

含铀废水处理技术的研究进展

汪萍, 吕彩霞*, 盛青, 孙宏图, 张露
(环境保护部核与辐射安全中心, 北京 100082)

摘要:针对含铀废水的特点、对现有含铀废水处理技术进行了归纳与总结,分析了其适用性以及不足或困难,并结合近些年国内外含铀废水处理的研究进展,提出了加快膜处理和浓缩蒸发等先进技术的实际工程应用研究,进一步改进和优化传统工艺,做好生物法在退役和环境治理领域中的应用的建议。

关键词:含铀废水;处理技术;应用建议

中图分类号:X7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0023-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.006

Research development of uranium-containing wastewater treatment technologies

WANG Ping, LV Cai-xia*, SHENG Qing, SUN Hong-tu, ZHANG Lu
(Nuclear and Radiation Safety Center of MEP, Beijing 100082, China)

Abstract: In view of the characteristics of uranium-containing wastewater, the existing uranium-containing wastewater treatment technologies are summarized. Their applicability, shortage and difficulty are analyzed. Combined with the research progress of uranium-containing wastewater treatment in recent years, some suggestions are proposed, including promoting membrane separation technology and evaporation-enrichment method in the practical engineering application research, further improvement and optimization of the traditional process, and doing a good job in biological decommissioning and environmental management in the field of applications.

Key words: uranium-containing wastewater; treatment technology; development

铀是元素周期表中第七周期 MB 族元素,具有天然放射性,且半衰期长,自然界中铀的同位素主要有 3 种,²³⁸U、²³⁵U 和 ²³⁴U。铀是核能开发和利用的重要材料,铀矿石从自然界经过采冶、提纯、富集、加工等工艺制作成为核燃料元件,铀的化学形态也随之转化为 U₃O₈、UF₆、UO₂ 等,在这种转化和生产过程中将不可避免地产生一定量的含铀废水。

铀具有一定的化学毒性和辐射危害,进入人体后可在肝脏、肾脏和骨骼等部位进行富集,从而对人体产生损害^[1]。我国对含铀废水的处理和排放有严格的标准要求^[2],为了满足国家标准要求,需要对含铀废水进行处理,降低其废水排放浓度,并在此基础上尽可能地降低铀的排放水平,以减少其对公众和环境的影响。对不同来源的含铀废水进行处理是核工业非常重要的一项任务,已经具有丰富的实

践经验,并且开展了大量的新工艺的研究开发工作。本文将分析传统工艺的特点,总结其适用性,并结合近些年国内外对含铀废水处理的研究进展情况,提出这些新工艺的应用建议。

1 含铀废水的特点及传统处理工艺

1.1 含铀废水的特点

含铀废水通常产生于铀矿冶、铀纯化、铀转化、铀富集和核燃料元件制造等环节,各环节废水的主要特点如下。

(1)除铀矿冶设施受地理条件、采矿工艺限制外,含铀废水产生量均不大,单个设施通常年废水产生量仅有数千立方米,铀富集设施甚至可小于 1 000 m³/a。

(2)随着铀加工工序的后移,废水中含有的杂质以及盐分将逐渐减少。除少量其他化学成分外,

收稿日期:2016-08-26

基金项目:环保公益性行业科研专项(201509074)

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;吕彩霞(1983-),女,硕士,工程师,主要从事核化工与环境保护工作,通讯联系人,010-82205707,jch333@163.com。

