

模拟高放玻璃固化体的抗浸出性研究

罗上庚 薛勤华 严家德

李维音

(中国原子能科学研究院, 北京)

(北京核工程设计院)

本文对高放废物氧化物包容量为20wt%(含 $0.131\text{mol}/\text{ISO}_2^-$)的GP-12/9B和GP-12/7B两种模拟高放玻璃固化体进行了ISO和MCC-1静态浸泡试验与Soxhlet动态浸泡试验,测定了元素浸出率和质量损失,研究了浸出率与浸泡温度和时间关系。

关键词 高放废物, 玻璃固化体, 浸泡试验, 静态浸泡, 动态浸泡。

一、引言

高放废物隔离在深地层由人工障壁和天然障壁构成的多重屏障的处置库中已被世界范围所接受。为了预言放射性核素从处置库的释放几率,需要评价废物固化体处置的长期行为,要研究多重屏障系统的源项,对第一道屏障——废物玻璃固化体的浸出性能的研究尤为重要。至今很多国家的核废物专家已对他们的玻璃固化体的浸出行为作了大量研究^[1-3]。本文对我国研制的模拟高放玻璃固化体作了ISO静态法、MCC-1静态法和Soxhlet动态法三种浸泡研究。

二、ISO静态浸泡试验

模拟高放玻璃固化体试样的组成列入表1,按玻璃固化工艺要求熔制和退火。冷却到室温后切割成合适尺寸的试样,然后磨光、清洗,干燥后备用。

按照国际原子能机构推荐的标准方法ISO静态浸泡^[4],将试样用尼龙丝袋悬挂于带盖的聚丙烯广口瓶中,内装120ml去离子水。样品表面积/水体积 $=0.1-0.2\text{cm}^{-1}$ 。样品瓶置于帕克曼温度计控温的超级恒温槽中。在 40°C , 70°C , 90°C 温度下浸泡。每种样品作二个平行样。按ISO规定时间间隔取样,取出浸泡液后用原子吸收法(AAS)测定Sr和Li;用感应耦合等离子光谱法(ICP)测定B和Si,实验结果示于表2和图1,图2。

从实验结果可看出:

(1) 模拟高放玻璃固化体GP-12/9B和GP-12/7B有优良的抗水性能。第一天的浸出率对 40°C 和 70°C 浸泡为 $10^{-5}-10^{-8}\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$ (对 90°C 浸泡为 $10^{-4}-10^{-5}\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$),381天后浸出率降到 $10^{-6}-10^{-8}\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$ (对 90°C 浸泡,55天降到 $10^{-5}-10^{-8}\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$)。

1987年4月17日收到。

表1 模拟高放玻璃固化体试样的组成

组 份	基础玻璃含 量, wt%	玻 璃 固 化 体		高 放 废 物	
		GP-12/9B	GP-12/7B	组 份	含量, wt%
SiO ₂	57.7	46.2	46.2	Al ₂ O ₃	1.70
B ₂ O ₃	16.8	13.4	13.4	Cr ₂ O ₃	0.11
Na ₂ O	5.0	4.0	4.0	Fe ₂ O ₃	5.24
Al ₂ O ₃	3.1	2.5	2.5	K ₂ O	0.02
MgO	1.9	1.5	1.5	MnO ₂	0.04
CaO	3.1	2.5	2.5	Na ₂ O	5.07
TiO ₂	6.2	5.0	5.0	NiO	0.08
Li ₂ O	4.3	3.4	3.4	PuO ₂ ¹⁾	0.01
ZrO ₂	1.9	1.5	1.5	SO ₃ ²⁾	1.55
高放废物氧化物		20	20	SrO	0.09
添加剂Ad-1		1		TiO ₂	0.12
添加剂Ad-2			1	U ₃ O ₈	4.73
				ZrO ₂	0.50
				混合稀土	0.75
				总 计	20.0

