

碱性材料对独居石废渣中 U、Th 的稳定化效应

高 扬¹, 孙 娟¹, 苏学斌², 连国玺³

(1. 中核第四研究设计工程有限公司, 河北 石家庄 050021;

2. 中国铀业有限公司, 北京 100013;

3. 生态环境部 核与辐射安全中心, 北京 102455)

摘要: 采用 CaO、Mg(OH)₂、Ca₃(PO₄)₂、海泡石、CaCO₃ 等碱性材料对放射性独居石废渣进行稳定化处理, 进行不同投加比试验与长期浸出试验, 监测 U、Th、pH 的变化规律, 借助 XRD、SEM-EDS、组分形态变化等手段揭示 U、Th 稳定化机理。结果表明, 在 5.0%、7.5% 的投加比条件下, 各材料试验组浸出液均满足 pH=6~9 的要求; 在长期浸出试验中, 仅有 Ca₃(PO₄)₂ 具备对 U、Th 核素的长期稳定能力; 短期内废渣 pH 升高对 U 具有稳定化效应, 稳定后 U 的活化重新溶出是一个长期过程, 与反酸无关; Th 的稳定性主要受 pH 影响, pH>6 即可实现 Th 长期稳定。稳定化过程中, 废渣表面由于沉淀的生成而变得粗糙, 沉淀的 U、Th 次生相多为无定形态; U、Th 核素的稳定化主要与促进可交换态、碳酸盐结合态向铁锰氧化态、残余态转变有关。

关键词: 独居石; 废渣; 碱性材料; U; Th; 稳定化; 放射性

中图分类号: X591; TD926.4; TL942 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)01-0050-08

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2023.08.04

独居石是生产稀土的主要原料, 常伴生 U、Th 等放射性核素, 独居石矿采冶废渣中 U、Th 含量较高^[1]。全国年产独居石废渣约 3 万吨^[2], 由于生产企业不具备放射性废渣处置能力, 废渣大都存放在企业暂存库内。暂存库库容不足和管理不规范等问题, 严重制约了企业的正常生产, 增加了厂区周围放射性污染风险^[3-4]。《伴生放射性物料贮存及固体废物填埋辐射环境保护技术规范(试行)》(HJ 1114—2020)^[5]规定, 废渣入场填埋前需进行中和、稳定化处理, 降低核素浸出性能。

稳定化材料的选择是废渣安全处置的关键^[6]。通过稳定化材料使废渣中核素向低溶性转化, 降低浸出迁移风险与生物效应。目前关于核素原位固定的研究多针对污染土壤^[7], 投加药剂相对单一。铀矿冶领域多采用石灰碱化法^[8], 该方法成本低; 但稳定化效果较差, 随着时间推移铀尾矿渣受反酸与风化作用影响^[9-14], 核素会重新溶出, 对周边生态环境造成严重威胁。

独居石废渣为酸性渣^[15], 常用碱性材料实现

废渣的稳定化处理^[16-18]。不同碱性材料的化学结构与组成各异, 其对重金属/核素的稳定效果也存在较大差异^[19]。氧化钙、氢氧化镁等碱性材料通过形成碱性废渣环境造成核素沉积^{[13]345}; 碱性黏土矿物除提升废渣 pH 外, 还具备强烈的核素吸附行为^[20]; 碳酸盐与磷酸盐通过水解作用增加废渣中负电荷数量, 通过静电作用吸附废渣中的放射性核素^[21]。

目前, 针对独居石放射性废渣的稳定化工作尚未开展。笔者选择具有代表性的碱性材料分别作用于独居石废渣, 研究废渣中 U、Th 核素的稳定化效应, 并借助多种表征技术手段揭示 U、Th 的稳定化作用机理, 以期独居石废渣的安全处置提供技术支持。

1 试验部分

1.1 试验材料

放射性独居石废渣取自湖南某独居石加工企业, 将废渣自然风干、除杂、混匀、磨碎后过 10 目

收稿日期: 2023-08-29

基金项目: 中国核工业集团有限公司核心能力提升项目(中核科发[2021]-144号); 河北省省级科技计划资助(No. 21373806D)。

第一作者简介: 高扬(1991—), 男, 河北保定人, 硕士, 工程师, 主要从事辐射防护与环境保护相关研究。

通信作者简介: 苏学斌(1968—), 男, 湖南常德人, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为铀矿采冶。

(1 700 μm) 尼龙筛,取筛下物用于稳定化试验。独居石废渣 pH 为 1.9, U、Th 质量分数分别为 0.10% 和 1.80%。

试验用碱性材料包括 CaO、Mg(OH)₂、Ca₃(PO₄)₂、海泡石、CaCO₃,均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;试验用水为去离子水,电导率 $\leq 10^{-6}$ S/cm。

