

引用格式: 马梦月, 杨仕仪. 含铀废水的危害及其重要处理技术研究进展[J]. 有色设备, 2024, 38(4): 34-43, 64.

MA Mengyue, YANG Shiyi. Harm of uranium-containing wastewater and research progress of important processing technology[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(4): 34-43, 64.

含铀废水的危害及其重要处理技术研究进展

马梦月¹, 杨仕仪^{2*}

(1. 东华理工大学核科学与工程学院核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 中广核苍南核电有限公司, 浙江 温州 325800)

[摘要] 核能的快速发展产生了大量的低浓度含铀废水, 水体中 U(VI) 对人体和生态环境均会造成危害。随着我国对环境保护的重视, 研究与开发绿色、高效、低成本的水处理技术用于去除水中的 U(VI) 成为重点方向。本文综述了水中 U(VI) 的常用处理技术, 包括化学沉淀法、蒸发浓缩法、离子交换法、膜处理法、萃取处理法、电化学法、光催化法、植物修复法和吸附法等, 并分析了其存在的问题, 以期对水中 U(VI) 的处理提供技术与理论指导。

[关键词] 铀去除; 废水处理; 沉淀; 蒸发; 离子交换; 膜处理; 联合处理; 植物修复

[中图分类号] X753; TF88 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2024)04-0034-10

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.04.006

0 引言

当今, 铀(U)已成为核工业的重要原料, 其在核能发展与我国现代国防中扮演着重要角色。然而, 铀矿的大量开采、冶炼及后加工和使用均会产生大量低浓度含铀放射性废水, 如不对其进行高效处理, 随意排放必然会对周围生态环境、动植物及人类健康产生极其严重的危害^[1-3]。吕俊文等^[4]研究发现, 我国某地铀矿浸出液中铀的质量浓度约为 19.8 mg/L; 而根据 Naftz D 等^[5]的研究, 美国某铀矿浸出含铀废水中铀的质量浓度约为 16.3 mg/L。其中, 水体中六价铀 U(VI) 具有较好的可溶性及迁移性, 可扩散至周围地表水甚至地下水中, 文献^[6]报道了某铀尾矿地下水中铀的浓度约为 128 μg/L。ROSSITER 等^[7]报道了某铀污染地下水中铀的浓度

平均为 295 μg/L。低浓度含铀废水中铀的质量浓度约为 5 mg/L, 上述报道的铀废水浓度与低浓度含铀废水浓度均高于世界卫生组织定义的饮用水中铀的安全浓度(30 μg/L)^[8]。

因此, 如何高效地去除核工业所产生的低浓度含铀废水对人类健康、地表水及地下水的保护具有重大意义, 对我国核工业的可持续发展也极其重要, 低浓度含铀废水有效处理技术的研发成为亟需解决的问题。近几十年来, 大量的研究工作致力于铀去除和回收技术的发展, 特别是, 将剧毒和可溶性 U(VI) 固定并还原为相对毒性和不溶性铀的技术正受到越来越多的研究关注, 并被认为是一种合理的解决方案^[9]。

目前, 吸附法、还原固化法、微生物法、植物修复法、化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、萃取法、电化学法及光催化法等技术已成为低浓度含铀废水的常用水处理技术^[10-11]。本文总结了上述方法的最新研究进展, 以期促进低浓度含铀废水技术的发展。

1 低浓度含铀废水的来源、特点及危害

1.1 低浓度含铀废水的来源

大量低浓度含铀废水在铀矿开采过程中产生, 主要源自废弃钻井液、离子交换尾液、自洗井废水、浸出尾液、产品洗涤液和萃取废水等^[12]。此外, 铀

[收稿日期] 2024-06-08

[第一作者] 马梦月(2000—), 女, 河南焦作人, 硕士研究生, 主要研究方向为辐射防护及环境保护。

[通信作者] 杨仕仪(2000—), 男, 河南郑州人, 助理工程师, 主要研究方向为核科学与技术。

[基金项目] 国家自然科学基金(41761090, 41662024); 江西省教育厅资助项目(20171ACB20021); 江西省研究生科技创新项目(YC2023-S563)和核资源与环境国家重点实验室开放基金(2022NRE20)资助。

的核燃料制造、精制、反应堆运行以及核设施退役过程中产生的低浓度含铀废水也不可忽视,核相关学

科科研和磷肥生产也会生成类似废水^[13]。含铀废水主要来源及工艺特点列于表1。

表1 含铀废水的主要来源

Table 1 Main sources of uranium-containing wastewater

含铀废水的主要来源	工艺简述
铀矿冶	采用酸碱等物质从铀矿中提取、浓缩和纯化天然铀的步骤通常会产生杂质较多的铀氧化物产品,同时也可能导致周边环境遭受大量酸碱污染
铀纯化	硝酸用于溶解铀氧化物,随后通过多次有机试剂萃取,最终沉淀出纯净的铀氧化物
铀转化	铀氧化物与氢氟酸反应制备 UF_4 , 最后转化为 UF_6 。
铀富集	使用离心机富集铀(U^{235}), 提高可用铀的浓度
核燃料元件制造	首先富集浓度较高的 UF_6 , 再通过化学方法使其转换为铀氧化物, 最后加工为核燃料元件

1.2 低浓度含铀废水的特点

低浓度含废水中的铀通常以 $U(IV)$ 和 $U(VI)$ 形式存在,有时以 $U(III)$ 和 $U(V)$ 形式存在,其中六价铀对人体危害极大,需要将其还原为低价铀或者将其固定在材料表面从水体中分离去除^[14]。从图1可以看出,当水体 pH 值发生改变时,铀在水体中的存在形式也有所不同。当 pH 值较低时,溶液中的铀大部分以 UO_2^{2+} 形式存在;pH 值大于 3.0 时,铀的存在形式发生变化,主要形式为 $(UO_2)(OH)^+$ 、 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 及 $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 等。在含铀废水处理中,需特别关注水体酸碱度,即铀的形态对去除技术的影响。

