

第三部分

安全防护和环境保护

第十二章 废水处理

铀矿的加工方法，是属于湿法冶金的基本方法，也就是利用水作为溶剂和矿石加工过程的介质，达到从矿石中提取铀并制备铀产品的目的。在铀矿加工的过程中需要水，同时由于矿物中杂质元素的溶解和铀矿加工过程中使用的各种化学试剂，必然造成所使用水的水质发生变化，成为不符合环境要求的废水。除了在铀矿加工工艺中，尽可能考虑水的返回使用以外，不可避免地有一部分无法利用的废水需要排放。因此，铀矿加工工业产生的废水成为环境放射性污染的主要来源。

由于废水的排放必然会污染环境，形成公害。从保护人类生存环境的需要，国家制定了一系列环境标准。因此，铀矿加工工业需要排放的废水必须通过处理，达到国家制定的关于排放废水的标准，才能外排。

在铀矿的加工工业中废水的来源主要是两部分：在矿石开采过程产生的矿山废水和铀矿加工厂加工铀矿石过程中产生的废水。

12.1 铀矿加工厂废水的来源和特点

12.1.1 废水的来源

铀矿加工厂加工铀矿石过程中产生的废水，是铀矿加工工业污染环境的外排废水的主要来源。这部分废水产生的原因：

(1) 在铀矿加工过程中，水是作为矿石的浸出溶剂使用的。为了达到从矿石中浸出铀的目的，需要加入酸、碱或盐，既引入了阳离子和阴离子，又改变了水的 pH 值。在浸出过程中，不仅铀被溶解，而且矿石中大量杂质元素也被溶解。通过离子交换或溶剂萃取方法可以把铀从浸出液中选择性地提取出来，但是在水中留下了大量杂质元素和低于工艺要求浓度的铀。一般来说，这部分水（包括：离子交换树脂穿透前的吸附液、萃余水相或直接沉淀铀以后的浸出液）难以继续使用，这是铀矿加工厂的主要废水来源。

(2) 离子交换树脂或有机萃取剂提取铀以后，需要用解吸剂或反萃取剂把铀转入水相，必然在工艺过程中引入相应化学试剂的水溶液。解吸液和反萃取液中的铀被沉淀成为铀产品以后，含一定量杂质和化学试剂的沉淀母液成为铀矿加工厂废水的另一个来源。一般来说，虽然这部分废水在流程中尽可能返回使用，但是循环使用会造成水中杂质数量不断积累，为了保证铀产品的质量，排放其中一部分也是必需的。这部分废水的量虽然不大，但是其中的铀浓度较高。

(3) 矿石破、磨过程用水，工艺过程需要的冲洗水、洗涤水，以及跑、冒、滴、漏造成的污水，甚至于厂区的生活用水，都是铀矿加工厂排放的废水来源。这部分废水，虽然

铀浓度不高，但是数量比较大。

12.1.2 废水的特点

在铀矿加工厂排放的废水中，含有符合工艺要求的尾弃浓度（小于 5 mg/L）的铀，同时含有与铀达到放射性平衡的子体元素（钍、镭等）。因此，废水的基本特点仍然是放射性废水。铀、钍、镭等放射性元素的危害性，按其在废水中的浓度，可以短期内发生，也可能持续许多年。放射性元素对人体和生物的危害主要是辐射能量吸收引起电离作用，它们对细胞和分子具有累积性的破坏作用，致使白血球增加、癌变和其它放射性病变。

铀矿加工厂排放的废水中含有大量有害的金属或非金属离子，它们对人、畜、鱼类的危害各不相同，主要可以分成两类：一类是毒性作用快，极低的浓度就可能发生明显危害的，包括：汞、镉、砷、铅等；另一类是毒性作用慢，危害性需要通过食物链在生物体内逐渐积累才能显现的，包括：铜、锌、锰、氟等。

在铀矿加工过程中，为了固液分离需要加入絮凝剂，溶剂萃取流程采用的有机萃取剂在水中有一定程度的溶解和夹带，都会使排放的废水造成有机物污染。漂浮的有机相会隔绝阳光透入水体的途径，干扰或阻止空气中氧在水中的溶解过程，影响水生生物的生长和降低水体的自净作用。

铀矿加工厂排放的废水中往往含有大量氮、磷等元素的无机化合物，它们是植物生长需要的营养物质，虽然对人类无害，但是会引起水生生物，尤其是藻类的大量繁殖，造成鱼类生存环境的恶化，危害鱼类的生存。

铀矿加工过程使用的强酸或强碱，改变了水的 pH 值，如果直接外排，会破坏水体的水质和水体的自然缓冲作用，抑制水体中细菌和微生物的生长，削弱水体的自净能力。水体如果严重酸化或碱化，会危害鱼类和水生动、植物的生命。

12.1.3 废水排放的标准

按照国际原子能机构（IAEA）建议的放射性废水分类，铀矿加工厂排放的废水属于低放射性废水。国家制定的这类废水的排放标准，见表 12-1^[12.1]。

表 12-1 工业废水允许排放的有害物质最高浓度

有害物质	U	Th	²²⁶ Ra	Hg	Cd	Cr ⁶⁺	As
允许排放的最高浓度 / (mg · L ⁻¹)	0.05	0.1	1.11 Bq/L	0.05	0.1	0.5	0.5
有害物质	Pb	Cu	有机物	Zn	F	pH	
允许排放的最高浓度 / (mg · L ⁻¹)	1	1	10	5	10	6 ~ 9	

一般来说，符合铀矿加工工艺要求的尾弃水相中的铀浓度是 5 mg/L，比表 12-1 规定的允许排放的铀浓度高 100 倍，由此可见，铀矿加工厂需要排放的废水必须经过处理才能外排。因此，为了保护环境，大多数铀矿加工厂都专门建立尾矿库，用于储存铀矿加工中产生的废渣（尾矿和污泥）和废水。

12.1.4 镭在铀工艺中的迁移形态

^{235}U 和 ^{238}U 分别为铀-镭系 ($4n+2$ 系) 和铀系 ($4n+3$ 系) 的始祖元素, 因此在铀矿石中铀与一系列的长寿命放射性元素共存, 在矿石中与 1 t 铀达到平衡的主要放射性核素的量为: ^{230}Th 17.7 g, 其放射性活度为 1.3×10^{10} Bq; ^{231}Pa 0.31 g, 其放射性活度为 5×10^8 Bq; ^{227}Ac 0.00026 g, 其放射性活度为 5.5×10^8 Bq; ^{226}Ra 0.35 g, 其放射性活度为 1.3×10^{10} Bq; ^{210}Pb 0.00485 g, 其放射性活度为 1.4×10^{10} Bq^[12.2]。其中, 由于 ^{226}Ra 的化学性质活泼, 毒性强, 放射性比活度较高, 最需要引起注意。

1962 年, Tsivoglou 等测定了美国西部及西南部铀厂典型的酸浸-矿浆吸附、酸浸-溶剂萃取和碱浸流程中 ^{226}Ra 的分布。对于酸浸-矿浆吸附流程, 有 74 % 的 ^{226}Ra 存在于细泥(—200 目) 中; 对于酸浸-溶剂萃取流程, 则有 82 % 的 ^{226}Ra 存在于细泥中。依据测定的结果, 在采用硫酸浸出的铀矿加工过程中, 矿石中的 ^{226}Ra 只有 1 % 进入溶液, 99 % 都存在于排放的尾矿中^[12.3]。1977 年, Seeley 测定 Ambrosia Lake 铀厂中 ^{226}Ra 的分布, 结果是矿石中 87 % 的 ^{226}Ra 存在于占总矿量 27 % 的—325 目细泥中^[12.4]。

1990 年 5 月, 对采用硫酸浸出-逆流洗涤(浓密)-清液吸附流程的兴城铀矿, 采集了工艺流程各工序的矿浆样品, 矿浆过滤, 干燥后, 测定固体中 ^{226}Ra 的含量, 从而了解 ^{226}Ra 在整个流程中的分布^[12.2]。