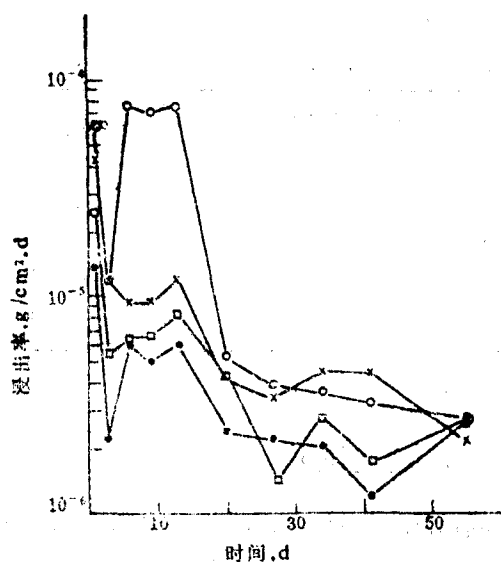
1) PuO₂以U₃O₈代; 2) SO₃以Na₂SO₄引入。

图1 浸出率随时间变化

ISO静态浸泡, $t=90^{\circ}\text{C}$ 。

○—Li; ×—Sr; □—B; ●—Si。

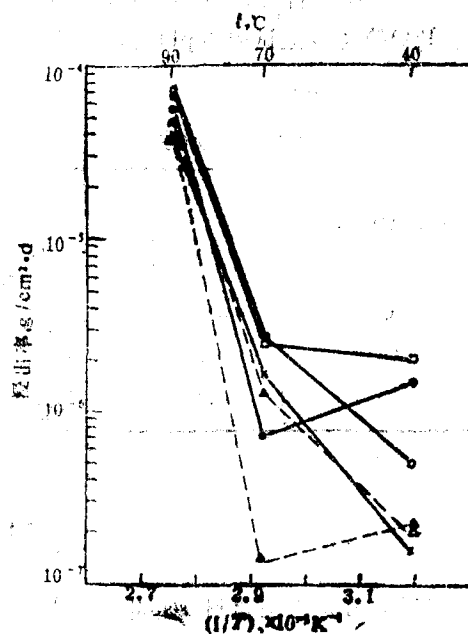
图2 浸出率随 $1/T$ 的变化ISO静态浸泡, $t=90^{\circ}\text{C}$ 。○—Li(13d); □—B(13d);
●—Si(13d); ×—Sr(13d);
△—Li(27d); ▲—Si(27d)。

表2 ISO静态浸泡试验四种元素的浸出*

样品表面积/水体积=0.1-0.2cm⁻¹; 水为去离子水。

玻璃固化体	浸出性能	40℃ (381d)				70℃ (381d)				90℃ (55d)			
		Sr	Li	B	Si	Sr	Li	B	Si	Sr	Li	B	Si
GP-12/7B	浸出率, g/cm ² ·d	2.09×10 ⁻⁷	1.84×10 ⁻⁷	1.10×10 ⁻⁷	8.18×10 ⁻⁸	1.35×10 ⁻⁶	1.53×10 ⁻⁶	9.66×10 ⁻⁷	1.30×10 ⁻⁶	5.66×10 ⁻⁶	5.58×10 ⁻⁶	4.10×10 ⁻⁶	2.67×10 ⁻⁶
	累积浸出份数	6.38×10 ⁻⁴	4.42×10 ⁻⁴	4.47×10 ⁻⁴	3.31×10 ⁻⁴	5.46×10 ⁻³	6.17×10 ⁻³	3.89×10 ⁻³	5.26×10 ⁻³	3.30×10 ⁻³	3.26×10 ⁻³	2.39×10 ⁻³	1.58×10 ⁻³
GP-12/9B	浸出率, g/cm ² ·d	2.34×10 ⁻⁷	1.83×10 ⁻⁷	1.26×10 ⁻⁷	8.30×10 ⁻⁸	1.49×10 ⁻⁶	2.48×10 ⁻⁶	1.06×10 ⁻⁶	1.47×10 ⁻⁶	3.13×10 ⁻⁶	5.29×10 ⁻⁶	4.80×10 ⁻⁶	4.16×10 ⁻⁶
	累积浸出份数	9.48×10 ⁻⁴	7.42×10 ⁻⁴	5.12×10 ⁻⁴	3.45×10 ⁻⁴	6.03×10 ⁻³	1.00×10 ⁻³	4.30×10 ⁻³	6.12×10 ⁻³	1.83×10 ⁻²	3.09×10 ⁻²	2.80×10 ⁻²	2.43×10 ⁻²