主要污染因子为 U 和 F。铀在废水中主要以 4 价铀和 6 价铀的形式存在,其中 6 价铀易溶于水,目前含铀废水的处理主要是针对易溶于水的 6 价铀^[3]。

(3) 由于铀富集设施对²³⁵U 等核素进行了富

集,铀富集设施和核燃料元件制造设施废水中相应的放射性水平有所增强。

铀加工各环节工艺的特点,废水水量、水质、排放标准 and 常用处理方法见表 1。

表 1 含铀废水的主要来源及特点

铀加工各环节	工艺特点	废水特点			常用的主要处理方法
		水量	水质	排放标准	
铀矿冶	利用酸、碱将天然铀从铀矿石中提出、浓缩和纯化的过程,最终产品为杂质较多的铀氧化物。其中,酸性工艺中会加入大量硫酸	与铀矿地质条件相关,通常水量较大	溶解性固体和悬浮固体多,含盐量高、离子种类多	GB 23727—2008	过滤 + 离子交换 + 石灰沉淀法或自然蒸发
铀纯化	铀氧化物硝酸再溶解后,利用有机试剂反复萃取后,重新沉淀生成纯净的铀氧化物	水量较小	含盐量高,粒子种类多,可能含有少量有机物		离子交换(硅胶吸附) + 石灰沉淀
铀转化	天然铀精炼制得的铀氧化物与 HF 反应制备成四氟化铀,再转化为六氟化铀	水量较小	主要污染因子 U、F	EJ 1056—2005	铵盐沉淀 + 离子交换(硅胶吸附) + 石灰沉淀
铀富集	利用离心分离等物理工程,提高铀同位素 ²³⁵ U 的富集度	容器清洗时,产生废水少	主要污染因子 U、F		
核燃料元件制造	富集度较高的六氟化铀化学转化为铀氧化物,再物理加工制成核燃料元件	干法生产废水量少,湿法生产废水量较大	主要污染因子 U、F		

1.2 含铀废水的传统处理工艺

1.2.1 离子交换和硅胶吸附

从表 1 可见,离子交换法是含铀废水处理中利用率较高的方法。离子交换是通过固体离子交换剂中的离子与溶液中的离子进行等当量的交换来去除溶液中某些离子。根据交换剂的类型,可分为有机离子交换体系和无机离子交换体系。目前使用比较成熟的是有机离子交换体系,国内已有众多相关研究,如任俊树等^[4]实验得出离子交换法不宜处理含盐量大于 1 g/L 的放射性废水。平爱东等^[5]通过实验得出 D231 强碱性环氧系阴离子交换树脂吸附铀,pH 在 1.0~4.0 时吸附速率较高。树脂颗粒最佳数目为 40~60 目,颗粒太大测定结果不稳定,颗粒太小,影响流速。杨智翔等^[6]实验研究结果表明,201×7 树脂是带负电荷的吸附材料,pH=2 时吸附速率最大,铀是以单分子层被吸附的。

吸附分离是通过多孔固体物料与某一混合组分体系接触,有选择地使体系中的 1 种或多种组分附着于固体表面,从而实现特定组分的分离。影响吸附效果的首要因素是吸附剂的性能,现阶段得到广泛应用的主要是硅胶吸附。

1.2.2 化学沉淀法

化学沉淀法是通过向废水中添加某些化学物

质,与废水中欲去除的污染物发生直接的化学反应,生成难溶于水的沉淀物而使污染物分离,废水中的放射性核素转移并浓集到小体积的沉淀物中,使废水中的放射性水平降低的方法。化学沉淀法在含铀废水处理的实际操作中应用比较多,主要有铵盐沉淀和石灰沉淀法。

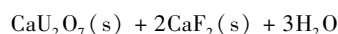
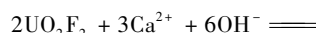
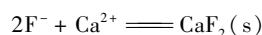
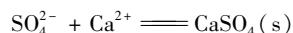
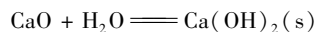
(1) 铵盐沉淀

对于含铀量较高、杂质较少的溶液,通常采用铵盐沉淀处理的方法。溶液中 6 价铀直接与氨水反应生成重铀酸铵沉淀。具体反应方程式如下:



(2) 石灰沉淀

对于含铀量较低、含有杂质或 SO_4^{2-} 、 F^- 较多的溶液,通常用石灰沉淀法处理。石灰与水、 SO_4^{2-} 、 F^- 反应生成沉淀,沉淀过程中 U 或直接生成少量重铀酸钙或被夹带吸附共沉淀。主要反应方程式有:



1.2.3 小结

除铀矿冶工序外,其他铀加工工序产生的废水中均含有 U 和 F,传统的废水处理工艺流程见图 1。

这类废水处理技术相对成熟,实际应用广泛。各处理工艺的优缺点见表2。

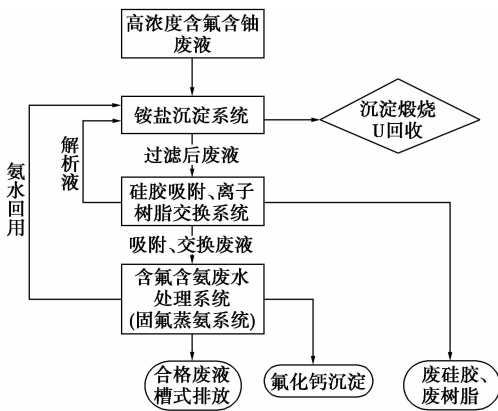


图1 含氟含铀废水处理工艺流程示意图

表2 传统工艺优缺点

处理工艺	优点	缺点
离子交换	铀去除率高,树脂和硅胶中的铀经解析后可回收再利用	①失效的树脂或硅胶含有放射性,最终处置成本高 ②解析处理过程中会增加二次废液,增加了放射性物质排放量 ③处理富集度较高的含铀废液时,可能存在临界风险
沉淀法		
铵盐沉淀	①工艺简单、成本低 ②沉淀便于处理回收 ③氨水可回收后再利用	①处理过程中有少量氨气排放 ②仅适用于较高浓度的含铀废液
石灰沉淀	①工艺简单、成本低 ②可同时处理废液中 SO_4^{2-} 、 F^- 等多种离子	沉淀物通常只能作为废物处理,且存在不能解控的风险,通常仅适用于少量含铀废液

2 对传统工艺的改进研究

针对表2中传统工艺存在的不足,国内也开展了相关的研究工作。

2.1 离子交换/吸附法的研究

离子交换/吸附法中产生的废旧树脂或硅胶是放射性有机废物,最终处理存在困难,通常只能地质填埋处置,代价较大。因此,在有机离子交换剂大量应用后,无机离子交换剂也开始被关注。无机离子交换材料主要有沸石、复合离子交换材料及铁氰化物、杂多酸盐、多价金属磷酸盐等几大类^[7]。20世纪90年代后,很多针对无机离子交换剂的实验研究

开始尝试,有些研究取得了比较理想的效果。如万小岗等^[8]研究了无机离子交换剂四钛酸钾晶须处理含铀废水的静态和动态实验。实验结果表明,四钛酸钾晶须对铀有很强的交换能力,去除率最高可达99.7%,加高岭土的四钛酸钾晶须将会更有利于铀的去除。某些无机物如蛭石、活性炭、碳纳米管、羟基磷灰石^[9-12]的吸附研究也已取得不错进展。

2.2 石灰沉淀法

为避免石灰共沉淀法导致的沉淀不能解控等问题,已有研究^[13]提出了沉淀废物的解控控制条件,如核燃料元件厂等设施进入共沉淀工艺的废水需满足的U浓度 $C_1 < 0.1 \text{ mg/L}$ 等要求。

相关研究还提出了增加沉淀效率的方法,如张有贤等^[14]针对西北某矿区用水放射性超标问题,使用沉淀法,通过正交试验确定出影响沉淀效果的因素依次为净水剂投加量、沉淀时间、混凝剂种类和助凝剂投加量。

3 新废水处理工艺的应用研究

随着对环保要求的提高,含铀废水处理不仅仅局限于达到排放标准要求的水平,而需要在新技术的开发下使排放废液中的铀浓度降低到更低的水平,这些新技术的研究主要为膜处理法、蒸发浓缩法、零价铁法以及生物法等。

