

含氟含铀废水氟化钙共沉淀试验研究

汪萍, 张露*, 魏国良, 吕彩霞, 谢树军, 黄敏杰

(环境保护部核与辐射安全中心, 北京 100082)

摘要:以含氟含铀废水为研究对象,开展了石灰乳沉淀除F效果验证,U共沉淀效果研究,石灰乳量与F、U沉淀效果研究等试验工作,明确在本实验体系下,U的共沉淀效率为87.0%~99.8%,回收率为93.58%~115.75%,并通过实验对核燃料循环设施废水处理工艺的改进提出了相关建议。

关键词:含氟含铀废水;氟化钙共沉淀;清洁解控

中图分类号:TL941

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0138-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.034

Co-precipitation of calcium fluoride from wastewater containing fluoride and uranium

WANG Ping, ZHANG Lu*, WEI Guo-liang, LV Cai-xia, XIE Shu-jun, HUANG Min-jie

(Nuclear and Radiation Safety Center of MEP, Beijing 100082, China)

Abstract: Wastewater containing fluoride and uranium is used to study the fluorine removal effect and the uranium co-precipitation effect with lime-milk as precipitant. The relationship between the quantity of lime milk and the co-precipitation effects of fluorine and uranium is investigated. The uranium co-precipitation efficiency and the uranium recovery rate are 87.0% - 99.8% and 93.58% - 115.75%, respectively. Some suggestions about the improvement of treatment process for radioactive wastewater in the nuclear fuel cycle facilities are put forward as well.

Key words: wastewater containing fluoride and uranium; calcium fluoride co-precipitation; clearance

在核燃料循环生产中会产生含氟含铀废水。国家对于铀和氟的排放均有严格的标准要求:废水总排口处铀质量浓度不大于0.05 mg/L^[1],氟质量浓度不大于10 mg/L^[2]。有效回收、处理废液中的铀和氟是控制核燃料循环生产对环境影响的重要工作。在其废水处理工艺中还会产生含铀氟化钙渣,通常要求其放射性活度尽量达到国家要求的解控水平:铀含量 < 1 Bq/g^[3-4]。含铀氟化钙渣中的放射性(铀含量)与进入沉淀工艺的废水中的铀浓度和铀的共沉淀效率有关。本文中将对氟化钙共沉淀工艺的除氟和除铀效率进行测定,并对实验结果进行深入探讨。

使废液迅速成为碱性,使废水中的氨蒸发回收,同时氟离子与石灰乳生成氟化钙沉淀,反应式如下:

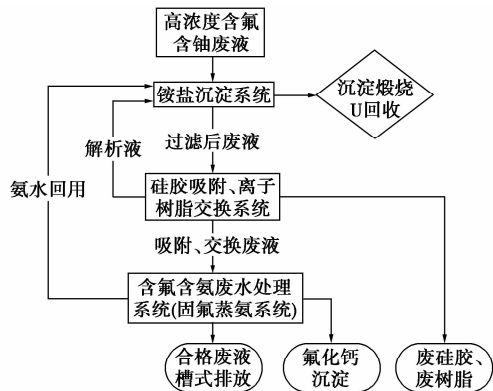
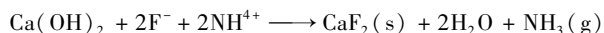


图1 含氟含铀废水处理工艺流程示意图

1 废水处理工艺流程与实验原理

1.1 含氟含铀废水处理工艺原理

目前,核燃料循环生产企业多是采用铵盐沉淀、离子交换树脂或硅胶吸附回收废水中的铀,采用石灰乳与氟离子反应生成氟化钙沉淀除氟的废水处理工艺,如图1所示。含铀氟化钙沉淀主要在含氟含氨废水处理系统产生。在该系统中,加入石灰乳可

进入该系统的废液中残留有少量铀,部分铀会共沉淀到氟化钙中,使氟化钙沉淀具有一定的放射性。实际上,核燃料循环生产企业产生的含氟含铀废水因U含量较低,大多数已不需要通过铵盐沉淀工序处理,可直接仅通过硅胶或树脂交换工艺后进入含氟含氨废水处理系统(以下简称CaF₂沉淀工

