



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93116437.0

[51]Int.Cl⁵

G21F 9/06

[43]公开日 1994 年 4 月 27 日

[22]申请日 93.8.18

[30]优先权

[32]92.8.18 [33]AU[31]PL4141

[71]申请人 技术资源有限公司

地址 澳大利亚维多利亚

[72]发明人 迈克尔·J·霍利特

罗斯·A·麦克克莱兰德

马修斯·J·利迪 凯·P·哈特

彼德·J·麦克格林

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 将放射性核素稳定成废物

[57]摘要

该说明书公开了稳定在矿物改质时萃取的放射性核素的方法。该方法包括生成放射性核素和一种组分的组合物, 焙烧该组合物以使该组分生成有束缚放射性核素结构的结晶相。稳定的组分包括镧系的化合物和/或磷和氧化锆。呈立方形式的氧化锆用于稳定铀和钍。

权 利 要 求 书

1、稳定由天然存在的放射源产生的放射性核素的方法，该方法包括的步骤为：

(i) 生成包含放射性核素和足够的稳定组分的组合物以确保当焙烧该组合物时，生成有束缚放射性核素结构的结晶相；

(ii) 在足以形成结晶相的条件下焙烧该组合物，将放射性核素束缚于该结晶相中以减少它的环境活化性。

2、根据权利要求1的方法，其中所说的稳定组分是镧系和/或磷化合物。

3、根据权利要求2的方法，其中所说的放射性核素包括铀和/或钍和/或钍和铀的放射性同位素的衰变链中的衰变产物放射性核素。

4、根据权利要求2的方法，其中所说的放射性核素包括镭。

5、根据权利要求1的方法，其中所说的稳定组分是焙烧时能够产生氧化锆相的锆化合物。

6、根据权利要求5的方法，其中所说的稳定组分包括促使氧化锆立方形态生成的元素。

7、根据权利要求5和6的方法，其中所说的放射性核素包括铀和钍。

8、根据上述权利要求之一的方法，其中所说的组合物包括放射性核素和稳定组分的溶液。

9、根据权利要求8的方法，其中所说的溶液是被喷雾焙烧。

10、根据权利要求1的方法，其中所说的焙烧是在压力不高于20个大气压下进行的。

说 明 书

将放射性核素稳定成废物

本发明涉及将由天然存在物料中产生的放射性核素进行稳定，使之变成不能进入周围环境从而适于处置的形态的方法。

在本发明的一个具体实施方案中提供了一种方法，采用此方法通过水解和焙烧含放射性核素（特别是铀和钍的天然存在的放射性同位素的衰变链中的放射性核素）的水溶液或悬浮液而生成稳定的固体废物。在一般情况下，本发明的方法包括两个用于稳定存在于工艺物流中的放射性核素的基本步骤，即：

1、确保化学组合物的存在和在物流中的分配，在焙烧物流时这样将有效的使放射性核素稳定成结晶相，以避免一旦排入周围环境中时放射性核素立即有影响的再分配。

2、以导致有效的形成结晶相的这种方式焙烧该物流。

正如下面将介绍的那样，另外的步骤也可以采用。

处理矿物、精矿和加工的物料的各种过程使所含的放射性核素进入水溶液中，或者使放射性核素变成可溶的足以使之被环境中的水萃取。例如，将铀矿加工成黄饼、从独居石中萃取稀土和电矿砂精矿（例如，钛铁矿和锆石）生产高品位产物的加工过程都导致这些物料的产生。

另外，核燃料循环的各个步骤将使天然存在的和合成的放射性

同位素变成能进入环境流动。因而，尽管这样加工的废物的放射性通常是很低的，但这些废物一般必须贮存在受检测和监控的贮藏室中。

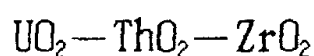
含放射性核素的废物转换成稳定形态的普遍问题是通常存在多种放射性核素。例如，铀的最普通形式—— U_{238} 在其衰变链中有7种其它元素，只要 U_{238} 存在，这几种元素就都存在。类似地， Th_{232} 在其衰变链中有7种其它元素。为了防止环境中流动，存在于废物流中的所有多种放射性核素必须同时稳定成不能进入周围环境的形态。特别是，至少必须稳定铀、钍和镭。达到这种效果且成本可行的方案几乎不存在。现有的这些方案通常适用于核反应堆产生、可考虑高成本废物处置方案的合成的高含量废物。对于这些方案几乎没有进一步做工作，也几乎没有成功稳定有较短放射性的、铀和钍的衰变产物的报导。

