

新型氧化-淋洗体系对某矿区真实铀污染土壤的修复性能研究

石英楠^{1,2}, 王丝雨^{1,2}, 周仲魁^{1,2}, 张益硕¹, 蔡婷婷^{1,2}, 车 斌^{1,2}

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013;
2. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要:研究了采用氧化-淋洗联合工艺去除某矿区真实铀污染土壤中有机质结合态的铀,重点对比了 EDTA-H₂O₂ 和 SDS-H₂O₂ 两种不同新型氧化-淋洗体系对铀的去除效果。通过单因素试验考察了 pH、液固体积质量比、氧化剂浓度和淋洗剂浓度等关键参数对铀去除率的影响,并采用响应曲面法对工艺条件进行了优化,确定了最佳工艺条件。结果表明:EDTA-H₂O₂ 体系在 pH=4、液固体积质量比 15/1、H₂O₂ 浓度 3%、EDTA 浓度 100 mmol/L 条件下对铀的去除率为 52.8%,经响应曲面法优化工艺条件后,可提升至 56.3%;SDS-H₂O₂ 体系在 pH=4、液固体积质量比 10/1、H₂O₂ 浓度 3%、SDS 浓度 20 mmol/L 条件下对铀的去除率为 26.8%,经响应曲面法优化工艺条件后,可提升至 29.5%;两种新型氧化淋洗体系对铀的去除效果显著优于单一淋洗剂与单一氧化剂(EDTA 24.12%、SDS 0.66%、H₂O₂ 13.81%)。该工艺可有效破解有机质-铀配合物,显著提升真实铀污染土壤的修复效率,能为矿区铀污染治理提供一种可行的方案。

关键词:铀;土壤;氧化淋洗;EDTA;SDS;H₂O₂;去除;响应曲面法

中图分类号:TL212 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)04-0534-12

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.04.013

2024 年《中国生态环境状况公报》中提到,我国部分南方省份的重点铀矿开采区的土壤中铀超标率达 9.7%^[1],如未经妥善处理,可能破坏土壤生态系统,甚至通过食物链传递威胁人体健康^[2],因此采取有效措施去除土壤中的铀具有重要意义。

土壤中的铀主要以 U(VI) 和 U(IV) 形式存在。其中, U(VI) 易形成可溶性铀酰离子(UO₂²⁺),具有强迁移扩散能力;而 U(IV) 虽倾向于形成难溶化合物,但在氧化条件下可转化为更具迁移性的 U(VI)^[3]。矿区土壤中 65%~80% 的铀会与有机质形成稳定配合物^[1],这种特殊的赋存状态极大增加了修复难度,使得开发高效、可行的修复技术成为了当前环境治理领域亟待解决的核心难题。

在现有修复技术中,化学淋洗工艺因具有高效(去除率 70%~90%)、周期短(数周~数月)等优点已成为工程应用首选^[3]。但传统单一淋洗剂均存在一些明显局限:无机酸(如 HCl)对游离态铀去除率虽能达到 45%~55%,但会严重破坏土壤结构^[4];螯合剂(如 EDDS、EDTA)对 U(VI) 的配合能力较强,去除率可达 40%~60%,但因存在选择性差、难降解(半衰期>6 个月)等缺点,易破坏土壤结构,造成二次污染^[5-7];表面活性剂(如 DPC、SDS)对有机质结合态铀的去除效果十分有限,去除率一般低于 15%^[8-9]。为解决上述问题,近年来一些研究人员开发了加压淋洗、微波辅助等多种强化技术,但这些技术仍存在设备要求高或对有机质结合态铀去除效果不佳等问题^[9-12]。

收稿日期:2025-03-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41662024);江西省重点研发计划重点项目(20212BBG71011);东华理工大学研究生创新基金资助项目(YC2024-B208)。

第一作者简介:石英楠(2001—),女,硕士研究生,主要研究方向为铀矿山环境治理与修复。

通信作者简介:周仲魁(1980—),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为铀矿山环境治理与修复。

E-mail:zhkzhou80@126.com。

此外,还有研究人员提出了氧化-淋洗协同技术。该技术是利用氧化剂与淋洗剂的协同作用加速铀酰离子的溶解,可显著提升铀去除率,同时有效避免选择性较差、成本较高及设备要求高等问题^[13-24],与上述方法相比具有明显优势。

江西抚州某退役铀矿的真实铀污染土壤中有有机质结合态铀占比极高,采用 EDTA 或 SDS 作为淋洗剂时,铀去除率仅为 24.12%、0.66%,可见采用单一淋洗剂很难有效去除土壤中的铀。因此,针对该矿区真实铀污染土壤,研究了采用 EDTA-H₂O₂ 和 SDS-H₂O₂ 两种不同新型氧化-淋洗体系去除其中的铀,考察了溶液初始 pH、氧化剂浓度、淋洗剂浓度、液固体积质量比等关键参数的协同效应,并采用响应曲面法优化了试验条件,建立了动力学模型。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

铀污染土壤:取自江西抚州某退役铀矿山,风干并清除石块和植物根系后研磨,过 200 目筛,主要化学成分见表 1。

表 1 铀污染土壤的主要化学成分

Table 1 Main chemical components of uranium contaminated soil %

U	Cd	As	Pb	Cu	Ni	Zn	Mn	Cr
5.37	39.53	18.6	8	8.1	9	4.9	3.7	2.8

试剂:氯化镁(MgCl₂)、醋酸钠、醋酸铵、草酸、草酸铵、枸橼酸钠、碳酸氢钠、连二亚硫酸钠、氢氟酸(HF)、30%双氧水(H₂O₂),西陇科学股份有限公司;硝酸(HNO₃),南昌长城化工有限公司;高氯酸(HClO₃),天津政成化学制品有限公司;乙二胺四乙酸钠(EDTA-Na₂)、十二烷基硫酸钠(SDS),北京索莱宝科技有限公司。

主要仪器:电子天平(AR224CN,奥豪斯仪器),循环水真空泵(SHZ-III,上海亚荣生化仪器厂),pH计(ST3100,奥豪斯仪器),恒温培育振荡器(ZWYR-240,上海智诚分析仪器制造有限公司),鼓风干燥箱(DHG-9070A,上海慧泰仪器制造有限公司),扫描电子显微镜(Nova Nano SEM 450,美国 FEI 公司),高速离心机(Sorvall LYNX 6000,赛默飞世尔科技),电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent 5100 ICP-OES,安捷伦科技),可

调式电热板(ML-1.8-4,北京科伟永兴仪器有限公司),集热式恒温磁力搅拌器(DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司)和冷冻干燥机(FD-1A,北京博医康试验仪器有限公司)。

