

铀矿采冶放射性废水治理技术研究进展

李存增, 彭阳, 周磊, 肖锐, 胡鹏华, 徐乐昌

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要: 铀是核电发展的重要原料,在铀矿资源开采、加工等过程中均有放射性废水产生,放射性废水的治理问题备受关注。从物理法、化学法及生物法等方面,介绍了铀矿山放射性废水治理技术的研究进展,探讨了各种方法治理放射性废水过程中去除放射性核素的氧化还原、吸附、配合沉淀等相互作用机制、发展状况及其优势和局限性,并对铀矿采冶放射性废水治理技术的应用提出合理化建议和展望。

关键词: 铀矿;采冶;放射性废水;放射性核素;废水治理

中图分类号: TD868; X523; TL941 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)02-0151-10

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2024.10.13

铀矿是一种重要的能源矿产^[1],当前世界铀矿资源产能约为5万吨^[2]。在低碳经济目标下,核能技术的开发和利用在能源领域中起着不可替代的作用。随着核电的不断发展,对铀资源的需求量也越来越大^[3-4],铀矿开采和冶炼为核能利用提供了大量的铀资源。

铀矿床类型主要包括花岗岩型、火山岩型、砂岩型、碳硅泥岩型、含铀煤型、碱性岩型、石英岩型及磷块岩型等^[5]。铀矿床的类型不同,其开采技术也不同,铀矿开采主要包括露天开采、井下开采^[6]、堆浸采铀^[7]、原地爆破浸出采铀^[8]和地浸采铀^[9-12]。为适应铀矿资源特点,各种开采方法的占比逐渐改变,1990年,井下开采的铀产量占全球总铀产量的55%,1999年该占比降为33%;从2000年起地浸采铀逐渐成为铀矿开采的主要技术,据中国核能行业协会资料,2021年原地浸出采铀产量占全国天然铀总产量的90%。

天然铀资源的开发和利用,使溶解态的铀等核素进入水体中,可能导致地表水和地下水受到污染,放射性废水的治理问题备受关注,其治理技术也是研究热点。铀矿的开采、加工和废物管理等阶段均可能影响地下水。露天开采、堆浸开采产生的坑口、井口、堆浸渣堆及尾渣库等产生的

铀、重金属离子等会对地下水产生污染^[13-14]。地浸采铀过程中使用的浸出剂可浸出铀,也可浸出含矿层中的其他重金属离子,从而造成水体污染^[15-16]。

铀在水环境中只有U(IV)和U(VI)的氧化态是稳定的,U(IV)存在于还原环境中,相对不溶;因此在铀矿开采过程中对水体污染的主要为U(VI)。根据水体中pH、氧化还原电位、阴阳离子类型和强度等不同,U的存在形式不同^[17],U的存在形式受pH影响较大。当pH低于5时,U主要以 UO_2^{2+} 形式存在;当pH高于5时,U主要以 $UO_2(OH)^+$ 、 $UO_2(OH)_2$ 、 $UO_2(OH)_3^-$ 形式存在;当处于碱性环境中,U可与碳酸根、硫酸根、磷酸根等形成配合物,如铀可与碳酸根配合以 UO_2CO_3 、 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 等形式存在^[18-19]。

铀矿开采方法多样,水体中铀的存在形式也具有多样性,因此治理铀污染废水也需要根据具体情况采取不同技术。笔者主要概述了铀矿开采过程中产生的放射性废水的治理技术,探讨不同技术的理论背景、发展状况及优缺点等,并对铀矿开采放射性废水技术的应用提出合理化建议和展望。

1 物理法

物理法是利用污染物的物理特性,将受污染

收稿日期: 2024-10-30

基金项目: 国家重点研发项目(2023YFC2907800,低品位铀金多金属矿高效富集与分离提取技术);核资源与环境国家重点实验室联合创新基金(2023NRE-LH-14)。

第一作者简介: 李存增(1980—),男,山东临沂人,硕士,高级工程师,主要从事铀矿冶和伴生矿辐射防护与环境保护研究。

的放射性废水分离为污染部分和清洁部分的一类治理方法。物理法产生的受污染液体组分或固体残留物(如污泥、滤饼或碳吸附装置等),需要进一步处理或处置。该法可用于地下水、地表水、废水和泥浆或沉积物的处理或处置。

1.1 膜分离法

膜分离法是采用选择透过性的薄膜,以压力差、温度差、电位差等为动力,分离放射性废水混合物,根据膜的孔径及动力差不同分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)及电渗析(ED)^[20]。微滤技术可单独使用,也可作为其他工艺的前置预处理部分结合使用^[21];在超滤分离中,可能需要对受污染的液体进行预处理,以形成易被膜分离的大分子化合物(如金属聚合物或螯合物)^[22]¹³⁸;反渗透膜材料主要为醋酸纤维素、芳香聚酰胺和薄膜复合材料。处理过程主要受被处理离子的大小和电荷影响。镭和铀离子体积大、带电量高,采用反渗透去除污染溶液中的放射性核素,效果较好^[23]。膜过滤流程见图1。

