

文章编号:1673-0062(2015)02-0020-05

雨水作用下铀尾矿中主要污染物的释放特征

周新尧¹, 谭凯旋^{1*}, 刘泽华², 李咏梅¹, 谭婉玉¹, 李春光¹, 周泉宇¹, 胡佩¹

(1. 南华大学核资源工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学城市建设学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:以广东某铀矿的堆浸尾矿为研究对象, 通过静态和动态淋浸实验, 研究了雨水作用下铀尾矿中主要污染物的溶出特征和机制. 结果表明, 尾矿—水作用过程中有大量 H^+ 、铀(U)和硫酸根离子(SO_4^{2-})等污染物释放, 静态淋浸的浸出液 pH 变化范围为 3.3~3.71, U 和 SO_4^{2-} 的最大浓度分别为 124 mg/L、5.28 g/L; 动态淋浸的浸出液 pH 变化范围为 3.34~4.08, U 和 SO_4^{2-} 的最大浓度分别为 438.95 mg/L、7.9 g/L. U 和 SO_4^{2-} 的释放前期迅速, 后期较缓慢. 尾矿表面吸附的铀酰络合物的溶解是导致 U 快速释放的主要原因.

关键词:铀尾矿; 污染物释放; 淋浸

中图分类号:X591 **文献标识码:**B

Releasing Characteristics of the Main Pollutants from Uranium Tailings Acting with Rain

ZHOU Xin-yao¹, TAN Kai-xuan^{1*}, LIU Ze-hua², LI Yong-mei¹,
TAN Wan-yu¹, LI Chun-guang¹, ZHOU Quan-yu¹, HU Pei¹

(1. School of Nuclear Resources Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;
2. School of Urban Construction, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Static and dynamic leaching experiment were conducted for the heap leaching tailings from Some Uranium Mine, Guangdong, to study the leaching characteristics of the main contaminants from uranium tailings contacted with rain. The results show that quantities of H^+ , uranium(U) and sulfate ion (SO_4^{2-}) were released in the process of tailings-water interaction. In the case of static leaching experiment, the pH of leachate ranges from 3.3 to 3.71, the maximum concentration of U and SO_4^{2-} are 124 mg/L and 5.28 g/L respectively. In dynamic leaching test, the pH of leachate ranges from 3.34 to 4.08, the max-

收稿日期:2015-03-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11275093)

作者简介:周新尧(1983-),男,湖南衡阳人,南华大学核资源工程学院硕士研究生.主要研究方向:溶浸采矿.*通讯作者.

imum concentration of U and SO_4^{2-} are 438.95 mg/L and 7.9 g/L respectively. The release of U and SO_4^{2-} were fast in the initial stage and then became slow. It indicates that the fast release of U is mainly due to the dissolution of uranyl complex absorbed on the tailings surface.

key words: uranium tailings; contaminants release; leaching

0 引言

铀矿开采、加工和水冶过程中产生了大量的尾矿,这些尾矿常被集中堆置在地表的特定地方形成了尾矿库^[1].虽然尾矿中绝大部分的铀已被提取,但仍有一定量的铀残留在尾矿中,原矿石中的铀系子体除了氡及其短寿命子体在矿石的破碎、磨细和浸出过程中释放外,其余大部分残留在尾矿内^[2].在长期的自然风化、水—岩反应等地球化学作用下,尾矿中的放射性核素,非放射性元素将被释放^[3-5],这些污染物会随库区水系向地下或周边区域扩散,对环境造成污染,进而危害人类健康.因此,研究水存在条件下尾矿中铀等污染物的释放尤为重要^[6].目前国内外许多科研人员利用静态和半动态淋浸实验研究固体废物长期缓慢的环境行为,淋浸过程中元素的释放规律可以反映地球化学作用下固体—水的相互作用机制. Dutta 等采用静态淋浸的方法研究了粉煤灰中有毒元素的长期浸出行为以评估粉煤灰作为回填材料的环境效应^[7]; Abdel 等以水泥和粘土合成材料为基质采用静态实验研究¹³⁷Cs、⁶⁰Co 和¹⁵²Eu 等放射性核素的长期释放规律,认为这些核素主要通过扩散作用而释放进入淋浸液中^[8]. Moon 和 Dermatas 对受铅污染的人工合成土壤进行半动态淋浸实验,以探究粘土对铅释放的影响以及铅的浸出机制^[9-10]. Chakrabarty 等对铀矿和铜矿冶炼行业产生的固体废物进行了为期 142 d 的半动态淋浸实验,研究表明控制铀从这些废物中释放的过程为颗粒表面可溶性物质的溶解和通过尾矿孔隙的扩散^[11].朱莉等用半动态淋浸实验模拟了铀尾矿中铀、钍及部分金属的释放规律,发现淋浸剂的酸度、尾矿粒度及浸泡时间不同程度地影响了元素的迁移释放量^[12].

