

物。用 EDTA-磷酸蒸馏法测得的氟化物是全部游离氟和绝大部分络合氟化物。

虽然络合氟化物毒性比游离氟小，但它在一定条件下(含酸废水或阳光照射)可离解

为游离氟化物，而呈现毒性。因此，有必要进行总氟化物的测定，以弥补只测定游离氟的不足。

## 沉淀吸附载带法处理含铀废水的研究

李春鸿 刘跃田

(中国科学院吉林应用化学研究所)

铀不仅是  $\alpha$  射线的放射体(半衰期长达  $4.5 \times 10^9$  年)，且其子体也有剧毒。因此含铀废水必须进行处理，使废水中的含铀量降低到国家允许排放标准(0.05 毫克/升)以下。

根据这种情况，我们分析了含铀废水中的各种成份，其中含有铁、铈、锰等阳离子以及  $\text{CO}_3^{2-}$  等阴离子。我们想找出一种利用废水中原有成分，来处理含铀废水的方法。为此，我们研究了氢氧化铁、氢氧化铈(III、IV)、氢氧化锰作载体处理含铀废水的各种条件和影响因素。一般当废水中含有碳酸根时，由于它能与铀生成稳定的络合物，铀的吸附率显著下降，以致有时使沉淀吸附载带法完全失效。为消除碳酸根的影响，曾用加酸煮沸的方法去除碳酸根，但该法由于反应产生大量的  $\text{CO}_2$  气体，容易冒出反应容器而难以操作。因此我们采取直接利用废水中的碳酸根，在废水中加入钙离子，以碳酸钙或氢氧化钙的形式进行沉淀，把铀吸附下来达到去污的目的。

### 实 验 部 分

#### (一) 试剂和仪器

试剂

1. 铀溶液：由硝酸铀酰配制，用  $\text{NH}_4\text{OH}$  沉淀的重量法标定浓度(23.30 毫克铀/毫升)。其它浓度的溶液均由此溶液稀释制得。

2. 铁溶液：由分析纯  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  配制，铁浓度为 10 毫克/毫升。

3. 铈溶液：用硝酸铈铵配制，铈(IV)浓度为 10 毫克/毫升；用  $\text{CeCl}_3$  配制，铈(III)浓度为 10.96 毫克/毫升。

4. 锰溶液：用硝酸锰配制，锰浓度为 10 毫克/毫升。

5. 0.5%  $\text{NaNO}_3$  溶液。

6. 钙溶液：用分析纯硝酸钙，以称量法配制。浓度用草酸钙沉淀后以  $\text{KMnO}_4$  滴定的方法标定。

7.  $\text{CO}_3^{2-}$  溶液：用分析纯无水碳酸钠，以称量法配制。用酸碱滴定法标定  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度。

8. 其它药品均用分析纯试剂。

仪器

1. 分光光度计(72 型)，2 厘米厚玻璃液槽。

2. pH 计，雷磁 25 型，玻璃电极。

#### (二) 实验方法

1. 实验均在 100 毫升小烧杯中进行。在烧杯中依次加入一定量之  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液(或铈、锰溶液)。 $\text{NaNO}_3$  溶液的加入是为了帮助  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  凝聚。实验证明：每 30 毫升实验溶液中加入 1 毫升 0.5% 的  $\text{NaNO}_3$  足够使生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  具有很好的沉降速度。低于此值沉

降慢,甚至长时间呈悬浮物状态。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入之后,接着加入大量的去除  $\text{CO}_2$  之水,再加入一定量的氨水并加水稀释到总体积为 30 毫升,在 pH 计上调节溶液的酸度为所需的 pH 值。经剧烈地振摇数分钟,静置沉降(吸附平衡很快达到,与放置时间无关)。沉淀后进行过滤,取滤液 25 毫升,测定其含铀量。

2. 取一定量的铀溶液和  $\text{CO}_3^{2-}$  溶液放入烧杯中,加水 and 一定量的  $\text{Ca}^{++}$  溶液,使其总体积为 30 毫升。在 pH 计上用氨水调节 pH 值。经剧烈地振摇数分钟,静置沉降,沉淀后用滤纸过滤,取 25 毫升滤液,以测定其含铀量。