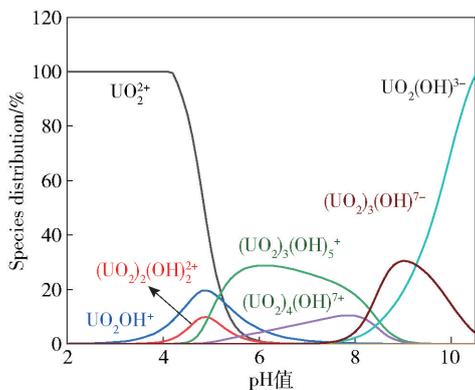


图1 铀在不同 pH 值下的形态

Fig. 1 Morphology of uranium at different pH

1.3 低浓度含铀废水对人体和环境的危害

铀是一种高放射性有毒的核素,具有辐射和高生物毒性。若铀废水未经妥善处理便随意排放,将对生态环境构成严重损害,并导致宝贵的铀资源流失,且对人体健康危害极大,水中的铀可以通过自然

沉积、地表径流和降水浸出扩散到自然环境中,对人体、食物链中的环境和生物构成风险。人和动物摄入铀会损害人体组织、肾脏、骨骼和生殖系统,甚至导致癌症引发死亡^[14]。含铀废水流入地表还会对土壤、植物等造成一定危害,当铀富集达到一定水平,将会导致海洋、地下以及植物死亡^[15-16]。为了避免含铀废水对人类及环境造成危害,亟需开发高效的水处理技术来处理低浓度含铀废水。

2 低浓度含铀废水处理方法研究现状

环境中的含铀废水通常具有体积庞大、浓度低、盐度高以及存在众多干扰离子等特点。这些因素导致处理低浓度含铀废水时面临回收困难、循环利用受限以及选择性差等挑战。为了应对这些问题,人们研发了化学沉淀法、蒸发浓缩法、离子交换法、膜处理法、萃取法、电化学处理法、光催化法、植物修复法和吸附法等多种水处理技术^[17]。

2.1 化学沉淀法

化学沉淀法主要借助絮凝剂(如二氧化锰、磷酸盐、铁盐、铝盐、高锰酸盐、苏打-石灰等)和助凝剂(如聚合电解质、二氧化硅、黏土等)进行水处理^[18]。低浓度含铀废水中的铀酰离子与絮凝剂及助凝剂反应形成难溶性物质,如磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐等。这些难溶性物质有助于去除水中的铀,同时结合废水中的微生物、盐类、有机物、悬浮物和胶体等杂质,最终沉淀到污泥中,实现对含铀废水的净化处理。化学沉淀法广泛应用于净化铀加工厂排放的低浓度、偏碱性废水中的铀,化学沉淀剂中的絮凝剂常选择石灰-苏打。

Wang 等^[19]开发了一种基于石墨烯气凝胶与植酸降解产物(PAGA)包裹的新型化学沉淀法,将植酸(PA)降解成各种化合物,并封装到石墨烯气凝胶中,在铀污染水体中加入 PAGA 后,降解产物从 GA 骨架中释放出来,与铀结合形成沉淀物,40 min 内对 U(VI) 去除量可达 3 550 mg/g。Zhang 等^[20]以纳米 SiO₂ 为基底,制备出含磷酸根的介孔材料,该材料能在较宽的 pH 值条件下对铀进行高效去除,研究表明,铀酰离子会与该材料的 P-OH 基团结合形成配合物沉淀,去除机制如图 2 所示。Lee 等^[21]通过加入 PAM 絮凝剂对铀污染土壤洗涤

废水进行过滤分离、净化,有效处理了 U(VI) 污染土壤淋洗液,并对产生的固体物进行处置。尽管该方法处理效率高,但是也存在易造成二次污染的问题。

化学沉淀法具有处理设备简单、效果稳定、工序易操作、经济及方法成熟等特点,但是沉淀后的污泥会对环境造成二次污染,现有技术缺乏对沉淀后含铀污泥进行安全评估与处置的方法。随着我国对环保要求的提升,大部分沉淀剂对铀的去除效果无法达到国家排放标准。以上成为化学沉淀法亟需解决的问题。

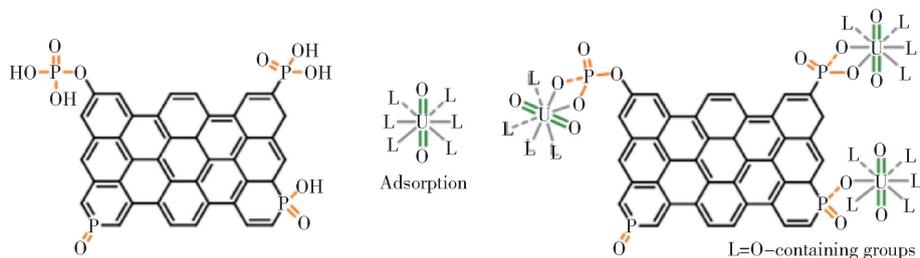


图 2 含磷介孔材料去除铀的机制^[20]

Fig. 2 Mechanism of uranium removal by phosphorus-containing mesoporous materials^[20]

2.2 蒸发浓缩法

蒸发浓缩法是一种净化低浓度含铀废水的方法,通过水分蒸发,使铀污染物浓缩在残留液中。这项技术分为人工蒸发和自然蒸发两种方式。自然蒸发利用自然热能促使废水中水分蒸发,放射性铀在蒸发池中浓缩。然而,该方法仅适用于高蒸发率的区域。人工蒸发则通过设备实现,例如使用电热器加热低浓度含铀废水使其蒸发,从而分离出铀。相较于自然蒸发,人工蒸发方法具有去污效果更佳、产生废水少且效率更高的优势。然而,人工蒸发也存在安全风险、高能耗和高成本等限制,且蒸发低浓度含铀废水时还存在部分浓缩泥,仍需进行后续处理,不利于铀的回收。

