

某铀尾矿库渗滤液综合处理工艺研究

蒋树武

(中核二七二铀业有限责任公司, 湖南 衡阳 421002)

摘要: 针对含铀、锰、氨氮等多种污染物的铀尾矿库渗滤液, 采用离子交换法回收铀、电絮凝除重金属和气膜回收氨氮工艺进行综合回收处理。验证了离子交换法回收铀的效果; 考察了电絮凝法在不同原水 pH、曝气时间和电絮凝时间等条件下, 对铀、锰等重金属离子的去除效果; 研究了在不同氨氮浓度下, 气膜对废水中氨氮的分离效果。结果表明, 树脂对铀的一级去除率可达 95.7%; 在不调整原水 pH (pH=7.5) 和不曝气的条件下, 电絮凝效果较好, 电絮凝 5 min 出水中的铀和锰质量浓度分别降至 99.79 $\mu\text{g/L}$ 和 0.06 mg/L; 当原水中氨氮质量浓度低于 297.00 mg/L 时, 经过气膜一次处理对氨氮的去除率大于 99%, 出水氨氮质量浓度降至 1.91 mg/L。该渗滤液综合处理工艺可实现铀和氨氮的回收, 以及多类污染物的达标。

关键词: 尾矿库; 渗滤液; 含铀废水; 氨氮废水; 重金属; 离子交换; 电絮凝; 气膜

中图分类号: TL941; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)01-0071-05

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2023.09.11

某尾矿库产生的渗滤液因含铀、锰、氨氮等污染物, 需要处理达标后外排。该渗滤液属于低浓度含铀废水, 常用低浓度含铀废水的处理方法主要有吸附法^[1-2]、萃取法^[3-4]、混凝沉淀法^[5]、蒸发浓缩法^[6-7]等。在处理规模较大时, 大部分处理方法均面临成本较高的问题。

针对含低浓度铀、锰等重金属离子以及氨氮的废水, 采用树脂交换法, 可同时实现铀的去除与回收。利用经过特殊设计的离子交换树脂对铀离子进行选择性地回收, 然后对树脂进行洗脱再生可得到较高浓度和纯度的含铀溶液^[8]。树脂吸附法具有效率高、操作简单、选择性较强等特点。采用电絮凝沉淀法, 可去除水中的重金属离子、悬浮固体、乳化有机物等污染物^[9], 电絮凝沉淀法具有效率高、易于自动化控制、成本低的优点。采用气膜法, 可进行氨氮的去除与回收。气膜法是

采用疏水性中空纤维膜作为氨氮废水和稀硫酸的屏障, 疏水性使其在两相间提供一层很薄的气膜结构, 此气膜结构只允许气体通过, 使废水中的游离氨扩散通过气膜后进入吸收液侧, 被酸吸收而脱除^[10-12], 进而实现去除废水中氨氮的目的。

针对含铀、锰、氨氮等污染物的铀尾矿库渗滤液, 先采用树脂吸附法回收铀, 再采用电絮凝法处理铀、锰等重金属离子, 然后再采用气膜法对废水中氨氮进行回收, 实现对水中多类污染物的回收和去除, 及废水的达标排放。

1 试验部分

1.1 原水与试剂

原水为某铀尾矿库渗滤液, 各项指标检测结果见表 1。试验所需试剂均为分析纯。

表 1 原水各项指标

Table 1 Various indicators of raw water

指标	pH	$\rho(\text{U})/(\mu\text{g/L})$	氨氮/(mg/L)	COD/(mg/L)	$\rho(\text{Zn})/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{Mn})/(\text{mg/L})$
范围值	5~8	500~1 500	5~500	30~300	0.1~4	0.1~25
试验水样	7.5	840.19	8.19	47	0.12	4.71

收稿日期: 2023-09-28

基金项目: 湖南省中央引导地方科技发展资金项目(2022ZYT008)。

第一作者简介: 蒋树武(1968—), 男, 湖南衡阳人, 本科, 高级工程师, 主要从事铀纯化转化工艺及设备研究。

因渗滤液成分波动较大,本次原水中氨氮浓度较低。因此,试验过程中针对氨氮污染因子,采用试验水样补加浓氨水来配制不同氨氮浓度的废水进行试验。取一定量原水添加不同用量的浓氨水,再用氢氧化钠调节 pH 至 12,中速滤纸过滤后得到气膜试验用氨氮废水。氨氮废水检测结果见表 2。