$$\bullet \text{浸出率 } R_i = \frac{Q_i/A_i}{Ft_i}, \text{ 累积浸出份数 } K_i = \frac{\sum A_i}{A_0}.$$

(2) 浸出率随浸泡时间增长而降低。在浸泡头几天, 这种下降趋势很大, 但20天后已逐渐趋向平缓。对此现象可解释为由于水化作用, 在表面生成了一层组份和结构复杂的胶体层, 该层起着阻止内层玻璃进一步受侵蚀的保护作用^[2,3,5,6]。

(3) 浸泡温度对浸出率有重要影响。浸泡温度从40℃提高到90℃, 浸出率提高1—2个量级。从图2还可看出, 浸出率随温度增加的倾向, 从70℃到90℃比从40℃到70℃强烈得多。ISO静态浸泡试验的pH变化(表3)也反映了这个事实。

表3 ISO静态浸泡试验中pH变化情况

玻璃固化体为GP-12/9B; 样品表面积/水体积=0.1-0.2cm⁻¹; 水为去离子水。

浸泡温度, ℃	第 n 天 取样 测定的 pH						
	1	3	6	9	13	20	27
40	6.6	6.3	6.2	6.2	5.9	5.9	5.9
70	6.7	6.5	6.4	6.3	6.2	6.2	6.1
90	8.8	8.7	9.0	8.9	8.8	8.8	8.1

三、MCC-1静态浸泡试验

MCC-1是美国材料检验中心 (Materials Characterization Center) 推荐的一种玻璃固化体静态浸泡方法^[7,8]。本实验采用蒸馏水作浸泡剂, 样品表面积/水体积=0.1cm⁻¹, 浸泡时间分别为3天、14天、28天, 浸泡温度90℃。同时作三个平行样。

浸泡试验同前, 含有20wt%的高放废物氧化物的GP-12/9B玻璃。经过清洗、烘干恒重, 然后浸泡。每次浸泡之后, 在110℃烘干1小时, 擦去外面胶体层, 然后称重, 测定玻璃样品

浸泡过程的重量损失。这种失重很小,要求用精密天平仔细称量。浸泡试验的质量损失情况列入表4。

表4 浸泡试验的质量损失

$t=90^{\circ}\text{C}$

浸泡时间, d	浸出率, $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$	
	MCC-1 法	Soxhlet 法
3	3.3×10^{-4}	2.9×10^{-4}
14	7.3×10^{-4}	2.3×10^{-4}
28	9.0×10^{-4}	1.6×10^{-4}

四、Soxhlet动态浸泡试验

模拟地下水流动状态,样品不断与新鲜水接触。Soxhlet动态浸泡试验也是国际常用的方法^[9]。

采用蒸馏水作浸泡剂,浸泡温度 90°C ,样品表面积/水体积 $=0.1\text{cm}^{-1}$ 。浸泡时间为3天、14天、28天。每次浸泡之后在 110°C 烘干,用薄纸擦去表面胶体层后称重,计算质量损失。浸泡液用AAS和ICP分析。浸泡试验同时做三个平行样品。

试验结果列于表5和图3。从图3可以看出:(1) Na的浸出率随时间增长而增加很快;(2) Li, B, Si, Al的浸出率增加趋势类似;(3) Ca, Sr的浸出率增加趋势类似,但其改变弱得多;(4) Fe的浸出很少,铀的浸出类似于Fe。

