



膜技术在核工业铀废水处理中的应用研究进展

周 慧¹, 冷佳伦¹, 郭亚丹¹, 刘金生¹, 葛坤朋², 张卫民¹

(1. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 江西南昌 330013;

2. 东华理工大学地球物理与测控技术学院, 江西南昌 330013)

[摘要] 铀矿开采、加工和使用过程中释放出的放射性铀对周边居民健康及生态环境已造成严重威胁。膜技术因其高效节能、适应性强, 已成为含铀溶液无害化处理的先进技术。概述了膜技术在核工业含铀废水、受污染的含铀地表水及地下水处理中的研究现状, 主要归纳了超滤、纳滤、反渗透、液膜、膜蒸馏及电渗析等膜过程处理含铀溶液的研究进展。通过介绍各类膜处理过程的基本原理、分析其操作条件及膜结构性能对铀去除效果的影响, 指出了各类膜过程在含铀溶液处理中所具有的优势和存在的问题。总体而言, 膜过程对铀具有较好的截留性, 能有效去除废水中的铀, 部分膜过程具有一定的离子选择性, 有利于从高盐度废水中回收铀。

[关键词] 膜分离; 含铀废水; 压力驱动膜

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)05-0011-08

Research progress of membrane technology in treatment of uranium-containing wastewater from nuclear industry

ZHOU Hui¹, LENG Jialun¹, GUO Yadan¹, LIU Jinsheng¹, GE Kunpeng², ZHANG Weimin¹

(1. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. School of Geophysics and Measurement-control Technology, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: The radioactive uranium released in the process of uranium mining, processing and use poses a serious threat to the health of the surrounding residents and the ecological environment. Membrane technology has become an advanced technology for the harmless treatment of uranium-containing solutions due to its high efficiency, energy saving and strong adaptability. The status of membrane technology in treatment of uranium-containing wastewater from the nuclear industry, uranium-contaminated surface water and groundwater were reviewed. The research development of ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis, liquid membrane, membrane distillation and electrodialysis in the treatment of uranium-containing solutions were mainly summarized. By introducing the basic principles of various membrane processes, analyzing the influence of operating conditions and membrane properties on uranium removal efficiency, the advantages and limitations of these membrane processes in treatment of uranium-containing solutions were discussed. In general, membrane technology could effectively remove uranium from wastewater with good retention. Some membrane processes had certain selectivity for uranium, which was beneficial to recover uranium from high-salinity wastewater.

Key words: membrane separation; uranium-containing wastewater; pressure driven membrane

铀(U)作为一种重要的核工业原料,在现代国防和核能源发展中发挥着重大的支撑作用。然而,在铀矿的开采、加工冶炼和使用过程中会产生大量的放射性含铀废水,监测显示,我国西南某铀尾矿渗

滤液中铀的质量浓度达 19.8 mg/L^[1];美国犹他州某铀矿测井中铀质量浓度为 16.3 mg/L^[2]。水溶液中铀主要以四价和六价形式存在。其中,六价铀[U(VI)]可溶性较好,迁移性强,可扩散至地表水及地下水中,

[基金项目] 江西省自然科学基金(20202BAB201013);江西省教育厅基金(GJJ170442)

造成严重的环境问题,威胁人类健康和生态安全。李艳梅等^[3]报道了我国某铀尾矿库下游地下水中铀平均质量浓度为 128 $\mu\text{g/L}$; H. M. A. ROSSITER 等^[4]报道了澳大利亚某受铀污染的地下水中铀质量浓度高达 295 $\mu\text{g/L}$,远高于世界卫生组织定义的饮用水中铀的质量浓度(15 $\mu\text{g/L}$)^[5]。因此,如何高效安全地处置核工业含铀废水及去除地表及地下饮用水中的铀是全世界面临的重大难题。

目前,处理含铀溶液的方法包括:蒸发浓缩法、化学沉淀法、离子交换法、吸附法和膜分离法^[6]。其中,膜分离技术是一种相对较新且发展迅速的方法,它以具有选择性透过功能的膜为分离介质,通过在膜两侧施加推动力(如压力差、浓度差、电位差等),使原料液中某组分选择性地透过膜,其他组分被拦截而富集于原料液中。膜工艺从核燃料循环的前端即采矿阶段,到后端的放射性废物安全处置,均展现出较大的应用潜力^[7]。笔者通过介绍各类膜过程在

含铀溶液处理中的应用,总结膜分离技术的优点和存在的问题,为进一步发展膜法处理含铀溶液提供重要依据。

1 压力驱动膜过程

1.1 超滤

超滤(UF)是在压力驱动下,利用超滤膜孔的筛分作用,将废水中大于膜孔的物质截留而分离的膜过程。通常超滤膜的孔径为 5~100 nm,能够拦截废水中的颗粒、胶体、有机大分子等物质,不能直接截留无机金属离子。因此,单纯的超滤过程一般不用于去除废水中的铀离子,而是作为纳滤、反渗透及其他分离过程的预处理步骤^[4,8]。然而,鉴于超滤过程的低操作压力和高产水量的优点,国内外学者尝试借助其他物理或化学过程(如吸附、络合等),将铀离子转变为尺寸较大的物质再进行超滤,获得了较好的铀去除效果。近年来报道的用于含铀废水处理的超滤耦合过程及其处理效果见表 1。

表 1 超滤耦合过程及其处理含铀溶液的性能

Table 1 Coupling processes with ultrafiltration and their performance in treatment of uranium-containing solutions

