

硝酸介质中铀矿冶 设备表面放射性污染的规律

刘宇, 王清良*, 王红强, 胡鄂明, 苟浩然

南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001

摘要: 为了掌握铀矿冶生产实践中常用设备材质经放射性污染后表面活度的变化规律, 研究了不锈钢、有机玻璃、橡胶3种材质经不同浓度的硝酸铀酰溶液连续浸泡26 d后, 样品表面活度、表面形貌及铀的存在形式等变化特征。结果表明: 在26 d内, 当铀溶液质量浓度为10.22 mg/L时, 3种材质表面活度随浸泡时间增加变化不显著, 当溶液铀质量浓度分别为563.58 mg/L、25.54 g/L时, 各材质表面活度值均随浸泡时间增加逐渐增大。此外, 3种材质表面活度从大到小依次是橡胶>不锈钢>有机玻璃。样品表面活度的增加主要是由于样品被腐蚀, 导致铀在样品表面的附着沉积引起, 并且表面的铀主要以 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及少量 UO_3 的形式存在。

关键词: 铀; 表面活度; 污染规律

中图分类号: R145 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2019)03-0304-07

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018065

Radioactive Contamination Behaviors on Surface of Uranium Mining Industry in Nitric Acid Medium

LIU Yu, WANG Qing-liang*, WANG Hong-qiang, HU E-ming, GOU Hao-ran

School of Resource Environment and Safety Engineering,
University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: In order to master the rule of surface activity of radioactively contaminated materials commonly used in uranium mining and metallurgy, the characteristics of surface activity, surface morphology and the form of uranium were studied with stainless steel, plexiglass and rubber soaked in different uranium nitrate milling concentrations solution for 26 days. The results show that the surface activities of three kinds of materials do not change significantly over time as the mass concentration of uranium solution is 10.22 mg/L; the surface activity value of each material increases gradually over time, as the uranium mass concentrations are 563.58 mg/L and 25.54 g/L, within 26 days. In addition, the contamination degree of three

收稿日期: 2018-08-20; 修订日期: 2018-11-26

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2017JJ4010)

作者简介: 刘宇(1991—), 男, 河南淮滨人, 硕士研究生, 矿业工程专业, E-mail: liuyuddee@163.com

* 通信联系人: 王清良(1969—), 男, 湖南宁乡人, 教授, 从事铀及其它有色金属的溶浸采矿、生物废水治理及生物采矿、环境生物治理方面研究, E-mail: nhwql@sina.com

网络出版时间: 2019-05-16; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20190515.1026.002.html>

kinds of materials from large to small in the order is rubber, stainless steel and plexiglass. The increase of activity on the surface of the sample is mainly due to the corrosion of samples, which leads to the deposition of uranium on the surface of the sample. The forms of uranium on the sample surface are mainly $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and a small amount of UO_3 .

Key words: uranium; surface activity; contamination rule

铀矿的开采提取是一个多流程、高能耗、重实践的综合工艺,生产过程中设备不可避免地受到放射性污染。铀矿冶发展七十余年,设备放射性污染的去除问题日渐突出。其中不锈钢、有机玻璃及橡胶材料在铀水冶生产中应用广泛,铀浸出液的吸附、淋洗过程中的吸附塔及淋洗塔多为不锈钢材质,各输送管道也多为不锈钢、有机玻璃材质,管道之间的连接封口常会用到橡胶。目前,关于材质放射性变化的研究中,刘刘等^[1]以中国原子能科学研究院重水研究堆(101堆)乏燃料保存水池中的放射性水样为污染介质,将不锈钢样片悬挂浸泡于污染水样中进行沾污处理,浸泡时间为120 d,取出样片后称重并记录,随后将其放入管式炉中,在600℃下煅烧4 h,制备出的绝大部分样片增重均为0.003~0.004 g,而表面活度值均为1.5~2.5 Bq/cm²。此外,还有文献^[2-3]报道了低酸度硝酸铀酰溶液对321不锈钢和碳钢的腐蚀与沉积膜的特性,经X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)分析证实,沉积膜主要为铀酰离子的氧化物沉淀。由此可见,设备与放射性介质的接触会产生放射性污染。目前,国内外关于材质放射性污染的研究主要集中在放射性的去除方面^[4-5],例如,Eng等^[6]研究了柠檬酸-草酸-柠檬酸法去除放射性的机理,发现除去固定在样品腐蚀层的铀,可以有效地去除放射性污染。关于不同材质放射性污染的变化规律研究尚未见文献报道,但其对铀矿冶现场材料的选取及退役设备的处理均具有重要的实用价值,因此本工作拟研究铀矿冶中几种常用材质经硝酸铀酰浸泡处理后质量、表面活度值及表面形貌的变化情况,并比较分析不同材质经放射性污染后其放射性变化规律。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

