

含铀废液预处理技术的研究和应用

侯彦龙, 耿龙, 王伟, 杨磊, 陈静, 彭子阳

(中核四〇四有限公司第一分公司, 甘肃兰州 732850)

摘要: 针对铀转化含铀废液处理中存在的纳滤膜堵塞和离子交换树脂中毒问题, 提出了含铀废液预处理工艺路线。实验室确定工艺路线中化学沉淀和有机物分解的最佳工艺参数, 在此基础上进行了工程设计与验证。结果表明: 预处理后废液浊度可降低至 16.25 NTU(去除率达 98.74%), COD 可降低至 110.25 mg/L(去除率达 87.13%), 预处理后的废液满足纳滤与离子交换树脂的水质要求, 预处理工艺有效解决了铀转化含铀废液处理中存在的问题。

关键词: 含铀废液; 铀转化; 预处理; 化学沉淀; 有机物分解

中图分类号: X703; TL941 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)01-0144-07

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2024.04.16

天然铀纯化转化过程中产生的含铀废液, 含有铀酰离子、金属离子、不溶颗粒以及微量有机物等, 需处理达标后方能排放^[1]。目前含铀废液的处理方法主要有蒸发浓缩法、吸附法、沉淀法、溶解萃取法、离子交换法、膜分离法等^[2-4]。

离子交换法是一种工业中常用的深度除铀方法。采用流化床离子交换设备处理含铀废液, 可将铀质量浓度从 15~36 mg/L 降至 0.1 mg/L^[5]; 采用强酸性阳离子树脂处理分析检测过程产生的废液, 可使溢流液中的铀质量浓度小于 50 $\mu\text{g/L}$ ^[6]; 采用碳酸钠对天然水体进行预处理, 再利用新型硅负载阴离子交换树脂对水样中的铀进行定量回收, 回收率大于 95%^[7]。对某大型铀矿渗透水处理系统 SBA 树脂上的含铀物质的化学组成、微生物群落结构等的研究发现, 树脂失活的主要原因可能是树脂表面沉积物的形成, 而不是官能团的饱和^[8]。在工业应用中, 也发现当被处理液体中的有机物或细小颗粒较多时, 容易导致树脂中毒、吸附量降低。因此, 需要对废液进行预处理, 以降低废液的浊度和有机物含量。

膜分离法是一种高效分离技术, 一般超滤或微滤工艺对水溶液中阳离子和阴离子拦截效果较差^[9], 而纳滤工艺对多价离子截留效果较好。纳滤能选择性地去除铀, 同时允许其他微量矿物质

通过^[10-11], 采用改性蒙脱石材质的纳滤膜可将铀去除率提高到 99% 以上^[12]。膜分离技术对进水水质要求极高, 需要较低的浊度和有机物含量。

铀转化产生的含铀废水中含有悬浮物、胶体、微生物, 以及 TBP、煤油、石油磺酸、润滑油等有机物, 在运行过程中, 这些物质会对离子交换柱和纳滤膜系统的稳定运行产生较大影响。针对这些问题, 研究该废水的预处理工艺, 旨在去除含铀废水中的污染物, 使之满足深度除铀系统的进水要求(铀质量浓度 < 10 mg/L、浊度 < 20 NTU、COD < 150 mg/L、pH = 5~7), 实现系统的稳定运行。

1 预处理工艺路线与原理

1.1 工艺路线

目前, 国内外研发出了一系列含铀废水处理技术, 主要有化学沉淀法^[13]、纳米零价铁还原固铀法、离子交换法、吸附法、微生物法、电沉积法、膜分离法和矿物固铀法等^[14]。化学沉淀法处理含铀废水技术相对成熟, 但沉淀处理后的溶液很难达到排放标准。因此, 该方法常用于含铀废水的预处理。另外, 废水中存在着大量难以被一般化学氧化法氧化降解的有机物, 利用芬顿催化法可以有效降解此类有机物^[15]。