从化学角度, 在铀矿石的硫酸浸出过程中, ^{226}Ra 应当与铀一起进入溶液。Skeaff 的研究工作表明, 在浸出以后—200 目的细泥中 ^{226}Ra 的含量由浸出前的 50 % ~ 60 % 增加为 80 %, 造成这种现象的原因是溶解的 ^{226}Ra 又被细泥重新吸附或沉淀^[12.5]。

用扫描电子显微-X 射线发射 (SEM-XRE) 技术对 Rio Algom 铀厂的浸出槽和中和槽取得的固体样品进行分析, 在离开浸出槽的固体表面有少量表面沉淀物, 离开中和槽的固体表面有一些附加的沉淀。SEM-XRE 的分析表明, 石膏是主要的次生沉淀^{[12.6][12.7]}。

因此, 在铀矿加工过程中, ^{226}Ra 存在溶解, 然后被吸附或共沉淀的迁移过程, 尤其碱土金属 (Ca、Sr、Ba) 的硫酸盐可以与 ^{226}Ra 共沉淀。当采用石灰乳中和沉淀时, 水相的 pH = 8 ~ 9, 由于生成大量 CaSO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 可以使 ^{226}Ra 完全共沉淀。

应当指出, 以共沉淀或吸附形式存在于尾矿中的 ^{226}Ra 是不稳定的, 只要水相的 pH 值发生变化, 已被吸附或共沉淀的 ^{226}Ra 就有重新溶解 (返溶) 的可能。

12.2 铀矿加工厂废水的处理方案

一般来说, 在铀矿加工过程中产生的废水, 由于有害物质浓度超标不能直接外排, 大多数铀矿加工厂都采取两步处理的方案:

第一步, 采用石灰乳中和的方法对废水进行初步处理, 除去废水中的大部分有害物质以后, 排入尾矿库储存。石灰乳中和的初步处理, 可以称为: 一级处理。

在尾矿库储存过程中, 利用自然风化作用可以进一步去除有机物, 但是也存在石灰乳中和沉淀物 (污泥) 的返溶问题。

第二步, 对尾矿库储存的废水进行处理, 使废水中的有害物质浓度降低到允许排放的浓度以下, 达到可以外排的水平。这类处理, 可以称为: 二级处理。

12.2.1 石灰乳中和法处理废水

铀矿加工厂的废水和废矿浆在排入尾矿库之前，都必须经过石灰乳中和处理，其作用在于降低废水的酸度，由于废水的 pH 值增加，使大量杂质（铁、铝、镁）水解成为不溶性氢氧化物沉淀，而且石灰能与废水中的氟形成难溶的氟化钙沉淀，与溶液中的 SO_4^{2-} 形成硫酸钙沉淀。在沉淀的过程中放射性核素或其它微量元素以共沉淀和絮凝载带吸附形式被沉淀，从而降低废水中的铀、镭、钍、氟和有机物的含量，使废水得到初步净化。

石灰乳中和净化的效果主要取决于：中和的 pH 值，废水中可以形成共沉淀和絮凝载带吸附沉淀的物质（铁、铝、镁）含量，石灰乳加料方式等。

酸法铀水冶厂废水石灰乳沉淀的净化效果，见表 12-2^[12.8]。

表 12-2 酸法铀水冶厂废水石灰乳中和沉淀的净化效果

中和前有害物质含量 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	中和后有害物质含量 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			
PH = 1.5 ~ 2.5	6.0	8.0	10.0	11.0
铀 = 10 ~ 15	0.2~0.3	0.1~0.15	<0.05	<0.05
镭 = 7.4 Bq/L ~ 18.5 Bq/L	3.7 Bq/L ~ 7.4 Bq/L	2.96 Bq/L ~ 3.7 Bq/L	1.48 Bq/L ~ 1.85 Bq/L	1.48 Bq/L ~ 1.85 Bq/L
钍 = 2 ~ 5	0.1 ~ 0.2	<0.1	<0.1	<0.1
氟 = 2000 ~ 3000	70 ~ 120	30 ~ 40	10 ~ 12	10 ~ 12
砷 = 100 ~ 200	0.3	0.01	0.01	-
钙 = 300 ~ 400	600 ~ 700	-	800 ~ 850	-
磷 = 100 ~ 300	0.5	-	0.5	-
铁 = 3000 ~ 5000	5 ~ 10	<0.1	<0.1	<0.1
锰 = 1000 ~ 3000	150 ~ 120	50 ~ 70	0.5 ~ 0.1	<0.1
铅 = 5 ~ 10	3.0	<0.2	<0.2	<0.2
SO_4^{2-} = 15000 ~ 30000	3600 ~ 3700	2100	2000	-
胺 = 15 ~ 30	3 ~ 5	1 ~ 1.5	<0.05	<0.05
煤油 = 500 ~ 1500	150	50 ~ 70	<7.0	<7.0

石灰乳中和法不仅可以去除无机离子，而且可以去除有机物（包括：萃取剂）。由于铁、铝、镁的氢氧化物的载带作用，可以使废水的总有机碳（TOC），生化需氧量（ BOD_5 ）和化学需氧量（COD）下降 80 %^[12.9]。

由表 12-2 可见，采用石灰乳中和废液达 pH = 6 ~ 8 时，废液中一些主要有害物质，例如：砷、镭、铀、氟、锰、胺、煤油等，不能达到排放要求；当中和废液的 pH = 10 ~ 11 时，除了钙和 SO_4^{2-} 以外，大部分有害物质都能达到排放要求，废液中的氟也降低到与氟化钙沉淀平衡的浓度。为了降低废液中的氟浓度，可以采用强化措施，即：石灰乳中和的 pH 值控制在 12 ~ 12.5，然后再用酸性废液回调到 pH = 10，此时废液中的氟浓度可以降低到 5 mg/L 左右^[12.8]。

总之，石灰乳中和法是一种原材料便宜，设备和操作简单，综合净化效果好的废水处

理方法，在铀矿加工厂广泛应用。

12.2.2 尾矿库废水的处理方法

用石灰乳中和法处理以后的废水，当 $\text{pH} = 8 \sim 9$ 时，可以去除 90 % 的镭，但是如果为了去除其它杂质（例如：氟）而提高中和的 pH 值，由于硫酸钙沉淀使水中的 SO_4^{2-} 浓度降低，造成硫酸镭的溶解，会增加水中的镭浓度。

石灰乳中和后的废水或废矿浆排入尾矿库以后，由于各种原因（包括：被雨水或地面水稀释、空气中 CO_2 溶解、尾矿或沉淀物被氧化、细菌与硫化矿物作用产生硫酸等）会造成水相 pH 值下降，结果引起已经共沉淀的铀、氟、镭的重新溶解。

在长期存放条件下，尾矿库中的尾矿与天然水或空气的相互作用（风化作用），一方面有利于一些化学试剂（例如：絮凝剂）的氧化分解，也会引起各种元素的沉淀、吸附或再溶解。

以上这一切都使尾矿库的废水组成发生变化，造成尾矿库的废水不能外排。因此，必须对尾矿库存放的废水进行必要的处理，才能外排。

按照尾矿库废水组成的实际情况和环境保护的要求，主要考虑氟和镭的去除。采用的具体方法比较多，主要可以分为吸附和共沉淀两类方法。

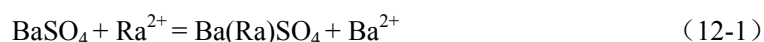
12.2.2.1 吸附法

吸附法采用吸附剂装柱，需要处理的废水通过吸附柱后，以外排要求达到的合格浓度为穿透点，除去废水中的有害物质。

用吸附法去除废水中的镭、氟和锰，可以取得比较好的效果。可以用于深度处理，也没有共沉淀法存在的返溶问题。

12.2.2.1.1 重晶石吸附法

重晶石的硫酸钡含量可达 95 % 以上，重晶石吸附镭时发生以下反应^[12.10]：

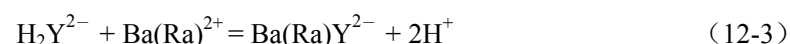
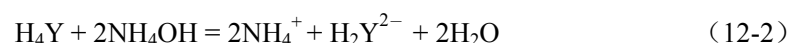