3. 分析方法:铀的分析采用铀试剂(III)作显色剂的萃取分光光度法<sup>[1]</sup>。用 72 型分光光度计,波长为 656 毫微米处进行测定。

## 实验结果及讨论

### (一) 铁、铈(III、IV)、锰的氢氧化物对铀的吸附实验

#### 1. pH 的影响

pH 对铁、铈(III、IV)、锰的氢氧化物对铀的影响见图 1 所示。由图 1 可见,在溶

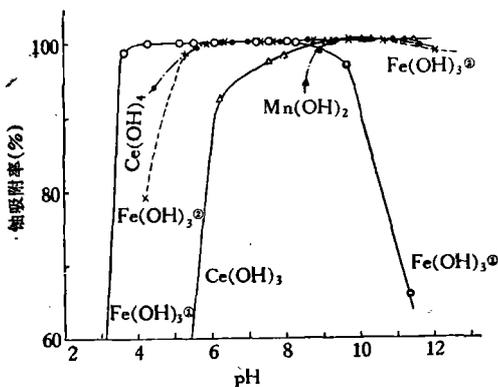


图 1 pH 的影响

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ①:  $\text{Fe}^{3+}$ : 0.17 克/升, U: 0.62 毫克/升
- ×  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ②:  $\text{Fe}^{3+}$ : 0.50 克/升, U: 77.6 毫克/升
- $\text{Ce}(\text{OH})_4$ :  $\text{Ce}^{4+}$ : 0.33 克/升, U: 155 毫克/升
- △  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ :  $\text{Ce}^{3+}$ : 0.37 克/升, U: 155 毫克/升
- ▲  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$ : 0.33 克/升, U: 77.6 毫克/升

液中铁和铀浓度的不同, pH 对  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀吸附载带铀的影响也不同。当铀浓度较低(0.62 毫克/升)时,完全吸附铀的 pH 比铀浓度较高(77.6 毫克/升)时小。这是由于在溶液中铀浓度较低时,铀以胶体形式存在<sup>[2]</sup>,因此,只要  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀一形成,这些胶粒马上被沉淀吸附。一般都在 pH 6—8 范围内吸附效果最好。这是由于 pH 在 7 左右,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶粒的粒度最大<sup>[3]</sup>,以及 pH 8 左右  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶溶作用最小<sup>[4]</sup>,而能够较完全地吸附所有以胶体形式存在的铀。但是 pH 9 以后铀的吸附率有所降低,特别是对低浓度铀的情况更为明显。这是由于  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀在此时又开始部分溶解,也就是说,在这条件下  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶溶作用重新开始增大<sup>[4]</sup>,以及由 Старик 等<sup>[5]</sup>的电泳实验所证实的由于表面电荷相同而互相排斥的结果。

pH 对氢氧化铈吸附铀的影响实验是在铈浓度为 0.37 克/升(III 价铈)和 0.33 克/升(IV 价铈)及铀浓度在 155 毫克/升的条件下进行的。分别在 pH 为 4.9(Ce III)和 4.4(Ce IV)时观察到微量氢氧化铈沉淀的发生,然后随着 pH 增大,沉淀的量也随着增加,因此铀的吸附率也随着增加。当 pH 为 9.0(Ce III)和 6.1(Ce IV)以上时,铀的吸附率最大。

pH 对氢氧化锰吸附铀的影响实验是在锰浓度为 0.33 克/升及铀浓度在 77.6 毫克/升的条件下进行的。氢氧化锰沉淀是在 pH 8.45 左右时才开始生成。完全吸附铀的 pH 范围是 8.8—9.25 左右。

实验证明, pH 对铁、铈、锰的氢氧化物吸附铀的影响是不同的。其规律完全按照氢氧化物沉淀的先后次序。也就是说,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Ce}^{4+}$  在前,其次是  $\text{Ce}^{3+}$ ,最后是  $\text{Mn}^{2+}$ 。只要明显的氢氧化物一生成,铀的吸附作用就马上发生。氢氧化物生成的越多,吸附作用越完全。

#### 2. 载体量的影响

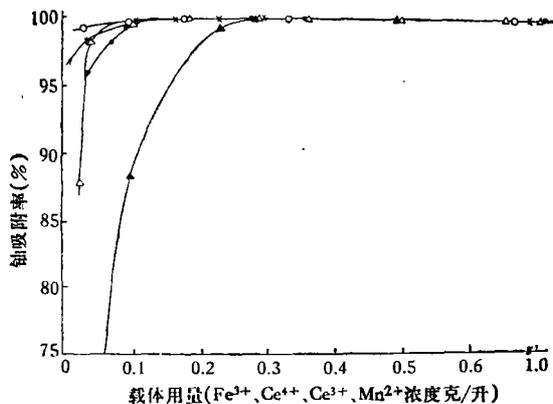


图2 载体量的影响

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ : U: 77.6 毫克/升, pH: 8.5
- ×  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ : U: 155 毫克/升, pH: 9.0
- △  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ : U: 77.6 毫克/升, pH: 9.0
- $\text{Ce}(\text{OH})_2$ : U: 155 毫克/升, pH: 9.0
- ▲  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ : U: 77.6 毫克/升, pH: 9.5