本研究通过采用化学沉淀法、芬顿催化法, 以

收稿日期: 2024-04-27

第一作者简介: 侯彦龙(1989—), 男, 陕西西安人, 硕士, 高级工程师, 主要从事核化工研究。

及超滤方法,来有效保障废水处理达标。原工艺没有预处理系统,本研究新增的预处理系统主要

包括化学沉淀、过滤、有机物预处理、有机物分解、超滤工序,其工艺流程见图 1。

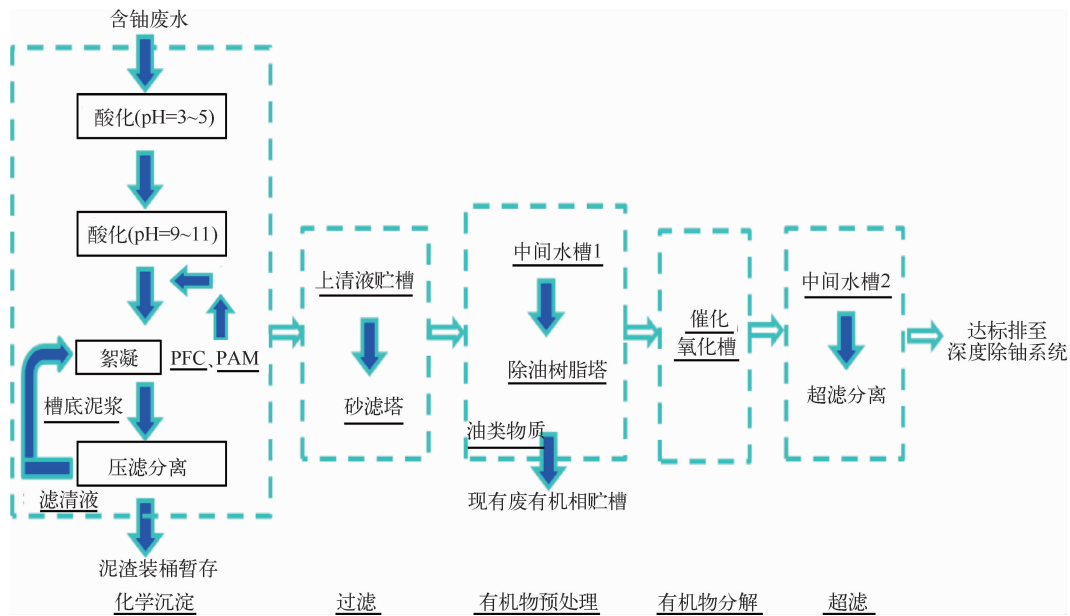


图 1 废液预处理系统工艺流程示意图

Fig. 1 Process flow diagram of waste liquid pretreatment system

1.2 工艺说明

在水溶液中, UO_2^{2+} 可与含氧配位基进行配合反应;在碳酸体系下, UO_2^{2+} 可与 CO_3^{2-} 形成 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ^[16], 这些反应对含铀废液的碱沉淀过程会产生不利影响。因此,采用酸化、碱化、絮凝沉降方式,加入 PAM 可使小颗粒絮状物凝结为大颗粒的絮状物,颗粒间在吸附架桥作用下,加速絮凝沉降,使水中微粒、大分子有机物等杂质从水相中分离出来^[17]。

过滤工序可去除水中的固体悬浮物或胶态杂质,能有效去除沉淀技术不能去除的微小粒子。由于石英砂具有过滤阻力小、比表面积大、耐酸碱性能强、抗污染性能好等特点^[18],本系统选用石英砂作为过滤介质。

有机物预处理的主体设备为除油树脂塔,塔内填装的树脂是一种由亲油性的交联聚苯乙烯为母体聚合物和位于母体聚合物上的亲水性磺酸基团构成的高分子材料^[19],该材料比表面积较大,能将油分子吸附至树脂内部孔道中;当油膜达到一定厚度时,在水流的曳力作用下,富集的油以大油滴形式脱落升向液面,从而实现油水分离。

该树脂无需单独再生,油膜脱离后,树脂即恢复吸附性能^[20]。

有机物分解工序采用芬顿催化氧化法。羟基自由基对含硝基、磺酸基、氯基等电子密度高的有机物具有独特的氧化优势^[21]。芬顿催化氧化法本质上是通过催化过氧化氢所产生的羟基自由基对有机污染物进行氧化分解,使有机污染物分解为二氧化碳、水和其他物质。