超滤耦合过程	超滤膜型号	制造商	MWCO/ku	操作条件(添加试剂,原料液铀质量浓度,操作压力)	铀截留率/%	通量/ ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$)	参考文献
吸附-超滤	UPM-20	Vladipor	20	蒙脱石, 10 mg/L, 0.2 MPa	88~91	235~290	[9]
	GK-3K	GE water	3	H_2O_2 , 3 935 mg/L, 0.24 MPa	95	64	[10]
	GM-8K	GE water	8	H_2O_2 , 3 935 mg/L, 0.17 MPa	85	99	[10]
纳米簇-超滤	PS30	Sepro	20	H_2O_2 , 3 935 mg/L, 0.034 MPa	67	216	[10]
	UF	Millipore	3	SDS, 65.8 mg/L, 0.17 MPa	80.1	68.5	[11]
	CA	—	10	Triton X-100, 5.95 mg/L, 0.3 MPa	91	—	[12]
胶束强化超滤	UPM-20	Vladipor	—	PEI, 10 mg/L, 0.2 MPa	99.9	396	[13]
	CA	—	—	PAMAM, 103 mg/L, —	90.29	—	[14]
	CA	Fisher Scientific	6	PDADMAC, 23.8 mg/L, —	99.6	—	[15]
	PS-100	Mifil Minsk	—	PAO, 33 mg/L, —	94~99.8	—	[16]

注: MWCO 表示截留分子质量; CA 为再生纤维素膜; SDS 为十二烷基硫酸钠; Triton X-100 为聚乙二醇辛基苯基醚; PEI 为聚乙烯亚胺; PAMAM 为聚酰胺-胺型树枝状大分子; PDADMAC 为(聚二烯丙基二甲基氯化铵); PAO 为磷酸胍低聚醚。

由表 1 可知,通过吸附到多孔颗粒中或过氧化氢处理形成纳米颗粒团簇,再结合低截留分子质量的超滤膜,可以获得 67%~95% 的铀截留率^[9-10];通过添加表面活性剂或大分子物质络合铀酰离子,也可获得 80%~99.9% 的铀截留率^[11,13]。

胶束强化超滤过程(MEUF)是利用表面活性剂静电结合带相反电荷离子的特性,通过超滤浓缩表面活性剂胶束和被结合的离子,实现废水中目标离子分离的一种膜过程。S. K. MISRA 等^[11]发现阴离子表面活性剂 SDS 带负电的磺酸基头部能有效结合带正电的铀

酰离子(UO_2^{2+}),超滤拦截 SDS 胶束的同时拦截被吸附的铀离子,铀的截留率达 80%。E. PRAMAURO 等^[12]利用 TritonX-100 和 1-丁基-(2-吡啶基偶氮)-2-萘酚(PAN-C4)组成的混合表面活性剂,并以醋酸纤维素超滤膜(MWCO 10 ku)过滤,可选择性地从含 Sr^{2+} 和 Cd^{2+} 的酸性废水中回收铀。当 pH 为 3 时,废水中 94% 的铀被截留,而 Sr^{2+} 和 Cd^{2+} 的截留率仅为 30% 和 24%。MEUF 过程工艺简单、处理效果好,然而至今还未开发出经济有效的方法回收再利用超滤浓水中的表面活性剂^[17]。此外,表面活性剂的相对分子质量小,未形成胶束的表

面活性剂分子会透过超滤膜,进入到滤液中。该过程在去除目标铀酰离子的同时,可能会引入其他污染物(表面活性剂本身)。

聚合物强化超滤过程(PEUF)利用水溶性聚合物与目标离子以静电作用或配位作用形成聚合物-金属络合物,由于聚合物分子质量大于超滤膜的MWCO,聚合物及其络合离子被超滤截留,而未被络合的离子透过膜,最终实现目标离子的选择性分离。与MEUF过程相比,PEUF过程可以通过相对简单的操作,如改变pH解络合或电化学沉积,使水溶性聚合物循环再利用^[18]。A. P. KRYVORUCHKO等^[13]以聚乙烯亚胺(PEI,相对分子质量750 000)为络合剂,采用孔径为20 nm的聚酰胺超滤膜(UPM-20)处理含铀废水,当pH为5~9时,铀的截留率大于99.9%(0.2 MPa),当pH≤3时,超滤过程对铀截留率很低,可用于PEI回收过程。P. ILAIYARAJA等^[14]采用聚酰胺-胺型树枝状大分子(PAMAM)络合超滤过程处理放射性废水,当pH控制在5.5时,PAMAM可络合大部分放射性核素铀和钚,再生纤维素超滤膜对这两种放射性核素的截留率大于90%,而对溶液中其他非放射性离子Ba²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Mn⁶⁺的截留率小于35%。J. D. ROACH等^[15]利用碳酸盐使水溶液中的铀酰离子主要以UO₂(CO₃)₃⁴⁻形态存在,该复合体与阳离子聚电解质PDADMAC(相对分子质量400 000~500 000)有很强的静电吸引力。当pH为8~11时,PEUF过程可以实现铀和Sr²⁺的选择性分离,铀的截留率大于99.6%,而Sr²⁺的截留率小于6%。PEUF采用高分子质量的聚合物,可以防止络合剂进入滤液中引入其他污染物,同时通过调节pH可以使络合剂循环再利用,在含铀废水处理中是可行的。然而,在实际废水中,共存的有机质(如腐殖酸、单宁酸等)及酸碱盐离子可能与铀酰离子形成复合体或影响聚合物与铀酰离子的络合^[19],从而改变PEUF的铀截留性能。