1.2 试验原理及方法

试验原理:采用氧化-淋洗联合修复法处理铀污染土壤,通过双氧水破坏有机质或改变铀的赋存形态,释放有机质结合态和铁锰氧化物结合态的铀,同时利用 EDTA 和 SDS 淋洗剂去除可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的铀,实现高效修复。考察了 pH、液固体积质量比、淋洗剂浓度、双氧水浓度和淋洗时间等对铀去除率的影响。

试验方法:将 2 g 土壤样本放入 50 mL 塑料离心管中,并在恒温振荡条件(30 °C、120 r/min)下进行淋洗;随后在高速离心机中,以 8 000 r/min 的转速处理 10 min;之后收集液相样品,用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,通过 ICP-OES 测定滤液中铀含量,计算铀去除率。计算公式如下:

$$r = \frac{\rho V}{mw} \times 100\%$$

式中: r —铀去除率,%; ρ —淋洗液中铀质量浓度,mg/L; V —淋洗液体积,L; m —土壤样品质量,kg; w —土壤样品中铀质量分数,mg/kg。

2 试验结果与讨论

2.1 各因素对铀去除效果的影响

2.1.1 初始 pH

以 EDTA (浓度 100 mmol/L)、SDS (浓度 20 mmol/L) 为淋洗剂,在液固体积质量比 15/1、H₂O₂ 浓度 3%、反应时间 6 h 条件下,考察初始 pH 对 EDTA、SDS 淋洗铀的影响,结果如图 1 所示。

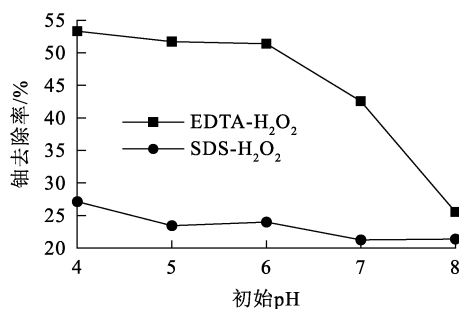


图 1 初始 pH 对 EDTA、SDS 淋洗铀的影响
Fig. 1 Effect of pH on uranium washing by EDTA or SDS

由图 1 可知,EDTA-H₂O₂ 和 SDS-H₂O₂ 对铀的去除率均随初始 pH 升高呈下降趋势,初始 pH=4 时,铀去除率分别为 52.8%、26.8%。这可能是多因素协同作用导致:

1) 铀形态调控:在酸性条件(pH=4)下,铀主要以高反应活性的 UO₂²⁺ 形态存在(占比大于 85%),其裸露的正电荷可与淋洗剂形成稳定配合物;

2) 氧化-配位协同:H₂O₂ 在 pH=4 时具有最佳氧化效率(氧化电位为 1.78 V),可有效破坏铀-有机质结合键,同时 EDTA 的羧酸基团和 SDS 的磺酸基团在该 pH 下能保持适度质子化状态(pK_a=2.0~6.2),兼具配位能力和溶解性;

3) 竞争抑制最小化:该 pH 条件可避免 OH⁻ 竞争配位(pH>6 时显著)和强酸溶解土壤中的硅酸盐、铝酸盐等矿物,破坏土壤团聚体结构,导致土壤质地恶化(pH<2 时显著)等问题。

当 pH>4 时,铀逐渐转化为 UO₂(OH)⁺ (pH=5~7)和 UO₂(OH)₂ (pH>7)等低活性形态,同时 H₂O₂ 分解加速(半衰期缩短 60% 以上),导致铀去除率下降了 30%~50%。因此,为实现铀活化、氧化解离和配位捕获的最优平衡^[25-32],确定适宜的初始 pH=4。

2.1.2 液固体积质量比

随液固体积质量比增大,铀离子能与淋洗剂更好地配合,有利于铀的洗脱^[25-27]。以 EDTA (浓度 100 mmol/L)、SDS(浓度 20 mmol/L)为淋洗剂,在初始 pH=4、H₂O₂ 浓度 3%、反应时间 6 h 条件下,考察液固体积质量比对 EDTA、SDS 淋洗铀的影响,结果如图 2 所示。

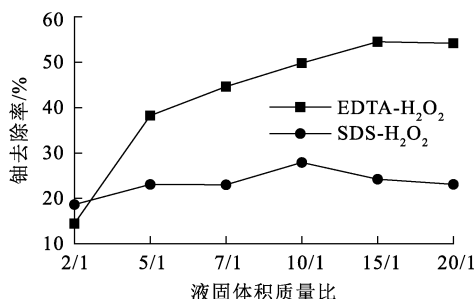


图 2 液固体积质量比对 EDTA、SDS 淋洗铀的影响
Fig. 2 Effect of liquid volume to solid mass ratio on uranium washing by EDTA or SDS

由图 2 可知:随液固体积质量比增大,

EDTA-H₂O₂ 对的铀去除率逐渐升高,并在液固体积质量比增至 15/1 时达最大;而 SDS-H₂O₂ 对铀的去除率先升高后降低,在液固体积质量比为 10/1 时达最大。这可能是因为 SDS 对重金属的淋洗主要取决于临界胶束浓度(CMC),在 SDS 浓度小于 CMC 时,SDS 浓度与淋洗效果呈显著相关性;未达到 CMC 前,铀去除率随 SDS 浓度增大而升高;达到 CMC 后,继续增加 SDS 浓度反而会导致铀去除率下降^[31-38]。因此,确定 EDTA-H₂O₂ 体系的适宜液固体积质量比为 15/1, SDS-H₂O₂ 体系的适宜液固体积质量比为 10/1。

2.1.3 淋洗剂浓度

在初始 pH=4、H₂O₂ 浓度 3%、反应时间 6 h、液固体积质量比 15/1 条件下,分别考察 EDTA、SDS 浓度对相应体系淋洗铀的影响,结果如图 3 所示。

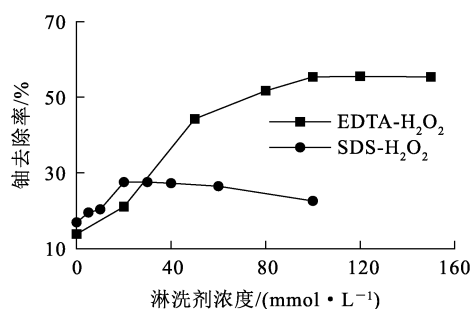


图 3 EDTA、SDS 浓度对相应体系淋洗铀的影响
Fig. 3 Effect of EDTA concentration or SDS concentration on uranium washing in corresponding system

由图 3 可知:EDTA-H₂O₂ 体系对铀的去除率随 EDTA 浓度增大而升高;EDTA 浓度增至 100 mmol/L 时,铀去除率达最高,之后趋于稳定,这可能是因为 EDTA 浓度为 100 mmol/L 时,其与铀的配合反应接近动态平衡,继续增大 EDTA 浓度对铀的去除率提升效果有限;而 SDS-H₂O₂ 体系对铀的去除率随 SDS 浓度增大呈先升高后降低趋势,在 SDS 浓度增至 20 mmol/L 时达最高,这是因为低浓度 SDS (<20 mmol/L) 主要通过单分子配位和表面活性促进铀的解吸,但当 SDS 浓度超过临界胶束浓度(CMC)后,胶束的形成会包裹铀离子,同时 SDS 会与土壤中多价阳离子(如 Ca²⁺、Fe³⁺)生成沉淀、竞争消耗有效

