

钍、铀和钚在盐环境中的迁移行为研究

叶玉星

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

G. Marx Ch. Keiling

(德国柏林自由大学)

采用柱迁移实验研究了钍、铀和钚在盐柱上的迁移行为。实验结果表明, 体系中水溶液的 pH 值对钍、铀的回收率影响很大。pH ≥ 3 时, 约 85% Th⁴⁺ 被阻滞在盐柱上。铀通过 NaCl 柱时, 其化学回收率与 pH 值的关系曲线呈“马鞍型”, pH ≤ 2 或 pH ≥ 8 时, 化学回收率 $> 84\%$; pH ≈ 6 时, 化学回收率仅为 9%。进料液或淋洗液中的配位剂影响铀、钚在盐柱上的迁移。阻滞在盐柱上的大部分铀分布在距离进料口下端 2cm 之内。以 NaCl 为填充材料, 淋洗液 pH=12 时, 钚几乎 100% 阻滞在盐柱上。铀和钚易与 DBP、TBP 形成大分子配合物而被盐柱阻滞。

关键词 钍 铀 钚 柱迁移 配位剂

随着核电事业的迅速发展, 放射性废物的最终处置以使生物圈不受其放射性危害的问题愈来愈受到人们的关注。近年来, 关于锕系元素在盐环境中的吸附及迁移过程的研究已有报道^[1-3]。本文在 Th(OH)₄ 及 Na₂U₂O₇ 在浓盐溶液中的溶解度研究^[4]及盐环境中铀在氢氧化铁(III)中的吸附研究^[5]的基础上, 对 Th⁴⁺、UO₂²⁺ 和 Pu⁴⁺ 在盐环境中的迁移行为进行研究, 以期获得在盐环境中 Th⁴⁺、UO₂²⁺ 及 Pu⁴⁺ 的迁移行为及规律的数据。

1 实验部分

1.1 浓盐溶液

饱和 NaCl, 饱和岩盐/水泥(Na₃Y/水泥)等浓盐溶液的制备同文献[5]。含配位剂(如 TBP, C₂O₄²⁻ 等)的浓盐溶液由该配位剂与浓盐溶液平衡 7d 后的清液经过滤而制得。实验测得的浓盐溶液的 pH、Eh 值列入表 1。

收稿日期: 1994-03-04 收到修改稿日期: 1994-09-16

表1 浓盐溶液的 pH 和 Eh 值

体 系	pH	Eh/mV
饱和 NaCl 溶液	7.7	89
Q 溶液	4.2	243
饱和 Na3Y 溶液	6.0	110
饱和 NaCl/水泥溶液	12.5	-75
饱和 Na3Y/水泥溶液	12.1	-49
Q 溶液/水泥	6.6	207
饱和 NaCl/沥青溶液	6.2	119
饱和 Na3Y/水泥溶液	5.9	114
Q 溶液/沥青	5.4	407
饱和 NaCl/水泥-DBP 溶液	6.1	-39
饱和 NaCl/水泥-TBP 溶液	12.5	-59
饱和 NaCl/水泥-Cit 溶液	12.6	-84
饱和 NaCl/水泥-C ₂ O ₄ ²⁻ 溶液	12.6	-75

注:实验温度为 25℃。

1.2 示踪剂

²³²U 示踪剂的纯化方法见文献[6], ²³⁴Th 示踪剂的制备方法见文献[7]; ²³⁹Pu 存在于固化块的浸出液中。β 及 α 放射性用 LS-2800 液体闪烁计数器测量。