1.2 试验方法

投加配比试验:以稳定后废渣浸出液 $\rho(\text{U}) \leq 0.30 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Th}) \leq 0.30 \text{ mg/L}$ 、pH=6~9 为标准,确定长期浸出试验最优投加配比。根据投加配比试验结果确定的最优投加参数,开展碱性材料长期有效性验证试验。试验设计见表 1。

表 1 废渣稳定化试验设计

Table 1 Experimental design of waste residue stabilization

试验名称	材料名称	废渣量/g	药剂投加量
CK	—	100.0	—
投加配比 试验	CaO	100.0	2.5%、5.0%、7.5%
	Mg(OH) ₂	100.0	2.5%、5.0%、7.5%
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	100.0	2.5%、5.0%、7.5%
	海泡石	100.0	2.5%、5.0%、7.5%
	CaCO ₃	100.0	2.5%、5.0%、7.5%
长期浸泡 试验	CaO	100.0	5.0%
	Mg(OH) ₂	100.0	5.0%
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	100.0	5.0%
	海泡石	100.0	5.0%
	CaCO ₃	100.0	5.0%

1.2.1 投加配比试验

称取独居石废渣(干质量)100.0 g 置于敞口玻璃容器中,设置 3 组碱性材料投加比例,分别为废渣质量的 2.5%(2.5 g)、5.0%(5.0 g)、7.5%(7.5 g),每组配比进行 3 次重复试验,以不加碱性材料组为空白组(CK);通过添加去离子水控制液固体积质量比为 1:1 (mL/g),混匀搅拌 20 min,室温封闭养护 7 d 后,检测废渣上清液 pH 与 U、Th 浸出情况。

1.2.2 长期浸出试验

称取独居石废渣(干质量)100.0 g,碱性材料按照最优配比投加(5.0%),通过添加去离子水控制液固体积质量比为 1:1 mL/g。为减少长期试验水分流失,试验置于恒温箱(温度 25 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 96%)中进行。每组进行 3 次重复试验,长期监测 U、Th 浸出浓度及 pH 变化。试验结束后,

液体样品进行化学组分测试,固体样品干燥研磨后进行 XRD、SEM-EDS、赋存形态等表征测试。

1.3 分析方法

参照《伴生放射性物料贮存及固体废物填埋辐射环境保护技术规范(试行)》(HJ 1114—2020)与《伴生放射性矿开发利用环境辐射防护技术要求》(T/BSRS 025—2020)》^[22],确定废渣浸出液排放标准为 $\rho(\text{U}) \leq 0.30 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Th}) \leq 0.30 \text{ mg/L}$ 、pH=6~9。

采用 XRD 分析废渣矿物组成,采用 SEM 表征废渣微观形貌特征,采用电感耦合等离子发射光谱仪、离子色谱、紫外可见分光光度计等测定废渣浸出液中的离子浓度。采用 Tessier 连续提取法^[23]测定 U、Th 核素的赋存形态,形态组分包括可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化态(F3)、硫化物及有机结合态(F4)、残余态(F5),其中 F1 与 F2 态为易迁移态。

采用 Microsoft Excel 2010 进行数据统计分析,采用 Jade 6.5 进行 XRD 图谱解析,采用 Origin Pro 9.0 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 不同投加配比下废渣 pH 与 U、Th 浸出浓度

碱性材料不同投加配比的试验结果见图 1 和表 2。可以看出,5 种材料均具有提升废渣 pH 的能力,CaO、Mg(OH)₂ 等传统碱性材料对废渣 pH 的提升能力强于其他材料。在 2.5% 投加配比条

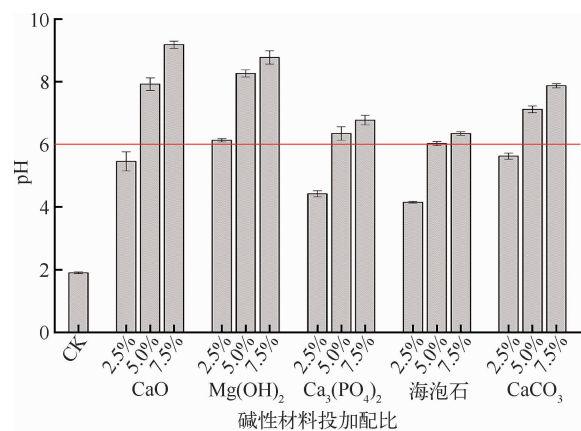


图 1 碱性材料投加对比对废渣 pH 的影响

Fig. 1 Effect of alkaline material dosage ratio on pH of waste residue

件下,除 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 外,其他材料均不能满足 $\text{pH}=6\sim 9$ 的要求,其中,海泡石和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 试验组 U、Th 浸出浓度亦存在超标现象;在 5.0%、7.5% 投加