SDS,并阻塞土壤孔隙,最终抑制铀的去除^[38-39]。因此,确定 EDTA-H₂O₂ 体系的适宜 EDTA 浓度为 100 mmol/L,SDS-H₂O₂ 体系的适宜 SDS 浓度为 20 mmol/L。

2.1.4 H₂O₂ 浓度

以 EDTA(浓度 100 mmol/L)、SDS(浓度 20 mmol/L)为淋洗剂,在液固体积质量比 15/1、初始 pH=4、反应时间 6 h 条件下,考察 H₂O₂ 浓度对 EDTA、SDS 淋洗铀的影响,结果如图 4 所示。

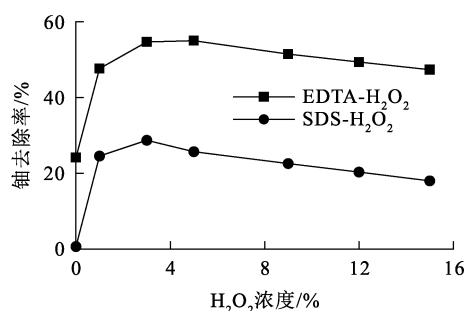


图 4 H₂O₂ 浓度对 EDTA、SDS 淋洗铀的影响
Fig. 4 Effect of H₂O₂ concentration on uranium washing by EDTA or SDS

由图 4 可知:对 EDTA-H₂O₂ 和 SDS-H₂O₂ 体系对铀的去除率均随 H₂O₂ 浓度增大而先升高后降低。在 H₂O₂ 浓度为 3% 时达最高;H₂O₂ 浓度继续增大时,EDTA-H₂O₂ 和 SDS-H₂O₂ 体系对铀的去除率下降,这可能是因为,当 H₂O₂ 浓度超过 3% 时,过量的 H₂O₂ 一方面会与 EDTA、SDS 反应,另一方面会消耗部分 ·OH 生成 HO₂·,HO₂· 氧化性弱于 ·OH^[40-41],从而导致铀去除率降低;当 H₂O₂ 浓度为 0% 时,即单独采用 EDTA 和 SDS 作为淋洗剂时,铀去除率较低,分别为 24.12% 和 0.66%,这可能是因为土壤中易于淋洗的活性态铀占比较低所导致。因此,确定用 EDTA-H₂O₂、SDS-H₂O₂ 体系淋洗铀污染土壤时适宜的 H₂O₂ 浓度均为 3%^[41]。

2.1.5 淋洗时间

以 EDTA(浓度 100 mmol/L)、SDS(浓度 20 mmol/L)为淋洗剂,在初始 pH=4、液固体积质量比 15/1、H₂O₂ 浓度 3% 条件下,考察淋洗时间对 EDTA、SDS 淋洗铀的影响,结果如图 5 所示。

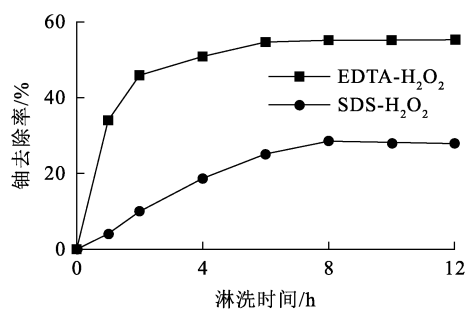


图 5 淋洗时间对 EDTA、SDS 淋洗铀的影响
Fig. 5 Effect of washing time on uranium washing by EDTA or SDS

由图 5 可知:EDTA-H₂O₂ 体系的铀去除率随淋洗时间延长逐渐升高,之后趋于稳定,在 6 h 时达最高,为 52.8%;而 SDS-H₂O₂ 体系的铀去除率也随淋洗时间延长逐渐升高,并在 8 h 时达最高,为 26.8%。这一差异主要源于 2 种淋洗剂的作用机制不同:EDTA 通过快速整合作用与铀离子结合,6 h 后反应趋于动态平衡;而 SDS 依赖表面活性剂的胶束增溶作用,需要 8 h 才能实现铀的充分解吸与转移。铀去除率达到最高值后,继续延长淋洗时间,两种体系的铀去除率均没有明显升高,表明淋洗已达到饱和状态。因此,综合考虑效率与经济性,确定 EDTA-H₂O₂ 和 SDS-H₂O₂ 体系的适宜淋洗时间分别为 6、8 h^[42-43]。

综合单因素试验结果确定适宜淋洗条件为:

- 1) EDTA-H₂O₂ 体系:pH=4,液固体积质量比 15/1,H₂O₂ 浓度 3%,EDTA 浓度 100 mmol/L,淋洗时间 6 h。此条件下的铀去除率 52.8%;
- 2) SDS-H₂O₂ 体系:pH=4,液固体积质量比 10/1,H₂O₂ 浓度 3%,SDS 浓度 20 mmol/L,淋洗时间 8 h。此条件下的铀去除率 26.8%。

2.2 响应曲面法优化

采用 Box-Behnken 试验设计方法,并结合单因素试验数据,选取对铀去除率影响较为显著的 3 个关键因素:淋洗液浓度、H₂O₂ 浓度和液固体积质量比,每个因素设定 3 个水平,标记为-1、0、1。基于上述设定,进行了响应曲面优化。

响应曲面法的优化试验设计和结果见表 2~5。基于 Design Expert 11 数据分析软件对试验数据集进行多元回归建模研究。通过显著性检验指标 F 值及其对应的概率值 P 值,对回归系数的统计学意义进行判定。同时,结合决定系数 R²、

校正决定系数 R_{Adj}^2 及预测决定系数 R_{Pred}^2 等指标对数学模型的拟合精度进行综合评价,最终构建出二次多项式回归方程。

表 2 EDTA-H₂O₂体系的响应曲面优化试验设计因素与水平

Table 2 Design factors and levels for response surface optimization test of EDTA-H₂O₂ system

水平	因素		
	A ₁	B ₁	C ₁
	EDTA 浓度/ (mmol · L ⁻¹)	H ₂ O ₂ 浓度/%	液固体积质量比
-1	80	1	10/1
0	100	3	15/1
1	120	5	20/1

表 3 SDS-H₂O₂体系的响应曲面优化试验设计因素与水平

Table 3 Design factors and levels for response surface optimization test of SDS-H₂O₂ system

水平	因素		
	A ₂	B ₂	C ₂
	SDS 浓度/ (mmol · L ⁻¹)	H ₂ O ₂ 浓度/%	液固体积质量比
-1	10	1	5/1
0	20	3	10/1
1	30	5	15/1