1.3 柱迁移实验

柱迁移实验装置示于图 1。在蠕动泵作用下,溶液通过由 80g NaCl 或 Na3Y 填充的柱子(盐柱高约 10cm),流速为 1.5ml/h。用分步收集器自动收集流出液,然后分别测量其放射性计数。实验需要时,图 1 中的旁路系统可接上柱子使实验在回流情况下进行。实验所用的柱子(φ2.5cm)是由市售的精密硼硅玻璃管制成。柱内填充材料牢固地固定在两个接头之间。以氘水作示踪剂,通过测量穿透曲线来测定柱的孔隙率。无特别说明时,料液在进柱前经孔径(φ)为 450nm 过滤器过滤。柱分配系数 K_D 按下式进行计算^[8]:

$$K_D = \frac{\eta_{\text{eff}}}{\rho_s} (R_D - 1)$$

式中, K_D 为柱分配系数, ml/g; η_{eff} 为柱有效孔隙率; ρ_s 为柱内填充材料堆积密度, g/ml; R_D 为阻滞因子, 它的数值等于迁移离子(Th^{4+} 、 UO_2^{2+} 等)淋洗曲线峰体积与氘峰体积的比值。

所有实验均在室温下(~25℃)进行。

2 结果与讨论

2.1 钍的柱迁移

实验前对充填 NaCl 的柱子进行预处理至所需体系的 pH 值,再将放射性料液流入柱子,然后用相同 pH 值的相应体系的浓盐溶液淋洗柱子,实验结果列入表 2。由表 2 可知,NaCl 对 Th^{4+} 的阻滞程度与淋洗液的 pH 值关系很大。淋洗液 pH=1 时,几乎全部的 Th^{4+} 被淋洗下来, $K_D = 0.01 -$

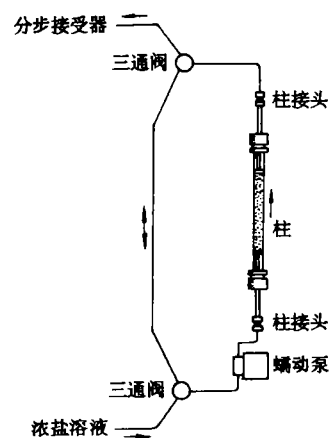


图1 柱迁移实验装置

0.02ml/g;淋洗液 pH=2 时, Th^{4+} 的化学回收率为 22%, 即~80%的 Th^{4+} 被柱子中的 NaCl 阻滞。当淋洗液 pH=1 时, 进料液中钍浓度变化 (10^{-12} — 10^{-6} mol/l) 对 Th^{4+} 的化学回收率几乎无影响。

表 2 Th^{4+} 的柱迁移实验结果

No.	$\eta_{\text{rel}}/\%$	pH	$Y_{\text{Th}}/\%$	$K_{\text{D}}/\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$
1	36.6	1.0	98.5	0.01
2	36.6	1.0	100.0	0.02
3	38.6	2.0	22.0	
4	38.3	3.0	14.0	
5	38.3	4.0	14.0	
6	38.3	6.0	15.0	
7	38.3	8.0	14.0	

注:1)柱填充料均为 NaCl。淋洗液为不同 pH 值的饱和 NaCl 溶液。进料液除含 Th^{4+} 外与相应的淋洗液相同, Th^{4+} 浓度除 1 号为 10^{-6} mol/l 外, 其它均为 $\sim 10^{-12}$ mol/l, ^{234}Th 为示踪剂, 进料液体积约为 1ml。

2)1,2 号为每小时收集一份, 共收集 40 个样品, 作出淋洗曲线, 然后计算出 K_{D} 值, 3—7 号累积收集 72h。

2.2 铀的柱迁移

2.2.1 淋洗液 pH 值及进料液过滤与否对 UO_2^{2+} 回收率的影响 以 NaCl 为填充材料, 淋洗液 pH 值及进料液过滤与否对 UO_2^{2+} 化学回收率及 K_{D} 的影响结果列入表 3。由表 3 可见, 淋洗液的 pH 值对铀的化学回收率影响很大, 呈“马鞍型”, 淋洗液 pH=1—2, 铀的化学回收率 $>95\%$; 随着 pH 值增大, 铀的化学回收率逐渐下降, pH=6 时最小 (~9%), 约 90% 的铀被 NaCl 阻滞; 当 pH >6 时, 铀的化学回收率迅速增加, pH ≥ 9 时, 增加到 ~85%。这是由于在不同 pH 条件下, UO_2^{2+} 与 OH^- 生成了配位数不同的配合物所致。进料液过滤与否对铀化学回收率影响不大, 但当 pH ≥ 2 时, 淋洗曲线出现了双峰, 这表明 UO_2^{2+} 和 OH^- 形成了两种不同的离子形态。

