

伴生放射性矿山含铀废水资源化利用技术及政策现状

杨飞莹*, 薛聪聪, 王丹丹, 姚宽, 杨素红

中陕核工业集团综合分析测试有限公司, 陕西 西安

收稿日期: 2024年1月19日; 录用日期: 2024年1月31日; 发布日期: 2024年2月28日

摘要

目前我国伴生放射性矿辐射是核与辐射安全监管体系中比较薄弱的领域。针对目前伴生放射性矿山含铀废水处理存在人为制造大量伴生放射性废物等弊端, 提出放射性重金属与非放射性重金属分离处理的思路, 研究表明: 利用放射性核素铀与非放射性重金属的性质不同, 采用特定分离药剂, 可同步实现废水达标排放与铀资源化利用。结合现有政策调研, 我国在铀的资源化利用方面目前未有明确体系, 研究开发工艺需结合资源化利用政策实施。

关键词

伴生放射性矿山, 含铀废水, 环境治理, 资源化利用

Research and Policy Status on Treatment and Resource Utilization of Uranium-Containing Wastewater from Associated Radioactive Mines

Feiying Yang*, Congcong Xue, Dandan Wang, Kuan Yao, Suhong Yang

SINO Shaanxi Nuclear Industry Comprehensive Analysis and Testing Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

Received: Jan. 19th, 2024; accepted: Jan. 31st, 2024; published: Feb. 28th, 2024

Abstract

At present, other radioactive mines radiation is a weak field in China's nuclear and radiation safe-

*通讯作者。杨飞莹(1990年-), 女, 陕西西安人, 高级工程师, 主要从事环境治理技术研究及工程化应用工作。

文章引用: 杨飞莹, 薛聪聪, 王丹丹, 姚宽, 杨素红. 伴生放射性矿山含铀废水资源化利用技术及政策现状[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(1): 136-141. DOI: 10.12677/aep.2024.141019

ty regulatory system. In view of the drawbacks of artificial creation of a large number of other radioactive solid waste in the treatment of uranium containing wastewater from other radioactive mines, the idea of separation and treatment of radioactive heavy metals and non-radioactive heavy metals was put forward. The research results show that the use of radioactive nuclide and non-radioactive heavy metals have different properties, and the use of specific separation agents can simultaneously achieve the standard discharge of wastewater and the utilization of resource utilization. Combined with the existing policy research, there is no clear system of uranium utilization in China. This research and development process needs to be carried out by combining with the resources utilization policy.

Keywords

Other Radioactive Mines, Uranium-Containing Wastewater, Environmental Governance, Utilization of Resources

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

伴生放射性矿，是指含有较高水平天然放射性核素浓度的非铀矿，具有活度浓度低、寿命长、数量大、分布广等特点[1]，对环境生态系统具有巨大的潜在风险[2]。在伴生放射性矿产资源的开发利用过程中，随着伴生放射性矿产资源中较高水平的天然放射性核素的释放，会产生大量的伴生放射性废物，对环境造成一定程度的辐射污染和核污染[3]。治理技术方面，目前对铀矿酸性废水的处理，包括中和沉淀法等[4]，中和沉淀法应用较多，其产生污泥量大，经过方法改进后可降低 25% 的产渣量[5]，渣量仍旧较大，且忽视了放射性核素问题。伴生矿区管理方面，普遍存在废水环境管理基础相对薄弱[1]、废水环境状况不清、监管体系不完善等问题。目前，就治理技术及政策而言，与现有水污染防治需求不相匹配，对经济社会发展、水资源安全保障等产生影响，成为经济、社会和环境协调发展的制约因素。

2. 伴生放射性矿环境管理现状

为了确保辐射环境安全，核工业经过几十年发展已经建立了一套较为完整的适用于核设施、铀矿和核技术利用的法规标准体系，对辐射环境安全管理起到了重要作用，很好地预防了相关活动和实践对环境的辐射影响，控制了潜在的环境风险，但我国的辐射环境安全法规标准未将伴生矿纳入该体系[6]。目前，我国伴生放射性矿辐射是我国核与辐射安全监管体系中比较薄弱的领域，我国正在逐步完善伴生放射性矿山监管工作。研究伴生放射性辐射污染情况，将对伴生放射性矿产资源开发利用项目的辐射安全监督管理及我国核安全与辐射环境状况的改善具有极其重要的作用[5]。

