

XINXING GONGNENGHUA XIFUJI
JIQI YINGYONG

新型功能化吸附剂 及其应用

彭国文 著



化学工业出版社

XINXING GONGNENGHUA XIFUJI
JIQI YINGYONG

新型功能化吸附剂 及其应用

彭国文 著



化学工业出版社
· 北京 ·

本书基于铀酰离子特殊的空间配位结构,制备了修饰啤酒酵母菌(MSC)、表面氨基功能化磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—NH}_2$ 、纳米 Fe_3O_4 负载啤酒酵母菌(NFSC)、新型功能化吸附剂G-PA-SBA-15、功能化炭基磁性介孔材料(FCMMC)和新型功能化磁性耐辐射奇球菌吸附剂(NFGDR)等一系列具有环境友好,吸附性能好,能重复利用的新型功能化吸附剂材料。借助红外光谱、扫描电镜、X射线粉末衍射和 N_2 吸附-脱附实验等手段对各种吸附剂进行表征研究,并考察了不同吸附影响因素下各种吸附剂对铀矿冶模拟含铀废水的吸附与解吸性能,同时对吸附实验结果采用吸附动力学、热力学和等温吸附模型进行了分析和讨论。

本书适用于环境科学与工程、安全科学与工程、矿物资源工程、核化工与核燃料、地质工程、资源勘查工程、辐射防护与核安全、化学等专业的本科生、研究生使用。对于从事上述领域的生产、管理、科学研究和技术开发的科技管理人员也有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

新型功能化吸附剂及其应用/彭国文著. —北京:化学工业出版社, 2016.9

ISBN 978-7-122-27737-4

I. ①新… II. ①彭… III. ①吸附剂-研究 IV. ①O647.33

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第176175号

责任编辑:朱理贾彬

装帧设计:张辉

责任校对:宋玮

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张11 $\frac{3}{4}$ 字数275千字 2017年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00元

版权所有 违者必究

前言

能源是人类社会发展的重要基础，但也是其发展的瓶颈之一。国际原子能机构（International Atomic Energy Agency, IAEA）与美国能源信息署预测，随着世界经济快速发展，人口急剧增多，工业化、现代化进程加快，未来世界对能源的需求量将持续增大，到 2050 年能源需求量将增加到目前的 2.5 倍。由于传统的化石能源煤、石油和天然气的储量有限，加上在使用过程中严重污染环境，使人类生存环境受到威胁。因此，高效、经济、清洁的新能源开发与利用将成为代替传统化石能源的主流选择。

核能作为一种清洁、环保和安全的能源，在世界各国倡导节能减排的大背景下其使用优势格外凸显，尤其在传统化石能源尤为缺乏的亚洲国家，更是把核能作为新兴产业优先发展。铀是核能的主要燃料，据统计，一座 100 万千瓦的压水堆核电站一年需要核燃料 30t 左右，折合需求天然铀（ U_3O_8 ）的量大概在 170t 以上。按照铀矿资源储量转换为天然铀的转换率为 70%，折合需求铀矿资源储量 243t 以上。预计到 2020 年我国对天然铀的年需求量将达到 18000t（其中核能发展需要 12000t）。如果到 2035 年，我国将核发电能力提高到 2 亿千瓦·时，届时每年将需要天然铀 34000t 左右（折合铀矿资源储量 48500t 左右）。因此，为了满足军用和民用对铀资源日益增长的需求，必须加大对铀矿资源的开采和选冶力度。但是在铀矿资源开采和选冶过程中会产生大量的含铀废水。据统计，我国南方某铀矿山每年产生的铀矿坑水就达 300000t 之多，再加上铀尾矿库浸渍水和铀矿堆浸工艺废水，每年产生的含铀废水量就更大。同时，在铀矿开采与选冶过程中使用的强酸或强碱物质，将改变废水的 pH 值，从而破坏自然环境中水体的水质，使水体的自然缓冲作用受到极大地削弱。在我国天然水体中铀的背景值为 $0.5\mu\text{g/L}$ ，而铀矿冶排放的含铀废水中铀的浓度一般为 5mg/L 左右，是天然水体中铀浓度的 10000 倍，超过国家允许排放浓度的 125 倍。这些排放的含铀废水随着地表径流和地下渗流迁移扩散到生物圈，并通过食物链对人类的身体健康构成潜在威胁，也将给人类的生存环境和社会经济发展带来不利影响。因此，开展对铀矿冶含铀废水的处理研究非常迫切，也对此提出更高的要求。