表 3 淋洗液 pH 值及进料液过滤与否对铀迁移的影响¹⁾

No.	pH	$Y_{\text{U}}/\%$	$K_{\text{D}}/\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$
1	1.0	100	0.03
2	2.0	95	0.04
3	3.0	57	0.02
4 ²⁾	4.5	38	—
5	5.0	31	0.03
6	6.0	9	0.02
7	6.7	75	0.01
8	9.0	95	0.02
9	10.0	87	0.04
10	11.0	84	0.04
11 ²⁾	12.0	84	—
12	1.0	90	~0
13	2.0	100	~0
14	5.0	5	0.02
15	7.0	14	0.02
16 ²⁾	8.0	85	—
17 ²⁾	10.0	90	—

注:1)柱填充料均为 NaCl。1—11 号, 进料液在进柱前经 $\phi 450\text{nm}$ 过滤器过滤, 12—17 号未经过滤, UO_2^{2+} 浓度为 1×10^{-5} mol/l, ^{232}U 作示踪剂。进料液组成除含铀外与相应的淋洗液相同。

2)累积收集。

2.2.2 填充材料及淋洗液组成对铀迁移的影响 当填充材料分别为等质量的 Na₃Y 与 NaCl, 淋洗液 pH 值相同时, 铀的化学回收率差别较大, 结果列入表 4。从表 4 可以看出, 淋洗液 pH=12.0 时, Na₃Y 对 UO₂²⁺ 的阻滞能力比 NaCl 强, 而淋洗液 pH~6, 则相反。用 Na₃Y/水泥溶液 (pH=12.0) 作淋洗液对 Na₃Y 柱和 NaCl 柱分别进行淋洗时, 铀化学回收率相近 (~21%), 这表明, 淋洗液 pH=12.0 时, Na₃Y 体系对 UO₂²⁺ 的阻滞能力比 NaCl 体系强。

表 4 填充材料、淋洗液组成及 pH 值对 UO₂²⁺ 柱迁移的影响¹⁾

No.	填充材料	淋洗液组成	pH	Y _U /%	K _D /ml·g ⁻¹
1 ²⁾	NaCl	饱和 NaCl 溶液	12.0	81	
2 ²⁾	NaCl	饱和 Na ₃ Y/水泥溶液	12.0	21	
3 ²⁾	Na ₃ Y	饱和 Na ₃ Y/水泥溶液	12.0	21	
4	Na ₃ Y	饱和 Na ₃ Y 溶液	12.0	21	0.06
5 ²⁾	Na ₃ Y	饱和 Na ₃ Y 溶液	5.7	70	
6	Na ₃ Y	饱和 Na ₃ Y 溶液	6.3	89	0.03
7	NaCl	饱和 NaCl 溶液	6.0	9	0.02

注: 1) 进料液的组成除含铀外与淋洗液相同, UO₂²⁺ 浓度 ~10⁻⁶ mol/L。

2) 1-3, 5 号为累积收集。

2.2.3 配位剂对铀迁移的影响 配位剂对 UO₂²⁺ 在盐柱上迁移行为的影响结果列入表 5。在进料液或淋洗液中含有柠檬酸 (Cit), 二乙胺四乙酸 (EDTA)、草酸、磷酸三丁酯 (TBP) 和磷酸二丁酯 (DBP) 这类在核废液固化块中可能存在的配位剂, 它们与 UO₂²⁺ 形成配合物, 因而不同程度地影响 UO₂²⁺ 在盐柱中的迁移行为。表 5 中的结果表明: (1) 以 NaCl 为填充材料, 进料液和淋洗液 b 中含有配位剂 TBP 或 DBP, 铀的总化学回收率分别为 42% 和 47%, 比进料液和淋洗液 b 中含有 Cit³⁻ 和 C₂O₄²⁻ 或以 NaCl 溶液淋洗时低得多, 这是由于 DBP、TBP 与 UO₂²⁺ 形成易于沉积或吸附在 NaCl 颗粒表面的大配合物所致。(2) 以 Na₃Y 为填充材料, 进料液和淋洗液中含有配位剂, 铀的总化学回收率为 9%—14%, K_D 为 0—0.06 ml/g。这表明, 对于 Na₃Y 体系, 配位剂的存在增加了对 UO₂²⁺ 的阻滞能力, 这是由于体系中生成较大的铀酰配合物, 易于沉积或吸附在 Na₃Y 颗粒表面。