王占龙等^[22]采用 MRV 蒸发工艺去处理铀矿山废水,处理过后铀含量低于国家规定的铀含量水平。自然蒸发技术不需添加任何物质,对环境比较友好,但其效率低。人工蒸发法可实现较高的去污效果,但需要消耗大量能源,造成较高的处理成本。此外,还需考虑蒸发设备可能出现的爆炸、结垢、泄漏、腐蚀、起泡和辐射等安全和环境问题。

2.3 离子交换法

离子交换法具有操作简单、效益高、选择性高等优点^[23],其主要利用离子交换树脂与低浓度废水中的铀酰离子发生离子交换作用而使废水得到净化。离子交换技术广泛应用于含铀废水的处理,尤其在处理固体类杂质较少、含盐量较低的含铀废水方面特别具有优势。常见的离子交换剂有离子交换树脂、沸石、离子交换纤维素和离子交换凝胶^[18]。一般情况下,离子交换树脂对低浓度铀的去除过程受到多方面因素的影响,且离子交换树脂相比于静态吸附过程具有更好的动态吸附量,吸附过程常为吸热反应,提高温度有利于其对低浓度含铀废水的净化与回收^[24]。

Li 等^[25]采用悬浮聚合法成功合成了 SLX-D011 大孔吸附树脂,并将其用于 CO₂ + O₂ 地浸采铀工艺中铀的回收及铀与水的分离,结果显示,当铀初始浓度为 100 mg/L 时,SLX-D011 树脂对铀的最大交换量为 76.27 mg/g,在 pH = 8.0 时,铀与水的分离系数最大为 211.84,表明 SLX-D011 树脂对铀具有高选择性。Gong 等^[26]以 PMTL 为原料,采用自交联法制备了微球交换剂,PMTL 原料中所含的 Ca²⁺、Mg²⁺ 与 UO₂²⁺ 之间的离子交换有利于对铀的去除,

PMTL 微球对铀的最大交换容量达到 346.65 mg/g, 反应机理如图 3 所示。Li 等^[27]发现 DOWEX®2 × 8 型阴离子树脂能利用铀离子与其表面的离子发生交

换作用,使铀离子嵌入在树脂的活性位点中,以高效去除溶液中的铀。

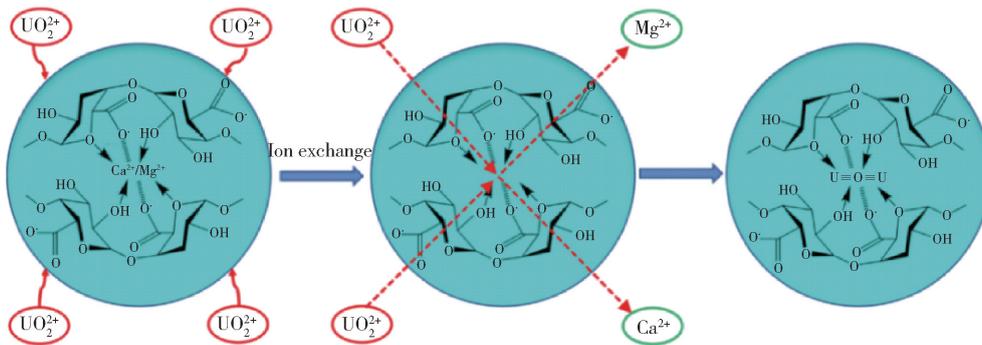


图 3 PMTL 微球去除铀机理^[26]

Fig. 3 Mechanism of uranium removal by PMTL microspheres^[26]

离子交换法可有效净化低浓度的含铀废水,但在高盐质量浓度或酸性条件下对铀的净化受到明显影响,具有以下缺点:中毒、容易板结、选择性低、消耗量大、交换容量有限及再生困难等。因此,未来应该提高离子交换法在各种环境条件下的稳定性和选择性,并降低离子交换材料的成本。

2.4 膜处理法

膜处理法是一种较新且发展迅速的水处理技术,其通常以选择性的功能膜为介质,通过电位差、浓度差及压力差为膜两侧施加推动力,使废水中某些组分选择性地透过膜,剩余组分则被拦截而富集于水体中。膜处理法从铀开采阶段到后续的铀资源回收、利用、处置阶段,均有较大的使用潜力^[28]。

Villalobos-Rodríguez R 等^[29]采用 AC-CTA 膜进行超滤去除含铀废水中的铀,去除率达到 35%。周飞巨^[30]采用 3 种纳滤膜(NF270、NF60、NF30)对模拟放射性废水进行去除试验,在铀酰离子浓度为 10 ppm 条件下,纳滤膜 NF270 对铀酰离子的去除效果可达 93%。Torkabad 等^[31]的研究表明纳滤技术可作为低浓度含铀废水的无污染净化方法,具有易操作、连续性强及能耗低的优点。

膜处理法对含铀废水有着分离系数高、选择性好等优势,但该技术也存在膜污染、渗透通量低、成本高、能耗高及工艺复杂等问题,这些问题限制膜处理法对低浓度含铀废水的去除及应用。

2.5 萃取处理法

萃取法去除溶液中低浓度的铀,主要利用铀在

水相与有机相分配系数的不同,将废水中低浓度铀转移到有机相溶液中进而使废水得到净化。酰胺类、杯芳烃类、冠醚类、有机磷氧化物类和离子液体类萃取剂通常用于处理低浓度含铀废水^[17]。

张芳^[32]采用合成的二甘醇酰胺酸类与丁二酸酰胺类功能性离子液体,对 U(VI) 具有高效的萃取效率与选择性。胡恪^[33]用三辛癸烷基叔胺(N235)和甲基膦酸二甲庚酯(P350)萃取浸出液中铀,萃取 10 min 可达 97.25% 的最大萃取率,可实现铀的高效去除。

萃取处理方法具有能耗低、操作连续、操作简便易控制和高选择性等优点。然而,这种方法需要大量的萃取剂,使得处理成本增加,可能对环境造成二次污染,并且其处理低浓度含铀废水的能力也存在限制。

