第 23 卷 第 3 期　　核 化 学 与 放 射 化 学　　Vol. 23 No. 3
2001年 8 月　　Journal of Nuclear and Radiochemistry　　Aug. 2001

文章编号:0253-9950(2001)03-0129-06

高放泥浆研究
II. 模拟高放泥浆中α核素的去除

梁俊福[1],宋崇立[1],刘学刚[1],丁戈龙[2],韩小刚[2],孙　斌[2]

(1. 清华大学 核能技术设计研究院,北京　102201;
2. 兰州核燃料厂,甘肃 兰州　732850)

摘要:高放泥浆中 Np,Pu 和 Am 等α核素对泥浆的固化处理带来非常不利的影响,用洗涤法研究了模拟高放泥浆中α核素的去除工艺。以 1 mol/L HNO_3 为洗涤剂,泥浆中 Am 的去除率可达 95 %以上,Np,Pu 的去除率分别为 85 %,80 %。

关　键　词: 高放泥浆; α核素; 洗涤法; 固化
中图分类号: TL941　　**文献标识码**: A

高放废液泥浆中存在着 Np,Pu,Am 等α放射性核素,这些α核素半衰期长,如果泥浆不加处理直接固化,则固化体为α放射性废物,必须深地层处置,这样处理过程复杂且费用很高。如果把泥浆中包含的大部分α核素去除,则泥浆固化体成为不包含α核素的中低放废物,便可以进行水泥固化,近地表处置。目前,高放废液泥浆中α核素的去除方法主要有 2 种:溶解泥浆后分离α核素和从泥浆中洗涤去除α核素。美国 Pacific Northwest 实验室(PNL)[1]等研究了用溶解萃取法去除汉福特碱性高放废液泥浆中的α核素,意大利 Ispra 等实验室[2]对脱硝实验沉淀中的α核素去除进行了洗涤研究。由于生产堆酸性浓缩高放废液产生的泥浆难于溶解,且溶解液与萃取流程衔接困难,本文选择洗涤法去除生产堆浓缩高放废液泥浆中的锕系元素,使其成为不包含α核素的中低放废物。

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

1.1.1　主要试剂　二(2-乙基已基)磷酸(HDEHP),化学纯,上海试剂一厂产品;三烷基氧膦(TRPO),工业纯,济南磷肥厂产品;其它试剂同文献[3]。

1.1.2　主要仪器　Tri-Carb 2200CA 型液体闪烁计数器,美国 Packard 公司产品;FH445B 型α

收稿日期:2000-02-21;　**修订日期**:2000-08-07
基金项目:国家"九·五"科技攻关资助项目(96-A18-02-03)
作者简介:梁俊福(1945-),男,陕西乾县人,副研究员,放射化学专业

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

谱仪,北京核仪器厂产品;PHS-10A 型数字酸度/离子计,萧山科学仪器厂产品。

1.2 Np(Ⅳ)和 Pu(Ⅳ)溶液的配制和α放射性分析

方法同文献[1]。在 Np,Pu 和 Am 共存时须分离后分析。实验采用 0.5 mol/L HDEHP/二甲苯和 30 %TRPO/煤油萃取法[4]进行分离。

1.3 模拟高放废液和泥浆的配制

取 100 mL 初始料液于烧杯中,加热浓缩至约 85 mL 后转入 100 mL 容量瓶,分别加入适量放射性溶液:Np(Ⅳ),Pu(Ⅳ),Am^{3+},Np(Ⅳ) + Pu(Ⅳ),Np(Ⅳ) + Pu(Ⅳ) + Am^{3+} 溶液。然后,依次加入 1.24 mL $Zr(NO_3)_4$ 溶液(10 g/L Zr),0.8 mL $Pd(NO_3)_4$ 溶液(5 g/L Pd),0.8 mL K_3NbO_4 溶液(5 g/L Nb),2.0 mL $RuNO(NO_3)_3$ 溶液(40 g/L Ru),0.68 mL 9 mol/L H_2SO_4 溶液和 0.265 0 g K_2HPO_4。最后用 3 mol/L HNO_3 稀释到 100 mL。甲酸脱硝实验在通风柜中进行,方法同文献[3]。脱硝至 1.05～1.10 mol/L HNO_3 的模拟高放废液和泥浆,在 65 ℃下放置 14 d 后,倾出锥形瓶中模拟高放废液的上层清液,将沉淀及少许残液转至 20 mL 已知重量的离心管中,趁热在 2 000 r/min 下离心 10 min,用滴管尽量把溶液移干净,剩余物即为泥浆湿沉淀。

