

用多孔硅胶从高含氟放射性废水中吸附铀

欧阳毅

(中核二七二铀业有限责任公司, 湖南 衡阳 421002)

摘要: 试验研究多孔硅胶对高含氟溶液中 UO_2^{2+} 的静态和动态吸附行为, 探索硅胶吸附除铀技术在高含氟放射性废水处理中应用的可行性, 并验证各吸附条件的影响。当溶液中 $\rho(\text{F}^-)$ 达到 100 g/L 时, 多孔硅胶对 UO_2^{2+} 的静态吸附容量(以干硅胶计)为 31~33 mg/g, 高含氟环境对多孔硅胶吸附 UO_2^{2+} 的影响较小, 且多孔硅胶对 UO_2^{2+} 与 F^- 有较高的选择性。通过静态吸附试验可知, 多孔硅胶在 pH 为 8~9 的环境中, 对 UO_2^{2+} 的吸附效果最佳。动态吸附试验表明, 当进料 pH 为 9 时, 硅胶吸附柱的工作容量约为 20 倍柱体积。使用 1 mol/L HNO_3 解吸液可将吸附 UO_2^{2+} 硅胶柱中的部分 UO_2^{2+} 洗脱, 解吸液容量约为 10 倍柱体积。硅胶柱用 1 mol/L HNO_3 解吸后复用 5~6 次, UO_2^{2+} 的穿透曲线位置基本一致。

关键词: 多孔硅胶; 高含氟溶液; 放射性废水; UO_2^{2+} ; F^- ; 吸附

中图分类号: TL941; X591; TQ424 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)01-0081-06

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2023.10.05

铀是重要的战略资源, 天然铀加工转化过程产生的放射性废水中含有较高浓度的氟和铀, 其中 $\rho(\text{F}^-)$ 可达 50~90 g/L, $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 可达 300~600 mg/L。在排放之前必须要进行深度处理, 如废水中的铀未能得到有效回收可能导致资源浪费和环境危害。目前从高氟废水除氟的主要方法是沉淀法^[1-3], 如未能在前端将铀深度去除, 则可能造成沉淀后的废渣中夹带的铀浓度较高, 增加废渣处置难度及成本。从废水中除铀的技术方法较多, 如铁屑除铀、电吸附除铀、离子交换树脂除铀、磷酸盐沉淀除铀、离子交换纤维除铀等^[4-10]; 但除铀条件或效果均有一定局限性, 特别是在铀转化生产过程中产生的高氟环境中材料的使用寿命难以保证。

使用多孔硅胶吸附硝酸废水体系中的铀及其他重金属离子^[11-17], 在国内外已有许多研究和工程应用, 如国内某核燃料元件制造企业多年来使用多孔硅胶吸附硝酸体系溶液中的 UO_2^{2+} , 应用效果良好。但使用多孔硅胶从高含氟溶液中吸附铀的可行性及效果鲜有探索。

因此, 采用硅胶对高含氟溶液中铀的吸附、解吸行为进行研究, 探索通过多孔硅胶深度提取高含氟放射性废液中铀的可行性。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

含氟含铀溶液取自某企业铀转化生产线主工艺尾气淋洗产生的高含氟放射性废水, 其主要组成: $\rho(\text{F}^-)$ 为 50~90 g/L, $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 为 300~600 mg/L, $\rho(\text{CO}_3^{2-})$ 为 3~5 g/L, pH 为 6.5~8.0。在测试 $\rho(\text{F}^-)$ 对吸附效果的影响以及硅胶饱和吸附容量试验中, 为了使试验结果更易得, 对废水进行了浓缩预处理。