先前报导的稳定镭的唯一的办法是与硫酸和氯化钡添加物一道共沉淀以形成含镭的硫酸钡。这种方法需要大量添加昂贵的钡化学品，并且并非完全有效。这样产生的固体废物当遇到地下水及地表水可能使所含的镭溶解，因此不能安全排入环境中。

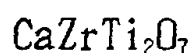
放射性废物形态的文献(Harker, A. B., "Tailored Ceramics", in Radioactive wasteforms for the Future, Lutze W. and Ewing R. C. eds., North Holland, 1988)列出下列结晶陶瓷相作为废物稳定的基质相。

铀系和稀土基质

Fluorite 结晶固体溶液



钙钛锆石



烧绿石	$(\text{Gd}, \text{La})_2\text{Ti}_2\text{O}_9$
钙钛矿	CaTiO_3
独居石	$(\text{Gd}, \text{La})\text{PO}_4$
锆石	ZrSiO_4
<u>锆和碱土基质</u>	
磁铅石	$(\text{Ca}, \text{Sr})(\text{Al}, \text{Fe})_{12}\text{O}_{19}$
钙钛矿	$(\text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_3$
碱硬锰矿	$\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$
<u>碱基质</u>	
霞石	$(\text{Na}, \text{Cs})\text{AlSiO}_4$
钙钛矿	$(\text{Gd}, \text{La})_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$
磁铅石	$(\text{Na}, \text{Cs})_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$
碱硬锰矿	$(\text{Ba}_x\text{Cs}_y\text{Na}_z)\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$
<u>非裂变产物基质相</u>	
尖晶石	$(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$
刚石	Al_2O_3
金红石	TiO_2
铁板钛矿	Fe_2TiO_5

当其它陶瓷相以各种废物形式存在时，其它相通常是对废物稳定不大重要的次要相。

生成陶瓷废物的方法一般包括在高温(大于1000℃)高压(例如650个大气压)下烧结陶瓷前体(可能在初步干燥和焙烧之后)，以便产生表面积小从而活性低的陶瓷整体。不过，已证明这些废物形态可以进入变动的环境，特别是处于弱酸性水溶液中和处于弱碱性水

溶液中(这种情况在天然地下水和地表水中经常遇到), 这些废物可以将流动的放射性核素转送到环境中。因而先前提到的这些方法是昂贵的, 而且并非完全有效。

先前没有进行多少旨在把放射性核素稳定成放射性低的废物的工作。需要有一种低成本的方法, 将铀和钍的衰变链中的铀、钍和放射性核素稳定成含有数十个ppm的铀和钍到含有百分之几的铀和钍的废物。这样的稳定必须进行, 以避免废物中所含的放射性核素以高于环境加工过程所能吸收和除去、而不积累至对生物功能有影响的不可接受的含量的速率溶解。

显然, 大大地鼓励找出将放射性核素稳定成没有显著的活化的危险而可以排放入环境中的废物的另外的方法, 特别是对部分由天然放射源产生的废物。

根据本发明, 提供了一种稳定由天然存在的放射源产生的放射性核素的方法, 该方法包括的步骤为:

(i) 生成包含放射性核素和足够的稳定组分的组合物, 以确保当焙烧该组合物时, 生成有束缚放射性核素的结构结晶相;

(ii) 在足以生成结晶相的条件下焙烧该组合物, 放射性核素被束缚在该结晶相中以减少它的环境活化性(environmental mobility)

