{IEP} (pH 值 > 4) 的条件下,道南效应对 Sr^{2+} 的去除起主要作用,此时由于膜表面羧基的去质子化,膜带负电荷,阴离子与膜之间的静电排斥作用增强,为了保持膜两侧的电中性,阴离子在 RO 膜上产生道南电位阻止 Sr^{2+} 过膜,使得除锶效果增强。

综合单因素实验结果,确定 RO 膜系统在研究范围内的最佳运行条件如下:压力为 0.76 MPa、初始 Sr^{2+} 浓度为 10 mg/L、pH 值为 9,此时 DF 达到最大值 734。进水压力、浓度、pH 值升高后,DF 相应增大 1.65、1.94、2.93 倍,可知各因素对除锶效果的影响程度为:pH 值 > 初始浓度 > 压力。

2.5 综合指标分析

如 1.2 节所述,实验中不断排出产水,同时将 RO 浓水回流至原水箱,使得系统进水中的含盐量不断增加,RO 膜系统的进水水质变化无疑会影响 DF。放射性废水处理工艺同时需要兼顾 DF 和 CF,当分别用 DF 或 CF 无法做出最优工艺条件判断时,引入综合分析指标 W ,其计算方法如式(4)所示。

$$W = \text{DF} \cdot \text{CF} = \frac{C_f}{C_e} \cdot \frac{V_f}{V_e} \quad (4)$$

在 DF 较高的情况下,随出水浓度 C_e 排出的元素质量可忽略不计,因此, $C_f V_f / V_e$ 可以近似表示成体积为 V_e 的浓缩液中 Sr^{2+} 的浓度。 W 的物理意义近似为浓缩后原水箱内 Sr^{2+} 的浓度与产水中 Sr^{2+} 的浓度之比。前者度量工艺的浓缩特性,后者度量工艺的分离性能。在进水 Sr^{2+} 浓度一定的情况下, W 值越大则工艺特性越好。

单级超低压 RO 膜系统在运行过程中要同时兼顾 DF 和 CF,研究在最佳运行条件下,不同 CF(1.2、1.4、2、3、3.5、10) 时的 DF 及综合指标 W ,见图 5。

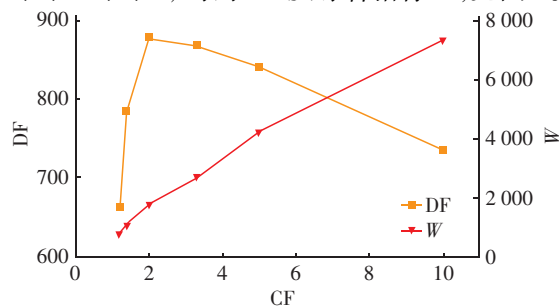


图5 最佳运行条件下不同 CF 时的 DF 与 W 值

Fig.5 DF and W values of different CF values under optimal operating conditions

由图5可以看出,CF从1.2增大至2时,DF由661升高到877,DF随CF的增加而逐渐增大;CF从2增加至10时,DF由877降低至734。DF与CF不是线性变化关系,因此无法通过单一的DF或CF指标分析出RO膜系统的运行情况。而综合分析指标W始终随CF的增大而升高,且CF为10时,W达到最大值7340,运行状况最优。

由图5的趋势可推测,当CF继续增大时,DF仅有小幅降低,但W值不断增大。由于实验装置的限制,CF>10后,原水箱水位低于出水口,实验无法继续进行。据此推测RO膜系统可实现更大的CF与W值,达到更佳运行效果,有必要开展后续研究。

3 结论

① 单级超低压RO膜系统通过排出产水、回流浓水的运行方式处理模拟放射性含铯废水。在CF为10的单因素实验中,DF随进水压力的增大而增加;进水 Sr^{2+} 浓度<10 mg/L时, Sr^{2+} 浓度增大,DF也逐渐升高,之后DF开始降低;在pH值为4(即 pH_{IEP})时,DF最低,除铯效果最差,DF随pH值的升高而增大,pH值为9时,DF达到最大值734。

② 在本实验的研究范围内,确定单级超低压RO膜系统的最佳运行条件如下:压力为0.76 MPa、初始 Sr^{2+} 浓度为10 mg/L、pH值为9;各因素对除铯效果的影响程度为:pH值>初始浓度>压力。

③ 引入综合分析指标W来判断工艺的运行效果,在最佳运行条件下,当CF为10时,W值最大,运行效果最佳。

参考文献:

- [1] LUO X, ZHANG G H, WANG X, *et al.* Research on a pellet co-precipitation micro-filtration process for the treatment of liquid waste containing strontium [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 298(2): 931–939.
- [2] 罗洁. 粉煤灰基沸石对Sr、Cs的吸附及其固化研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2016.
LUO Jie. Study on the Sorption and Solidification of Strontium and Cesium by the Synthesized Zeolite from Fly Ash[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016 (in Chinese).
- [3] HSIUE G H, PUNG L S, CHU M L, *et al.* Treatment of uranium effluent by reverse osmosis membrane [J]. Desalination, 1989, 71(1): 35–44.
- [4] TAKAO S, JUN O, MASAHIRO H, *et al.* Cesium (Cs) and strontium (Sr) removal as model materials in radioactive water by advanced reverse osmosis membrane [J]. Desalination & Water Treatment, 2013, 51(7/8/9): 1672–1677.
- [5] 高永. 去除水中有害金属离子的膜化学反应器研制及其机理研究[D]. 天津:天津大学, 2006.
GAO Yong. Research on Development of the Membrane-chemical Reactor for Removal of Deleterious Metals from Wastewater and Related Mechanism [D]. Tianjin: Tianjin University, 2006 (in Chinese).
- [6] 包金梅, 凌琪, 李瑞. 活性炭的吸附机理及其在水处理方面的应用[J]. 四川环境, 2011, 30(1): 97–100.
BAO Jinmei, LING Qi, LI Rui. Adsorption mechanism of activated carbon and its application in water treatment [J]. Sichuan Environment, 2011, 30(1): 97–100 (in Chinese).
- [7] 陈婷, 张云, 陆亚伟, 等. $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 复合纳滤膜在模拟放射性废水中的应用[J]. 化工学报, 2016, 67(12): 5040–5047.
CHEN Ting, ZHANG Yun, LU Yawei, *et al.* Application of $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ composite nanofiltration membrane for treatment of simulative radioactive waste water [J]. CIESC Journal, 2016, 67(12): 5040–5047 (in Chinese).
- [8] DING S Y, YANG Y, HUANG H O, *et al.* Effects of feed solution chemistry on low pressure reverse osmosis filtration of cesium and strontium [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 294: 27–34.
- [9] OZAKI H, SHARMA K, SAKTAYWIN W. Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters [J]. Desalination, 2002, 144(1/2/3): 287–294.
- [10] BELLONA C, DREWES J E, XU P, *et al.* Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review [J]. Water Research, 2004, 38(12): 2795–2809.

作者简介:何利斌(1995–),男,河北涉县人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制技术。

E-mail: 17822012906@163.com

收稿日期:2019–08–13

修回日期:2019–09–13

(编辑:任莹莹)