用特种树脂从硝酸体系含铀废水中除铀试验研究

王 皓[1],支梅峰[1],陈雪旭[2],万 强[2],张佳宇[1],张昕羽[2]

(1.核工业北京化工冶金研究院,北京 101149;
2.中核建中核燃料元件有限公司,四川 宜宾 644000)

摘要:针对某高浓度硝酸体系含铀废水,开展了 2 种特种树脂的深度除铀试验研究,考察了吸附平衡时间、吸附原液酸度对特种树脂吸附铀的影响,研究了特种树脂的深度除铀能力和树脂的动态吸附性能,测定了特种树脂的吸附平衡容量。研究表明:在静态吸附 8 h、原酸度(约 3 mol/L)条件下,特种树脂可将废中的铀质量浓度降至 0.05 mg/L以下;在动态吸附接接触时间 30 min、原酸度条件下,2 种树脂的前 2 倍床层体积的吸附尾液中,铀质量浓度均在 0.7 mg/L 左右。但该类树脂在实际使用过程中易穿透,可考虑适当改变基团种类以增加树脂的动力学性能。

关键词:硝酸体系废水;特种树脂;深度除铀

中图分类号:TL941^{+}.19 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-8063(2023)01-0068-05

DOI:10.13426/j.cnki.yky.2022.04.11

铀作为核能领域最重要的放射性核素之一,在国防、科研、工业中均占有要地位[1]。核燃料循环产生的含铀放射性废水需进行适当的处理才能外排,《铀加工与燃料制造设施辐射防护规定》(EJ 1056—2005)[2]要求外排废水铀质量浓度应低于 0.05 mg/L。

目前,铀去除方法主要有化学沉淀法、蒸发浓缩法、吸附法、离子交换法、膜处理法、电解还原法等[3-4]。化学沉淀法处理硝酸体系含铀废水,不能使废水中的铀浓度达到或稳定达到外排标准,需要与硅胶吸附法等结合,形成组合除铀工艺。从 20 世纪 80 年代至今,离子交换法一直应用于铀矿水冶及废水处理工艺中[5-6]。对于硝酸体系废水深度除铀,采用离子交换法是较好的选择之一,其操作过程流体阻力小,流动相和固定相之间交换快,脱附系数高,工艺流程简单[7-10];但在高浓度硝酸体系含铀废水处理领域,一直没有合适的树脂可供使用。用 TBP-萃淋树脂对碱渣溶解液提取铀,处理后溶液中的铀质量浓度在 0.05～1 mg/L,未达到国家排放标准要求[11]。萃淋树脂具有液-液萃取和离子交换的共同优点;但萃淋树脂由于萃取剂流失问题,无法进行循环使用,且在铀浓度低、硝酸浓度高的复杂环境下对铀的吸附容量不高[12]。羧基接枝树脂对硝酸溶液中的铀酰离子具有良好的吸附性能;但杂质离子对树脂的吸附性能影响较大,具有一些应用缺陷[13]。

在以八氧化三铀、重铀酸钠或重铀酸铵等为原料的铀纯化转化生产过程中,会产生硝酸体系含铀废水[14],研究特种树脂对该体系铀的吸附性能,可为高浓度硝酸体系含铀废水的处理提供新的思路。

1 试验部分

1.1 试验原料及仪器设备

某厂硝酸体系含铀废水组分见表 1,废水中含有大量杂质金属离子,尤以铁和镁居多。

试验用特种树脂有 P 型特种树脂和 N 型特种树脂,均为自主合成。2 种特种树脂均含有类似于 TBP 结构的官能团,具备 TBP 萃取剂的优点,如图 1 所示。P 型树脂的比表面积为 31.28 m^2/g,N 型树脂的比表面积为 29.77 m^2/g,孔隙率皆为 40%。在 0.1 g 树脂与 100 mL 硝酸铀酰模拟溶液(铀质量浓度为 20 mg/L,酸度 1 mol/L,不含其他金属杂质)中,静态平衡 1 次,2 种树脂测得的树脂吸附容量分别可达到 13.3 mg/g干树脂和 15.8 mg/g 干树脂。