用重晶石吸附镭，一般在含 SO_4^{2-} 的水中进行。在水相 $\text{pH} = 4 \sim 8$ 的范围内，对镭的吸附效率没有影响。 NO_3^- 的存在，会影响镭的吸附效果。

由于硫酸镭的晶格形式与硫酸钡相似，当含镭的废水通过重晶石表面时，镭以硫酸镭的形式沉积在重晶石的晶格上。因此，增加吸附的表面积是重要的，但是重晶石的粒度过小会降低吸附柱的处理量，一般选用粒度为 0.5 mm ~ 1.0 mm 的重晶石作吸附剂。

试验表明，用重晶石处理尾矿库废水时，废水不需要预处理，吸附镭的最佳工艺条件是： $\text{pH} = 6.5 \sim 8.0$ ， $\text{SO}_4^{2-} = 2 \text{ g/L}$ ，浊度小于 50 mg/L，吸附接触时间 2 min，吸附床层高度 0.5 m ~ 0.8 m，吸附体积数高达 10 万 ~ 13 万，吸附柱定期冲洗脱泥，每根吸附柱使用时间 1 a 左右，除镭的效率达到 70 % 以上^[12.10]。

吸附镭的重晶石，可以用 1 % 的 EDTA (H_4Y) 溶液解吸，用氨水调节解吸剂的 $\text{pH} = 9.5$ ，解吸过程发生的反应为^[12.10]：



一般来说，控制解吸速度为 $2.0 \text{ mL/cm}^2 \text{ min} \sim 2.5 \text{ mL/cm}^2 \text{ min}$ ，用 15 个体积数的解吸

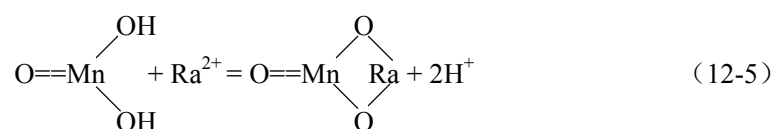
剂，镭的解吸率可以达到 98 % 以上。解吸后的重晶石可以再用于吸附，吸附效率基本不变^[12.10]。

12.2.2.1.2 软锰矿吸附法

软锰矿从尾矿库废水中吸附镭的原理^[12.11]，主要是软锰矿中的 MnO_2 在碱性介质中发生水合反应，生成水合二氧化锰：



水合二氧化锰具有弱酸性阳离子交换剂的性质，与水中的 Ra^{2+} 进行交换反应：



因此，软锰矿吸附镭后，水相的 pH 值下降。由于软锰矿有物理吸附的作用，即使水相 pH 值小于 7，仍具有吸附镭的能力。

软锰矿在吸附镭的同时，可以按式（12-5）同样的机理，吸附水中的锰、铀、铁、钙和镁等阳离子。

β -型四方晶系的金红软锰矿活性好，吸附容量高。用软锰矿从废水中吸附镭，要求废水的 pH 值大于 9.0，用粒度为 0.25 mm ~ 3.0 mm 的软锰矿，废水按接触时间为 5 min ~ 7 min 通过厚度为 1 m 的软锰矿，废水中的镭和锰被软锰矿吸附，使水中镭和锰的浓度达到外排标准^{[12.9][12.11]}。

软锰矿吸附法与重晶石吸附法比较，优点是：原料便宜，镭的吸附比较牢固，吸附镭的软锰矿可以作为铀矿浸出的氧化剂使用，吸附镭的同时可以吸附锰、铀和氟，综合治理废水。缺点是：软锰矿与水长期接触容易膨胀呈糊状，使吸附液流速下降，甚至不能正常运行^[12.9]。

虽然水合二氧化锰的羟基可以被阴离子（例如：氟）交换，但是水合二氧化锰的碱性极弱，羟基在碱性介质中电离能力较差，从 pH = 6.3 ~ 8.2 的废水 ($\text{F}^- = 3.5 \text{ mg/L} \sim 5.6 \text{ mg/L}$) 中吸附 F^- ，吸附后水中 $\text{F}^- = 1.5 \text{ mg/L}$ ，软锰矿吸附氟的容量只有 0.57 g/L^[12.12]。

但是，利用水合二氧化锰吸附阳离子的原理，使软锰矿预先吸附 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 后，由于 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 的水解产物在小于其等电 pH 值的条件下，形成的正电荷胶体可以吸附阴离子。例如：水解氢氧化铝的等电 pH 值为 8，它可以在 pH = 6.5 时很好地吸附 F^- 。这种预处理过程称为“活化”，预处理过的软锰矿称为“活性软锰矿”。用氯化铝活化的活性软锰矿可以从 pH = 7.5， $\text{F}^- = 5 \text{ mg/L}$ 的废水中吸附 F^- ，吸附后水中的 F^- 为 0.58 mg/L ~ 0.74 mg/L，活性软锰矿吸附 F^- 的容量达到 1.3 g/L；当 pH 值大于 8 以后，正电荷胶体变为负电荷胶体， F^- 被解吸（用 5 g/L NaOH 作为解吸剂）^[12.12]。

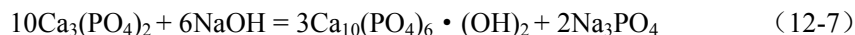
12.2.2.1.3 过磷酸钙吸附法

过磷酸钙是 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和 CaSO_4 的混合物，是一种农用磷肥。过磷酸钙灼烧后，用氢氧化钠溶液处理，可以得到羟基磷酸钙 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$ ，它是难溶于水而能吸附氟的吸附剂^[12.13]。在水溶液中，羟基磷酸钙的羟基与氟离子发生以下交换反应：



提高溶液的 OH^- 浓度, F^- 就被解吸, 吸附剂可以循环使用。

用—100 目的过磷酸钙与 20 % 的干泥混合均匀, 团粒成 1.0 mm ~ 1.43 mm 的小球以后, 在 700℃ ~ 800℃ 灼烧 4 h, 使 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 转化为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 并增加机械强度。灼烧后的小球用 5 % NaOH (按液固比为 5/1) 浸泡 24 h:



得到的羟基磷酸钙小球, 用 15 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或微酸性 ($\text{pH} = 5 \sim 6$) 的硫酸溶液洗涤, 洗涤到与处理的废水 pH 值一致为止。

在吸附剂床层高度为 1 m 的吸附柱中, 以吸附接触时间为 15 min ~ 18 min 通过含 $\text{F}^- = 6 \text{ mg/L} \sim 7 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7.5 \sim 8.0$ 的废水。在吸附循环过程中, 每 g 干吸附剂吸附 F^- 的工作容量达到 $4.0 \text{ mg} \sim 4.5 \text{ mg}^{[12.13]}$ 。

可以用 1 % NaOH 溶液使吸附剂再生, 接触时间为 60 min, 得到的 NaF 溶液用石灰得到 CaF 沉淀。

12.2.2.2 共沉淀法

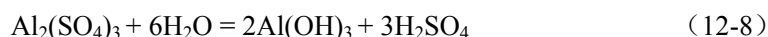
在溶液中的常量物质形成沉淀时, 一些溶液中的微量物质自溶液转移到固相 (沉淀物) 的现象, 称为: 共沉淀。共沉淀过程中, 溶液中的微量物质既可以与常量物质形成同晶或混晶, 使微量物质分布在常量物质晶体的内部; 也可以被常量物质沉淀物吸附, 存在于常量物质晶体的表面。