RM2050型 γ 、 β 、 α 射线检测仪,上海超奇电子有限公司;FAI003型电子天平,精度为0.001 mg,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;PHBJ-260型

pH测量仪,精度 ± 0.02 ,上海仪电科学仪器股份有限公司;FEI Quanta 250型扫描电子显微镜,美国FEI有限公司;Zeiss Merlin型场发射扫描电子显微镜(SEM),德国卡尔蔡司公司;Thermo ESCALAB 250XI型X射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;202-2A型电热恒温干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司。

硝酸及氢氧化钠,分析纯,北京化学试剂有限公司;重铀酸钠($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),质量分数为55%,中国核工业集团有限公司二七二铀业有限责任公司提供。304不锈钢片、有机玻璃及橡胶均为市售。

1.2 样品的加工

以2 mm厚的304不锈钢片、有机玻璃及橡胶为原料。分别加工成6 mm×6 mm×2 mm的薄片,用无水乙醇冲洗1次,再用蒸馏水冲洗3次,室温晾干待用。

1.3 硝酸铀酰溶液的配制

分别称取质量分数为55%的 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.028、1.417、70.856 g,用100 g/L硝酸溶解,用20 g/L的氢氧化钠调节pH至2.00,定容至1 L,实测铀质量浓度分别为10.22 mg/L、563.58 mg/L和25.54 g/L,pH分别为2.01、2.03和2.01。

1.4 放射性污染实验

样品悬挂,完全浸没在溶液中。每个铀浓度同一材质样品各做2个平行实验。每隔24 h,取出样品,用蒸馏水冲洗3次,室温晾干。用 γ 、 β 、 α 射线检测仪测量各样品表面活度。测量后样品放回原溶液中,继续浸泡。

1.5 放射性活度及样品质量的测量

放射性活度测量时,先固定仪器探头,探头与样品之间的距离为10 mm,仪器每秒读取一次表面活度值,十秒后自动计算前十次的平均值,记录连续四次的表面活度平均值。称量污染前后样品的质量,样品均在50℃烘干24 h。

1.6 扫描电镜、XPS及EDS分析

选取未经污染及在高浓度铀溶液中浸泡过的

样品,于50℃烘干24h。用扫描电子显微镜观察样品表面及断面的形貌特征,采用其自带的能谱仪(EDS)分析样品表面主要元素。采用XPS测试样品中所含U的价态,分析铀的存在形式,XPS采用能量为1486.6 eV的单体Al射线获取电子,发射电压是150 kW,功率150 W。

2 结果与讨论

2.1 表面放射性活度随污染液浓度的变化

3种材质在不同浓度铀溶液中表面活度的变化情况示于图1。由图1(a)可以看出,在铀初始质量浓度(ρ_0)为10.22 mg/L时,不锈钢表面活度(A_s)不随浸泡时间(t)的增加而增加,基本稳定在1.00 Bq/cm²;当铀初始质量浓度为563.58 mg/L时,表面活度起始值(样品浸泡晾干后第一天所测的表面活度值)为3.42 Bq/cm²,随着浸泡时间增大,表面活度呈现逐渐增大的趋势;当铀初始质量浓度为25.54 g/L时,表面活度起始值为4.78 Bq/cm²,后随浸泡时间增加逐渐增大。有机玻璃和橡胶在不同浓度铀溶液中表面活度的变化

情况与不锈钢相似,在10.22 mg/L的铀溶液中表面活度均基本稳定不变,而在铀初始质量浓度为563.58 mg/L、25.54 g/L时,表面活度起始值均更大,且随浸泡时间的增加逐渐增大。因此可以得出,3种材质在低浓度铀溶液中,样品表面活度不随浸泡时间增大而增加,在起始值左右小幅波动。只有铀溶液浓度较大时,表面活度才会随浸泡时间的增加而变大。