试剂: 氢氧化钾, 分析纯, 福晨(天津)化学试剂有限公司生产; 硅胶, 柱层析用, 青岛海洋化工厂生产; 氢氟酸及氟化铀酰溶液由国内某企业铀转化生产线提供。

硅胶预处理: 用筛分法选取 30~40 目(550~380 μm) 硅胶颗粒, 用去离子水漂洗硅胶至水清澈, 并浸泡 2 h。用 KOH 溶液冲洗至硅胶浸泡液

收稿日期: 2023-10-20

第一作者简介: 欧阳毅(1990—), 男, 湖南衡阳人, 学士, 工程师, 长期从事天然铀氧化物、氟化物生产制备及放射性废水处理。

pH 为 9, 备用。

1.2 试验设备

静态吸附试验使用的烧杯为 PP 材质, 容量 500 mL, 湖南比克曼生物科技有限公司生产; 恒温多联磁力搅拌器, 型号 MHS4Pro, 浙江欧迈科试验仪器有限公司生产; 电子天平, 型号 JE10001, 上海尚仪仪器设备有限公司生产。

动态吸附用硅胶柱为有机玻璃柱, 柱内径 (D) = 3.808 cm, 内截面 (S) = 11.383 cm², 硅胶床层高为 (6.0 ± 0.2) cm。硅胶在 85~90 °C 下烘干至恒重, 柱内干硅胶质量为 (30.0 ± 0.1) g, 硅胶床层的密度约为 0.438 g/cm³。采用恒流蠕动泵往硅胶柱中注入废水, 泵机身型号 BT100-2J, 泵头型号 YZ1515, 中国河北融柏恒流泵制造有限公司生产。

1.3 分析方法

分析仪器: 台式多参数离子计, 型号 BAN-TE930, 中国上海般特仪器制造有限公司生产; 气相色谱质谱联用仪 (ICP-MS), 型号 NexION 2000, 美国 PerkinElmer 公司生产。

采用 ICP-MS 分析法测定 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$; 采用离子选择性电极分析法测定 $\rho(\text{F}^-)$; 采用电位法测定 pH。

1.4 试验方法

1.4.1 静态吸附试验

1.4.1.1 氟浓度对硅胶吸附 UO_2^{2+} 的影响

取 750 mL 浓缩后的高含氟放射性废水溶液置于 3 个烧杯内, 分别加入 10、15、20 mL 氢氟酸, 然后加入适量氢氧化钾调节 3 个烧杯内氟化铀酰溶液的 pH 至 8~9, 然后分别取 10 g 硅胶置于 3 个烧杯内, 杯口用膜密封, 在 25 °C 下恒温搅拌吸附。当吸附 2、4、6、8、10、24、48 h 时取样, 分析溶液中的 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 和 $\rho(\text{F}^-)$ 。

1.4.1.2 pH 对硅胶吸附 UO_2^{2+} 的影响

配制 1 750 mL 高含氟放射性废水溶液, 平均分到 7 个烧杯内。用氢氟酸及氢氧化钾调节 7 个烧杯内氟化铀酰溶液的 pH, 各烧杯内溶液 pH 分别为 2、4、6、7、8、9、10、11。然后在各烧杯内各加入 10 g 多孔硅胶, 杯口用膜密封, 在 25 °C 下恒温搅拌吸附。每 2 h 取样, 分析溶液中的 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 。

1.4.1.3 多孔硅胶饱和吸附容量

取 1 000 mL 浓缩后的高含氟放射性废水, 平均分到 3 个烧杯内。用氢氟酸及氢氧化钾调节 3

个烧杯内氟化铀酰溶液的 pH, 使各烧杯内溶液 pH 分别为 4、7、9。然后在各烧杯内分别加入 15 g 多孔硅胶, 杯口用膜密封, 在 25 °C 下恒温搅拌, 吸附 48 h 取样, 分析溶液中的 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 和 $\rho(\text{F}^-)$ 。

1.4.2 动态试验

1.4.2.1 含氟含铀溶液的预处理及成分分析

将含氟含铀溶液经滤纸负压过滤, 去除固相杂质; 在滤液中加入适量氢氟酸将其酸化至 pH 为 2, 在 60 °C 下恒温 1 h; 然后将淋洗液分成 2 组, 加入氢氧化钾分别调节 pH 为 7、9; 再次使用滤纸对淋洗液负压过滤, 对两组滤液分别取样, 分析溶液中的 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 和 $\rho(\text{F}^-)$ 。

