

Removal of Uranium from Uranium-Containing Wastewater by Zero-Valent Iron (ZVI)

Zhiqiang Zhang, Diyun Chen, Gang Song

School of Environmental Science & Engineering, Guangzhou University, Guangzhou, China

Email: soarfreely08@163.com

Abstract : Batch experiments were conducted to investigate the effects of ZVI dosage, the initial U(VI) concentrations, initial solution pH, reaction time, and temperature on U(VI) removal with zero-valent iron (ZVI). It was demonstrated that U(VI) was removed effectively from solution. ZVI dosage, the initial U(VI) concentrations and initial solution pH have great effect on the removal of U(VI), and the 0.05g/50ml ZVI dosage, pH=4 can be best, which can get a 98.3% removal, while the effect of temperature is quite small.

Key words: zero-valent iron; uranium-containing wastewater; removal efficiency

零价铁 (ZVI) 处理含铀废水的实验研究

张志强, 陈迪云, 宋 刚

广州大学环境科学与工程学院, 广州, 中国, 510006

Email: soarfreely08@163.com

摘 要: 通过序批实验, 研究了零价铁(ZVI:Zero-valent Iron)对含铀废水中铀的去除效果, 考察了零价铁(ZVI)投加量、U(VI)初始浓度、溶液pH、温度及反应时间等因素的影响, 结果表明零价铁(ZVI)对含铀废水中的U(VI)有较好的去除效果, 零价铁的投加量、溶液的pH和U(VI)的初始浓度对铀的去除率影响较大, 投加量为0.05g/50ml, pH=4时U(VI)的去除效率最佳, 能达到98.3%, 而温度对其影响则相对较小。

关键词: 零价铁; 含铀废水; 去除效率

1 前言

铀及其化合物是核工业中不可或缺的重要原料之一, 而通过核反应产生的核辐射线和人工制取的铀同位素更是成为许多科研领域中最有效的研究工具。而在此过程中, 铀及其化合物进入水体也是不可避免的。根据IAEA 推荐, 低浓度含铀废水是指其放射性活度浓度范围在 $37 \sim 3.7 \times 10^5$ Bq/L, 所含的主要放射性元素为铀、一般还含有钍、镭等放射性元素和重金属等其它污染物质的废水^[1]。近年来, 随着中国核电事业的迅速发展, 铀矿开采不断加强, 铀的生产和应用不断扩大, 退役核设施的不间断处理, 由此而产生的放射性含铀废水的数量越来越大。如何有效地清除水体中的低浓度铀正引起人们越来越多的关注。

放射性含铀废水的处理方法包括化学(混凝) 沉

淀、离子交换、蒸发浓缩、吸附等传统基本处理工艺, 另外液膜分离、微生物法等新技术的引入使得含铀废水的处理技术得到进一步发展。而自从 Ginham 和 O'Hannesin^[2]提出金属铁屑可以用于地下水的原位修复以来, 用 Fe^0 金属促进还原污染物就成为一个非常活跃的研究领域。零价铁(ZVI)具有廉价、高还原势和反应速度快的特点, 可以通过吸附、还原、微电解、沉淀等机理去除水中污染物如含氯有机物、含氮有机物、垃圾渗滤液、重金属等的污染物修复^[3,4]。国内外有关零价铁(ZVI)去其他除重金属的报道较多, 但对含铀废水的处理却鲜有报道^[5]。笔者以对环境与人体健康危害严重的铀作为研究对象, 在实验室条件下研究用高纯度零价铁(ZVI)去除铀的效率, 并考察零价铁投加量、pH、铀初始浓度、反应时间、温度等因素对铀去除率的影响, 为零价铁(ZVI)修复污染水体提供依据。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40872201)

2 材料与方法

2.1 实验材料

高纯度铁粉(分析纯, >98%); U_3O_8 配成铀标准溶液, 实验所需的其他浓度的铀溶液由铀标液稀释而成, 现用现配; 磷酸、三氯化钛、亚硝酸钠、硫酸亚铁铵、钒酸铵等实验所需试剂均为分析纯; 试验用水为去离子水。

