doi:10.3969/j.issn.1671-4172.2022.04.017

含铊铀尾矿库渗出水处理工艺及工程应用

刘津麟,孟　舒,钟平汝,吴永永
(核工业北京化工冶金研究院,北京 101149)

摘　要:为解决广东某铀矿山尾矿库废水中铊元素超标的问题,开展了氧化沉淀除铊的工艺试验研究。小试结果表明:通过石灰中和控制 pH 值在 9～10,氧化剂用量为 2 mL/L,处理后废水中铊含量可降至 0.5 μg/L 以下,满足广东省地方标准。工程应用结果表明:流程运行稳定,除铊效果良好,出水铊含量基本保持在 1 μg/L 左右,吨水处理试剂成本约为 0.99 元。此工艺是一种简单有效、经济可行的废水处理工艺,可作为其他铀矿山含铊废水处理的技术储备。

关键词:铀矿山;铊;废水;尾矿库;工程应用

中图分类号:X751　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1671-4172(2022)04-0110-05

Treatment technology and engineering application of thallium-bearing seepage water from uranium tailings pond

LIU Jinlin, MENG Shu, ZHONG Pingru, WU Yongyong
(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: A technology of removal thallium from thallium-bearing seepage water by oxidation precipitation was studied to solve the problem of the thallium exceeding the standard in a uranium mine tailings pond waste water in Guangdong province. The results show that the thallium content of wastewater can be reduced to less than 0.5 μg/L by neutralizing with lime with the pH between 9 and 10 and adding oxidizing agent dosage of 2 mL/L, which meets the local standard of Guangdong province. The engineering application results show that the process runs stably and the effect of thallium removal is good. The thallium content is maintained at about 1 μg/L and the cost of the reagent per ton is about 0.99 Yuan. This process is a simple, effective, economical, and feasible treatment process for thallium-bearing seepage water and can be used as a technical reservation for thallium waste water treatment for other uranium mines.

Key words: uranium mine; thallium; waste water; tailings pond; engineering application

铊是人体的非必需元素,当环境介质中的铊含量接近或超过规定的阈值,就会对人体健康产生危害。铊对人体的危害主要表现为神经毒性,对人体的最低致死量为 10～15 mg/kg[1]。在动植物及生态系统中,铊的毒性远大于砷、铅、镉和汞等重金属。铊具有较强的迁移性,一旦通过雨水淋浸等环境作用,极易从河道底泥和土壤表层扩散至水体中形成二次污染,对河道下游的用水环境造成恶劣影响。

广东地区矿产资源比较丰富,其中铊元素的本底含量较其他地区也更高。2010 年,广东韶关某冶炼厂将未处理过的废水直接排放至北江[2],致使北江水体中铊含量严重超标,2013 年广西贺江[3]、2017 年四川嘉陵江[4]也都发生过铊污染的安全事件。超标的含铊污水会给当地地区的居民生活带来严重的安全隐患,会产生恶化水质、危害环境及影响动植物生存一系列恶劣影响。当下我国已进入十四五的新一轮五年征程,矿产资源的开发与消耗会不断加速,其中,含铊废水也会逐渐增多,如何处理好这些废水,保证各地矿山企业的安全生产也是当下急需解决的问题。迄今为止,经研究过有效去除废水中铊污染物的方法,大致可以分为化学沉淀法、离子交换法、吸附法、溶剂萃取法、生物处理法及植物