1.2 纳滤

纳滤(NF)是以孔径1~10 nm的荷电膜为分离介质的压力驱动膜过程。纳滤过程能够有效截留二价及多价离子,而对单价离子的截留性较差,因此纳滤在拦截多价铀酰离子时还具有一定的离子选择性^[20]。

纳滤对水溶液中铀的截留率在较宽的范围内,其处理效果受多种因素的影响,如pH、共存离子、离子强度、原料液中铀浓度、操作压力、错流流速及纳滤膜表面孔径和荷电性质等。M. G. TORKABAD等^[21]报道随

着原料液中pH及铀浓度的增加,NF-1和NF-2聚酰胺纳滤膜的铀截留率增大,水通量下降。利用Visual Minteq软件分析发现,当pH为3~4时,UO₂(NO₃)₂水溶液中铀主要以UO₂²⁺和UO₂OH⁺形态存在;当pH为5~7时,铀主要以(UO₂)₃(OH)₅⁺和(UO₂)₄(OH)₇⁺形态存在;当pH为9时,铀的主导形态为(UO₂)₃(OH)₇⁻和UO₂(OH)₃⁻。随着pH的增大,溶液中主导的铀酰复合体形态增大,大的铀酰复合体较之小复合体具有更大的水合半径,更容易被纳滤截留,铀截留率增大。当原料液中铀质量浓度由7.5 mg/L增至238 mg/L时,由于pH=6时溶液中的主导铀酰复合体带正电荷,易被吸附在带负电荷的纳滤膜表面,导致纳滤膜的铀截留率增大而通量降低。

Junjie SHEN等^[22]认为在纳滤去除水中铀离子的过程中,筛分效应占主导作用。A. FAVRE-RÉGUILLON等^[23]也发现具有大孔径的G10纳滤膜(MWCO 2 500 u)铀截留率明显低于DL、DK纳滤膜(MWCO 150~300 u)。这是因为,纳滤膜的孔径是一把双刃剑,致密的孔径结构有利于拦截铀酰离子及其复合体,同时也高效截留其他非放射性离子,造成渗透压的增高,膜的分离选择性下降。袁中伟等^[24]以NF270和NF90处理重铀酸铵沉淀母液的模拟液,结果显示这两种膜的铀截留率均高于95%,NF270对硝酸铵的截留率低于10%,而致密的NF90对硝酸铵的截留率高于43%。综合考虑认为NF270膜更适用于重铀酸铵沉淀母液的处理过程。

纳滤过程具有离子选择性。在处理生物浸提低品铀矿液时,NF-2纳滤膜的U/K、U/Ca、U/Fe的选择性分别为1.51、1.7、2.71^[25];在处理受铀污染地下水时,DL纳滤膜的U/Na和U/Mg的选择性分别为16和11.8,且该膜的离子选择性受共存离子及其浓度的影响^[22]。

相对于超滤过程,纳滤所需的操作压力较大(0.1~1.0 MPa),水通量较低。虽然纳滤膜能够在一定程度上选择性地截留铀离子,使其他酸碱盐离子或金属离子透过膜,但原料液侧富集的离子浓度不断升高,造成渗透压增大,膜的通量降低。M. G. TORKABAD等^[25]使用市售的纳滤膜NF-1和NF-2从低品位铀矿石的生物浸出液中选择性地浓缩铀,随着渗透液体积的不断增大,纳滤膜的通量持续降低。当渗透液体积占总体积的比值从10%增至80%,NF-1和NF-2膜的通量分别下降64%和84%,铀截留率下降17%和21%。随着运行时间的增加,沉积或吸附在膜表面的溶质不断增加,膜污染加

剧。扫描电子显微镜观察到 NF-2 纳滤膜表面有颗粒物存在。有关纳滤处理含铀废水的膜污染文献报道相对较少,还需要深入研究。此外,铀酰离子易与无机或有机质形成复合体,其在水溶液中的存在形

态复杂。需要针对不同的形态对纳滤截留机理进行研究,以更好地理解 and 预测纳滤膜的性能。

笔者总结了部分用于含铀废水处理的纳滤膜,其处理含铀溶液的性能见表 2。

表 2 纳滤膜及其处理含铀溶液的性能

Table 2 Nanofiltration membranes and their performance in treatment of uranium-containing solution

纳滤膜型号	制造商	操作条件(原料液铀质量浓度,操作压力)	铀截留率/%	通量/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-1}$)	参考文献
TFC-S	Koch Membrane System	0.295 mg/L, 1.1 MPa	97.6	~23	[4]
NF-1	Sepro	15 mg/L, 1.0 MPa	40.8~84.4	~45	[21]
NF-2	Sepro	15 mg/L, 1.0 MPa	37.3~96.6	~212	[21]
G10	Osmonics	2 mg/L, 0.1 MPa	40	—	[23]
NF270	Dow Filmtec	40 mg/L, 1.0 MPa	97	6	[24]
DL	Osmonics	2 mg/L, 0.1 MPa	95	—	[23]
		1 mg/L, 0.8 MPa	94~98	35~70	[26]
DK	Osmonics	2 mg/L, 0.1 MPa	99	—	[23]
		1 mg/L, 0.8 MPa	96~99	35~70	[26]
HL	Osmonics	1 mg/L, 0.8 MPa	88	35~70	[26]
NF45	Dow Filmtec	1 mg/L, 0.8 MPa	81	35~70	[26]
NF90	Dow Filmtec	0.295 mg/L, 1.1 MPa	>99.7	~21	[4]
		40 mg/L, 1.0 MPa	>95	10.6	[24]
		1 mg/L, 0.8 MPa	82	35~70	[26]
		8 mg/L, 0.5 MPa	97	67.4	[27]
陶瓷膜	—	2 mg/L, 1.0 MPa	91	14.1	[28]