12.2.2.2.1 硫酸铝混凝沉淀法

硫酸铝混凝沉淀法不仅可以有效去除尾矿库废液中的氟, 而且与石灰一起混凝沉淀可以净化石油类有机物, 也可以净化铀和镭。由于硫酸铝的水解过程放出氢离子, 因此使处理后的废液 pH 值下降。

硫酸铝混凝沉淀的基本原理为:

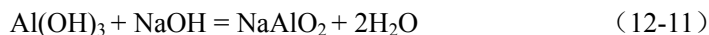
硫酸铝在溶液中水解, 形成氢氧化铝沉淀:



氢氧化铝具有两性性质, 在酸性溶液中形成带正电荷的正溶胶:



在碱性溶液中形成带负电荷的负溶胶:



氢氧化铝的等电 $\text{pH} = 8$, 此时的氢氧化铝不带电荷, 为中性。

因此, 应当按照需要去除的离子电荷性质, 确定体系的 pH 值。例如: 为了去除废液中的氟, 就必须形成氢氧化铝的正溶胶, 因此体系的 pH 值应当小于 8; 相反, 为了去除镭或铀, 就必须形成氢氧化铝的负溶胶, 因此体系的 pH 值应当大于 8。

用硫酸铝混凝沉淀法净化废水中的氟时, 主要的影响因素是反应体系的 pH 值和硫酸铝的用量。当 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{F}$ (质量比) 大于 35/1 时, 控制废液的 $\text{pH} = 6.5 \sim 7.0$, 反应时间 25 min, 废液中的 F^- 浓度可以降低到小于 $1.8 \text{ mg/L}^{[12.8]}$ 。

对于铀矿加工厂产生的废水，可以采用石灰乳中和-软锰矿吸附-硫酸铝混凝沉淀三段处理流程，使废水中铀、钍、镭、砷、氟、铝、锰、铁、胺、煤油等有害物质达到排放标准，建议的工艺流程见图 12-1^[12.8]。

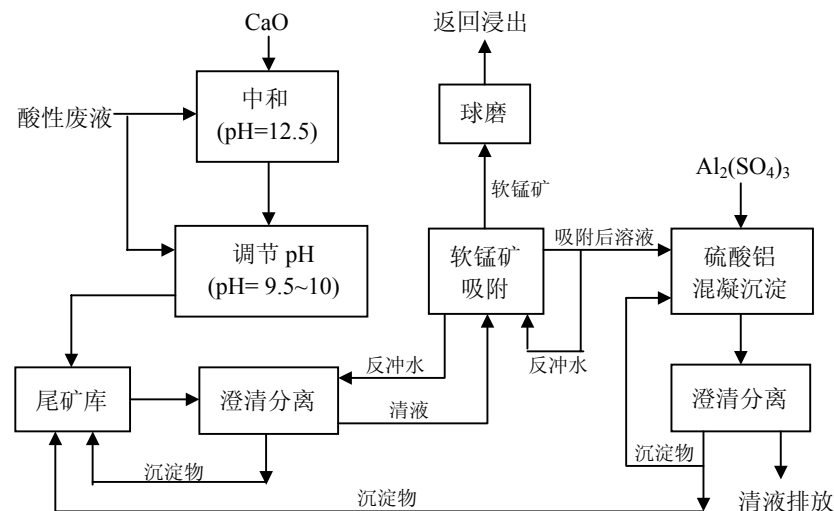


图 12-1 石灰乳中和-软锰矿吸附-硫酸铝混凝沉淀
三段处理废水的流程图

石灰乳中和-软锰矿吸附-硫酸铝混凝沉淀三段处理流程，建议的工艺参数为：

（1）石灰乳中和工序

石灰乳中和工序分为两段：

第一段中和到 $\text{pH} = 12.0 \sim 12.5$ ，中和时间为 $30 \text{ min} \sim 40 \text{ min}$ 。

第二段用酸性废液把第一段中和后的浆体调节 $\text{pH} = 9.5 \sim 10$ ，时间为 30 min ，浆体排入尾矿库澄清。

（2）软锰矿吸附工序

软锰矿粒度为 $0.5 \text{ mm} \sim 2.0 \text{ mm}$ ，吸附床层高度为 1 m ，尾矿库的澄清液（ $\text{pH} = 9.5 \sim 10$ ）线速度 6 m/h ；吸附床层反冲时间 $2 \text{ min} \sim 3 \text{ min}$ ，反冲水线速度 0.04 m/s ，每天反冲一次；吸附镭的软锰矿经球磨后返回浸出，作为氧化剂使用。

（3）硫酸铝混凝沉淀工序

溶液控制 $\text{pH} = 6.5 \sim 7.5$ ，硫酸铝用量（以无水硫酸铝计）为 $150 \text{ mg/L} \sim 200 \text{ mg/L}$ ，反应时间为 $17 \text{ min} \sim 25 \text{ min}$ ；沉淀物沉降速度为 $0.15 \text{ mm/s} \sim 0.25 \text{ mm/s}$ ，澄清时间为 $30 \text{ min} \sim 40 \text{ min}$ ，澄清压缩比为 $10/(1 \sim 1.5)$ ； 50% 沉淀物返回使用。

该流程把处理废水中的微量放射性物质与处理其他无机离子和有机物结合起来，具有较强的适应性。

应当指出，采用在排入尾矿库前，一次性综合处理废水和废矿浆达到排放要求，可以

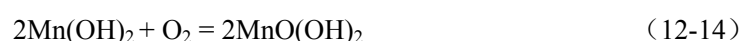
简化废水处理流程；尾矿库区不另建处理设施，减少工程投资和处理费用；也避免尾矿库废水对周围环境的污染。

12.2.2.2.2 曝气-水合氧化锰沉淀法

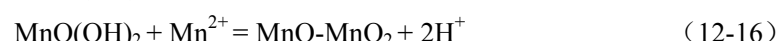
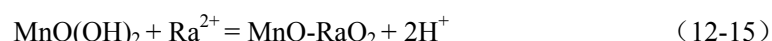
由于铀矿石酸法浸出过程，大多数都采用软锰矿（ MnO_2 ）作为氧化剂。因此，废液中含有大量 Mn^{2+} （以 MnSO_4 形式存在）。用石灰乳中和时， Mn^{2+} 生成氢氧化锰沉淀：



水中的氢氧化锰极易被氧氧化，生成水合氧化锰沉淀：



水合氧化锰在碱性溶液中可以有效吸附 Ra^{2+} 和 Mn^{2+} ：



因此，用石灰乳调节尾矿库废水的 $\text{pH} = 10.5 \sim 11.0$ ，同时通入空气曝气，使氢氧化锰被氧氧化。曝气强度大于 $0.05 \text{ L/cm}^2\text{min}$ ，曝气时间为 $20 \text{ min} \sim 30 \text{ min}$ 时，能生成无定形的 $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的混合沉淀物，沉淀物的比表面积为 $60 \text{ m}^2/\text{g} \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ ，具有比软锰矿更好的除镭效果^[12.9]。随水相 pH 值提高，曝气强度增大和曝气时间延长，废水中残留镭含量下降。

废水中铝、硅、镁的含量对水合氧化锰的除镭效果有明显影响，需要先用石灰乳调节 $\text{pH} = 6.5 \sim 8.5$ ，使铝、硅、镁的氢氧化物沉淀，并在溶液中保存必需的 Mn^{2+} 离子，才能保证水合氧化锰的除镭效果^[12.14]。

使用过的水合氧化锰沉淀物，可以用硫酸调节到 $\text{pH} = 9.0 \sim 9.5$ 进行活化，然后返回使用^[12.15]。沉淀物的返回使用，能加速 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的氧化速度，改善沉淀物的沉降性能，减少沉淀物的体积^[12.9]。

这个方法除了使用石灰以外，不加任何化学试剂，只是利用溶液中存在的 Mn^{2+} ，通过曝气，达到去除镭、铀、氟、锰的目的。

12.2.2.2.3 钡盐沉淀法

钡盐沉淀法去除尾矿库废水中的镭，是国外广泛使用的方法之一，也是国内外广泛研究的一种方法。

钡盐沉淀法的原理是：加入的氯化钡与废水中 SO_4^{2-} 反应，生成溶解度极小的细颗粒 BaSO_4 ，并与废水中的镭形成 $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ 共沉淀。

