

核工业低浓度含铀废水处理技术进展

林莹,高柏,李元锋

(东华理工大学土木与环境工程学院,江西 抚州, 344000)

摘要:基于分析环境低浓度铀特点,总结了低浓度含铀废水传统处理方法,分析探讨乳化液膜法、膨润土法、零价铁法、生物吸附法等最新处理技术的原理、特点以及适用范围,指出多种方法综合利用是处理低浓度含铀废水的有效途径。

关键词:低浓度;含铀废水;处理技术

中图分类号: X753.031

文献标识码: A

文章编号: 1008 - 021X(2009)03 - 0035 - 04

Development of Study on Treatment Technology for Wastewater with Low - level Uranium Content of Nuclear Industry

LN Ying, GAO Bai, LI Yuan - feng

(Civil and Engineering Dept., East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

Abstract: Traditional technologies for the treatment of water bodies contaminated by low - level uranium were introduced based on the aggregate of the features of the low - level uranium in the environment, with put on discussing the principle features and applicable scope of emulsion liquid membrane, bentonite, zero - valent iron and biosorption technology. The paper pointed out that the combination of those treatments would achieve a better result for treatment of low concentration uranium - bearing wastewater.

Key words: low - concentration; uranium - bearing wastewater; treatment technology

铀是具有天然放射性的元素,它进入动植物体内后,仍然能发生蜕变放出射线刺激影响动植物的生长,铀进入人体则危害身体健康,导致感染其他各种疾病。

低浓度含铀废水包括含铀的矿山水和后处理工艺厂的外排废水,其中除放射性元素外还包括重金属。这种废水含铀的质量浓度约为 5mg/L ^[1],远远高于国家排放标准 (0.05mg/L)。酸性废水中的铀一般以六价形式 (UO_2^{2+}) 存在,硫酸铀酰在 pH 值 >3 时就开始强烈水解, pH 值为 $5 \sim 6$ 时可以沉淀完全,所以在 pH 值较低条件下,铀比较容易弥散、迁移^[2]。由于排放源的不同,水体中铀的浓度也不尽相同,四价铀容易与无机碳形成稳定的络合物,最终形成沉淀,而六价铀可溶性较好,不容易去除,水体除铀主要指的是去除六价铀及其化合物。

1 低浓度含铀废水传统处理技术

与处理其他废水相似,处理低浓度含铀废水都是尽可能地将含铀物质截流、直接沉淀或浓缩于水中,以达到净化水体的作用。简单可分为化学形态

改变法和化学形态不改变法,常见的有吸附法、化学沉淀法、蒸发浓缩法、萃取法、离子交换法等^[3],它们的优缺点如表 1。

1.1 吸附法

废水的吸附处理是指让废水与具有吸附性能的固体吸附剂接触,使废水中的有毒有害物质固着在吸附剂表面,从而使废水中有毒有害物质得以除去,这是一种污染物从液相到固相的传质现象。吸附工艺主要以吸附剂为基础,它对放射性核素有很高的选择性,不但可以吸附分子,也可以吸附离子。

1.2 蒸发浓缩法

蒸发浓缩法适用于除碘、氡等极少数元素之外的不具有挥发性的放射性元素,此方法可使放射性元素得到浓缩而留在残留液中。任何浓缩方法都会使杂质同时浓缩,最后返回镀槽造成杂质积累,此部分废液杂质夹带放射性,因此蒸发浓缩所造成的废液杂质都要进行预处理。同时还要考虑结垢、爆炸、抗泡等因素。

1.3 萃取法

收稿日期: 2008 - 12 - 31

作者简介:林莹(1984—),女,吉林延边人,环境工程硕士研究生,研究方向:水处理技术。

废水的萃取处理原理是加入一种与水互不溶解的溶剂,使废水中某些放射性污染物溶入溶剂中,然后分离溶剂与废水,从而将废水中的放射性污染物去除。分离后含有污染物的废水具有较高的放射性,因此萃取法在处理含铀废水中不被常用。

1.4 离子交换法

离子交换是使放射性废水通过离子交换剂,使废水中的放射性离子与其他有毒有害离子与交换剂上的离子进行交换,从而达到分离废水中污染物的一种方法。离子交换法不适于处理含有高浓度竞争离子的放射性废水,一般认为常量竞争离子的浓度 < 1000 ~ 1500mg/L 的放射性废水适于使用离子交换法处理。

离子交换法采用离子交换树脂,目前由周耀中等^[4]研究了用 ASC 特种水泥固化放射性废离子交换树脂,其工艺简单,与目前的工艺技术水平相适应,不需要特殊的设备可以在目前我国核电站或核设施的水泥固化车间投入运行。