1.3 反渗透

反渗透(RO)与纳滤过程相近。两者区别在于反渗透所采用的膜更为致密、操作压力要求更高(0.1~10.0 MPa)。理论上,反渗透能去除水溶液中

几乎所有污染物(包括无机盐、金属离子、有机物和胶体等),同时获得回用水。近年来报道的部分用于含铀废水处理的反渗透膜及其参数,以及其处理含铀溶液的性能见表 3。

表 3 反渗透处理含铀溶液的性能

Table 3 Reverse osmosis membranes and their performance in treatment of uranium-containing solution

反渗透膜型号	制造商	材料	操作条件(原料液铀质量浓度,操作压力)	铀截留率/%	参考文献
BW30	Filmtec	聚酰胺	0.295 mg/L, 1.1 MPa	>99.7	[4]
ESPA4	Hydranautics	聚酰胺	0.295 mg/L, 1.1 MPa	>99.7	[4]
RO	Saehan	—	0.76 mg/L, 0.6 MPa	>99.6	[8]
FT-30	Filmtec	—	720 mg/L, 5.5 MPa	99.6	[29]
DTRO	—	聚酰胺	6.8 mg/L, 7.0 MPa	>99.3	[30]
TFC	—	—	0.027 mg/L, —	>99.6	[31]
HR-05	WaterFilter	芳香聚酰胺	0.09 mg/L, —	>99	[32]
AG4040	Osmonics	聚酰胺	0.187 mg/L, 0.8 MPa	>98.6	[33]

由表 3 可知,不同厂家生产的反渗透膜对水溶液中铀的截留率均可达到 99% 以上。如此高的铀截留率使得反渗透过程可实现含铀废水的高度浓缩,并使出水中铀浓度达到排放要求。如 G.H. HSIUE 等^[29]在 5.5 MPa 的操作压力下采用 FT-30 反渗透膜处理铀加工废水(铀质量浓度为 0.72 g/L),批次实验后废水体积减小为原体积的 30%(铀质量浓度为 2.1 g/L),铀截留率达 99.6%。黄万波等^[30]采用 DTRO 反渗透膜处理经蒸氨和超滤后的铵盐沉淀含

铀废水,该废水中铀质量浓度为 6.8 mg/L,氨氮质量浓度为 3.89 g/L,在 7.0 MPa 的操作压力下经两级三段反渗透处理后,出水铀质量浓度低于 0.05 mg/L,铀截留率大于 99.3%,同时氨氮的脱除率约为 94%,淡水总回收率大于 70%。

此外,反渗透在截留废水中铀的同时,亦能有效截留废水中的其他非放射性酸碱盐离子或金属离子。与纳滤过程相近,随着运行时间的增加,渗透压增大,水通量下降。因此,反渗透适用于处理低浓度

的含铀废水,特别是含微量铀的地表及地下水。2020年,美国环境保护署(EPA)^[31]报道了爱达荷州某偏远社区含铀井水(铀质量浓度 27.4 $\mu\text{g/L}$)的反渗透处理效果,结果显示安装在住户家庭中的 RO 装置可有效去除井水中的各种污染物,铀的截留率大于 99.6%,RO 出水铀质量浓度低于 0.1 $\mu\text{g/L}$,已长期作为该社区用户的饮用水。M. MONTAÑA 等^[34]亦报道采用 BW30LE-440 反渗透膜处理 Llobregat 河河水以供应巴塞罗那城市用水。

溶液中离子强度、共存离子及操作压力对反渗透处理含铀溶液的效果影响较大,pH 对截留率的影响相对较小^[8,35]。当原料液中硝酸铵浓度由 0 增至 0.5 mol/L,RO 水通量降低 87.3%,产水中铀酰离子的含量增大 5 倍,铀截留率下降;而随着 pH 的增大(4~9.5),RO 膜水通量几乎不变,铀截留率有少量提高^[8]。M. HOYER 等^[35]以 RO 处理德国某废弃铀矿井水,发现在相同的操作压力(2.0 MPa)和反渗透膜条件下,RO 对富含硫酸盐的矿井水的铀截留率为 54.6%,而对富含碳酸盐的矿井水的铀截留率可达 98%。铀在富含硫酸盐的矿井水中主要以中性的 UO_2SO_4 (68%)、游离的 UO_2^{2+} (28%) 形态存在,而在富含碳酸盐的矿井水中主要以中性的 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 存在。 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 尺寸较大,膜对富含碳酸盐的矿井水的铀截留率很高。

反渗透能有效去除含铀溶液中的各种污染物,多级 RO 处理后可直接获得回用水或饮用水。然而该过程缺乏离子选择性,不能区分水溶液中放射性核素与非放射性酸碱盐离子,对于含盐浓度较高的放射性废水,其所产生的放射性浓水体积较大、水的回收率较低。此外,反渗透运行成本较高,对进水水质要求严格,一般需经微滤或超滤预处理。