收稿日期:2022-03-03
作者简介:刘津麟(1989—),男,工程师,硕士,核燃料循环与材料专业。

修复法。各种处理方法的特点具体如表 1 所示[5-9]。

目前，研究人员对于含铊废水的处理开展了大量的科学试验研究。田刚[10]使用过氧化氢为氧化剂，采用氧化沉淀的方法处理某铅锌冶炼厂废水，铊去除率可达 99%。巢锰等[11]对比了几种常用的氧化剂，结果表明，通过使用高锰酸钾预氧化后混凝沉淀，可以将废水中的铊降至 0.1 μg/L 以下。LIN 等[12]通过采用离子交换的方法，对湖水中铊的形态和分布做了系统研究。ASLIHAN 等[13]主要描述了一种选择性浓缩的方法，用色谱柱选择性吸附了环境中的铊。SAIMA 等[14]采用处理后的木屑吸附除铊，实验结果表明，木屑作为一种绿色环保的吸附剂可以在复杂体系中有效去除铊。HASSANIEN等[15]使用改性的氨基硅胶作为萃取剂，可以有效预浓缩、分离和测定铊，但要求体系较低的 pH 值，并且容易产生二次污染，并不适合工业化运行。孙嘉龙等[16]通过研究微生物和铊之间相互作用，得到结论，微生物的数量和铊的吸附速度具有正相关关系。

本文对广东省某铀矿山尾矿库渗出水中超量铊的去除进行了试验研究，主要利用化学沉淀法，处理后废水铊指标达到 2 μg/L 以下，并进行了工业级验证试验，处理效果良好，这种经济可行的含铊废水处理方法可为其他铀矿山企业提供借鉴。

表 1　各种含铊废水的处理方法特点

Table 1　Characteristics of treatment methods for thallium removal

方法	特点
化学沉淀法	原料来源广泛，处理成本低，应用价值高，而且对其他一些重金属杂质均有良好的效果。
离子交换法	对重金属离子有良好的处理能力，可以净化废水中的有机物，操作简单、选择性好、不易产生二次污染。缺点是树脂易饱和，再生操作繁琐，不利于现实条件下的推广应用。
吸附法	目前报导的吸附材料主要有活性炭、(纳米)金属氧化物以及生物材料等，缺点是金属氧化物粒度小，容易造成二次污染，并且难以工业化应用。
溶剂萃取法	只能萃取分离少量的铊，多用于定性研究。
生物处理法	依赖酶的作用，其利用微生物的新陈代谢，如细菌、真菌等，将污染物分解、转化，以此达到治理的目的，具有来源广泛、成本低廉及生物可持续等优点，但多用于实验探索。
植物修复法	利用大自然的自身修复净化能力，通过植物根茎叶的呼吸作用、蒸腾作用以及新陈代谢对重金属离子进行收集、转化，形成毒性低的物质，是一种非常环保的治理手段。

1　小试部分

1.1　原料与设备

试验所使用的废水取自该铀矿山尾矿库废水收集池，pH 测定为 4.68，外观清澈透亮，无明显杂质，废水中其他各化学组成及外排标准具体如表 2 所示。

由表 2 数据可以看出，该废水样品中含量超标的指标有 pH 值、U、Tl 和 Mn，其他污染物质浓度均低于排放标准，在本试验过程中，主要考查对于废水中铊的去除效果，其他杂质元素可以在处理过程中协同一并去除，不作主要研究。

设备主要包括：PHS-3C 型 pH 计、IKA 仪科 RW20 数显型悬臂式机械搅拌器。

试剂主要包括：10%次氯酸钠溶液、5%石灰乳溶液。

表 2　含铊废水化学组成及杂质排放标准

Table 2　Chemical composition and impurity discharge standard of thallium-bearing waste water

项目	U/(mg·L^{-1})	Tl^{b}/(μg·L^{-1})	Mn/(mg·L^{-1})	Fe^{2+}/(mg·L^{-1})	Fe/(mg·L^{-1})	SO_4^{2-}/(g·L^{-1})
含量	1.38	9.11	15.9	<0.005	<1	2.27
排放标准^{a}	0.05	2	2	/	/	/

注：a，排放标准执行 GB8978—1996 污水排放综合标准，其中一类污染物执行最高允许排放浓度，二类污染物执行最高允许排放浓度的一级标准；b，Tl 污染物的排放标准执行广东省地方标准《工业废水铊污染物排放标准》。

