

# 从某矿区含铀酸性渗出水 中去除超标组分研究

王 扬

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

**摘要:** 针对某矿区含硫铀废石堆含铀酸性超标渗出水, 研究了其超标组分的去除方法。首先在超标废水中添加 1 g/L 矿粉去除 Cd、Cu 及部分 U, 再将南、北两侧废石堆场渗出水 pH 分别由 2.78、2.66 调节至 4.70、4.30, 并在最佳接触反应时间为 30 min 条件下, 对比了  $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Na_2CO_3$  和 NaOH 深度法除矿粉处理后渗出水 U、Mn、Zn 的效果。结果表明: 相较而言,  $Ca(OH)_2$  对 U、Mn、Zn 去除效果最优; 在南、北两侧废石堆场渗出水的  $Ca(OH)_2$  加入量分别为 0.32 和 0.96 g/L、渗出水 pH 为 7~8 条件下, U 去除率达 99.8% 以上, Cu、Cd 去除率均达 90% 以上, Zn 去除率达 95% 以上, Mn 去除率达 75.5% 以上, 且沉降速度快, 静置 60 min 悬混液体积可缩减 70% 左右; 对  $Ca(OH)_2$  加入过程中离子浓度变化的精确计算和沉淀物表征结果表明, 净化过程中有类水滑石物质生成,  $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  进入水滑石结构中被去除, 铀酰离子可能通过与水滑石间静电吸附、表面配合或通过层间阴离子交换等方式实现去除。

**关键词:** 含铀酸性废水; 铀; 去除; 矿粉;  $Ca(OH)_2$ ; 水滑石; 超标组分

**中图分类号:** TF803.25; TL212

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-2617(2025)02-0247-09

**DOI:** 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.02.014

含硫铀矿床开采与水冶废弃的大量铀矿尾矿、废石常年堆放会受到雨水淋浸, 产生大量富含  $H^+$  及铀、铁、铜、铅、锰、锌、镉、铬等多种金属离子的放射性酸性渗出水。该类渗出水具有重金属离子含量高、渗出持续时间长、pH 较低等特点, 难以控制和处理<sup>[1-2]</sup>。目前, 针对放射性酸性废水的处理方法主要有石灰/石灰乳/片碱中和法、石灰石滚筒中和法、升流式变率速膨胀中和法、湿地生态工程处理法、渗透反应墙法及微生物处理法等<sup>[3]</sup>, 其中以石灰/石灰乳/片碱中和法应用较广泛, 但该法试剂用量大, 且需额外添加絮凝剂, 沉降时间长, 产渣量也较高<sup>[4]</sup>。

矿粉是水淬高炉矿渣经干燥、粉磨等工艺处理后得到的高细度、高活性粉料, 是优质的混凝土掺合料和水泥混合材料, 其中活性钙、硅、铝等无机物质量分数较高, 均大于 30%<sup>[5]</sup>。将矿粉和生石灰高温改性后掺入磷石膏水泥基材料中能明显提高胶凝材料强度, 延缓材料的初、终凝时间<sup>[6]</sup>; 此外, 以矿粉为主要原料、电解锰渣为矿粉的硫酸

盐激发剂、熟石灰为碱激发剂所制备的电解锰渣-矿粉复合胶凝材料的抗压强度较高, 达 27.2 MPa, 安全性也较好<sup>[7]</sup>。矿粉为特定钢渣废料粉化而成, 其含有的游离氧化钙等碱性物质可提高酸性废水 pH, 同时其含有的  $SiO_2$  又可作为类水滑石载体或共沉淀晶核, 加速沉降过程, 提高废水处理效率, 减少碱源用量, 降低废水治理成本, 是以废治废的优选材料。

江西省北部某矿区含硫铀矿经露天开采后的废石堆放在南、北采场两侧的山坡上或山谷中, 形成了多个废石场、露天采场废墟及堆浸渣场地, 渗出的含铀酸性废水呈酸性,  $pH < 3$ , U、Mn、Cd、Zn、Cu 超标。因此, 试验针对该矿区南、北侧含硫铀废石堆含铀酸性超标渗出水, 研究了采用矿粉/碱源共沉淀工艺去除废水中氢离子放射性铀元素及其他超标重金属元素, 从而使铀质量浓度快速降至  $10.9 \mu g/L$  以下, 其他超标重金属元素实现深度处理, 同时使废水 pH 控制在 7~8 范围内, 实现达标排放。

收稿日期: 2024-06-26

作者简介: 王扬(1981—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为环境保护与辐射防护。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料及试剂

含铀酸性超标渗出水:取自江西某矿区南、北侧废石堆场,pH 分别为 2.78、2.66,主要成分见表 1,超标元素浓度值及排放限值(GB 23727—2020<sup>[8]</sup>、GB 8978—1996<sup>[9]</sup>)见表 2。pH 排放标准为 6.0~9.0。

表 1 南、北侧废石堆场含铀酸性渗出水的水质分析结果  
Table 1 Water quality analysis results of uranium-containing acid seepage from south and north waste rock dumps mg/L