2.6 电化学法

电化学法一般包括电沉积和电化学吸附两种类型。其中,电沉积是在熔融盐体系、非水溶液和水溶液中,通过向电极施加电流,在阴极上发生还原反应,同时在阳极上发生氧化反应的过程^[34];电化学吸附是利用电场的辅助作用,使低浓度含铀废水中的铀酰离子在电场的作用下沿着方向移动,最终在电极表面形成双电层结构并被吸附在周围,从而净化含铀废水。当不通电或电化学设备的正负两极调换时,电极即可再生进而重复使用。碳毡电极、活性炭电极及碳纤维电极成为低浓度含铀废水的常用电极材料。

Liu 等^[35]基于半波整流交流电的电化学方法,制备出偕胺肟功能化碳电极,并将其用于铀的电化学去除,结果表明在交替变化的脉冲电压作用下,铀会被强制迁移到电极表面并发生沉积,形成不带电的铀化合物。该方法对铀具有较好选择性,原因在于电极材料表面的偕胺肟功能基团,因此,电极负载的官能团对于电化学法相当重要。Chi 等^[36]利用石墨碳毡负载壳聚糖作为阴极,在负电压(-3 V)下对铀废水进行电化学吸附去除,结果得出,该方法的吸附量和吸附速率均高于传统吸附法。Jiao 等^[37]利用新型 CDI 技术,制备出基于磺酸修饰的羟基氧化铁电极材料,通过电吸附将带正电的离子转移到负电极表面上形成双层电极,从而使 U(VI)在材料介孔中充分扩散后被固定,在1.2 V 的电压下表现出较强的去除能力。Tang 等^[38]以添加偕胺肟的碳纳米管为导电介质制备 AGMM 电极,该电极具有较低的传质阻力,富集的 UO_2^{2+} 在电极上被固定,当电压升高时发生法拉第副反应, UO_2^{2+} 被还原为 UO_2 沉积在电极上,去除量可达 800 mg/g 以上,该反应原理如图 4 所示。Huang 等^[39]采用电沉积法制备出新型的酸掺杂碳毡电极,通过电荷补偿机制结合成了稳定的结构,并且能够显著加快铀酰离子的电化学反应速率,对 U(VI)去除率最高可达 98%。电沉积法也可使铀以掺杂的形式进入矿物晶格而进行,如 LV^[40]设计了一种通过诱导微电流快速获得的纳米磁铁矿晶体,在温度低于 573.15 K 且有氧氛围下,这种材料可以在保持其晶型不变的情况下转化为 α 型氧化铁,使八氧化三铀在低浓度硫酸中发生溶解,从而快速去除铀。

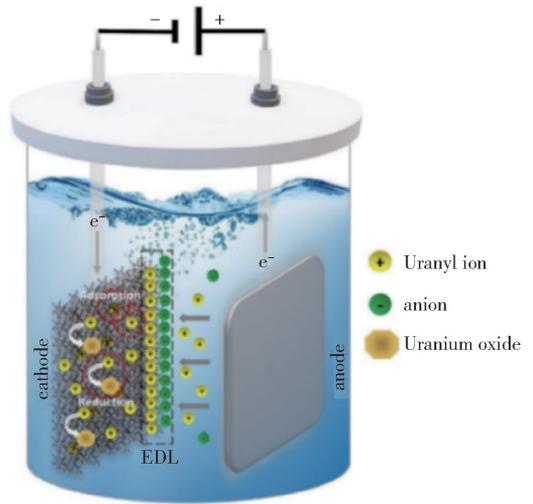


图 4 AGMM 电极去除 U(VI) 机制^[38]

Fig. 4 Mechanism of U(VI) removal by AGMM electrodes^[38]

移动到半导体表面并与表面吸附的 U(VI) 发生相互作用^[41]。详细催化机理见图 5。

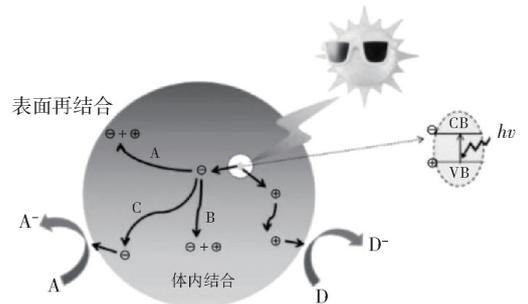


图 5 光催化机理^[41]

Fig. 5 Photocatalytic mechanism^[41]

电化学法虽然对铀的净化效率高,选择性好,但是需要消耗大量的电能,造成能源的损失,且目前该技术只限于实验室研发阶段。

2.7 光催化法

光催化法指的是在光照下将太阳能转化为具有催化活性的化学能的过程。在此过程中,光电子吸收光能,并使反应物质发生化学反应,激发态的电子可以与反应物生成中间产物,并确保在反应过程中不发生变化。光催化的反应机理一般可解释为,入射光的能量不小于材料的禁带宽度时,价带电子就会激发至导带,且产生空穴(h_{vb}^+),导带会相应生成光生电子(e_{cb}^-)。空穴具有较为优异的氧化性,而相反光生电子具有较为优异的还原性,电子与空穴可

纯 In_2S_3 能实现对 U(VI) 的光催化还原,但存在效率较低的问题,Feng 等^[42]首次合成了锡掺杂 In_2S_3 的微球光催化剂,在可见光下此微球对 U(VI) 的还原性能高于纯 In_2S_3 ,实现电子空穴对的有效分离,在光照 40 min 内能达到 95% 的铀去除率。黄鑫水^[43]采用 MoS_2 复合材料对 U(VI) 废水进行光催化还原处理,对铀的去除效果良好,且此复合材料具有重复利用性。Wang 等^[44]构建碳掺杂的 ZnO 碳气凝胶,对 U(VI) 溶液去除率达到 93%,掺杂碳后提升了 ZnO 的光稳定性,降低了 ZnO 的带隙宽度,并且能够循环使用,5 次循环后仍能达到 92% 的还原去除率。Liu 等^[45]制备出一种新型的 $\text{Gd}(\text{OH})_3/\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 光催化剂,两个半导体之间通过形成异