表 4 EDTA-H₂O₂体系的响应曲面优化试验设计方案

Table 4 Response surface optimization test design scheme of EDTA-H₂O₂ system

序号	A ₁	B ₁	C ₁	铀去除率/%	
	EDTA 浓度/ (mmol · L ⁻¹)	H ₂ O ₂ 浓度/%	液固体积质量比	实际值	预测值
1	80	1	15/1	49.98	50.66
2	100	1	20/1	50.59	49.91
3	120	5	15/1	47.92	47.24
4	120	3	20/1	52.54	53.28
5	100	5	20/1	48.90	48.84
6	80	5	15/1	43.34	43.40
7	100	1	10/1	53.10	53.16
8	100	3	15/1	54.53	53.68
9	80	3	20/1	46.79	46.79
10	120	3	10/1	47.71	47.71
11	100	3	15/1	53.03	53.68
12	100	5	10/1	42.23	42.91
13	80	3	10/1	50.45	49.71
14	100	3	15/1	53.98	53.68
15	100	3	15/1	53.64	53.68
16	100	3	15/1	53.23	53.68
17	120	1	15/1	51.37	51.31

表 5 SDS-H₂O₂体系的响应曲面优化试验设计方案

Table 5 Response surface optimization test design scheme of SDS-H₂O₂ system

序号	A ₂	B ₂	C ₂	铀去除率/%	
	SDS 浓度/ (mmol · L ⁻¹)	H ₂ O ₂ 浓度/%	液固体积质量比	实际值	预测值
1	20	5	15/1	21.97	21.30
2	30	3	15/1	19.82	20.57
3	20	3	10/1	27.54	26.69
4	20	3	10/1	26.74	26.69
5	20	3	10/1	26.99	26.69
6	30	5	10/1	22.63	22.55
7	30	3	5/1	25.14	25.38
8	20	3	10/1	26.44	26.69
9	20	3	10/1	25.73	26.69
10	30	1	10/1	20.26	19.35
11	20	1	5/1	16.09	16.76
12	20	5	5/1	24.04	23.88
13	10	3	15/1	22.84	22.59
14	10	3	5/1	22.31	21.56
15	10	5	10/1	23.98	24.89
16	20	1	15/1	15.38	15.54
17	10	1	10/1	15.13	15.21

2.3.1 铀去除率模型的建立与分析

运用 Design Expert 11 数据分析软件对试验数据进行多元回归拟合,分别以 EDTA-H₂O₂ 体系的铀去除率 Y_1 、SDS-H₂O₂ 体系的铀去除率 Y_2 为响应值进行多元回归拟合,得到多项回归模型:

$$Y_1 = 53.68 + 1.12A_1 - 2.83B_1 + 0.6663C_1 + 0.7975A_1B_1 + 2.12A_1C_1 + 2.29B_1C_1 - 2.43A_1^2 - 3.1B_1^2 - 1.88C_1^2;$$

$$Y_2 = 26.69 + 0.6684A_2 + 3.22B_2 - 0.9462C_2 - 1.62A_2B_2 - 1.46A_2C_2 - 0.34B_2C_2 - 1.52A_2^2 - 4.67B_2^2 - 2.65C_2^2。$$

2 种体系对应的回归模型系数及显著性检验结果分别见表 6、7。

由表 6 看出:EDTA-H₂O₂ 体系回归模型的 P 值小于 0.000 1,说明模型具有极高的显著性;而失拟项的 P 值为 0.176 1,说明模型拟合效果优异,能够对回归方程中的预测值进行准确预测;模型的决定系数 R^2 为 0.979 3,表明该模型具有出较高的可靠性;一次项 A_1 、 B_1 对铀去除率具有极显著的影响($P < 0.01$), C_1 对铀去除率影响显著($P < 0.05$),可见各因素对铀去除率的影响顺序为 $B_1 > A_1 > C_1$,说明了添加 H₂O₂ 的重要性;对于二次项的交互

作用, $A_1 C_1$ 和 $B_1 C_1$ 对铀去除率的影响极显著 因此二次交互项对铀去除率的影响顺序为 ($P < 0.01$), 而 $A_1 B_1$ 未达到显著性水平 ($P > 0.05$), $B_1 C_1 > A_1 C_1 > A_1 B_1$ 。

表 6 EDTA- H_2O_2 体系的回归模型系数及显著性检验结果
Table 6 Regression model coefficients and significance test results of EDTA- H_2O_2 system

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	208.46	9	23.16	36.73	< 0.000 1	显著
A_1	10.08	1	10.08	15.98	0.005 2	
B_1	64.13	1	64.13	101.69	< 0.000 1	
C_1	3.55	1	3.55	5.63	0.049 4	
$A_1 B_1$	2.54	1	2.54	4.03	0.084 6	
$A_1 C_1$	18.02	1	18.02	28.57	0.001 1	
$B_1 C_1$	21.07	1	21.07	33.41	0.000 7	
A_1^2	24.88	1	24.88	39.46	0.000 4	
B_1^2	40.42	1	40.42	64.10	< 0.000 1	
C_1^2	14.86	1	14.86	23.56	0.001 8	
残差	4.41	7	0.630 6			
失拟项	2.98	3	0.991 8	2.76	0.176 1	不显著
纯误差	1.44	4	0.359 8			
总变异	212.88	16				
决定系数 R^2	0.979 3					
校正决定系数 R_{adj}^2	0.952 6					
预测决定系数 R_{pred}^2	0.765 8					
变异系数	1.58					
精度	17.682 1					

表 7 SDS- H_2O_2 的回归模型系数及显著性检验结果
Table 7 Regression model coefficients and significance test results of SDS- H_2O_2 system

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	254.11	9	28.23	34.97	< 0.000 1	显著
A_2	1.61	1	1.61	2.00	0.200 7	
B_2	82.95	1	82.95	102.73	< 0.000 1	
C_2	7.16	1	7.16	8.87	0.020 6	
$A_2 B_2$	10.50	1	10.50	13.00	0.008 7	
$A_2 C_2$	8.56	1	8.56	10.60	0.014 0	
$B_2 C_2$	0.462 4	1	0.462 4	0.572 7	0.473 9	
A_2^2	9.67	1	9.67	11.97	0.010 5	
B_2^2	91.94	1	91.94	113.86	< 0.000 1	
C_2^2	29.46	1	29.46	36.49	0.000 5	
残差	5.65	7	0.807 4			
失拟项	3.85	3	1.28	2.86	0.168 4	不显著
纯误差	1.80	4	0.449 8			
总变异	259.76	16				
决定系数 R^2	0.978 2					
校正决定系数 R_{adj}^2	0.950 3					
预测决定系数 R_{pred}^2	0.751 9					
变异系数	3.99					
精度	16.652 9					