超滤工序可有效拦截有机分子、胶体、细菌或不溶微粒,对后续纳滤膜起到保护作用。

2 试验部分

2.1 试验原料

铀转化生产线产生的碳酸钠淋洗液及其配套辅助设施产生的分析、清洗以及排风淋洗液,其 pH 在 8~11 之间,铀含量质量浓度为 100~500 mg/L,含有 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 Na^+ 及微量 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} ,含少量硝酸根和有机相。另外,树脂塔解析液也属于碳酸系废水,其铀质量浓度约为 2 g/L。试验原液浊度为 1 250 NTU, pH 为 8,使用该废水进行试验,以浊度去除率间接反映

悬浮物及胶体的去除率。

主要药剂:10% H_2SO_4 溶液、30% NaOH 溶液、38% PFC 溶液、1% PAM 溶液、30% 过氧化氢溶液以及芬顿催化剂。

2.2 试验设备

烧杯、磁力搅拌器等常规试验设备,检测仪器有便携式 pH 计、浊度测定仪、COD 测定仪等。

2.3 试验方法

2.3.1 化学沉淀试验

1)酸化条件试验:取原液 500 mL 置于烧杯中,用 H_2SO_4 溶液将其 pH 分别调至 2、3、4、5、6 后,搅拌 20 min,使之充分酸化;然后分别向各酸化废液中加入 NaOH 溶液,调节 pH 至 12,在室温下搅拌 20 min 使之充分碱化;静置沉淀 2 h,取上清液进行浊度分析,确定最佳酸化 pH。

2)碱化条件试验:取原液 500 mL 置于烧杯中,用 H_2SO_4 溶液将其 pH 调至最佳酸化 pH,搅拌 20 min,使之充分酸化;然后分别向酸化废液中加入 NaOH 溶液,调节其 pH 至 8、9、10、11、12、13,室温下搅拌 20 min,使之充分碱化;静置沉淀 2 h,取上清液进行浊度分析,确定最佳碱化 pH;

3)PFC 添加量条件试验:取原液 500 mL 置于烧杯中,用 H_2SO_4 溶液将其 pH 调至最佳酸化 pH,搅拌 20 min;然后用 NaOH 溶液将废液 pH 调至最佳碱化 pH,再分别加入 0.20、0.25、0.30、0.35、0.40 mL 的 38% PFC 溶液及 1% PAM 溶液,搅拌 20 min;静置沉淀 2 h,取上清液进行浊度、COD、铀浓度分析,确定最佳 PFC 添加量。

2.3.2 有机物分解试验

1)催化氧化 pH 调节条件试验:取原液 500 mL 置于烧杯中,用 H_2SO_4 溶液将其 pH 分别调节为 2、3、4、5 后,加入催化剂,搅拌均匀;分别向其中加入 1.5 倍原液 COD 量的过氧化氢,搅拌均匀后反应 3 h,每隔 0.5 h 取样 1 次分析 COD,确定催化氧化 pH 调节最佳值。

2)过氧化氢添加量条件试验:取原液 500 mL 置于烧杯中,用 H_2SO_4 溶液将其 pH 分别调节至催化氧化 pH 调节最佳值,加入催化剂,搅拌均匀;分别向其中加入原液 COD 量的 1~3 倍的过氧化氢,搅拌均匀后反应 3 h,每隔 0.5 h 取样 1 次分析 COD,确定催化氧化过氧化氢添加量最佳值。

3 试验结果与讨论

3.1 化学沉淀试验

3.1.1 酸化条件的影响

酸化条件试验结果见图 2。可以看出,随着 pH 增加,浊度去除率呈先增加后减小的趋势。当 pH 为 3 时,浊度去除率达 64.60%,沉淀效果最佳;当 $pH > 3$ 时,由于酸化过程消除了原液中 CO_3^{2-} 对重铀酸钠形成的不利影响,同时使含铀悬浮颗粒充分溶解,提高了氢氧化钠沉淀的效率;当 $pH \leq 3$ 时, CO_3^{2-} 已基本去除,但铀酰根离子在水溶液中除了与碳酸根发生配合反应外,与硫酸根和硝酸根等其他含氧配位基也可发生配合反应。因此,酸化 pH 以 3 为宜。