我国南方铀矿众多,经过 50 余年的开采(主要采用硫酸提铀)产生了大量尾矿,且这些尾矿的堆置区域地处热带、亚热带,降雨量大、周期长、气温高,这些铀尾矿库的地球化学作用可能与国外的铀尾矿库存在差异,但是针对我国南方铀尾

矿库核素迁移规律的研究还较少,而这些是进行铀尾矿库修复和管理的基础.因此,本文以广东韶关某铀矿的堆浸尾矿为研究对象,采用该地区雨期的天然降雨对尾矿同时开展了静态和动态淋浸实验,探究了铀尾矿中铀及其他污染物在雨水淋溶下的释放行为和机理,对该库区的污染控制和环境治理有重要的指导意义,还能够对尾矿中资源回收提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验样品

样品取自广东某铀矿的尾矿库,该铀矿为花岗岩型,与铀矿化紧密伴生的蚀变主要是硅化、赤铁矿化、黄铁矿化及紫黑色萤石化,脉石矿物有微晶石英、萤石、方解石和少量绿泥石、绢云母等,金属矿物以沥青铀矿为主,另有少量的铀黑、硅钙铀矿等铀的次生矿物,与沥青铀矿伴生的金属矿物主要是黄铁矿,其次为赤铁矿和少量的方铅矿等.该铀矿近十多年采用地表酸法(H_2SO_4)堆浸提取铀,堆浸后的尾渣经石灰中和处理后排放至尾矿库.

尾矿样品的筛分分析表明堆浸尾矿粒度较大,分布范围主要在 0.1~10 mm 之间,占 93% 左右,其中 1~10 mm 的粒度占 70% 左右.采集的铀尾矿经风干、掺和、缩分后制备成实验样品.此外,称取 3 份磨至 200 目的尾矿样品,每份 0.5 g,用 TiCl_3 还原— NH_4VO_3 氧化滴定法(一部全溶)^[13]测定尾矿样品中的铀含量.

1.2 实验方法

1.2.1 实验所用试剂

采用天然雨水(pH = 5.2)作为淋浸剂.分析铀浓度及 SO_4^{2-} 浓度所用主要试剂有磷酸、硫酸亚铁铵、三氯化钛、亚硝酸钠、尿素、二苯胺磺酸钠、钒酸铵、浓硫酸、盐酸联苯胺,以上所用试剂均为分析纯,实验用水为去离子水.

1.2.2 静态实验

取 1 kg 全尾矿样,置于容积为 5 L 的聚乙烯塑料桶内,按固液比 1:1 加入天然雨水 1 L,连续

浸泡 60 d. 为避免浸泡液蒸发损失, 塑料桶加盖封口. 浸泡过程中, 按设定的时间间隔量取 30 mL 上清液, 分别测定 pH 值、U 及 SO_4^{2-} 浓度. 每次取样前将浸泡液和尾矿样轻轻摇动, 以保证浸泡液的均匀性, 取样后立即向桶里补加 30 mL 雨水, 以保证固液比不变.