1.2　试验方法

取 1 L 含铊废水，用石灰乳溶液将废水中和至特定 pH 值后，加入定量 10%次氯酸钠溶液，搅拌反应 10 min，玻璃漏斗自然过滤后取清液分析 Tl 并测量 pH 值。

1.3　试验原理

本试验主要利用氧化混凝沉淀的方法去除废水中的超量铊，处理过程主要发生的化学反应如下：

$$Tl^{+}-2e^{-} \rightarrow Tl^{3+}$$

$$Tl^{3+}+3OH^{-} \rightarrow Tl(OH)_3 \downarrow$$

通过加入氧化剂,将铊(Ⅰ)氧化成铊(Ⅲ),由于铊(Ⅲ)在碱性溶液中的溶解度极低,其溶度积$K_{sp}(Tl(OH)_3)$仅为6.309×10^{-46},因此会形成氢氧化铊沉淀,沉降得以去除。

2 试验结果及讨论

2.1 不同中和终点对除铊效果影响

试验过程分别采用了pH值9.0、9.5、10.0作为中和终点,氧化剂用量为1.5 mL/L废水,试验结果如表3所示。

表3 中和终点对除铊效果影响

Table 3 Influences of neutralization point on thallium removal

中和终点(pH值)	9.0	9.5	10.0
清液Tl含量/($\mu g\cdot L^{-1}$)	2.67	1.94	1.33

由表3可以看出,中和终点为9.0时,清液铊含量为2.67 μg/L,当中和终点提升至10.0时,清液中铊含量降至1.33 μg/L,随着体系pH值的升高,清液中的Tl含量是逐渐降低的,说明在既定的氧化剂用量下,适当提高pH值有助于去除废水中的超量铊。这与试验所使用的氧化剂性质也是一致的,当体系pH值大于9时,次氯酸钠溶液的主要成分为ClO^-,具有较强的氧化性,在当下范围内,体系内存在如下平衡反应:

$$ClO^- + H_2O + 2e^- \leftrightharpoons Cl^- + 2OH^-$$

可知随着pH逐渐增高,反应平衡向左移动,体系内会逐渐形成更多的ClO^-,从而表现出更强的氧化性,反应除杂效果也会更好[16]。

2.2 氧化剂用量对除铊效果的影响

试验过程分别采用了1.00、1.25、1.50、1.75、2.00作为氧化剂用量,中和终点为9.5,试验结果如图1所示。

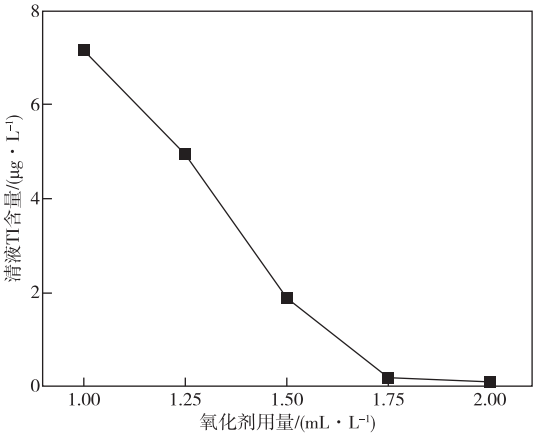

图1 氧化剂用量对除铊效果影响

Fig. 1 Influences of oxidant dosage on thallium removal

由图1可以看出,氧化剂用量为1.00 mL/L时,清液铊含量为7.14 μg/L,除铊效果较差,当氧化剂用量提升至1.50 mL/L时,清液铊含量降至1.86 μg/L,已经达到广东省《工业废水铊污染物排放标准》所要求的排放浓度,继续提升氧化剂用量值为2.00 mL/L时,清液中铊可降至小于0.1 μg/L,去除效果较好,因此从去除效果和成本两个因素综合考虑,氧化剂用量介于1.50~2.00 mL/L是比较合适的。