收稿日期:2022-04-20

第一作者简介:王皓(1989—),男,北京人,硕士,工程师,主要从事铀回收研究工作。

表 1　试验所用硝酸体系含铀废水主要组分

Table 1　Main components of the uranium-containing wastewater

$\rho(U)$/(mg·L^{-1})	$c(H^+)$/(mol·L^{-1})	$\rho(Fe)$/(g·L^{-1})	$\rho(Mg)$/(g·L^{-1})	$\rho(Cr)$/(g·L^{-1})	$\rho(Ca)$/(g·L^{-1})	$\rho(Pb)$/(mg·L^{-1})	$\rho(Ni)$/(mg·L^{-1})	$\rho(Cu)$/(mg·L^{-1})	$\rho(Ag)$/(mg·L^{-1})	$\rho(Mo)$/(mg·L^{-1})
19.8	3.14	35.9	15.6	4.99	2.52	861	597	250	94	57

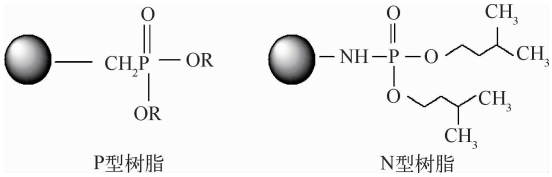


图 1　特种树脂官能团结构

Fig. 1　Functional group structure diagram of special resin

试验用主要仪器设备：数显磁力搅拌器，德国 IKA；721 型分光光度计，上海精科；四极杆电感耦合等离子体质谱仪，德国耶拿。

1.2　试验原理及方法

磷酸三丁酯(TBP)是有机磷化合物，化学性质稳定，耐强酸、强氧化剂和辐射作用，可从浓硝酸或高氯酸中萃取铀。TBP 在水中的溶解度为 0.42 g/L，在惰性稀释剂存在的情况下，其在水中的溶解度更低，且价格较经济，因此常用 TBP 进行溶剂萃取[15]。TBP 对硝酸盐稳定，在室温下不发生反应，可用水反萃取铀，且反萃效率较高。利用 TBP 萃取铀的特点，将其与离子交换树脂有机结合，实现对硝酸溶液中低浓铀的有效回收。按照此思路合成了试验用的 P 型和 N 型特种树脂。

试验方法采用静态吸附法和动态吸附法。静态吸附法是将一定量特种树脂与含铀废水以弱搅拌形式混合，待达到所需混合时间后，分析测定树脂及吸附后废水中的铀浓度。动态吸附法是将树脂装入吸附柱中，再按照一定接触时间将吸附原液连续泵入吸附柱，分析指定床体积吸附尾液中的铀含量。

2　试验结果与讨论

试验测定了树脂的吸附平衡容量，考察了树脂吸附平衡时间、吸附原液酸度对树脂吸附性能的影响和树脂的深度除铀能力，以及树脂的动态吸附性能。

2.1　树脂吸附平衡容量

取 5 mL 树脂与不同体积倍数的废水进行错流吸附，测定其平衡容量，结果见表 2。错流吸附 9 次后，吸附后废水中的铀浓度与吸附前接近，树脂与原液中的铀含量达到平衡。

表 2　树脂吸附平衡容量测定

Table 2　Determination of resin adsorption equilibrium capacity

错流次数	废水体积/BV	吸附时间/h	吸附后废水 $\rho(U)$/(mg·L^{-1})	
			N 型树脂	P 型树脂
1	20	4	4.25	4.75
2	20	16	3.07	3.75
3	20	4	11.3	11.6
4	20	16	8.80	8.30
5	40	16	13.0	11.2
6	40	24	13.8	15.8
7	40	24	15.1	16.4
8	40	24	18.5	18.1
9	40	24	19.1	19.2