本书基于铀酰离子的空间配位结构，以高效吸附铀矿冶含铀废水中的铀为目标，制备了修饰啤酒酵母菌（MSC）、表面氨基功能化磁性吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—NH}_2$ 、纳米 Fe_3O_4 负载啤酒酵母菌（NFSC）、新型功能化吸附剂 G-PA-SBA-15、功能化炭基磁性介孔材料（FCMMC）和新型功能化磁性耐辐射奇球菌吸附剂（NFGDR）等不同的新型功能化吸附剂，考察了不同吸附影响因素下各种吸附剂对铀矿冶模拟含铀废水的吸附与解吸性能。

本书编写过程中得到了南华大学原副校长丁德馨教授的审阅和指导，也得到了夏良树、刘永、肖方竹等的大力支持；在编写和出版的过程中得到了国家自然科学基金（51574152，11205084）、湖南省自然科学基金项目（2017JJ2232，2017JJ3262，2017JJ4009）、南华大学学术专著出版基金的大力支持和资助。化学工业出版社在本书的编辑、出版中付出了辛勤的劳动；在本书编写过程中，参考了本书末所列出作者的有关文献，从中得到了许多启发，在此一并表示衷心地感谢！

由于水平有限，加上涉及的学科、专业较多，有些问题还有待于进一步推敲，故书中不足和疏漏之处难以避免，恳请读者批评指正！

著者

二〇一七年三月二十日

1 第1章 绪论 1

1.1 研究背景	1
1.2 研究意义	2
1.3 铀矿冶含铀废水处理的研究现状	3
1.3.1 铀矿冶含铀废水的传统处理方法	3
1.3.2 铀矿冶含铀废水的新兴处理方法	5
1.3.3 铀矿冶含铀废水的生物吸附处理方法	6
1.3.4 铀矿冶含铀废水的纳米材料吸附处理方法	12
1.3.5 功能化磁性生物吸附剂及其应用研究现状	15
1.3.6 新型功能化介孔氧化硅吸附剂及其应用研究现状	16
1.3.7 功能化磁性载体固定耐辐射奇球菌及其应用研究现状	16
本章小结	17

2 第2章 化学修饰啤酒酵母菌及其吸附铀的性能研究 19

2.1 引言	19
2.2 实验方法	20
2.2.1 啤酒酵母菌的交联和预处理	20
2.2.2 胱氨酸修饰啤酒酵母菌及其固定化	20
2.2.3 吸附实验	20
2.2.4 解吸附实验	21
2.3 胱氨酸修饰啤酒酵母菌的结构表征	21
2.3.1 红外光谱 (FTIR) 分析	21
2.3.2 扫描电镜 (SEM) 分析	22

2.4	胱氨酸修饰啤酒酵母菌吸附铀的性能	23
2.4.1	溶液 pH 值对铀的吸附效果的影响	23
2.4.2	吸附时间对铀的吸附效果的影响	23
2.4.3	吸附剂 SC、MSC 吸附铀的动力学模型	24
2.4.4	吸附剂 SC、MSC 吸附铀的等温吸附模型	26
2.5	吸附剂的再生能力分析	27
	本章小结	28

3

第 3 章 氨基功能化改性磁性纳米 Fe_3O_4 及其吸附铀的性能研究 29

3.1	引言	29
3.2	实验方法	30
3.2.1	磁性纳米 Fe_3O_4 粒子的制备	30
3.2.2	表面氨基功能化的磁性纳米 Fe_3O_4 粒子的制备	30
3.2.3	样品表征	30
3.2.4	吸附实验	30
3.2.5	解吸附实验	32
3.3	纳米 Fe_3O_4 粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—NH}_2$ 纳米颗粒的结构表征	32
3.3.1	红外光谱分析	32
3.3.2	X 射线粉末衍射 (XRD) 分析	33
3.4	纳米 Fe_3O_4 粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—NH}_2$ 纳米颗粒吸附铀的性能	33
3.4.1	溶液 pH 值对铀的吸附效果的影响	33
3.4.2	铀的初始浓度对铀的吸附效果的影响	34
3.4.3	吸附剂用量对铀的吸附效果的影响	35
3.4.4	吸附时间对铀的吸附效果的影响及其吸附动力学	36
3.4.5	温度对铀的吸附效果的影响及其吸附热力学	38
3.5	吸附剂的再生能力分析	40
	本章小结	41