配比条件下, pH 与 U、Th 浸出浓度均满足浸出液排放要求。综合考虑成本与废物最小化因素,后续长期浸出试验采用 5.0% 的投加配比。

表 2 不同投加配比条件下废渣浸出液中 U、Th 浓度

Table 2 Concentration of U and Th in waste residue leaching solution under different dosing ratios

碱性材料	$\rho(\text{U})/(\text{mg}/\text{L})$			$\rho(\text{Th})/(\text{mg}/\text{L})$		
	2.5%	5.0%	7.5%	2.5%	5.0%	7.5%
CaO	0.26 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.01	0.05 ± 0.04	0.02 ± 0.01	0.02
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.01	0.02	0.02 ± 0.01	0.01
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.50 ± 0.04	0.01	0.01	1.46 ± 0.08	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.01
海泡石	0.64 ± 0.02	0.12 ± 0.02	0.05 ± 0.03	1.82 ± 0.08	0.01	0.02
CaCO_3	0.24 ± 0.04	0.17 ± 0.01	0.01	0.05	0.01	0.03 ± 0.01

2.2 长期浸出试验浸出液中 U、Th 浓度及 pH

在 420 d 的浸出试验周期内,浸出液中 U、Th 浓度变化见图 2~图 3,空白组在整个试验周期内 U、Th 浸出浓度均非常高, $\rho(\text{U})$ 最高为 $40.50 \text{ mg}/\text{L}$, $\rho(\text{Th})$ 最高为 $891.00 \text{ mg}/\text{L}$ 。稳定化试验组,U、Th 浸出存在显著差异,投加碱性材料后,短期(90 d)内 U 的稳定效果较好;随着时间延长,除 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 外,其他材料试验组中的 U 再

次活化溶出, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 试验组活化析出效应最显著,重新溶出的 $\rho(\text{U})$ 分别达 $10.40 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $3.90 \text{ mg}/\text{L}$,且最终 U 浸出未达到稳定的平衡状态。这说明稳定处理后废渣中 U 的活化重新溶出是一个长期过程。与 U 不同,整个试验周期内 Th 浸出质量浓度远低于 $0.30 \text{ mg}/\text{L}$ 的标准阈值。综合考虑 U、Th 的浸出规律, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 是唯一具备长期稳定 U、Th 能力的材料。

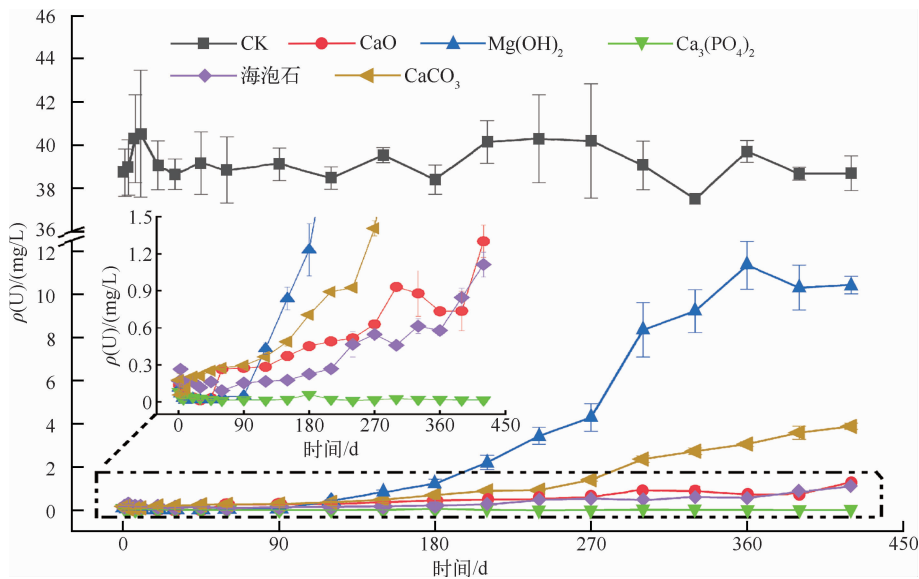
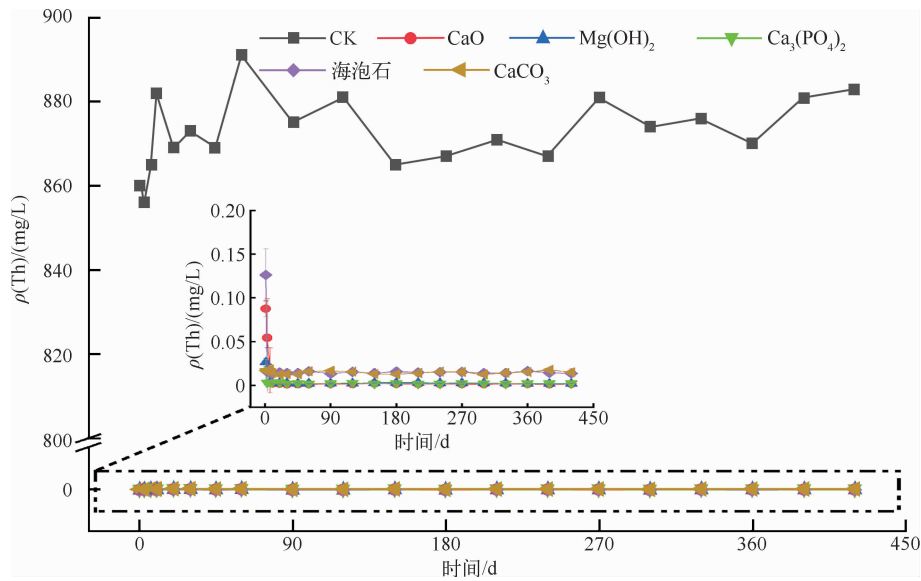