3.1 膜处理法

膜分离技术是根据不同分子水平选择性通过半透膜,实现分离、提取、浓缩和纯化的目的,根据膜的孔径大小有微滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜等。膜处理技术主要优点是没有相变、能耗低、不需要加化学试剂、装置简单,适用于水量较大、水质较为纯净的铀转化、核燃料元件生产设施。研究结果^[15]表明,超滤对于含铀废水中的 α 核素,尤其是以胶体形式或以伪胶体形式存在的铀废物效果比较好,对 α 核素的净化系数能达到1 000, β 和 γ 核素能达到100。侯立安^[16]将含铀废水通过超滤-纳滤-离子交换处理工艺,并对各个工艺点出水的放射性核素的比活度进行测量,得出该工艺对含铀废水的处理效率,超滤-纳滤净水工艺对含铀废水的去除效率高达99.93%。

3.2 蒸发浓缩法

铀是重金属,在废水中受热性能稳定,不易挥发。含铀废水通过蒸发浓缩,水分以水蒸汽形式排出,铀则在蒸残液中浓缩。蒸发法又包括自然

蒸发和人工蒸发 2 类。自然蒸发法主要适用于北方蒸发量明显大于降水的气候。在含铀废水的实践中已有使用,如表 2 中提及的铀矿冶废水处理工艺。黄崇元等^[17]在伊宁铀矿采用自然蒸发法处理含硝酸根的废水,对工艺废水进行中和沉淀,中和沉淀浆体采用蒸发处理,并设置防漏层,能达到良好的效果。

虽然人工蒸发法相对来说成本较高,但对于废水产生量较少,甚至仅有数十、数百立方米,且废水成分相对简单的铀富集、燃料元件制造等设施,或受纳水体稀释状态不好的设施,代价却是可以接受的。李冠华等^[18]对低放射性废水蒸发处理与反渗透处理工艺进行了对比,蒸发处理工艺具有较高的核素去除率和水回用率,反渗透技术具有较好的水处理能力,较高的水回收利用率。

3.3 零价铁法

目前,零价铁法处理含铀废水已经研究得比较多,零价铁去除铀主要的机理有还原沉淀、吸附沉淀、共沉淀 3 种,废水中的铀 UO_2^{2+} 被还原为 4 价铀后沉淀到铁表面。同时,零价铁水解过程形成絮状的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,或后续水解形成的络离子对 UO_2^{2+} 有较强的吸附作用。因此零价铁法能有效降低废水中的铀浓度。

邵小宇等^[19]明确了影响沉淀的因素有氧化还原条件、介质的 pH、共存离子、天然有机质、微生物等。袁土贵^[20]研究得出影响处理效果的各因素的排序依次为 pH、铁的投加量、铀的含量、时间、温度。赵素芬等^[21]试验得出 pH = 5 的时候铁粉对铀的去除率最好,投加量达到 30 g/L 时去除率趋于稳定。

3.4 生物法

生物法处理放射性废液,目前研究比较多的是生物吸附法和植物修复法。影响生物吸附的普遍影响因子有吸附剂、溶液的 pH、温度、共存的离子、细胞的活性/非活性等。植物修复技术主要有人工湿地技术、根际过滤技术、植物萃取技术、植物固化技术、植物蒸发技术。本技术仅适用于无受纳水体排放的设施和事故等大面积污染的水体处理。

生物吸附法对铀的吸附的实验研究表明,许多微生物均可以作为吸附剂对含铀废水有较好的处理效果,这些微生物有细菌、真菌、藻类、木纤维等^[22-24]。此外,还有对麦秸、葵花籽壳、榕树叶、改性甘蔗渣、改性稻秆等其他植物作为吸附剂的研究,同时还有一些新型的生物吸附剂被提出^[25-28]。

植物修复法方面,聂小琴等^[29]详细研究了 2 种土著水生植物大藻和凤眼莲对铀矿坑水的原位修复能力。刘韬^[30]研究了水生植物香蒲对含铀废水的处理效果的实验。

4 结论和建议

含铀废水处理技术经过几十年的发展,传统工艺得到了越来越多的技术改进,新的废水处理如膜处理法、蒸发法、零价铁法、生物法等也都取得了研究性突破。含铀废水处理方案的最终选择应综合考虑废水的水量、废水中铀的含量、废水中的杂质离子、废水处理达到的排放浓度等多个因素。今后,针对含铀废水处理技术的应用和研究还应再关注以下几方面。