2.2 分析方法

溶液中的 U(VI) 采用《中华人民共和国核工业部部颁标准 EJ267.2-84》(1984) 中方法进行测定。

2.3 实验方法

将一定量的零价铁(ZVI)加入成有 50ml 含有已知浓度 U(VI) 溶液的磨口锥形瓶中, 恒温振荡一定时间, 观察不同初始浓度 (50、100、150、200、250、300mg/L), 不同温度 (15、25、35、45℃), pH 值 (2、3、4、5、6、8、9), ZVI 用量 (0.025、0.05、0.1、0.2、0.25、0.5、0.75), 反应时间 (30、60、90、120、150min) 等条件下 U 的浓度变化, 并计算去除率。除特殊说明外, ZVI 的投加量均为 0.05g/50ml, U(VI) 的初始浓度均为 100mg/L, 反应温度均为 25℃, 反应时间均为 120min, 转速均为 150r/min, 每个样品设三个平行实验。实验过程中溶液的 pH 用 1mol/L 的 HCl 和 1mol/L 的氨水进行调节。

3. 结果与讨论

3.1 ZVI 投加量对 U(VI) 去除率的影响

研究了 U(VI) 初始浓度为 100mg/L, 初始 pH 为 4 时, ZVI 投加量对 ZVI 去除 U(VI) 的影响。由图 1 可以看出随着 ZVI 投加量的增加, U(VI) 的去除率则随之增加。在 ZVI 的投加量由 0.025g 增加到 0.05g 的过程中, U 的去除率有 47.8% 增加到 97.6%, 而再继续增加 ZVI 的投加量, 其去除率则变化不大。这是因为当废水中金属离子的浓度一定时, 随着 ZVI 投加量的增加, Fe^0 与铀酰离子接触的几率增加, 可供反应的 Fe^0 增多, Fe^0 表面反应吸附的铀酰离子绝对量增加, 所以达到平衡时, 溶液中 U(VI) 浓度降低, 因而去除率就高^[6]。但是一旦反应达到平衡, 投加量对其的影响就相对不大, 所以其去除率也就不会再明显提高。

3.2 U(VI) 初始浓度的影响

在 ZVI 投加量为 0.05g, 初始 pH 为 4 的条件下,

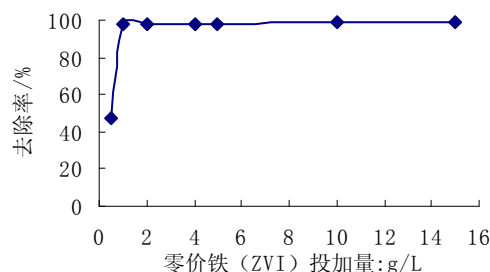


Fig.1 Effect of dosage of ZVI on U removal by ZVI

图 1 ZVI 投加量对 U(VI) 去除率的影响

考察了不同 U(VI) 初始浓度 50、100、150、200、250、300mg/L 对 ZVI 去除 U(VI) 的影响。如图 2 所示, 水中 U(VI) 的去除率随着 U(VI) 初始浓度的升高呈下降趋势。初始浓度为 50mg/L 时, U 的去除效率达到 98.5%, 水中 U(VI) 初始浓度越高, 去除率越低, U 初始浓度为 300mg/L 时, 其去除率只有 44.9%。

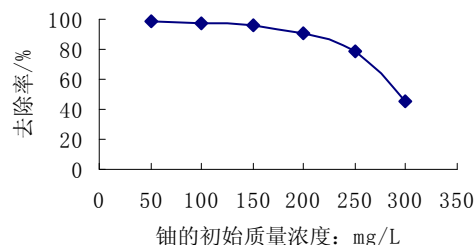


Fig.2 Effect of initial of U concentration on U removal by ZVI

图 2 U(VI) 初始浓度对去除率的影响

3.3 pH 值的影响

在 U 初始浓度为 100mg/L, 投加量为 0.05g 时, 研究了 pH 值在 2-9 范围内对 ZVI 去除 U(VI) 的影响。如图 3 所示, 随着溶液初始 pH 从 2 增加到 4, U 的去除效率曾增加趋势, 当 pH 从 4 增加到 9 时, U(VI) 的去除率则呈明显的下降趋势, 在 pH =4 时, U(VI) 的去除率最大, 高达 97.6%。由此可见弱酸性条件更有利于 ZVI 去除 U(VI), 究其原因可能是因为, 在弱酸条件下, ZVI 会与溶液中的 H^+ 反应, 生成一些 Fe^{2+} , Fe^{2+} 氧化形成水合氧化铁及其水解产物 $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_2^+$ 等络离子, 他们都有很轻的絮凝性能, 容易和 UO_2^{2+} 发生吸附、絮凝、和沉淀^[7,8]。而在 pH 从 2 到 4 变化的过程中, U(VI) 的去除率越来越高, 说明强酸条件下, 对 U(VI) 的去除有一定的抑制作用, 其可能原因是当溶液过酸时, ZVI 会与 H^+ 反应, 生成大量的 Fe^{2+} , 对 Fe^0 与铀酰离子的反应起抑制作用。

