

低浓度含铀废水处理技术研究进展

杨飞莹^{1,2*}, 杨佳^{1,2}, 程汪华^{1,2}, 薛聪聪^{1,2}

¹中陕核工业集团综合分析测试有限公司, 陕西 西安

²中陕核工业集团有限公司, 陕西 西安

收稿日期: 2022年5月12日; 录用日期: 2022年6月16日; 发布日期: 2022年6月23日

摘要

随着实现碳中和及碳达峰已经纳入我国生态文明建设整体布局, 在此背景下, 核能作为绿色能源, 其发展和应用有利于减少二氧化碳的排放, 加快实现我国绿色低碳转型。铀作为核工业的主要原料不断消耗, 其开发会产生大量的含铀废水。含铀废水主要处理方法, 包括化学沉淀法、离子交换法、吸附法、膜分离法、微生物法、植物修复法等, 简述其基本原理和研究进展, 分析其特点及适用范围, 多种技术的联合使用可以达到更好的除铀效果。

关键词

含铀废水, 除铀技术

Progress in the Treatment Technology of Low-Level Uranium-Bearing Wastewater

Feiying Yang^{1,2*}, Jia Yang^{1,2}, Wanghua Cheng^{1,2}, Congcong Xue^{1,2}

¹Sino Shaanxi Nuclear Industry Comprehensive Analysis and Testing Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Sino Shaanxi Nuclear Industry Group, Xi'an Shaanxi

Received: May 12th, 2022; accepted: Jun. 16th, 2022; published: Jun. 23rd, 2022

Abstract

The realization of carbon neutralization and carbon peaking has been incorporated into the overall layout of China's ecological civilization construction, in this context, nuclear energy as a green energy, can reduce carbon dioxide emissions and accelerate China's green and low-carbon transformation. As the main raw material of nuclear industry, uranium is continuously consumed, and

*作者简介: 杨飞莹(1990年-), 女, 陕西西安人, 毕业于西安建筑科技大学, 工程师, 学士, 主要从事环境治理技术研究及工程化应用工作。

its development will produce a large amount of uranium containing wastewater. The main treatment methods of uranium containing wastewater include chemical precipitation method, ion exchange method, adsorption method, membrane separation method, microbial method, phytoremediation method, etc. This paper briefly describes its basic principle and research progress, analyzes its characteristics and scope of application, and the combined use of various technologies can achieve better uranium removal effect.

Keywords

Uranium-Bearing Wastewater, Uranium Removing Technology

Copyright © 2022 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

随着世界经济的快速发展，全球碳中和趋势加速体系转型，全球能源治理议题出现新的着力点，包括能源系统的减碳规划、可再生能源供应链的建构等[1]。核能源作为一种清洁、高效的清洁能源，全球各主要经济大国都将核能作为未来能源的重要发展方向。伴随着核能在军事、能源、工业、医学以及其他科学研究中的广泛应用，核原料的需求量呈现大幅度增长。

铀作为重要的天然放射性材料，铀矿开采等过程会产生大量的含铀废水。杨庆等[2]指出放射性核素用任何水处理方法都不能改变其固有放射性衰变特性，放射性元素只能靠自然衰变来降低以致消除其放射性。铀的半衰期长达数亿年，含铀废水进入环境，影响时间相当长，且经过扩散、迁移、转化等方式会使环境系统的结构和功能发生变化，造成地表水、地下水以及土壤环境放射性污染，给人类与其他生物的正常生存及发展带来威胁。放射性核素衰变放射出射线，如长期被射线照射，使核糖核酸键、蛋白质分子键断裂，酶结构将遭到破坏，导致基因突变及染色体变异，甚至导致人体死亡及影响下一代的严重后果[3]。