综上所述,各种传统的处理方法均有各自的优势和不足,适用范围亦有所差异(如表 1)。

2 低浓度含铀废水处理新技术

2.1 乳化液膜分离法

乳化液膜法是一种较新的分离技术,乳化液膜按分离机理可分为无载体和有载体两种,其过程是

在膜的两侧同时进行萃取与反萃取。在内相 - 膜相 - 外相体系中,被分离组分从外相溶液进入膜相溶液,再转入内相溶液,在内相中浓集。

用乳化液膜法除去物质的方法大多是形成 W / O / W 型乳状液膜后进行分离,将废水与膜内相含有特定试剂微小液滴的液膜接触,液膜是由碳氢化合物溶剂、表面活性剂和某些添加剂组成的。

乳化液膜技术基于工艺简单、可再利用渗透液、单级分离效率高等优点,在处理含铀废水中得到了充分的应用。由于萃取法物理化学平衡的限制,铀能逆着浓度梯度迁移,所以萃取效率是溶剂萃取法无法比拟的。Kulkarni^[5-6]采用乳化液膜法对铀提取进行了实验研究,以复合组分制成的乳化液膜,可将铀离子浓缩 6 倍。对于初始浓度为 600 mg/L 的含铀废水,经过两级逆流萃取,使铀离子在萃余液中的含量低于 50mg/L。李民权等^[11]基于 UO_2^{2+} 在 1mol/L HNO_3 体系中,经过制膜 - 破乳的过程后,去铀效率达到了 95% 以上,这一结果在提高铀浓缩物纯度的研究上具有重要的意义。乳化液膜主要缺点是分离时要经过制乳、萃取和破乳三个阶段,对乳液的稳定性和萃取以及破乳技术都有严格的要求,尤其在膜的稳定性方面尚不能满足实际大规模工业化应用。

表 1 含铀废水传统处理方法及其优缺点

Tab 1 The advantages and disadvantages of the traditional treatment method of wastewater with low - level uranium content

处理方法	优点	缺点	备注
吸附法	工艺简单,铀去除率高	价格昂贵,不适合量大废水处理	与混凝沉淀结合作用,去除率达 99% 以上
化学沉淀法	成本较低,工艺简单,耐水力和水质冲击负荷较强	操作强度较大,出水浓度往往不达标,易造成二次污染	常用于矿山、冶金工厂排放的废水
蒸发浓缩法	方法简单、可靠、有效,去除率高	成本较高,浓缩泥需固化屏蔽处理	适用于水量少,废水比活度低的情况
萃取法	效果好,出水铀的质量浓度低 (< 0.05mg/L)	处理费用较高,萃取后废渣放射性高	用于中试阶段
离子交换法	脱出系数高,综合去除效果好	成本高,在生产时产生废水;离子交换剂的再生和处置较困难	应用于核工业生产工艺及废水处理工艺

2.2 改性膨润土处理含铀废水

膨润土是一种以蒙脱石为主的黏土矿物,处理废水的主要机理是吸附作用,分为物理吸附和交换吸附两种。物理吸附由分子间作用力(范德华力)引起,交换吸附则分别由静电力和范德华力作用引起。有机吸附质中的有机大离子与膨润土作用除了有离子交换作用,范德华力也起着相当大的作用^[7]。

膨润土改性的方法较多,有酸化法、氧化法、还原法、焙烧法以及氢化法等,其中以酸化法(用硫酸或盐酸处理)较为简单易行。改性膨润土吸附性能好,可以富集、脱除放射性废物。郭天亮等^[8]对超铀核素在膨润土的扩散中的研究表明,核素的扩散与膨润土的干密度有关,其表观扩散系数随着干密度的增加而降低。放射性核素 Am 在膨润土上的吸附强; Np 在膨润土上的吸附较强,在还原条件下吸

附很强。膨润土中存在水泥添加剂时,Am的分配系数随添加剂含量增大而减小。

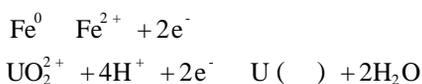
pH值对酸性膨润土处理重金属离子的去除率影响较大,pH值较高时,既有酸性膨润土对其吸附作用和交换作用,又有沉淀作用,去除率较高。如钠基膨润土在pH值为2.0~4.5的条件下吸附、处理含 UO_3 的溶液,钠基膨润土中 UO_3 的含量达5.34%~11.67%^[9]。改性膨润土也可除去放射性废水中的放射性同位素及各种核聚变产物,膨润土还可以作核废料的地质储藏库原材料^[10]。