分析吸附平衡树脂的负载容量，其中 N 型树脂的平衡负载容量为 1.69 mg/g 干树脂，P 型树脂的平衡负载容量为 2.05 mg/g 干树脂。与在硝酸铀酰模拟溶液中平衡负载容量相比，2 种树脂在真实溶液中的平衡负载容量大幅降低，是因为大量的金属杂质占据原本吸附铀的点位。结果表明，P 型树脂的平衡负载容量较 N 型树脂高

21%，在实际使用中 P 型树脂将更具优势。

2.2 吸附平衡试验

为确定反应时间，取 2 种特种树脂各 5 mL 分别与 100 mL 含铀废水，在室温(20 ℃)下，进行静态吸附，考察树脂的吸附动力学性能，吸附后废水中的铀质量浓度见表 3。

表 3 不同吸附时间后废水中铀质量浓度

Table 3 Uranium concentration in wastewater after different adsorption time

吸附时间/h	N 型树脂		P 型树脂	
	吸附后废水 ρ(U)/(mg·L^{-1})	铀去除率/%	吸附后废水 ρ(U)/(mg·L^{-1})	铀去除率/%
0.2	16.90	14.6	12.40	37.4
0.5	11.10	43.9	9.09	54.1
1.0	8.63	56.4	8.84	55.4
2.0	7.27	63.3	6.30	68.2
4.0	4.16	79.0	4.60	76.8
8.0	2.12	89.3	2.39	87.9
24.0	0.668	96.6	1.54	92.2

由表 3 可看出，在室温条件下，吸附时间 8 h，N 型和 P 型特种树脂的单次铀去除率分别为 89.3%和 87.9%；吸附时间 24 h，铀去除率分别为 96.6%和 92.2%。P 型树脂的吸附平衡要略快于 N 型树脂。2 种树脂在静态吸附 8 h 时都接近吸附平衡状态。

2.3 吸附原液酸度影响

分别取 3 mL 特种树脂与 600 mL 调整酸度后的吸附原液进行平衡吸附 8 h，分析负载树脂的铀浓度，试验结果如图 2 所示。

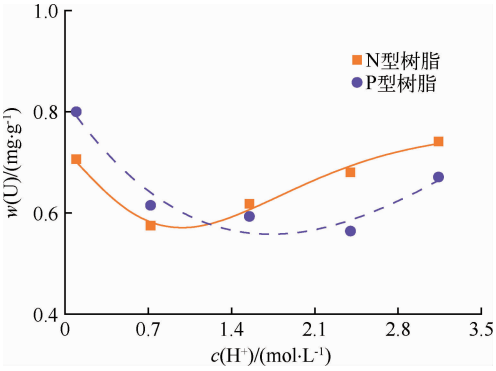


图 2 吸附原液酸度对树脂吸附性能的影响

Fig. 2 Effect of acidity of adsorption solution on adsorption performance of resin

由图 2 可知，随着吸附原液酸度的升高，2 种树脂的吸附平衡铀浓度均呈现先降低后升高趋势，且吸附性能相近。在试验范围内，酸度变化对吸附性能影响不大。由于废水中杂质含量较高，在低酸度下不稳定，放置 1 d 后易出现沉淀；而废水在原酸度(3.14 mol/L)条件下，已具有相对较优的吸附效果，因此选择在废水原酸度条件下进行吸附试验。

2.4 静态错流吸附除铀试验

取 5 mL 树脂与 50 mL 废水在室温条件下进行静态吸附，8 h 后分离树脂与废水；再取 5 mL 新树脂与第 1 次吸附后的废水进行第 2 次静态吸附，共进行 4 次错流静态吸附，分析最后 1 次吸附后废水中的铀浓度。其中 N 型树脂的最终尾液铀质量浓度为 16.4 μg/L，P 型树脂的最终尾液铀质量浓度为 14.8 μg/L，均低于 0.05 mg/L，符合《铀加工与燃料制造设施辐射防护规定》(EJ 1056—2005)中排放标准的要求。2 种树脂的除铀效果均较好。