质结,促进了光电子的分离、转移,去除率达到95.2%。Li等^[46]考察了TiO₂/Fe₃O₄复合材料对铀的还原能力,其是纯TiO₂的19.3倍。

光催化法是一种新型的低浓度铀废水处理技术,具有绿色环保、选择性强和反应寿命长等特点,但目前仍处于研发阶段,难以实现工业化应用,光催化材料用于实际含铀废水还原的研究鲜见报道,而全面了解光催化机理对合成高效的光催化材料具有重要意义。未来光催化材料的研究应注重高效廉价,并能商用和量化发展。

2.8 植物修复法

在环境大面积铀污染的情况下,由于核试验、核泄漏和战争等因素,常规的铀污染处理技术无法应用。植物修复法的工作原理是让植物从土壤或水中吸收金属,有效减少污染,该技术影响了各种植物物种降解或稳定其组织中污染物的自然能力,为普遍存在的环境污染问题提供了潜在的解决方案^[18]。植物修复具有多种优势,允许在土壤保持原位的同时从土壤中提取毒素,无需处置或隔离。与传统方法相比,原位植物修复减少了土壤扰动和环境影响。这种方法还可以将有机污染物分解成二氧化碳和水,从而最大限度地减少其对环境的影响。植物修复可以减少高达95%的废物处理量,同时可能成为重金属生物矿石^[47]。

但植物修复有限制因素,其中一个显著限制是污染物的生物利用度,这是指植物可以吸收的污染物部分。这一因素严重影响了植物修复技术的应用,因为植物只能修复可以有效吸收和代谢的污染物。且该方法适用于污染物含量低的地区,通常在土壤表面1 m以内和地下水表面以下几米以内。通过植物提取收集的生物质可能为危险废物,需要适当的处置方法。此外,引进非本地物种可能会对生物多样性产生影响。植物修复技术在我国起步较晚,因此其应用也较少。

2.9 吸附法

在低浓度含铀废水处理领域,吸附法因其吸附材料制备简单、去除效率高、成本低及技术成熟等优点成为该领域应用最广泛的净化技术。吸附法的应用需首先要合成高效的功能化吸附材料,后加入适量的材料于含铀废水中,使低浓度的铀转移到功能化吸附材料表面或内部,从而去除废水中的铀。目前常用的吸附材料一般包括介孔硅材料、磁性吸附

材料、碳材料吸附剂、金属-有机骨架材料、生物吸附材料、黏土矿物及羟基磷灰石等。

Hassan等^[48]利用多壁碳纳米管对含铀废水进行处理,因碳纳米管独特的结构与丰富的孔隙,对U(VI)的去除率达到98%,该过程主要是靠金属离子与其表面官能团之间的吸附完成。生物质吸附材料因其具有官能团丰富、可再生性强、结构独特和易获取等优点,可将其定位为铀去除材料的候选者。Zeinab等^[49]通过接枝聚合制备了一种新型的橙子皮生物炭基水凝胶复合材料,由于其具有多孔不规则表面,有利于铀酰离子吸附到其表面,对U(VI)的最大吸附量为263.3 mg/g,并且具有低成本、良好的回收性能。

Brown等^[50]使用丙烯腈和丙烯酸叔丁酯聚合得到嵌段聚合物吸附材料,进而用于处理含铀废水,研究发现,这些聚合材料含有亲水的叔丁酯基团,有效提升了对铀的去除效果。Li等^[51]以丙烯腈和环氧丙醇为单体,聚合得到具有偕胺肟基团的超支化聚合材料,其对铀的选择性高达91%。

含铀废水常见吸附材料及吸附量列于表2。

功能化吸附材料一般通过螯合作用、配位作用、离子交换、化学吸附及物理吸附的方式与铀反应。吸附法中,最关键的是吸附材料的性能及制备难易程度,吸附材料的带电性质、表面化学官能团、孔结构、尺寸粒径及表面形貌等物理化学性质决定其对铀的去除效果和工业化应用的潜力。

随着废水成分的复杂性及处理的经济性,对传统单一吸附材料进行复合、形貌调控等方式从废物再利用出发,通过吸附材料的改性处理,以提高其对铀的去除效果,应是未来的研究方向。虽然复合材料具有较好的吸附量,但现有复合材料存在工程实际应用空白、可重复利用性低及合成路线复杂等缺点。随着科学的进步与发展,研发新型吸附材料的重点是以加强材料的抗腐蚀性、耐酸碱性及对复杂水体的适应性以及提升实际工程应用效果为目标,并简化其合成工艺、降低成本及增强材料的可重复利用性。

2.10 现有处理技术的不足

传统水处理技术较难适应未来含铀废水的处理标准,大多是小型批量试验,很少见到工业应用。对于实际工业应用不足的问题,设计抗酸碱腐蚀、各种干扰离子的具有成本效益的去除工艺技术至关重要

表2 低浓度含铀废水吸附材料

Table 2 Adsorption materials for low concentration uranium-containing wastewater

吸附材料	pH 值	等温吸附模型	动力学模型	吸附量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
Fe ₃ O ₄ @ AMCA-MIL	5	Langmuir	准二级动力学	227	[52]
MFe ₃ O ₄ @ TiO ₂	6	Langmuir	准二级动力学	109	[53]
Fe ₃ O ₄ @ MnO _x	5	Langmuir	准二级动力学	106	[54]
Fe ₃ O ₄ @ HKUST-1	4	Langmuir	准二级动力学	133	[55]
EMMC	2~7	Sips	准二级动力学	82	[56]
SBA-15	6	Langmuir	准二级动力学	203	[57]
PAN	3~6	Langmuir	准二级动力学	241	[58]
rGO/ZIF-67	3.5~5.0	Langmuir	准二级动力学	1 888	[59]
Fe@ FeO core-shell	4	Freundlich	准二级动力学	2 917	[60]
CMPEL/MSU-H	4	Langmuir	准二级动力学	153	[61]