图 2 长期浸出试验浸出液 $\rho(\text{U})$ 随时间的变化

Fig. 2 Variation of leachate $\rho(\text{U})$ with time in long-term leaching test

图 3 长期浸出试验浸出液 $\rho(\text{Th})$ 随时间的变化Fig. 3 Variation of leachate $\rho(\text{Th})$ with time in long-term leaching test

废渣浸出液 pH 变化见图 4。空白组 pH 一直稳定在 1.90 左右;CaO 试验组 pH 先降低后略有回升,最后在 7.5~8.0 波动;其他材料试验组 pH 先上升后基本维持稳定,其中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 试验组 pH 最高(pH 变化区间 8.5~9.0),海泡石组 pH 最低(pH 变化区间 6.0~6.5),其他材料 pH 变化区间为 7.0~8.0。5 种材料对 pH 的提升能力由高到低依次为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、CaO、 CaCO_3 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、海泡石。浸出液 pH 均在 6~9,符合标准要求,与短期试验结果(图 1)一致。

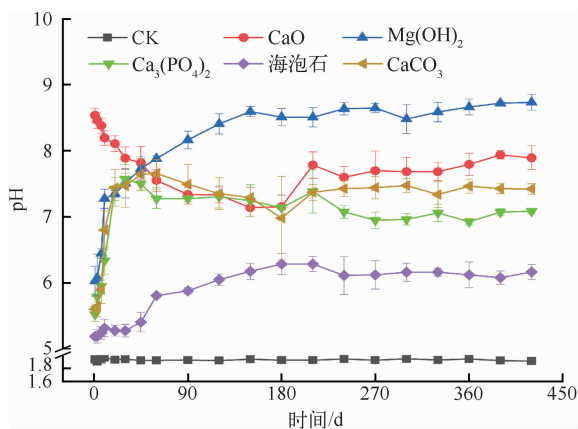


图 4 长期浸出试验浸出液 pH 随时间的变化

Fig. 4 Variation of leachate pH with time in long-term leaching test

综合图 2~图 4 可知,pH 是影响 Th 稳定的关键因素,当 $\text{pH} > 6$ 时,Th 发生不可逆的水解,与 OH^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等配合形成表面沉淀^[24],实现 Th 的长久稳定。与 Th 不同,短期内 U 的稳定与 pH 相关,pH 提升增加了废渣表面负电荷,促进了铀酰离子的表面吸附。从长远来看,pH 变化只改变了铀酰离子种态, UO_2^{2+} 、 $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$ 、 $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 、 $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ 等形态相互转化达到平衡;易迁移性没有改变^[25],在 $\text{pH} > 6$ 条件下 U 活化释放风险依然存在,与反酸无关。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 对 U 的长期稳定化作用,与强配合作用下 PO_4^{3-} 与 U 结合形成磷酸双氧铀沉淀有关。

2.3 长期浸出试验浸出液中非放组分

浸出液中所含非放组分见表 3。除核素 U、Th 外,空白组废渣的浸出液中含有大量 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、总 Fe、游离 Si 等,其中 PO_4^{3-} 、 Mn^{2+} 、总 Fe、游离 Si 大量释放与原矿组分溶解有关, SO_4^{2-} 是采冶过程中的残留组分;稳定处理后,除 Ca^{2+} 外,其他非放组分浓度显著降低。结合图 4 可知,稳定处理后形成了 $\text{pH} > 6$ 的废渣环境,促进了 Mn^{2+} 、总 Fe、游离 Si 水解反应与 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 成矿作用的发生^[26-27],在此过程中水解产物与次生矿物会携带部分核素发生共沉淀^{[9]272},造成浸出液中各组分浓度的同步降低。