不同材质在同一浓度铀溶液中表面活度的变化情况示于图2。从图2(a)、(b)可以看出:3种材质经10.22 mg/L铀溶液连续浸泡后,各材质的表面呈现出一定的差异性,3种材质表面活度大小依次为橡胶>不锈钢>有机玻璃;3种材质经563.58 mg/L铀溶液连续浸泡后,表面活度均呈上升趋势,表面活度的起始值大小依次为橡胶>不锈钢>有机玻璃。关于三种材质表面活度的增长速率,对图2(b)进行直线拟合,得出橡胶、不锈钢和有机玻璃的拟合曲线斜率依次为0.84、0.22和0.21。也就是说三者的增长速率依次为橡胶>不锈钢>有机玻璃。

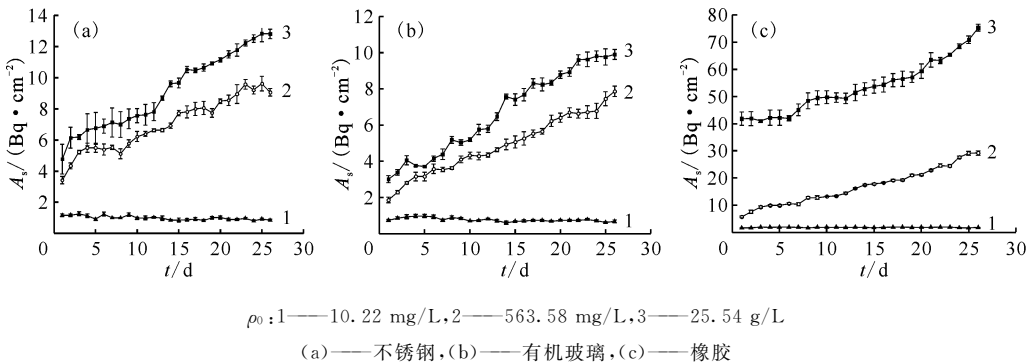


图1 3种材质在不同浓度铀溶液中表面活度的变化

Fig. 1 Surface activities on three kinds of materials in different concentrations uranium solution vs. time

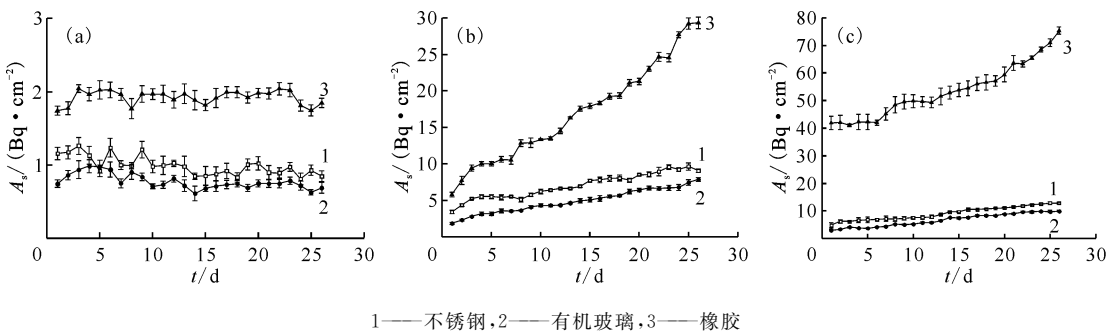


图2 不同材质在同一浓度铀溶液中表面活度的变化情况

Fig. 2 Surface activities on different materials in same concentration of uranium solution vs. time

从图 2(c)可以看出,3 种材质经 25.54 g/L 铀溶液连续浸泡后,表面活度逐渐升高,表面活度的起始值大小依次为橡胶>不锈钢>有机玻璃。且 3 种材质橡胶、不锈钢和有机玻璃拟合曲线的斜率依次为 1.24、0.31 和 0.30,即橡胶的表面活度增长速率最快。

各材质经相同条件的放射性污染,污染情况存在差异。其中橡胶表面活度起始值最大,增长速率也最快,不锈钢表面活度起始值均次之,有机玻璃表面活度起始值最小,增长速率也最慢。可推测各材质表面活度的起始值及样品表面活度的变化情况的差异,可能是由于各材质被溶液腐蚀的程度不同造成的。