4

第 4 章 纳米 Fe_3O_4 负载啤酒酵母菌及其吸附铀的性能研究 43

4.1	引言	43
4.2	实验方法	44
4.2.1	氯乙酰修饰啤酒酵母菌	44
4.2.2	磁性纳米 Fe_3O_4 的羧基化	44

4.2.3	磁性纳米 Fe_3O_4 接枝负载啤酒酵母菌	44
4.2.4	吸附实验	45
4.2.5	解吸附实验	45
4.2.6	吸附机理分析实验	46
4.3	纳米 Fe_3O_4 负载啤酒酵母菌吸附铀的性能	46
4.3.1	溶液 pH 值对铀的吸附效果的影响	46
4.3.2	铀的初始浓度对铀的吸附效果的影响	47
4.3.3	吸附剂用量对铀的吸附效果的影响	47
4.3.4	吸附剂粒径大小对铀的吸附效果的影响	48
4.3.5	吸附剂 NFSC 吸附铀的动力学模型	49
4.3.6	吸附剂 NFSC 吸附铀的等温吸附模型	51
4.4	吸附剂的再生能力分析	52
4.5	吸附剂 NFSC 的结构表征	52
4.5.1	扫描电镜分析	52
4.5.2	能谱 (EDS) 分析	53
	本章小结	54

5

第 5 章

55

新型功能化吸附剂 G-PA-SBA-15 及其吸附铀的性能研究

5.1	引言	55
5.2	实验方法	55
5.2.1	介孔氧化硅 SBA-15 的合成	55
5.2.2	新型功能化吸附剂 G-PA-SBA-15 的制备	56
5.2.3	样品表征	56
5.2.4	吸附实验	56
5.3	吸附剂 G-PA-SBA-15 的结构表征	57
5.3.1	扫描电镜分析	57
5.3.2	X 射线粉末衍射分析	57
5.3.3	孔结构分析	58
5.4	吸附剂 G-PA-SBA-15 吸附铀的性能	58
5.4.1	溶液 pH 值对铀的吸附效果的影响	58
5.4.2	吸附时间对铀的吸附效果的影响	59
5.4.3	铀的初始浓度对铀的吸附效果的影响	60
5.4.4	温度对铀的吸附效果的影响	61
5.4.5	吸附剂 G-PA-SBA-15 吸附铀的动力学模型	61
5.4.6	吸附剂 G-PA-SBA-15 吸附铀的等温吸附模型	62
	本章小结	62

6.1	引言	64
6.2	实验方法	65
6.2.1	介孔氧化硅 SBA-15 的合成	65
6.2.2	炭基磁性介孔氧化硅的制备	65
6.2.3	炭基磁性介孔氧化硅的有机功能化改性	65
6.2.4	样品表征	65
6.2.5	吸附实验	65
6.2.6	解吸附实验	66
6.3	吸附剂 FCMMC 的结构表征	66
6.3.1	红外光谱分析	66
6.3.2	N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线分析	67
6.4	吸附剂 FCMMC 吸附铀的性能	67
6.4.1	溶液 pH 值对铀的吸附效果的影响	67
6.4.2	铀的初始浓度对铀的吸附效果的影响	68
6.4.3	吸附剂用量对铀的吸附效果的影响	69
6.4.4	吸附剂 FCMMC 吸附铀的动力学模型	69
6.4.5	吸附剂 FCMMC 吸附铀的等温吸附模型	70
6.5	吸附剂的再生能力分析	71
	本章小结	71

7.1	引言	73
7.2	实验方法	74
7.2.1	酰氯功能化磁性纳米 Fe_3O_4 粒子	74
7.2.2	化学修饰 DR 菌	74
7.2.3	功能化磁性载体固定 DR 菌	74
7.2.4	吸附-解吸实验	74
7.2.5	样品表征	75
7.3	吸附剂 NFGDR 吸附铀的性能	75
7.3.1	溶液 pH 值对铀的吸附效果的影响	75
7.3.2	吸附时间对铀的吸附效果的影响	76
7.3.3	铀的初始浓度对铀的吸附效果的影响	77
7.3.4	吸附剂用量对铀的吸附效果的影响	77