成分	北侧	南侧	成分	北侧	南侧
U	1.06	0.59	F <sup>-</sup>	<10	<10
Cr	<0.5	<0.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<10	<10
Cd	0.278	0.58	Cl <sup>-</sup>	2.05	3.6
Mn	1.77	2.9	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2 770	1 310
Pb	<2	<2	P	<0.5	<0.5
Ni	1.99	1.51	Na	4.06	6.41
Zn	4.62	5.02	K	1.54	5.94
Cu	1.66	0.05	Ca	118	130
Fe	22.7	52.8	Mg	80.7	47.7
Ag	<0.5	<0.5	Al	261	52
As*	<2	<2	Hg*	<0.1	<0.1

\*. 单位为 μg/L。

表 2 南、北侧废石堆场含铀酸性渗出水中超标元素浓度及排放标准

Table 2 Concentration and discharge standard of superstandard elements in uranium-containing acid seepage water from south and north waste rock dumps mg/L

超标元素及 pH	南侧	北侧	排放标准
U	0.59	1.06	0.3
Cd	0.58	0.28	0.1
Cu	—	1.66	1.0
Zn	5.02	4.3*	5.0
Mn	2.90	0.60*	2.0

\*. 单位为 μg/L。

由表 1、2 看出:南侧和北侧废石堆场的含铀酸性渗出水水质存在一定差异,相同的超标组分为 U、Cd,南侧渗水 Mn、Zn 超标,北侧渗水 Cu 超标,pH 也均超标。

矿粉:由特定废弃钢渣粉碎而成,粒径 100~200 目,呈灰白色,主要为硅、镁、铁、铝、锰的氧化物及少量游离氧化钙、金属铁、氟磷灰石等,各组

分质量分数见表 3。

表 3 矿粉中各组分的质量分数

Table 3 Mass fraction of each component in mineral powder

元素	质量分数/%	元素	质量分数/%
S	0.93	Ti	0.84
SiO <sub>2</sub>	31.4	K	0.25
Ca	26.2	Na	0.39
Mg	5.18	Cl <sup>-</sup>	0.31
Al	8.54	Zr	0.03
Fe	0.25	F <sup>-</sup>	<0.1
Mn	0.32	烧失量	25.2

试剂:NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,分析纯。

### 1.2 试验仪器及设备

试验仪器及设备:电子天平,ME2002/02 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;实验室 pH 计,PHSJ-3F 型,上海仪电科学仪器股份有限公司;磁力加热搅拌器,79-1 型,金坛市荣华仪器制造有限公司;紫外可见分光光度计,UV-1800 型,上海仪电分析仪器有限公司;恒温培养摇床,YC-R50 型,天津市泰斯特仪器有限公司;电热鼓风干燥箱,101-3AB 型,天津市泰斯特仪器有限公司;隔膜泵,MPC 301Z 型,威伊真空设备(上海)有限公司;微量铀分析仪,HD-3025 型,核工业地质科学研究所;电导率仪,DDS-307A 型,核工业北京化工冶金研究院。

### 1.3 试验方法

向超标渗出水中投加矿粉,在电磁搅拌下充分接触反应,之后固液分离,获得初步处理的超标渗出水,此时溶液 pH 升高,部分超标离子得到一定程度去除;再用 Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NaOH 4 种碱性物质对矿粉处理后渗出水进行深度处理,将 4 种碱性物质均配制为质量浓度为 20 g/L 的溶液或悬浊液,缓慢滴加于矿粉处理后渗出水中,调节渗出水 pH=6~8,充分搅拌后过滤,超标渗水通过两步处理完成超标组分的去除。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 矿粉与渗出水质量体积比对溶液中超标离子浓度及 pH 的影响

分别取南、北侧废石堆场含铀酸性渗出水样,按不同质量体积比(g/L,下同)投加矿粉,并在电

磁搅拌下接触反应 30 min。南、北侧水样中超标离子质量浓度及 pH 随矿粉与渗出水质量体积比的变化趋势如图 1~4 所示。

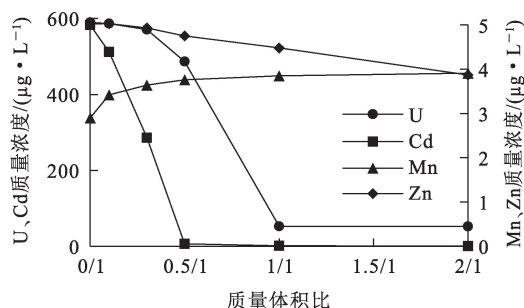


图 1 南侧渗出水超标离子质量浓度随矿粉与渗出水质量体积比的变化趋势

Fig. 1 Change curves of mass concentration of superstandard ions in south seepage with mineral powder mass to seepage water volume ratio

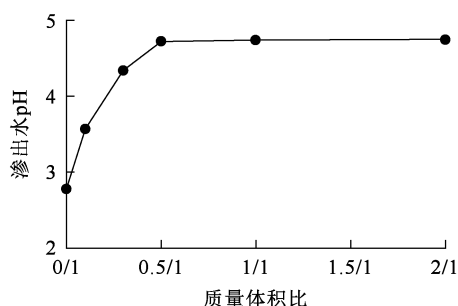


图 2 南侧渗出水 pH 随矿粉与渗出水质量体积比的变化趋势

Fig. 2 Change curve of pH of seepage water in south side with mineral powder mass to seepage water volume ratio