由表 7 可知: SDS- H_2O_2 体系回归模型的 P 值小于 0.000 1, 说明模型具有极高的显著性; 而模型的失拟项 P 值为 0.168 4, 表明模型拟合效果较优, 能够准确预测回归方程中的回归值; 模型的决定系数 R^2 为 0.978 2, 表明该模型显示出较高的可靠性; 一次项 B_2 对铀的去除率有极显著的

影响 ($P < 0.01$), 而 C_2 也显示出显著的影响 ($P < 0.05$), A_2 对铀去除率的影响则不显著 ($P > 0.05$), 可见各因素对铀去除率的影响顺序为 $B_2 > C_2 > A_2$; 对于二次项的交互作用, $A_2 B_2$ 对铀去除率的影响极显著 ($P < 0.01$), $A_2 C_2$ 的影响显著 ($P < 0.05$), 而 $B_2 C_2$ 的影响不显著

($P > 0.05$), 可见在二次相互项对铀去除率的影响顺序为 $A_2B_2 > A_2C_2 > B_2C_2$ 。

2.2.2 各变量间的交互效应分析

基于回归模型的响应曲面与等高线能够有效反映各独立变量间的交互关系, 因此试验通过观

察响应曲面及其对应的等高线, 探究淋洗剂浓度、 H_2O_2 浓度及液固体积质量比对铀去除率的作用机制。淋洗剂浓度、 H_2O_2 浓度及液固体积质量比对 EDTA- H_2O_2 体系和 SDS- H_2O_2 体系中铀去除效果的影响趋势如图 6、7 所示。

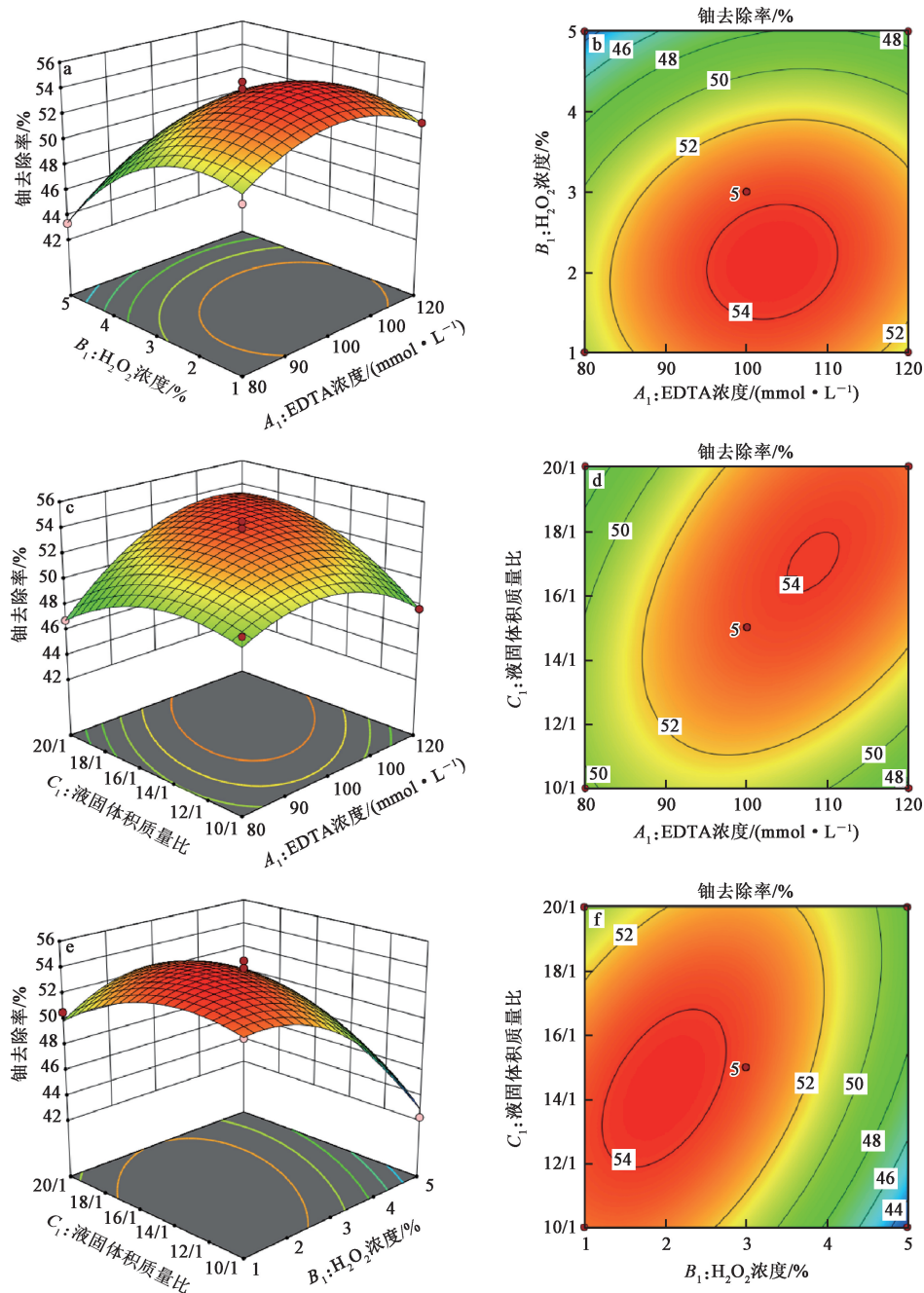


图 6 EDTA、 H_2O_2 浓度和液固体积质量比对铀去除率的响应曲面(a,c,e)和等高线(b,d,f)

Fig. 6 Response surface diagram (a,c,e) and contour diagram (b,d,f) of EDTA concentration, H_2O_2 concentration and liquid volume to solid mass ratio for uranium removal rate

由图 6(a)看出:在 EDTA 浓度和 H_2O_2 浓度交互作用曲面上,随二者浓度升高,铀去除率的变化速率呈先增大后减小特征; H_2O_2 浓度对铀去除率的影响大于 EDTA 浓度,进一步说明 H_2O_2 浓度对铀去除率的影响更为显著。由图 6(b)看出:在 EDTA 浓度与液固体积质量比交互曲面上,铀去除率随 EDTA 浓度和液固体积质量比增大先

逐渐升高后逐渐下降;EDTA 浓度变化对铀去除率的影响高于液固体积质量比。由图 6(c)看出:在 H_2O_2 浓度与液固体积质量比交互曲面上,铀去除率随 H_2O_2 浓度增大先逐渐升高后迅速下降,而随液固体积质量比增大先逐渐升高后逐渐下降; H_2O_2 浓度变化对铀去除率的影响大于液固体积质量比。上述结论均与表 6 结果相吻合。