(1) 加快膜处理和浓缩蒸发技术的实际工程应用研究

膜处理和浓缩蒸发技术在很多行业的废水处理领域已得到应用。对于水量不大、杂质离子较少的含铀废水的处理也可采用离子交换、吸附、蒸发浓缩等传统技术和膜处理技术组合的方式。膜处理和蒸发浓缩的优点是,经分离后部分高浓度废水可回收利用,部分低浓度废水则直接排放。因此这 2 种方法既可以降低排放废水的量,也可以降低排放浓度,从而显著降低排往环境中的铀总量。我国某些铀加工设施已开展蒸发浓缩工艺和膜处理技术的工程验证工作,该类技术有望很快得到实际应用。

(2) 进一步改进和优化传统工艺

针对离子树脂交换/硅胶吸附法,应尝试考虑采用无机交换树脂的实际工程应用;针对石灰沉淀法,应结合研究成果对进入处理的废水浓度和水量进行严格控制,避免产生放射性固体废物。

(3) 做好生物法在退役和环境治理项目中的应用

生物法的缺陷在于处理周期较长,因此在铀加工行业的废水处理工业中应用性较差,但其优势在于经营和管理成本低,可大范围应用。由于历史原因,铀矿冶或我国早期核设施已处于退役和环境治理阶段,可尝试将此技术应用到大面积的水域或土壤被铀污染地区。

参考文献

- [1] 丁志斌,罗凌江. 贫铀武器对人体健康和环境的影响[J]. 解放军预防医学杂志,2003,21(3):225-228.

- [2] 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]. 北京:国防科学技术工业委员会, 2005:5.
- [3] 唐志坚,张平,左社强. 低浓度含铀废水处理技术的研究进展[J]. 工业用水与废水,2003,34(4):9-12.
- [4] 任俊树,牟涛,张惟,等. 废水组分对离子交换树脂处理含铀废水的影响[J]. 原子能科学技术,2008,42(1):38-42.
- [5] 平爱东,罗明标,刘建亮,等. D231 强碱性环氧系阴离子交换树脂吸附铀性能研究[J]. 东华理工大学学报:自然科学版,2013,36(1):69-75.
- [6] 杨智翔,罗明标,刘建亮,等. D231 强碱性环氧系阴离子交换树脂吸附铀性能研究[J]. 东华理工大学学报:自然科学版,2013,36(1):69-75.
- [7] 侯若梦,贾瑛. 放射性废水处理技术研究进展[J]. 环境工程,2014,32(s1):57-60.
- [8] 万小岗,王东文. 四钛酸钾晶须处理含铀废水实验研究[J]. 环境科学与技术,2007,30(10):67-70.
- [9] 肖益群,夏良树,李瑞端,等. 改性稻秆吸附 U(VI) 的行为和机理研究[J]. 原子能科学技术,2015,49(12):2130-2137.
- [10] 左天明,左魏铭,李金莲. 活性炭吸附法处理含铀放射性废水[J]. 四川地质学报,2015,35(3):473-475.
- [11] 隋利军. 碳材料在吸附铀方面的应用[J]. 轻工标准与质量,2016,(2):62-63.
- [12] 陈朝猛,曾光明,汤池. 羟基磷灰石吸附处理含铀废水的研究[J]. 金属矿山,2009,395(5):135-137.
- [13] 汪萍,张露,魏国良,等. 含氟含铀废水氟化钙共沉淀试验研究[J]. 现代化工,2016,36(7):138-141.
- [14] 张有贤,马卫东. 某矿区微量放射性原水的处理[J]. 中国给水排水,2002,18(5):72-73.
- [15] 赵卷. 超滤在放射性废水处理中的应用进展[J]. 核科学与工程,2015,35(2):358-366.
- [16] 侯立安. 超滤在放射性废水处理中的应用进展[J]. 核科学与工程,2015,35(2):358-366.
- [17] 黄崇元,李伟才,张玉泰,等. 伊宁铀矿硝酸根废水自然蒸发处理可行性探讨[J]. 铀矿冶,2000,19(4):243-249.
- [18] 李冠华,张超,何广昌. 低放射性废水蒸发处理及反渗透处理必选分析[J]. 科技视界:机械与电子,2000:132.
- [19] 邵小宇,王冬杰,盛国栋,等. 零价铁去除 U(VI) 的作用机理及其影响因素[J]. 核化学与放射化学,2013,35(1):1-6.
- [20] 袁土贵. 纳米零价铁处理含铀废水的研究[D]. 广州:广州大学,2013.
- [21] 赵素芬,史梦洁,安小刚,等. 零价铁处理含铀废水的试验研究[J]. 工业水处理,2011,31(7):71-74.
- [22] Keshtkar A R, Mohammadi M, Moosavian M A. Equilibrium biosorption studies of wastewater U(VI), Cu(II) and Ni(II) by the brown alga *Cystoseira indica* in single, binary and ternary metal systems[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, 303(1):363-376.
- [23] Aytas S, Gunduz E, Gok C. Biosorption of uranium ions by marine Macroalga *Padina pavonia* [J]. CLEAN-Soil, Air, Water, 2014, 42(4):498-506.
- [24] Erkaya I A, Arica M Y, Akbulut A, et al. Biosorption of uranium (VI) by free and entrapped *Chlamydomonas reinhardtii*: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 299(3):1993-2003.
- [25] Yamamura A P G, Yamaura M. Preparation and evaluation of adsorption properties of the magnetic bagasse[C]. Proceeding of 2007 International Nuclear Atlantic Conference, 2007.
- [26] 王晓. 麦秸处理含铀废水的研究[D]. 衡阳:南华大学,2014.
- [27] 王长福,刘峙嵘,薛桂荣,等. 葵花籽壳对溶液中铀酰离子的吸附[J]. 核化学与放射化学,2016,38(2):107-115.
- [28] 彭国文. 新型功能化吸附剂的制备及其吸附铀的试验研究[D]. 长沙:中南大学,2014.
- [29] 聂小琴,董发勤,丁德馨,等. 两种土著水生植物对有矿坑水的修复能力研究[J]. 原子能科学技术,2015,49(11):1946-1953.
- [30] 刘韬. 香蒲对低浓度含铀废水处理效果的试验研究[D]. 衡阳:南华大学,2014. ■