近年来，我国伴生放射性监管体系正在逐步完善。2020 年 11 月 24 日，生态环境部发布《矿产资源开发利用辐射环境监督管理名录》(公告 2020 年第 54 号)，将稀土、锆及氧化锆、铌/钽、锡、铝、铅/铋、铜、铁、钒、钼、镍、锆、钛、金、磷酸盐、煤等 18 个矿种纳入监管的伴生放射性矿产类别。2021 年 9 月 14 日，生态环境部发布环办便函[2021] 390 号，公开《伴生放射性矿辐射环境保护管理办法(试行)(征求意见稿)》和《伴生放射性废水处理与排放技术规范(征求意见稿)》。《伴生放射性矿辐射环境保护管理办法(试行)》(征求意见稿)，主要目的为了加强伴生放射性矿的辐射环境保护，保护辐射环境，保障公众健康。征求意见稿提出，伴生放射性矿开发利用、伴生放射性固体废物处置需要配套建设的放射性污

染防治设施,应当与主体工程同时设计、同时施工、同时投产使用,要求放射性污染防治设施经验收合格后,主体工程方可投入生产或者使用。《伴生放射性废水处理与排放技术规范》(征求意见稿),规定了伴生放射性矿开发利用企业的放射性废水处理与排放的辐射环境保护原则与一般技术要求,规范了伴生放射性矿开发利用企业的放射性废水处理与排放。两个征求意见稿的相继发布,足见我国对于保护辐射环境、防治放射性污染、规范伴生放射性矿辐射环境保护工作的重视。

3. 伴生放射性矿山污染技术研究现状

目前伴生放射性矿山产生的废水种类较多,针对酸性废水,常用的处理方法包括传统石灰中和法(LDS)、高浓度泥浆法(HDS)、离子交换法、生物硫化法、物理分离法等[7]。如某伴生放射性矿山产生的酸性放射性矿废水,其pH值为强酸性,主要污染物为铁、铀、锰等,企业采用“石灰中和+曝气混凝沉淀+过滤”处置工艺技术处理非放射性重金属,工艺处理过程中放射性核素铀被忽视,通过协同沉淀作用带入沉淀渣中,使沉淀固体中单个铀系核素活度浓度超过《伴生放射性物料贮存及固体废物填埋辐射环境保护技术规范(试行)》(HJ 1114-2020)规定的1 Bq/g,导致沉淀渣成为伴生放射性固体废物。且该工艺石灰用量较大,人为制造了大量伴生放射性废物,同时铀作为战略物资被忽视转移到固体废物中,造成矿产资源的浪费。

针对伴生放射性固体废物,目前政策要求多为填埋处置。如《放射性废物分类》的公告(环境保护部办公厅2017年12月1日印发)规定,原则上,极低水平放射性废物应填埋处置。《伴生放射性物料贮存及固体废物填埋辐射环境保护技术规范(试行)》(HJ 1114-2020)适用于铀(钍)系单个核素活度浓度 ≤ 400 Bq/g的伴生放射性物料贮存及固体废物处置。该工艺产生的固体放射性活度适用HJ 1114-2020。

根据技术规范要求,伴生放射性固体废物填埋场应按照《伴生放射性物料贮存及固体废物填埋辐射环境保护技术规范(试行)》(HJ 1114-2020)处置,其在选址要求、设计要求、防渗层建设要求及封场要求等方面标准均高于《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》(GB 18599-2020)(详见表1)。大量伴生放射性固体废物的产生增加了贮存、填埋设施的建设成本,更给处置设施运行及辐射安全监管增加了难度和风险。

Table 1. Comparison of standard requirements for associated radioactive solid waste landfills and general industrial solid waste landfills