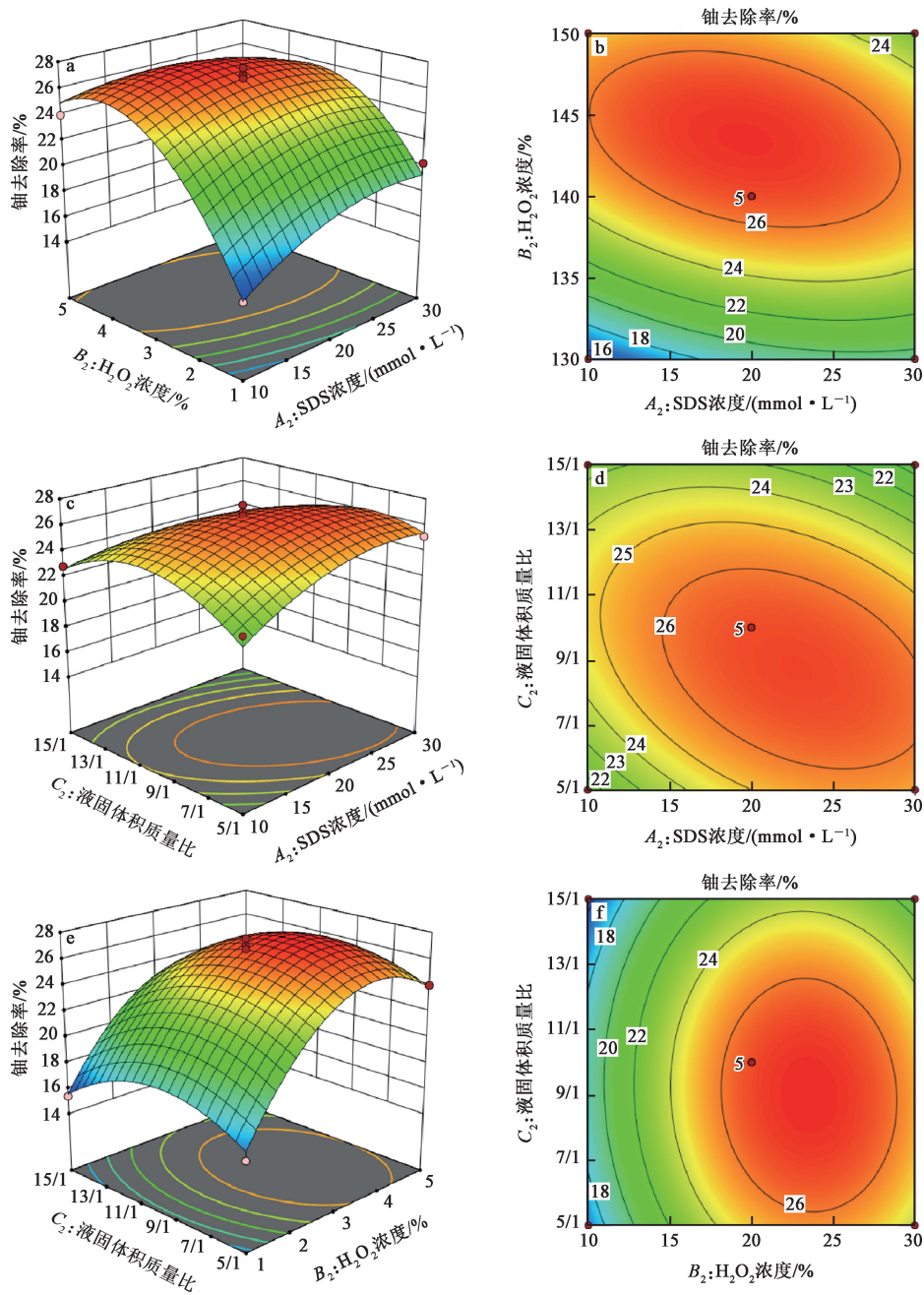


图 7 SDS、 H_2O_2 浓度和液固体积质量比对铀去除率的响应曲面(a、c、e)和等高线(b、d、f)

Fig. 7 Response surface diagram (a, c, e) and contour diagram (b, d, f) of SDS concentration, H_2O_2 concentration and liquid volume to solid mass ratio for uranium removal rate

由图 7(a)看出:在 SDS 浓度和 H₂O₂ 浓度交互曲面上,随二者浓度增大,铀去除率先升高后下降;H₂O₂ 浓度对铀去除率的影响大于 SDS。由图 7(b)看出:在 SDS 浓度和液固体积质量比交互作用曲面上,随 SDS 浓度和液固体积质量比增大,铀去除率先升高后下降;EDTA 浓度对铀去除率的影响明显大于液固体积质量比。由图 7(c)看出:在 H₂O₂ 浓度与液固体积质量比交互曲面上,铀去除率随 H₂O₂ 浓度增大先逐渐升高后迅速下

降,而随液固体积质量比增大先逐渐升高后逐渐下降;H₂O₂ 浓度对铀去除率的影响大于液固体积质量比。上述结论均与表 7 结果相吻合。

2.2.3 条件优化及验证

根据回归模型得到 EDTA-H₂O₂ 和 SDS-H₂O₂ 体系去除铀试验条件的预测最优值,并结合实际工艺情况优化了试验条件后得出实际值。进行 3 次平行试验验证 2 种体系对铀的去除率,取平均值。试验结果见表 8。

表 8 试验条件的预测最优值与实际值
Table 8 Optimum conditions for test prediction and actual operating conditions

项目	淋洗体系	试验条件				铀去除率/%
		液固体积质量比	H ₂ O ₂ 浓度/%	EDTA 浓度/ (mmol · L ⁻¹)	SDS 浓度/ (mmol · L ⁻¹)	
预测最优值	EDTA-H ₂ O ₂	15.01/1	2.129	103.203		54.389
	SDS-H ₂ O ₂	8.892/1	3.68		20.728	27.356
实际值	EDTA-H ₂ O ₂	15/1	2.1	103		56.3
	SDS-H ₂ O ₂	9/1	4		20.7	29.5

由表 8 可知:EDTA-H₂O₂ 体系去除铀的预测最优条件为液固体积质量比 15.01/1、H₂O₂ 浓度 2.129%、EDTA 浓度 103.203 mmol/L,考虑到实际工艺情况,设置液固体积质量比为 15/1, H₂O₂ 浓度为 2.1%,EDTA 浓度为 103 mmol/L; SDS-H₂O₂ 体系去除铀的预测最优条件为液固体积质量比 8.892/1、H₂O₂ 浓度 3.68%、SDS 浓度 20.728 mmol/L,考虑到实际操作条件,设置液固体积质量比为 9/1, H₂O₂ 浓度为 4%,SDS 浓度为 20.7 mmol/L;在优化试验条件下,EDTA-H₂O₂ 体系对铀的实际去除率为 56.3%,与预测值(54.389%)之间的误差小于 5%,SDS-H₂O₂ 体系对铀的实际去除率为 29.5%,与预测值(27.356%)之间的误差也小于 5%,这证明预测值与实际值的相关性较好。