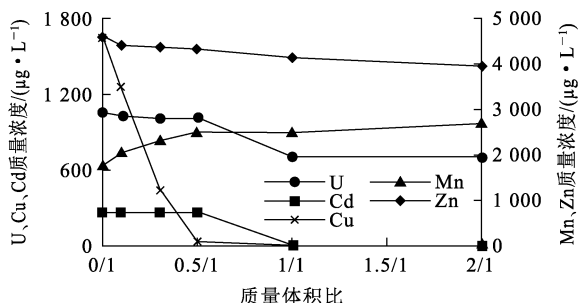


图 3 北侧渗出水超标离子质量浓度随矿粉与渗出水质量体积比的变化趋势

Fig. 3 Change curves of excessive ion mass concentration in north side with mineral powder mass to seepage water volume ratio

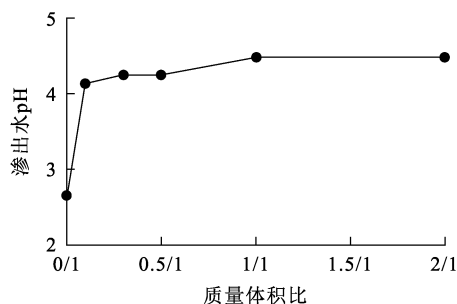


图 4 北侧渗出水 pH 随矿粉与渗出水质量体积比的变化趋势

Fig. 4 Change curve of pH of seepage water in the north side with mineral powder mass to seepage water volume ratio

由图 1、2 看出:随矿粉与南侧渗出水样质量体积比增大,南侧渗出水样中 U、Cd 质量浓度呈明显下降趋势,而 Zn 降低幅度较小;当质量体积比为 1/1 时,Cd、Zn 质量浓度均低于排放限值,而 U 质量浓度降至 52 μg/L,低于排放标准(300 μg/L);南侧渗出水样中 Mn 质量浓度则随质量体积比增大呈上升趋势,当质量体积比为 1/1 时升至 3.85 mg/L,高于排放标准(2 mg/L),这可能是由矿粉中锰溶出导致;南侧渗出水样 pH 随质量体积比增大呈上升趋势,当质量体积比为 0.5/1 时升至 4.7。

由图 3、4 看出:随矿粉与北侧水样质量体积比增大,北侧渗出水样中 U、Cd、Cu 质量浓度呈明显下降趋势,而 Zn 降低幅度较小;当质量体积比大于 1/1 时,北侧渗出水样的 U、Cd、Cu、Zn 质量浓度均保持平稳,Cd、Cu、Zn 质量浓度均低于排放限值,而 U 质量浓度降至 715 μg/L,但仍高于排放标准(300 μg/L);北侧渗出水样中 Mn 则随质量体积比增大呈上升趋势,当质量体积比为 1/1 时升至 2.53 mg/L,高于排放标准(2 mg/L),可能是由矿粉中锰溶出导致;北侧渗出水样 pH 随质量体积比增大也呈上升趋势,当质量体积比为 0.5/1 时升至 4.3。

综上所述:南、北两侧渗出水样经矿粉初步处理后,Cd、Cu、Zn 超标离子可达标排放,但 Mn 和北侧水样中 U 离子均须进一步处理;根据矿粉加入过程各超标组分浓度下降趋势判断去除顺序为 H>Cu>Cd>U、Zn;增大矿粉与水样质量体积比,两侧水样 pH 均上升,但升高幅度不大,仍达

不到排放标准。综合考虑超标组分去除率、水样 pH 变化及固废产量等情况,确定矿粉与水样的质量体积比以 1/1 为宜。

### 2.2 矿粉与含铀酸性渗出水接触反应时间对超标离子浓度及 pH 的影响

取一定量南、北侧堆场渗出水,分别按质量体积比 1/1 投加矿粉,磁力搅拌均匀后间隔不同时间,取样分析清液中离子浓度及 pH 变化。渗出水 pH 及各超标离子质量浓度随接触反应时间的变化趋势如图 5~8 所示。

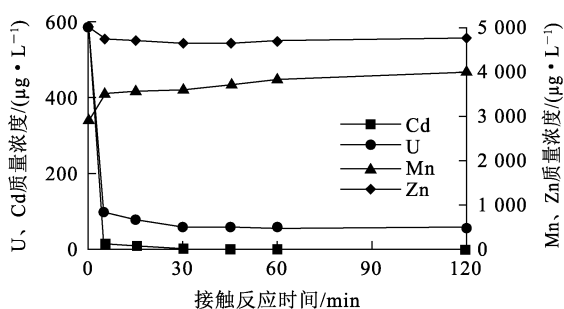


图 5 南侧渗出水超标离子质量浓度随矿粉与渗出水接触反应时间的变化趋势

Fig. 5 Change curves of concentration of superstandard ions in south seepage with contact reaction time of mineral powder and seepage water

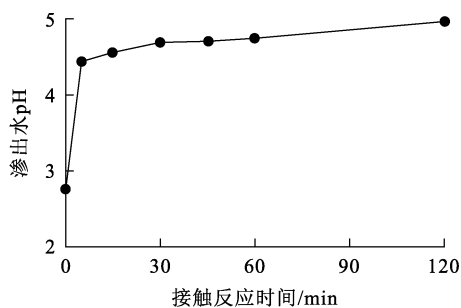


图 6 南侧渗出水 pH 随矿粉与渗出水接触反应时间的变化趋势

Fig. 6 Change curves of pH of seepage water in south with contact reaction time of mineral powder and seepage water