2.3 零价铁在含铀废水中的应用

元素铁化学性质活泼,具有还原作用、混凝吸附作用、微电解作用。Richard T等利用零价铁处理酸性矿井废水的实验表明,零价铁可以有效地去除重金属离子。铁屑还可以去除酸法地浸采铀地下水中的硝酸盐,当采铀地下水pH值为1.1时铁屑可有效地去除 NO_3^- ^[11]。因此用其处理低浓度含铀废水是一个新的突破,但有关基础理论研究方面的报道甚少。

1) 还原作用

Fe^0 的电负性较大,电极电位 $E^0(Fe^{2+}/Fe^0) = -0.44V$,当溶液中存在强氧化剂时, Fe^{2+} 可进一步被氧化成 Fe^{3+} ,因此 Fe^0 是较强的还原剂,在零价铁表面的电子通过转移使 UO_2^{2+} 在电化学溶蚀产物上发生还原反应。当系统中含有足够量的零价铁及溶蚀产物不多时, UO_2^{2+} 主要被还原为 $U(IV)$ 并且沉淀到铁表面上。发生的主要反应为:



Abdebuas等^[12]对用零价铁材料(Fe^0)还原 $U(IV)$ 的可行性进行了研究。在一定温度的限制下,用铁屑和 $U(IV)$ 质量浓度分别为0.25mg/L和9.3mg/L的溶液进行了一系列实验,发现从溶液中去除铀的主要机理为 Fe^0 把 $U(IV)$ 还原为 $U(III)$,其发生的反应为:



2) 混凝吸附作用

在酸性条件下,零价铁处理含铀废水时会产生大量的二价铁和三价铁。



当酸碱度调到碱性且产生氧气, $Fe(OH)_2$ 和

$Fe(OH)_3$ 就会形成沉淀,其中 $Fe(OH)_2$ 是胶体的絮凝剂,它对水中的铀离子有很好的吸附能力。Gu等^[13]在对地下水中铀的去除当中,采用零价铁还原沉淀 $U(IV)$ 。研究比较了零价铁和几种吸附材料对地下水中铀的去除效果,结果表明零价铁填料比其他几种吸附剂如泥炭、氧化铁等去除水溶液中的 $U(IV)$ 更有效。在铀初始质量浓度高达18g/L时,几乎100%的铀可被零价铁去除。

3) 微电解作用

铁的电位低,在水中易构成腐蚀电池,此时作为阳极,铁中的杂质成分碳等作为阴极,氢离子在阴极上发生还原反应生成氢气析出,使得反应器出水pH值升高,重金属离子也会在阴极发生还原反应生成金属单质被吸附或截留在反应器中,此时阳极的铁发生氧化反应在混凝作用中生成 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ,使得混凝作用能够很好地混凝下去,以保证处理废水效果。零价铁处理含铀废水是利用其还原作用、混凝吸附作用、微电解作用的综合治理方法。

2.4 生物吸附法

生物吸附法是利用某些生物体本身的化学结构及成分特性来吸附溶于水中的金属离子,再通过固液两相分离来去除水溶液中金属离子的方法。主要作用包括离子交换、表面络合、螯合、氧化还原、静电吸附等^[14]。根据细胞依赖新陈代谢的程度,生物吸附机理可以分成依赖新陈代谢型(活的生物体)和不依赖新陈代谢型(死的生物体)。Polikarpov曾指出,海洋微生物通过其直接吸附可从海水中积聚起放射性核素。此特性不依赖于微生物细胞的活性功能,死细胞也一样能吸附,甚至比活细胞更好显示出这种吸附特性^[15]。

影响铀生物吸附的主要因素是pH值、菌种预处理、共存离子和金属初浓度等。啤酒酵母菌对铀的吸附主要就取决于pH值,当pH值=4.0,铀以 $UO_2(OH)^+$ 、 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 、 $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 等形式存在,吸附量最大;pH值=2.6时,只存在 UO_2^{2+} ,吸附量变小。温度和吸附粒径也是生物吸附的影响因素,王翠苹等^[16]认为,啤酒酵母菌吸附铀的最佳粒径为0.13~0.15mm。

用藻类或真菌处理铀矿废水,可以使铀含量降至5.0mg/L^[17-18]。早在1972年,CHU就发现真菌细胞对铀有富集能力。80年代初,Tsezos和Volesky利用生物材料富集铀,获得了美国和加拿大的专利;