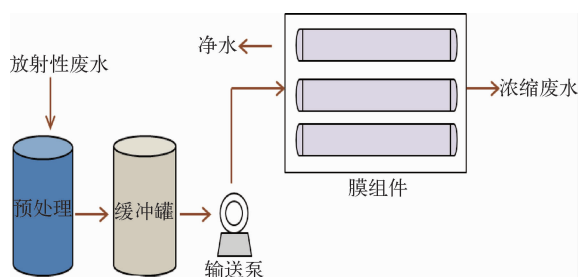


图1 膜过滤流程^[22]¹³⁹

Fig. 1 Membrane filtration process^[22]¹³⁹

膜过滤技术可用于去除废水中的各种污染物(金属和有机物)和大多数放射性核素^[24],加拿大利用微滤工艺处理受放射性污染的地下水^[25],反渗透已用于去除²²⁶Ra、²²⁸Ra和U^[26]。近年来科研人员对膜处理放射性废水技术进行了深入研究,张耀玲等利用气隙式膜蒸馏方法,对清洗UF₆运输容器所产生的含铀废水进行减量化处理试验研究,结果表明膜蒸馏技术对铀元素的截留率高于99%^[27]。Kaptako等采用纳滤分离放射性废水中U元素的研究表明,pH是影响纳滤去除放射性废水中U的重要因素;在pH>9的碱性溶液中,纳滤膜对U的截留率达到95%^[28]。

采用膜组合工艺(混凝沉淀+超滤+反渗透)处理含铀地下水(铀质量浓度为0.3~0.5 mg/L),混凝沉淀对铀的去除率为86%,超滤对铀的去除率为15%,该组合工艺对地下水中铀的总去除率高于99%^[29]。

膜分离法对非离子态的放射性物质去除效果较好,具有浓缩、去污和出水水质稳定等特点。随着膜材料和制备技术的不断发展,膜分离法已在中试规模和大规模的放射性核素污染废液处理中广泛应用。在膜分离技术应用中,不同膜技术适合处理不同类型的废水,但总体上对于pH低、盐度高、含大分子及油类物质多的废水,应考虑膜结构和膜降解问题,并根据处理水体情况,设置预处理或与其他方法联合处理;根据膜的去除机理,也可多种膜组合使用,延长膜的使用寿命。

1.2 吸附法

吸附法是通过吸附材料的吸附作用将溶液中的可溶性放射性核素去除的方法。吸附材料主要包括碳族材料(活性炭、活性纤维、碳分子筛)、无机吸附材料(黏土矿物、活性氧化铝、介孔二氧化硅)、有机聚合物(纤维素、壳聚糖)等^[30-31]。吸附材料不同,吸附去除放射性核素的机理也不同。研究人员通过各种光谱分析方法(FT-IR、XPS、XAFS、TRLFS及XRD)、计算方法(表面配合模型、分子动力学模拟)等的结合,进行不同材料的放射性核素吸附原理揭示和表征。

1.2.1 无机吸附材料

活性炭是最基本的碳基原料,常被直接作为吸附材料或改性制备吸附材料的基质。Yakout等以稻草制备活性炭并利用氢氧化钾活化后进行吸附铀试验,结果表明在pH=5.5、吸附平衡时间40 min时,铀吸附量最大,吸附容量为100 mg/g^[32]。Kütahyalı等用活性炭进行吸附铀试验,结果表明在初始铀质量浓度300 mg/L、接触时间5 min、pH=6的条件下,吸附容量为40.7 mg/g,吸附动力学数据与PSO模型拟合较好,吸附等温线数据与Langmuir等温线模型拟合良好^[33]。Tian等利用4-苯乙酮对介质炭CMK-5进行功能化,再进行吸附铀试验,结果表明Oxime-CMK-5吸附铀受pH影响较大,吸附量随溶液pH升高而增加,离子强度对吸附的影响相对较小,铀最大吸附容量为65.3 mg/g^[34]。

无机吸附材料是最早开发的除铀吸附剂之

一,包括早期的黏土矿物(如高岭石、蒙脱石)、金属氧化物(如氧化铝、氧化铁、二氧化钛、锰氧化物)和近几年研究的层状双氢氧化物(LDH)、高比表面积的 MS 材料。高岭土和蒙脱石均具有层状结构^[35-36],当 pH 为 6 时,吸附在高岭石上的铀接近 100%;当 pH 大于 8 时,吸附受 CO₂ 的影响,带负电荷的 UO₂(CO₃)₃⁴⁻ 和 (UO₂)₂CO₃(OH)₃⁻ 与带负电荷的高岭土表面间的静电排斥作用导致铀吸附减少^[37]。与高岭土相似,当 pH 为中性时,蒙脱石上的铀易于吸附;当 pH 较高、溶液中存在铀-碳酸盐配合物时,铀吸附量会减少^[38]。欧阳毅采用多孔硅胶对高含氟溶液中 UO₂²⁺ 的吸附试验表明,多孔硅胶对 UO₂²⁺ 与 F⁻ 有较高的选择性,在 pH 为 8~9 的环境中吸附效果最佳^[39]。金属氧化物作为多种岩石或土壤的组成部分,在铀自然环境迁移过程中发挥着至关重要的作用。对铀在氧化铝、氧化钛、氧化锰等氧化物表面配合的微观原理进行的研究发现,这些氧化物的选择性较差,不宜作为除铀吸附剂使用^[40-43]。近年来,金属氧化物纳米颗粒因具有比表面积大、表面反应位点(即角、边、空位)多和易于功能化等特点,作为铀吸附剂的发展前景较好^[44-45]。