1.2.3 动态淋浸实验

以开放体系进行持续动态淋浸实验, 使得尾矿处于风化、氧化状态. 将 10 kg 左右的铀尾矿样品装入有机玻璃柱中, 柱的内外径分别为 100、110 mm, 高为 1 000 mm, 柱的上端铺一层滤纸以保证淋滤均匀, 下端填装 50 mm 左右石英砂作为过滤层. 控制每天的淋滤量在 1 000 mL 左右. 按设定的时间间隔定时收集滤液, 准确量取淋滤液体积并马上测定 pH、U 及 SO_4^{2-} 的浓度.

pH 值及电位采用 pH-3C 型酸度计(上海雷磁公司)测定, 浸出液中的 U 浓度采用 TiCl_3 还原— NH_4VO_3 氧化滴定法测定, SO_4^{2-} 浓度采用盐酸联苯胺滴定法测定.

2 结果与讨论

2.1 铀尾矿 pH 值及其铀含量

经测定铀尾矿的初始 pH 为 3.95, 测定方法参照文献 [12], 尾矿中 U 的平均含量为 303 mg/kg, 对比我国普通土壤铀含量为 0.1 ~ 4.5 mg/kg^[14], 可知该尾矿中铀含量明显高于我国普通土壤铀含量水平. Fernandes 认为铀尾矿和原铀矿的成分几乎一致, 虽然经过 H_2SO_4 的淋浸, 尾矿中还是存在黄铁矿^[5], 而且石灰只是在短期内中和尾矿中的酸性物质, 使尾矿呈碱性并固定镭等放射性核素, 但在长期的地球化学作用下, 尾矿中残留的硫化物将氧化产酸. 由于本实验所用铀尾矿取自尾矿库表层, 且其原矿以沥青铀矿为主, 而与该沥青铀矿伴生的金属矿物主要是黄铁矿, 堆浸后的尾矿中可能残留有黄铁矿, 尾矿堆置在地表, 在氧气、水及微生物的作用下黄铁矿发生氧化, 产生硫酸. 但尾矿中硫化物含量毕竟较少, 产酸量有限, 而尾矿的酸性较强, 这也可能是因为该铀尾矿入库前虽然经石灰中和和处理, 但石灰对铀尾矿中的余酸处理不完全.

2.2 浸出液酸度及 U 和 SO_4^{2-} 的释放特征

铀尾矿—水相互作用时 pH、U 及 SO_4^{2-} 的浓度随时间变化的趋势如图 1 所示. 由图可见尾矿与水相互作用过程中有大量 H^+ 、U 和 SO_4^{2-} 释放

进入水中.