收稿日期:2016-05-12

作者简介:汪萍(1978-),女,硕士,高级工程师,主要从事核化工与环境保护工作,010-82205720,marcy2002@163.com;张露(1981-),男,硕士,高级工程师,主要从事核化工与环境保护相关工作,通讯联系人,010-82205746,ylzhqylzhq@aliyun.com。

序),只发生如下反应:



1.2 进入 CaF_2 沉淀工序的废水特点

进入沉淀工序的废水, F^- 质量浓度通常在 5 ~ 10 g/L, 少量废水 F^- 质量浓度低于 2 g/L。U 含量通常要求控制在 0.1 mg/L 以下。该废水盐分简单, 可在实验室内简单模拟。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

使用的试剂有: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 国产分析纯; 氟化钠, 国产分析纯; 铀标准溶液, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 购买标准物质, 使用时逐级稀释; 中速定性滤纸。

实验用水采用二级除盐水。

电子分析天平: BP221S 型, 德国 sartorius 生产, 感量 0.1 mg, 年检, 并在有效期内。

激光铀荧光测量仪: 型号 MUA, 北京羽纶科技有限公司, 年检, 并在有效期内, 用于滤液中微量 U 测定。

AES-OES: 型号 Optima 5 300 DV, 用于氟化钙中铀的分析。

PXJ-1B 型数字式离子计: 江苏江分电分析仪器有限公司, 用于水相中 F^- 离子分析。

2.2 实验方案

2.2.1 石灰乳沉淀除 F 效果验证实验

根据相关文献和实践经验, 加入过量的生石灰(石灰乳)或少量氯化钙等钙盐, 适当增加废水中的

钙离子浓度, 改变离子化学平衡, 有利于提高除 F 效率, 促进生成氟化钙沉淀。钙离子过剩量小于 40 mg/L 时, 氟离子浓度随钙离子浓度的增大而迅速降低, 而钙离子浓度大于 100 mg/L 时, 氟离子浓度随钙离子浓度变化缓慢^[5]。也有研究认为, 当石灰用量比理论用量过量 8% ~ 10% 时, 氟离子残余量趋于稳定, 此时即使继续加大氧化钙用量, 残余量已变化不大, 而氧化钙过量太多, 会引起沉淀纯度降低^[6]。因此, 本实验选择直接多加入 10% 反应质量 (Ca^{2+} 与 F^- 的摩尔比为 0.55) 的石灰乳。

分别称取 11.05、5.53、2.16、1.38、0.69、0.35 g NaF 于 6 个烧杯中。用 400 mL 去离子水溶解后, 再加入少量分别含有 10.73、5.37、2.15、1.07、0.54、0.11 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的悬浊液, 边加边搅拌, 杯壁附着的石灰乳用烧杯中的悬浊液反复清洗。反应体系最终定容为 500 mL。搅拌沉淀 1 h 后过滤, 取滤液测定 F^- 浓度。

2.2.2 U 共沉淀效果研究

分别称取 5.53 g NaF 于 6 个烧杯中, 加入不同体积的铀标准溶液, 使反应体系(最终 500 mL)中铀的最终质量浓度分别为 1.0、0.5、0.2、0.1、0.05、0.01 mg/L。加约 400 mL 去离子水溶解后, 加入少量含钙量为 5.37 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ca^{2+} 与 F^- 的摩尔比为 0.55) 的悬浊液, 边加边搅拌, 杯壁附着的石灰乳则用烧杯中的悬浊液反复清洗, 反应体系最终定容为 500 mL。沉淀 1 h 后过滤, 取滤液测定 U 浓度。

(上接第 137 页)