表 3 废渣浸出液中非放组分

Table 3 Composition of non-radioactive components in waste residue leaching solution

mg/L

碱性材料	$\rho(\Sigma\text{Fe})$	$\rho(\text{Ca}^{2+})$	$\rho(\text{Mn}^{2+})$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$	$\rho(\text{PO}_4^{3-})$	$\rho(\text{游离 Si})$
CK	8.94	191	14.20	34.50	118	16.60
CaO	0.16	324	0.17	0.18	0.17	0.31
Mg(OH) ₂	0.11	16	0.08	0.84	1.12	0.19
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0.24	264	0.34	0.11	1.24	0.27
海泡石	0.09	276	1.03	1.64	0.26	1.67
CaCO ₃	0.35	421	0.44	0.76	0.10	0.23

2.4 废渣矿物组成变化

XRD 谱图显示,与空白组相比,稳定化处理后的废渣矿物的组成无明显变化,其主要组成包括 ZrSiO₄、SiO₂、Al₂Ca₃(SiO₄)₃、Mg₃Al₂(SiO₄)₃ 等硅铝酸盐矿物,未有含 U、Th 矿物及稳定化材料相检出(图 5)。ZrSiO₄ 属于独居石的共生矿物,由于其含量高、化学性质稳定,采冶后仍能维持较好的晶型;其他硅铝酸盐矿物含量低,受到强酸碱作用后矿物溶蚀游离 Si 浸出,晶面遭到严重破坏,在 XRD 谱图中显示出极弱的衍射峰;XRD 未检出独居石原生磷酸盐矿物,说明采冶后其已大部分溶解,残余组分呈游离态;碱性材料投加量少且部分可溶,亦未在 XRD 谱图中检出。

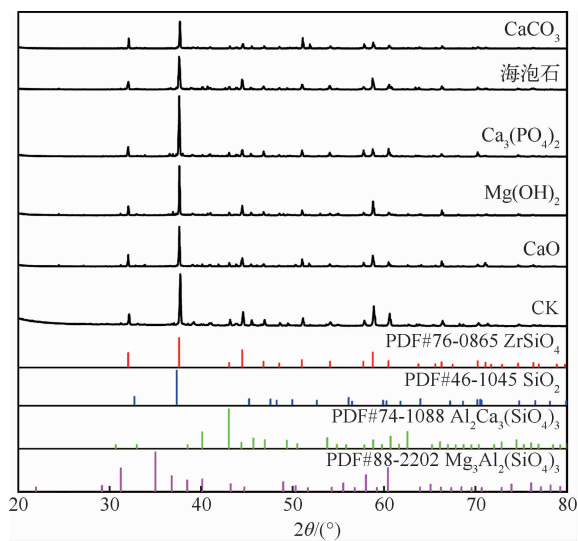


图 5 废渣的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectrum of waste residue

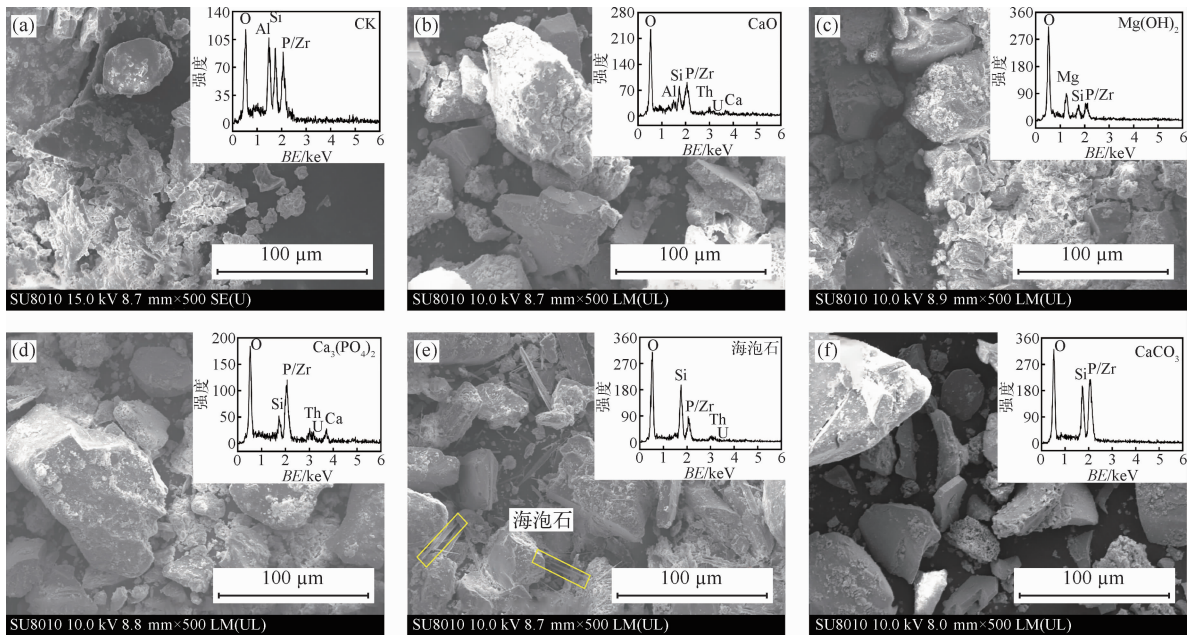
在矿物组成中,U、Th 难以形成独立矿物,多以类质同象形式进入矿物晶体结构内部^[28-30],矿物溶解一般伴随着 U、Th 的释放与迁移。XRD 中无 U、Th 次生稳定相检出,说明稳定后的 U、Th 未形成独立矿物,次生相为无定形态,存在重新溶出的风险。