安捷伦科技公司福森技术卓越中心建成

2016年11月30日,安捷伦科技公司宣布在加利福尼亚福森建成了一座新的技术卓越中心,该中心耗资1470万美元,占地53000平方英尺(1平方英尺=0.0929平方米)。新建筑毗邻安捷伦位于Blue Ravine路91号的现有工厂。

新工厂包括最先进的客户应用实验室和协作空间,还拥有可提供开创性科学消耗品和备件的生产设备。安捷伦科技公司解决方案广泛应用于世界各地的实验室,涉足从癌症研究到食品、水和药物质量和安全检测等众多领域。

安捷伦订单履行与供应链部门总裁 Henrik Ancher-Jensen 表示:“我非常高兴看到这座新卓越中心的建成。这座新工厂扩大了安捷伦色谱消耗品和硬件的产能,这些产品广销世界各地的实验室,在涉及健康、安全和产品质量的

决策中发挥着重要作用。”

要特别指出,新的福森工厂将支持安捷伦革命性的新型 Intuvo 9000 气相色谱系统与消耗品。随着 Intuvo 9000 气相色谱的推出,安捷伦成功完成了对气相色谱的改进,增强易用性、降低使用维护成本,显著提高实验室工作效率,性能同样出众。

“我们一直关注安捷伦的创新产品,能够使我们的分析实验室变得更高产、更高效,得到更高质量的数据。” Intuvo 9000 气相色谱系统的用户、ESC Lab Sciences 公司总裁 Johnny Mitchell 说道。总部位于美国田纳西州朱丽叶山的 ESC Lab Sciences 公司是美国最大的独立私营环境实验室,为多个领域提供土壤、水和空气分析测试。(周思言)