近年来，含铀废水的治理引起广泛的关注，2021年9月《伴生放射性废水处理与排放技术规范(征求意见稿)》发布，足见生态环境主管部门对放射性污染防治及监管的重视。表1为总 α 放射性和铀浓度的相关标准限值，天然铀主要以 ^{238}U 及 ^{235}U 形式存在，若废水中总 α 放射性为铀贡献，总 α 放射性为1 Bq/L换算成天然铀浓度为0.05 mg/L。针对较低的总 α 放射性和铀浓度标准，将低浓度含铀废水处理至满足限值尤为重要。目前，处理低浓度含铀废水的主要方法有化学沉淀法、离子交换法、膜处理法、微生物处理法、植物修复、吸附法、零价铁还原法等，以及多种技术联用的处理方法[4]。

Table 1. Relevant standard limits

表 1. 相关标准限值

标准名称	总 α 放射性(Bq/L)	铀(mg/L)
污水综合排放标准 GB 8978-1996	1	/
生活饮用水卫生标准 GB 5749-2006	0.5	/
地下水质量标准 GB/T 14848-2017 III类	0.5	/
铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定 GB 23727-2020	/	0.3

2. 处理方法

2.1. 化学沉淀法

化学沉淀法是通过混凝剂的吸附架桥、电中和等物理化学作用与废水中微量放射性元素发生共沉淀或凝聚为沉淀的颗粒，从而达到除铀的目的。本方法悬浮物浓度较高含铀废水及与其他方法联用的预处理。

余亨华[5]等利用粉状氢氧化镁和白云石制备氢氧化镁乳液处理含铀放射性废水，在所选择条件下，能将废水中的铀含量降至 0.05 mg/L。任俊树[6]等选用铁盐除铀，铁盐形成带电荷胶粒对碳酸铀酰产生吸附作用而使电性中和，可以将废水中的铀浓度从 0.22 mg/L 降低至 0.01 mg/L。高旭[4]等使用 PAC 絮凝沉淀除铀，研究影响因素为 pH 值和絮凝剂投加量等，在 pH 为 7.0、PAC 投加量为 300 mg/L 条件下，铀的去除率为 97.94%，残余铀浓度为 0.105 mg/L。

化学沉淀法处理设备简单、工艺易操作等，但会产生大量的含铀污泥。根据《国际辐射防护和辐射源安全基本安全标准》及《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)等相关要求，固体放射性活度解控水平为 1 Bq/g，化学沉淀法产生的固体污泥需进行放射性比活度检测，是否需要按照放射性固体废物处置是化学沉淀法面对的问题。

2.2. 离子交换法

离子交换法是通过离子交换材料上的可交换集团与铀酰离子及其络合物进行离子交换，达到除铀的目的，主要机理为物理吸附和化学反应[7]。本方法对原水水质要求较高，在悬浮物浓度较高或者存在竞争离子等的情况下，需在前端进行预处理。

铀在水中的状态因 pH 值而不同， $5 < \text{pH} < 7$ ，铀酰主要以 UO_2CO_3 形式存在；在 $7 < \text{pH} < 8$ 时，主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ；在 $\text{pH} > 8$ 时，铀酰在体系中主要以 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形式存在[8]。根据废水的 pH 值及铀存在状态，离子交换树脂选型为阴离子型离子交换树脂，包括 D_{231} 、 201×7 等[9] [10]，均有较好的处理效果。反应方式及机理方面，胡鄂明[11]等研究离子交换树脂吸附铀的过程，动态吸附过程树脂容量是静态吸附过程树脂容量的 1.87 倍，认为动态吸附不仅通过离子交换吸附到树脂内部，同时因树脂表面某些基团氢键等作用力被吸附。同时，新的离子交换材料也不断得到研究，如离子交换纤维。离子交换纤维是一种化学合成纤维作为基体，通过功能基改性化学反应而制得的离子交换材料。李建华[12]等使用纤 II 对含铀废水进行处理，其与 201×7 阴离子交换树脂的吸附能力基本相当。

离子交换法具有除铀效率高、离子吸附材料可循环使用的特点，同时离子交换材料饱和后，淋洗产生的含铀溶液可进行资源化利用。同时铀作为国家战略物资，存在铀利用资质壁垒问题，给离子交换法带来饱和树脂或淋洗的高含铀溶液最终利用或处置问题。