载体量对铀吸附的影响实验结果示于图2。由图2可见,当各种载体量增加时,铀的吸附率也随着增加,但增加到一定程度后吸附率与载体浓度无关。

### 3. 铀浓度的影响

由于废水来源复杂,实际中遇到的废水含铀量也会不同。因此研究了铀浓度对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀吸附载带铀的影响。实验结果

表1 铀浓度对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀吸附载带铀的影响

编号	pH 值	溶液中的原始含铀量 克/升	载体用量(以 Fe 浓度计)克/升	经沉淀后滤液中的含铀量 毫克/升	铀的吸附率 %
1	8.5	0.039	0.5	未查出	100
2	8.5	0.078	0.5	0.056	99.9
3	8.5	0.23	0.5	0.056	100
4	8.5	0.39	0.5	0.27	99.9
5	8.5	0.85	0.5	0.32	100
6	8.5	1.55	0.5	0.65	100

见表1。由表1可见,当溶液中的原始含铀量逐渐增加时,滤液中的含铀量也随着增加,但其铀的吸附率相对保持一定。这是由于滤液中的原始含铀量增大时,除了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀

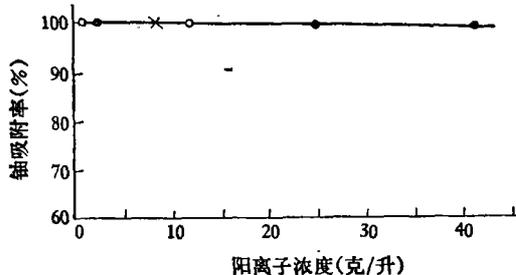


图3 各种阳离子对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀吸附铀的影响  
实验条件:  $\text{Fe}^{3+}$ : 0.5 克/升; U: 77.6 毫克/升;  
 $\text{NaNO}_3$ : 0.17 克/升; pH: 8.5  
×  $\text{Cr}^{3+}$  ○  $\text{NH}_4^+$  ●  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .

吸附载带铀以外,同时还有部分的铀水解生成共沉淀之结果。

### 4. 阳离子的影响

废水中常见的各种阳离子: $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀吸附载带铀的影响实验结果示于图3。由图3可见,上述阳离子均不影响铀的吸附。除了 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 之外, $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 在本实验的条件下,共同生成相应的氢氧化物沉淀,反而起到了共同吸附载带的作用。这提供了直接利用废水中的原有成分,联合吸附载带法去除铀的可能性。

### 5. 阴离子的影响

各种常见的阴离子: $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 对Fe、Ce、Mn的氢氧化物沉淀吸附载带铀的影响实验结果示于图4。由图4可见,除了 $\text{CO}_3^{2-}$ 有严重的影响之外, $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PQ}_4^{3-}$ 等阴离子,都未发现其影响。 $\text{CO}_3^{2-}$ 对Fe、Ce、Mn的氢氧化物沉淀吸附载带法有较为严重的影响,以致上述氢氧化物沉淀吸附载带法完全失效。对氢氧化铀的影响最大,氢氧化铈次之,氢氧化铁最小。碳酸根的影响,主要是在溶液中形成稳定的三碳酸铀酰络合物的缘故。

## (二) $\text{CaCO}_3$ 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀对铀的吸附实验

### 1. pH 的影响

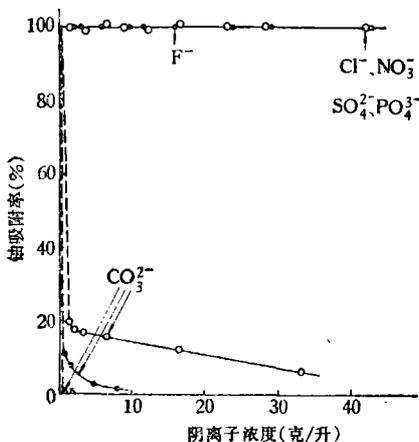


图4 各种阴离子对氢氧化物沉淀吸附载带铀的影响  
 实验条件:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :  $\text{Fe}^{3+}$ : 0.5 克/升; U: 77.6 毫克/升;  $\text{NaNO}_3$ : 0.17 克/升; pH: 8.5  
 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ :  $\text{Ce}^{3+}$ : 0.37 克/升; U: 155 毫克/升; pH: 9.0.  
 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$ : 0.66 克/升; U: 77.6 毫克/升; pH: 9.5.  
 ○  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; ●  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ; ×  $\text{Mn}(\text{OH})_2$