表 2 氨氮废水成分

Table 2 Composition of ammonia nitrogen wastewater

水样	氨氮/(mg/L)	COD/(mg/L)
氨氮废水 1	56.72	51
氨氮废水 2	219.95	44
氨氮废水 3	297.00	51
氨氮废水 4	517.45	44

1.2 试验设备

玻璃交换柱:内径 2.5 cm、长度 60 cm 的砂芯玻璃柱。电絮凝装置:阳极极板为铁板,阴极极板为不锈钢板,电解槽腔室容积为 3.5 L,极板尺寸为 10 cm×10 cm,极间距为 2 cm。气膜回收氨氮装置:管式气膜,气膜外径 10 cm、高 50 cm。

1.3 试验方法与步骤

1.3.1 树脂吸附除铀试验

取一定量的树脂装入玻璃交换柱中,然后将过滤后的水样以一定的流速从柱顶部通入玻璃交换柱,从底部收集吸附尾液,进行检测。

1.3.2 电絮凝除重金属试验

试验用电絮凝装置,电流密度为 50 A/m²。每次试验取 5 L 不同 pH 的水样置于电化学装置中,通过泵使水样在装置内循环。

分别在开启电源 5、10、15、20 min 时取样 250 mL,同时将电絮凝处理后的水样进行曝气和曝气处理,分析水样成分。其中,曝气时采用曝气泵在 3.5 L/min 的曝气量下曝气一定时间,以氧化水中的亚铁离子,进一步提高絮凝沉淀效果。

1.3.3 气膜回收氨氮试验

用磁力泵将 15% 的稀硫酸泵入 HSJ-气膜设备(设计通量 100 L/h)的一侧管路,循环。分别取 5 L 表 2 中的氨氮废水,用磁力泵将其按 12 L/h 的流

速泵入 HSJ-气膜设备的另一侧管路;并从该侧管路出口收集出水,待 5 L 氨氮废水全部进完后,将出水混合,取样检测。

2 试验结果与讨论

2.1 树脂吸附除铀试验

分别取 200 mL 的 HSJ-SA10(季铵 I 型)或 HSJ-SA11(吡啶型)阴离子树脂装入玻璃交换柱中,将表 1 所述原水水样按 5 BV/h 流速从交换柱顶部通入柱中进行吸附除铀,从交换柱底部收集吸附尾液(不循环),共收集 20 L 的一次吸附尾液,检测结果见表 3。

表 3 树脂吸附除铀试验结果

Table 3 Results of uranium removal by resin adsorption

项目	pH	$\rho(\text{U})/(\mu\text{g/L})$	氨氮/(mg/L)	$\rho(\text{Zn})/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{Mn})/(\text{mg/L})$
原水	7.5	840.19	8.19	0.12	4.71
HSJ-SA10 吸附尾液	7.7	54.77	9.38	0.19	4.66
HSJ-SA11 吸附尾液	7.6	35.76	9.35	0.11	4.59

从表 3 可得出,利用 HSJ-SA10 和 HSJ-SA11 树脂吸附铀,树脂对铀的吸附率分别达 93.5% 和 95.7%,吸附尾液铀质量浓度远低于 300 $\mu\text{g/L}$ 的排放要求^[13]。同时,树脂对原水中氨氮和锌、锰等重金属基本没有吸附效果,说明 HSJ-SA10 和 HSJ-SA11 树脂在该类水质中对铀选择性较好。对铀吸附饱和的树脂,用酸化氯化钠溶液进行洗脱再生,可得到高浓度含铀溶液,返回生产回收铀。