2.5 废渣微观形貌与元素组成变化

SEM 谱图显示,废渣由大小不一的颗粒堆积团簇而成,呈现大块团聚体结构;稳定处理后废渣微观形貌变化明显,颗粒分布变得分散,颗粒表面粗糙、具土状光泽,颗粒间粘结性降低,其中,海泡石试验组可见纤维状海泡石组分残留(图 6)。

EDS 能谱图显示,废渣主要组成元素包括 O、Al、Si、Zr、P 等,与 XRD 中矿物组成相对应,其中 P 与 Zr 峰位接近存在相互叠加现象。稳定处理后,部分碱性材料组成元素在能谱中呈现,在图 6(b)和图 6(d)中出现 Ca,图 6(c)中出现 Mg 等。Ca、Mg 的出现与废渣搅拌过程中发生去质子化作用有关,废渣表面吸附位点暴露出来,发生 Ca、Mg 元素吸附/沉淀^[31-32]。

结合表 3 可知,碱性材料对废渣中游离态的元素具有固定作用,当废渣 pH>6 时,废渣中残留的 Ca²⁺、游离 Si、SO₄²⁻、PO₄³⁻ 等参与 U、Th 的稳定化过程。稳定化作用造成废渣表面有沉淀生成,表面变粗糙。稳定后能谱中 Al 峰消失,与废渣表面沉淀掩盖有关。图 6(c)、6(f)中无 U、Th 峰出露,结合图 2 可知,Mg(OH)₂ 与 CaCO₃ 对废渣中 U、Th 的稳定化作用弱于其他材料,U 被重新释放到浸出液中。



(a)CK; (b)CaCO₃; (c)Mg(OH)₂; (d)Ca₃(PO₄)₂; (e)海泡石; (f)CaCO₃。

图 6 废渣的 SEM-EDS 谱图

Fig. 6 SEM-EDS spectrum of waste residue

2.6 废渣 U、Th 形态组分变化

U、Th 形态组分变化见图 7。与空白组废渣相比,稳定后废渣中 F1+F2 态 U、Th 占比显著降低,F5 态占比显著升高。如图 7(a)显示,经 CaO、Mg(OH)₂、Ca₃(PO₄)₂、海泡石、CaCO₃ 等材料稳定化处理后,废渣中 F1+F2 态 U 占比分别降低了 18.8%、11.4%、28.3%、14.0%、11.6%, F5 态 U 占比分别增加了 17.6%、10.0%、28.6%、11.6%、10.8%。如图 7(b)显示,Th 的形态组分变化与 U 类似,稳定化处理后,F1+F2 态 Th 占比分别降低了 22.6%、13.6%、41.3%、16.5%、14.7%, F5 态 Th 占比分别增加了 19.7%、8.5%、45.7%、18.5%、18.2%。

上述结果表明,碱性材料对 U、Th 的稳定化作用主要与促进可交换态、碳酸盐结合态 U、Th 向铁锰氧化态、残余态转变有关。碱性材料的稳定能力由强到弱为 Ca₃(PO₄)₂、CaO、海泡石、CaCO₃、Mg(OH)₂。与 Ca₃(PO₄)₂ 不同,其他碱性材料稳定化处理后,一部分可交换态 U、Th 转变为碳酸盐结合态,可交换态与碳酸盐结合态均属于易迁移态,该转变不具备长期稳定效应,在一定程度上造成了后期 U 活化重新溶出;Th 的稳定化易受 pH 影响,碳酸盐结合态浸提剂显酸性,当 pH<6 时,Th 亦会重新溶出。因此,U 的稳定化主要受形态组分变化影响;Th 的稳定化除受形态组分变化影响外,还受 pH 影响。