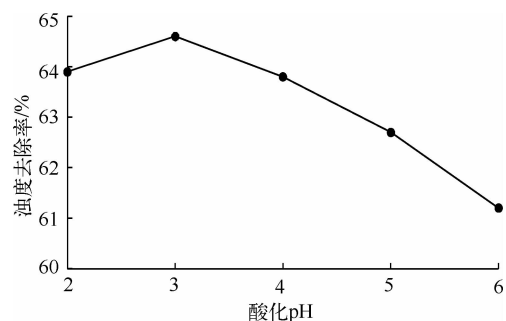


图2 酸化 pH 对浊度的影响

Fig. 2 Influence of acidifying pH on turbidity

3.1.2 碱化条件的影响

原液浊度为 1 250 NTU, pH 为 8,使用该废水进行碱化条件试验,然后取上清液进行浊度分析。以浊度去除率间接反映悬浮物及胶体的去除率,结果见图 3。

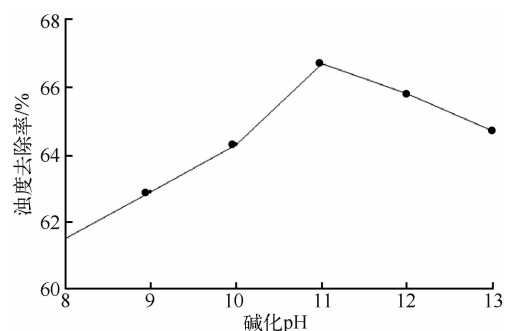


图3 碱化 pH 对浊度的影响

Fig. 3 Influence of alkalization pH on turbidity

由图 3 可看出,随着碱化 pH 的增加,浊度去除率呈先增加后减小趋势,当 pH=11 时,浊度去除率最高。这是由于溶液中氢氧根浓度越高,铀酰根离子与氢氧根结合能力越强,越易形成重铀酸钠;当 pH 过大后,重铀酸钠形成过快,晶体粒径减小,形成的沉淀颗粒不易沉降,上清液浊度增加,去除率反而下降。因此,碱化 pH 以 11 为宜。

3.1.3 PFC 添加量的影响

原液浊度为 1 250 NTU, pH 为 8,使用该废水进行 PFC 添加量条件试验,然后取上清液进行浊度、COD、铀浓度分析。通过计算得出废液中悬浮物、胶体及有机物、铀的去除率,其结果见图 4。

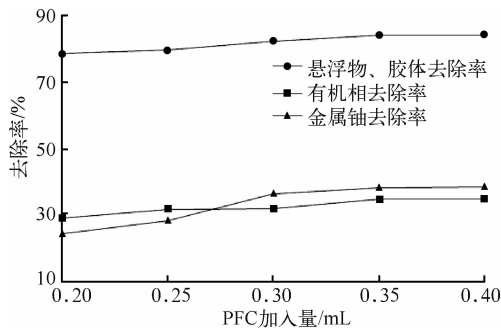


图 4 PFC 加入量对废液中悬浮物、胶体及有机物、铀的去除率变化

Fig. 4 Changes in removal rates of suspended solids, colloids, organic matter and uranium in waste liquid with different amounts of PFC

由图 4 可看出,当酸化 pH=3、碱化 pH=11 时,随着 PFC 加入量的不断增加,废液中悬浮物及胶体、有机物与铀的去除率均不断增加,当 PFC 加入量超过 0.35 mL 时,各去除率均无明显变化。故 PFC 加入量以 0.35 mL 为宜,对应质量浓度为 260 mg/L。

加入 PFC 后,悬浮物的去除率明显提高。这是由于 PFC 在碱性环境下水解产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对重铀酸钠及其他杂质起到良好的絮凝效果,提高了沉淀效率,使悬浮微粒随絮凝物共沉淀。此外,絮凝沉淀过程对部分有机物同样具有去除效果,酸化过程中由于有机溶剂的溶解度减小,可以达到去除有机溶剂的目的;碱化过程中在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 PAM 的共同作用下,在絮体形成