2.2.4 铀的淋洗曲线 以 NaCl 为填充材料, 在料液中加入配位剂进柱后, 选用无配位剂的 NaCl/水泥溶液淋洗, 然后用含配位剂的 NaCl/水泥溶液淋洗, 淋洗曲线示于图 2。图 2 表明, 氟水淋洗峰均在 UO₂²⁺ 淋洗峰前面。当用含 DBP 的 NaCl/水泥溶液淋洗时, pH=6.1, 淋洗曲线无拖尾现象, 铀的总化学回收率 ~99%; pH=12.1 时, 则出现拖尾现象, 铀的总化学回收率约 53%。当用含 C₂O₄²⁻ 的 NaCl/水泥溶液淋洗时, pH=12.5, 淋洗曲线也出现拖尾现象, 铀的总化学回收率 ~90%, 当用含 Cit³⁻ 的 NaCl/水泥溶液淋洗时, pH=12.6, 淋洗曲线无拖尾现象, 铀的总化学回收率 ~90%。以 Na₃Y 为填充材料的铀淋洗曲线与以 NaCl 为填充材料的情况相似。

2.2.5 铀在 Na₃Y 柱上的分布 含有 UO₂²⁺ 的料液在约 1h 内由柱的底部进入, 然后用淋洗液淋洗。UO₂²⁺ 在 Na₃Y 柱中经过含 EDTA 的 Na₃Y/水泥溶液淋洗 48h 后的分布情况示于图 3。经过 48h 淋洗后, 约 90% 的铀仍阻滞在 Na₃Y 上, 其中 60% 以上的铀滞留在距底端 2cm 内, 同时在盐柱的上端已有铀的存在, 即开始穿透, 这表明淋洗铀的过程是吸附-洗脱-吸附-洗脱不断更替的过程。

表 5 配位剂对 UO_2^{2+} 迁移的影响

No.	填充材料	淋洗液组成	pH	$Y_U/\%$	$K_D/\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$
1	NaCl	饱和 NaCl 溶液	12.0	84	
2	NaCl	a 饱和 NaCl/水泥溶液	12.0	35	0.04
		b 饱和 NaCl/水泥-TBP 溶液	12.5	7	
3	NaCl	a 饱和 NaCl/水泥溶液	12.0	14	0.09
		b 饱和 NaCl/水泥-DBP 溶液	12.1	33	
4	NaCl	a 饱和 NaCl/水泥溶液	12.0	53	0.04
		b 饱和 NaCl/水泥- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 溶液	12.5	35	
5	NaCl	a 饱和 NaCl/水泥溶液	12.0	72	0.08
		b 饱和 NaCl/水泥- Cit^{3-} 溶液	12.1	19	
6	Na 3Y	a 饱和 Na 3Y /水泥溶液	12.0	4	0.06
		b 饱和 Na 3Y /水泥- Cit^{3-} 溶液	12.0	2	
7	Na 3Y	a 饱和 Na 3Y /水泥溶液	12.0	11	0.03
		b 饱和 Na 3Y /水泥-DBP 溶液	12.0	3	
8	Na 3Y	a 饱和 Na 3Y /水泥溶液	12.0	9	0.03
		b 饱和 Na 3Y /水泥-EDTA 溶液	12.0	0.3	
9	Na 3Y	饱和 Na 3Y /水泥溶液	12.0	21	

注:1)进料液(除 1,9 号外)除含 UO_2^{2+} ($1 \times 10^{-5} \text{mol/l}$)外,与淋洗液 b 的组成相同;

2)1-5 和 9 号用淋洗液 a 淋洗时为累积收集;

3)2-8 号,先用淋洗液 a 淋洗 24h,接着用淋洗液 b 淋洗 48h.