由图 5~8 看出:在反应最初的 5 min, pH 基本可达平衡, Cd、Cu、Zn、U 离子质量浓度下降幅度较大;继续延长接触反应时间, Cd、Cu、Zn、U 离子质量浓度变化不大, 南北两侧渗出水 Cd、Cu 及南侧渗出水中 U 去除率均可达

90% 以上, Zn 去除率较低, 仅为 5%~10%, 后期下降不明显, 但可达标排放; 北侧渗出水与矿粉接触反应 30 min 后, U 质量浓度可降低 30% 左右; 矿粉中可溶性 Mn 部分溶出, 随接触反应时间延长而上升; 综合考虑离子去除与溶出情况, 确定接触反应时间以 30 min 为宜。

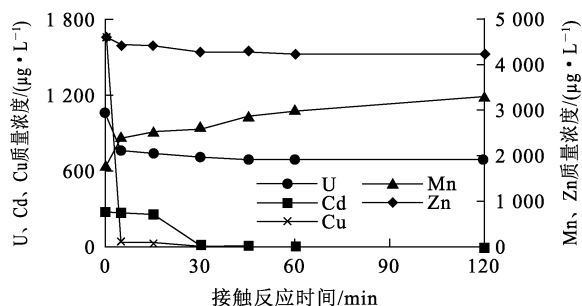


图 7 北侧渗出水超标离子质量浓度随矿粉与渗出水接触反应时间的变化趋势

Fig. 7 Change curves concentration of excessive ion mass in north seepage with contact reaction time of mineral powder and seepage water

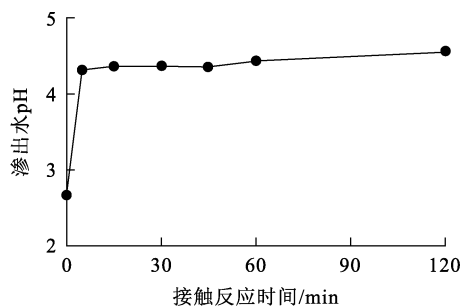


图 8 北侧渗出水 pH 随矿粉与渗出水接触反应时间的变化趋势

Fig. 8 Change curves of seepage pH in north side with contact reaction time between mineral powder and seepage water

### 2.3 矿粉处理后渗出水中重金属的深度处理

南、北两侧堆场渗出水与矿粉在适宜条件下反应可使 Cd、Cu、Zn 及南侧渗出水 U 达标排放, 溶液 pH、Mn 及北侧渗水中的 U 仍须进一步处理。试验选择廉价易得的  $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Na_2CO_3$  和  $NaOH$  4 种碱性物质, 按照 1.3 试验方法对矿粉处理后渗出水进行深度处理, 分析 U、Mn 和 Zn 离子浓度变化, 结果见表 4、5。

表 4 南测渗出水加碱性物质处理后各离子的去除情况  
Table 4 Removal of ions from south seeping water treated with alkaline substances

碱性物质种类	滴加量/mL	U		Mn		Zn		pH
		质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	去除率%	质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	去除率%	质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	去除率%	
无	0.0	56.9	—	3.79	—	4.5	—	4.70
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.2	—	—	3.36	11.3	2.2	50.7	6.00
	1.6	—	—	2.51	33.8	<0.2	>95.5	6.95
	1.8	2.1	96.3	0.21	94.5	<0.2	>95.5	8.01
Mg(OH) <sub>2</sub>	4.0	—	—	3.30	12.9	2.4	46.4	5.96
	5.0	—	—	—3.03	20.1	<0.2	>95.5	7.00
	5.8	1.7	97.0	2.27	40.1	<0.2	>95.5	7.89
Ca(OH) <sub>2</sub>	1.1	—	—	3.15	16.9	3.1	30.8	5.97
	1.4	—	—	—2.47	34.8	<0.2	>95.5	6.93
	1.6	1.3	97.7	0.81	78.6	<0.2	>95.5	8.11
NaOH	0.9	—	—	3.30	12.9	3.8	15.6	5.96
	1.5	—	—	2.21	41.7	1.0	77.2	7.21
	1.6	1.5	97.4	0.70	81.5	1.0	77.9	7.97

表 5 北测渗出水加碱性物质处理后各离子去除情况  
Table 5 Removal of ions from north seeping water treated with alkaline substances

碱性物质种类	滴加量/mL	U		Mn		Zn		pH
		质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	去除率%	质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	去除率%	质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	去除率%	
无	0.00	715.00	—	2.53	—	4.1	—	4.30
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.0	165.00	76.9	2.14	15.4	2.5	39.5	5.99
	12.5	57.1	92.0	1.96	22.5	0.2	94.9	7.15
	15.0	10.90	98.5	0.75	70.4	<0.2	95.2	8.04
Mg(OH) <sub>2</sub>	10.0	338.00	52.7	2.52	0.40	3.3	21.1	5.91
	12.0	5.60	99.2	1.97	22.1	<0.2	95.2	6.92
	14.7	3.54	99.5	1.85	26.9	<0.2	95.2	7.9
Ca(OH) <sub>2</sub>	4.0	4.11	99.4	1.98	21.7	<0.2	95.2	6.04
	4.5	1.62	99.8	1.49	41.1	<0.2	95.2	6.98
	4.8	1.08	99.8	0.62	75.5	<0.2	95.2	7.97
NaOH	3.8	5.29	99.3	2.02	20.2	0.4	90.1	5.91
	4.6	2.25	99.7	0.88	65.2	<0.2	95.2	7.16
	4.9	1.52	99.8	0.43	83.0	<0.2	95.2	8.04