1.4.2.2 UO_2^{2+} 穿透曲线的测定

以经过预处理的含氟含铀溶液作为动态吸附料液。动态吸附试验的流速为 0.47 mL/(min · cm²), 流量为 5.33 mL/min。料液匀速流过硅胶柱, 间隔一定体积取流出液, 分析其中的 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 和 $\rho(\text{F}^-)$ 。

1.4.2.3 硅胶柱的动态解吸

将吸附 UO_2^{2+} 达到饱和的硅胶柱分为 3 组。使用去离子水对硅胶柱进行冲洗至洗出液呈中性; 然后分别采用 0.5、1.0、1.5 mol/L 的硝酸溶液进行浸泡解吸; 当解吸液 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 低于 50 μg/L 时解吸完成, 统计不同浓度硝酸溶液的使用量。

2 结果和讨论

2.1 硅胶基础数据测定

由《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》(GB/T 19587—2004)^[18] 中的吸氮法, 测得硅胶样品比表面积为 330 m²/g, 孔径分布见图 1。可以看出, 试验用硅胶的孔径多分布在 7~11 nm 范围内。

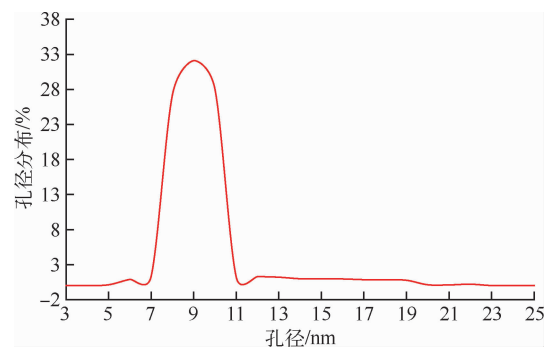


图 1 多孔硅胶孔径分布

Fig. 1 Pore size distribution of silica gel

取质量为 m_1 的湿硅胶放入称量瓶中,在 $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下烘干,恒重,质量为 m_2 ,湿硅胶的含水率计算公式为

$$w = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$$

对不同批次湿硅胶的含水率进行测定,其平均含水率为 $(53.2 \pm 0.4)\%$ 。

2.2 静态测试 $\rho(\text{F}^-)$ 对硅胶吸附 UO_2^{2+} 的影响

在不同 $\rho(\text{F}^-)$ 下,硅胶对 UO_2^{2+} 的吸附率随时间的变化见图 2。可以看出,硅胶对 UO_2^{2+} 的吸附较快,20 h 左右便达到吸附平衡;在不同 $\rho(\text{F}^-)$ 下,硅胶对 UO_2^{2+} 的吸附率未见明显差异。

在不同 $\rho(\text{F}^-)$ 下,多孔硅胶吸附 UO_2^{2+} 的静态吸附容量 (Q_s) (以干硅胶计) 见表 1。可以看出,在不同 $\rho(\text{F}^-)$ 下,多孔硅胶对 UO_2^{2+} 的静态吸附容量基本相同。

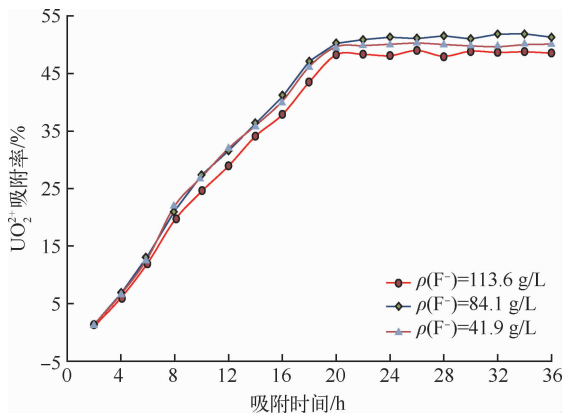


图 2 不同 $\rho(\text{F}^-)$ 下 UO_2^{2+} 吸附率随时间的变化
Fig. 2 Changes of UO_2^{2+} adsorption rate with time under different $\rho(\text{F}^-)$