配制好的模拟高放废液在 65 ℃下放置,容器底部会出现少量泥浆沉淀。脱硝后,泥浆沉淀量增加较多,继续放置会使泥浆沉淀量进一步增加[3]。

1.4 模拟高放泥浆中α核素去除实验

将制得的各批次泥浆湿沉淀分成 3～4 份于已知重量的小离心管中,称重。取其中一份用于测定含水率:样品在烘箱中 103 ℃下烘 4 h,冷却后称重,计算其含水率($m_{水}/m_{湿沉淀}$)。实验结果表明,几个泥浆样品的含水率都基本相同,为 50 %左右。在其它管中分别加入一定量洗涤液,振荡 10 min,离心 2 min,取上层清液,用液闪计数器或 Si(Au)面垒α谱仪进行α放射性活度测定,弃去剩余上层清液。再次加入适量洗涤液,重复错流洗涤 5 次。将洗涤后的沉淀在烘箱中约 180 ℃下烘 4 h,冷却后称量干沉淀质量。用浓硫酸溶解干沉淀,取样测量放射性活度。计算洗涤液的去除效果。

2 结果和讨论

2.1 Np,Pu 和 Am 在模拟高放泥浆中的沉淀

高放废液中的α核素会部分沉淀于泥浆中。表 1 给出了某生产堆浓缩酸性高放废液泥浆中α核素的比活度(a)及所占的百分数。由表 1 可见,高放泥浆中主要的α核素为 Am 和 Pu,Np 在生产堆高放废液中的α放射性所占的百分数很小,在泥浆中 Np 的α放射性也小于1 %。根据生产堆高放废液中 Np,Pu 和 Am 的放射性浓度分析,在配制模拟高放废液时,分别加入 Np,Pu 和 Am 的单一核素或混合核素溶液,100 mL 模拟高放废液中 Np,Pu 和 Am 加入量分别在 1×10^4～5×10^5 Bq 之间。脱硝陈化后的湿沉淀中,Am 的沉淀率为 1.2 %～1.7 %,平均值为 1.5 %;Np 的沉淀率为 2.5 %～4.0 %,平均值为 3.2 %;Pu 的沉淀率为 4.1 %～6.9 %,平均值为 5.5 %。这些结果和文献[5]基本一致。沉淀率与核素的加入量以及核素的单独或混合加入没有明显的关系。由此可以看出,3 个核素中,Pu 的沉淀率最高,Np 其次,Am 的沉淀率最低。

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　泥浆湿沉淀中 α 核素的放射性比活度及所占的百分数

Table 1　Radioactive specific activity and percentages of α nuclides in the wet sludge

样品 (sample)	$10^{-5}a$/ (Bq·g^{-1})		Y/ %		$10^{-5}a_T$/ (Bq·g^{-1})
	Pu	Am	Pu	Am	
湿泥浆(wet sludge)	0.86	1.6	34.4	64	2.5
样品 (sample)	$10^{-5}c$/ (Bq·mL^{-1})		Y/ %		$10^{-5}c_T$/ (Bq·mL^{-1})
	Pu	Am	Pu	Am	
上清液(supernatant)	1.0	4.0	18.9	75.5	5.3

注(note):Y 为 Pu 或 Am 占总放射性的百分数(Y is percentage of the Pu or Am in total alpha radioactivity)