7.3.5 吸附剂 NFGDR 吸附铀的动力学模型	78
7.3.6 吸附剂 NFGDR 吸附铀的等温吸附模型	78
7.4 吸附剂的再生能力分析	79
7.5 吸附剂 NFGDR 的结构表征	79
7.5.1 红外光谱分析	79
7.5.2 扫描电镜分析	80
本章小结	80

8

第 8 章

82

偕胺肟化杯 [4] 芳烃及其吸附铀的性能研究

8.1 引言	82
8.2 实验方法	83
8.2.1 偕胺肟化杯 [4] 芳烃的合成	83
8.2.2 吸附实验	83
8.2.3 解吸附实验	84
8.3 偕胺肟化杯 [4] 芳烃的结构表征	84
8.4 偕胺肟化杯 [4] 芳烃吸附铀的性能	85
8.4.1 溶液温度对铀的吸附效果的影响	85
8.4.2 溶液 pH 值对铀的吸附效果的影响	85
8.4.3 铀的初始浓度对铀的吸附效果的影响	86
8.4.4 吸附剂用量对铀的吸附效果的影响	86
8.5 吸附剂的再生能力分析	87
本章小结	88

9

第 9 章

89

功能化杯 [4] 芳烃对称硫醚衍生物及其吸附铀的性能研究

9.1 引言	89
9.2 实验方法	90
9.2.1 杯 [4] 芳烃对称硫醚衍生物的制备	90
9.2.2 吸附实验	90
9.3 吸附剂杯 [4] 芳烃对称硫醚衍生物的结构表征	91
9.4 吸附剂杯 [4] 芳烃对称硫醚衍生物吸附铀的性能	92
9.4.1 溶液 pH 值对铀的吸附效果的影响	92
9.4.2 铀的初始浓度对铀的吸附效果的影响	92
9.4.3 吸附剂用量对铀的吸附效果的影响	93

9.4.4 吸附时间对铀的吸附效果的影响	94
9.4.5 吸附剂杯 [4] 芳烃对称硫醚衍生物吸附铀的动力学模型	94
9.4.6 吸附剂杯 [4] 芳烃对称硫醚衍生物吸附铀的等温吸附模型	95
本章小结	95

10

第 10 章

97

磁性功能改性杯 [4] 芳烃胺脲衍生物及其吸附铀的性能研究

10.1 引言	97
10.2 实验方法	97
10.2.1 杯 [4] 芳烃胺脲衍生物磁性功能化	97
10.2.2 吸附实验	98
10.2.3 解吸附实验	98
10.3 吸附剂 MFM-AOCA 的结构表征	98
10.3.1 红外光谱分析	98
10.3.2 扫描电镜分析	99
10.4 吸附剂 MFM-AOCA 吸附铀的性能	99
10.4.1 溶液 pH 值对铀的吸附效果的影响	99
10.4.2 铀的初始浓度对铀的吸附效果的影响	100
10.4.3 吸附剂用量对铀的吸附效果的影响	101
10.4.4 吸附剂 MFM-AOCA 吸附铀的动力学模型	101
10.4.5 吸附剂 MFM-AOCA 吸附铀的等温吸附模型	102
10.5 吸附剂的再生能力分析	103
本章小结	104

11

第 11 章

105

新型磁性螯合聚合物及其吸附铀的性能研究

11.1 引言	105
11.2 实验方法	105
11.2.1 吸附剂的制备	105
11.2.2 吸附实验	106
11.2.3 样品表征	107
11.3 吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\text{P}\text{-AO}$ 的结构表征	107
11.3.1 红外光谱分析	107
11.3.2 扫描电镜分析	108
11.4 吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\text{P}\text{-AO}$ 吸附铀的性能	109

11.4.1	溶液 pH 值对铀的吸附效果的影响	109
11.4.2	溶液固液比对铀的吸附效果的影响	110
11.4.3	吸附时间对铀的吸附效果的影响	111
11.4.4	铀的初始浓度对铀的吸附效果的影响	111
11.4.5	吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\textcircled{\text{P}}$ -AO 吸附铀的动力学模型	112
11.4.6	吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-}\textcircled{\text{P}}$ -AO 吸附铀的等温吸附模型	114
	本章小结	115