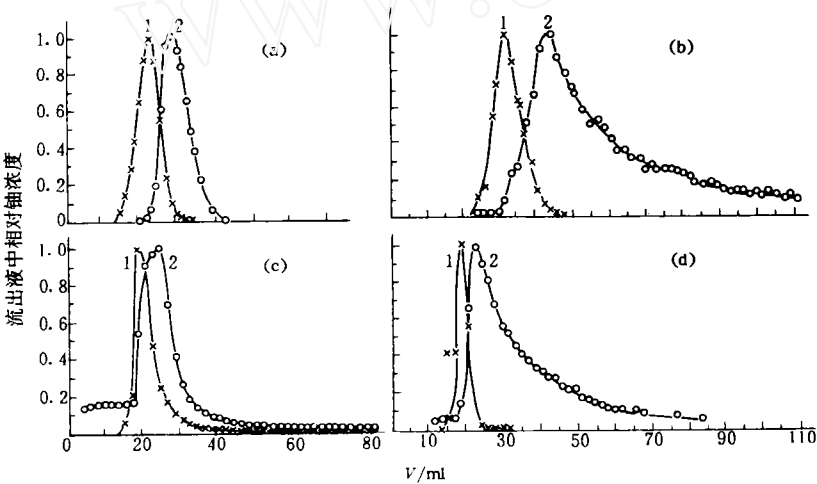


图 2 UO_2^{2+} 的淋洗曲线

1——氙,2—— UO_2^{2+} ;

淋洗液:(a)——饱和 NaCl/水泥-DBP 溶液,pH=6.1,

(b)——饱和 NaCl/水泥-DBP 溶液,pH=12.1,

(c)——饱和 NaCl/水泥-Cit 溶液,pH=12.6,

(d)——饱和 NaCl/水泥- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 溶液,pH=12.5。

2.3 钚的柱迁移

以 NaCl 为填充材料,在进料液和淋洗液中均含有配位剂 DBP 和 TBP,实验结果列入表 6。由表 6 可见,当淋洗液 pH≈12,不管用饱和 NaCl 溶液还是用含 TBP 和 DBP 的 NaCl/水泥溶液淋洗,钚的化学回收率均接近 0;当用 pH=6.2 的 NaCl/沥青溶液和含 DBP 的 NaCl/沥青溶液先后淋洗各 24h,前 24h,钚的化学回收率为 60%,后 24h,钚的化学回收率为 0,这是由于淋洗液中含有的 DBP 与 Pu⁴⁺形成易被 NaCl 颗粒吸附的大分子配合物。

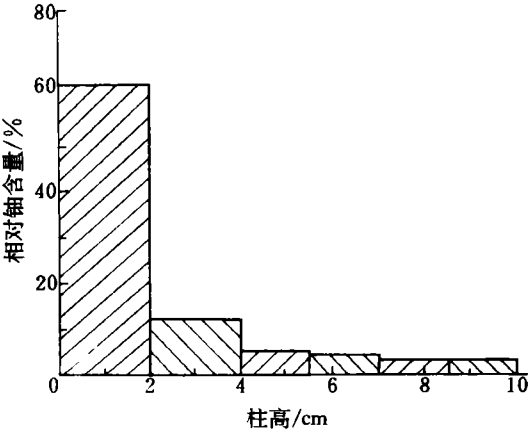


图 3 吸附在 Na3Y 柱上钚的分布

表 6 TBP、DBP 对钚迁移的影响

No.	填充材料	淋洗液组成	配位剂	pH	$Y_{Pu}/\%$	$K_D/ml \cdot g^{-1}$
1	NaCl	a 饱和 NaCl 溶液	TBP	12.0	0.6	~0
		b 饱和 NaCl/水泥溶液		12.5	0.1	
2	NaCl	a 饱和 NaCl 溶液/水泥溶液	DBP	12.0	~0	~0
		b 饱和 NaCl/水泥溶液		12.1	~0	
3	NaCl	a 饱和 NaCl/沥青溶液	DBP	6.2	60	~0
		b 饱和 NaCl/沥青溶液		6.2	~0	