2.2 样品污染前后质量变化

样品污染前后的质量变化列入表 1。由表 1 可知:3 种样品污染后的质量均有一定变化,其中不锈钢及有机玻璃样品污染后质量均增加,橡胶样品质量减少。这也同样说明了不锈钢及有机玻璃未发生显著腐蚀,橡胶发生了明显的溶解腐蚀。至于不锈钢及有机玻璃质量的增加,可能是样品表面发生轻微氧化、样品与溶质发生反应、溶质简单地附着沉积在其表面其中的至少一种情况。

2.3 SEM 及 EDS 分析结果

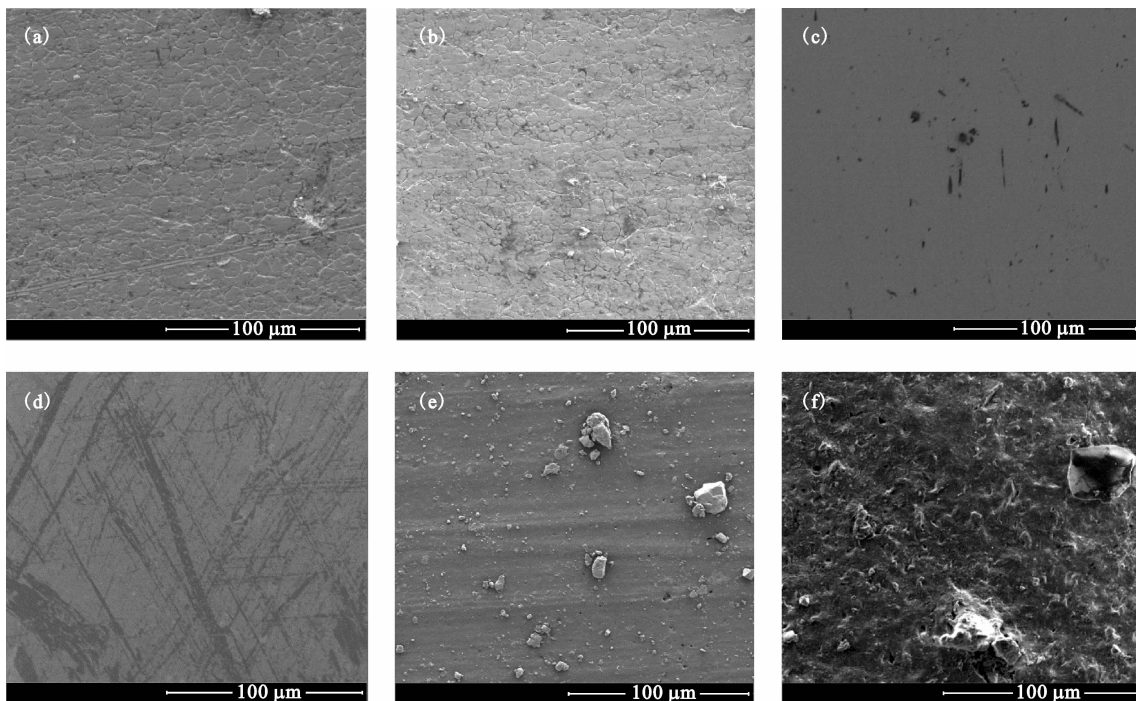
为了探讨各材质表面活度的变化差异及质量变化是否是由于样品表面被腐蚀引起的,对浸泡在 25.54 g/L 铀溶液中的样品表面污染前后做扫描电镜分析,结果示于图 3。由图 3(a)、(b)可以看出:不锈钢污染前,表面较规则平整,结构较紧致,纹理清晰,裂纹深度均匀;污染后,不锈钢表面更加粗糙,平整度降低,裂纹深浅不一,表明不锈钢表面发生了轻微的腐蚀。这与戴平^[7]的研究结果一致,说明了不锈钢在硝酸铀酰溶液中发生了轻微腐蚀。

表 1 样品污染前后的质量

Table 1 Sample mass before and after contamination

| 样品 | 污染前质量/g | 污染后质量/g |
|------|---------|---------|
| 不锈钢 | 37.53 | 37.66 |
| 不锈钢 | 37.84 | 37.91 |
| 有机玻璃 | 12.00 | 12.09 |
| 有机玻璃 | 12.21 | 12.28 |
| 橡胶 | 12.39 | 11.87 |
| 橡胶 | 12.48 | 12.13 |