层状双氢氧化物(LDHs)是一种 2D 高度可调的类水镁石材料,其中一部分二价阳离子被三价阳离子取代,层间区域具有可交换的阴离子(NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ 及 CO₃²⁻)^[46],阴离子对 U(VI) 的吸附机制主要包括离子交换作用、静电作用、记忆效应及配合作用等,阳离子和阴离子结构不同,LDHs 对铀的吸附效果不同。Kulyukhin 等研究了不同组成的 LDHs 对 UO₂²⁺ 的吸附效果,结果表明 LDH-Mg-Al 和 LDH-Mg-Nd 与 CO₃²⁻ 及 NO₃⁻ 组成的 LDH 能高效吸附 U(VI) 和 OH⁻,而 LDH-Mg-Al-NO₃ 和 LDO-Mg-Al 组成的 LDH 对水溶液中 U(VI) 的吸附效果较差^[47-48]。许婉冰等制备了蜂窝状的锌镍铁三元水滑石(ZnNiFe-LDH),并将其用于吸附铀试验,结果表明,在温度 25℃、pH=5、固液质量体积比 0.1 g/L 时,ZnNiFe-LDH 对 10 mg/L 铀的去除率为 97.57%;ZnNiFe-LDH 对铀的吸附是以化学吸附为主的单分子层吸附,且该反应是一个容易进行的自发吸热反应^[49]。LDHs 从水溶液中提取各种有害污染物的效果较好,是较有发展前景的吸附材料,通过不同材料、不同工艺及表面改性等

合成条件,可以获得性能优良的除铀 LDHs 材料。

1.2.2 有机聚合吸附材料

有机聚合物材料具有对铀离子选择性吸附的螯合官能团,是一种有发展潜力的除铀吸附剂,主要包括纤维素、壳聚糖及合成聚合物等类型。Anirudhan 等以二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂、过硫酸钾为引发剂,通过甲基丙烯酸和衣康酸在纳米纤维素/纳米膨润土(NC/NB)复合材料上共聚反应合成了吸附剂,该吸附剂最适宜的 pH 为 5.5,从 100 mg/L 废水中去除 U(VI) 的吸附容量为 2.0 g/L,动力学数据遵循伪二阶模型,在 120 min 时达到平衡,该吸附剂从水溶液中提取 U(VI) 具有可行性和可重复利用性^[50]。Elwakeel 等制备并研究了具有磁性的席夫碱-壳聚糖复合材料,在磁铁矿存在下,壳聚糖与硫脲/戊二醛的席夫碱反应生成复合材料,该复合材料在 30 min 内可去除溶液中 99% 的 UO₂²⁺,在 25℃、pH=4 条件下吸附容量达 2.32 mmol/g,在动力学上遵循伪二阶模型,对不同元素的吸收规律为 U⁶⁺ > Th⁴⁺ > Eu³⁺ > Cs⁺ > La³⁺ > Yb³⁺ > Y³⁺^[51]。

吸附技术在悬浮物和大颗粒物少的低浓度放射性废液处理方面具有很大优势,用于吸附的材料也取得了大量成果;但吸附材料的工作吸附容量及吸附饱和后处理等带来的问题,需在放射性废水治理应用过程中重点考虑。

1.3 蒸发浓缩法

蒸发浓缩包括自然蒸发和人工蒸发,自然蒸发适用于铀水冶过程或尾矿渗出的低浓度废水,通过建设废水蒸发池,利用太阳能或风能缓慢蒸发,适用于日照时间长,干旱地区。自然蒸发的优点是初期建设成本及后续运行成本较小,不需要操作和维护,对工作人员也不会造成辐射危害;缺点是蒸发池占地面积大,且依赖风速及太阳辐射强度。

人工蒸发主要是针对中高浓度或成分复杂的放射性废水,如乏燃料后处理厂产生的高放废液,人工蒸发的优点是快速高效、灵活性大,缺点是设施费高、耗能大,运行费用高。另外,放射性强、毒性大及成分复杂的废液对蒸发技术和设备要求也高,在蒸发减容时需防止放射性核素随着水蒸汽的夹带作用而扩散到冷凝液中。陈丹红通过模拟高放废液进行蒸发浓缩的试验表明,在 120~

140℃范围内,随着蒸发温度的升高,Cs、Sr、Ru和Ce核素的挥发率和放射性浓度逐渐增大,净化系数逐渐减小^[52]。刘啸尘等为解决电极镀铀工艺废水的处理问题,开发了适合该工艺特殊要求的蒸发浓缩装置,通过微负压蒸馏原理将废水中的水分汽化^[53]。

随着高效界面蒸发概念的提出,高效吸光耐用材料和简洁方便的蒸发装置也得到了进一步研发,这进一步扩大了自然蒸发浓缩的应用场景。人工蒸发虽然效率高,但放射性核素随蒸汽夹带、设备结构等安全问题也需要通过技术和设备的研发得以解决。

2 化学法

化学法是从放射性废水中分离和浓缩污染物的方法,污染物的类型、浓度、场地条件和特征将决定化学法的适用性。化学法主要包括离子交换法、化学沉淀法和可渗透反应墙法。

2.1 离子交换法

离子交换法主要是利用树脂将废水中的放射性核素和重金属离子降至可排放的水平,树脂具有大量可离子交换点位和对特种离子的亲和力,“可交换”离子与树脂结合的离子键较弱,树脂对特定类型离子的亲和力强,树脂与放射性废水接触后,核素与树脂结合,从而将废物中的放射性核素分离出来。由于铀主要是以碳酸铀酰等阴离子配合物形式存在,因此去除废水中的铀主要使用阴离子交换树脂。

Rahmati等用IRA-910树脂吸附U(VI)并进行了吸附容量、热力学和动力学研究,在溶液中铀质量浓度185.5 mg/L、硫酸浓度0.02~9 mol/L时,树脂最大容量为64.3 mg/g,吸附过程为吸热反应,吸附符合拟二阶动力学模型^[54]。Semnani等研究了磷酸根离子对铀在CG-400阴离子交换树脂上吸附的影响,结果表明,当存在磷酸根时,铀在该树脂上的吸附较快,遵循伪二级动力学,最大铀吸附量为112.36 mg/g,铀吸附的最佳pH约为3;当不存在磷酸根时,最大铀吸附量为57.14 mg/g;pH和磷酸根对铀在该树脂上的吸附起着非常重要的作用^[55]。