2.3 体系pH值随反应时间变化规律

试验过程分别考察了在氧化剂用量为2.00 mL/L时,中和终点为9.0、9.5、10.0时,反应过程中pH值的变化情况。试验结果如图2所示。

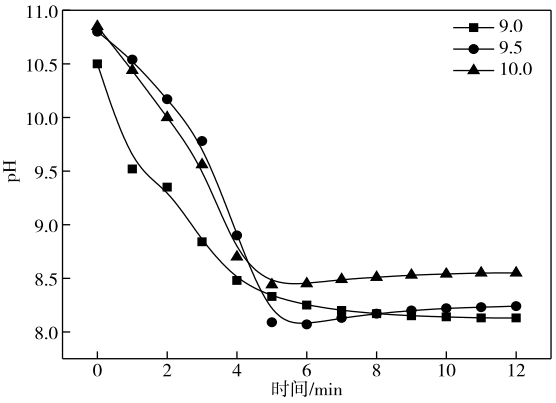

图2 pH值随反应时间变化曲线

Fig. 2 pH value versus reaction time curves

可以看出,在加入氧化剂后,体系的pH值首先会有一定幅度的升高,这是由于氧化剂本身存在一定游离碱,而随着反应进行到4~6 min时,体系pH值会有一个速降,基本降低到8~9,而反应进行到6 min以后,体系pH的变化速率明显降低,由此可以说明,大部分反应可以在6 min之内完成。此外,溶液的颜色随反应进行变化明显,4~6 min溶液颜色由浅黄逐渐过渡到棕色,10 min后整体呈深棕色,再无明显变化。在pH值9.0~10.0,氧化剂用量为2.00 mL/L时,处理后的废水pH值可以达到排放标准。

3 工程应用

含铀尾矿库渗出水除铊工程应用主要采用氧化混凝沉淀的除铊工艺,主要工艺流程如图3所示。废水经收集后首先进入吸附塔进行除铀,吸附尾液进入一级反应槽,在一级反应槽中加入适量的石灰和氧化剂,搅拌反应后进入二级反应槽,添加少量混凝剂以提升沉淀物的沉降性能,反应

后经浓密池和沉降池的沉降作用，上层清液达标后外排[17]。

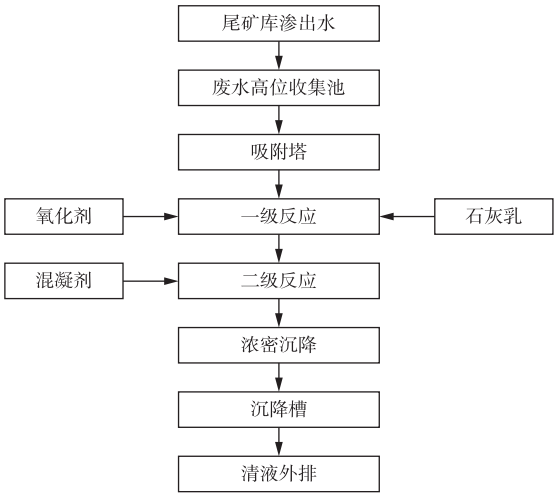

图 3　工程应用工艺流程图

Fig. 3　Engineering application process flow chart

3.1　工程应用运行效果

工程运行为连续处理废水，废水处理量为 60 m^3/h，试剂采用工业石灰，配制石灰乳浓度约为 2%～5%，中和终点为 10.0，氧化剂采用工业级 10%浓度次氯酸钠，混凝剂采用铁铝硫酸盐，用量为 20×10^{-6}。虽然氧化剂存在自分解的特性，但在实际工程应用过程中使用的都是比较新鲜的氧化剂溶液，分解率较低，经测试后，从达标排放和成本控制角度考虑，最终氧化剂用量定在 1.15 L/m^3 废水。具体处理结果见表 4。