美国橡树岭国家实验室的 Strandbeg 等用细菌和真菌生物量系统地处理核电站废水,几小时内可提取出 90%的铀,在工业上可重复使用。

就含铀废水而言,以上处理技术各有优缺点和适用范围(如表 2)。

3 结语

核工业燃料循环或其他原因,向环境中排放的大多数是低浓度含铀废水。目前处理这些废水的新技术可以解决传统净化处理工艺中存在的处理后污泥量大造成的二次污染,使用水量的局限性等诸多

问题。由于膨润土适合范围广泛、价格低廉、贮备丰富等优点使其更具广泛的应用前景并将取代传统吸附剂成为废水处理的主要材料应用于工业生产;而零价铁处理效率高且工艺简单也开始用于处理铀矿山废水。但是单一的新处理技术要么处理效率不高,要么价格昂贵,因此,在工程实际应用中必须根据废水的水量、铀的含量、共存的其他离子、废水的 pH 值等因素,选择上述一种或几种方法联合使用,以达到理想的处理效果,并为放射性废物的最终处置创造良好条件。

表 2 含铀废水最新处理方法及其优缺点

Tab 2 The advantages and disadvantages of the latest treatment method of wastewater with low - level uranium content

处理方法	优点	缺点	适用范围
乳化石法	工艺简单,处理质量高,可自动化操作	价格昂贵,在某些情况下易结垢,影响因素较多	实验室阶段
膨润土法	去除效率高,极强的吸附能力	选择性差	放射性废物处理
零价铁法	效率高,工艺简单,可同时处理多种有毒污染物	反应影响因素多,不易控制	补救来自于铀矿山和尾矿堆的铀污染水体,污水处理
生物吸附法	投资小,设备简单,吸附量大,选择性好	生物吸附剂的使用寿命受影响大	净化局部污染的地下水、地表水及湖水

参考文献

[1] 李民权,关玉蓉.液膜分离技术处理含铀废水[J].工业水处理,1995,15(2):14-16

[2] 魏广芝.低浓度含铀废水的处理技术及其研究进展[J].铀矿冶,2007,26(2):90-95

[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,2003:8-10

[4] 周耀中,叶裕才.特种水泥固化放射性废离子交换树脂的初步研究[J].辐射防护,2002(4):226-230

[5] Kulkarni P S. Recovery of uranium (VI) from acidic wastes using tri-n-octylphosphine oxide and sodium carbonate based liquid membranes [J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 92(1-3): 209-214

[6] Kulkarni P S, Mukhopadhyay S, Bellary M P, et al. Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process [J]. Hydrometallurgy, 2002, 64(1): 49-58

[7] 杭曙光.膨润土的改型及其在废水处理中的应用[J].中国非金属矿工业导刊,2007,8(4):21-22

[8] 郭天亮.超铀核素与处置库工程屏障材料的相互作用[J].辐射防护通讯,2003,2(3):30-34

[9] 柯家骏.膨润土处理重金属离子的研究[J].重庆环境科学,1987,9(3):14-16

[10] 陶维屏.中国非金属矿产资源及其利用与开发[M].北京:地震出版社,2002:235.

[11] 修宗明,全化民,康海彦,等.铁屑去除酸化地浸采铀地下水中硝酸盐的试验研究[J].环境工程学报,2007,3(1):37-40

[12] Abdelwas A, Lutze W, Nuttall E, et al. Remediation of U () - contaminated water using zero - valent iron [J]. Earth & Planetary Sciences, 1999, 328: 315 - 319.

[13] u B, Liang L, Dichey M, et al. Reductive Precipitation of Uranium () by Zero - Valent Iron [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(21): 3366 - 3373.

[14] 张洪玲,吴海锁,王连军.生物吸附重金属的研究进展[J].污染防治技术,2003,16(4):53-56

[15] 胡凯光,廖建军.生物吸附及含铀废水生物处理技术简介[J].铀矿冶,2003,22(2):88-94

[16] 王翠苹,徐伟昌,庞红顺.啤酒酵母菌对铀的吸附研究[J].铀矿冶,2003,22(4):212-214

[17] Bengtsson L, Johansson B. Studies on the Biosorption of Uranium by Talaromyces Emersonii CBC 814. 70B biomass [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1995, 42: 807 - 811.

[18] Ferris N, Meyers N P. Biosorption of Uranium and Lead by Streptomyces Longwoodensis [J]. Biotechnol Bioeng, 1986, 24: 385 - 410

(本文文献格式:林莹,高柏,李元锋.核工业低浓度含铀废水处理技术进展[J].山东化工,2009,38(3):35-38)