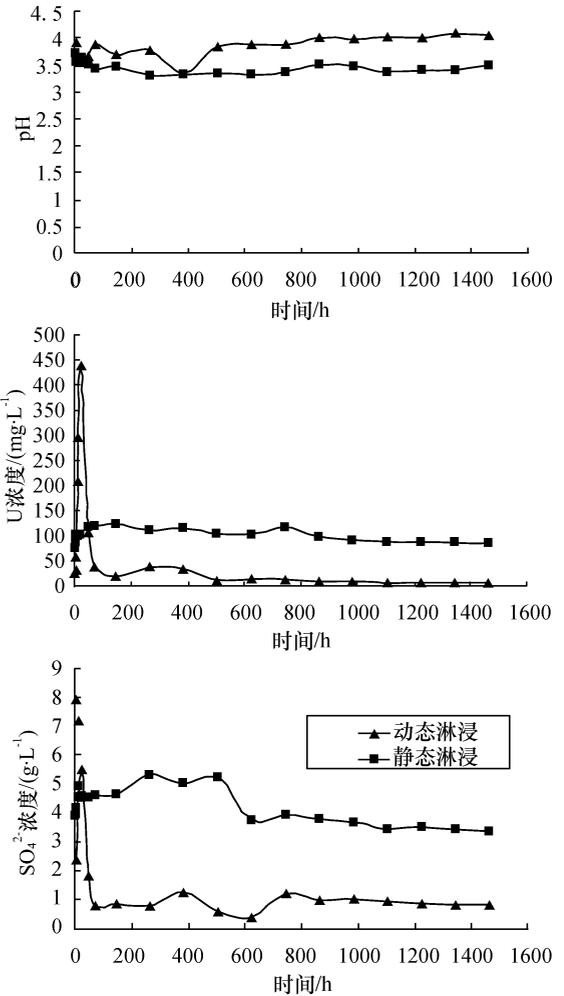


图 1 浸出液的 pH 及 U 和 SO_4^{2-} 浓度变化曲线

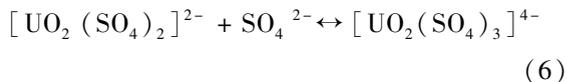
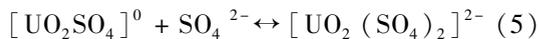
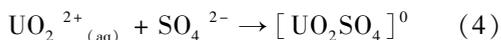
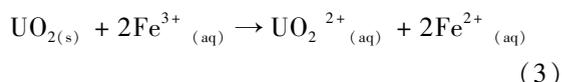
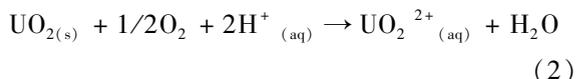
Fig. 1 Curves of pH and concentration of U and SO_4^{2-} of leachate from the static and dynamic leaching experiment

静态淋浸的浸出液 pH 值位于 3.3 ~ 3.71 之间, 变化幅度较小, 动态淋浸的浸出液 pH 值变化幅度比静态淋浸的大, 位于 3.34 ~ 4.08 之间. 从尾矿与水作用 0.5 h 到 384 h 时间间隔内, pH 随时间总体降低, 水与尾矿作用 0.5 h 时, 静态和动态实验浸出液的 pH 分别降至 3.71, 3.75, 小于尾矿初始 pH = 3.95, 经过 384 h 的淋浸, pH 分别降至最低值 3.33, 3.34. 这是由于雨水中的 Na^+ 、 Mg^{2+} 等金属阳离子置换了吸附在尾矿颗粒表面的可交换的 H^+ , 从而降低了淋滤液的 pH 值. 但随着尾矿中 H^+ 不断被雨水带走, 后期浸出液的 pH 值均缓慢增大.

淋浸初期, 两种实验的浸出液中 U 浓度均有

急剧上升的趋势,动态淋浸中,经过 24 h 淋洗 U 浓度达到最大值 438.95 mg/L,随后铀浓度大幅降低,最后几乎处于稳定状态,这与朱莉及 Chakrabarty 等人的铀尾矿淋浸结果较为一致.静态实验中,U 浓度增加到最大值 124 mg/L 后变化很小,U 的最大浓度小于动态淋浸实验的最大浓度,这可能是由于固液比较低(1:1),致使释放的铀重新吸附到尾矿上^[11].

由于实验所用铀尾矿样品是堆浸后的尾渣,且堆浸的浸出剂为硫酸,堆浸过程中铀矿物发生的反应主要为:



由以上各式可知,溶解的 U 主要以硫酸铀酰络离子存在.堆浸结束后,仍有一些已溶解的铀酰络合物会被矿石表面吸附而残留在尾矿中,同时也有少量难溶铀矿物未被反应留在矿石中.因此,铀尾矿与水作用过程中会不断向水中释放 U.