由表 4 结果可以看出，采用此工艺流程处理该含铊废水，出水后的铊含量均可以满足广东省《工业废水铊污染物排放标准》规定的 2 μg/L，且工程运行结果比较稳定，运行期间无超标情况，并且处理后废水中的铀和锰均能达到 0.3 mg/L 和 2 mg/L 的排放标准，pH 值也满足排放要求。

表 4　工程应用处理后废水检测结果

Table 4　Results of wastewater after engineering application treatment

日期	处理后 pH 值	U/(mg・L^{-1})	Mn/(mg・L^{-1})	Tl/(μg・L^{-1})
1	8.89	0.059	0.337	0.69
2	8.87	0.107	0.389	1.13
3	8.08	0.176	0.411	
4	8.11	0.214	0.426	1.01
5	7.97	0.228	0.526	0.87
6	7.92	0.170	0.484	0.78
7	7.87	0.196	0.400	0.87
8	8.04	0.193	0.432	1.10
9	7.89	0.174	0.519	1.24
10	7.82	0.212	0.442	1.35
11	7.74	0.178	0.421	0.91
12	8.87	0.142	0.389	1.66
13	8.47	0.121	0.337	1.65
14	7.95	0.163	0.421	1.48
15	7.91	0.162	0.579	
16	7.74		0.421	

3.2　工程应用试剂成本

该工程应用的吨水试剂成本具体如表 5 所示。使用此工艺流程参数的吨水处理试剂成本约为 0.99 元，从含铊废水的处理情况来看，成本较低，可行性高。

表 5　工程应用试剂成本核算表

Table 5　Cost of engineering application reagent

试剂	用量	单价/(元・t^{-1})	合计/元
氧化剂	1.15 L	750	0.862 5
混凝剂	0.02 kg	1 200	0.024
石灰	0.15 kg	700	0.105
总价			0.991 5

4 结语

1)氧化剂定量的前提下,适当提高中和终点pH值,可以提高氧化剂性能,从而提升除铊效果。在确定中和终点后,适当提升氧化剂用量也可以显著提升除铊效果,两者对于除铊是一个协同过程。最终处理后废水中铊含量远低于标准规定的2 μg/L。

2)根据工程应用的结果可以知道,此工艺流程对于铀矿山含铊废水处理效果良好,系统运行稳定,出水性质稳定,其中Tl含量基本保持在1 μg/L左右,Mn含量基本保持在0.5 mg/L左右,U含量基本保持在0.2 mg/L以下。经过成本核算,吨水处理的试剂成本约为0.99元,成本较低,可行性高。综合以上,此工艺流程对于铀矿山的含铊废水处理简单有效、经济可行。

参 考 文 献

[1] 李薇,吴楠楠,龚奂彰,等.含铊工业废水的处理技术研究现状[J].工业水处理,2018,38(12):7-9.
LI Wei,WU Nannan,GONG Huanzhang,et al. Research status of the treatment technologies for industrial wastewater containing thallium[J]. Industrial Water Treatment,2018,38(12):7-9.

[2] 田欢,赵卓,赖莉,等.含铊废水的处理方法的研究现状及发展趋势[J].材料导报A:综述篇,2018,32(12):4100-4106.
TIAN Huan,ZHAO Zhuo,LAI Li,et al. Treatment of thallium contained wastewater: Research status and development trend[J]. Material Guide A:Review,2018,32(12):4100-4106.

[3] 张鲲,胡俊良,刘孟合,等.广西贺州石龙河上游地下水铊污染机理探讨[J].华南地质与矿产,2020,36(1):65-71.
ZHANG Kun,HU Junliang,LIU Menghe,et al. Discuss on thallium pollution mechanism of groundwater in the upper reaches of Shilong river in Hezhou,Guangxi[J]. Geology and Mineral Resources of South China,2020,36(1):65-71.