2 膜蒸馏

膜蒸馏(MD)是利用疏水微孔膜两侧的蒸汽压差为传质推动力的膜分离过程。它是膜技术与蒸发过程相结合的分选过程。与蒸馏相比,MD 过程可以低温运行(40~80 $^{\circ}\text{C}$)且设备较小。理论上,MD 过程能够截留所有的离子、大分子、胶体、细胞和其他非挥发性物质,其对铀的截留率也很高,可截留水溶液中 99% 以上的铀离子。段小林等^[36]采用真空膜蒸馏法(VMD)处理质量浓度为 5 mg/L 的含铀废水。发现当

料液温度为 55 $^{\circ}\text{C}$,下游侧压力为 2.66 kPa 时,聚丙烯微孔膜的铀截留率为 99.1%,通量为 3.5 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。胡欣扬等^[37]利用聚四氟乙烯中空纤维膜组件处理核燃料元件生产工艺低放废水。结果显示,当料液温度为 75 $^{\circ}\text{C}$,铀截留率大于 99.99%,膜通量初始为 2.2 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,随着运行时间延长膜通量呈现下降趋势。馏出液中铀质量浓度低于 1 $\mu\text{g/L}$,满足国家排放标准。S. YARLAGADDA 等^[38]采用直接接触式膜蒸馏法(DCMD)处理铀质量浓度为 0.1~0.4 mg/L 的地下水,发现孔径为 0.22 μm 的聚丙烯和聚四氟乙烯微孔膜均能达到大于 99.5% 的铀截留性能,并且水通量随着膜两侧温差及料液流速的增大而增加。

由于原料液中铀浓度或盐离子浓度对 MD 水通量和截留率的影响相对较小(<5%),膜蒸馏较适用于中低水平的放射性废水处理。单级 MD 过程可获得较高浓度的放射性浓水,有效减少固化处理费用。然而该过程在没有废弃热源可利用时,能耗较大,需开发高效的潜热回收装置。此外,MD 过程易出现膜润湿及膜污染问题,长期运行过程中浓缩料液易在膜表面形成盐结晶,造成膜污染,并提高膜表面的亲水性,使得膜润湿风险增大。

3 液膜

液膜法与溶剂萃取过程类似。所不同的是,液膜法的萃取和反萃取过程分别发生在膜的两侧界面,溶质从料液相萃入膜相,并扩散到膜相的另一侧,再被反萃取入接收相,实现萃取和反萃取的内耦合。该过程的传质推动力是膜两侧的化学势梯度。铀载体主要是包含有机磷酸酯类的化合物,如磷酸三丁酯、磷酸二异辛酯基、三辛基氧化膦等。不同的液膜组成和结构,铀的去除率差异较大。

液膜法可分为乳化液膜法和支撑液膜法。乳化液膜法是制备油包水的乳状液滴,将该乳状液滴与原料液共混搅拌,铀离子可从原料液中萃取出再反萃取入乳状液滴的内水相(接收相),最后分离出乳状液滴并破乳获得浓缩的含铀溶液。乳化液膜法能够去除或回收水溶液中大部分铀。P. ZAHERI 等^[39]采用 2-噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)为载体制备乳化液膜,当乳化液膜与原料液体积比为 0.2 时,5 min 内废水中铀的去除率达到 99.8%。然而,乳化液膜的稳定性较差,表现出渗漏和溶胀。复合乳化剂可在一定程度上改善其稳定性,如 S. S. KULKARNI 等^[40]

采用油溶性和水溶性两种表面活性剂为乳化剂制乳,有效地抑制接收相的泄漏及乳液溶胀,接收相中铀质量浓度高达 19 g/L,铀回收率为 99.6%。此外,通过在 HTTA/Span-80/煤油的油相中添加膜改性剂(如聚异丁二烯)也可将乳液破损率和溶胀率分别降低至 0.39% 和 0^[41]。乳液液膜法处理含铀废水具有传质面积大、速率快且选择性好的优点,但其大规模工业应用还受制乳、破乳工艺及液膜稳定性的限制。

支撑液膜主要采用惰性多孔膜,液膜溶液借助微孔的毛细管力含浸于孔内。其分离机理为将料液和反萃取液分别置于液膜两侧,利用液膜内发生的促进传输作用,将待分离物质从料液侧传输到反萃取侧。目前常用的多孔膜有聚四氟乙烯膜(PTFE)、聚偏氟乙烯膜

(PVDF)、聚丙烯膜(PP)等。支撑液膜的试剂消耗量少,且具有类似生物膜的能动输送功能,对铀的分离选择性强。C. S. KEDARI 等^[42]采用三辛基氧化膦(TOPO)/十二烷烃/PTFE 支撑液膜,处理含有多种金属离子(如 Al³⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、Mg²⁺等)的含铀废水。结果显示 95% 的铀传质到反萃取相中,而其他离子几乎没有进入反萃取相。在处理含 2.75 g/L 的钍和 49 mg/L 的铀废水溶液时,发现 90% 的铀进入到反萃取相中,仅 8% 的钍被萃取到反萃取相中。然而,由于蒸发或膜两侧压差过大导致溶剂易从支撑孔中挤出,支撑液膜存在固定化溶剂流失的问题,另外,支撑液膜的稳定性较差、膜寿命相对较短。