注:ρ₀ = 25.54 g/L



ρ₀ = 25.54 g/L

(a)、(b)——不锈钢,(c)、(d)——有机玻璃,(e)、(f)——橡胶

图 3 3 种样品污染前(a,c,e)后(b,d,f)的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of three samples before(a, c, e) and after(b, d, f) contamination

从图 3(c,d)可知:有机玻璃污染前,表面较均一光滑,无明显孔径无纹理;污染后,表面未发生明显变化,表面出现了一层用肉眼也可观察到的膜状结构。需要说明的是,SEM 结果中有机玻璃表面纵横的条痕系试验过程中测量表面活度多次取样时金属钳刚蹭所致。结果表明,有机玻璃也发生了轻微腐蚀。

从图 3(e,f)可知:橡胶在污染前,结构较紧致平整,质地较均一,表面有较少量的孔隙;污染后,表面结构变化显著,表面更粗糙,空隙增多,孔径变大,质地更疏松。这些表明样品发生了明显的腐蚀。

各材质在 25.54 g/L 铀溶液连续浸泡污染实验中确实发生了腐蚀行为,腐蚀程度也不尽相同。其中,橡胶材质样品的腐蚀最为严重,并且其在 3 种浓度铀溶液中表面活度的起始值最高、活度增长速率最快,由此可以推测出,橡胶表面发生了腐蚀,导致铀附着沉积在样片表面或迁移至内部,随着浸泡时间的延长,附着沉积的量增加,表面活度不断增加。另外,不锈钢、有机玻璃表面腐蚀较为轻微,它们在 563.58 mg/L、25.54 g/L 铀溶液中表面活度起始值也较低,增长速率接近,均较橡胶慢很多,可以推测,不锈钢和有机玻璃在铀溶液中腐蚀更轻微、附着沉积在样品表面或迁移至内部的铀较少,所以表面活度起始值较低,增

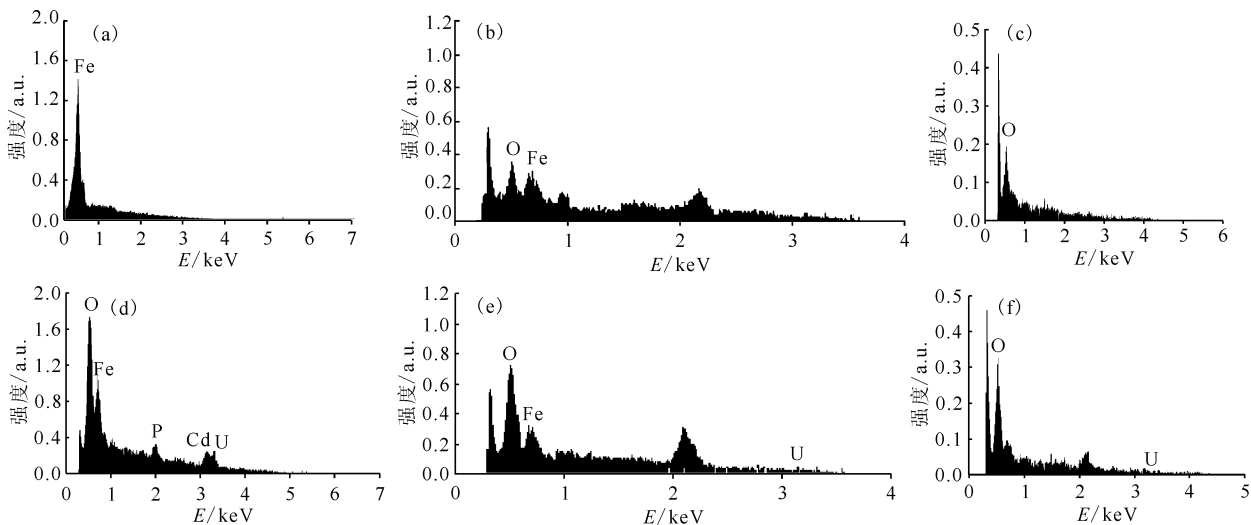
长速率缓慢。

3 种样品浸泡污染前后的 EDS 分析结果示于图 4。由图 4 可知:3 种样品污染后表面氧的含量明显增加,结合其 SEM 表征结果(图 3(b、d、f)),说明样品表面发生了氧化反应;样品表面也检测到了铀的存在,说明铀以某种形式存在于样品表面,这可能就是样品放射性不断增加的原因。