由表 4、5 看出:除 Mg(OH)<sub>2</sub> 以外的 3 种碱性物质在 pH=6 条件下均可使北侧渗出水 U 达标排放,其中 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 NaOH 消耗量较低;4 种碱性物质在 pH=7 条件下对溶液中 Zn 均可深度处理至 0.2 mg/L 以下;其中 NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 在 pH=8 条件下对 Mn 去除效果显

著,且 Ca(OH)<sub>2</sub>、NaOH 消耗量低于 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,从处理效果及处理成本角度考虑选择 Ca(OH)<sub>2</sub> 为最佳碱源。

#### 2.4 不同碱性物质的沉淀速率对比

以北侧堆场渗出水为代表,考察 4 种碱性物质反应后沉降速率情况。分别取 1 L 北测渗水 8

份,按照最优试验条件分别投入矿粉与 NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4 种碱性物质,充分反应后将溶液或悬浊液倒入 1 L 量筒中,考察沉降物体积与沉降时间之间的关系,即 4 种碱性物质沉降速率对比,结果如图 9 所示。

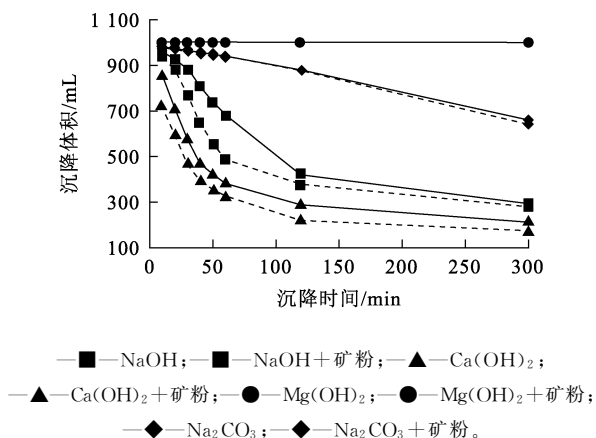


图 9 不同碱性物质的沉降速率对比

Fig. 9 Comparison of sedimentation rates of different alkaline substances

由图 9 看出;Mg(OH)<sub>2</sub>作为碱源及其联合矿粉处理渗出水,经 5 h 静置仍无法实现沉降;Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>作为碱源及其联合矿粉处理渗出水沉降速率缓慢且沉降面上部溶液浑浊;NaOH、矿粉联合 Ca(OH)<sub>2</sub>作为碱源沉降速率较快,而矿粉联合 Ca(OH)<sub>2</sub>处理渗出水的沉降速率最快,经 1 h 沉降,沉降物体积可减小 70%左右,经 2 h 沉降,沉降物体积可减小 80%左右。

### 3 去除机制探讨

南、北堆场渗出水经矿粉处理后,其中的 Cd、Cu 超标组分可去除,放射性元素 U 浓度降低,同时溶液 pH 可由 2.7 升至 4.5 左右;但初步处理后渗水中仍含有超标或接近超标的 Mn、Zn、U 元素,其沉淀 pH 分别为 10~14、9~10、10~11,滴加适量 Ca(OH)<sub>2</sub>调节 pH 至 7~8,即可将 Mn 质量浓度降至 1 mg/L 以下、Zn 质量浓度降至 0.2 mg/L 以下、U 质量浓度处理至 1 μg/L 左右,反应过程中发现有类水滑石物质生成。对沉淀物进行红外光谱分析,结果表明,Mn、Zn 为二价金属离子进入水滑石骨架,U 以铀酰阴离子形式可能通过表面配合、静电吸附或与水滑

石层间阴离子交换等方式去除,实现 Mn、Zn、U 的达标排放。

水滑石类化合物(layered double hydroxides, LDHs)是一种具有层状结构的阴离子插层材料,统称为层状双金属氢氧化物,其结构通式为 [M<sub>1</sub><sup>2+</sup><sub>x</sub>M<sub>2</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup>(A<sup>n-</sup>)<sub>x/n</sub>·mH<sub>2</sub>O。其中:M<sup>2+</sup>为二价金属阳离子,如 Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>等;M<sup>3+</sup>为三价金属阳离子,如 Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Sc<sup>3+</sup>等;A<sup>n-</sup>为阴离子,如 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO)<sub>2</sub><sup>-</sup>等无机和有机离子及配合离子。LDHs 的层板间距由层间的无机阴离子种类决定;x 表示 M<sup>2+</sup>/(M<sup>2+</sup>+M<sup>3+</sup>) 的物质的量比,一般在 0.17~0.33 之间,此时能合成晶体结构完整的 M<sub>1</sub><sup>2+</sup>-M<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>3</sub><sup>3+</sup> LDHs;m 为层间水分子的物质的量<sup>[10-11]</sup>。共沉淀法是目前常温下可实时合成 LDHs 的方法。

矿粉处理后的渗出水中存在一定量 Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 离子,溶液中的 M<sup>2+</sup> 除了目标离子 Mn<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 外,还存在充足的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 离子,以及易配位的阴离子基团,它们的存在使渗出水成为了适宜水滑石形成的优良水体,且经过矿粉处理后其中的 Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 离子浓度升高,更有利于类水滑石的生成。调节溶液 pH 过程中,Ca(OH)<sub>2</sub> 滴加量及相关离子去除情况见表 6,将 M<sup>2+</sup>、M<sup>3+</sup> 阳离子折算为浓度,ΣM<sup>2+</sup>、ΣM<sup>3+</sup> 变化量见表 7。