2.2 电絮凝除重金属试验

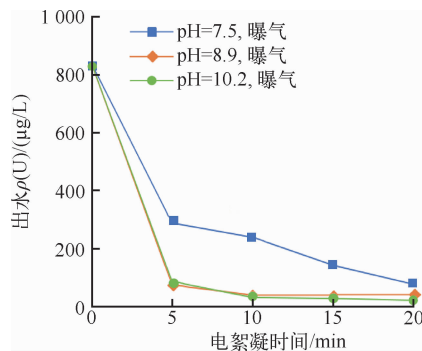
2.2.1 原水 pH 和电絮凝时间对重金属去除效果的影响

采用 HSJ-电絮凝装置,分别用不同 pH 的原水,在电絮凝一定时间后,取样曝气 15 min,过滤,分析滤液中铀和锰含量,检测结果见表 4。根据表 4 得到不同原水 pH 和电絮凝时间时的出水铀质量浓度变化趋势(图 1)。

表 4 不同原水 pH 下电絮凝试验结果

Table 4 Electroflocculation test results at different pH

原水 pH	电絮凝时间/min	出水 pH	$\rho(U)/(\mu\text{g/L})$	$\rho(\text{Mn})/(\text{mg/L})$
7.5	5	8.7	287.50	0.42
	10	8.5	237.91	0.10
	15	8.2	141.07	0.12
	20	7.8	75.43	0.97
8.9	5	8.6	73.28	0.02
	10	8.9	38.35	0.02
	15	8.9	39.88	0.02
	20	8.6	41.87	0.01
10.2	5	10.3	85.53	0.01
	10	10.5	30.08	<0.01
	15	10.4	26.83	<0.01
	20	10.3	20.14	<0.01

图 1 原水 pH 和电絮凝时间对出水 $\rho(U)$ 的影响Fig. 1 Effect of pH and electrolysis time on effluent $\rho(U)$

根据表 4 和图 1 可知,在不同原水 pH 条件下,出水铀质量浓度随电絮凝时间的增加呈下降趋势,前 5 min 铀质量浓度下降较快,原水中大部分铀都在这段时间内去除,出水铀质量浓度均达到排放标准;提高 pH 可以提升电絮凝的除铀效果,但在电絮凝时间达到 20 min 后出水铀质量浓度相差不大。电絮凝对锰的去除效果非常好,在 7.5~10.2 的 pH 范围内,电絮凝 5 min 即可使出水 $\rho(\text{Mn})$ 达到 2 mg/L 的排放要求^[14]。

2.2.2 曝气对除重金属去除效果的影响

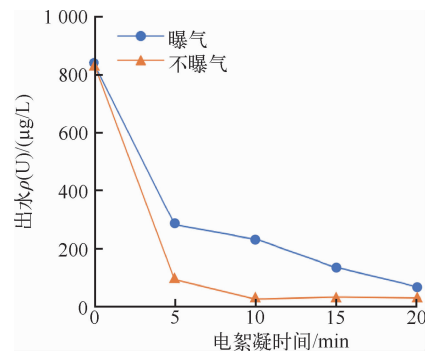
条件同 2.2.1 节,在原水 pH 均为 7.5 时,对电絮凝不同时间的出水进行曝气或不曝气,分析这 2 种条件下出水中的铀和锰含量,结果见表 5。

曝气或不曝气时出水铀质量浓度的变化趋势见图 2。

表 5 曝气对电絮凝试验结果的影响

Table 5 Effect of aeration on the electroflocculation results

项目	电絮凝时间/min	出水 pH	$\rho(U)/(\mu\text{g/L})$	$\rho(\text{Mn})/(\text{mg/L})$
电絮凝出水曝气 15 min	5	8.7	287.50	0.42
	10	8.5	237.91	0.10
	15	8.2	141.07	0.12
	20	7.8	75.43	0.97
电絮凝出水不曝气	5	9.0	99.79	0.06
	10	9.6	32.42	0.02
	15	9.8	40.03	<0.01
	20	10.2	36.71	<0.01

图 2 曝气对出水 $\rho(U)$ 的影响Fig. 2 Effect of aeration on effluent $\rho(U)$

由图 2 可知,在不曝气情况下出水铀质量浓度明显更低。从表 5 可看出,随着电絮凝时间的增加,不曝气条件下的出水 pH 呈上升趋势,且均高于曝气后的出水 pH。结合表 4 可知,在较高 pH 条件下,铀的去除效果更好。而相对于不曝气条件下的出水,曝气会将水中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,在 $\text{pH} > 3.5$ 时, Fe^{3+} 会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀^[15],导致溶液中 H^+ 浓度增加, pH 降低。