注:进料液为含有²³⁹Pu、TBP(或 DBP)的固化水泥块或沥青块的饱和 NaCl 溶液的浸出液;²³⁹Pu 放射性浓度 ~10⁵min⁻¹·ml⁻¹。

3 结 论

- (1)钍通过 NaCl 柱,当进料液 pH≥3 时,约 85%的钍被阻滞。
- (2)UO₂²⁺ 通过 NaCl 柱时,其化学回收率与 pH 值的关系曲线呈“马鞍型”。pH≤2或pH≥8 时,化学回收率>84%;pH=6 时,化学回收率仅为 9%。UO₂²⁺ 易与 TBP、DBP 形成大分子配合物而被盐柱阻滞。pH=12.0 时,Na3Y 对 UO₂²⁺ 的阻滞能力比 NaCl 强。
- (3)Pu⁴⁺ 可与 DBP 形成易被 NaCl 颗粒吸附的大分子配合物。

参 考 文 献

1 Flambard AR, Fusban HU, Keiling Ch, et al. Investigations into the Mobilization of Actinides From I LW Conditioned in Cement and Bitumen and Studies of Their Sorptive and Migration Behaviour in Both the Near-and Far-fields for a Repository Contained in a Deep Salt Environment. Radioact Waste Manage Nucl Fuel Cycle, 1984, 5(4): 311—326.

2 Keiling Ch, Marx G. Investigations into the Influence of Organic Complexing Agents on the Leaching Behaviour and Mobility of Radionuclides Solidified in I LW Forms. Radiochim Acta, 1991, 52/53, 287—290.

3 Flambard AR, Marx G, Esser V, et al. Americium and Plutonium in Concentrated Salt and Their Interactions

- With Geological Material Specific to a Waste Repository in a Salt Environment. In: Pascard R. ed. Actinides 85—Resume de Lensemble des Communications Actinides 85, Aixen Provence France, 1985, Poster 3H—26.
- 4 叶玉星. $\text{Th}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 在饱和 NaCl 水溶液中溶解度测定. 第一次全国放射分析化学学术讨论会论文摘要集. 广西桂林. 1992, 97.
- 5 叶玉星, Marx G, Keiling Ch. 碘(I^-)在水泥、氢氧化铁和岩盐中的吸附行为研究. 核化学与放射化学, 1995, 17(1): 7.
- 6 叶玉星, Marx G, Keiling Ch. 盐环境中的铀在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 中的吸附. 核化学与放射化学, 1993, 15(3): 134.
- 7 Ye yuxing. Separation and Purification of ^{234}Th From Aged Uranium Salt. Nuclear Science and Techniques, 1994, 5(3): 181.
- 8 Marx G, Flambard AR, Esser V, et al. Solubility and Speciation of Actinides in Salt Solutions and Migration Experiments of Intermediate Level Waste in Salt Formations; FUB/F1 53132—415185. Freien Universität Berlin. 1986, 86.

MIGRATION STUDIES OF THORIUM, URANIUM AND PLUTONIUM IN SALT ENVIRONMENT

Ye Yuxing

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413)

G. Marx Ch. Keiling

(Free university, Berlin, Germany)

ABSTRACT

The migration behaviour of Th, U and Pu in passing through column filled with NaCl or natural rock salt (Na_3Y) is investigated. The experimental results show that the recovery of Th and U depends strongly upon the pH value. When $\text{pH} \geq 3$, 85% of thorium is retarded on the NaCl column. When $\text{pH} \leq 2$ or $\text{pH} \geq 8$, the recovery of U (that passing through NaCl column) is $> 84\%$; when $\text{pH} = 6$, the recovery of U is the lowest (9%). The influence of organic complexant on the migration behaviour of U and Pu is carried out using the column filled with NaCl or Na_3Y . Most of the uranium retarded in the column filled with Na_3Y is located in the bottom zone.

Key words Thorium Uranium Plutonium Migration Organic complexant