表5 不同方法的浸出率比较

浸出方法	浸出率, $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$			
	Sr	Li	B	Si
动态法($90^{\circ}\text{C}/28\text{d}$)	1.8×10^{-4}	1.6×10^{-3}	1.7×10^{-3}	1.6×10^{-3}
静态法($90^{\circ}\text{C}/27\text{d}$)	2.7×10^{-6}	6.0×10^{-6}	5.9×10^{-6}	4.9×10^{-6}

五、讨 论

1、根据三种浸泡试验,GP-12/9B和GP-12/7B模拟高放玻璃固化体有良好抗浸出性能。它们可与国外同类玻璃固化体媲美。

2、动态法浸泡试验获得的浸出率和累积浸出份数比静态法的高(见图4)。这是因为动态法的样品始终与新鲜浸泡剂接触,进入浸泡剂的离子不断从玻璃试样表面附近区域离去,不易生成表面胶体层膜,因此饱和效应和表面膜保护作用的影响较弱。

3、浸泡样品表面胶体层对其包容的核素的进一步浸出有保护作用,因此每次取样不除去胶体层的ISO静态浸泡法所测得的浸出率要比除去胶体层的MCC-1静态法为低。

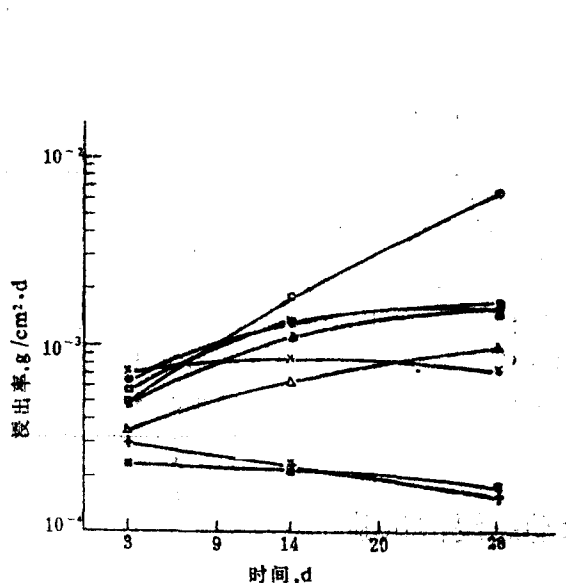


图3 动态法浸出率与时间关系

 $t=90^{\circ}\text{C}$.

×—Ca; ●—Si; □—B; ○—Na;
 ▲—Li; Δ—Al; +—质量损失;
 ■—Sr.

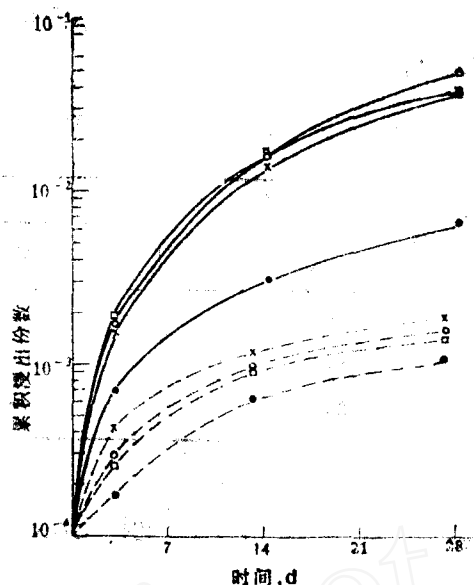


图4 动态法与静态法浸出情况比较

 $t=90^{\circ}\text{C}$.

实线为Soxhlet法; 虚线为ISO法.

○—B; ×—Li;
 □—Si; ●—Sr.