为了进一步确认样品腐蚀的程度,对样品断面进行扫描电镜分析,结果示于图 5。由图 5 可知:不锈钢样品断面最外层有轻微腐蚀的痕迹,有机玻璃断面形貌较为一致,无明显腐蚀,橡胶材质的断面松散粗糙,腐蚀较深。结合上文样品放射性的变化规律,推测放射性的增加是由于样品表面发生了氧化腐蚀,铀以某种形式附着沉积在样品表面及内部。而橡胶腐蚀程度最为严重,这与橡胶的表面活度初始值最大、增长速率最快相吻合。

2.4 X 射线光电子能谱分析结果

为了探究各材质发生氧化腐蚀后铀的存在形式,对浸泡在 25.54 g/L 硝酸铀酰溶液中的 3 种材质样品做了 X 射线光电子能谱分析,所有的谱峰均以 C1s 标准峰 ($E=284.8 \text{ eV}$) 作参考进行校正,以消除荷电效应的影响,结果示于图 6。由图 6(a)可知:在 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 的特征谱峰,根据



$\rho_0 = 25.54 \text{ g/L}$

(a)、(b)——不锈钢, (c)、(d)——有机玻璃, (e)、(f)——橡胶

图 4 3 种样品污染前(a、b、c)后(d、e、f)的 EDS 图

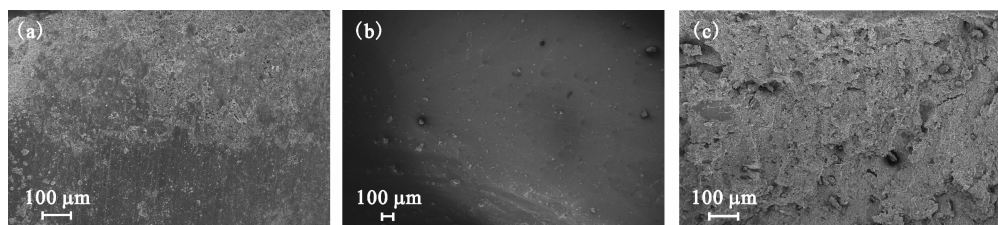
Fig. 4 EDS analysis for composition

of three samples before(a, b, c) and after(d, e, f) contamination

U4f_{2/7}峰的特点,利用高斯-洛仑兹方程将 U4f_{2/7}拟合结合能分别为 382.19 eV 及 380.93 eV 的两个峰。其中结合能 382.19 eV 与文献[8]给出的结合能 382.00 eV 接近,根据溶液的性质,表明样品表面的铀是以 UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O 的形式存在。另一个结合能为 380.93 eV,半峰宽(FWHM)为 1.72 eV,与文献[9]中结果基本一致,说明样品表面含有 UO₃。根据峰面积比可以看出,样品表面的铀主要以 UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O 的形式存在,少量以 UO₃ 的形式存在。由图 6(b)可知:U4f_{2/7}的两个拟合峰结合能分别为 382.11、381.75 eV,与不锈钢样

品拟合峰结合能接近,同理得出样品表面的铀有 UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O 和 UO₃ 两种形式存在,主要是 UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O,少量是 UO₃。由图 6(c)可知:U4f_{2/7}的两个拟合峰结合能分别为 382.14、382.10 eV,根据文献[10],拟合峰结合能与六价铀接近,结合溶液的 pH ≈ 2.0,推测橡胶样品表面主要为 UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O,可能有橡胶腐蚀产物与铀酰根离子结合的正六价铀盐。

XPS 分析结果表明,三种样品表面的铀主要以 UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O 的形式存在,少量以 UO₃ 的形式存在。