笔者对近年来液膜法处理含铀废水的部分代表性研究进行了总结,具体见表 4。

表 4 液膜处理含铀溶液的性能

Table 4 Performance of liquid membranes in treatment of uranium-containing solutions

液膜过程	载体	表面活性剂或支撑膜	操作条件(原料液铀质量浓度, pH)	铀去除率/%	参考文献
乳化液膜法	HTTA	Span-80	23.8 mg/L, 5	99.8	[39]
	TBP	Abil WE 09, PAM-co-PAA	300 mg/L, 4~4.5	96	[40]
	HTTA	Span-80, 煤油	25 mg/L, 5	95.2	[41]
	P ₂₀₄	Span-80	100 mg/L, —	>99.5	[43]
支撑液膜法	TOPO	PTFE	50 mg/L, —	95	[42]
	Aliquit336+TBP	PP	45 mg/L, —	42	[44]
	D2EHPA	PVDF	0.1 mg/L, 3	98	[45]
	TODGA	PTFE	18 325 mg/L, —	>75	[46]

注: HTTA 为 2-噻吩甲酰三氟丙酮; Span-80 为脱水山梨醇单油酸酯; TBP 为磷酸三丁酯; Abil WE 09 为聚甘油-4-异硬脂酸酯; PAM-co-PAA 为(聚丙烯酰胺-共-丙烯酸); P₂₀₄ 为磷酸二异辛酯; TOPO 为三辛基氧化膦; Aliquit336 为甲基三辛基氯化铵; D2EHPA 为双(2-乙基己基)磷酸; TODGA 为四辛基二甘醇酰胺。

4 电驱动膜过程

电渗析(ED)是一种以直流电场为驱动力,利用离子交换膜的选择透过性,从溶液中脱除或富集电解质的膜过程,在脱盐、酸及重金属的回收中应用较广泛。然而,ED 法处理含铀废水的研究报道较少。这是因为水溶液中离子的特性对 ED 处理效率影响显著, U(VI) 易与其他离子形成复合物,其相对分子质量和水合离子半径较大,采用 ED 去除的效率较其他离子(如 Li⁺、K⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻等)的低^[47]。如 C. ONORATO 等^[47]以澳大利亚某地下水(铀质量浓度 0.26 mg/L)为处理对象,该天然地下水(pH=8.4)中铀主要以 UO₂(CO₃)₃⁴⁻、(UO₂)₂CO₃(OH)₃⁻和 UO₂(CO₃)₂²⁻形态存在,这些复合体的分子质量[如 UO₂(CO₃)₃⁴⁻, 330 g/mol]较地下水中其他无机离子大的多,当外加电压为 12 V 时,铀的去除率为 0,继续增大电压至 18 V,铀的去除率也仅增至 29%。此外,

pH 也影响着溶液中铀的存在形态,低 pH 有利于铀的去除,如当 pH 为 3 时,ED 对铀的去除率可大于 99%。目前关于 ED 处理含铀废水的研究相对较少。针对溶液中共存离子、离子强度等对 ED 去除铀效果的影响及其长期运行情况还需要进行更为广泛的研究。

5 总结

膜技术在含铀溶液处理中展现出较好的应用前景,可根据含铀溶液水质特点选择不同的膜处理工艺。此外,多种膜过程组合使用可达到出水水质稳定、浓缩倍数高且运行费用低的目的,多级多段配置亦可最大限度地降低出水中铀的含量,满足实际需求。然而,膜技术在含铀废水工业化应用中面临着以下两方面的重要问题:(1)膜污染;(2)放射性物质对膜造成的辐照损害。以上两方面相互关联,并最终影响膜的寿命和含铀废水的处理成本。

为了能更深入地了解膜技术处理含铀溶液过程

和放射性物质对膜的辐照影响,未来的研究工作需要以下方面进行拓展和深入:(1)溶液中共存物质对铀存在形态及膜分离机制的影响;(2)膜处理过程中铀在膜上沉积特点及其对膜结构和物理化学性质的影响;(3)开发耐辐照或稳定性强的新型膜。