但是， $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ 的颗粒很细，一般只有 $1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ ，沉降速度很慢，多数情况只有 0.2 mm/min ，依靠 $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ 的自身沉降很难达到固-液分离的目的。因此，必须采用絮凝剂或利用废水中存在的金属离子（锰、镁）氢氧化物沉淀絮凝载带的方法改善它的沉降性能。

钡盐沉淀法一般首先加入氯化钡，形成 $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ 共沉淀后，再加石灰乳中和，使溶液的 $\text{pH} = 10.5 \sim 11.0$ ，利用形成锰或镁的氢氧化物絮状沉淀（絮状沉淀的沉降速度可以达到 41 mm/min ）^[12.16]，絮凝载带 $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ ，达到从废水中去除镭的目的。因此，钡盐沉淀法也就是氯化钡-石灰沉淀法。

絮凝载带的效果取决于废水中金属离子含量和沉淀的 pH 值，就锰、镁离子而言，沉淀的 pH 值大于 10.5，絮凝载带 Ba(Ra)SO₄ 的效果最好。废水中的镁含量和沉淀的 pH 值对去除铀、镭、氟的影响，见表 12-3^[12.9]。

表 12-3 废水中镁含量和沉淀 pH 值对去除铀、镭、氟的影响

沉淀前废水中镁含量 /(mg · L ⁻¹)	沉淀 pH 值	沉淀后废水中铀含量 /(mg · L ⁻¹)	沉淀后废水中镭含量 /(Bq · L ⁻¹)	沉淀后废水中氟含量 /(mg · L ⁻¹)
100	10.0	0.10	2.59	5.0
200		0.05	0.98	5.0
300		0.05	0.74	5.0
400		0.05	0.37	2.0
500		0.05	0.37	1.0
100	10.5	0.05	1.48	5.0
200		0.05	0.74	4.2
300		<0.05	<0.37	2.4
400		<0.05	<0.37	1.0
500		<0.05	<0.37	<1.0
100	11.0	<0.05	1.11	<1.0
200		<0.05	0.18	<1.0
300		<0.05	<0.18	<1.0
400		<0.05	<0.18	<1.0
500		<0.05	<0.18	<1.0

试验条件：废水组成为：Ra = 148 Bq/L，U = 0.4 mg/L，F⁻ = 5.8 mg/L
加入 BaCl₂ · 2H₂O = 15 mg/L，搅拌 5 min，澄清 2 h

翁源铀矿采用氯化钡-石灰沉淀法处理含锰量超标的尾矿库外排废水，经过处理，水中的镭含量小于 1.11 Bq/L，锰含量小于 1 mg/L，pH = 8，达到环保的要求^[12.17]。

废水中 SO₄²⁻ 的含量对氯化钡除镭有明显影响，当 SO₄²⁻ 的含量大于 740 mg/L，每 L 废水只要加入 10 mg BaCl₂ · 2H₂O，搅拌 2 min，静置 1 h，废水中镭含量就可以低于排放指标。废水中 SO₄²⁻ 的含量减少，则相应加入的 BaCl₂ · 2H₂O 必须增加。但是，由于尾矿库废水中的 SO₄²⁻ 与尾矿中的硫酸钙呈平衡状态，废水中的 SO₄²⁻ 含量一般都在 2000 mg/L，因此对于氯化钡除镭是有利的^[12.16]。

如果废水中有尾矿存在时，虽然加入氯化钡可以去除溶液中的镭，但是 Ba²⁺ 和 Ra²⁺ 的离子半径相近，它们的多数化合物都是同晶的，溶液中剩余的 Ba²⁺ 与尾矿接触，可以与尾矿中的 Ra²⁺ 发生同晶置换作用，使尾矿中的镭进入溶液，提高溶液中的 Ra²⁺ 浓度。这种“钡浸溶镭”的反应速度与溶液中剩余 Ba²⁺ 的含量有关，溶液中 SO₄²⁻ 的含量足够高，溶液中剩余 Ba²⁺ 的含量就低，钡浸溶镭的反应速度就比较低。因此，如果采用氯化钡-石灰沉淀法去除矿浆中的镭，矿浆中必须有较高的 SO₄²⁻ 含量^[12.18]。

当废水中可以载带 Ba(Ra)SO₄ 的沉淀物很少时，为了保证废水中镭的去除效果，必须

采用相应的设备,使 Ba(Ra)SO_4 颗粒与水相完全分离。用波纹板或斜板澄清器可以比浓密机取得更好的效果^[12.19]。南雄铀矿用 1 m 高的砂滤床,采用砂滤截留的方法,也取得较好的分离效果^[12.20]。

氯化钡-石灰沉淀法的主要缺点是:沉淀污渣的体积庞大,不仅需要占用很大的地方存放,而且沉淀物过滤困难,只能采用沉降浓密达到固液分离的目的。

采用沉淀物(污泥)循环使用的方法,可以在满足除镭效果的前提下,缩小产生的污泥体积。氯化钡-污渣(泥)循环-石灰沉淀法产生的污泥体积只是氯化钡-石灰沉淀法产生污泥体积的 $1/(10 \sim 25)$ ^[12.21]。

当污泥与石灰同时加入已形成 Ba(Ra)SO_4 的废水中时,类似通常的晶种循环法,虽然对改善污泥的性能有好处,但是产生的污泥体积增长仍然比较快。只有采用污泥与已形成 Ba(Ra)SO_4 的酸性废水混合,利用酸性废水对污泥进行酸化处理,然后再加石灰进行中和沉淀,可以明显缩小污泥的体积^[12.21]。循环用的污泥应当是浓缩污泥(含水量不超过 85 % ~ 90 %),带水量过多会影响污泥的性能。在污泥循环使用的条件下,即使循环处理几十次不排污泥,污泥的总体积也没有明显增加,因此使总的污泥体积大大缩小。

在污泥的循环过程中,污泥中的氢氧化物凝胶体经过脱水和重新结晶的过程,同时还抑制新的凝胶体形成,污泥在反复循环过程中逐渐老化,使污泥由原来的无定形凝胶逐渐转变为有规则排列的具有紧密结构的结晶体,这个过程就是凝胶体结晶化过程。在这个过程中,污泥中的 Al(OH)_3 凝胶体转变为 $\beta\text{-Al(OH)}_3$ 结晶体; Mn(OH)_2 凝胶体转变为 Mn_3O_4 (即: MnOMn_2O_3) 结晶体,具有自然界的黑锰矿结构; Cd(OH)_2 凝胶体转变为 CdCO_3 结晶体,具有自然界的菱镉矿结构; Fe(OH)_3 凝胶体转变为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 结晶体; Zn(OH)_2 凝胶体转变为结晶的 $\text{Zn(OH)}_2\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。它们形态转变的速度,镉、锰、锌的氢氧化物比较快,铝的氢氧化物次之,铁的氢氧化物则较难^[12.21]。

由上述分析可见,经过循环使用,不仅污泥的过滤和沉降性能明显好转,而且污泥的稳定性增加,废弃后由于污泥返溶造成二次污染的可能性比氯化钡-石灰沉淀法降低,这些都由试验结果得到了证明^[12.21]。

氯化钡-污渣(泥)循环-石灰沉淀法的处理的工艺参数为:每 L 废水加入 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 mg ~ 20 mg,搅拌 1 min ~ 2 min,循环使用浓缩污渣(泥)体积占处理废水体积的 20 % ~ 25 %,污渣(泥)与酸性废水混合搅拌 3 min ~ 5 min 后,加石灰搅拌 2 min ~ 3 min,控制沉淀终点为 $\text{pH} = 8.5 \sim 9.0$,沉淀后澄清 1 h ~ 2 h^[12.21]。