3 结论

针对江西抚州某退役铀矿的真实铀污染土壤中有有机质结合态铀占比极高问题,研究采用了 EDTA-H₂O₂ 和 SDS-H₂O₂ 两种不同新型氧化-淋洗体系去除其中的铀,结论如下:

1)通过单因素条件试验可知:EDTA-H₂O₂ 淋洗铀污染土壤的最优条件为 pH=4,液固体积

质量比 15/1, H₂O₂ 浓度 3%,EDTA 浓度 100 mmol/L,淋洗时间 6 h,此条件下的铀去除率为 52.8%;SDS-H₂O₂ 淋洗铀污染土壤的最优条件为 pH=4,液固体积质量比 10/1, H₂O₂ 浓度 3%,SDS 浓度 20 mmol/L,淋洗时间 8 h,此条件下的铀去除率为 26.8%;EDTA-H₂O₂ 体系优于 SDS-H₂O₂ 体系。

2)响应曲面法能够有效优化 EDTA-H₂O₂、SDS-H₂O₂ 体系去除铀的工艺条件。优化后 EDTA-H₂O₂ 体系的最佳工艺条件为液固体积质量比 15/1, H₂O₂ 浓度 2.1%,EDTA 浓度 103 mmol/L;SDS-H₂O₂ 体系的最佳工艺条件为液固体积质量比 9/1, H₂O₂ 浓度 4%,SDS 浓度 20.7 mmol/L。在最佳工艺条件下,EDTA-H₂O₂、SDS-H₂O₂ 体系对铀的去除率分别为 56.3%、29.5%,前者仍优于后者。

3)淋洗剂浓度、H₂O₂ 浓度与液固体积质量比对铀去除率的影响均为正效应,其中 H₂O₂ 浓度的影响最为显著。在对各因素的交互作用中,对于 EDTA-H₂O₂ 体系, H₂O₂ 浓度与液固体积质量比之间的交互作用最显著,对于 SDS-H₂O₂ 体系,SDS 浓度与 H₂O₂ 浓度之间的交互作用最显著。

该技术处理周期短(<8 h)、成本低,提出的

“氧化-表面活化、氧化-解络”协同机制能为复杂污染土壤修复提供一种新思路,具有重要的工程应用价值和环境效益。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 中国生态环境状况公报(2024年)[R]. 北京:生态环境部,2024:56-58.
- [2] SELVAKUMAR R, RAMADOSS G, MENON M P, et al. Challenges and complexities in remediation of uranium contaminated soils: a review [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2018, 192: 592-603.
- [3] 李晓春. 重金属污染土壤修复技术的可行性研究与实践 [J]. *黑龙江环境通报*, 2025, 38(1): 131-133.
LI Xiaochun. Feasibility study and practice of heavy metal contaminated soil remediation technology [J]. *Heilongjiang Environmental Journal*, 2025, 38(1): 131-133.
- [4] TOKUNAGA S, HAKUTA T. Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 31-38.
- [5] XI B D, DANG Q L, WEI Y Q, et al. Biogas slurry as an activator for the remediation of petroleum contaminated soils through composting mediated by humic acid [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 730(9). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139117.
- [6] ZHANG Y K, QI S, CHEN H H. A review of remediation of chromium contaminated soil by washing with chelants [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 838: 2625-2629.
- [7] GLUHAR S, KAURIN A, LESTAN D. Soil washing with biodegradable chelating agents and EDTA: technological feasibility, remediation efficiency and environmental sustainability [J]. *Chemosphere*, 2020, 257. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127226.
- [8] MILLER R M. Biosurfactant-facilitated remediation of metal-contaminated soils [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1995, 103(Sup. 1): 59-62.
- [9] ROCHA JUNIOR R B D, MEIRA H M, ALMEIDA D G, et al. Application of a low-cost biosurfactant in heavy metal remediation processes [J]. *Biodegradation*, 2019, 30(4): 215-233.
- [10] 杨雨山, 喻清, 胡南, 等. 微波预处理对堆浸铀尾渣中铀浸出行为的影响及机理 [J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(6): 1356-1363.
YANG Yushan, YU Qing, HU Nan, et al. Effect of microwave pretreatment on leaching behavior of uranium in heap-leached uranium tailings and its mechanism [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(6): 1356-1363.
- [11] 姜方荣, 潘进礼, 蒋文波, 等. 电动-化学淋溶联合修复铀污染土壤 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2024(12): 99-108.
JIANG Fangrong, PAN Jinli, JIANG Wenbo, et al. Electrokinetic and chemical eluviation combined remediation of uranium contaminated soil [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2024(12): 99-108.
- [12] 夏庆银, 刘龙成, 牛玉清. 铀元素微生物地球化学循环研究进展 [J]. *湿法冶金*, 2024, 43(5): 483-488.
XIA Qingyin, LIU Longcheng, NIU Yuqing. Research progress on microbial geochemical cycle of uranium [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2024, 43(5): 483-488.
- [13] 张益硕, 周仲魁, 王丝雨, 等. STAC 改性有机膨润土去除水体中 U(VI) 试验 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022(1): 127-132.
ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, WANG Siyu, et al. Study on removal of U(VI) from water bodies by STAC modified bentonite [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2022(1): 127-132.
- [14] 张益硕, 周仲魁, 李龙祥, 等. 羟基磷灰石改性膨润土对铀的吸附效果及其机制 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(12): 6740-6755.
ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, LI Longxiang, et al. Adsorption effect and its mechanism of Hydroxyapatite-Modified bentonite on uranium [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(12): 6740-6755.
- [15] 张益硕, 周仲魁, 李龙祥, 等. 新型三元复合材料对低浓度含铀废水的去除性能及机制 [J]. *稀有金属*, 2024, 48(2): 196-213.
ZHANG Yishuo, ZHOU Zhongkui, LI Longxiang, et al. Removal performance and mechanism of a novel ternary composite material for low-concentration uranium-containing wastewater [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2024, 48(2): 196-213.
- [16] ZOU Z, QIU R, ZHANG W, et al. The study of operating variables in soil washing with EDTA [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1): 229-236.
- [17] YOU Y, DOU J, XUE Y, et al. Chelating agents in assisting phytoremediation of uranium-contaminated soils: a review [J]. *Sustainability*, 2022, 14(10). DOI: 10.3390/su14106379.
- [18] TANDY S, BOSSART K, MUELLER R, et al. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(3): 937-944.
- [19] RAO S, YANG T, ZHANG D, et al. Leaching of low grade zinc oxide ores in $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$ solutions with nitrilotriacetic acid as complexing agents [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 158: 101-106.
- [20] SCHMEIDE K, SACHS S, BUBNER M, et al. Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 351: 133-140.
- [21] KHAN A G. In situ phytoremediation of uranium contaminated soils [J]. *Phytoremediation: In-situ Applications*,