含放射性核素的物料可以呈适合于其后生成所需的相的任何形态。如果放射性核素以水溶液存在, 呈溶液的添加剂可以加到这个水溶液中使混合极佳, 这是特别有利的。在这种情况下, 如果需要, 在焙烧以前可以将水溶液蒸发, 在焙烧以前也可以从盐中水解该溶液中的组分, 生成氧化物、水合氧化物和氢氧化物。另外, 也可将

溶液直接喷雾焙烧，使蒸发、水解(高温水解)和结晶相生成同时进行。

这里公开的这种方法所焙烧的产物具有高表面积($1-100 \text{ m}^2/\text{g}$)，实际上还显示出所含的放射性核素的不可溶性。因而可以避免昂贵的高压煅烧，说明与先前报导的废物形态比较，该公开的方法的废物形态具有优越的性能。当然，并没指望过程的操作压力需要在一般化工过程的压力范围(例如，高达20个大气压)之外。

在本文公开的过程中，已知道特别有利的添加剂(使用量很少)是铈系化合物和含磷化合物。在磷存在下即使添加少量铈系化合物，可以导致高效的铀和钍的稳定作用。仔细地控制磷的添加可有助于稳定镭。具体地说，为了确保焙烧过的、高温水解的废物加到中性水中时没有碱性作用(即不需要添加酸以维持 $\text{pH} < 5$)，存在足够的磷或添加足够的磷(例如作为磷酸加到该溶液中)可能是有利的。此外，仅对于至少含有痕量磷(例如 $> 0.1\%$ (重)的磷)的废物，预料磷在稳定镭时的作用，在刚好消除水中的碱度外进一步添加磷，通常将改善镭的稳定作用。

还公开了添加锆化合物(特别是在稳定立方形态的氧化锆的元素存在时)可能也是有利的，添加锆化合物可以产生作为铀和钍的基质的氧化锆相。

也可以加入其它的添加剂，并且任何其它的元素也可以存在，只要元素的混合物不与所公开的作用相冲突。例如，可以加入硫酸以帮助碱性氯化物高温水解。

本文公开的方法特别有能力有效稳定 U_{238} 和 Th_{232} 衰变链中所有的放射性核素。具体地讲，可使铀、钍和镭对其后的水浸提不起作用。

但是，该方法不受需要稳定所有这些放射性核素的限制，例如其可以用于单独地稳定钍放射性核素，这样的效果也是好的。

所用的添加剂只受其在工艺中的作用制约。任何有希望的将放射性核素稳定成废物的作用而不影响所公开的作用的添加剂都可以使用。在一些情况下，为了使方法有效，不必在该方法所处理的物流中加入添加剂。

公开的方法不受另外的限制。它可在任何设备中进行，可呈溶液形态或呈能够形成所需的相混合物的其它废料的形式进行。对于绝大多数废料物流只需要添加少量添加剂。

至少两种元素(例如，磷和一种镧系元素)的混合物，在所述条件下，使本文公开的稳定全部重要的放射性核素的方案完全有效。先前没有公开专门用化学方法同时稳定铀、钍和所有衰变产物的其它陶瓷废物形态。已知道的特别有用的镧系元素是铯。

下面的实施例进一步说明本发明。

实施例

首先将具有表1所示的组合物的氯化物溶液于80°C 下蒸发干燥以产生固体残余物。然后将这些残余物在200°C保持在蒸汽流下1小时，再在800°C在蒸汽流和空气流下放置2小时，既确保完成所有可能的水解，又确保结晶性能的发展。然后使颗粒状固体残余物在空气中冷却。

然后，固体废物在室温下(62.5 g/L)用合成的地下水(5 g/L 氯化钠，500 mg/L 硫酸)浸提，通过周期性地添加乙酸使合成地下水保持在pH<5。浸提连续进行24小时，此后，将残余物过滤、用新鲜的合成地下水洗涤并干燥。

焙烧和浸提过的废物进行化学分析和 γ 光谱分析，分析其主要元素和放射性核素：在浸提时从固体废物的放射性核素萃取量都分别示于表1中。

显然，有镧系元素（例如Ce）和P加入的这些样品，在产生几乎不需要加酸以维持 $\text{pH} < 5$ 的废物的条件下，提供基本上不需要浸提放射性核素的废物。这些元素或条件不存在，则产生稳定性小得多的废物。不过，可以预料，其它元素可以代替这些主要组分，允许一个有效组合物的范围，只要象所公开的那样维持有效条件则可。