氯化钡-污渣(泥)循环-石灰沉淀法不仅可以用于处理尾矿库的废水,也可以处理铀矿山的矿坑水。

12.2.2.4 磷酸盐沉淀法

磷酸盐是优良的放射性废水的除污剂,尤其是磷酸钙,由于它的溶解度低,颗粒的表面积大,对于废水中放射性元素的共沉淀十分有利。

当钙以磷酸盐的形式从稀溶液中析出时,溶液中的微量铀离子可以取代钙离子,形成共沉淀。 UO_2^{2+} 离子或 U^{4+} 离子取代磷酸钙中的 Ca^{2+} 离子是按照一定的比例进行的。一般来说, $\text{UO}_2^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 4500/1$; $\text{U}^{4+}/\text{Ca}^{2+} = 1100/1$ ^[12.22]。

由于废水中存在 Ca^{2+} 离子,因此可以利用形成磷酸钙凝胶。法国曾用磷酸盐法处理过

氧化铀沉淀母液和 U^{4+} 离子与碱金属形成复合氟化物沉淀的母液，使母液中的铀降低到可以排放的水平。

磷酸钙载带（吸附）铀的最佳 $pH = 11.5$ ；加入 Na_3PO_4 形成 $Ca_3(PO_4)_2$ 时， Na_3PO_4/CaO （质量比）应当大于 3；可以采用添加三价铁盐的方法，提高铀的净化率，也能改善沉淀物的沉降性能；在溶液中 PO_4^{3-} 过剩的情况下，铀的净化率较高；废水中的 CO_3^{2-} 离子对铀的净化率有明显影响，必须预先酸化去除 CO_3^{2-} ；废水中 F^- 离子超过 400 mg/L，也会使铀的净化率下降^[12.22]。

磷酸钙凝胶的表面发达，吸附性能好。但是，生成的沉淀物体积比较大，处理比较麻烦，需要采用冻结-融化法改善脱水性能^[12.22]，这就限制了磷酸盐沉淀法的应用。

12.2.2.3 铀、钍、镭的生物吸收

用微生物提取废水中的铀、钍和镭是六十年代以后开始研究的新工艺^[12.23]。1966 年 Polikarpov 指出，海洋微生物通过直接吸收，可以从海水中积聚放射性核素。1972 年，Chiu 从污水中分离出一株能从溶液中吸收铀的真菌培养物。

通过多年的研究和试验，测定了各种不同的微生物和吸收剂（吸附剂）从溶液中吸收铀和钍的能力，见表 12-4^[12.23]。

表 12-4 微生物从溶液中吸收铀和钍的能力

微生物或吸收剂	溶液中的铀 / (mg · L ⁻¹)			溶液中的钍 / (mg · L ⁻¹)		
	5	30	70	5	30	70
	微生物或吸收剂的容量 / (mg · g ⁻¹)					
土曲霉 (A. terreus)	1	1	1	-	6	8
黑曲霉 (A. niger)	6	13	31	10	17	22
荧光假单孢菌 (C. Fluorescens)	-	6	6	8	13	15
雪白链霉菌 (S. niveus)	11	18	40	18	27	34
城市活性污泥	5	12	45	29	46	47
酚活性污泥	10	26	78	33	51	51
产黄青霉 (P. Chrysogenum)	40	70	165	120	142	-
少根根霉 (R. arrhizus)	80	140	180	140	185	-
离子交换树脂 (IRA-400)	31	45	79	3	9	14
活性炭 (F-400)	15	34	145	20	61	-

少根根霉吸收铀和钍的机理略有不同^[12.23]：

少根根霉吸收铀分为三步：（1）铀配位，（2）与配位同时，在细胞壁几丁质结构里发生吸收，（3）在细胞壁几丁质微晶质结构处，以较低速度进行铀酰氢氧化物的沉淀。溶液中的 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 对铀的吸收有干扰。

少根根霉在溶液 $pH = 4$ 时吸收钍，钍与细胞壁几丁质网状物中的氮配位，而且大部分钍是在真菌细胞壁外层被吸收。钍的吸收速率很快，溶液中的 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 对钍的吸收没

有干扰。在溶液 pH = 2 时，钍的吸收减少。

微生物也可以吸收溶液中的镭，测定了各种不同的微生物和吸收剂（吸附剂）从溶液中吸收镭的能力表明，产黄青霉是从溶液中吸收镭的有效微生物吸收剂，但是来自城市废水处理厂的活性污泥，吸附镭的能力更强^[12,23]。

12.3 矿山废水的来源和处理方法

12.3.1 矿山废水的来源

在铀矿石开采过程会产生相当数量的矿山废水，对于比较容易浸出的铀矿石，在矿山的矿井水或矿坑水中的铀浓度甚至达到 20 mg/L 以上，是铀矿加工工业污染环境的外排废水的重要来源。

一般来说，矿山废水由以下几部分组成：

（1）矿井或露天采场的外排水。

造成这部分水的主要原因是地下水或自然降水，由于矿床的地质和水文地质因素，水中溶解了一定数量的各种元素（包括铀）。实际上，这部分含铀废水（即：矿井水或矿坑水）是自然产生的，是矿山废水的最重要的来源。

一般来说，含硫化物较多的矿床，水可能呈酸性；含碳酸盐较多的矿床，水可能呈碱性。当酸性的含铀废水，流过含碳酸盐较多的矿床，已溶解的铀或重金属会重新沉积。因此，不同矿山的这部分水的组成是不同的。典型的矿坑水组成，见表 12-5^[12,1]。

表 12-5 典型的矿坑水组成

组成	²²⁶ Ra	U	Fe	Al ³⁺	Cd	Mn ²⁺	Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	pH
含量 /(mg·L ⁻¹)	3.7 Bq/L ~ 7.4 Bq/L	10 ~ 20	200 ~ 400	100 ~ 157	~ 10	~ 10	20 ~ 30	500 ~ 2000	2.5 ~ 3.05

从这部分废水中回收铀，不仅是环境保护的需要，也是为了充分利用铀资源，避免铀的损失。1965 年，郴州铀矿就采用 201×7 阴离子交换树脂吸附的方法，从含铀较高的矿坑水（铀浓度达 30 mg/L ~ 35 mg/L，pH = 3 ~ 3.5）中回收了相当数量的铀^[12,24]。

（2）地表堆积的废矿石或表外矿石的浸渍水。

这部分水基本是由自然降水造成的，废矿石或表外矿石被水浸泡的结果，也会有一定数量的元素进入水中，但是由于废矿石或表外矿石的铀品位低，因此这部分废水中铀浓度较低。

（3）污染车辆的冲洗水。

这部分水包括运送矿石的车辆或开采矿石的机械设备，为了去除污染进行冲洗，造成的废水，也包括矿区的生活用水。

矿山废水中的有害物质主要有：放射性矿泥、铀、镭、有害的金属或非金属元素。

12.3.2 矿山废水的处理方法

铀在酸性矿坑水中主要以硫酸铀酰配合离子形式存在，在碱性矿坑水中主要以碳酸铀酰配合离子形式存在。一般来说，酸性矿坑水中的铀浓度比碱性矿坑水中高，水中的酸度

越高，铀浓度也越高。

由于矿山一般没有尾矿库，固体废物没有堆放场地。因此，在大多数情况下，处理矿山废水首先选用吸附法。采用各种吸附剂（包括：活性锯末、碱式碳酸锌和离子交换树脂）从废水中吸附铀，使废水中的铀达到排放标准。

12.3.2.1 吸附法处理矿山废水

12.3.2.1.1 活性锯末吸附法

七十年代初，针对处理低浓度铀矿坑水，采用活性锯末（被锰化合物活化的锯末）吸附铀的处理方法，曾在三个铀矿山中试用。

虽然活性锯末能有效去除矿坑水中的铀和镭，但是活性锯末的穿透体积小，串联塔数多，饱和容量低，镭解吸不下来，再生液不能直接沉淀，要求进水中固体含量极少（否则塔内床层容易阻塞），处理后的水中锰含量增加^[12.25]。由于这些原因，活性锯末吸附法没有推广应用。