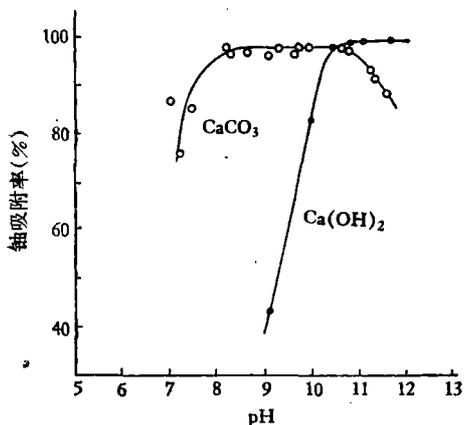


图5 pH 对  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  吸附铀的影响  
 实验条件:  $\text{CaCO}_3$ : 24.9 克/升; U: 77.6 毫克/升.  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :  $\text{Ca}^{++}$ : 8.3 克/升; U: 77.6 毫克/升.

取  $\text{CaCO}_3$  含量为 24.9 克/升 (此  $\text{CaCO}_3$  含量是分别加入  $\text{Ca}^{++}$  及  $\text{CO}_3^{--}$  而生成的沉淀换算得出来的,以下指  $\text{CaCO}_3$  量均与此同)及一定量之  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (以  $\text{Ca}^{++}$  浓度表示,取 8.3 克/升)的条件下改变了 pH. 实验结果示于图 5. 由图 5 可见,对  $\text{CaCO}_3$  来讲, pH 为 8.0—10.5 之间有较好的吸附作用. 对  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  来讲, pH 10.5 以上时才有较好的

吸附作用.

pH 10.5 以上时,对  $\text{CaCO}_3$  来讲铀的吸附率降低. 这是因为对  $\text{CaCO}_3$  来讲,当 pH 为 10.5 以上时在溶液中  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  同时存在,达到平衡状态. 根据质量作用定律:

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{S_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{S_{\text{CaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{--}]}$$

或

$$[\text{CO}_3^{--}] = \frac{S_{\text{CaCO}_3}}{S_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} [\text{OH}^-]^2$$

$$= 3 \times 10^{-4} [\text{OH}^-]^2 \text{ (18}^\circ\text{C 的时候)}$$

因此,在碱性溶液中  $\text{CaCO}_3$  会部分地溶解,所以  $\text{CaCO}_3$  的量相对地减少而不利于铀吸附.

### 2. $\text{CaCO}_3$ 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度的影响

实验结果示于图 6 及 7. 由图 6 及 7 可见,开始是随着  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  浓度的增加,铀的吸附率也随着增加,但增加到一定浓

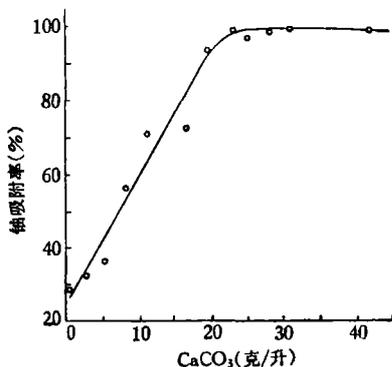


图6  $\text{CaCO}_3$  浓度的影响  
 实验条件: pH: 10.6; U: 77.6 毫克/升.

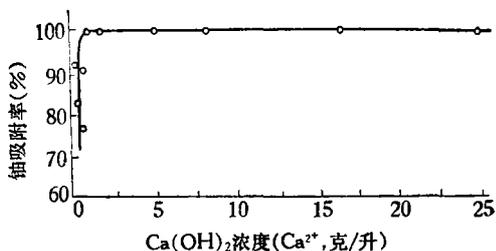


图7  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  浓度 (以  $\text{Ca}^{++}$  浓度表示) 的影响  
 实验条件: pH: 11.05; U: 77.6 毫克/升