离子交换法已应用于放射性离子含量低、悬浮物及固体颗粒少的铀矿井及铀尾矿坝等渗出废水的处理中,并将水体中的放射性核素和无机金

属浓度降至污水排放水平。树脂含有螯合基团,有利于选择性地结合铀酰离子,比活性炭具有更高的选择性,但其价格较高。由于离子交换技术只将污染物固定在交换介质中,不影响污染物本身的放射性,因此还需要处理、储存或处置离子交换产生的浓缩废物。同时,离子交换法的应用也受pH、温度、离子浓度、流速、树脂的选择性和交换容量、树脂介质堵塞等因素的限制。

2.2 化学沉淀法

化学沉淀法是指利用化学药剂将放射性废水中的核素转化为可沉淀物质,从而达到去除核素的目的。该方法效果稳定、投资少、操作简单,最常用的沉淀剂包括碳酸盐、硫酸盐、硫化物、磷酸盐、聚合物、石灰和其他氢氧化物。

化学沉淀法去除废水中核素的过程是向含放射性核素的中性或酸性废水中加入石灰水或氢氧化钠等药剂,调节pH至9~11,通过化学反应将可溶性放射性核素转化为不溶性沉淀物;必要时也会加入特效试剂、絮凝剂等提升去除效果、加速沉降过程。该工艺的处理效率取决于废水中放射性核素的浓度、溶液pH以及所用沉淀剂的种类和剂量。徐晨阳等对钙盐联合沉淀法处理低铀浓度含氟废水进行了研究,结果表明采用熟石灰和氯化钙为沉淀剂、聚丙烯酰胺为絮凝剂,可将废水中铀质量浓度降至5.26 μg/L^[56]。

化学沉淀法是铀矿山和水冶厂处理放射性废水的常用方法,常需要添加絮凝剂辅助沉降,已用于受放射性核素及污染金属离子废水的处理。但当放射性废水中的铁、铝及硫酸根含量较多时,产生的污泥量较大,约占废水量的10%左右。

2.3 可渗透反应墙法

可渗透反应墙(PRB)是一种污染废水原位治理技术,是一种放置在地下的反应材料工程屏障,污染水依靠自然水力传输流经反应介质时,废水中的有机物、金属、核素等污染物会被降解、吸附、沉淀。可渗透反应墙结构形式上主要分为连续反应墙式和漏斗-导水门式,见图2。

可渗透反应墙使用的活性介质材料一般为2类:1)氧化还原型介质材料,主要有零价铁(ZVI)、Fe(II)矿物和双金属等还原剂,主要是利用介质材料的还原性与废水中的铀发生氧化还原反应,将U(VI)还原生成UO₂,达到除铀目的;2)吸附型介质材料,包括颗粒活性炭、草炭土、沸

石、膨润土、粉煤灰、铁的氢氧化物、铝硅酸盐等吸附剂,主要利用介质材料的吸附性,通过吸附和离子交换作用而达到除铀目的^[57]。

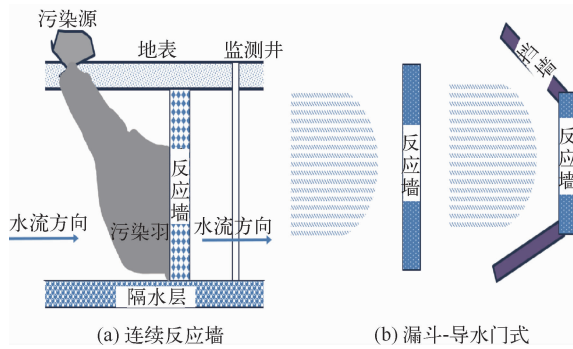


图 2 可渗透反应墙结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of permeable reaction wall structure

零价铁是最常见的活性介质材料,零价铁去除铀的原理主要包括还原、吸附和共沉淀^[58]。ZVI 去除溶液中 U(VI)以还原沉淀和吸附作用为主,吸附-还原反应遵循一级化学反应动力学方程^[59]。刘宸等将制备的纳米零价铁负载于改性沸石表面,处理铀质量浓度为 1 g/L 的含铀废水, U(VI)去除率和最大吸附量分别为 96.72% 和 48.55 mg/g,复合材料对 U(VI)的吸附过程符合准二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模型^[60]。

可渗透反应墙技术具有效率高、成本低、工艺流程简单、可长时间自动运行等特点,应用前景良好。国外已有一些工程案例,如美国科罗拉多州 Bodo Canyon 处置场、科罗拉多州 Cotter 公司铀水冶厂等。在应用方面,PRB 的介质材料应具有去除核素性能优、容量高、稳定性好、不易钝化及经济性好等特点,以保证反应墙长期、有效、安全稳定。PRB 应具有良好的渗透性,常用介质材料的渗透系数一般约为周围渗透系数的 2 倍。若介质材料孔隙率太大,为保证接触时间,反应墙的模式会变大;若介质材料孔隙率太小,则会导致反应墙堵塞速度快,影响使用寿命。

3 生物法

自然界中存在的某些特定植物和微生物对铀等核素具有耐受能力,并可以通过氧化还原、吸附

积累固定等方式对地下水、地表水中放射性核素进行清除。生物法已成为近年来放射性废水处理的研究热点。

3.1 植物吸收法

植物吸收法是通过植物根系对地下水的核素进行过滤、吸收,再利用枝叶向空气中的蒸腾作用实现对于某些放射性核素的去除。植物吸收放射性废水的机制可分为根系过滤固定、植物提取转移及植物挥发,见图 3^{[22]108}。