12.3.2.1.2 碱式碳酸锌吸附法

抚州铀矿曾采用碱式碳酸锌吸附的方法处理矿坑水，用四个直径 700 mm 的吸附塔（每塔装碱式碳酸锌 150 kg，床层高 550 mm）进行吸附试验。矿坑水按接触时间 2 min 通过吸附柱，每天处理矿坑水 130 m³^[12.26]。

虽然碱式碳酸锌吸附铀的饱和体积和饱和容量较大，但是铀的穿透体积和穿透容量较小，使处理后的外排水铀浓度不能符合排放标准。由于碱式碳酸锌的粒度和密度小，机械强度差，因此容易漂浮和破损，每使用一个循环，碱式碳酸锌的损耗率在 15 % 左右，提高了处理成本。

12.3.2.1.3 离子交换树脂吸附法

我国铀矿山早期投产的矿坑水处理工程，多数采用 201×7 强碱性阴离子交换树脂和固定床吸附设备。

固定床吸附设备操作稳定，传质效率高，床层的浓度梯度明显而且稳定，树脂的铀饱和容量高。但是，由于床层静止和树脂床层空隙率小，要求进料水相中悬浮物（固体）的含量低（一般要求小于 100 mg/L）。矿山的矿坑水中含有一定量的矿泥，一般为 200 mg/L ~ 500 mg/L，多的可以超过 1000 mg/L，因此树脂床层容易阻塞。固定床吸附设备的吸附和解吸工序在同一设备中进行，解吸液需要分为成品液和贫液，贫液返回下个循环解吸。因此，吸附-解吸循环操作比较复杂。七十年代以后采用流化床逆流吸附设备取代固定床吸附设备，逐渐成为处理矿坑水的趋势。

七十年代初，我国使用的流化床逆流吸附设备采用筛网型浮球阀阻留式塔板，是参考制备软水的水处理设备特点和挡板型浮球阀阻留式塔板的使用经验进行设计的。以后又发展了间断排树脂的多层穿流式筛板塔（板间距 800 mm，开孔率 6 %）^[12.27]，设备结构与美国 and 南非开发的 USBM-MCIX 和 NIMCIX 设备类似，见图 8-30。采用流化床逆流吸附设备，一般选用密实床逆流解吸塔配套使用。

多层穿流式筛板塔采用多层塔板把塔分隔成彼此相通的一系列隔室，树脂自上而下运动，吸附液自下而上运动，进行逆流传质；当塔底树脂达到规定的工作容量时，停止吸附

液进料，树脂依靠自重下落，排出塔外。在正常吸附时，塔内的树脂按照相应的扩展率扩展，由于塔板筛孔的液流速度大于树脂的终端速度，使塔板筛孔下方的树脂被抽吸进入上层隔室的同时，树脂不能从筛孔下落到下层隔室，在塔板筛孔的下方形成水垫层；因此每层隔室的树脂量处于相对稳定，独立成为逆流多层系统中的一个单元，树脂床自上而下形成递增的浓度梯度。一般认为，塔内树脂床层的空隙率为 0.7 时，离子交换速度达到最大值，因此操作时控制和稳定吸附液的空塔线速度是必要的^[12.27]。

多层穿流式筛板塔的缺点是：（1）树脂排料时，需要停止吸附液进料，（2）事故停车以后，各隔室的树脂返混，再次启动至稳定状态需要的时间较长。（3）要求使用的树脂粒度均匀，否则会出现淘析分级，使细颗粒树脂在塔顶积累。

流化床逆流吸附设备与固定床吸附设备处理矿坑水的比较，见表 12-6^[12.27]。

表 12-6 流化床设备与固定床设备的比较

项目	固定床设备	流化床设备
树脂工作容量	高	低
传质效率	高	低
吸附液空塔线速度 / ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	~ 10	~ 30
单位面积设备处理量 / ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	2.1 ~ 2.6	28 ~ 32
单位体积设备处理量 / ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	0.6 ~ 0.76	2.5 ~ 2.9
单位体积树脂处理量 / ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	1.06 ~ 1.3	5.5 ~ 6.5
吸附液中悬浮物含量 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	<100	<80000
解吸成品液体积数 / ($V \cdot V_0^{-1}$)	~ 5	~ 3
树脂相对投入量	1	0.3 ~ 0.4
树脂磨损率 / %	~ 2	~ 5

虽然流化床逆流吸附设备比固定床吸附设备优越，但是由于固定床吸附设备的操作稳定，传质效率高，可以使用粒度不均匀的树脂，铀的工作容量高等特点，因此当矿坑水中悬浮物含量较低，基建和生产技术力量较弱的矿山，还是应当考虑固定床吸附设备。对于矿坑水中矿泥含量高的矿山，从保护环境考虑，应当考虑建立固-液分离设施，回收放射性矿泥。在完善固-液分离的前提下，也可以考虑固定床吸附设备。

一般来说，流化床逆流吸附设备吸附尾液中的铀浓度不能达到直接排放的要求，吸附尾液需要采用石灰乳中和处理才能外排。吸附尾液中的铀浓度与流化床逆流吸附设备高度之间的关系，见表 12-7^[12.27]。

表 12-7 吸附尾液中的铀浓度与流化床设备高度的关系

流化床设备高度 / m	11	7.7	5.7
吸附尾液铀浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	<0.1	0.5	1
铀回收率 / %	99	95	91

对于中性或碱性的矿坑水，吸附尾液不能采用石灰乳中和方法降低铀浓度，因此应当尽可能降低吸附尾液铀浓度，必须采用较高的流化床设备（高度超过 11 m）。对于酸性矿坑水，吸附尾液可以采用石灰乳中和方法处理，因此流化床设备的高度可以低一些。

12.3.2.2 石灰乳中和法处理矿山废水

由于矿山废水中，不仅存在铀、镭等放射性元素，而且存在一些有害的金属元素（例如：镉）和非金属元素（例如：氟）。因此，采用吸附法处理后的废水，还需要采用石灰乳中和法去除有害的金属和非金属元素，才能外排。

石灰乳中和法的缺点是沉淀物（污泥）体积大，而且很难压缩，当废液中铁和铝的含量分别为 60 mg/L 时，每次处理产生的污泥量为所处理废液体积的 10 %。采用两步沉淀的方法，先用石灰中和到 pH = 4 ~ 5，然后再用石灰控制 pH = 10 ~ 11，污泥体积由原来的 10 %，降低到 2 %^[12.25]。

采用污泥返回使用的方法，可以进一步减少产生的污泥量。郴州铀矿采用氯化钡-循环污渣（泥）-分步中和法处理酸性矿坑水，试验研究证明，返回的循环污泥先用石灰乳搅拌碱化，然后用于处理酸性矿坑水，搅拌控制 pH = 7 ~ 8 的循环污渣（泥）-分步中和法比返回的循环污泥先与酸性矿坑水搅拌混合，然后用石灰乳搅拌中和，控制 pH = 7 ~ 8 的矿坑水-循环污渣（泥）-石灰乳法更好，产生的污泥仅为处理废水量的 0.42 %^[12.28]。这一点也由大新铀矿的矿坑水处理试验得到证实^[12.29]。