参考文献

- [1] 吕俊文,邓钦文,张宇,等.黏性土对铀尾矿酸性渗滤水的净化性能研究[J].环境工程,2014,32(1):1-5.
LÜ Junwen, DENG Qinwen, ZHANG Yu, et al. Study on purification ability of clay soil on acidic seepage from uranium tailings[J]. Environmental Engineering, 2014, 32(1): 1-5.
- [2] FELTCORN E, NAFTZ D L, FULLER C C, et al. Field demonstration of permeable reactive barriers to control uranium contamination in ground water[C]//Tucson: Waste Management Conference, 2001: 1-11.
- [3] 李艳梅,高柏,马文洁,等.某铀尾矿库下游地下水中U形态特征研究[J].有色金属工程,2019,9(12):112-118.
LI Yanmei, GAO Bai, MA Wenjie, et al. Morphological characteristics of heavy metals and radionuclides of groundwater in the downstream of a uranium tailings reservoir[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(12): 112-118.
- [4] ROSSITER H M A, GRAHAM M C, SCHÄFER A I. Impact of speciation on behaviour of uranium in a solar powered membrane system for treatment of brackish groundwater[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71(1): 89-96.
- [5] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality[M]. 3rd. Geneva: WHO Press, 2004: 515.
- [6] 骆毅,杨金辉,黎传书,等.猪骨羟基磷灰石的制备及其对铀的吸附[J].工业水处理,2020,40(8):69-74.
LUO Yi, YANG Jinhui, LI Chuanshu, et al. Preparation of porcine bone based hydroxyapatite and its adsorption to uranium[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(8): 69-74.
- [7] PABBY A K, RIZVI S S H, REQUENA A M S. Handbook of membrane separations[M]. Florida: CRC Press, 2008: 827-828.
- [8] 陈晓彤,权英,王阳,等.超滤-反渗透-连续电渗析组合工艺处理含铀工艺废水[J].水处理技术,2014,40(6):93-95.
CHEN Xiaotong, QUAN Ying, WANG Yang, et al. Treatment of uranium-containing process wastewater with high-level by uf-ro-edi[J]. Technology of Water Treatment, 2014, 40(6): 93-95.
- [9] YURLOVA L Y. Removal of U(VI) from waters by ultrafiltration using dynamic membranes formed from montmorillonite and the layered double hydroxide Zn-Al-EDTA[J]. Journal of Water Chemistry and Technology, 2020, 42(2): 120-125.
- [10] WYLIE E M, PERUSKI K M, WEIDMAN J L, et al. Ultrafiltration of uranyl peroxide nanoclusters for the separation of uranium from aqueous solution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(1): 473-479.
- [11] MISRA S K, MAHATELE A K, TRIPATHI S C, et al. Studies on the simultaneous removal of dissolved DBP and TBP as well as uranyl ions from aqueous solutions by using Micellar-Enhanced Ultrafiltration Technique[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(1/2): 47-51.
- [12] PRAMAURO E, PREVOT A B, ZELANO V, et al. Selective recovery of uranium(VI) from aqueous acid solutions using micellar ultrafiltration[J]. The Analyst, 1996, 121(10): 1401.
- [13] KRYVORUCHKO A P, YURLOVA L Y, ATAMANENKO I D, et al. Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water[J]. Desalination, 2004, 162: 229-236.
- [14] ILAIYARAJA P, DEB A K S, PONRAJU D. Removal of uranium and thorium from aqueous solution by ultrafiltration (UF) and PAMAM dendrimer assisted ultrafiltration (DAUF)[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, 303(1): 441-450.
- [15] ROACH J D, ZAPIEN J H. Inorganic ligand-modified, colloid-enhanced ultrafiltration: A novel method for removing uranium from aqueous solution[J]. Water Research, 2009, 43(18): 4751-4759.
- [16] RUDENKO L I, GUMENNAYA O A, DZHUZHA O V, et al. Decontamination of liquid radioactive waste from transuranium elements and uranium by complexation with functionalized oligoethers, combined with ultrafiltration[J]. Radiochemistry, 2011, 53(4): 449-452.
- [17] 姚青旭,贾铭椿,王晓伟.胶束强化超滤技术在重金属废水处理中的研究进展[J].中国工程科学,2014,16(7):95-99.
YAO Qingxu, JIA Mingchun, WANG Xiaowei. Research progress of micellar enhanced ultrafiltration for treatment of wastewater containing heavy metal ions[J]. Engineering Sciences, 2014, 16(7): 95-99.
- [18] 陈志新.络合-超滤-电沉积处理含镍废水的研究[D].湘潭:湖南科技大学,2017.
CHEN Zhixin. Removal of nickel(II) from aqueous solution by complexation-ultrafiltration-electrodeposition technique[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2017.
- [19] SEMIÃO A J C, ROSSITER H M A, SCHÄFER A I. Impact of organic matter and speciation on the behaviour of uranium in submerged ultrafiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 348(1/2): 174-180.
- [20] CHUNG C V, BUU N Q, CHAU N H. Influence of surface charge and solution pH on the performance characteristics of a nanofiltration membrane[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2005, 6(3/4): 246-250.
- [21] TORKABAD M G, KESHTKAR A R, SAFDARI S J. Comparison of polyethersulfone and polyamide nanofiltration membranes for uranium removal from aqueous solution[J]. Progress in Nuclear Energy, 2017, 94: 93-100.
- [22] SHEN Junjie, SCHÄFER A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review[J]. Chemosphere, 2014, 117: 679-691.
- [23] FAVRE-RÉGUILLON A, LEBUZIT G, MURAT D, et al. Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration[J]. Water Research, 2008, 42(4/5): 1160-1166.
- [24] 袁中伟,汪润慈,晏太红,等.纳滤处理重铀酸铵沉淀母液的研究[J].原子能科学技术,2018,52(2):193-198.
YUAN Zhongwei, WANG Runcei, YAN Taihong, et al. Treatment of ammonium diuranate mother liquor by nanofiltration[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2018, 52(2): 193-198.