Δn(Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>) 代表三价阳离子(Fe<sup>3+</sup> + Al<sup>3+</sup>) 物质的量变化量,Δn(Mn<sup>2+</sup> + Zn<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + Ca<sup>2+</sup>) 代表二价阳离子(Mn<sup>2+</sup> + Zn<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + Ca<sup>2+</sup>) 物质的量变化量。n(M<sup>2+</sup>)/n(M<sup>3+</sup> + M<sup>2+</sup>) 代表二价阳离子与二价和三价阳离子的物质的量比。

由表 7 看出:当南北侧堆场渗出水 pH 调制 8 左右时 n(M<sup>2+</sup>)/n(M<sup>2+</sup> + M<sup>3+</sup>) 达最大值,分别为 0.74 和 0.54,该值接近完整水滑石配位原子数范围。其中,Ca 离子消耗量为估算值,以 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶解过程释放的 Ca<sup>2+</sup> 及 OH<sup>-</sup> 当量计,OH<sup>-</sup> 与酸性水中 H<sup>+</sup> 含量在同数量级,提供的 OH<sup>-</sup> 略高于与 H<sup>+</sup> 中和所需量时,n(M<sup>2+</sup>)/n(M<sup>2+</sup> + M<sup>3+</sup>) 会略有降低,更接近完整配位原子数。同时渗出水初步处理过程中投加的矿粉含 31.4% 的 SiO<sub>2</sub>,目前,有研究<sup>[12]</sup>表明,在有 SiO<sub>2</sub> 微粒存在时,在内球表面配合和静电相互作用下,易形成 SiO<sub>2</sub>@LDH 种类水滑石。

表 6 Ca(OH)<sub>2</sub>处理后相关离子去除情况  
Table 6 Removal of associated ions after Ca(OH)<sub>2</sub> treatment

堆场渗出水	Ca(OH) <sub>2</sub> 滴加量/mL	pH	$\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$					
			Mn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
南侧	0.0	4.70	3.79	205	63.0	5.11	57.3	4.5
	1.1	5.97	3.15	318	61.5	1.37	<1.00	3.1
	1.4	6.93	2.47	342	59.9	<1.00	<1.00	<0.2
	1.6	8.11	0.81	355	56.8	<1.00	<1.00	<0.2
北侧	0.0	4.30	2.53	182	89.6	8.98	276.0	4.1
	4.0	6.04	1.98	625	88.2	<1.00	<1.00	<0.2
	4.5	6.98	1.49	662	91.1	<1.00	<1.00	<0.2
	4.8	7.97	0.62	676	91.4	<1.00	<1.00	<0.2

注:滴加量按处理 100 mL 水样计。

表 7 Ca(OH)<sub>2</sub>添加量及 M<sup>2+</sup>、M<sup>3+</sup> 离子浓度变化  
Table 7 Ca(OH)<sub>2</sub> consumption and concentration change of M<sup>2+</sup>, M<sup>3+</sup> ions

堆场 渗出水	Ca(OH) <sub>2</sub> 滴加量/mL	pH	$c_B/(mmol \cdot L^{-1})$								
			Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	$\Delta n(Fe^{3+} + Al^{3+})$	$\Delta n(Mn^{2+} + Zn^{2+} + Mg^{2+} + Ca^{2+})$	$n(M^{2+})/n(M^{3+} + M^{2+})$
南侧	0	4.70	0.07	0.09	2.12	0.070	5.10	2.63	—	—	—
	8	8.11	0.01	<0.02	<0.04	<0.003	8.88	2.37	2.15	6.29	0.74
北侧	0	4.30	0.05	0.16	10.22	0.150	4.55	89.60	—	—	—
	24	7.97	0.01	<0.02	<0.04	<0.003	16.90	87.40	10.36	12.03	0.54

为了推断生成物官能团,采用傅里叶红外光谱仪对沉淀物进行分析,结果如图 10 所示。可以看出:在 3 451.992 cm<sup>-1</sup>处出现的较宽、较长的吸收峰为水滑石表面吸附水和层间水分子的 O—H 的伸缩振动峰;位于 1 383.675 和 1 512.4 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是由羰基不对称伸缩振动引起,而 1 638.233 cm<sup>-1</sup>则是由层间水的伸缩振动引起;在 1 044.747、835.508、687.98、564.08 cm<sup>-1</sup>处的一系列特征峰分别代表 M—O 晶格振动和 M—O—H 弯曲振动<sup>[13-15]</sup>。