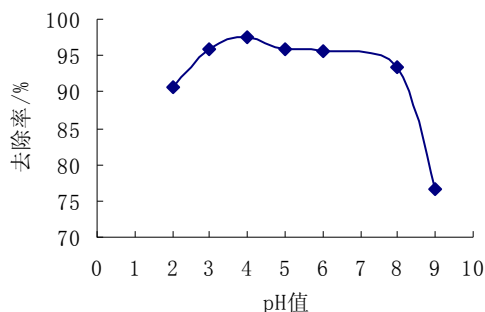


Fig3 Effect of pH on U(VI) removal by ZVI

图3 pH 值对去除率的影响

3.4 温度的影响

在 U 初始浓度为 100mg/L, 投加量为 0.05g, pH 为 4 时, 考察了温度对 ZVI 处理含铀废水的影响。实验结果如图 4 所示, 在所选温度范围内, U(VI) 的去除率随着温度的升高而升高。在 15℃ 时, 去除率为 94.4%, 但当温度为 45℃ 时, 去除率为 98.7%。这说明升高温度有利于 U(VI) 去除, 但当温度超过 25℃ 时, 温度对去除率的影响不显著。这可能是由于 ZVI 的腐蚀过程是吸热反应, 升高温度有利于对 U(VI) 的吸附, 但吸附过程则是放热反应, 温度升高则不利于吸附, 两种作用使得温度对 ZVI 去除 U(VI) 的效果不明显, 此结果与刘凤莲^[9]等人的研究结果一致。

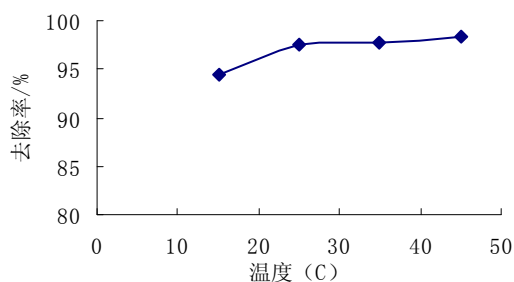


Fig.4 Effect of temperature on U(VI) removal by ZVI

图4 温度对去除率的影响

3.5 反应时间对 U(VI) 去除率的影响

在 U(VI) 初始浓度为 100mg/L, 投加量为 0.05g, pH 为 4, 温度为 25℃ 时, 考察了反应时间对 ZVI 处理含铀废水的影响。实验结果如图 5 所示, 反应的初始阶段, 溶液中的 U(VI) 去除率随时间变化比较快, 90min 时, 溶液中 U(VI) 的去除率达到 84.3%, 之后溶液中 U(VI) 的去除率随时间的变化变化缓慢, 150min 时, 溶液中 U(VI) 的去除率达到 97.9%。这可能主要是

由于刚开始反应的过程中, 溶液中有大量的 H^+ , 且铁粉表面附着的沉淀物也相对较少, 从而使得该时间阶段 U(VI) 的还原沉淀反应去除比较快, 随着反应的进行, 溶液中 pH 值也相应提高, 零价铁的腐蚀产物铁氧化物也会附着在零价铁的表面, 阻碍反应的进行, 使得反应速率变慢。

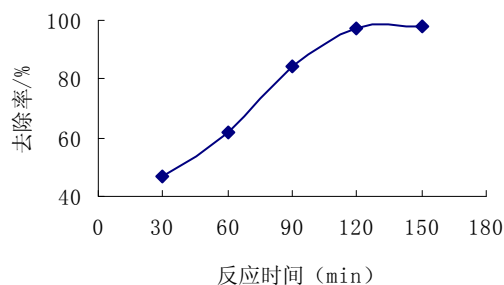


Fig.5 Effect of reaction time on U(VI) removal by ZVI

图5 反应时间对去除率的影响

3 讨论

ZVI 具有一定的比表面积, 电负性很大, 电极电位 $E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0.44V$, 具有还原能力, 可将金属活动顺序表中排于其后的金属置换出来并沉积在铁的表面, 还可将氧化性较强的离子或化合物及某些有机物还原。 Fe^{2+} 具有还原性, $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V$, 因而当水中有氧化剂存在时, Fe^{2+} 可进一步被氧化成 Fe^{3+} , 并在一定的 pH 条件下, 可形成铁的氢氧化物, 其对溶液中的污染物有吸附和絮凝的作用。