过程中会吸附有机物,达到去除有机物的效果。

3.2 有机物分解试验

3.2.1 pH 对催化氧化性能的影响

对不同 pH 的废水进行过氧化氢催化氧化试验,原液 COD 为 837 mg/L。使用该废水进行催化氧化过氧化氢添加量条件试验,每隔 0.5 h 取样 1 次分析其中的 COD,试验结果见图 5。

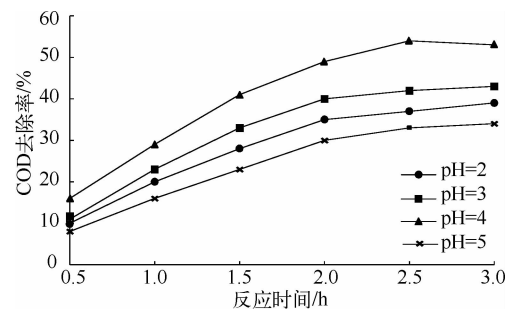


图 5 pH 对废液中 COD 去除率的影响

Fig. 5 The effect of pH on the removal rate of COD in waste liquid

由图 5 可看出,随着 pH 的升高,废水中 COD 的去除率先升高后降低。当 pH 为 4 时,分解效率最高,2.5 h 后 COD 去除率变化较小,维持在 54%,说明催化氧化分解的最佳 pH 为 4。通过不同 pH 的试验发现,前 2 h 有机物分解较快,例如当 pH=4 时,前 2 h 的废水中 COD 去除率达 49%;后 1 h 的 COD 去除率呈现出明显的降低趋势,仅有 4%。分解率降低的原因是过氧化氢作为强氧化剂,结构不稳定,易发生氧化和分解反应,随着反应的进行,过氧化氢逐渐被消耗,导致后续反应缓慢。同时,过氧化氢催化氧化对于部分有机物的分解只限于长碳链结构,当有机物分解为更为稳定的短链结构时,过氧化氢催化氧化法就难以继续分解,分解效率随之降低。

3.2.2 H_2O_2 添加量对催化氧化性能的影响

原液 COD 为 837 mg/L, pH 为 8,对该废水进行催化氧化过氧化氢添加量条件试验,每隔 0.5 h 取样 1 次分析其中的 COD,试验结果见图 6。可以看出, H_2O_2 与催化剂共同使用时能够明显提高 COD 去除率。随着 H_2O_2 量的增加,分解活性先增强后降低。当 H_2O_2 加入倍数为 2 倍时,分

解活性最好,在 2.5 h 内达到 50% 以上的有机物去除率;2.5 h 后,分解率上升趋势逐渐减慢。

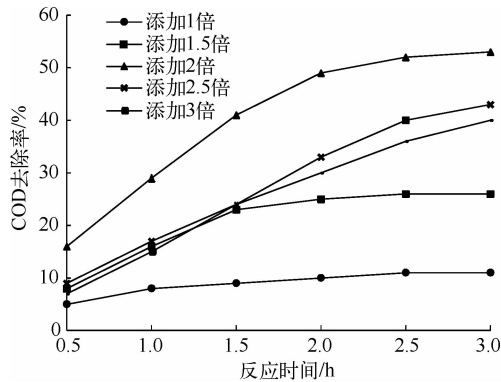


图 6 H₂O₂ 加入量对 COD 去除率的影响

Fig. 6 The effect of on the removal rate of COD with different amounts H₂O₂

当 H₂O₂ 加入量过大时,分解效果反而下降,是由于 H₂O₂ 具有氧化还原性,当遇到比它氧化性更强的氧化剂时,表现出还原性,会与 COD 分析仪所使用的重铬酸钾发生反应,增加重铬酸钾消耗量,当 H₂O₂ 添加量过大时,分析误差影响占据主导作用。因此,最终确定 H₂O₂ 含量为 2 倍 COD 含量,此时催化氧化效果最佳。

本工艺确定有机物分解工艺的最佳运行参数:pH 控制为 4, H₂O₂ 含量为 2 倍 COD,反应时间为 2.5 h。

4 工程应用

建立处理能力为 48 m³/d 的废水预处理工程平台,将生产线实际废水引入预处理工程,分别对源项废水以及各关键处理工序尾水进行取样分析(表 1),验证系统的有效性。