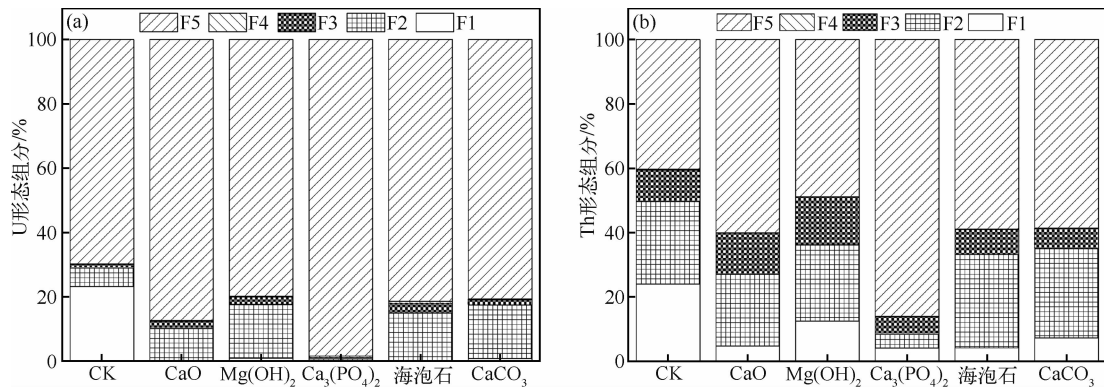


图 7 废渣 U、Th 形态组分变化

Fig. 7 Variation of the distribution and forms of U and Th in waste residue

3 结论

1) $Mg(OH)_2$ 、 CaO 、 $CaCO_3$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、海泡石均具有提高废渣 pH 的能力。在稳定化试验中, $Ca_3(PO_4)_2$ 是唯一能够长期稳定 U、Th 的材料。Th 的稳定性主要受 pH 影响, $pH > 6$ 即可实现长期稳定化; 稳定后 U 活化重新溶出是一个长期过程, pH 提高只具有短期稳定化效应。

2) 稳定处理后, 废渣的矿物组成无明显变化, 稳定的 U、Th 次生相多为无定形态; 碱性材料与共存离子的沉淀作用导致废渣表面粗糙。

3) U 的稳定化主要受形态组分变化影响, $Ca_3(PO_4)_2$ 的稳定作用大幅降低了易迁移态 U 的占比, 可交换态 U 向碳酸盐结合态转变对 U 不具备长期稳定化效应。Th 的稳定化除受形态组分变化影响外, 还受 pH 影响。

参考文献:

- [1] 宣宗扬, 马莹, 郭咏梅, 等. 稀土精矿冶炼过程放射性元素迁移分布规律[J]. 中国稀土学报, 2021, 39(5): 711-722.
- [2] 彭浩, 商照荣, 冯巨恩. 第二次全国污染源普查伴生放射性矿普查部分经验总结[C]//中国环境科学学会. 2019 中国环境科学学会科学技术年会论文集: 第四卷. 西安: [出版社不详], 2019: 680-685.
- [3] 郑国峰, 廖运璇, 柏学凯, 等. 全国伴生放射性矿普查结果分析及监管建议[J]. 环境保护, 2020, 48(18): 38-41.
- [4] 刘永, 陈逸凡, 丁悦, 等. 伴生放射性矿放射性污染现状及其防治管理对策[J]. 南华大学学报(社会科学版), 2020, 21(4): 1-5.
- [5] 生态环境部. 伴生放射性物料贮存及固体废物填埋辐射环境保护技术规范(试行): HJ 1114—2020[S]. 北京: 中国环境出版集团有限公司, 2020.
- [6] 于冰冰, 颜湘华, 王兴润, 等. 不同稳定化材料对废渣中 As 的固定效果[J]. 中国环境科学, 2019, 39(9): 3887-3896.
- [7] 周书葵, 杨柳, 段毅, 等. 锰基水滑石固定修复 U(VI) 污染土壤的研究[J]. 现代化工, 2022, 42(7): 90-96.
- [8] 丁福龙. 离子交换—石灰中和法处理本溪铀矿尾矿废水的研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2011.
- [9] 孙娟, 高扬, 安毅夫, 等. 人工模拟降雨条件下典型铀尾渣浸出特性研究[J]. 铀矿冶, 2020, 39(4): 272-277.
- [10] 孙娟, 安毅夫, 连国玺, 等. 微生物还原固化技术在铀尾矿(渣)渗水污染防控中的应用[J]. 辐射防护, 2020, 40(4): 308-315.
- [11] 常哲. 铀尾矿库中核素铀的固定方法试验研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2017.
- [12] 周新尧, 谭凯旋, 刘泽华, 等. 雨水作用下铀尾矿中主要污染物的释放特征[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2015, 29(2): 20-24.
- [13] 王浩铭, 常哲, 周书葵, 等. 铀尾矿库浅层土壤中核素 U 的析出及固定实验[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(11): 343-348.
- [14] 宋照亮, 刘丛强, 韩贵琳, 等. 乌江流域沉积岩风化过程中铀的富集与释放[J]. 环境科学, 2006(11): 2273-2278.
- [15] 崔建国, 贾涛, 侯睿恩, 等. 稀土高温酸法工艺放射性废渣资源性研究[J]. 稀土, 2017, 38(2): 134-139.
- [16] 米深深, 肖然, 王姣, 等. 添加方式对不同固化剂稳定土壤重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1946-1953.
- [17] 戴思睿, 李莲芳, 秦普丰, 等. 生物炭/石灰混施对重金属复合污染土壤的稳定化效应[J]. 中国农业气象, 2021, 42(4): 272-286.
- [18] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 309-313.
- [19] 周志威. 不同碱性材料对酸性重金属污染土壤的钝化效果及其作用机理简析[J]. 山东化工, 2020, 49(15): 242-244+247.
- [20] YUBING SUN, JIAXING LI, XIANGKE WANG. The retention of uranium and europium onto sepiolite investigated by macroscopic, spectroscopic and modeling techniques [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 140: 621-643.
- [21] 范镇获. 磷酸盐作用下土壤对放射性核素 U 和 Th 的吸附与迁移转化的研究[D]. 抚州: 东华理工大学, 2018.
- [22] 北京市辐射安全研究会. 伴生放射性矿开发利用环境辐射防护技术要求: T/BSRS 025—2020[S]. 北京: 北京市辐射安全研究会, 2020.
- [23] 陆敏兴, 宋刚. 铀矿水系沉积物中铀和典型重金属的存在形态特征分析[D]. 广州: 广州大学, 2016.
- [24] 潘多强, 范桥辉, 丁克非, 等. Th(IV) 在凹凸棒石表面的吸附机理[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41(6): 1081-1092.
- [25] 徐真, 陆春海, 陈敏, 等. 西南某低水平放射性废物处置库地下水中锶的种态及其与文石的反应路径