表 1 不同 $\rho(\text{F}^-)$ 下多孔硅胶吸附 UO_2^{2+} 的静态吸附容量

Table 1 Static adsorption capacity of uranium in silica gel under different $\rho(\text{F}^-)$

$\rho(\text{F}^-)$ /(g/L)	溶液中的 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ /(mg/L)		Q_s /(mg/g)
	吸附前	吸附后	
113.6	654.4	321.2	33.3
84.1	726.9	402.2	32.5
41.9	594.4	261.1	33.3

2.3 静态测试 pH 对硅胶吸附 UO_2^{2+} 的影响

在不同 pH 下,硅胶对 UO_2^{2+} 的吸附率随时

间的变化见图 3。可以看出,随着 pH 的提高,硅胶对 UO_2^{2+} 的吸附率提高;但当 $\text{pH} > 9$ 后,吸附率不再提高。这是由于在高 pH 下多孔硅胶发生了溶解现象,进而失去吸附能力。

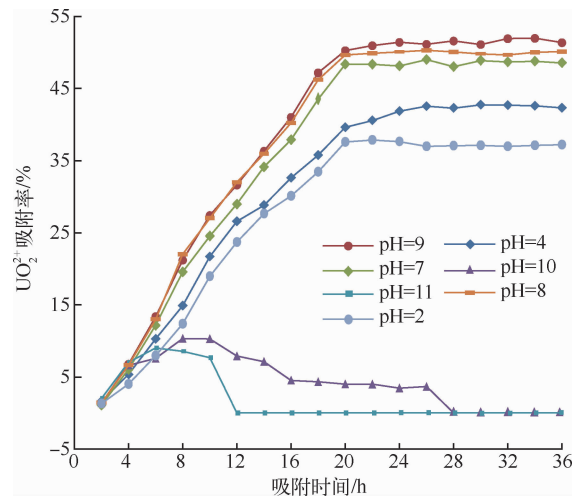


图 3 不同 pH 下 UO_2^{2+} 吸附率随时间的变化
Fig. 3 Changes of the UO_2^{2+} adsorption rate with time under different pH

2.4 多孔硅胶对 UO_2^{2+} 的饱和吸附容量

在不同 pH 下,多孔硅胶静态吸附含氟含铀溶液, $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 随时间的变化见图 4, UO_2^{2+} 在多孔硅胶中的饱和吸附容量见表 2。可以看出, pH 对硅胶饱和吸附容量的影响较小。

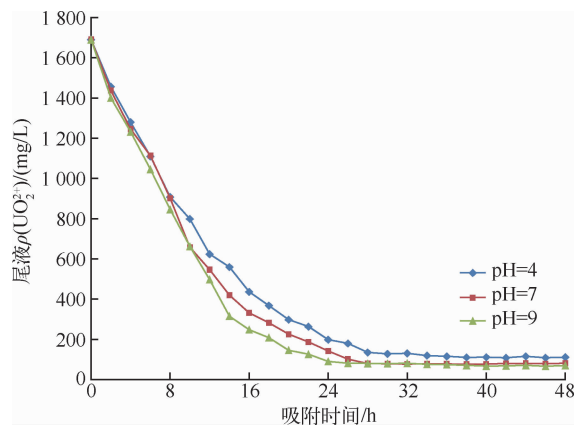


图 4 不同 pH 下尾液中 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 随时间的变化
Fig. 4 Changes of $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ in residue solution with time at different pH

表 2 不同 pH 下 UO_2^{2+} 在多孔硅胶中的饱和吸附容量
Table 2 Saturated adsorption capacity of UO_2^{2+} in porous silica gel at different pH

pH	溶液中 $\rho(\text{UO}_2^{2+})/(\text{mg/L})$		吸附容量 /(mg/g)
	吸附前	吸附后	
4	1 690.0	111.0	31.6
7	1 710.0	78.3	32.6
9	1 730.0	69.0	33.2

2.5 放射性废液在多孔硅胶柱上的动态吸附

预处理后的高含氟放射性废水中, $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 、 $\rho(\text{F}^-)$ 分别为 11.3 mg/L、105 g/L。动态吸附后的流出液中 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 、 $\rho(\text{F}^-)$ 随流出液体积的变化见图 5。流出液体积用柱体积(V_c)倍数表示。