- [25] TORKABAD M G, KESHTKAR A R, SAFDARI S J. Selective concentration of uranium from bioleach liquor of low-grade uranium ore by nanofiltration process[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 178: 106–115.
- [26] RAFF O, WILKEN R D. Removal of dissolved uranium by nanofiltration[J]. *Desalination*, 1999, 122(2/3): 147–150.
- [27] CHUNG Y, PARK D, KIM H, et al. The impact of gamma-irradiation from radioactive liquid wastewater on polymeric structures of nanofiltration(NF) membranes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123578.
- [28] CHUNG Y, YUN Y M, KIM Y J, et al. Preparation of alumina-zirconia (Al-Zr) ceramic nanofiltration(NF) membrane for the removal of uranium in aquatic system[J]. *Water Supply*, 2019, 19(3): 789–795.
- [29] HSIUE G H, PUNG L S, CHU Minlin, et al. Treatment of uranium effluent by reverse osmosis membrane[J]. *Desalination*, 1989, 71(1): 35–44.
- [30] 黄万波, 温国义, 武爱国, 等. 反渗透处理铍盐沉淀后含铀废水技术研究[C]//2010中国核学会核化工分会成立三十周年庆祝大会暨全国核化工学术交流年会会议论文集. 中国核学会核化工分会: 中国核学会, 2010, 245–253.
- HUANG Wanbo, WEN Guoyi, WU Aiguo, et al. Reverse osmosis technology for uranium-containing wastewater treatment after ammonium salt precipitation [C]//Proceedings of the 30th anniversary celebration conference of the nuclear chemical branch of the Chinese nuclear society and the national nuclear chemical academic exchange annual conference. Nuclear chemical branch of Chinese nuclear society: Chinese Nuclear Society, 2010: 245–253.
- [31] CHEN A S C, WANG Lili, SORG T J, et al. Removing arsenic and co-occurring contaminants from drinking water by full-scale ion exchange and point-of-use/point-of-entry reverse osmosis systems[J]. *Water Research*, 2020, 172: 115455.
- [32] HUIKURI P, SALONEN L, RAFF O. Removal of natural radionuclides from drinking water by point of entry reverse osmosis[J]. *Desalination*, 1998, 119(1/2/3): 235–239.
- [33] KHEDR M G. Radioactive contamination of groundwater, special aspects and advantages of removal by reverse osmosis and nanofiltration[J]. *Desalination*, 2013, 321: 47–54.
- [34] MONTAÑA M, CAMACHO A, SERRANO I, et al. Removal of radionuclides in drinking water by membrane treatment using ultrafiltration, reverse osmosis and electrodialysis reversal[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013, 125: 86–92.
- [35] HOYER M, ZABELT D, STEUDTNER R, et al. Influence of speciation during membrane treatment of uranium contaminated water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132: 413–421.
- [36] 段小林, 陈冰冰, 李启成. 真空膜蒸馏法处理含铀废水[J]. *核化学与放射化学*, 2006, 28(4): 220–224.
- DUAN Xiaolin, CHEN Bingbing, LI Qicheng. Treatment of uranium-bearing wastewater by vacuum membrane distillation[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2006, 28(4): 220–224.
- [37] 胡欣扬, 董发勤, 聂小琴, 等. 真空膜蒸馏技术的工艺条件优化及其在深度净化低放含铀废液中的应用[J]. *西南科技大学学报*, 2020, 35(2): 1–6.
- HU Xinyang, DONG Faqin, NIE Xiaoqin, et al. Experimental research of vacuum membrane distillation technology for deep purification of low-level uranium-containing wastewater[J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 2020, 35(2): 1–6.
- [38] YARLAGADDA S, GUDE V G, CAMACHO L M, et al. Potable water recovery from As, U, and F contaminated ground waters by direct contact membrane distillation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3): 1388–1394.
- [39] ZAHERI P, DAVARKHAH R. Rapid removal of uranium from aqueous solution by emulsion liquid membrane containing thenoyl-trifluoroacetone[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 4064–4068.
- [40] KULKARNI S S, JUVEKAR V A, MUKHOPADHYAY S. Intensification of emulsion liquid membrane extraction of uranium(VI) by replacing nitric acid with sodium nitrate solution[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2018, 125: 18–26.
- [41] ARDEHALI B A, ZAHERI P, YOUSEFI T. The effect of operational conditions on the stability and efficiency of an emulsion liquid membrane system for removal of uranium[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2020, 130: 103532.
- [42] KEDARI C S, PANDIT S S, GANDHI P M. Separation by competitive transport of uranium(VI) and thorium(IV) nitrates across supported renewable liquid membrane containing trioctylphosphine oxide as metal carrier[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 430: 188–195.
- [43] 夏良树, 陈伟, 周彦同, 等. 乳液液膜技术回收处理含铀溶液中铀的研究[J]. *原子能科学技术*, 2014, 48(8): 1356–1363.
- XIA Liangshu, CHEN Wei, ZHOU Yantong, et al. Recovery and treatment of uranium from uranium-containing solution by liquid membrane emulsion technology[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2014, 48(8): 1356–1363.
- [44] PANCHAROEN U, LEEPIPATPIBOON N, RAMAKUL P. Innovative approach to enhance uranium ion flux by consecutive extraction via hollow fiber supported liquid membrane[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17(4): 647–650.
- [45] CANDELA A M, BENATTI V, PALET C. Pre-concentration of Uranium(VI) using bulk liquid and supported liquid membrane systems optimized containing bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier in low concentrations[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 120: 172–179.
- [46] KUMAR R, ANSARI S A, KANDWAL P, et al. Pertraction of U(VI) through liquid membranes using monoamides as carrier ligands: Experimental and theoretical studies[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 323(2): 983–991.
- [47] ONORATO C, BANASIAK L J, SCHÄFER A I. Inorganic trace contaminant removal from real brackish groundwater using electrodialysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 187: 426–435.
-
- [作者简介] 周慧(1988—), 博士, 讲师。电话: 18270861896, E-mail: dubuqingyu88@163.com。
- [收稿日期] 2022-03-01(修改稿)