氯化钡-循环污渣（泥）-分步中和法处理酸性矿坑水的流程，见图 12-2^[12.28]。

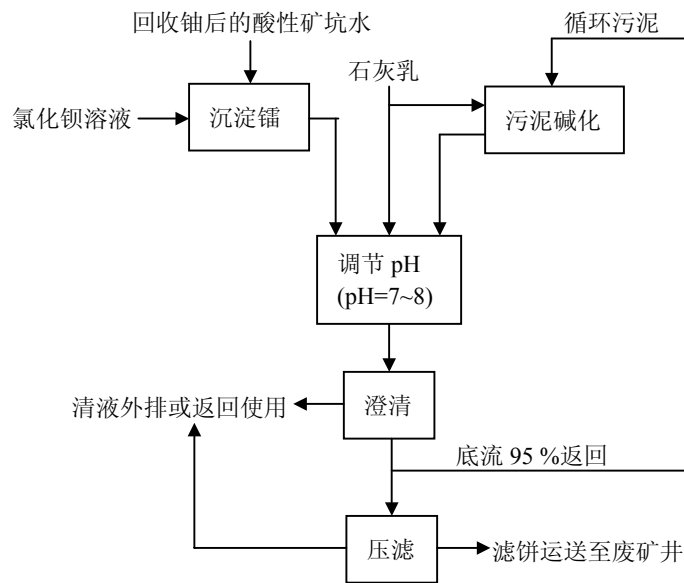


图 12-2 氯化钡-循环污渣（泥）-分步中和法处理酸性矿坑水的流程

用离子交换法回收铀以后的酸性矿坑水，郴州铀矿进一步采用氯化钡-循环污渣（泥）-分步中和法处理。具体操作方法是：首先采用氯化钡从废水中沉淀镭（搅拌 1 min），同时

返回的污泥用石灰乳搅拌 1 min（碱化），碱化的污泥与氯化钡处理后的废水一起，加入石灰乳搅拌 10 min，控制 pH = 7 ~ 8，澄清后的清液外排或返回使用，底流（污泥）95 %返回循环，其余的压滤后送废矿井储存^[12.28]。

郴州铀矿采用氯化钡-循环污渣（泥）-分步中和法试生产运行 1 a，共处理矿坑水 14265 m³，最大日处理量为 1920 m³，总污泥体积与处理水体积之比为 1.2 %^[12.28]。

郴州铀矿处理前后矿坑水的水质分析，见表 12-8^[12.28]。

表 12-8 处理前后矿坑水的水质分析

元 素	Ra	U	Cd	As	Cu	Zn	ΣFe	Mn	pH
处理前 / (mg · L ⁻¹)	2.76 Bq/L	0.097	0.164	0.957	1.16	6.25	119.9	15.7	2.2
处理后 / (mg · L ⁻¹)	0.46 Bq/L	0.016	0.065	0.196	0.355	<0.40	0.60	0.33	7.6

对衢州铀矿和赣州铀矿堆浸液吸附铀以后的尾液，采用石灰石-石灰两步中和-沉渣（泥）循环法处理。试验表明，先碱化污泥方法比先酸化污泥方法产生的污泥量少，但石灰的耗量稍多一些。中和到 pH = 7 左右，水中的有害物质浓度就能达到排放要求，pH 值太高反而影响效果。污泥循环的结果是改善了污泥的沉降或过滤性能，从而减少了污泥的体积，如果以沉淀物中有害物质的干重计，不会有明显减少^[12.30]。

参考文献

- [12.1] “三废治理与利用”编委会. 三废治理与利用. 北京：冶金工业出版社, 1995. 127~131.
- [12.2]王金堂. ²²⁶Ra及²³⁰Th在常规酸法铀水冶过程中的迁移形态研究. 铀矿冶, 1994, 13(4): 254~259.
- [12.3]Tsivoglou E C, O’Connell R L. Waste Guide for U Milling Industry. Technical Report No. Wb 2-12. Washington: U. S. Department of Health, Education and Welfare, 1962.
- [12.4]Seeley F G. Problem in the Separation of Ra from Uranium Ore Tailings. Hydrometallurgy, 1977, (2): 249.
- [12.5]Skeaff J M. Distribution of ²²⁶Ra in Uranium Tailings. Report MRP/MSL, CANMET-77-340(J). Ottawa: CANMET, 1977.
- [12.6]Constable T, Snodgrass W J. Leachability of Radioactive Constituents from Uranium Mine Tailings-Final Report Environmental Protection Service. Burlington: Environment Canada, CCIW, 1987.
- [12.7]Snodgrass W J, Robertson J L. Hydrochemical Studies on WTC Lysimeter Tailings. Reporte Canada Centre for Mineral and Energy Technology. Ottawa: CANMET, 1983.
- [12.8]五所. 酸法铀水冶厂废液处理的研究. 铀矿选冶, 1977, (4): 41~47.
- [12.9]陈仕安. 铀水冶厂废水治理的主要技术措施与展望. 铀矿冶, 1998, 17(3): 175~183.
- [12.10]二七二厂. 用重晶石从尾矿坝废水中除镭的小型及扩大试验. 铀矿选冶, 1976, (1): 18~25.
- [12.11]三结合小组. 用软锰矿去除721酸法流程废水中的镭、锰试验. 铀矿选冶, 1977, (1): 34~42.
- [12.12]沈伟文, 石政华. 用软锰矿去除721酸法流程废水中的氟. 铀矿选冶, 1978, (3): 33~40.
- [12.13]陈仕安, 刘建, 黄祥富, 等. 用过磷酸钙深度净化铀水冶厂废水中的氟. 铀矿选冶, 1980, (3): 33~38.
- [12.14]陈仕安, 刘建, 余逵. 沉淀-曝气法处理酸法铀水冶厂的尾矿废水. 铀矿冶, 1983, 2(2): 52~57.

- [12.15]肖甲元. 调pH-活化循环沉淀渣-曝气法净化含镉锰氟废水的半工业试验. 铀矿冶, 1985, 4(4): 52~56.
- [12.16]许道铭, 杨志成, 陈英杰, 等. 氯化钡-石灰沉淀法处理酸法铀水冶厂尾矿坝废水. 铀矿冶, 1983, 2(4): 47~52.
- [12.17]许根福, 蔡志强, 蒋大宾, 等. 七四一矿水冶厂尾矿库外排废水处理工艺研究. 铀矿冶, 1994, 13(3): 185~189.
- [12.18]郑官庆, 刘惠莲, 王治厚. 石灰-氯化钡沉淀法处理某铀水冶厂废水——在尾矿浆中直接沉淀铀和镭. 铀矿冶, 1984, 3(2): 40~46.
- [12.19]陈仕安, 刘建, 余逵, 等. 钡盐沉淀法处理铀水冶厂尾矿坝废水. 铀矿冶, 1984, 3(3): 25~30.
- [12.20]谭宝成, 容军. 七四三矿水冶厂二期尾矿坝废水处理工程改造——氯化钡沉淀法取代软锰矿吸附法除镭. 铀矿冶, 1994, 13(4): 276~278.
- [12.21]曾新昌, 郭建军. 氯化钡-污渣循环-石灰沉淀法处理铀矿废水的研究. 铀矿冶, 1982, 1(2): 45~51.
- [12.22]戴文忠. 磷酸盐法处理含铀废水. 铀矿冶, 1991, 10(3): 48~52.
- [12.23]裘荣庆. 铀钍和镭的生物吸收. 铀矿冶, 1985, 4(4): 62~65.
- [12.24]七一一矿. 从含铀矿坑水中回收铀. 铀矿选冶, 1977, (3): 25~27.
- [12.25]郭德凡. 我国铀矿山矿井水处理技术的发展概况. 铀矿选冶, 1981, (1): 56~60.
- [12.26]七二一矿. 矿坑水处理试验小结. 铀矿选冶, 1976, (1): 26~27.
- [12.27]伍庆昌, 陈儒庆. 处理铀矿山废水的离子交换工艺技术综述. 铀矿冶, 1984, 3(2): 32~39.
- [12.28]杨朝文, 王本仪, 丁桐森, 等. 氯化钡-循环污渣-分步中和法处理七一一矿酸性矿坑水. 铀矿冶, 1994, 13(3): 172~179.
- [12.29]姜举武. 采用高密度污渣返回法处理铀矿山酸性废水的研究. 铀矿冶, 1999, 18(4): 245~254.
- [12.30]钟平汝, 丁桐森, 古江汉. 铀堆浸废水中和沉渣减容与改性方法研究. 铀矿冶, 1997, 16(2): 100~109.