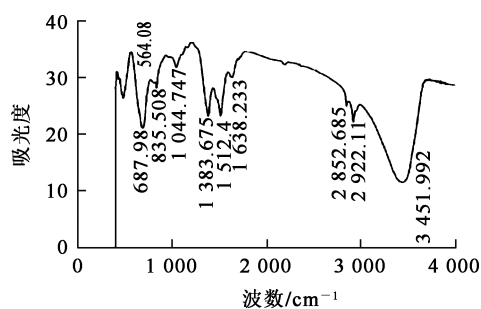


图 10 沉淀物的 FI-IR 图谱  
Fig. 10 FI-IR spectrum of sediment

#### 4 经济性分析

矿区南北废石堆场各设置一个渗水收集池,两股水汇合后排入中和车间,过碱中和处理后合格液外排。片碱加入量 2 kg/m<sup>3</sup>,聚丙烯酰胺加入量 2~10 g/m<sup>3</sup>,日均水处理量约 150 m<sup>3</sup>,片碱消耗量 160 t/a,聚丙烯酰胺耗量 0.4 t/a,中和渣按含水率 70%、堆密度 1.7 kg/m<sup>3</sup>估算,中和渣(膏体状)产生量 ≤ 642 t/a<sup>[4]</sup>。南北两侧堆场渗出水在最优试验条件下经处理后,沉淀物经过滤、烘干,得到干渣,南北两侧堆场每升渗出水产生干渣量分别为 1.22 和 1.96 g。矿粉联合 Ca(OH)<sub>2</sub>处理与现有技术<sup>[4]</sup>的处理效果评价指标对比结果见表 8。可以看出:与现有技术相比,矿粉联合 Ca(OH)<sub>2</sub>处理技术可在不额外添加絮凝剂条件下,大大缩短沉降时间,同时渣产生量也有所降低(按干渣计),说明加入氢氧化钙能降低处理成本,所用矿粉为工艺尾渣,以废治废,可不计入成本。

表 8 矿粉联合 Ca(OH)<sub>2</sub> 处理技术与现有技术的处理效果评价指标对比结果  
Table 8 Comparison of evaluation indexes of treatment effect between treatment technology of ore powder combined with Ca(OH)<sub>2</sub> and prior technology

技术	水样	原水 pH	碱种类及用量	干渣产生量/ (kg · m <sup>-3</sup> )	沉淀时间/ min	干渣产生量/ (t · a <sup>-1</sup> )	是否加入絮凝剂
现有技术		3.98~5.57	NaOH, 2 kg/m <sup>3</sup>		360	192.6	是, 5 g/m <sup>3</sup>
矿粉联合 Ca(OH) <sub>2</sub> 技术	南侧	2.78	Ca(OH) <sub>2</sub> , 0.32 kg/m <sup>3</sup>	1.22	60	79.3	否
	北侧	2.66	Ca(OH) <sub>2</sub> , 0.96 kg/m <sup>3</sup>	1.96	60	127.3	否

注:某矿山酸性水量约 137~220 m<sup>3</sup>/d,实验室按平均 178 m<sup>3</sup>/d 计干渣产生量。

目前部分矿山企业,尤其是 Mn 超标严重的企业,先用石灰加絮凝剂调节溶液 pH=10~11,沉淀去除超标组分,之后再调 pH,该工艺原料耗量较大,且溶液 TDS 会升高,絮凝剂浓密沉降停留时间约 1~2 d,沉降效率较低。采用矿粉联合 Ca(OH)<sub>2</sub> 处理堆场渗出水,在 pH=7~8 条件下即可将超标组分深度去除,沉降效率较高,1~2 h 上清液即可外排,且渣产量较小。

### 5 结论

针对某矿区含硫铀废石堆的含铀酸性渗出水,研究了去除其中超标组分的方法,结论如下:

1) 采用矿粉作为前处理材料时,在矿粉与渗出水质量体积比为 1/1 (g/L)、接触反应时间 30 min 条件下,超标离子去除效果最佳。

2) 4 种碱液用量、含铀酸性超标渗出水超标离子去除效果及沉降速率对比结果表明:矿粉联合 Ca(OH)<sub>2</sub> 效果最优,南北侧堆场渗出水的 Ca(OH)<sub>2</sub> 用量分别为 0.32、0.96 g/L 时,可有效去除超标离子,U、Mn、Zn、Cd、Cu 去除率分别为 99.8%、75.5%、95%、90%、90% 以上,均可达标排放,悬液沉降时间 60 min 时,体积可缩减 70% 左右,沉降速度较快。

3) 通过 Ca(OH)<sub>2</sub> 对渗出水处理过程各离子浓度变化量的精确计算及生成物表征发现,矿粉处理过的渗出水中离子含量是类水滑石生成的优良条件,Mn<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 离子进入 LDHs 骨架,带负电荷的铀酰离子通过静电作用、表面配合或与层间阴离子基团交换等方式被去除,中性条件下难以沉淀去除的 Mn 等超标离子能得到深度净化,生成的类水滑石层状分子结构有利于沉降,可提高固液分离效率。

4) 与现有技术相比,矿粉联合 Ca(OH)<sub>2</sub> 共沉淀技术更具经济性,可为矿山企业处理含铀酸性

超标渗出水提供一种优质的技术改进方案。

### 参考文献:

[1] CASTRO-LARRGOITIA J, KRAMAR U, PUCHELT H. 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosi / Mexico-Consequences for environment and geochemical exploration[J]. J Geochem Explor, 1997, 58: 81-91.

[2] 曹端宁, 王叶雷, 张硕, 等. 钢渣去除酸性矿山废水中硫酸盐的机理研究[J]. 工程科学学报, 2024, 46(5): 963-971. CAO Duanning, WANG Yelei, ZHANG Shuo, et al. Mechanism of the sulfate removal process for acid mine drainage using steel slag[J]. Chinese Journal of Engineering, 2024, 46(5): 963-971.