2.3. 吸附法

吸附法是指废水与具有吸附性能的固体吸附剂接触，使污染物固着在吸附剂表面，从而使废水中污染物得以去除。方法适用于含铀废水的深度处理及事故应急等条件。

张晓峰[13]等使用磷酸氢钙开展除铀研究，吸附过程符合动力学方程及热力学方程，其在吸附铀后，晶体外观为无定形絮状物，当 pH 为 4 时，投加量为 200 mg/L 时，铀的去处率高达 99%。左天明[14]等使用活性炭处理含铀放射性废水，活性炭使用盐酸浸渍预处理，考察了活性炭用量、初始 pH、温度等影响因素，处理后可达到国家排放标准(0.05 mg/L)，活性炭吸附法处理含铀废水工艺简单，适用于废水量较少的实验室，但成本高，不适用于废水量较大的工业应用。近年来，为响应国家环保政策许多农林剩余物已被作为新型吸附材料开展研究处理含铀废水，包括树皮、树根、秸秆、椰壳、榕树叶、谷壳、稻

壳、竹叶等,通过改性以提高其除铀能力[15]。

吸附法材料稳定性好、处理工艺简单,但吸附容量有限、材料消耗量大、处理困难,且面临吸附后的材料处置问题。

2.4. 膜分离法

膜分离是基于膜对污染物在压力驱动下选择性渗透的差异来实现分离、提纯或浓缩混合物各组分的新型分离技术[16]。膜分离法对于水质要求较高,一般需要预处理,常与化学沉淀法等联用,水质处理要求高时,可与离子交换法等联用。

膜处理技术无相变、操作方便,可以通过串、并联提高膜处理能力及净化系数,膜技术处理方法根据膜的孔径及动力差不同分为(ED)、微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)及反渗透(RO) [17]。J. Shen [18]等使用纳滤和反渗透技术除铀,除铀效率通常能达到 95%以上。侯立安[19]等使用超滤膜+纳滤膜+离子交换树脂工艺,联合膜分离法和离子交换法处理后,可以将铀从 20 $\mu\text{g/L}$ 降低至 15.9 ng/L ,对于低浓度含铀废水具有较好的处理效果。

与传统的过滤技术相比,膜分离技术具有效率高等特点,但存在进水要求高、运行成本高及膜污染等问题。

2.5. 微生物法

微生物法处理含铀废水具有环境友好、无二次污染、成本低廉、可原位修复等特点,其作用机理主要表现为铀沉积和生物表面吸附等,放线菌、革兰氏阳性菌等均可作为生物吸附剂[20]。目前多处于实验室研究阶段。

王翠苹[21]等研究发现,发酵工业的废菌丝啤酒酵母菌对废水中铀酰离子具有很好的吸附效果,在一定条件下,其吸附量为 2193 mg/g ,其吸附模型符合等温吸附方程。邓钦文[22]等探讨了大肠杆菌 JM109 去除含铀废水的试验研究,结果表明该微生物具有较强的吸附铀的能力,可以用于处理低浓度的含铀废水。李鑫[23]等从工程应用的角度出发针对 11 株备选藻种进行筛选,栅藻 LX1 为吸附铀的优势藻种,其吸附容量为 40.7 mg/g 。

铀的生物吸附是个复杂的过程,多数情况其机理并不单一[24]。微生物除铀通过多种机制共同作用,如何将多种作用机制有机结合起来以取得更好的除铀效果是未来的研究方向之一,还需对多种执行不同机制的微生物共同作用进行研究,探索微生物的多样性来提升用于增强除铀能力[20]。

2.6. 植物修复法

植物修复法是利用植物及土著微生物共同作用对环境中的污染物进行处理,主要是利用铀超富集植物的吸收积累和降解转化作用将环境中的铀去除[25] [26]。适用于污染土壤的原位治理,植物修复技术是切实有效的,主要包括植物固化技术、植物提取技术和植物蒸发技术[27]。