12

第 12 章 聚丙烯腈/氧化石墨烯复合材料及其吸附铀的性能研究 116

12.1	引言	116
12.2	实验方法	116
12.2.1	氧化石墨烯的制备	116
12.2.2	聚丙烯腈/氧化石墨烯的制备	117
12.2.3	聚丙烯腈/氧化石墨烯的偕胺肟化复合材料 ($\textcircled{\text{P}}$ -AO/GO) 的制备	117
12.2.4	样品表征	117
12.3	吸附剂 $\textcircled{\text{P}}$ -AO/GO 的结构表征	117
12.3.1	X 射线粉末衍射分析	117
12.3.2	红外光谱分析	118
12.4	吸附剂 $\textcircled{\text{P}}$ -AO/GO 吸附铀的性能	118
12.4.1	溶液 pH 值对铀的吸附效果的影响	118
12.4.2	溶液固液比对铀的吸附效果的影响	119
12.4.3	吸附时间对铀的吸附效果的影响	120
12.4.4	铀的初始浓度对铀的吸附效果的影响	121
12.4.5	吸附剂 $\textcircled{\text{P}}$ -AO/GO 吸附铀的动力学模型	122
12.4.6	吸附剂 $\textcircled{\text{P}}$ -AO/GO 吸附铀的等温吸附模型	123
	本章小结	124

13

第 13 章 放射性废水处理应用实例、方法与综合利用 125

13.1	引言	125
13.2	放射性废水处理应用实例	125
13.2.1	中放废水处理	125
13.2.2	弱放废水处理	129
13.2.3	含铀弱放废水处理站	134

13.2.4	弱放废水自然蒸发池	135
13.3	放射性废水处理新方法	136
13.3.1	生物处理法	136
13.3.2	膜分离处理法	139
13.4	放射性废水综合利用	164
13.4.1	放射性废水中回收铀和镭	164
13.4.2	核燃料后处理高放废液中提取裂变同位素和超铀元素	165

参考文献

第1章

绪 论

1.1 研究背景

核能作为一种清洁、环保和安全的能源，在世界各国倡导节能减排的大背景下其使用优势格外凸显，尤其在传统化石能源尤为缺乏的亚洲国家，更是把核能作为新兴产业优先发展。日本福岛核泄漏事故发生后，虽然很多国家对发展核能更加慎重，但是核能在应对能源短缺方面仍然发挥着不可替代的作用。中国作为一个人口众多、能源问题十分突出的大国，不可能放弃核电。目前我国在运核电机组有 14 台，容量达到 1188 万千瓦；核准在建或者拟建的核电机组为 33 台，容量为 3593 万千瓦，其中在建的有 27 台，容量约为 2989 万千瓦。我国核电站分布如表 1-1 所示。

表 1-1 我国核电站分布表

省 份	已建核电站	在建核电站	拟建核电站
辽宁省		红沿河核电站	
山东省		海阳核电站	
江苏省	田湾核电站		
浙江省	秦山核电站		
浙江省	秦山第二核电站		
浙江省	秦山第三核电站		
浙江省		三门核电站	
福建省		宁德核电站	
福建省		福清核电站	
广东省	大亚湾核电站		
广东省	岭澳核电站		
广东省		岭东核电站	
广东省		阳江核电站	
广东省			台山核电站
海南省			昌江核电站
广西壮族自治区			防城港核电站

2012年6月,在中国工程院召开的主题为“中国核能发展的再研讨”的论坛上,有关专家明确指出,我国目前运行的和在建的41台核电机组,其安全风险处于可控状态。同时,叶奇蓁院士积极建议,在我国“十二五”期间,如果每年再开工5~6台核电机组,到2020年核电装机总容量才有可能达到6000万~7000万千瓦。这既能满足我国经济发展对电力的不断需求,又符合全世界节能减排的现实要求。

铀是核能的主要燃料,据统计一座100万千瓦的压水堆核电机组一年需要核燃料30t左右,折合需求天然铀(U_3O_8)的量大概在170t以上。按照铀矿资源储量转换为天然铀的转换率为70%,折合需求铀矿资源储量243t以上。预计到2020年我国对天然铀的年需求量将达到18000t(其中核能发展需要12000t)。如果到2035年,我国将核发电能力提高到2亿千瓦,届时每年将需要天然铀34000t左右(折合铀矿资源储量48500t左右),如表1-2预测。因此,为了满足军用和民用对铀资源日益增长的需求,必须加大对铀矿资源的开采和选冶力度。