要,但这在该领域先前的研究中长期被忽略。邓锦勋等^[62]发明研究了一种从氢氟酸溶液中去除铀的工艺,该方法既能降低氢氟酸中铀的浓度,又不引入其他离子,不会对氢氟酸溶液造成污染,整个工艺过程成本低,三废少,绿色环保,操作简单,易于实现,较好地达到从氢氟酸溶液中去除铀、回收氢氟酸的目的,其铀去除率达到95%以上。在该工艺中,所选氟化钙廉价易得,改性后的氟化钙具备大规模应用的潜在价值。张安运等^[63]发明了一种除铀的吸附剂,包括如下步骤:含铀放射性废液与吸附剂接触进行吸附,将铀从溶液中分离。该方法采用的吸附剂对铀的选择性非常好,分离速度快,操作简单,易于推广。然而该吸附剂制备过程耗时较长,且该吸

附剂在 pH 值为 5~6 时的去除效果最佳,实际工程中含铀废水 pH 值约为 2.0。

因此,研究与实际实施之间还存在较大差距,各种处理方法的优缺点见表 3。根据之前的研究^[64-66],王昱莹等^[67]单独采用 CaTiO₃ 吸附去除溶液中 U(VI),最大去除量为 125.19 mg/g,龚逸等^[68]通过吸附和光催化还原的方式以石榴皮负载 CaTiO₃ 拟合去除铀,最大去除量可达 263.16 mg/g,研究表明联合修复技术可在一定程度上提高去除效果。未来应向联合修复技术研究发展。

3 未来挑战与展望

在过去的几十年里,传统处理技术从水体中去

表3 传统含铀废水处理技术优缺点

Table 3 Advantages and disadvantages of traditional uranium-containing wastewater treatment technology

处理技术	优点	缺点
传统吸附法	技术成熟高效,铀净化效果好	不稳定,吸附容量有限,价格昂贵
萃取法	能耗低,选择性好	有机试剂较昂贵,易造成二次污染
化学沉淀法	适应范围广,成熟	产生的沉淀污泥难以处理
蒸发浓缩法	无需添加化学试剂	自然蒸发法效率低,人工蒸发法能耗高
离子交换法	成本低,效果好	树脂交换容量有限,再生困难
膜处理法	铀去除率高,效果优异	膜易被污染和堵塞,成本较高
电化学法	选择性强,铀处理效果好	需要消耗大量电能
光催化法	反应寿命长,绿色环保	无法工业化应用
植物修复法	成本低廉,对环境的干扰性小	操作烦琐,周期较长,成效低

除和回收 U(VI) 的潜力已经得到证明,然而在实际工程应用过程中还存在挑战。

随着我国科技水平的不断提高,学科交叉的影响越来越明显,未来处理低浓度含铀废水的技术工艺需结合多重去除技术、多学科及多领域的相互联合作用,从而获得更好的净化效果。为使人类所处生态环境更加美好,迅速开发新型低浓度含铀废水处理技术势在必行,但开发新技术的同时还需做好现有铀资源的充分利用,并减少铀废水的排放。本文总结了未来研究工作中值得注意的研究方向。

1) 应基于传统方法不断更新与改进,采取多种技术相互融合。

2) 开发制备简单、稳定性良好、易于回收和再利用的新型绿色环保工艺及后续铀污染物回收技术应成为重点,以此提升我国对含铀废水的治理水平,并解决铀废水处理中的废物回收、存储运输及二次污染等问题。

3) 评估技术在实际复杂水体中的适用性。

4) 对于含铀废水的理论,还需进行更深入的研究,以指导实践。

[参考文献]

[1] 袁春燕, 蒋晓云, 徐先锋, 等. 电化学与纳米晶磁组合技术在重金属废水处理中的应用研究[J]. 有色设备, 2020, 34(1): 24-29.

[2] 杜士帽, 董四禄. 重金属废水处理方法的探讨[J]. 有色设备, 2019, 33(3): 8-10.

[3] 张益硕, 周仲魁, 李龙祥, 等. 羟基磷灰石改性膨润土对铀的吸附效果及其机制[J]. 复合材料学报, 2023, 40(12): 6740-6755.

[4] 吕俊文, 邓钦文, 张宇, 等. 黏性土对铀尾矿酸性渗滤水的净化性能研究[J]. 环境工程, 2014, 32(1): 1-5.

[5] Naftz D, Fuller C, Davis J, et al. Field demonstration of permeable reactive barriers to control uranium contamination in ground water[J]. Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 2000: 281-289.

[6] 李艳梅, 高柏, 马文洁, 等. 某铀尾矿库下游地下水中 U 形态特征研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9(12): 112-118.

[7] Rossiter H M, Graham M C, Schäfer A I. Impact of speciation on behaviour of uranium in a solar powered membrane system for treatment of brackish groundwater[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71(1): 89-96.

[8] Organization W H, Who. Guidelines for drinking-water

quality[M]. 1. World Health Organization, 2004.

[9] Yin Ye, Jian Jin, Fan Chen, et al. Removal and recovery of aqueous U(VI) by heterogeneous photocatalysis: Progress and challenges [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138317.

[10] 张益硕, 周仲魁, 李龙祥, 等. 新型三元复合材料对低浓度含铀废水的去除性能及机制[J]. 稀有金属, 2024, 48(2): 196-213.

[11] Ding D X, Tan X, Hu N, et al. Removal and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions by immobilized *Aspergillus niger* powder beads[J]. Bioprocess and biosystems engineering, 2012, 35: 1567-1576.

[12] Todorov P T, Ilieva E N. Contamination with uranium from natural and antropological sources [J]. Romanian Journal of Physics, 2006, 51(1/2): 27.