经工程化应用验证,化学沉降系统、过滤系统、有机物预处理系统、有机物分解系统、超滤系统各工序对固体悬浮物及胶体、有机物均有一定的去除效果,整套系统可将废液中的浊度从 1 250 NTU 降至 15.66 NTU,浊度去除率 98.74%,达到预期的浊度小于 20 NTU 的效果;可将废液中的 COD 从 856.58 mg/L 降至 110.25 mg/L, COD 去除率为 87.13%,达到预期的 COD 降至 150 mg/L 以下的设计要求。

表 1 预处理各系统数据统计

Table 1 Statistics for each system of pretreatment process

系统	浊度/NTU	COD/(mg/L)	$\rho(U)$ /(mg/L)
原水	1 250	856.58	17.20
化学沉淀系统	205.6	767.73	9.38
过滤系统	121.6	698.25	8.90
有机物预处理	86.13	475.93	8.45
有机物分解系统	67.20	143.54	8.30
超滤系统	15.66	110.25	3.18

5 结论

研究确定了铀转化含铀废水的预处理工艺及最佳工艺参数,其中化学沉淀工序中酸化 pH 为 3,碱化 pH 为 11, PFC 加入量在 260 mg/L;有机物分解工艺中,催化氧化 pH 为 4, H₂O₂ 含量为 2 倍 COD 含量,反应时间为 2.5 h。该预处理工艺可去除废液中悬浮物、胶体及有机物等,处理后废液浊度可降低至 16.25 NTU, COD 可降低至 110.25 mg/L。

增加预处理工艺后,保证了铀纯化转化含铀废液深度除铀工艺中纳滤膜和离子交换工序的稳定运行,解决了纳滤膜堵塞和离子交换树脂的中毒问题,提高了铀纯化转化含铀废液处理工艺系统运行的稳定性。

参考文献:

- [1] 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.
LIU Zhongchen, XIANG Qiulin, LIU Huiwu, et al. Experimental study on treatment of alkaline uranium wastewater [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2019, 38(2): 137-145 (in Chinese).
- [2] 杨亮,黄建辉,曹斌,等.含铀废水处理方法进展[J].江西化工,2018(1):10-12.
YANG Liang, HUANG Jianhui, CAO Bin, et al. Progress in the treatment of uranium containing wastewater [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2018(1): 10-12 (in Chinese).
- [3] 侯彦龙,茹发全,李贺成,等.脉冲筛板柱在含铀废液中应用与研究[J].天津化工,2021,35(2):32-36.
HOU Yanlong, RU Faquan, LI Hecheng, et al. The extraction study of uranium-bearing waste water in pulsed sieve plate column [J]. Tianjin Chemical In-