图 3 植物吸附过程

Fig. 3 Plant restoration process

根系过滤固定是利用植物根系吸收过滤沉淀水体中放射性核素,此方法主要用于湿地水体的污染治理,已在多个试验中证明根系过滤能有效降低废水中的铀浓度。Han 等在废水初始铀质量浓度 18~263 $\mu\text{g/L}$ 、不同 pH(pH 分别为 3、5、7、9)时,对生菜、大白菜、毛茛进行了根过滤试验,当 pH 较低时,萝卜对铀的耐受性很高,根中铀浓度为 1 215.8 $\mu\text{g/g}$,具有显著的铀积累潜力^[61]。Tomé 等用向日葵幼苗测试了根过滤对污染水中天然铀和²²⁶Ra 的去除效果,在 2 d 内,约 50% 的天然铀和 70% 的²²⁶Ra 被固定在根部^[62]。

植物提取转移是利用植物内部物质迁移将根系吸收的水中核素运移至植物地上茎叶部分,再通过回收植物地上茎叶将放射性核素移走,达到去除水中放射性核素的目的。植物挥发是利用植物的蒸腾作用,将某些特定的放射性物质从茎叶中挥发出去,如可以通过植物茎叶将负电子发射体氙以呼吸作用为主的方式释放到大气中^[63]。

利用能够超积累放射性核素的植物处理放射性废水,具有成本低、安全性较高和美化环境等优点,但也存在一些困难。首先,需要筛选出能够超

积累铀等核素及对放射性废水耐受的植物,且能够在营养缺乏等特定放射性污水环境中生长;其次,由于放射性废水缺乏植物生长的养分且其他重金属含量高,植物生长周期较长,植物吸附过程所需时间长。因此,植物吸附法需要以筛选对核素超积累高、适应环境能力强的植物为基础,以改善植物生长的土壤、废水组成及植物-微生物联合技术等为辅进行植物吸附。

3.2 微生物法

微生物法是指通过微生物与放射性核素间发生的生物地球化学作用治理污染水体,该方法主要通过微生物还原、生物矿化、生物累积和生物吸附实现对放射性核素的去除。

生物还原去除铀的方式主要是在厌氧条件下,利用提供电子供体的碳源,在获取新陈代谢能量的同时将 $U(VI)$ 还原为 $U(IV)$ ^[64]。生物矿化则是铀与微生物生长繁殖所产生的副产物发生相互作用,形成矿物沉淀,达到固定铀的目的^[65-66]。生物累积是通过微生物从含铀废液中将铀离子摄入至微生物体内,在体内与其他离子生成固体化合物而滞留体内并累积。生物吸附则是微生物利用细胞壁的羟基等活性基团及结构易与铀相结合的性能,通过配合或螯合,达到固定铀的目的^[67]。生物还原除铀最稳定,生物累积和生物吸附固定铀的稳定性较差。

采用微生物处理对铀矿开采含铀废水进行的研究较多。在除铀体系中加入钙、磷酸盐等物质可提高还原产物的稳定性,通过添加含磷化合物处理铀污染物地下水-沉积物,对溶液中铀的去除率达 99.84%^[68-69]。微生物可将酸法地浸采铀矿山退役采区地下水中的 $U(VI)$ 还原为 $U(IV)$,将不稳定结合态的铀转化为稳定结合态的铀,其转化率达 40.35%^[70]。从某铀矿山周边土壤中富集分离出的硫酸盐还原菌 A1₅XC21Q,在 25~35℃ 条件下对 SO_4^{2-} 和铀的去除率达 95%,微生物可将富集于其表面的铀转移到细胞内部,并形成多个“核状”磷酸铀酰配合物,形成的固铀产物稳定^[71]。

由于微生物的活性受温度和 pH 等条件的影响较大,目前微生物治理含铀废水,特别是治理含铀地下水,主要停留在实验室小试阶段;还需要针对矿山自然条件和水质环境对微生物的种类和生长条件进行进一步筛选和驯化,以推动实际废水

修复工程规模化应用。

4 结语

国内外在研究适用于不同污染程度的放射性废水处理技术方面取得了许多宝贵经验;经过不同处理技术组合的实验室和工业级的试验验证,形成了一系列适用于特定放射性核素污染条件的技术;但有的技术存在成本高、无法大规模实施,以及不足以解决特定污染等问题。因此,在放射性废水治理技术发展上,水质适应能力强、处理容量大及稳定性能好的复合材料具有较好的应用前景,如多核素吸附复合材料等;开发流程短、操作简便、可回收资源、二次污染少的工艺技术装备,以及提高放射性废水治理的经济环保效益是重点发展方向。放射性废水类型多种多样,其治理过程涉及物理、化学、生物及水文地质等学科,多学科、多方法综合治理技术将是铀矿冶放射性废水治理的主要研究方向和重点。

致谢

感谢中国铀业有限公司-东华理工大学核资源与环境国家重点实验室联合创新基金(2023NRE-LH-14)对本研究的支持。

参考文献:

- [1] 张金带,李子颖,苏学斌,等.核能矿产资源发展战略研究[J].中国工程科学,2019,21(1):113-118.
ZHANG Jindai, LI Ziyang, SU Xuebin, et al. Development strategy of nuclear energy mineral resources [J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(1): 113-118 (in Chinese).
- [2] World Nuclear Association. World uranium mining production[EB/OL]. 2022-7. <https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx>.
- [3] 杨月平,王萍.核电事业发展中我国铀资源对外依存度探讨[J].南华大学学报(社会科学版),2024,25(2):1-6.
YANG Yueping, WANG Ping. Discussion on the external dependence of China's uranium resources in the development of nuclear power[J]. Journal of University of South China (Social Science Edition), 2024, 25(2):1-6(in Chinese).
- [4] 钟春明.某铀矿液态流出物放射性调查及环境影响