万芹方[28]等研究表明,在四川地区,四季香油麦菜可作为铀的超富集植物,四川沿阶草、四季豆、扁竹兰、吊兰等四川本土植物对铀污染土壤有望通过联合修复等方式转变为铀的超累计植物。艾莲[29]使用向日葵基生物质材料对放射性核素铀的去除效果及再生性能进行了研究,其中花盘部分对铀的去除率为 93%,再生效果良好。唐世荣[30]等人研究了人工湿地技术和根际过滤技术,实验表明水体中的绝大部分放射性核素铀主要集中在植物的根部,凤眼莲、破铜钱等具有发达的纤维状根系和很高生物产量的水生植物,能够在水中有效地去除重金属和放射性核素。

植物修复法吸附效果好,成本低,便于维护管理,且处理效果稳定,受处理周期长和气候地质条件

等条件制约其推广和应用。

2.7. 零价铁还原法

零价铁廉价易得, 环境友好, 可以通过吸附、还原、沉淀等机理去除水中多种重金属。零价铁粉可以通过混凝吸附作用有效地去除铀[31]。零价铁的除铀机理涉及氧化还原、共沉淀及吸附絮凝作用, 可渗透反应墙治理技术(PRB), 目前研究墙体材料主要为零价铁和石灰[32]。零价铁包括挫屑、切屑、刨屑和铁粉末等, 都是工厂生产过程中的废弃物, 是一种廉价的材料。

Nouba C [33]等人(2005)发现零价铁除铀效果良好, 并且铁的氧化物增强了零价铁除铀的能力。Wilkin R T等(2003)提出零价铁处理矿山废水污染水体时, 金属水解产物的吸附是主要的去除过程, 在金属腐蚀产物表面的吸附或共沉淀是次要的金属去除过程。赵素芬等研究表明, 铁粉和铁屑处理含铀废水符合吸附规律, 废铁屑的除铀效果优于铁粉, 在一定反应条件下, 铀的去除率可达 99.4% [32]。

零价铁处理低浓度含铀废水技术由于具有效率高、成本低廉、工艺程序简单、等诸多优点, 因而在含铀废水处理领域受到了人们的日益重视和青睐, 使其得到了广泛的研究, 同时适用地下水修复等条件。

3. 结束语

对于低浓度含铀废水, 需加强其全流程管理, 可采取污污分流、废水回用等措施加强源头控制, 同时按照规定做好日常监测以及事故应急等措施。对于已经产生污染的低浓度含铀废水, 目前化学沉淀法、离子交换法及膜分离法等, 已应用于工程实例。微生物法及植物修复法等由于其对场地等选择性较高, 可应用范围较小, 存在应用局限性问题。在实际应用中, 需根据水量、水质、铀浓度、现场条件等因素进行方法选择, 为达到理想的处理效果可选择多种方法联合使用的方式, 如化学沉淀法 + 膜分离法等, 同时做好固体废物最终处置的末端管理。

基金项目

陕西省创新能力支撑计划项目(2020PT-042)。

参考文献

- [1] 张锐. 碳中和背景下的全球能源治理: 范式转换、议题革新与合作阻碍[J]. 学术论坛, 2022(2): 16-27.
- [2] 杨庆, 侯立安, 王佑君. 中低水平放射性废水处理技术研究进展[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(9): 103-107.
- [3] 刘岩. 含铀废水的生物吸附和细胞毒性研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2020.
- [4] 高旭, 李鹏, 王学刚, 等. 絮凝与电絮凝对含铀废水的处理效果对比[J]. 环境工程学报, 2018, 12(2): 488-496.
- [5] 余亨华, 刘淑娟, 罗明标. 氢氧化镁处理含铀放射性废水的研究[J]. 水处理技术, 2002, 28(5): 274-277.
- [6] 任俊树, 牟涛, 杨胜亚, 等. 絮凝沉淀处理含盐量较高的铀、钚低放废水[J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(4): 201-205.
- [7] 郭栋清, 李静, 张利波, 等. 核工业含铀废水处理技术进展[J]. 工业水处理, 2019, 37(1): 14-20.
- [8] 钱丽娟, 胡佩卓, 蒋正江, 等. pH、富里酸和温度对铀酰在 ZrP_2O_7 上的吸附影响[J]. 中国科学化学, 2010, 40(11): 1712-1720.
- [9] 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.
- [10] 任树俊, 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.
- [11] 胡鄂明, 张皖桂, 王清良, 等. 离子交换树脂对铀的静态和动态吸附行为研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2015, 29(2): 42-46.
- [12] 李建华, 王红英, 程威, 等. 离子交换纤维处理含铀矿井水[J]. 铀矿冶, 2012, 31(2): 100-102.