ZVI 去除含铀废水中的 U(VI), 其机理通常认为是集中作用共同作用的结果, 可能发生的反应为^[10,11]:

- (1) $Fe^{2+} + 2e = Fe$ $\varphi^0(Fe^{2+}/Fe) = -0.440V$
- (2) $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ $\varphi^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V$
- (3) $Fe^0 + UO_2^{2+} \rightarrow UO_2 + Fe^{2+}$
- (4) $UO_2^{2+} + 2Fe^{2+} \rightarrow UO_2 + 2Fe^{3+}$
- (5) $UO_2^{2+} + H_2 \rightarrow UO_2 + 2H^+$
- (6) $UO_2^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow UO_2 + 2Fe^{2+}$
- (7) $2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 5H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 4H^+$

本研究通过 ZVI 投加量、U(VI) 的初始浓度、溶液 pH 值, 反应时间和温度等几个因素对 ZVI 处理含铀废水进行了研究, 结果表明, 零价铁对含铀废水中的 U(VI) 有较好的去除效果, 零价铁的投加量、溶液的 pH 和 U(VI) 的初始浓度对铀的去除率影响较大, 投加量为 0.05g/50ml, pH=4 时 U(VI) 的去除效率最佳, 能达到 98.3%, 而温度对其影响则相对较小。对 ZVI 去除 U(VI) 的反应机理和反应产物还有待于进

一步探讨，从而为实际应用奠定理论基础。

致谢

本研究在进行过程中，得到导师陈迪云教授的大力支持，陈教授为本人进行了亲身指导并提出了很多宝贵意见。另外，宋刚副教授也为本研究的进行给予了悉心指导，再此一并感谢。

References (参考文献)

- [1] WEI Guang-zhi, XU Le-chang. Treatment technology of low concentration uranium-bearing wastewater and its research progress[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2007, 26 (2) : 90-95.
魏广芝, 徐乐昌低浓度含铀废水的处理技术及其研究进展[J]. 铀矿冶, 2007, 26 (2): 90-95.
- [2] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by
- [3] LIU Zhen-zhong, DENG Hui-ping, ZHAN Jian. Situation and development of zero-valence iron in water treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 10: 13-16
刘振中, 邓慧萍, 詹健. 零价铁在水处理技术中的研究现状及发展趋势[J]. 工业水处理, 2007, 10: 13-16
- [4] Wilkin R T, McNeil M S. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage[J]. Chemosphere, 2003, 53 (7): 715-725.
- [5] Gu B, Liang L, Dickey M J, et al. Reductive precipitation of uranium (VI) by zero-valent iron [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32 (21) : 3362-3373.
- [6] ZHANG Chun. Experimental research on immobilization of U(VI) in solution by zero-valent iron and hematite[D]. Master degree thesis of South China University, 2007
张纯. 零价铁和赤铁矿去除污染水体中U(VI)的实验研究[D]. 南华大学硕士学位论文, 2007.
- [7] ZHANG Dao-yong, PAN Xiang-liang, SONG Ying-xia, et al. Removal of Antimony from Water by Zero-valent Iron[J]. Earth and Environment, 2009, 37(3) : 315-318
张道勇, 潘响亮, 宋颖霞, 等. 零价铁去除水中锑(Sb) 的研究[J]. 地球与环境, 2009, 37(3) : 315-318
- [8] CHEN Yu, QUAN Xie. The Mechanism of the Treatment of Wastewater Using Zero-Valent Iron and Its Application[J]. Research of Environmental Sciences, 2000, 13(5): 24-26
陈郁, 全燮. 零价铁处理污水的机理及应用[J]. 环境科学研究, 2000, 13(5): 24-26
- [9] LIU Feng-lian, LIU Xing-rong. Removal of Chromium (VI) with Zero Valent Iron: an Experimental Research[J]. Journal of Environmental Health, 2009, 26(2): 139-141.
刘凤莲, 刘兴荣. 零价铁脱除水中六价铬的实验研究[J]. 环境与健康, 2009, 26(2): 139-141.
- [10] Puls R W, Paul C J, Powell R W. The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate contaminated ground water: a field test [J]. Applied Geochemistry, 1999, 6989-1000.
- [11] C. Noubactep, A. Schoner, G. Meinrath. Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by elemental iron. Journal of Hazardous Materials. 2006, 132 (2-3): 202-212