- 评价[J]. 铀矿冶, 2024, 43(4): 119-126.
- ZHONG Chunming. Radioactivity investigation and environmental impact assessment of liquid effluent from a uranium mine[J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2024, 43(4): 119-126 (in Chinese).
- [5] 阙为民, 王海峰, 牛玉清, 等. 中国铀矿采冶技术发展及展望[J]. 中国工程科学, 2008, 10(3): 44-53.
- QUE Weimin, WANG Haifeng, NIU Yuqing, et al. Development and prospect of China uranium mining and metallurgy[J]. *Strategic Study of CAE*, 2008, 10(3): 44-53 (in Chinese).
- [6] 王鉴, 王鉴夫, 王昌汉, 等. 中国铀矿开采[M]. 北京: 原子能出版社, 1997: 1617.
- [7] ZHOU Z K, YANG Z H, SUN Z X, et al. Optimization of bioleaching high-fluorine and low-sulfur uranium ore by response surface method[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 322(2): 781-790.
- [8] 全爱国, 欧阳建功. 我国原地爆破浸出开采及其发展前景[J]. 铀矿冶, 2001(1): 1-4.
- QUAN Aiguo, OUYANG Jiangong. The state and future of stope leaching in China[J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2001(1): 1-4 (in Chinese).
- [9] 苏学斌, 杜志明. 我国地浸采铀工艺技术发展现状与展望[J]. 中国矿业, 2012, 21(9): 79-83.
- SU Xuebin, DU Zhiming. Development and prospect of China uranium in-situ leaching technology [J]. *China Mining Magazine*, 2012, 21(9): 79-83 (in Chinese).
- [10] CORAL, THOMAS, DESCOSTES, et al. Microbial communities associated with uranium in-situ recovery mining process are related to acid mine drainage assemblages[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 26-35.
- [11] MICHEL C. Evolution of uranium fractionation processes through time: Driving the secular variation of uranium deposit types[J]. *Economic Geology*, 2010, 105(3): 553-569.
- [12] 苏学斌, 李喜龙, 刘乃忠, 等. 环境友好型地浸采铀工艺技术与应用[J]. 中国矿业, 2016, 25(9): 97-100.
- SU Xuebin, LI Xilong, LIU Naizhong, et al. Application of the environment friendly technology of in-situ leaching of uranium[J]. *China Mining Magazine*, 2016, 25(9): 97-100 (in Chinese).
- [13] 徐魁伟, 高柏, 刘媛媛, 等. 某铀矿山及其周边地下水中放射性核素污染调查与评价[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(7): 58-61.
- XU Kuiwei, GAO Bai, LIU Yuanyuan, et al. Investigation and evaluation of radionuclides in groundwater of uranium mine and its surrounding areas [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2017(7): 58-61 (in Chinese).
- [14] 梁家玮, 吴冬, 王剑, 等. 硬岩铀矿山退役治理项目前期工作若干问题的探讨[J]. 铀矿冶, 2018, 37(2): 135-141.
- LIANG Jiawei, WU Dong, WANG Jian, et al. Discussion on several issues of early stage technical work of hard rock uranium mine decommissioning project[J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2018, 37(2): 135-141 (in Chinese).
- [15] MUDD G M. Critical review of acid in situ leach uranium mining: 2. Soviet Block and Asia [J]. *Environmental Geology*, 2001, 41(3/4): 404-416.
- [16] ROMERO G M, NWA OBI B C, HUFTON J M, et al. Ex-situ bioremediation of U(VI) from contaminated mine water using acidithiobacillus ferrooxidans strains [J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2016, 4: 39.
- [17] 王煦栋, 刘思金, 徐明. 地下水铀污染与饮用水中铀的健康风险 [J]. 环境化学, 2021, 40(6): 1631-1642.
- WANG Xudong, LIU Sijin, XU Ming. Uranium contamination in groundwater and health risks of uranium in drinking water [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(6): 1631-1642 (in Chinese).
- [18] XIE J C, WANG J L, LIN J F, et al. The dynamic role of pH in microbial reduction of uranium(VI) in the presence of bicarbonate [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 659-666.
- [19] LI D, HU N, DING D, et al. An experimental study on the inhibitory effect of high concentration bicarbonate on the reduction of U(VI) in groundwater by functionalized indigenous microbial communities [J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2016, 307(2): 1011-1019.
- [20] JÖRISSEN J, SIMMROCK K H. The behaviour of ion exchange membranes in electrolysis and electrodialysis of sodium sulphate [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, 21(10): 869-876.
- [21] 张长平. 组合微滤工艺处理含裂片核素废水的冷试验研究[D]. 天津: 天津大学, 2009: 9.
- [22] US Environmental Protection Agency. Technology reference guide for radioactively contaminated media:

- EPA 402-R-07-004[Z]. Washington: US EPA, 2007.
- [23] DINIS M D L, FIÚZA A. Mitigation of uranium mining impacts: A review on groundwater remediation technologies[J]. *Geosciences*, 2021, 11(6):250.
- [24] MUNTER R. Technology for the removal of radionuclides from natural water and waste management: State of the art[J]. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2013, 62(2):122-132.
- [25] BUCKLEY L, BUSHART S, EFREMENKOV V, et al. Application of membrane technologies for liquid radioactive waste processing[R]. *IAEA Technical Reports Series*, 2004(431):0-145.
- [26] SORG T J. Radionuclides: Methods for removing uranium from drinking water[J]. *Journal (American Water Works Association)*, 1988, 80(7):105-111.
- [27] 张耀玲, 王梅, 张锐, 等. 核工业含铀废水的膜蒸馏减量化处理实验研究[J]. *水处理技术*, 2021, 47(11):101-105.
ZHANG Yaoling, WANG Mei, ZHANG Rui, et al. Experimental investigation on reduction treatment of uranium-containing wastewater in nuclear industry by membrane distillation [J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, 47(11):101-105 (in Chinese).
- [28] KAPTAKOV V O, MILYUTIN V V, NEKRASOVA N A, et al. Nanofiltration extraction of uranium and thorium from aqueous solutions [J]. *Radiochemistry*, 2021, 63(2):169-172.
- [29] 王鹏. 混凝-超滤处理低浓度含铀地下水的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2020.
- [30] MAUTER M S, ELIMELECH M. Environmental applications of carbon-based nanomaterials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(16):5843-5859.
- [31] HOKKANEN S, BHATNAGAR A, SILLANPAA M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity [J]. *Water Research*, 2016, 91:156-173.
- [32] YAKOUT S M, RIZK M A. Adsorption of uranium by low-cost adsorbent derived from agricultural wastes in multi-component system[J]. *Desalination Water Treat*, 2015, 53(7):1917-1922.
- [33] KÜTAHYALI C, ERAL M. Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: Kinetic and thermodynamic aspects[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 396(2/3):251-256.
- [34] TIAN G, GENG J X, JIN Y D, et al. Sorption of uranium(VI) using oxime-grafted ordered mesoporous carbon CMK-5 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190:442-450.
- [35] PAULING L. The structure of the chlorites [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1930, 16(9):578-582.
- [36] LESCOW T. Layer lattices and the base-exchange clays [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1935, 91(1/2/3/4/5/6):433-449.
- [37] KŘEPELOVÁ A, SACHS S, BERNHARD G. Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid [J]. *Radiochimica Acta*, 2006, 94(12):825-833.
- [38] FERNANDES M M, BAEYENS B, DAHN R, et al. U(VI) sorption on montmorillonite in the absence and presence of carbonate: A macroscopic and microscopic study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 93:262-277.
- [39] 欧阳毅. 用多孔硅胶从高含氟放射性废水中吸附铀[J]. *铀矿冶*, 2024, 43(1):81-86.
OUYANG Yi. Absorbing uranium from radioactive wastewater with high fluoride by porous silica gel [J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2024, 43(1):81-86 (in Chinese).
- [40] GLEZAKOU V, DEJONG W A. Cluster-models for uranyl(VI) adsorption on α -alumina [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(7):1257-1263.
- [41] LATTA D E, MISHRA B, COOK R E, et al. Stable U(IV) complexes form at high-affinity mineral surface sites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3):1683-1691.
- [42] MÜLLER K, FOERSTENDORF H, MEUSEL T, et al. Sorption of U(VI) at the TiO₂-water interface: An in situ vibrational spectroscopic study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 76:191-205.
- [43] WANG Z M, LEE S, CATALANO J G, et al. Adsorption of uranium(VI) to manganese oxides: X-ray absorption spectroscopy and surface complexation modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2):850-858.
- [44] YU J, BAI H B, WANG J, et al. Synthesis of alumina nanosheets via supercritical fluid technology with high uranyl adsorptive capacity [J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(2):366-372.

- [45] LI M X, SUN Y B, LIU H B, et al. Spectroscopic and modeling investigation of Eu(III) and U(VI) adsorption on nanomagnetite from aqueous solutions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6):5943-5502.
- [46] HE W Y, AI K L, REN X Y, et al. Inorganic layered ion-exchangers for decontamination of toxic metal ions in aquatic systems[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(37):19593-19606.
- [47] KULYUKHIN S A, KRASAVINA E P, RUMER I A, et al. Effect of complexing anions on sorption of U(VI), ⁹⁰Sr and ⁹⁰Y from aqueous solutions on layered double hydroxides of Mg, Al and Nd[J]. *Radiochemistry*, 2011, 53(5):504-509.
- [48] KULYUKHIN S A, KRASAVINA E P. Sorption of U(VI) onto layered double hydroxides and oxides of Mg and Al, prepared using microwave radiation[J]. *Radiochemistry*, 2016, 58(4):405-408.
- [49] 许婉冰,唐东山,牛洁,等. 锌镍铁三元水滑石的制备及其对铀的吸附性能研究[J]. *南华大学学报(自然科学版)*, 2022, 36(1):14-24.
XU Wanbing, TANG Dongshan, NIU Jie, et al. Preparation of Zn-Ni-Fe ternary hydrotalcite and its adsorption properties for uranium[J]. *Journal of University of South China: Science and Technology*, 2022, 36(1):14-24(in Chinese).
- [50] ANIRUDHAN T S, DEEPA J R, BINUSREE-JAYAN. Synthesis and characterization of multicarboxyl-functionalized nanocellulose/nanobentonite composite for the adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium profiles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273:390-400.
- [51] ELWAKEEL K Z, ATIA A A. Uptake of U(VI) from aqueous media by magnetic Schiff's base chitosan composite[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 70:292-302.
- [52] 陈丹红. 模拟放射性废液蒸发过程中核素的挥发及蒸残液安全性分析[D]. 南京:南京理工大学, 2021.
- [53] 刘啸尘, 初旭阳, 刘啸晨, 等. 蒸发浓缩装置在铀矿冶工艺废水处理中的应用[J]. *铀矿冶* 2025, 44(1):138-143.
LIU Xiaochen, CHU Xuyang, LIU Xiaochen, et al. Application of evaporation concentration device in uranium plating wastewater treatment[J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2025, 44(1):138-143(in Chinese).
- [54] RAHMATI A, GHAEMI A, SAMADFAM M. Kinetic and thermodynamic studies of uranium(VI) adsorption using amberlite IRA-910 resin[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2012, 39(1):42-48.
- [55] SEMNANI F, ASADI Z, SAMADFAM M, et al. Uranium(VI) sorption behavior onto amberlite CG-400 anion exchange resin: Effects of pH, contact time, temperature and presence of phosphate[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2012, 48:21-24.
- [56] 徐晨阳, 薛晓飞, 王强, 等. 钙盐联合沉淀法处理低铀浓度含氟废水应用研究[C]//中国核学会. 中国核科学技术进展报告(第八卷)中国核学会2023年学术年会论文集:核化工:辐射防护. 西安:科学技术文献出版社, 2023:123-129.
- [57] 陈梦舫, 钱林波, 晏井春, 等. 地下水可渗透反应墙修复技术原理、设计及应用[M]. 北京:科学出版社, 2017.
- [58] OBIRI-NYARKO F, GRAJALES-MESA J S, MALINA G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2014, 111(1):243-259.
- [59] 曾华, 高柏, 赵素芬, 等. 零价铁去除堆浸采铀工艺废水中 U(VI) 的研究[J]. *工业安全与环保*, 2015, 41(11):23-25+36.
ZENG Hua, GAO Bai, ZHAO Sufen, et al. Removal of U(VI) from leaching process wastewater by zero-valent iron[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2015, 41(11):23-25+36(in Chinese).
- [60] 刘宸, 李小燕, 刘晴晴, 等. 用负载纳米零价铁的改性沸石从溶液中去 U(VI) 试验研究[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(4):320-325.
LIU Chen, LI Xiaoyan, LIU Qingqing, et al. Removal of U(VI) from aqueous solution using nanoscale zero-valent iron loaded on modified zeolite[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, 37(4):320-325(in Chinese).
- [61] HAN Y, LEE J, KIM C, et al. Uranium rhizofiltration by *lactuca sativa*[J]. *Minerals*, 2020, 11(1):41.
- [62] TOMÉ F V, RODRÍGUEZ P B, LOZANO J. Elimination of natural uranium and ²²⁶Ra from contaminated waters by rhizofiltration using *Helianthus annuus* L[J]. *Science of The Total Environment*, 2008, 393:351-357.
- [63] BRUDENELL A J P, COLLINS C D, SHAW G D. Dynamics of tritiated water(HTO) uptake and loss by crops after short-term atmospheric release[J].