- [13] 张晓峰, 陈迪云, 彭燕, 等. 磷酸氢钙吸附去处铀试验研究[J]. 工业用水与废水, 2015, 46(1): 12-16.
- [14] 左天明, 左魏铭, 李金莲. 放射性废水处理技术研究进展[J]. 四川地质学报, 2015, 35(3): 473-475.
- [15] 廖建彪. 改性环保活性炭对铀(VI)的吸附特性研究[D]: [硕士学位论文]. 衡阳: 南华大学, 2017.
- [16] 熊忠华, 范显华, 罗德礼, 等. 模拟放射性废水的超滤+防渗透处理工艺[J]. 核化学与放射性化学, 2008, 30(3): 142-145.
- [17] 孙寿华, 冉掄东, 林力, 等. 放射性废液处理技术的现状及展望[J]. 核动力工程, 2019, 40(6): 1-6.
- [18] Shen, J. and Schafer, A. (2014) Removal of Fluoride and Uranium by Nanofiltration and Reverse Osmosis: A Review. *Chemosphere*, **117**, 679-691. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.090>
- [19] 侯立安, 左菊. 纳滤膜分离技术处理放射性污染废水的试验研究[J]. 给水排水, 2004, 30(10): 47-49.
- [20] 张露, 刘峙嵘. 微生物法处理低浓度含铀废水研究[J]. 环境工程, 2017, 35(12): 36-40, 62.
- [21] 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.
- [22] 邓钦文, 王永东, 吕俊文, 等. 大肠杆菌 JM109 对废水中铀(VI)的吸附实验研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2014, 28(1): 29-33.
- [23] 李鑫, 胡洪营, 余骏一, 等. 放射性污水处理中吸附铀的优势藻种筛选[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1858-1863.
- [24] 杨晶, 谢水波, 王清良, 等. 微生物吸附铀的机理研究现状[J]. 铀矿冶, 2006, 25(4): 192-195
- [25] 魏广芝, 徐乐昌. 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.
- [26] 黄德娟, 朱业安, 余月, 等. 铀污染环境治理中的植物修复研究[J]. 铀矿冶, 2012, 31(4): 202-206.
- [27] 田军华, 曾敏, 杨勇, 等. 放射性核素污染土壤的植物修复[J]. 四川环境, 2007, 26(5): 93-96.
- [28] 万芹方, 任亚敏, 王亮, 等. 铀污染土壤的植物修复研究[J]. 化学学报, 2011, 69(15): 1780-1788.
- [29] 艾莲. 向日葵基生物质材料对放射性核素铀和锶的吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [30] 唐世荣. 土-水介质中低放核素污染物的生物修复[J]. 应用生态学报, 2002, 13(2): 243-246.
- [31] 张汉铭. 内电解工艺在废水处理中的研究进展[J]. 广东化工, 2010, 37(9): 118-119.
- [32] 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): 71-73.
- [33] Wilkin, R.T. and McNeil, M.S. (2003) Laboratory Evaluation of Zero-Valent Iron to Treat Water Impacted by Acid Mine Drainage. *Chemosphere*, **53**, 715-725. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00512-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00512-5)