表 1-2 2010~2020 年我国每年运营核电机组容量、天然铀需求量和铀资源年储量预测

年度	每年运营核电机组容量/万千瓦	天然铀年需求量/t	铀资源年储量/t
2010	1126	1914	2736
2011	1256	2135	3052
2012	1688	2870	4102
2013	2520	4284	6124
2014	3370	5729	8189
2015	3970	6749	9647
2016	4600	7820	11178
2017	5230	8891	12709
2018	5800	9860	14094
2019	6430	10931	15625
2020	7200	12240	17496

随着全球对铀的需求量不断加大,铀矿现已成为全球紧俏资源,各国的铀矿勘测与开采的力度也在不断加大。据不完全统计,目前,全球已探明的铀矿储量为 $3.65\times10^6\text{t}$,主要是分布在澳大利亚、哈萨克斯坦、加拿大和南非等国家。近年来,随着国家的大力投入和支持,我国的铀矿资源勘探也取得了显著的成绩,截至目前共探明大小铀矿床(田)200多个,但是我国的铀资源供需失衡仍很严重,铀矿探明储量仅65000t,年产量710~750t,只能满足1/3的需求。因此,如何提高铀资源的利用率或是勘测与开采新的铀矿资源已经是一个迫切的问题。

1.2 研究意义

铀作为核能燃料的主要成分,也是国防建设所必需的战略物质。根据我国《核电中长期发展规划(2005~2020)》和《国防科技工业中长期科学和技术发展规划纲要(2006~2020)》,为了满足核能快速、安全发展和国防建设(核军工)的需求,我国仍然需要加大对铀矿资源的开采和选冶力度。这显然给世界各国的铀矿地质勘探、开采和铀矿冶系统提供了空前的发展机遇。铀矿的开采为各国的国防建设和核能发展做出了重大的贡献,但是在铀矿

资源开采和选冶过程中会产生大量的含铀废水。据统计,我国南方某铀矿山每年产生的铀矿坑水就达 300000t 之多,再加上铀尾矿库浸渍水和铀矿堆浸工艺废水,每年产生的含铀废水量就更大。

与普通污染废水相比,铀矿冶含铀废水的主要污染特征有以下几个方面。

(1) 环境污染的放射性

废水中含有铀等天然放射性核素,主要是以 $U(VI)$ 和 $U(IV)$ 两种价态与其他金属化合物或氧化物共存。铀作为兼有化学毒性和放射性毒性的重金属,在含铀废水进入生态环境中,将改变环境本底辐射而致使物种基因畸变,从而产生放射性污染和化学毒性。

(2) 环境污染的复杂性

含铀废水成分复杂,有害物质多,废水中除含铀等天然放射性核素外,还含有大量有害的金属、非金属离子和化学污染有害物质,这些污染物质的存在造成了含铀废水对环境污染的复杂性。

(3) 放射污染的累积性

含铀废水的放射性污染主要是通过发射 α 射线、 β 射线、 γ 射线和中子,导致生物机体电离辐射损伤。生物自身尽管对辐射伤害具有一定的修复功能,但是这种修复功能极弱。大量实验表明,较小剂量的多次、长时间的辐射所产生的危害,近似于一次较大剂量的辐射所产生的危害。因此,这种电离辐射对生物危害的效果(剂量)具有明显的累积性。

(4) 放射污染的高隐蔽性

含铀废水往往无色无味,其放射性很难被公众直接感知,因此具有很高的隐蔽性和不可预防性。然而,一旦出现问题就是严重的环境污染并且易引起人群心理恐慌。

同时,在铀矿开采与选冶过程中使用的强酸或强碱物质,将改变废水的 pH 值,从而破坏自然环境中水体的水质,使水体的自然缓冲作用受到极大地削弱。在我国天然水体中铀的背景值为 $0.5\mu\text{g/L}$,而铀矿冶排放的含铀废水中铀的浓度一般在 5mg/L 左右,是天然水体中铀浓度的 10000 倍,超过国家允许排放浓度的 125 倍。这些排放的含铀废水随着地表径流和地下渗流将迁移扩散到生物圈,并通过食物链对人类的身体健康构成潜在威胁,也将给人类的生存环境和社会经济发展带来不利影响。因此,开展对铀矿冶含铀废水的处理研究非常迫切,也对此提出更高的要求。