还发现加钼盐（在单独试验中，该附表1中表示为液体A1—9）对其它相同处理产生的废物中的铀和镭的稳定性有很强的负作用。因而含钼、镧系元素和磷（其先前已呈废物形态产生，由于是由含铀和磷的核燃料加工产生的废物组合物）的废物本文是作为对实施本发明无效而公开的。一般在方法的有效性取决于磷和镧系元素存在的地方，对于所有其它相同条件下，与镧系元素相比形成更稳定的磷酸盐的元素存在，可能需要添加更多的磷作为补充。

来自用酸浸提热处理过的钛铁矿以生产金红石并加有添加剂的溶液，具附表2所列的组成，该溶液也用上述方法处理。

焙烧和浸提过的废物进行化学分析和 γ 光谱分析以分析主要元素和放射性核素。浸提时从固体废物的放射性核素萃取量也分别示于表2中。

表 1: 本文工艺所说明的液体组合物和废物稳定性

液体, g/L

	A1-6	A1-9	A2-1	A2-2	A2-3	A2-4	A3-1	A3-2	A3-4	A3-5	A1-2
Fe	0.25	23.2	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	58.1	0.27	36.8
Zr	2.01	2.01	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	-	1.98	0.73
Si	0.058	0.058	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	-	0.29	-
Ti	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	-	0.064	-
Y	0.172	0.172	-	0.172	-	0.172	0.172	0.172	0.172	0.172	-
Mg	0.169	0.169	-	-	0.169	0.169	0.169	0.169	-	0.169	-
Al	0.43	0.43	0.43	-	-	0.43	0.43	0.43	-	0.43	-
P	<0.020	<0.020	-	-	-	-	0.09	0.09	0.09	0.135	-
Ca	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	-	6.50	4.69
Ce	0.01	0.01	-	-	-	-	-	0.011	-	0.011	-
Hf	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	-	0.062	-
Cl	71.0	114.7	71.0	71.0	71.0	71.0	71.0	71.0	110.7	71.0	78.5
Na	-	-	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	-	0.42	-
U -238	0.028	0.028	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.5
Th -232	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.070	0.5
Ra - 226	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	6000

H ₂ SO ₄	14.2	14.2	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	10.9
加入量 (g/l)								

废物浸提结果

[illegible]

0.5 M mL/L

U 萃取

%	0	6.2	8.0	3.6	8.6	6.5	13.0	0	13.3	0
---	---	-----	-----	-----	-----	-----	------	---	------	---

Th 萃取

%	0	3.6	6.1	0	3.8	0	16.0	0	14.6	0	0
---	---	-----	-----	---	-----	---	------	---	------	---	---

Ra 萃取

%	0-10	21	18	34	71	44	0	28	11	15	44
---	------	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----

表 2: 液体组合物和废物稳定性

	液体 , g/L		
	A4-1	A4-2	A4-3
Fe	84.4	86.9	83.8
Zr	0.009	5.15	5.12
Si	0.023	0.028	0.028
Ti	0.177	0.171	0.150
Y	0.011	0.012	0.012
Mg	2.29	2.41	2.10
Al	0.146	0.175	2.70
P	0.097	1.38	2.65
Ca	0.110	0.115	0.116
Ce	0.048	0.158	0.168
Hf	-	-	-
Cl	n.d.	n.d.	n.d.
Na	0.515	0.555	0.546
U -238	0.180	0.182	0.158
Th -232	0.102	0.106	0.090
Ra -226"			
H ₂ SO ₄ 加入量 (g/l)	0	0	0

废物浸提结果

乙酸加入量				
0.5.M	mL/L	0	5.2	5.0
U	萃取 %	19.8	0.13	0.08
Th	萃取 %	0.11	0	0
Ra	萃取 %	3	7	4

n.d. = 未测的

按与铀的放化平衡