2020. DOI:10.1007/978-3-030-00099-8_5.
- [22] CAMESELLE C, GOUVEIA S, CABO A. Enhanced electrokinetic remediation for the removal of heavy metals from contaminated soils [J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(4). DOI:10.3390/app11041799.
- [23] MIHALÍK J, TLUSTOŠ P, SZAKOVÁ J. The impact of an abandoned uranium mining area on the contamination of agricultural land in its surroundings [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2011, 215:693-700.
- [24] SELVAKUMAR R, RAMADOSS G, MENON M P, et al. Challenges and complexities in remediation of uranium contaminated soils: a review [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2018, 192:592-603.
- [25] 柳林, 王威, 孙启亮, 等. 用铁粉从酸性淋洗液中置换金银铜试验研究 [J]. *湿法冶金*, 2018, 37(6):474-477.
LIU Lin, WANG Wei, SUN Qiliang, et al. recovery of gold, silver and copper from acidic leachate by iron powder displacement [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(6):474-477.
- [26] 任燕, 张海燕, 郑英, 等. 从某铀矿石中性浸出液中回收 U_3O_8 [J]. *湿法冶金*, 2021, 40(4):278-282.
REN Yan, ZHANG Haiyan, ZHENG Ying, et al. Recovery of U_3O_8 from neutral leaching solution of a uranium ore [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2021, 40(4):278-282.
- [27] LEŠTAN D, LUO C, LI X. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review [J]. *Environmental pollution*, 2008, 153(1):3-13.
- [28] TOKUNAGA S, HAKUTA T. Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(1):31-38.
- [29] 孙娟, 安毅夫, 连国玺, 等. 基于微生物还原的铀尾渣修复技术实验研究 [J]. *辐射防护*, 2024, 44(3):282-289.
SUN Juan, AN Yifu, LIAN Guoxi, et al. Experimental study on microbial reduction-based remediation technology for uranium tailings [J]. *Radiation Protection*, 2024, 44(3):282-289.
- [30] ZOU Z, QIU R, ZHANG W, et al. The study of operating variables in soil washing with EDTA [J]. *Environmental pollution*, 2009, 157(1):229-236.
- [31] TANDY S, BOSSART K, MUELLER R, et al. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(3):937-944.
- [32] PETERS R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 66(1/2):151-210
- [33] 杨志平, 李庸华, 唐宝彬. 从废催化剂中回收铂铱的工艺研究 [J]. *湿法冶金*, 1999, 18(2):9-13.
YANG Zhiping, LI Yonghua, TANG Baobin. Study on the recovery process of platinum and rhenium from spent catalysts [J]. *Hydrometallurgy of China*, 1999, 18(2):9-13.
- [34] SCHMEIDE K, SACHS S, BUBNER M, et al. Interaction of uranium (VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 351:133-140.
- [35] DENECKE M A, REICH T, BUBNER M, et al. Determination of structural parameters of uranyl ions complexed with organic acids using EXAFS [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 271:123-127.
- [36] DENECKE M A, REICH T, POMPE S, et al. EXAFS investigations of the interaction of humic acids and model compounds with uranyl cations in solid complexes [J]. *Radiochimica Acta*, 1998, 82(Sup. 1):103-108.
- [37] WASAY S A, BARRINGTON S F, TOKUNAGA S. Organic acids to remediate a clay loam polluted by heavy metals [J]. *Canadian Agricultural Engineering*, 1998, 40(1):9-16.
- [38] LIN Z, ZHANG R, HUANG S, et al. Impact of chemical leaching on permeability and cadmium removal from fine-grained soils [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24:18229-18239.
- [39] 程威, 苏学斌, 阙为民, 等. 基于载铀树脂饱和再吸附—淋洗—一体化工艺的 U 型塔设计研究 [J]. *湿法冶金*, 2023, 42(3):312-316.
CHENG Wei, SU Xuebin, QUE Weimin, et al. Design of U-shaped tower based on the integrated process of saturated readsorption and leaching of uranium-bearing resin [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2023, 42(3):312-316.
- [40] LASHEEN T A, EL-AHMADY M E, HASSIB H B, et al. Oxidative leaching kinetics of molybdenum-uranium ore in H_2SO_4 using H_2O_2 as an oxidizing agent [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2013, 7:95-102.
- [41] IBRAHIM M E, LASHEEN T A, HASSIB H B, et al. Oxidative leaching kinetics of U(VI) deposit under acidic oxidizing conditions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(4):1194-1198.
- [42] LOTTERING M J, LORENZEN L, PHALA N S, et al. Mineralogy and uranium leaching response of low grade South African ores [J]. *Minerals Engineering*, 2008, 21(1):16-22.
- [43] HUANG J, LI M, ZHANG X, et al. Extraction of uranium from tailings by sulfuric acid leaching with oxidants [J]. *Iop Conference*, 2017, 69. DOI: 10.1088/1755-1315/69/1/012050.

Remediation Performance of a New Oxidative-Washing Agent for Real Uranium-contaminated Soil in a Certain Mining Area

SHI Yingnan^{1,2}, WANG Siyu^{1,2}, ZHOU Zhongkui^{1,2}, ZHANG Yishuo¹, CAI Tingting^{1,2}, CHE Bin^{1,2}

(1. *State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;*

2. *School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China*)

Abstract: The removal of uranium bound to organic matter in real uranium-contaminated soil from a certain mining area was studied by using a combined oxidation washing process. The removal effects of uranium by two different new oxidation-washing systems (EDTA-H₂O₂ and SDS-H₂O₂) were compared. The effects of key parameters such as pH, liquid volume to solid mass ratio, oxidant concentration, and washing agent concentration on removal rate of uranium were investigated through single-factor experiments. The process conditions were optimized by response surface methodology, and the optimal conditions were determined. The results show that the removal rate of uranium by the EDTA-H₂O₂ system is 52.8% under the conditions of pH=4, liquid volume to solid mass ratio of 15/1, H₂O₂ concentration of 3%, and EDTA concentration of 100 mmol/L. After optimizing the process conditions by response surface methodology, the removal rate can be increased to 56.3%. The removal rate of uranium by the SDS-H₂O₂ system is 26.8% under the conditions of pH=4, liquid volume to solid mass ratio of 10/1, H₂O₂ concentration of 3%, and SDS concentration of 20 mmol/L. After optimizing the process conditions by response surface methodology, the removal rate can be increased to 29.5%. The removal effects of the two oxidation-washing systems are significantly better than those of single washing agents and single oxidants (EDTA 24.12%, SDS 0.66%, H₂O₂ 13.81%). The process can effectively break the complex of organic matter and uranium, significantly improve the remediation efficiency of real uranium-contaminated soil, and provide a feasible solution for uranium pollution control in mining areas.

Key words: uranium; soil; oxidation-washing; EDTA; SDS; H₂O₂; removal; response surface methodology