$\rho_0 = 25.54 \text{ g/L}$

(a)——不锈钢,(b)——有机玻璃,(c)——橡胶

图 5 样品断面 SEM 图

Fig. 5 Sample sectional images

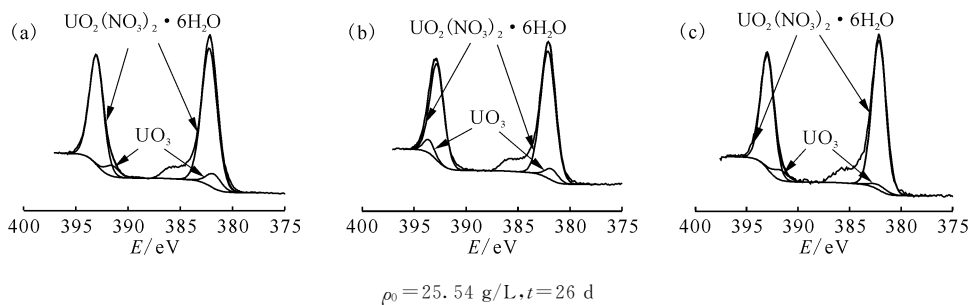


图 6 不锈钢(a)、有机玻璃(b)、橡胶(c)污染后的 XPS 图

Fig. 6 XPS pattern of contaminated stainless steel(a), plexiglass(b) and rubber(c)

3 结 论

结果表明,各材质样品经不同浓度的硝酸铀酰浸泡处理后,表面活度变化呈现出一定的规律性,表面形貌也有所改变。具体结论如下。

(1) 铀溶液浓度不同,放射性污染情况不同。在 26 d 内,铀溶液质量浓度为 10.22 mg/L 时,各材质表面活度不随浸泡时间的延长而增加,铀溶液质量浓度为 563.58 mg/L、25.54 g/L 时,表面活度会随浸泡时间的延长而增加。

(2) 材质不同,表面活度变化规律不同。在

3 种材质中当铀浓度大于一定值时,浸泡相同时间,表面活度起始值从大到小顺序为橡胶 > 不锈钢 > 有机玻璃,增长速率大小依次为橡胶 > 不锈钢 > 有机玻璃。即橡胶最易受放射性污染,不锈钢次之,最后为有机玻璃。

(3) 结合样品质量的变化及样品表面及断面 SEM 分析表明,各材质表面活度的增长主要由于样品在铀溶液中发生了氧化腐蚀,附着沉积在表面的铀含量不断增加引起。

(4) 经 XPS 分析表明,样品表面的铀主要以 UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O 和 UO₃ 的形式存在。

参考文献:

- [1] 刘刘,陈艳,孔彦荣,等. 超声波+四价铈去污技术研究[J]. 辐射防护,2017,37(1):39-44.
- [2] 廖俊生,孙颖,张王林,等. 321 不锈钢在低酸度硝酸铈酰溶液中的腐蚀特性[J]. 核动力工程,2003,24(3):223-226.
- [3] 廖俊生,孙颖,丁平,等. 高 pH 值的硝酸铈酰溶液中碳钢腐蚀与沉积膜的特性[J]. 材料保护,2003,36(4):20-22.
- [4] 邬强,崔慧玲,王川. 超声波-化学去污工艺在核电厂的应用研究[J]. 应用化工,2007,36(1):90-92.
- [5] 谭昭怡,尹臣,张东,等. 涂膜超声及涂膜电解对固体表面铈的去污研究[J]. 化学研究与应用,2004,16(2):201-204.
- [6] Eng C W, Halada G P, Francis A J, et al. Spectroscopic study of decontaminated corroded carbon steel surfaces [J]. Surf Interface Anal, 2004, 36 (12): 1516-1522.
- [7] 戴平. 超声波去污技术在核电站中的应用[J]. 机电产品开发与创新,2016,29(5):46-48.
- [8] Chadwick D, Graham J. X-ray photoelectron spectra of uranium oxides[J]. Nature, 1972, 237(77): 127-128.
- [9] Guilbert S, Guittet M J, Barré N, et al. Dissolution of UO_2 , in boom clay water in oxidizing conditions: an XPS study[J]. J Nucl Mater, 2000, 282(1): 75-82.
- [10] Li X, Ding C, Liao J, et al. Microbial reduction of uranium(VI) by *Bacillus* sp. dwc-2: a macroscopic and spectroscopic study[J]. J Environ Sci-China, 2017, 53(3): 9-15.