- [2] 吴鑫干, 陈舒伐. 苯甲酸的合成和精制[J]. 现代化工, 2000, 20(8): 10-14.
- [3] 李振宇, 秦炜, 黄焱, 等. 溶剂萃取法对苯甲酸废水预处理的研究[J]. 环境科学, 2001, (5): 79-82.
- [4] 朱桂琴, 赵娜, 郭芬芬. H-103 大孔吸附树脂处理废水中苯甲酸的研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(4): 63-65.
- [5] 李鸿江, 温致平, 赵由才. 大孔吸附树脂处理工业废水研究进展[J]. 安全与环境工程, 2010, 17(3): 21-24.
- [6] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [7] 潘碌亭, 吴锦峰, 王键, 等. 铁炭微电解-解酸化-接触氧化法处理有机硅废水的研究[J]. 环境工程学报, 2010, (3): 595-598.
- [8] 乔鹏, 张毅, 黄天寅, 等. 铁炭微电解预处理强酸高盐印染中间体废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4717-4723.

- [9] 任拥政, 章北平, 张晓昱, 等. 铁炭微电解对造纸黑液的脱色处理[J]. 水处理技术, 2006, 32(4): 68-70.
- [10] 赖鹏, 赵华章, 王超, 等. 铁炭微电解深度处理焦化废水的研究[J]. 环境工程学报, 2007, (3): 15-20.
- [11] 杨健, 吴云涛, 邢美燕. 微电解-Fenton 氧化处理难降解萘醌染整废水试验[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33(12): 1635-1640.
- [12] 陆斌, 韦鹤平. 内电解强化处理腈纶废水的试验研究[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2004, 29(11): 1294-1298.
- [13] 冯雅丽, 张茜, 李浩然, 等. 铁炭微电解预处理高浓度高盐制药废水[J]. 环境工程学报, 2012, (11): 3855-3860.
- [14] 林海, 张国华, 陈月芳, 等. A/O 工艺处理高盐混合化工废水的启动研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(8): 179-185.
- [15] Ferro Orozco A M, Lobo C C, Contreras E M, et al. Biodegradation of bisphenol-A (BPA) in activated sludge batch reactors; analysis of the acclimation process[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 85: 392-399. ■

2.2.3 加大石灰乳量与 F、U 沉淀效果研究

根据 2.2.1 与 2.2.2 的实验结论,及实际工艺浓度制定本节实验方案,以判断加入过多的石灰乳量对含铀氟化钙沉淀的影响。

分别称取 11.05、11.05、11.05、11.05、5.53、5.53、5.53、5.53 g NaF 于 8 个烧杯中,根据 NaF 加入量分成 2 组。每组加入不同体积的铀标准溶液,使反应体系(最终 500 mL)中 U 最终质量浓度为 0.1 mg/L,加约 400 mL 去离子水溶解后,逐渐加大石灰乳用量,Ca²⁺ 与 F⁻ 的摩尔比分别为 0.7、0.8、0.9、1.0 搅拌沉淀 1 h 后过滤,取滤液测定 U、F⁻ 浓度。同时,将滤渣与事先准确称量的滤纸一起,转移至已烘干并准确称重的坩埚中,在 105℃ 下烘干 1 h,称重,分析氟化钙沉淀中铀的含量。

3 结果与讨论

3.1 石灰乳沉淀 F⁻ 的实验验证结果

石灰乳沉淀对 F⁻ 去除效果见表 1。

表 1 不同初始浓度 F⁻ 的去除效果表

沉淀前理论质量 浓度/(g·L ⁻¹)	10.0	5.0	2.0	1.0	0.5	0.1
沉淀后测量质量 浓度/(g·L ⁻¹)	0.047	0.025	0.022	0.020	0.018	0.019
沉淀效率/%	99.53	99.50	98.90	98.00	96.40	81.00

由表 1 数据可得,沉淀后,滤液中 F⁻ 浓度为 19~47 mg/L,沉淀效率在 81.00%~99.53%。根据该实验可得出以下结论。

(1)F⁻ 的去除效率随初始溶液氟浓度的减少而降低。溶液中 F⁻ 浓度越低,单位时间沉淀效率越低。

(2)石灰乳沉淀后的溶液中 F⁻ 浓度仍大于 10 mg/L,排放时须有稀释水体或采用其他工艺途径处理。

3.2 共沉淀除铀实验结果

共沉淀除铀实验结果见表 2。

表 2 不同 U 初始浓度共沉淀效果表

沉淀前质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	1.00	0.50	0.20	0.10	0.05	0.01
滤液中质量浓度/ (μg·L ⁻¹)	132.65	46.75	12.45	4.95	0.90	0.20
共沉淀效率/%	87.0	91.0	94.0	95.0	98.2	99.8