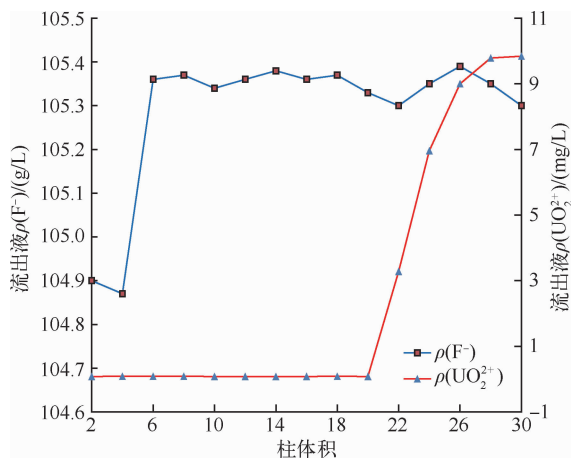


图 5 动态下吸附流出液中 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 、 $\rho(\text{F}^-)$ 的变化
Fig. 5 Changes of $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 、 $\rho(\text{F}^-)$ in the effluent under dynamic conditions

由图 5 可知,当动态吸附流出液达到约 $25.5V_c$ 时,流出液中 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 与进料废液相当,硅胶柱达到了吸附穿透点,吸附柱的有效吸附容量约为 $20V_c$;当吸附流出液约 $4V_c$ 时, $\rho(\text{F}^-)$ 出现了穿透,且硅胶柱对 F^- 的总体吸附量较小。动态吸附试验说明,多孔硅胶对 UO_2^{2+} 与 F^- 有较高的选择性,在高含氟放射性废水除铀应用中的可行性较好。

2.6 多孔硅胶柱的动态解吸

当硅胶柱动态吸附达到穿透点时,将吸附饱和的硅胶均分为 2 组,进行动态解吸试验。解吸前先使用去离子水对硅胶进行淋洗,将硅胶间隙

中残留的料液洗出,以避免其对饱和吸附容量数据产生影响,淋洗终点为硅胶柱出口液 $\text{pH}=7$;然后分别使用 1、2 mol/L 硝酸溶液对 2 组硅胶进行动态解吸,硅胶柱流出液 $\rho(\text{UO}_2^{2+}) \leq 50 \mu\text{g/L}$ 时解吸完成,试验结果见图 6~图 7。

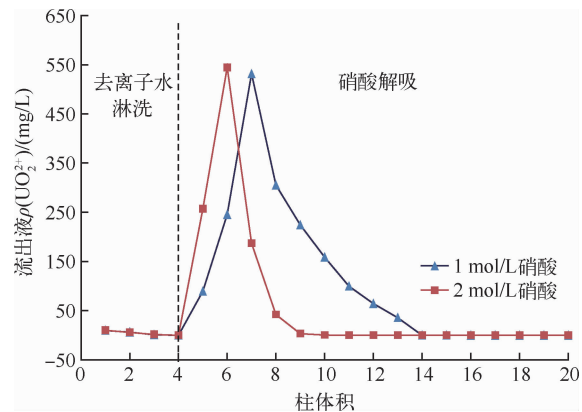


图 6 动态下多孔硅胶解吸液中 $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ 的变化
Fig. 6 Change of $\rho(\text{UO}_2^{2+})$ in desorption solution of porous silica gel under dynamic conditions

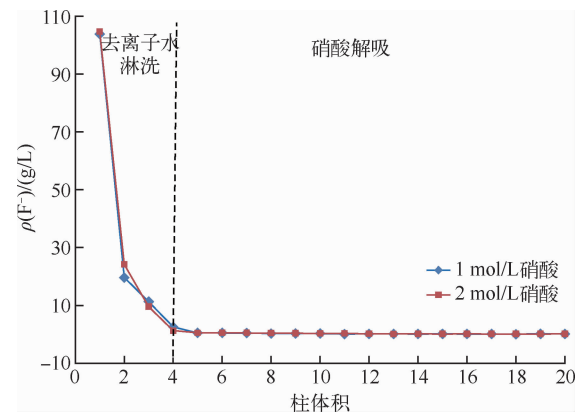


图 7 动态下多孔硅胶解吸液中 $\rho(\text{F}^-)$ 的变化
Fig. 7 Change of $\rho(\text{F}^-)$ in desorption solution of porous silica gel under dynamic conditions