2.5 动态吸附性能试验

分别取 2 种特种树脂各 50 mL 装入吸附柱内，吸附接触时间为 30 min，树脂的吸附曲线如图 3 所示。

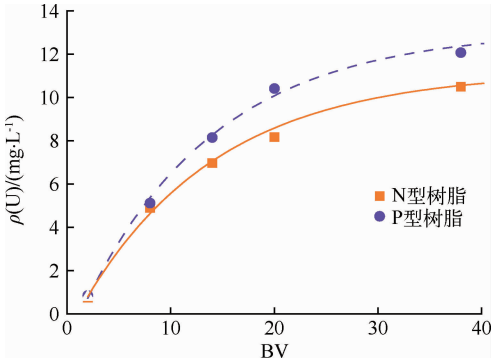


图 3　不同床体积吸附尾液的铀浓度

Fig. 3　Uranium concentration of adsorbed tail liquor under different bed volumes

在相同吸附接触时间、相同吸附体积倍数下，N 型树脂的吸附尾液铀浓度更低，说明 N 型树脂的吸附动力学性能略优于 P 型树脂。

从吸附尾液铀浓度来看，在 2 种树脂前 2 倍体积吸附尾液中，铀质量浓度均在 0.7 mg/L 左右，远高于需要达到的标准(0.05 mg/L)。这说明在实际使用过程中树脂易于穿透，难以稳定处理该废水。

3　结论

在静态吸附时间为 8 h、酸度约 3 mol/L 的条件下，经 2 种特种树脂处理后的硝酸体系废水中铀质量浓度均低于 0.05 mg/L，满足《铀加工与燃料制造设施辐射防护规定》(EJ 1056—2005)中排放标准的要求，在技术上可行。2 种树脂的平衡负载容量均高于 1.5 mg/g 干树脂，其中 P 型树脂优于 N 型树脂，可达 2.05 mg/g 干树脂；但平衡容量均不高，在后续树脂的合成上应增加吸附基团。在动态吸附过程中，2 种树脂皆易穿透，可考虑适当改变基团种类，以增加树脂的动力学性能。

参考文献：

[1]　王丹. 解读“十三五”发展规划：助力核电发展[J]. 中国核电，2017，10(2)：157-160.

[2]　国防科学技术工业委员会. 铀加工与燃料制造设施辐射防护规定：EJ 1056—2005[S]. 北京：中国标准出版社，2005.

[3]　郭栋清，李静，张丽波，等. 核工业含铀废水处理技术进展[J]. 工业水处理，2019，39(1)：14-20.

[4]　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)：36-41.

[5]　胡鄂明，邵二言，赵静. 含铀废水处理技术研究进展[J]. 湖南生态科学学报，2016，3(1)：42-48.

[6]　张建国，陈绍强，齐静. 离子交换法深度净化铀矿冶废水中铀的研究——(Ⅱ) 用多分部淋洗技术从低负载铀树脂上解吸铀[J]. 铀矿冶，2002，21(4)：191-194.

[7]　何炳林，黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海：上海科技教育出版社，1993.

[8]　CHOI H J，PARK Y S，YUN S H，et al. Novel C3V-symmetric tripodal scaffold，triethyl cis，cis，cis-2，5，8-tribenzyltrindane-2，5，8-tricarboxylate，for the construction of artificial receptors[J]. Organic Letters，2002，4(5)：795-798.

[9]　MIZOGUCHI K，HIGASHIHARA T，UEDA M. Nagetive-working photosensetive poly(phenylene ether) based on poly(2，6-dimethyl-1，4-phenylene ether)，a cross-linker，and a photoacid generator[J]. Macromolecules，2010，43(6)：2832-2839.