动态和静态淋浸实验浸出液中 SO_4^{2-} 的浓度均很高,最大浓度分别为 7.90 g/L,5.28 g/L.这是由于该铀矿山以硫酸作为淋浸剂提铀,一方面,堆浸过程中 SO_4^{2-} 与 U 以硫酸铀酰络合物的形式结合,堆浸结束后部分该络合物残留在尾渣中;另一方面,浸矿过程中硫酸还会与矿石中的其他金属氧化物(如 MgO、CaO、K₂O 等)反应形成硫酸盐,这些硫酸盐遇水溶解而释放 SO_4^{2-} .因此,尾矿与水作用后铀酰硫酸络合物和硫酸盐的溶解是导致大量 SO_4^{2-} 不断被释放出来的主要原因.

静态淋浸浸出液中 U 和 SO_4^{2-} 的浓度最终都高于动态淋浸浸出液中二者的浓度,这与静态实验取样方法有关,每次只取出 30 mL,因此留在浸出液中的 U 和 SO_4^{2-} 较多,而动态淋浸实验中 U 和 SO_4^{2-} 不断被水带走.

2.3 U 的释放机制

许多研究表明固体材料(土壤、各种尾矿、粉煤灰等)中各种浸出现象大体上可以用扩散和溶解作用解释^[8-11].污染物浸出分为三个阶段,首

先,污染物的浸出受吸附在材料表面的物质快速释放控制,常被称为表面洗脱;之后,污染物主要通过基质材料的孔隙向外扩散而被释放出来;最后一个阶段受材料表层物质的缓慢溶解控制.

尾矿中 U 的累积释放量随时间的变化如图 2 所示.不论是静态还是动态淋浸,总体上 U 的释放前期非常快,后期较慢.铀矿石经硫酸堆浸后,溶解的铀主要以硫酸铀酰络合物存在,虽然大部分铀被提取出来,但仍有一些铀酰络合物被矿石表面吸附而残留在尾矿中,同时也有少量未与硫酸反应的原生铀矿物留在尾矿中.在尾矿与水作用的过程中,吸附在颗粒表面的铀经表面洗脱,以六价态的形式迅速溶入水中,而残留的原生铀矿物只能通过溶解扩散缓慢释放出来,因此,尾矿表面吸附的铀酰络合物的溶解是导致 U 快速释放的主要原因.

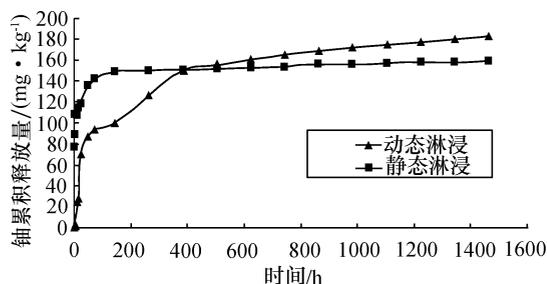


图 2 动态和静态淋浸实验铀的累积释放量随时间的变化

Fig. 2 Cumulative leaching amount of U over time in the dynamic and static leaching test

经过 2 个月的淋浸,静态淋浸实验铀的累积释放量为 158.47 mg/kg,低于动态淋洗的铀累积释放量 182.62 mg/kg.这种结果差异可能是由于封闭系统和开放系统所处的化学条件有所不同.淋滤体系的氧化还原电位会影响铀释放到水环境中的浓度,氧化条件下,铀主要以 UO_2^{2+} 的形式存在,而 U^{6+} 的移动性大于 U^{4+} ,因而氧化条件下铀的活动性增强^[15].动态淋浸实验是一个富氧的过程,这促使铀尾矿中的铀处于风化氧化状态,铀的存在形式发生转化,残渣态的铀会部分转移为可交换态,从而使铀尾矿在后期还能缓慢地释放一定量的铀,而且淋洗过程中释放的铀不断地被带走,使雨水和尾矿之间存在较大的浓度梯度,也有利于铀的释放.而静态淋浸实验,由于铀尾矿一直浸泡在雨水中,处于缺氧状态,只有表面已被活化的铀能释放出来,而且当铀在尾矿和水中达到溶

解平衡后,铀很难进一步释放.因而动态淋浸的铀的释放量更大.