1.3 铀矿冶含铀废水处理的研究现状

1.3.1 铀矿冶含铀废水的传统处理方法

目前,应用于铀矿冶含铀废水处理的传统方法主要有化学沉淀、离子交换、蒸发浓缩、膜分离、吸附法、电化学、沉降-结晶、萃取、凝结-絮凝。

(1) 化学沉淀

化学沉淀法,又称凝聚沉淀法。这种方法首先向含铀废水中加入一些化学絮凝剂,通过吸附架桥、电化学中和等物理、化学作用,使含铀废水中铀及其他有毒有害元素发生共沉淀反应或者凝聚成为可沉淀的微小颗粒,并与其他悬浮物一起融合为疏松绒粒。而这些疏松绒粒的结构较为疏松,不仅可以有效结合清除废水中的悬浮物质、胶体物质和生物物质等,而

且对铀等放射性核素具有很好的吸附性能。余亨华、罗明标等采用向含铀废水中加入氢氧化镁的方法,发现氢氧化镁对于酸法溶浸采铀后地下含铀废水具很好的处理效果,并能够使废水中铀的含量降为 0.05mg/L 以下,满足国家的排放标准。任俊树等使用絮凝沉淀法处理含盐量较高的低放废水,发现 pH 值为 6.0 左右的废水中铀的质量浓度从 $220\mu\text{g/L}$ 降至 $10\mu\text{g/L}$ 以下,铀的去除率达 95.5%。

化学沉淀法的主要优点是废水处理方法简单、成本低和工艺设备条件成熟,而且对中低浓度含铀废水处理效果较好。此法的缺点是在处理废水过程中容易产生大量泥浆,需二次处理以及操作强度较大等。因此,化学沉淀法一般应用于预处理过程阶段,并在实际应用中经常使用二次沉淀法,从而使污泥量大大降低。杨朝文等采用氯化钡-循环污渣-分步石灰乳中和法对 711 铀矿的酸性矿坑水进行处理,在实验研究过程中产生的泥浆量仅占废水总量的 0.42%。

(2) 离子交换

离子交换法主要是利用离子交换树脂高的交换容量与良好的稳定性,当含铀废水通过离子交换树脂时,废水中的铀酰离子和其他有毒、有害离子与离子交换树脂上的离子发生离子交换,从而将铀酰离子等有毒、有害的目标离子截获,达到处理与净化含铀废水的目的。目前在铀矿冶领域中得到广泛应用,如提取液中铀分离与浓缩、含铀废水处理等。潘英杰采用 5 个固定床离子交换塔,使用 201×7 树脂对湖南某铀矿酸性矿山废水进行处理,使酸性矿山废水中铀的质量浓度从 0.12mg/L 降至 0.03mg/L 以下。Broder J. M 等将 AT-1 阴离子凝胶类树脂取代为 AM 树脂,并用于处理巴纳特 (Banat) 矿区退役坑口水,结果发现铀的去除率从 74% 提高到 94%。

离子交换法的主要优点是废水处理设备较为简单,脱除系数高,综合去除效果好。但是,由于离子交换是一种等当量的可逆反应过程,此法存在交换容量有限,交换选择性不理想以及离子交换剂洗脱再生难等缺点。因此,离子交换法在实际应用中经常被其他处理方法所取代。

(3) 蒸发浓缩

蒸发浓缩法对盐含量较高的中低含铀废水来说是一种通用性强并广泛应用的方法,主要是将铀矿冶含铀废水加入蒸发装置,将废水进行蒸发浓缩,利用含铀废水中铀等放射性核素的非挥发性,将其大部分留在残留液中,而冷凝水中的放射性核素含量大幅降低,从而使含铀废水得到净化处理。蒸发浓缩法的优点主要是方法简单,去污效率高以及能够处理高、中、低浓度的含铀废水。但是,此法存在动力消耗大、费用高以及蒸发设备易发生腐蚀、结垢和爆炸危险等缺点。

(4) 膜分离

膜分离是一门新兴的学科,它正处于不断推广应用的阶段。膜分离法在含铀废水处理中早有应用,并有可能成为处理含铀废水的一种高效、经济、可靠的方法。它是一种建立在选择性渗透原理的基础上,以外界能量或化学位差为推动力,使待分离组分从膜的一边渗透到膜的另一边,以达到分离、富集的目的。目前,膜分离技术主要有乳化液膜分离、反渗透分离、微滤分离、超滤分离和电渗析分离,其中乳化液膜分离法是一种较新的分离技术,其过程是在膜的两侧同时进行萃取与反萃取。李民权等首先自制出一种乳化液膜(油包水型),将其用于处理含铀废水,经过三级逆流处理后,实验结果较为理想,废水中铀的浓度由