在生产堆浓缩高放废液中,Np,Pu 主要以 Np(Ⅳ),Pu(Ⅳ)存在,Am 以 Am^{3+} 存在。在高放废液泥浆中,Np,Pu,Am 等 α 核素可能以下列 4 种形态存在:水溶物、包容物、吸附、共结晶[6]。超铀元素能与溶解性相似的化合物共沉淀,如果载体离子与超铀元素价态相同,共沉淀会更容易。

2.2　不同类型沉淀中核素的含量

模拟高放泥浆主要由 3 种晶相组成。为了研究不同类型沉淀中 α 核素的含量,把加入 Pu 的干沉淀按照沉淀的颜色[3]分开后分别溶解并分析 Pu 的比活度,实验结果列入表 2。表 2 结果表明,Pu 在磷钼杂多酸和硝酸盐相中的比活度相近,在硫酸钡相中的比活度约为另外两相的 1.5 倍。

表 2　不同类型沉淀中 Pu 的比活度

Table 2　Specific activity of Pu in the three types of dry precipitation

沉淀类型 (type of the precipitation)	m/ g	V/ mL	N/ min^{-1}	a/ (Bq·g^{-1})
硝酸盐相(nitrate)	0.185 2	4.50	116.3	471.0
磷钼杂多酸相(heteropole phosphomolybdate)	0.167 9	3.70	124.0	455.4
硫酸钡相($BaSO_4$)	0.103 1	4.10	106.0	702.6

2.3　洗涤时间对去除 Pu 的影响

洗涤时间对去除沉淀中 Pu 的影响示于图 1。在湿沉淀中加入 2 mL 1 mol/L HNO_3 溶液,振荡 10 min,离心分相后放置。每隔 10 min 取 100 μL 上清液,用液闪计数器进行 α 放射性测量。由图 1 可见,延长洗涤时间对去除 Pu 的影响不大。实验选择的洗涤时间为10 min。

2.4　洗涤次数对去除 Pu 的影响

用 1 mol/L HNO_3 和 3 mol/L HNO_3 研究了洗涤次数对去除 Pu 的影响。在两份含 Pu 湿沉淀中分别加入 1 mL 洗涤液,振荡 10 min,离心分相,取适量上清液测定 Pu 的 α 放射性活度,其余洗涤液弃去。重复以上操作 6 次。洗涤次数对去除 Pu 的影响示于图 2。由图 2 可见,随着洗涤次数的增多,每次洗下的 α 放射性不断减少。洗涤 4 次以上,放射性浓度趋于稳定。实验选择 5 次洗涤。

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

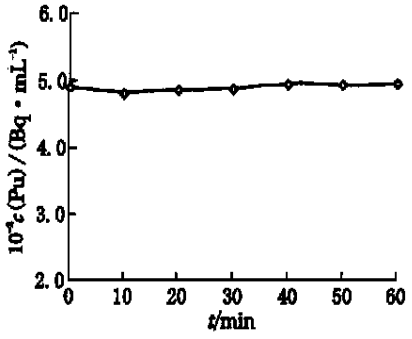

图 1 洗涤时间对去除 Pu 的影响

Fig. 1 Effect of washing time on removing Pu

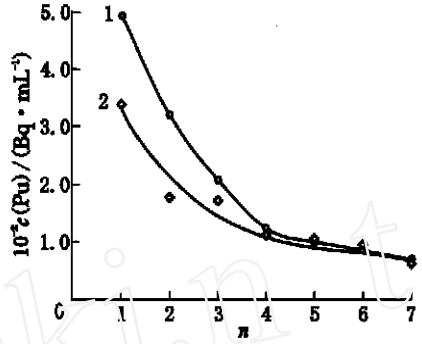

图 2 洗涤次数对去除 Pu 的影响

Fig. 2 Effect of washing times on removing Pu

1 ——1 mol/L HNO_3, 2 ——3 mol/L HNO_3

2.5 洗涤过程中沉淀的溶解率

在洗涤过程中,许多洗涤液对沉淀有一定的溶解作用。实验测定了在洗涤过程中干沉淀的溶解率(Y_{dis}),结果列入表 3。从表 3 可以看出,0.5 mol/L HCOOH,0.6 mol/L $H_2C_2O_4$,1 mol/L HNO_3-0.1 mol/L HF,0.5 mol/L HNO_3 等洗涤液在洗涤过程中,沉淀溶解现象严重。1 mol/L HNO_3的溶解率最低,基本不溶解沉淀。因此,就泥浆洗涤损失而言,应首选1 mol/L HNO_3 作为高放泥浆的洗涤液。