由表 2 数据可得,在同等 F⁻ 和石灰乳过量 10% 加入的情况下,不同浓度的 U 经过共沉淀去除后,滤液中 U 浓度在 0.20~132.65 mg/L,共沉淀效率为 87.0%~99.8%。根据该实验可得出以下结论。

(1)该沉淀方法或工艺对 U 有较好的共沉淀去除效果。

(2)共沉淀效率变化不大,在 87.0%~99.8%,略与初始 U 浓度负相关。初始浓度越高,共沉淀效率越低。

(3)滤液中 U 浓度与初始 U 浓度正相关,初始浓度越高,滤液中残留浓度越高。

因此,降低沉淀工艺前的 U 浓度更有利于 U 共沉淀进入氟化钙沉淀中,最终排放废液中 U 浓度越低。

3.3 加大石灰乳量与 F、U 沉淀效果研究

由表 3 可得本实验中关于 U 的回收率在 93.58%~115.75%,对低浓度 U 的试验体系而言是可以接受的。

表 3 加大石灰乳量与 F、U 沉淀效果

编号	1	2	3	4	5	6	7	8
沉淀前 U 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
理论 U 总量/mg	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
F ⁻ 初始质量浓度/(g·L ⁻¹)	10	10	10	10	5	5	5	5
Ca ²⁺ 、F ⁻ 摩尔比	0.7	0.8	0.9	1.0	0.7	0.8	0.9	1.0
滤液中 U 质量浓度/(μg·L ⁻¹)	1.3	1.3	0.4	0.4	1.2	0.5	1.0	0.4
CaF ₂ 中 U 含量/(μg·g ⁻¹)	3.815	3.157	2.843	2.625	6.133	5.319	4.907	4.851
滤液中 F ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	46.5	40.6	42.3	44.0	21.3	21.0	22.6	22.2
U 共沉淀率/%	98.70	98.70	99.60	99.60	98.80	99.50	99.00	99.60
F ⁻ 沉淀率/%	99.54	99.59	99.58	99.56	99.57	99.58	99.55	99.56
实际 U 回收量/mg	0.0579	0.0561	0.0530	0.0559	0.0476	0.0468	0.0486	0.0513
U 回收率/%	115.75	112.24	105.99	111.75	95.16	93.58	97.18	102.66

注:共沉淀率是通过滤液中 U 浓度计算得到的。

(1) 试验滤液中的 U 浓度与加入的 Ca^{2+} 与 F^- 理论摩尔比不存在绝对的比例关系。可简单认为滤液中的 U 含量在同一量级,并远小于排放标准 $50 \mu\text{g/L}$ 。

(2) CaF_2 沉淀中 U 含量随 Ca^{2+} 与 F^- 理论摩尔比的增大而变小,其主要原因是因为加入了过多的石灰乳悬液,过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过滤后增加了氟化钙沉淀的质量,造成 U 质量浓度的降低。

(3) 滤液中的 F^- 浓度随 Ca^{2+} 与 F^- 理论摩尔比变化不大,仅与初始溶液的 F 浓度相关。这与 3.1 节实验结论相似。

(4) 增大 Ca^{2+} 与 F^- 理论摩尔比,可少量提高 F^- 的沉淀效率,降低滤液中残留 U 浓度,但其沉淀效率和共沉淀效率变化不大。

4 结论和建议

石灰乳沉淀方法能有效去除溶液中的 F^- ,并且随着初始浓度的增大,去除率升高,但滤液中 F^- 浓度仍高于直接排放的排放标准 (10 mg/L)。按照相关要求,可能还需要结合其他废水共同排放,或采用其他处理工艺进一步处理,如增加絮凝工艺^[7],采用超滤除氟法^[8-9]、电渗析法^[10]等。虽然 2 种方法代价较高,但是对于仅产生少量清洗废液且不再有其他废水混合排放的铀富集设施而言,是值得考虑和探讨的。某些铀富集设施已正在开展超滤工艺除 F^- 、U 的联合试验工作。