试验结果表明,不曝气有利于原水中铀的去除。在不调整原水 pH ($\text{pH} = 7.5$)、不曝气、电絮凝时间为 5 min 时,出水中铀质量浓度降至 $99.79 \mu\text{g/L}$ 、锰质量浓度降至 0.06mg/L ,满足铀 ($300 \mu\text{g/L}$) 和锰 (2mg/L) 的排放限值要求。

2.3 气膜回收氨氮试验

采用 HSJ-气膜设备,对表 2 废水进行试验,单次膜吸收处理的出水检测结果见表 6。

表6 气膜回收氨氮出水结果

Table 6 The result of water recovery from ammonia nitrogen by gas membrane

项目	原水氨氮/ (mg/L)	出水 pH	出水氨氮/ (mg/L)	氨氮去除 率/%
氨氮废水 1	56.72	11.9	0.15	99.74
氨氮废水 2	219.95	11.9	0.27	99.88
氨氮废水 3	297.00	11.9	1.91	99.36
氨氮废水 4	517.45	11.8	29.10	94.38

由表6可知,随着原水中氨氮浓度的增加,经过膜单次吸收处理后的氨氮去除率呈下降趋势。在原水氨氮质量浓度低于297.00 mg/L时,HSJ-气膜设备对氨氮去除率达99%以上,出水氨氮远低于15 mg/L的排放要求。但当原水氨氮质量浓度达517.45 mg/L时,膜单次吸收处理后出水的氨氮质量浓度为29.10 mg/L,需要再处理一次才可达到排放要求。

2.4 铀尾矿库渗滤液综合处理工艺流程

根据上述试验结果,针对含铀、锰、氨氮等污染物的铀尾矿库渗滤液,得到工业化处理工艺流程(图3)。

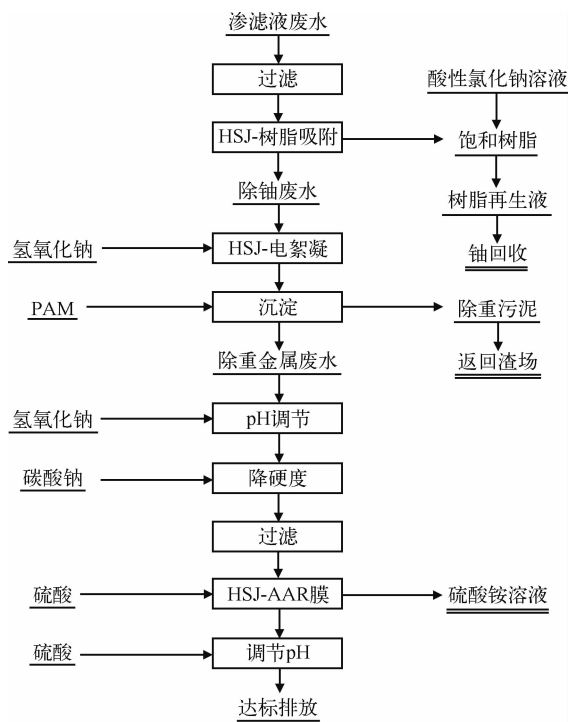


图3 铀尾矿库渗滤液处理工艺流程图

Fig. 3 Process flow diagram of leachate treatment of uranium tailings pond

1)将渗滤液过滤后,通过HSJ-树脂吸附回收铀。树脂吸附饱和后,用酸性氯化钠溶液进行再生,再生液返回车间用于回收铀。

2)采用HSJ-电化学设备将除铀废水中的多种重金属进行一次性电絮凝去除,经过沉淀后分别得到除重金属废水和含重金属污泥。污泥可返回堆场回填,因HSJ-树脂吸附回收铀阶段已除去废水中的大部分铀,避免了污泥返回堆场而造成铀在尾矿库的循环。

3)除重金属废水经过pH调节和降硬度后,采用HSJ-气膜设备脱除氨氮的同时用稀硫酸溶液对氨氮进行吸收,分别得到除氨氮废水和硫酸铵溶液。除氨氮废水,可达标排放;硫酸铵溶液可进一步处理得到硫酸铵产品。