静态和动态淋浸结果均表明,浸出液中铀浓度较高,最大浓度分别达到 124 mg/L、438.5 mg/L,已达到树脂吸附回收的要求.以历时 2 个月的动态淋浸的铀累积浸出量 182.6 mg/kg 为参考,假设一个堆浸矿堆为 5×10^4 t,则一个堆可以回收近 9 t 铀,并且只需雨水进行淋浸,成本较低.因此,应重视尾矿中铀回收的研究.

3 结 论

通过静态和动态淋浸实验模拟了天然条件下尾矿—水相互作用过程中污染物 H^+ 、U 和 SO_4^{2-} 的释放.可初步得出以下结论:

1) 尾矿—水作用后有大量 H^+ 、U 和 SO_4^{2-} 等污染物释放,且这些污染物前期释放速度很快,后期较缓慢.

2) SO_4^{2-} 的大量释放是由于尾矿中硫酸铀酰络合物和硫酸盐的溶解.

3) 吸附在铀尾矿表面的铀酰络合物的溶解是导致铀尾矿—水相互作用过程中 U 快速释放的主要原因.

4) 静态和动态淋浸结果的差异是两种实验所处的化学条件差异所致,两种淋浸方式在研究尾矿中污染物释放规律时可以相互补充.

5) 铀尾矿中的铀达到了回收水平,应重视铀回收的研究.

参考文献:

[1] Abdelouas A. Uranium mill tailings: Geochemistry, mineralogy, and environmental impact[J]. *Elements*, 2006, 2(6): 335-341.

[2] Landa E R. Geochemical and biogeochemical controls on element mobility in and around uranium mill tailings[J]. *Reviews in Economic Geology*, 1999, 6B: 527-538.

[3] Lottermoser B G. Mine wastes: characterization, treatment, environmental impacts[M]. 3rd Edition. Berlin: Springer, 2010.

[4] Landa E R. Uranium mill tailings: nuclear waste and natural laboratory for geochemical and radioecological inves-

tigations[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2004, 77(1): 1-27.

- [5] Fernandes H M, Franklin M R, Veiga L H S, et al. Management of uranium mill tailings: Geochemical processes and radiological risk assessment[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1996, 30(1): 69-95.
- [6] IAEA. Environmental Migration of Radium and Other Contaminants Present in Liquid and Solid Wastes from the Mining and Milling of Uranium[R]. IAEA-TEC-DOC-370, Vienna, 1986.
- [7] Dutta B K, Khanra S, Mallick D, et al. Leaching of elements from coal fly ash: assessment of its potential for use in filling abandoned coal mines[J]. *Fuel*, 2009, 88(7): 1314-1323.
- [8] Rahman R O A, Zaki A A, Kamash A M. Modeling the long-term leaching behavior of ^{137}Cs , ^{60}Co , $^{152,154}Eu$ radionuclides from cement-clay matrices[J]. *Hazardous Materials*, 2007, 145(3): 372-380.
- [9] Moon D, Dermatas D. Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions[J]. *Hazardous Materials*, 2007, 141(2): 388-394.
- [10] Moon D, Dermatas D. An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions[J]. *Engineering Geology*, 2006, 85(1/2): 67-74.
- [11] Patra A C, Sumesh C G, Mohapatra S, et al. Long-term leaching of uranium from different waste matrices[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 919-925.
- [12] 朱莉,王津,刘娟,等. 铀尾矿中铀、钍及部分金属的模拟淋浸实验初探[J]. *环境化学*, 2013, 32(4): 678-685.
- [13] EJ 267. 3—84 铀矿石中铀的测定: 三氯化钛还原—钒酸铵氧化滴定法[S]. 中华人民共和国核工业部, 1984.
- [14] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [15] Zhu C, Anderson G M, Burden D S. Natural attenuation reactions at a uranium mill tailings site, Western U. S. A. [J]. *Ground Water*, 2002, 40(1): 5-13