[13] Schnug E, Haneklaus N. Uranium in phosphate fertilizers-review and outlook [C] // Uranium-Past and Future Challenges: Proceedings of the 7th International Conference on Uranium Mining and Hydrogeology: Springer, 2014: 123-130.

[14] 高军凯, 顾平, 张光辉, 等. 吸附法处理低浓度含铀废水的研究进展[J]. 中国工程科学, 2014, 16(7): 73-78.

[15] 张泽雨, 周仲魁, 张益硕, 等. CTAB 改性铁柱撑膨润土的制备及其对废水中低浓度铀(VI)的吸附性能研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(5): 522-531.

[16] Dewar D. Uranium mining: environmental and human health effects [J]. Nuclear Non-Proliferation in International Law-Volume IV: Human Perspectives on the Development and Use of Nuclear Energy, 2019: 229-235.

[17] 樊小磊, 詹作泰, 高柏, 等. 重金属废水处理技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 112-127.

[18] 韩笑. 高浓度 EDTA-Co(III) 废水处理工艺探索研究[J]. 有色设备, 2020, 34(4): 12-15.

[19] Wang Z, Hu H, Huang L, et al. Graphene aerogel encapsulated precipitants for high efficiency and rapid elimination of uranium from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125272.

[20] Zhang X, Liu R, Wang H, et al. Fabrication of phosphate-containing mesoporous carbon for fast and efficient uranium (VI) extraction [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 662: 130994.

[21] Lee H K, Chang S, Park W, et al. Effective treatment of uranium-contaminated soil-washing effluent using precipitation/flocculation process for water reuse and solid waste

- disposal [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 48: 102890.
- [22] 王占龙, 杜娟, 李利, 等. MVR 处理中性地浸采铀矿山蒸发池废水技术研究[J]. *铀矿冶*, 2023, 42(2): 89-96, 100.
- [23] 高君丽, 韩雪涛, 张剑勇, 等. 湖山铀矿离子交换工艺的改进优化研究[J]. *有色设备*, 2023, 37(2): 65-69.
- [24] 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.
- [25] Li J, Liu W, Zhang Z, et al. Adsorption of uranium on amino functionalized acrylonitrile anion exchange resin [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022, 331(12): 5771-5779.
- [26] Gong H, Lin X, Xie Y, et al. A novel self-crosslinked gel microspheres of *Premna microphylla turcz* leaves for the absorption of uranium [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124151.
- [27] Li X, Liu Z, Huang M. Purification of uranium-containing wastewater by adsorption: a review of research on resin materials [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022, 331(7): 3043-3075.
- [28] Pabby A K, Rizvi S S, Requena A M S. *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications* [M]. CRC press, 2008.
- [29] Villalobos-Rodríguez R, Montero-Cabrera M, Esparza-Ponce H, et al. Uranium removal from water using cellulose triacetate membranes added with activated carbon [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2012, 70(5): 872-881.
- [30] 周飞巨. 纳滤膜分离技术处理模拟含铀放射性废液的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2023.
- [31] Torkabad M G, Keshtkar A, Safdari S J. Comparison of polyethersulfone and polyamide nanofiltration membranes for uranium removal from aqueous solution [J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2017, 94: 93-100.
- [32] 张芳. 酰胺功能化离子液体的合成及其对 U(VI) 和 Th(IV) 自组装萃取 [D]. 兰州: 兰州大学, 2024.
- [33] 胡格. 焙烧酸浸-两级萃取法从某难处理钽铌矿渣中回收铀、钍效能与工艺 [D]. 南昌: 东华理工大学, 2023.
- [34] 王建军, 姬利红, 庄宇凯, 等. 一种电化学法生产高纯金的工艺和装置 [J]. *有色设备*, 2021, 35(6): 55-58.
- [35] Liu C, Hsu P C, Xie J, et al. A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(4): 1-8.
- [36] Chi F, Zhang S, Wen J, et al. Highly efficient recovery of uranium from seawater using an electrochemical approach [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(23): 8078-8084.
- [37] Jiao R, Chen Z, Zeng S, et al. Electrosorption of uranium (VI) by sulfonic aciddecorated feooh nanorods [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111275.
- [38] Tang W, Li D, Zhang X, et al. A modified freezing-casted conductive hierarchical porous polymer composite electrode for electrochemical extraction of uranium from water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 319: 124087.
- [39] Huang J, Liu Z, Huang D, et al. Efficient removal of uranium (VI) with a phytic acid-doped polypyrrole/carbon felt electrode using double potential step technique [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 433: 128775.
- [40] LV S Y, Li M, Wu X Y, et al. A non-polluting method for rapidly purifying uranium-containing wastewater and efficiently recovering uranium through electrochemical mineralization and oxidative roasting [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125885.
- [41] 任金秋, 司明强, 张灵杰, 等. 光催化及其处理铀废水的研究进展 [J]. *现代化工*, 2020, 40(2): 62-66.
- [42] Feng J, Yang Z, He S, et al. Photocatalytic reduction of Uranium (VI) under visible light with Sn-doped In₂S₃ microspheres [J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 114-123.
- [43] 黄鑫水. U(VI) 在 MoS₂ 复合材料上的光催化机理 [D]. 北京: 华北电力大学, 2023.
- [44] Wang R, Dong H, Li X, et al. Biomass encapsulated ZIF-8-derived ZnO carbon aerogels for efficient uranium extraction by synergistic adsorption-photoreduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 478: 147331.
- [45] Liu W, Yang Z, Zou B, et al. The photocatalytic application of Gd(OH)₃/Cd_{0.8}Zn_{0.2}S nanocomposites in U(VI) reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143117.
- [46] Li Z J, Huang Z W, Guo W L, et al. Enhanced photocatalytic removal of uranium (VI) from aqueous solution by magnetic TiO₂/Fe₃O₄ and its graphene composite [J]. *Environmental science & technology*, 2017, 51(10): 5666-5674.
- [47] M. B. Lavanya, D. S. Viswanath and P. V. Sivapullaiah. Phytoremediation: An eco-friendly approach for remediation of heavy metal-contaminated soils-A comprehensive