表 3 洗涤过程中泥浆的溶解率

Table 3 Dissolution percentage of the sludge in the washing process

洗涤液 (detergents)	0.5 mol/L HNO_3	1 mol/L HNO_3	3 mol/L HNO_3	7 mol/L HNO_3
Y_{dis}/ %	20.5	0	8.1	13.2
洗涤液 (detergents)	1 mol/L HNO_3-0.2 mol/L $NaNO_2$	1 mol/L HNO_3-0.1 mol/L HF	0.08 mol/L EDTA	5 % Na_2CO_3
Y_{dis}/ %	10.7	26.0	18.7	2.7
洗涤液 (detergents)	0.5 mol/L HCOOH	0.1 g/L $KMnO_4$	0.6 mol/L $H_2C_2O_4$	H_2O
Y_{dis}/ %	43.0	34.4	47.5	5.5

2.6 温度变化对洗涤的影响

研究了在 26.5,37.5,49.0 和 58.0 ℃下 1 mol/L HNO_3,1 mol/L HNO_3-0.1 mol/L 抗坏血酸和 0.1 g/L $KMnO_4$ 3 种洗涤液对 Pu 的洗涤效果。实验结果表明:温度变化对 1 mol/L HNO_3 的洗涤效果影响不明显,但 0.1 g/L $KMnO_4$ 和硝酸-抗坏血酸的洗涤效果比较明显。当洗涤温度从 26.5 ℃提高到 58.0 ℃时,它们的洗涤效率分别提高了约 15 %和 25 %。这主要是由于温度升高后,有利于 $KMnO_4$ 和抗坏血酸进行氧化还原反应的缘故。

2.7 各种洗涤液对 Np,Pu 和 Am 等 α 核素的洗涤效果

实验研究了在常温下用 0.5,1,3,7 mol/L HNO_3,1 mol/L HNO_3-0.2 mol/L $NaNO_2$,

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 mol/L HNO_3-0.2 mol/L 抗坏血酸,1 mol/L HNO_3-0.1 mol/L $KMnO_4$,0.5 mol/L HCOOH,1 mol/L HNO_3-0.2 mol/L HF,0.08 mol/L EDTA,0.6 mol/L $H_2C_2O_4$,5 %Na_2CO_3 及 H_2O,1 mol/L HNO_3 和 1 mol/L NaOH 等洗涤液对高放废液泥浆中 Np,Pu,Am 等α核素的洗涤效果。表 4 和表 5 汇总了部分实验结果。

表 4　洗涤液对模拟高放泥浆中单个α核素的洗涤

Table 4　α-nuclides washing efficiency of the detergents on the simulated HLRS

洗涤液 (detergents)	α核素 (α-nuclides)	A_α[1)]/Bq	Y[2)]/ %
1 mol/L HNO_3-0.2 mol/L $NaNO_2$	Am	2 260.9	77.6
0.3 mol/L HNO_3-0.2 mol/L $NaNO_2$	Am	2 457.5	97.4
1 mol/L HNO_3	Am	4 344.8	96.5
1 mol/L HNO_3-0.1 mol/L HF	Am	3 986.8	97.1
0.5 mol/L HNO_3	Am	4 472.5	94.5
3 mol/L HNO_3	Am	3 447.4	95.6
0.6 mol/L $H_2C_2O_4$	Am	4 136.6	57.1
0.08 mol/L EDTA	Am	5 127.3	96.7
0.5 mol/L HCOOH	Am	2 651.4	95.0
H_2O	Am	3 391.2	96.5
5 %Na_2CO_3	Np	7 950.0	23.3
1 mol/L HNO_3	Np	6 693.5	84.6
3 mol/L HNO_3	Np	6 235.9	77.4
1 mol/L HNO_3-0.2 mol/L $NaNO_2$	Pu	2 941.0	46.0
3 mol/L HNO_3	Pu	6 031.9	69.7
1 mol/L HNO_3	Pu	3 351.0	81.0
0.5 mol/L HNO_3	Pu	834.0	47.7
1 mol/L HNO_3-0.1 mol/L HF	Pu	910.6	56.9