3 结论

1)采用HSJ-树脂除铀,可将原水中铀质量浓度降至30~50 $\mu\text{g/L}$,在回收铀资源的同时,避免了含铀危废渣的产生。

2)采用HSJ-电化学设备进行电絮凝除重金属,在不调整原水pH(pH=7.5)、不曝气、电流密度50 A/m^2 的条件下,电絮凝5 min出水铀和锰质量浓度分别降至99.79 $\mu\text{g/L}$ 和0.06 mg/L,达到铀(300 $\mu\text{g/L}$)和锰(2 mg/L)的排放限值要求。电絮凝可实现对原水中多种重金属的同时去除。

3)HSJ-气膜设备对氨氮废水处理效果好,当原水中氨氮质量浓度低于297.00 mg/L时,经过设备一次处理后氨氮质量浓度降至1.91 mg/L,氨氮去除率大于99%,出水氨氮浓度远低于15 mg/L的排放要求。

4)铀尾矿库渗滤液综合处理工艺流程具有处理效果稳定、自动化程度高等特点,实现了铀和氨氮的资源化,具有较好的工业应用前景。

参考文献:

- [1] 罗明标,刘淑娟,余亨华. 氢氧化镁处理含铀放射性废水的研究[J]. 水处理技术,2002(5):274-277.
- [2] 路艳,边宇博,汪兆金. 吸附沉淀法处理含铀废水试验研究与应用[J]. 核科学与工程,2018,38(5):864-871.
- [3] 唐志坚,张平,左社强. 低浓度含铀废水处理技术的研究进展[J]. 工业用水与废水,2003(4):9-12.
- [4] 肖雄伟. 萃取法处理钽铌生产废水中铀钽的研究[J]. 稀有金属与硬质合金,2002(1):46-47+45.

- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 段小林,陈冰冰,李启成. 真空膜蒸馏法处理含铀废水[J]. 核化学与放射化学, 2006(4): 220-224.
- [8] 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.
- [9] 廖平平. 铀酰离子与有机配体螯合强化电絮凝处理含铀废水及机理研究[D]. 抚州: 东华理工大学, 2018.
- [10] 王冠平,方喜玲,施汉昌,等. 膜吸收法处理高氨氮废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002(7): 56-60.
- [11] 陈卫文. 膜吸收技术用于处理高氨氮废水的研究[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(5): 95-100.
- [12] 曾青云,薛丽燕,曾繁钢,等. 氨氮废水处理技术的研究现状[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(4): 83-88.
- [13] 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: 中国环境出版集团有限公司, 2020.
- [14] 国家环境保护局,国家技术监督局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [15] 韩晓禹. 基于金属阳极电池电絮凝系统的构建与脱氮除磷效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.

Study on Comprehensive Treatment of Leachate From Uranium Tailings Pond

JIANG Shuwu

(No. 272 Uranium Co., Ltd., CNNC, Hengyang 421002, China)

Abstract: In view of the leachate from uranium tailings pond containing uranium, manganese, ammonia nitrogen and other pollutants, the comprehensive recovery treatment was carried out by ion exchange to recovery uranium, electroflocculation to remove the heavy metal ions and gas membrane to recover ammonia nitrogen. The effect of ion exchange method on uranium recovery was verified. The removal effect of electroflocculation on uranium, manganese and other heavy metal ions was investigated under different pH of raw water, aeration time and electroflocculation time. And the separation effect of gas membrane on ammonia nitrogen in wastewater under different ammonia nitrogen concentration was studied. The results show that the first stage removal rate of uranium by resin can reach 95.7%. The electroflocculation effect is the best when the pH of raw water (pH=7.5) is not adjusted and no aeration is performed, the concentration of uranium and manganese in the effluent can be reduce to 99.79 $\mu\text{g/L}$ and 0.06 mg/L, respectively, after 5 min electroflocculation. When the ammonia nitrogen concentration in raw water is lower than 297.00 mg/L, the removal rate of ammonia nitrogen in effluent after one treatment is greater than 99%, and the ammonia nitrogen concentration is reduce to 1.91 mg/L. This process can realize the recovery of uranium and ammonia nitrogen, and the concentration of other kinds of pollutants is lower than the national standard.

Key words: tailings pond; leachate; uranium containing wastewater; ammonia nitrogen wastewater; heavy metals; ion exchange; electroflocculation; gas membrane