[4] 王一惠.浅谈地方政府公共危机处理中存在问题及对策——以嘉陵江铊污染事件为例[J].西部社会,2018(6):24-25.
WANG Yihui. Problems and countermeasures in public crisis management of local governments:Taking thallium pollution in Jialing river as an example[J]. New West,2018(6):24-25.

[5] 肖祈春,肖国光,余侃萍,等.含铊废水污染及其治理技术[J].金属材料与冶金工程,2015,43(1):54-55.
XIAO Qichun, XIAO Guoguang, YU Kanping, et al. Technology for pollution control of thallium-containing wastewater[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering,2015,43(1):54-55.

[6] 万顺利,马明海,徐圣友,等.水体中铊的污染治理技术研究进展[J].水处理技术,2014,40(2):15-19.
WAN Shunli, MA Minghai, XU Shengyou, et al. Removal technologies of thallium from wastewater: A review[J]. Technology of Water Treatment,2014,40(2):15-19.

[7] 刘娟,王桉,解小凡,等.含铊废水微生物处理技术的研究进展[J].环境与健康杂志,2015,32(2):183-185.
LIU Juan,WANG An,XIE Xiaofan,et al. Research progress on microbial treatment technology of wastewater containing thallium[J]. Journal of Environment and Health,2015,32(2):183-185.

[8] 谢敏,王辉.冶炼行业含铊废水处理工艺解析[J].中国有色冶金,2016(6):63-65.
XIE Min, WANG Hui. Analysis of Tl-bearing wastewater treatment for the smelting industry[J]. China Nonferrous Metallurgy,2016(6):63-65.

[9] 刘陈敏.废水中铊的去除方法研究[D].广东:广州大学,2016.
LIU Chenmin. Research on thallium removal from wastewater[D]. Guangdong:Guangzhou University,2016.

[10] 田刚.氧化-沉淀法处理冶炼废水中铊的研究[J].山西冶金,2018,41(4):51-53.
TIAN Gang. Treatment of thallium in smelter wastewater by oxidation-precipitation process[J]. Shanxi Metallurgy,2018,41(4):51-53.

[11] 巢锰,林鹏飞,胡小芳,等.多种氧化剂对水中铊的去除效果试验研究[J].城镇供水,2012(6):26-27.
CHAO Meng, LIN Pengfei, HU Xiaofang, et al. Study on removal efficiency of thallium in water by various oxidants[J]. City and Town Water Supply,2012(6):26-27.

[12] LIN TSER-SHENG,NRIAGU JEROME. Thallium speciation in the great lakes[J]. Environmental Science and Technology,1999,33(19):3394-3397.

[13] ASLIHAN K, MUSTAFA S, LATIF E. Selective preconcentration of thallium species as chloro and iodo complexes on Chromosorb 105 resin prior to electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Talanta,2011,85(4):1974-1979.

[14] SAIMA Q M,NAJMAMEMONB,AMBER R S,et al. Sawdust:A green and economical sorbent for thallium removal[J]. Chemical engineering Journal,2008,140(1/2/3):235-240.

[15] HASSANIEN M M, KENAWY I M, MOSTAFA M R. Extraction of gallium,indium and thallium from aquatic media using amino silica gel modified by gallic acid[J]. Microchimica Acta,2011,172(1/2):137-145.

[16] 孙嘉龙,肖唐付,宁增平,等.几株真菌对铊吸附作用的初步研究[J].矿物岩石地球化学通报,2011,30(3):341-344.
SUN Jialong,XIAO Tangfu,NING Zengping,et al. Adsorption of Thallium by microbes:A case study of fungus[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2011, 30(3):341-344.

[17] 陈达宇,蔡森林,涂国清,等.含铊酸性废水强化氧化混凝处理研究[J].安徽农业科学,2013,41(13):5916-5918.
CHEN Dayu, CAI Senlin, TU Guoqing, et al. Research on thallium treatment in acidic wastewater by strengthened oxidation coagulation[J]. Journal of Anhui Agriculture Science,2013,41(13):5916-5918.

(编辑:周叶)