- Journal of Environmental Radioactivity, 1997, 36 (2/3):197-218.
- [64] WILLIMAS K H, LONG P E, DAVIS J A, et al. Acetate availability and its influence on sustainable bioremediation of uranium contaminated groundwater [J]. Geomicrobiology Journal, 2011, 28 (5/6): 519-539.
- [65] MACASKIE L E, EMPSON R M, CHEETHAM A K, et al. Uranium bioaccumulation by a citrobacter sp. as a result of enzymically mediated growth of polycrystalline HUO_2PO_4 [J]. Science, 1992, 257(5071):782-784.
- [66] 寸金芝, 彭雷, 庞超, 等. 含磷化合物生物矿化铀的形态转化与机理[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2023, 37(5):9-14.
CUN Jinzhi, PENG Lei, PANG Chao, et al. Morphological transformation and mechanism of phosphorus-containing compounds biomineralized uranium [J]. Journal of University of South China (Science and Technology), 2023, 37(5):9-14(in Chinese).
- [67] ERIC F, CATHERINE C, JEAN-CLAUDE R. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (rhizopus arrhizus, mucor miehei and penicillium chrysogenum): pH control and cationic activation [J]. Fems Microbiology Reviews, 1994, 14(4):325-332.
- [68] LATTA D E, KEMNER K M, MISHRA B, et al. Effects of calcium and phosphate on uranium(IV) oxidation: Comparison between nanoparticulate uraninite and amorphous U(IV)-phosphate [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 174: 122-142.
- [69] MEHTA V S, MAILLOT F, WANG Z M, et al. Effect of co-solutes on the products and solubility of uranium(VI) precipitated with phosphate [J]. Chemical Geology, 2014, 364(1):66-75.
- [70] 胡南, 刘晶晶, 马建洪, 等. 微生物群落修复酸法地浸采铀矿山退役采区地下水[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(6):2031-2042.
HU Nan, LIU Jingjing, MA Jianhong, et al. Remediation of groundwater in decommissioned mining area of acid in-situ leaching uranium mine by microbial community [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(6):2031-2042(in Chinese).
- [71] 陈新, 刘亚洁, 陈宏亮, 等. 一株硫酸盐还原菌脱硫固铀性能及其固铀稳定性研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(6):154-162.
CHEN Xin, LIU Yajie, CHEN Hongliang, et al. Characteristics of desulfurization and uranium immobilization by a sulfate-reducing bacteria strain and stability of the immobilized product [J]. Non-ferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2024(6): 154-162(in Chinese).

Research Progress on Radioactive Wastewater Treatment Technology in Uranium Mining and Metallurgy

LI Cunzeng, PENG Yang, ZHOU Lei, XIAO Rui, HU Penghua, XU Lechang
(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: Uranium is an important raw material for the development of nuclear power, and radioactive wastewater is generated during the mining and processing of uranium resources. The treatment of radioactive wastewater has attracted much attention. This article introduces the research progress of radioactive wastewater treatment technology in uranium mines from the aspects of physical, chemical, and biological methods, and explores the interaction mechanisms, development status, advantages, and limitations of various methods for removing radioactive nuclides in the process of treating radioactive wastewater, such as oxidation-reduction, adsorption, and chelation precipitation. Reasonable suggestions and prospects are proposed for the application of radioactive wastewater treatment technology in uranium mining and metallurgy.

Key words: uranium mine; mining and metallurgy; radioactive wastewater; radioactive nuclide; wastewater treatment