[3] 马思远, 李泽琴. 矿山酸性废水处理方法探讨[J]. 矿冶, 2009, 18(4): 83-85. MA Siyuan, LI Zeqin. Measures of deal with acid wastewater in mine[J]. Mining and Metallurgy, 2009, 18(4): 83-85.

[4] 张志和, 杨智兴, 刘峙嵘. 某退役铀矿酸性渗出水治理技术及工程研究[J]. 铀矿冶, 2021, 40(4): 327-331. ZHANG Zhihe, YANG Zhixing, LIU Zhirong. Treatment technology and engineering of acid seepage water in a decommissioned uranium mine[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2021, 40(4): 327-331.

[5] 吉龙华, 李卫文, 樊亚男, 等. 不同强度等级的机制砂和天然砂混凝土的高温后性能响应[J]. 混凝土, 2023, 405(7): 108-112. JI Longhua, LI Weiwen, FAN Yanan, et al. Performance response of concrete with different strength grades of machine-made sand and natural sand after high temperature[J]. Concrete, 2023, 405(7): 108-112.

[6] 屠艳平, 白登显, 程书凯, 等. 矿粉和生石灰高温改性对磷石膏水泥基材料性能影响[J]. 无机盐工业, 2024, 56(6): 94-101. TU Yanping, BAI Dengxian, CHENG Shukai, et al. Effect of high temperature modification of mineral powder and quicklime on properties of phosphogypsum cement based materials[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(6): 94-101.

[7] 李成, 许晔, 朱文云, 等. 改性电解锰渣-矿粉复合胶材料的制备及水化机制[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(5): 136-143.

- LI Cheng, XU Ye, ZHU Wenyun, et al. Preparation and hydration mechanism of modified electrolytic manganese slag-mineral powder composite cementitious materials[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024 (5): 136-143.
- [8] 生态环境部,国家市场监督管理总局. 铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定:GB 23727—2020[S]. 北京:中国标准出版社,2020.
- [9] 生态环境部,国家环境保护局. 污水综合排放标准:GB 8978—1996[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [10] DOUGLAS G B, WENDLING L A, PLEYSIER R, et al. Hydrotalcite formation for contaminant removal from rangeland mine Process water[J]. Mine Water and the Environment, 2010, 29(2): 108-115.
- [11] ZHANG M, YAO Q, LU C, et al. Layered double hydroxide-carbon dot composite; high-performance adsorbent for removal of anionic organic dye[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(22). DOI: 10. 1021/am505765e.
- [12] WANG H, YAO H, CHEN L, et al. Highly efficient capture of uranium from seawater by layered double hydroxide composite with benzamidoxime[J]. Science of The Total Environment, 2021, 759. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2020. 143483.
- [13] 范鹤鸣,温月丽,王斌. 水滑石类化合物在印染废水处理中的应用研究进展[J]. 天然气化工, 2021, 46(5): 21-28. FAN Heming, WEN Yueli, WANG Bin. Research progress in application of hydrotalcite compounds to printing and dyeing wastewater treatment[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2021, 46(5): 21-28.
- [14] 于喜洋,顾贵洲,李政. 水滑石材料处理工业废水的研究进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2021, 34 (6): 16-21. YU Xiyang, GU Guizhou, LI Zheng. Research progress of industrial wastewater treatment by hydrotalcite[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2021, 34(6): 16-21.
- [15] 崔宝玉,李阳,王家花,等. ZnMnCo-LDHs 的制备及其对磷酸根废水吸附性能研究[J]. 化学试剂, 2023, 45(10): 117-123. CUI Baoyu, LI Yang, WANG Jiahua, et al. Preparation of ZnMnCo-LDHs and its adsorption properties to phosphate wastewater[J]. Chemical Reagents, 2023, 45(10): 117-123.

## Removal of Superstandard Components from Acidic Seepage Water Containing Uranium in a Mining Area

WANG Yang

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149)

**Abstract:** The removal method of superstandard components of uranium acid seepage water from sulphur-containing uranium waste rock in a mining area was studied. Firstly, 1 g/L mineral powder was added to the wastewater exceeding the standard to remove Cd, Cu and part U, and then the pH of seepage water from the waste rock landfill on the south and north sides was adjusted from 2.78 and 2.66 to 4.70 and 4.30, respectively, and the optimal contact reaction time was 30 min. The effects of  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Na_2CO_3$  and NaOH on the further treatment of U, Mn and Zn in the effluent treated by ore powder were compared. The results show that  $Ca(OH)_2$  has the best removal effects on U, Mn and Zn. Under the conditions of 0.32 and 0.96 g/L of  $Ca(OH)_2$  and pH of 7 ~ 8, the removal rate of U, Cu, Cd, Zn and Mn can reach over 99.8%, over 90%, over 90%, over 95% and over 75.5%, respectively. And the settling speed is fast, and the suspended liquid volume can be reduced by about 70% after standing for 60 min. The precise calculation of the change of ion concentration during the addition of  $Ca(OH)_2$ . The results of sediment characterization show that hydrotalcite-like substances are formed during the purification process,  $Mn^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions entered the hydrotalc structure and are removed, and uranyl ions may be removed by electrostatic adsorption with hydrotalc, surface complexation or interlayer anion exchange.

**Key words:** uranium acidic wastewater; uranium; removal; mineral powder;  $Ca(OH)_2$ ; hydrotalcite; superstandard component