度之后吸附率与  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的浓度无关。

### 3. 过量的 $\text{Ca}^{++}$ 离子对 $\text{CaCO}_3$ 吸附铀的影响

考虑到实际操作时会遇到过量的  $\text{Ca}^{++}$  离子加入, 研究了  $\text{Ca}^{++}$  离子对  $\text{CaCO}_3$  沉淀吸附铀的影响。实验分别在 pH 为 8.5 和 10.5 的条件下进行的。实验结果示于图 8。由图 8 可见, 当 pH 为 8.5 的时候, 铀的吸附率开始是随着  $\text{Ca}^{++}$  浓度的增加而增加, 直到  $\text{Ca}^{++}$  离子浓度达 10 克/升时铀的吸附率达到最高。这一点正是所加入的  $\text{Ca}^{++}$  及  $\text{CO}_3^{--}$  完全生成  $\text{CaCO}_3$  沉淀的点。以后随着  $\text{Ca}^{++}$  离子浓度的增加, 铀的吸附率反而开始下降。原因是在溶液中过量  $\text{Ca}^{++}$  离子存在时, 由于  $\text{Ca}^{++}$  离子的离子竞争, 不利于  $\text{CaCO}_3$  表面上吸附铀的结果。

又由图 8 可见, 当 pH 为 10.5 的时候, 其实验结果有所不同。铀的吸附率开始是随着  $\text{Ca}^{++}$  浓度的增加而增加, 直到  $\text{Ca}^{++}$  浓度达 12 克/升左右时吸附作用比较完全。这一点也正是所加入的  $\text{Ca}^{++}$  与  $\text{CO}_3^{--}$  全部生成

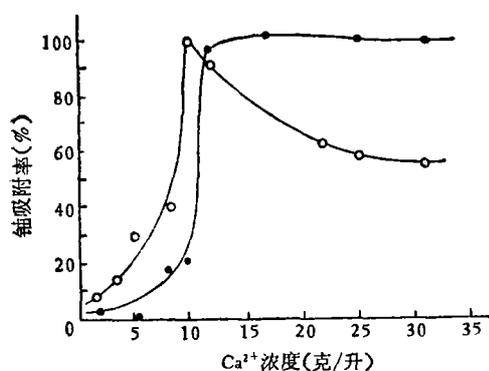


图 8  $\text{Ca}^{++}$  离子浓度对  $\text{CaCO}_3$  沉淀吸附铀的影响  
实验条件: ① pH: 8.5; U: 77.6 毫克/升;  $\text{CO}_3^{--}$ : 10.0 克/升。  
② pH: 10.5; U: 77.6 毫克/升;  $\text{CO}_3^{--}$ : 16.6 克/升。

$\text{CaCO}_3$  所需要之浓度的点。然后随着  $\text{Ca}^{++}$  离子浓度的增加, 铀的吸附率也继续增加。这是在 pH 10.5 的条件下由于过量的  $\text{Ca}^{++}$  离子以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  形式共同沉淀下来, 铀也共同被吸附的结果。这使在 pH 10.5 的条件下过量的  $\text{Ca}^{++}$  离子加入, 反而形成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  沉淀而有利于去除铀。

## 结 束 语

实验结果表明, 完全吸附铀的适宜 pH 范围为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  6.0—8.0,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  6.0—10.0,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  9.0 以上,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  9.0 左右。当载体用量增加时, 铀的吸附率也随着增加, 常见的阳离子  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$ 、 $\text{Ce}^{++}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  对  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀吸附载体法没有任何影响, 反而在同样的条件下一起共沉淀下来, 共同提高对铀的去除效果。对于我们直接利用废水中常见的大量阳离子提供了可能性。常见的大量阳离子, 除  $\text{CO}_3^{--}$  有严重的影响之外,  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{--}$ 、 $\text{PO}_4^{--}$  均无影响。所以  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀吸附载体法处理含铀废水时, 必须要求废水中没有  $\text{CO}_3^{--}$  离子。

实验结果表明, 含有  $\text{CO}_3^{--}$  的含铀废水, 在 pH 10.5 以上的条件下加入过量的  $\text{Ca}^{++}$  离子, 让它生成  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  沉淀, 可以去除  $\text{CO}_3^{--}$ , 同时把铀吸附载体带下来。

## 参 考 文 献

- [1] Пале́й, П. Н., Немодрук, А. А., Давыдов А. В., Радиохимия, 3, 181 (1961).
- [2] Старик, И. Е., Колядин, Л. Б., ЖНХ., 2 1433 (1957).
- [3] 松村 隆、石山稔雄、真室哲雄, 日本原子力学会会志, 5, 658 (1963).
- [4] Вольхон, В. В., Золотавин, В. Л., ЖНХ., 34, 1218 (1961).
- [5] Старик, И. Е., Старик, Ф. Е., Аполлонова, А. Н., ЖНХ., 3, 121 (1958).
- [6] Кольтоф, И. М., Стенгер, В. А. Объемный Анализ, II, Госхимиздат, 91 (1972).