- 模拟[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1752-1754.
- [26] CHENG T, BARNETT M O, RODEN E E, et al. Reactive transport of uranium(VI) and phosphate in a goethite-coated sand column: an experimental study [J]. *Chemosphere*, 2007, 68 (7): 1218-1223.
- [27] SINGH A. Geochemical conditions affecting uranium fate and transport in soil and groundwater in the presence of phosphate[M]. St. Louis: Washington University in St. Louis, 2010.
- [28] 康春晖. 相山铀矿伴生稀土元素的地球化学特征及其浸出实验[D]. 衡阳: 南华大学, 2019.
- [29] 罗森森. 湘东南鹿井铀矿田地球化学特征及成矿机制[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- [30] 俞嘉嘉, 邱林飞, 周万蓬, 等. 内蒙古乌拉特中旗新忽热地区富钍岩体钍元素赋存形式及地球化学特征[J]. *铀矿地质*, 2020, 36(1): 34-45.
- [31] 李琳佳, 夏建国, 唐泉, 等. 海泡石对污染土壤中铅的钝化效果[J]. *生态环境学报*, 2019, 28(5): 1013-1020.
- [32] 史力争, 陈惠康, 吴川, 等. 赤泥及其复合钝化剂对土壤铅、镉和砷的稳定效应[J]. *中国科学院大学学报*, 2018, 35(5): 617-626.

Stabilization Effect of Alkaline Materials on U and Th in Monazite Waste Residue

GAO Yang¹, SUN Juan¹, SU Xuebin², LIAN Guoxi³

(1. The Fourth Research and Design Engineering Corporation, CNNC, Shijiazhuang 050021, China;

2. China National Uranium Co., Ltd., CNNC, Beijing 100013, China;

3. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 102455, China)

Abstract: Several materials such as CaO, Mg(OH)₂, Ca₃(PO₄)₂, sepiolite, CaCO₃ were used to stabilize radioactive monazite waste residue. Different dosing ratios and long-term leaching experiments were carried out, the changes in U, Th, and pH were monitored, and the stabilization mechanism of U and Th was revealed by means of XRD, SEM-EDS, and variation of the distribution and forms. The results show that under the condition of 5.0% and 7.5% dosage ratio, the leaching solution of all experimental groups meet the standard requirements of pH=6~9. In subsequent long-term leaching experiments, only Ca₃(PO₄)₂ has the long-term stability ability for U and Th nuclides. In the short term, the increase in pH of waste residue has a stabilizing effect on U, and the activation and redissolution of U after stabilization is a long-term process unrelated to acid reflux. The stability of Th is mainly affected by pH, pH>6 can achieve long-term stability of Th. During the stabilization process, the surface of the waste residue become rough due to the formation of precipitation, and the precipitated U and Th secondary phases are mostly amorphous. The stabilization of U and Th nuclides is mainly related to promoting the transition of exchangeable state and carbonate complex state to iron-manganese oxidation state and residual state.

Key words: monazite; waste residue; alkaline materials; U; Th; stabilization; radioactive