- review [J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2024, 100975.
- [48] Hassan S S M, Abdel Rahman E M, El-Subruiti G M, et al. Removal of Uranium-238, Thorium-232, and Potassium-40 from wastewater via adsorption on multiwalled carbon nanotubes[J]. *ACS omega*, 2022, 7(14): 12342 – 12353.
- [49] Zeinab F. Akl, Elsayed G. Zaki, Shiman M. Elsaed. Green hydrogel-biochar composite for enhanced adsorption of uranium[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(50): 34193 – 34205.
- [50] Brown S, Chatterjee S, Li M, et al. Uranium adsorbent fibers prepared by atom-transfer radical polymerization from chlorinated polypropylene and polyethylene trunk fibers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(15): 4130 – 4138.
- [51] Li Y, Wang L, Li B, et al. Pore-free matrix with cooperative chelating of hyperbranched ligands for high-performance separation of uranium[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(42): 28853 – 28861.
- [52] Alqadami A A, Naushad M, Alothman Z A, et al. Novel metal-organic framework (MOF) based composite material for the sequestration of U (VI) and Th (IV) metal ions from aqueous environment[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(41): 36026 – 36037.
- [53] Bian L, Nie J, Jiang X, et al. Selective removal of uranyl from aqueous solutions containing a mix of toxic metal ions using core-shell $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanoparticles of montmorillonite edge sites[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 16267 – 16278.
- [54] Song S, Zhang S, Huang S, et al. A novel multi-shelled $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_x$ hollow microspheres for immobilizing U (VI) and Eu (III) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 697 – 709.
- [55] Wang Z, Zhao D, Wu C, et al. Magnetic metal organic frameworks/graphene oxide adsorbent for the removal of U (VI) from aqueous solution[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2020, 162: 109160.
- [56] Wang J S, Peng R T, Yang J H, et al. Preparation of ethylenediamine-modified magnetic chitosan complex for adsorption of uranyl ions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(3): 1169 – 1175.
- [57] Wang X, Zhu G, Guo F. Removal of uranium (VI) ion from aqueous solution by SBA-15[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2013, 56: 151 – 157.
- [58] Deng S, Yu C, Niu J, et al. Microwave assisted synthesis of phosphorylated PAN fiber for highly efficient and enhanced extraction of U (VI) ions from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123815.
- [59] Zhao M, Tesfay Reda A, Zhang D. Reduced graphene oxide/ZIF-67 aerogel composite material for uranium adsorption in aqueous solutions [J]. *ACS omega*, 2020, 5(14): 8012 – 8022.
- [60] Wang Z, Wang J, Zhu L, et al. Scalable Fe@ FeO core-shell nanoparticle-embedded porous wood for high-efficiency uranium (VI) adsorption [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 144709.
- [61] Lee H I, Kim J H, Kim J M, et al. Application of ordered nanoporous silica for removal of uranium ions from aqueous solutions[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(1): 217 – 221.
- [62] 邓锦勋,徐乐昌,周磊,等. 一种从氢氟酸溶液中去除铀的工艺:CN202011288705.X[P]. 2023 – 11 – 24.
- [63] 张安运,曹艺耀,杨啸帆,等. 一种去除铀的方法: CN202211130444.8[P]. 2022 – 12 – 23.
- [64] 樊小磊. 十六烷基三甲基溴化铵/壳聚糖复合改性膨润土对含铀废水的去除与机理研究[J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(2): 126 – 137.
- [65] 李琨,龚逸,李明哲,等. 用改性纳米零价铁去除废水中 U(VI) 的性能及机制 [J]. *湿法冶金*, 2023, 42(5): 513 – 521.
- [66] 黄彬,陈泉水,罗太安,等. 用改性膨润土吸附处理含铀(VI)废水试验研究[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(2): 128 – 134.
- [67] 王昱莹,付晓辉,王杨,等. CaTiO_3 去除溶液中 U(VI) 的性能研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(8): 134 – 138.
- [68] 龚逸,李小燕,张益硕,等. 石榴皮炭负载 CaTiO_3 复合材料去除溶液中 U(VI) 的性能与机制[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(3): 1327 – 1337.

(下转第 64 页)

are increased, the melting temperature and crystallinity are lower in direct burial and drain laying, and the melting temperature and crystallinity are higher in cable trench laying. The dielectric constant and dielectric loss have increased, and the frequency breakdown field strength has decreased. Among them, the structure and performance of the cable insulation laid in the row pipe has a faster rate of deterioration, the direct burial laying is the second, and the cable trench laying has the slowest rate of deterioration. The reason for this difference is that the trench laid cable has the best heat dissipation conditions and the lowest cable operating temperature with the same applied current, while the duct laid cable has the worst heat dissipation conditions and the highest cable operating temperature.

Key words: XLPE; thermal aging; laying method; microstructure; direct burial laying; duct laying; cable trench laying ▲

(上接第 43 页)

Harm of uranium-containing wastewater and research progress of important processing technology

MA Mengyue¹, YANG Shiyi^{2*}

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
2. CGN Cangnan Nuclear Power Co. Ltd., Wenzhou 325800, China)

Abstract: The rapid development of nuclear energy has generated a large amount of low-concentration uranium-containing wastewater, and U(VI) in water will cause harm to human body and ecological environment. With the emphasis on environmental protection in China, research and development of green, low-cost, and efficient water treatment technologies for removing U(VI) in water has become a key direction. This study investigates and evaluates various prevalent U(VI) water treatment technologies, encompassing methods such as chemical precipitation, evaporation concentration, ion exchange, membrane filtration, extraction processes, electrochemical treatment, photocatalysis, phytoremediation, and adsorption. Through the detailed analysis and problem elucidation, this research aims to offer technical and theoretical insights for enhancing U(VI) treatment in water.

Key words: uranium removal; wastewater treatment; precipitation; evaporation; ion exchange; membrane treatment; combined treatment; phytoremediation ▲