对于 F^- 、U 共存体系,加入石灰乳形成 CaF_2 沉淀的同时,对 U 也有较好的共沉淀去除效果。共沉淀效率甚至高达 99%。但过高的 U 浓度将使废液处理设施排放口浓度不能满足相关要求,如表 2 中,当废水中 U 含量为 1 mg/L 时,其处理后的废水不能满足直接排放的标准。因此应控制进入沉淀工艺废水中的 U 含量。参照现行工艺选择进入沉淀工艺的废水 U 浓度 $< 0.1 \text{ mg/L}$ 是可行的,硅胶或树脂的吸附和解析工艺将更有利于 U 的回收再利用。

试验证明,如果增大 Ca^{2+} 与 F^- 理论摩尔比,将有利于 U 的共沉淀去除。但除氟沉淀效率变化不大,反而可能会影响 CaF_2 渣的纯度。由于氟化钙具有低毒性,极易被植物吸收,直接填埋对土壤有害,

进而对作物生长和人类健康构成威胁,处置不当也有可能造成地表水、地下水等含氟量超标等危害^[11],因此,已倾向于对含氟污泥减量化、无害化、资源化。如日本对氟化钙污泥的处理处置技术主要集中在氟化钙的回收制造萤石,以及在水泥和混凝土工业生产中的利用等方面^[12];我国和其他国家也将氟化钙污泥与城市污水污泥共融处理,或通过浮选工艺富集,或用于陶瓷烧结、水泥生产、混凝土制造、固化稳定飞灰、钢铁冶炼等行业。因此,还应综合考虑 CaF_2 渣的纯度问题,建议在实际工艺中应根据废水中 F^- 的含量,加入 Ca^{2+} 与 F^- 理论摩尔比为 $0.55 \sim 0.70$ 的等量石灰乳即可。

另外,此结果仅针对本实验体系,工业实践时应根据实际大体积设备进一步通过监测验证其共沉淀效率,选取适当参数使废水能达标排放的同时,产生的放射性固体废物还可解控和最小化。

参考文献

- [1] 国防科学技术工业委员会. EJ 1056—2005. 铀加工与燃料制造设施辐射防护规定[S].
- [2] 国家环境保护局. GB 8979—1996. 污水综合排放标准[S].
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. GB 18871—2002. 电离辐射防护与辐射源安全基本标准[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会. GB 27742—2012. 可免于辐射防护监管的物料中放射性核素活度浓度[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [5] 阎秀芝. CaCl_2 磷酸盐法处理含氟废水的探讨[J]. 环境保护科学,1998,24(2):12-14.
- [6] 张希祥,王煤段,德智,等. 氧化钙粉末处理高浓度含氟废水的实验研究[J]. 四川大学学报:工程科学版,2001,33(6):111-113.
- [7] 陶大均,李易炜. 高氟饮用水的脱氟技术[J]. 干旱环境检测,1997,11(3):163-165.
- [8] 杨娟,杨宏伟,何崇,等. 吸附-超滤工艺用于饮用水除氟的试验研究[J]. 环境科学研究,2009,22(11):1346-1351.
- [9] 何崇,杨宏伟,杨娟,等. 活性氧化铝吸附-超滤组合工艺除氟的实验研究[J]. 净水技术,2010,29(1):23-26.
- [10] 涂丛慧,王晓琳. 电渗析法去除水体中无机盐的研究进展[J]. 水处理技术,2009,35(2):14-17.
- [11] 王方园,将正海. 含氟特种污泥理化特性分析及资源化利用研究[J]. 金华职业技术学院学报,2006,6(1):13-14,24.
- [12] 何源,黄瑛,王瑞慧,等. 氟化钙污泥处置及资源化利用[J]. 环境监测管理和技术,2014,26(2):12-16. ■