表 1. 伴生放射性固体废物填埋场与一般工业固体废物填埋场标准要求对比

标准名称	《伴生放射性物料贮存及固体废物填埋辐射环境保护技术规范(试行)》(HJ 1114-2020)	《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》(GB 18599-2020)(以II类场为例)
选址要求	重现期不小于百年一遇洪水水位之上	重现期不小于50年一遇的洪水水位设计
设计要求	防渗系统、截排洪系统,根据实际情况设置渗水倒排系统、地下水导排系统、废水处理系统	防渗系统、渗滤液收集和导排系统;根据具体情况选择设置地下水导排系统和废水处理系统
防渗层要求	由天然基础层、天然材料防渗层、双人工防渗衬层组成	可采用单人工复合衬层作为防渗衬层
	天然基础层 天然材料防渗层	天然基础层渗透系数不大于 1×10^{-5} cm/s,且厚度不宜小于2 m 天然材料防渗层渗透系数不大于 1×10^{-7} cm/s,厚度根据核素阻滞性能确定
		人工合成材料衬层 人工合成材料应采用高密度聚乙烯膜,厚度不小于1.5 mm

续表

防渗层要求	双人工防渗衬层	主、次衬层渗透系数均不大于 1×10^{-12} cm/s, 厚度均不宜小于 2.0 m; 主衬层保护层应为渗透系数均不大于 1×10^{-7} cm/s, 厚度均不小于 0.3 m 的粘土衬层	粘土衬层	粘土衬层厚度应不小于 0.75 m, 且经压实、人工改性等措施处理后的饱和渗透系数不应大于 1.0×10^{-7} cm/s
	渗漏检测层	检测层渗透系数均不大于 0.1 cm/s		
封场要求	封场设计	应该同时满足安全稳定和辐射屏蔽的要求, 封场结构氡(钍)屏蔽层、人工防渗衬层、排水层、防生物侵扰层、植被恢复层等。	封场结构应包括阻隔层、雨水导排层、覆盖土层	
	封场结构			

面对伴生放射性矿山废水污染及其治理现状, 应积极考虑铀资源回收利用、使沉淀尾渣减量化并降低伴生放射性固体废物放射性活度, 使其低于 1 Bq/g 的解控水平, 是伴生放射性矿山污染治理研究的方向之一。

4. 伴生放射性铀矿污染治理技术探索

针对某伴生放射性铀矿产生的酸性含铀放射性废水治理, 为避免现有工艺的弊端, 治理总体思路为通过一定的治理技术手段, 将废水中非放射性重金属(铁、锰等)与放射性核素铀进行分离, 继而分步处理, 使非放射性重金属满足废水排放标准, 同时实现放射性核素铀的富集和资源化, 同步实现废水无害化及铀资源化利用, 同时达到固体废物减量化及放射性活度降低的目的。

伴生矿放射性酸性废水无害化及资源化利用的方法(发明专利号: ZL 2022 10456383.8), 利用特定药剂在与铀形成可溶解络合物的同时, 无法改变非放射性重金属沉淀的性质, 达到预期分离的目的。具体为预先对废水中的重金属进行沉淀, 通过投加特定药剂络合沉淀中的核素铀, 而该药剂对非放射性重金属生成的沉淀状态作用甚微, 实现分离的目的。

研究使用某伴生放射性铀矿产生的酸性废水, 试验研究表明, 研究效果符合理论预期, 具体结果详见表 2, 当提高反应温度或药剂浓度时有利其络合分离, 促进反应朝着形成铀稳定络合物的方向进行。利用研究所得含核素铀的络合物溶液开展资源化利用, 形成沉淀固体满足《重铀酸盐技术条件》(EJ/T 803-93)标准。同时固体废物中的单个铀系核素活度浓度小于《伴生放射性物料贮存及固体废物填埋辐射环境保护技术规范(试行)》(HJ 1114-2020)规定的 1 Bq/g。

Table 2. Treatment effect

表 2. 工艺处理效果

名称	U	Fe	Mn	Zn	pH 值(无量纲)
原水浓度(mg/L)	5.27	843	168	51.4	2.8
出水浓度(mg/L)	0.055	0.20	0.06	0.001	7.5
固体活度(Bq/g)			0.759		

该工艺优势为: (1) 利用污染物的不同性质, 采取分离机制达到铀分离的效果; (2) 产生固体废物放射性活度低于 1 Bq/g 的解控水平, 其性质为一般工业固体废物且产量较小; (3) 可实现含铀溶液的富集及资源化利用。