[10]　GARRATT P J，IBBETT A J，LADBURY J E，et al. Molecular design using electrostatic interactions. 1. Synthesis and properties of flexible tripodand tri-and hexa-cations with restricted conformations. Molecular selection of ferricyanide from ferrocyanide [J]. Tetrahedron，1998，54 (5-6)：949-968.

[11]　刘湘萼，汤义儒，代玖能，等. 用 TBP 萃淋树脂从硝酸体系废液中提取铀[J]. 辐射防护，1981，1(4)：37-42.

[12]　SUIJKERBUIJK B M J M，TOOKE D M，LUTZ M，et al. Synthesis of and evidence for electronic communication within heteromultimetallic tetrakis (NCN-pincer metal)-(Metallo)porphyrin hybrids[J]. Journal of Organic Chemistry，2010(75)：1534.

[13]　ANIRUDHAN T S，BRINGLE C D，RIJITH S. Removal of uranium(Ⅵ) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium-pillared clay[J]. Journal of Environmental Radioactivity，2010(3)：267-276.

[14]　申红，阙骥，赵善桂，等. 铀纯化和铀转化废物再循环再利用工艺途径探讨[J]. 核科学与工程，2014，34(1)：142-144.

[15]　VAN DER MADE A W，VAN DER MADE R H. A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-，bis-，or trisbromomethylation [J]. The Journal of Organic Chemistry，2002，58(5)：1262-1263.

Experimental Study on the Removal Uranium From Nitric Acid Wastewater by Special Resin

WANG Hao[1], ZHI Meifeng[1], CHEN Xuexu[2], WAN Qiang[2], ZHANG Jiayu[1], ZHANG Xinyu[2]
(1. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China;
2. CNNC Jianzhong Nuclear Fuel Co., Ltd., Yibin 644000, China)

Abstract: The experimental study of deep uranium removal by two kinds of special resins was carried out for high nitric acid uranium-containing wastewater in nuclear fuel element plant. The effects of adsorption equilibrium time and acidity, deep uranium removal capacity, and dynamic adsorption performance were investigated. The resin adsorption equilibrium capacity was measured. The results show that, under the conditions of original acidity (about 3 mol/L), static adsorption time for 8 hours, the uranium concentration in wastewater can be successfully reduced to less than 0.05 mg/L by the special resins. Under the conditions of original acidity, dynamic adsorption time for 30 minutes, the concentration of uranium in the first two bed volume adsorption tail liquid of the two resins is about 0.7 mg/L. The resins exceed breakthough point in a short time. It can be considered to increase the kinetic properties of the resin by changing the group type.

Key words: nitric acid wastewater; special resins; deep uranium removal

(Continued from page 67)

Field Tests of Reinforcing Fine Tailings With Vacuum Preloading Method

HU Liangcai, LI Zhehui, GUO Daping, LI Yulei, ZHANG Ning
(The Fourth Research and Design Engineering Corporation, CNNC, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: In order to solve the problems of poor dam stability and difficult construction of cover system caused by high water content and low strength of fine tailings, a series of field tests of the vacuum preloading method combined with prefabricated vertical drains to reinforce fine tailings were carried out. The surface settlement, layered settlement, lateral displacement, degree of consolidation and pore water pressure of tailings under different spacing of prefabricated vertical drains were analyzed, and vane shear test and bearing capacity test of tailings were conducted. The research results show that vacuum preloading method can accelerate dewatering of tailings, effectively reduce the water content, then improve the strength and bearing capacity of tailings, and the reinforcement effect of prefabricated vertical drains spacing of 1.0 m is better than that of 1.2 m. As a technology with low cost, good effect, safety and environmental protection, vacuum preloading method has a broad application prospect in in-situ dewatering and reinforce of fine tailings.

Key words: fine tailings; vacuum preloading method; prefabricated vertical drains; reinforcement; field test