由图 6 可看出,使用 $4V_c$ 的去离子水对硅胶柱进行淋洗,使柱内残余的料液洗出。当使用硝酸进行动态解吸时,2 mol/L 的硝酸溶液解吸速度明显高于 1 mol/L 的硝酸溶液解吸速度。其中 2 mol/L 的硝酸解吸剂用量约为 $5V_c$,而 1 mol/L 的硝酸解吸剂用量约为 $10V_c$ 。

由图 7 可看出,硅胶柱淋洗及解吸液中 F^- 主

要集中在去离子水解吸过程中,而硝酸解吸阶段极低。进一步说明多孔硅胶对 F^- 的吸附量较低。

2.7 多孔硅胶的重复利用

两组硅胶柱装填量相同,使用相同的经过预处理的含氟含铀溶液进行动态吸附至穿透点,用去离子水淋洗后,再分别使用1、2 mol/L的硝酸溶液进行解吸,重复以上步骤8次,记录两组硅胶柱每次的饱和吸附容量(图8)。

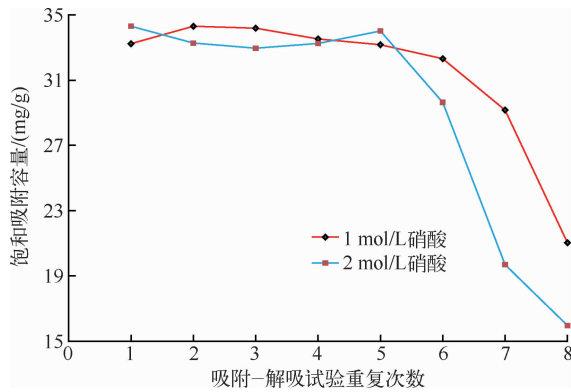


图8 多孔硅胶饱和吸附容量的变化

Fig. 8 Changes in the adsorption capacity of silica gel

由图8可看出,使用1 mol/L的硝酸作为解吸剂时,硅胶柱在重复试验6次后,其对 UO_2^{2+} 的动态吸附容量出现明显衰减。而使用2 mol/L的硝酸作为解吸剂时,硅胶柱在重复试验5次后出现衰减。因此,使用多孔硅胶作为该含氟含铀废水除铀吸附材料时,可以复用5~6次。

3 结论

1)通过不同 $\rho(F^-)$ 下的静态吸附试验可知,多孔硅胶对 UO_2^{2+} 的吸附速率较快,约20 h便可达到吸附平衡, $\rho(F^-)$ 对硅胶吸附 UO_2^{2+} 的影响较小,利用多孔硅胶在高含氟放射性废水除铀中的应用具有可行性。

2)高含氟放射性废水的pH对硅胶吸附 UO_2^{2+} 的速率具有一定影响,当高含氟放射性废水pH在8~9时,吸附速率最佳。废水pH对 UO_2^{2+} 在硅胶中的饱和吸附容量的影响较小,不同pH下,其静态饱和吸附容量为31.6~33.2 mg/g,相差较小。

3)动态吸附-解吸试验结果证明,多孔硅胶

对 F^- 的吸附量较小,对 UO_2^{2+} 和 F^- 有较高的选择性。以1 mol/L、2 mol/L的硝酸溶液作解吸剂,硅胶柱可有效复用5~6次,工业应用时具有一定经济性。

参考文献:

- [1] 邹家俊,陈进中,叶有明,等.用氧化铜去除高氟硫酸锰溶液中的氟[J/OL].湿法冶金,1-8[2023-11-27].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3012.TF.20230817.1622.002.html>.
- [2] 鲁俊雀,吕志斌,刘勇奇,等.用硫酸铝去除高氟硫酸盐溶液中的氟[J].湿法冶金,2023,42(2):195-198+218.
- [3] 朱利轩,王湘徽,辛少菲,等.稀土高氟废水超低排放的技术策略研究与工程案例[J/OL].环境工程:1-7[2023-11-27].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20231115.1002.006.html>.
- [4] 邓慧东,李大炳,康绍辉,等.用碳酸钙从碱性含氟废水中置换除氟[J].铀矿冶,2021,40(4):317-320.
- [5] 桑国辉,王辉,解洪亮,等.树脂对某铀铁共生矿井下废水中铀的吸附性能[J].铀矿冶,2019,38(2):133-136.
- [6] 刘忠臣,向秋林,刘会武,等.碱性含铀废水处理试验研究[J].铀矿冶,2019,38(2):137-145.
- [7] 戴文忠.磷酸盐法处理含铀废水[J].铀矿冶,1991,10(3):48-52.
- [8] 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.
- [9] 王皓,支梅峰,陈雪旭,等.用特种树脂从硝酸体系含铀废水中除铀试验研究[J].铀矿冶,2023,42(1):68-72.
- [10] 夏雪.多胺-偕胺肟基纤维深度净化高浓度有机低放含铀废水的研究[D].绵阳:西南科技大学,2023. DOI:10.27415/d.cnki.gxngc.2022.000324.
- [11] 王清良,韦克钢,张琪,等.二氧化硅胶体聚合体吸附铀的研究[J].南华大学学报(自然科学版),2016,30(4):11-15.
- [12] 任萌,闫洪丽,杨竹,等.粗孔活性硅胶从含铀废水中吸附铀的研究[J].核科学与工程,2015,35(3):574-580.
- [13] 方玉堂,丁静,范娟,等.陶瓷基硅胶吸附材料的实验研究[J].化学工程,2005(2):35-38.
- [14] 刘学刚,梁俊福,徐景明,等.硅胶吸附去除高放废液中的锆[J].原子能科学技术,2007,41(1):46-51.
- [15] 陈晓彤,权英,王阳,等.硅胶吸附处理含高浓度硝酸根的含铀工艺废液[J].原子能科学技术,2014,

- 48(11):1928-1932.
- [16] 中核建中核燃料元件有限公司. 一种含铀废水处理方法:CN108257706A[P]. 2018-07-06.
- [17] HAN R P, ZOU W H, WANG Y, et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite; discussion of adsorption isotherms and pH effect[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2007, 93(3):127-143.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 气体吸附 BET 法测定 固态物质比表面积:GB/T 19587—2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.

Absorbing Uranium From Radioactive Wastewater With High Fluoride by Porous Silica Gel

OUYANG Yi

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

Abstract: The static and dynamic adsorption behavior of porous silica gel on uranium in high fluoride solution was studied, the feasibility of the application of silica gel adsorption and uranium removal technology in the treatment of high fluoride radioactive wastewater was explored, and the influence of various adsorption conditions was verified. When $\rho(\text{F}^-)$ in the solution reaches 100 g/L, the static adsorption capacity of porous silica gel for uranium is 31~33 mg/g, indicating that the high fluoride environment has a small impact on the adsorption of uranium by porous silica gel and has a high selectivity for UO_2^{2+} and F^- . The static adsorption test shows that the best adsorption effect for uranium is achieved when the radioactive wastewater $\text{pH}=8\sim 9$. The dynamic adsorption test shows that when the pH of radioactive wastewater is 9, the working capacity of the porous silica gel adsorption column is about 20 times the column volume. Most of the uranium in the adsorbed silica gel column can be desorbed by 1 mol/L HNO_3 , with a capacity of about 10 times the column volume. The porous silica gel column was desorbed with 1 mol/L HNO_3 eluent and reused 5~6 times, with the basically same penetration curve position for uranium.

Key words: porous silica gel; high fluoride concentration; radioactive wastewater; UO_2^{2+} ; F^- ; adsorption