- dustry, 2021, 35(2):32-36(in Chinese).
- [4] 龙亮,郑楠,刘书衡,等.从高磷酸含铀废液中回收铀的试验研究[J].铀矿冶,2018,37(4):304-308.
LONG Liang, ZHENG Nan, LIU Shuheng, et al. Experimental study on the recovery of uranium from high phosphoric acid wastewater[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2018, 37(4):304-308(in Chinese).
- [5] 胡凯光,陈祥标,谭凯旋,等.流化床离子交换从含铀废水中吸附铀[J].有色金属,2008,60(4):88-90+94.
HU Kaiguang, CHENG Xiangbiao, TAN Kaixuan, et al. Uranium absorption in fluidized bed ion exchange column[J]. Nonferrous Metals, 2008, 60(4):88-90+94(in Chinese).
- [6] 张鑫,尹肖尧,柳金良,等.铀产品检测废液处理研究[J].铀矿冶,2022,41(3):314-318.
ZHANG Xin, YIN Xiaoyao, LIU Jinliang, et al. Study on waste liquid treatment of uranium product detection[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2022, 41(3):314-318(in Chinese).
- [7] CHEN L F, ZHANG J, HUANG Y L, et al. An anion exchange pretreatment method for the determination of low-level uranium in the environmental water samples[J]. Journal of Environment Radioaction, 2021, 237:106699.
- [8] CHEN F, LÜ M, YE Y, et al. Insights on uranium removal by ion exchange columns: The deactivation mechanisms, and an overlooked biological pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2022:434.
- [9] CHMIELEWSKI A G, HARASIMOWICZ M, ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G. Membrane technologies for liquid radioactive waste treatment[J]. Czechoslovak Journal of Physics, 1999, 49(S1):979-985.
- [10] OLIVER RAFF, ROLF-DIETER WILKEN. Removal of dissolved uranium by nanofiltration[J]. Desalination, 1999, 122(2):147-150.
- [11] FAVRE-RÉGUILLON A, LEBUZIT G, MURAT D, et al. Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration[J]. Water Research, 2007, 42(4):1160-1166.
- [12] YURLOVA Y L, KRYVORUCHKO A P. Purification of uranium-containing waters by the ultra and nanofiltration using modified montmorillonite[J]. Journal of Water Chemistry and Technology, 2010, 32(6):358-364.
- [13] SINGH D K, HAREENDRAN K N, et al. Development of a phosphate precipitation method for the recovery of uranium from lean tenor alkaline leach liquor[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171:228-235.
- [14] 柯平超,吴天楠,刘亚洁,等.含铀废水处理技术进展[J].工业水处理,2023,43(9):20-31.
KE Pingchao, WU Tiannan, LIU Yajie, et al. Progress in treatment technology of uranium-containing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(9):20-31(in Chinese).
- [15] 王鑫瑶,阮洋,张伟.非均相芬顿法处理废水的研究进展[J].辽宁化工,2023,52(10):1517-1519+1523.
WANG Xinyao, RUAN Yang, ZHANG Wei. Research progress of heterogeneous fenton process for wastewater treatment[J]. Liaoning Chemical Industry, 2023, 52(10):1517-1519+1523(in Chinese).
- [16] 栗万仁,魏刚,姚守忠.铀转化工艺学[M].北京:中国原子能出版社,2012.
- [17] 杨桂英,刘温霞.聚丙烯酰胺的制备及其应用研究[J].黑龙江造纸,2007(3):15-18.
YANG Guiying, LIU Wenxia. The preparation and application of the polyacrylamide[J]. Heilongjiang Pulp & Paper, 2007(3):15-18(in Chinese).
- [18] 杭世珺.净水厂、污水厂工艺与设备手册[M].北京:化学工业出版社,2019.
- [19] 王颖华.一种高分子材料及其制备方法和在除油中的应用:201010102014.6[P].2012-03-07.
- [20] 朱小康,李梅,杜甜甜,等.过氧化氢高级氧化技术研究进展[J].城镇供水,2021(6):71-79.
ZHU Xiaokang, LI Mei, DU Tiantian, et al. Advances in advanced oxidation technology of hydrogen peroxide[J]. City and Town Water Supply, 2021(6):71-79(in Chinese).
- [21] 柯灵非,黄修玮.高级催化氧化技术在水处理中的研究进展[J].能源环境保护,2020,34(4):17-21.
KE Lingfei, HUANG Xiuwei. Research progress of advanced catalytic oxidation technology in water treatment[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(4):17-21(in Chinese).

Research and Application of Pretreatment Technology for Uranium Containing Waste Liquid

HOU Yanlong, GENG Long, WANG Wei, YANG Lei, CHEN Jing, PENG Ziyang

(The First Filial Company of the 404 Co., Ltd., CNNC, Lanzhou 732850, China)

Abstract: A pretreatment process for uranium containing waste liquid was proposed to address the issues of nanofiltration membrane blockage and ion exchange resin poisoning in the treatment of uranium containing waste liquid. On the basis of determining the optimal process parameters for chemical precipitation and organic matter decomposition in the laboratory, engineering design and verification were carried out. The results show that after pretreatment, the turbidity of the waste liquid can be reduced to 16.25 NTU (removal rate of 98.74%), and COD can be reduced to 110.25 mg/L (removal rate of 87.13%). The waste liquid after pretreatment meets the water quality requirements of nanofiltration and ion exchange resin, and the pretreatment process effectively solves the problems in the treatment of uranium containing wastewater during uranium conversion.

Key words: uranium containing waste liquid; uranium conversion; pretreatment; chemical sedimentation; organic matter decomposition