注(notes):1) A_α 为湿泥浆中的α活度(A_α is α-activity in the wet sludge);2) Y 为洗涤率(Y is the washing efficiency);下同(notes are suitable for the following tables)

表 5　洗涤液对模拟高放泥浆中混合α核素的洗涤效果

Table 5　α-nuclides washing efficiency of the detergents on the simulated HLRS

洗涤液 (detergents)	α核素 (α-nuclides)	A_α/Bq				Y/ %			
		Np	Pu	Am	α_T	Np	Pu	Am	α_T
1 mol/L HNO_3	Np,Pu,Am,总α	2 733.2	2 384.4	3 408.3	8 525.9	84.3	76.3	97.6	84.0
1 mol/L HNO_3	Np,Pu,Am,总α	3 617.3	3 011.3	4 372.8	11 001	76.7	74.2	94.9	77.8
1 mol/L HNO_3	Np,Pu,总α	2 930	3 763.5		6 693.5	89.1	81.1		84.6
3 mol/L HNO_3	Np,Pu,总α	2 930	3 763.5		6 235.9	84.7	74.7		77.4
1 mol/L HNO_3	Np,Pu,总α				2 208.1				79.5
1 mol/L HNO_3-0.2 mol/L HF	Np,Pu,总α				2 208				74.9
0.6 mol/L $H_2C_2O_4$	Np,Pu,总α				2 697.9				52.3
0.08 mol/L EDTA	Np,Pu,总α				3 951.3				69.1

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 结 论

(1) 由不同浓度硝酸溶液的洗涤效果可知,酸度对洗涤效果影响不大,但以 1 mol/L HNO_3 的洗涤效果最好。用 3 mol/L 以上 HNO_3 洗涤时,沉淀会有部分溶解,洗涤液浑浊致使分相困难。

(2) EDTA,$H_2C_2O_4$ 等配位剂的加入对洗涤效果影响不明显,原因可能是湿沉淀中 Fe^{3+},Ni^{2+} 的浓度远远高于 Pu 的浓度,它们与配位剂发生配合,降低了与 Np,Pu 的配合。HF 的洗涤效果也不好,且它的加入对后续工艺不利。

(3) 文献中报道甲酸,$NaNO_2$ 有很好的洗涤效果[2,5]。但本实验结果表明,这些氧化还原剂会使沉淀有部分溶解,分相困难,洗涤效果也不好。酸碱交替洗涤时碱溶液可以使磷钼杂多酸溶解,但酸碱洗涤液合并时杂多酸又会再沉淀,洗涤效果也没有明显改善。

(4) Np,Pu,Am 等α核素在酸性高放废液中逐渐沉淀时,沉淀百分数以 Am(Cm)最低,Np 其次,Pu 最高。从各种洗涤液对 Np,Pu,Am 的洗涤效果来看,Am 最易被洗涤,多数洗涤率超过 95 %,Np 为 70 %～90 %,Pu 最难洗涤,大多为 50 %～80 %。在本实验中,Pu 的洗涤率没有达到 90 %。Pu 是洗后泥浆中的主要α放射性元素,去除α放射性即是去除 Pu。

(5) 延长洗涤时间对洗涤效果影响不大;随着洗涤次数的增多,每次洗下的α放射性不断减少,洗涤 4 次以上,放射性浓度趋于稳定。根据洗涤实验分析,Np,Pu 和 Am 在沉淀物中大部分以水溶物和吸附物存在,此外还有包藏和共沉淀 2 种存在形式。

(6) 通过多种洗涤液对模拟高放泥浆的洗涤研究,本文推荐去除α放射性洗涤液为 1 mol/L HNO_3,每克泥浆用 1 mL 1 mol/L HNO_3 错流洗涤 4～6 次,洗后泥浆与 TRPO 流程处理后的高放废液合并一起水泥固化,固化体为不含α核素的中放固体废物。洗涤液和高放废液合并后用 TRPO 流程处理。

参考文献:

[1] LUMETTU G J, WANNER M J, CARLSON C D. Actinide, Strontium and Cesium Removal From Hanford Radioactive Tank Sludge[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1996, 14(1): 35～60.