本技术可同时实现伴生放射性矿山废水达标排放、固体废物无害化及减量化、铀资源化利用，本研究开发的工艺可为分步分离段、铀富集及铀资源化段，可为伴生放射性矿山污染治理提供解决方案，结合我国资源化利用标准要求进行技术推广和产业应用。

5. 资源化利用标准体系

目前，我国出台了相关的伴生放射性矿产资源开发利用标准规范，主要是针对共伴生放射性矿产资源开发利用涉及的辐射防护和环境保护，但未见针对共伴生放射性资源综合利用方面的标准规范。对于伴生放射性矿产生的污染，部分标准中存在鼓励资源化利用的条款(表 3)。而铀作为战略储备物资，鲜有提及资源化利用放射性核素的相关要求及利用路径和方式的相关表述。同时根据中国核工业集团有限公司官网披露，中核集团是中国天然铀产品专营供应商，同时是中国唯一的核燃料生产商、供应商和服务商，存在专营权的限制。

Table 3. Provisions on resource utilization

表 3. 资源化利用相关条款

标准名称	相关条款内容
《伴生放射性矿辐射环境保护管理办法(试行)(征求意见稿)》	第十一条 鼓励对伴生放射性废物中的有价值资源进行回收利用，实现废物最小化。
《伴生放射性废水处理与排放技术规范(征求意见稿)》	第 5.4 条 对于铀含量较高且铀回收价值的伴生放射性废水，鼓励进行铀资源化回收利用。

我国伴生放射性资源综合利用未成体系，提取铀等有价元素范畴内的综合利用，陆续出台相关的标准规范，或者涉及共伴生放射性资源综合利用范畴，或者是在综合利用过程中会涉及该标准，但是零零散散，不成体系，曹凤波等基于实际情况提出构建适用于我国典型共伴生放射性资源综合利用的标准体系[8]。

6. 小结

伴生放射性矿山现有政策不断完善，目前针对铀的资源化利用存在一定的政策倾向，针对伴生放射性矿山含铀废水资源化利用进行技术开发，研究开发的伴生矿放射性酸性废水无害化及资源化利用的方法，可实现固体废物放射性活度低于 1 Bq/g 的解控水平及铀的资源化利用，实现废水处理的无害化、减量化及资源化，且针对各伴生矿企业实际情况，根据实际情况选择不同工艺进行组合，以适用中性含铀外排水及酸性含铀外排水等多种污染处理场景，适用范围广，具有较强的应用价值。但铀的资源化利用涉及行业壁垒，政策中未明确指出资源化后续应用路径，造成资源化利用技术推广应用的阻碍，需结合我国伴生放射性资源综合利用的标准体系构建情况实施资源化应用。

基金项目

陕西省 2023 年重点研发计划(2023-YBSF-453)；陕西省科学技术协会青年人才托举计划项目(NYHB202206)。

参考文献

- [1] 刘永, 陈逸凡, 丁悦, 等. 伴生放射性矿放射性污染现状及其防治管理对策[J]. 南华大学学报, 2020, 21(4): 1-5.
- [2] 刘顺亮, 陶峰, 宋晓红, 等. 南方某铀矿山废水对生物的急性毒性研究[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(4): 203-208.

-
- [3] 刘晓超, 杜娟. 伴生放射性矿山辐射安全管理现状与对策[J]. 铀矿冶, 2013(2): 104-108.
- [4] 张晶, 王运, 赵海波, 等. 铀矿山酸性废水的治理方法和研究进展[J]. 能源管理与研究, 2010(3): 31-36.
- [5] 王辉, 孔凡峰, 李世俊, 等. 分段中和法处理铀矿山酸性废水[J]. 湿法冶金, 2013(5): 229-332.
- [6] 吕彩霞, 谢树军, 廖运璇, 等. 伴生放射性矿开发利用辐射环境安全监管法规体系的现状[J]. 中国矿业, 2021, 30(8): 36-40.
- [7] 陈竹青. 高浓度泥浆法(HDS)在硫铁矿采选酸性废水处理中的应用[J]. 现代矿业, 2020, 6(6): 233-234.
- [8] 曹凤波, 路晓卫, 李梦娇, 等. 典型共伴生放射性资源综合利用标准体系构建[J]. 学术研讨, 2021(15): 141-146.