[2] MANNONE F, KOEHLY G, LECOMTE M. Actinide Partioning by HDEHP Solvent Extraction[J]. Inorg Chim Acta, 1984, 95: 179～182.

[3] 梁俊福,宋崇立,潘翠玲,等. 高放泥浆研究 Ⅰ. 模拟高放泥浆的配制及性能研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(1): 37～44.

[4] LIANG Jun-Fu, TIAN Guo-Xin, SONG Chong-Li, et al. Study on the Properties of Saline HLLW in China [J]. Nucl Sci Technol, 1997, 8(4): 204～210.

[5] BARBERO P, CECILLE L, MANNONE F, et al. Schemas de Separation des Effluents Nucleaires a Haute Activites (HAW) Faisant Appel a 1 Extraction par Solvent-Procedes HDEHP et TBP[R]: 6292EN/FR. Italy: ISPRA, 1981. 211～224.

[6] 程洪奎. 分析化学中的共沉淀 Ⅰ. 共沉淀的类型和机理[J]. 分析实验室, 1986, 5(4): 18～56.

(下转第 140 页,coutinued on page 140)

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

STUDY ON EXTRACTION OF TRASURANIUM ELEMENTS AND Tc BY N,N,N′,N′-TETRAISOBUTYL-3-OXA-GLUTARIC AMIDE

TIAN Guo-xin, WANG Jian-chen, SONG Chong-li

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: The extraction of trasuranium elements and fission product Tc using N,N,N′,N′-tetraisobutyl-3-oxa-glutaric amide (TiBOGA) has been investigated. The effects of acidity in aqueous phase and concentration of extractant have been studied. The distribution ratioes of Tc(Ⅶ), Am(Ⅲ), Np(Ⅳ), Np(Ⅴ), Pu(Ⅲ) and Pu(Ⅳ) are 2.25, >2 000, 43, 0.734, >2 000 and 34 respectively between 0.2 mol/L TiBOGA in 40 % octanol/kerosene and HLLW treated by TRPO process, the HNO_3 concentration in HLLW being 1 mol/L. The trasuranium elements and Tc(Ⅶ) in organic phase can be stripped completely by one or two step stripping with 0.6 mol/L $H_2C_2O_4$.

Key words: N,N,N′,N′-tetraisobutyl-3-oxa-glutaric amide (TiBOGA); transuranium elements; Tc; HLLW

(上接第 134 页, coutinued from page 134)

PRELIMINARY STUDY OF HIGH-LEVEL RADIOACTIVITY SLUDGE Ⅱ. STUDY ON α-NUCLIDES REMOVAL METHOD OF THE SIMULATED HLRS

LIANG Jun-fu[1], SONG chong-li[1], LIU Xue-gang[1],
DING Ge-long[2], HAN Xiao-gang[2], SUN Bin[2]

(1. Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China;
2. Lanzhou Nuclear Fuel Factory, Lanzhou 732850, China)

Abstract: Alpha nuclides such as Np, Pu and Am in high-level radioactive sludge (HLRS) are very harmful for its solidification process. If the sludge is solidified without pretreatment, the solidified waste is alpha-bearing. Disposal of such wastes is very difficult and expensive. Removal of the alpha nuclides by washing method from HLRS is studied. Washing percentage of Np, Pu and Am is 85 %, 80 % and more than 95 %, respectively, when 1 mol/L HNO_3 is chosen as detergent.

Key words: high-level radioactive sludge (HLRS); alpha nuclides; washing method; solidification

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net