4. 玻璃样表面层组份分析用电子探针 (EMP)、扫描电镜 (SEM) 和能量色散 X 射线谱 (EDX) 分析, 其结果见文献[10]。

本工作是IAEA/IAE合同项目NO.4282/RB的一部分。部分工作在比利时核能中心进行。

陆惠宝、秦凤洲同志协助进行了浸出液分析, 在此谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] IAEA Technical Reports Series No.187 (1979) .
- [2] Commission of the European Communities, EUR 9268 (1982) .
- [3] Commission of the European Communities, EUR 10038 (1983) .
- [4] ISO-6961.
- [5] W.Lutze et al., *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 15, 37 (1983) .
- [6] P.Ph Van Iseghem et al., *Nuclear Waste Management*, Boston, Nov. 1984.
- [7] Materials Characterization Center (MCC) Test Method, Preliminary Version, PNL 3990 (1981) .
- [8] Strachen, D.M. et al., *Nucl.Technol.*, 56, 306 (1982) .
- [9] Kahl, L. et al., KFK 3251e (1982) .
- [10] 罗上庚等, 核科学与工程, 待发表.

STUDY ON THE LEACHABILITY OF SIMULATED HLW-GLASS FORM

LUO SHANGGENG XUE QINGHUA YAN JIADE

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

LI WEIYING

(Beijing Institute of Nuclear Engineering)

ABSTRACT

The leach tests of simulated glass forms (GP-12/9B, GP-12/7B) incorporating 20 wt% of HLW oxides are carried out by means of ISO, MCC-1 and Soxhlet methods. The leach rates and mass losses are determined. The relationships between leach rate and temperature, time duration are reported.

Key words High level wastes, Glass form, Leach test, Static leaching, Dynamic leaching.

核放信息 1 在乏燃料后处理的Purex萃取流程中, 铀的总量约有50%进入溶解液。在I循环中虽然大部分铀进入水相废液, 但仍有小部分萃至有机相。为了防止这部分铀继续向流程后面的各循环散布, 西德WAW后处理厂在I循环洗涤段的后面增加一个洗铀段用 $0.8-2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{HNO}_3$ 将铀洗至水相; 为了减少废铀液, 所用O:A (有机相: 水相) 应尽量大。该厂所做的1:1模拟试验 (用D代替T) 表明, 用五级扁形 (防止临界) 混合澄清槽, 铀的DF (去污系数) 在O:A为40时为120, 在O:A为20时高达1000。同时, 可得到钚的DF为9(O:A为40)或61(O:A为20)。用6.4m高、355mm直径的脉冲萃取柱也可得到远高于设计要求DF=40的效果 (H.Evers et al., Proceedings of the Intl. Conf. on Nucl. Fuel Reprocessing and Waste Management, Aug.23-27, 1987, Paris, Vol.2, p.507)。

核放信息 2 将在1995年投入运行的日本第一座后处理厂采用的是法国流程。日本在2010年将要建成的第二座商业后处理厂中, 则计划对这个流程加以改进, 例如在首端过程, 将不再采用现在的切割连包壳溶解的办法, 而是将拆卸下来的元件束压扁, 这样, 包壳中的氧化物燃料芯块将被压碎成为粉末状。因此, 将元件两端切除后, 可将燃料粉末加入到溶解器, 而包壳不必带入。这种方法, 更有利于连续溶解过程的实现。目前此项研究尚处于冷试验阶段。此外, 还研制了一种以合成树脂为基体的附银吸附剂, 对溶解气中除碘效率很高, 而对 H_2O , NO_x 和酸气则不吸附 (同上Proceedings, Vol.2, p.569)。

核放信息 3 日本东京大学对于 Np(VI) 和 Np(IV) 在硝酸溶液中的光化还原反应进行了研究, 发现采取Kr-F准分子激光器, 即在 Fe^{2+} 存在条件下也能将 Np(IV) 氧化至 Np(V) , 而且在 KMnO_4 存在下能将 Np(VI) 还原至 Np(V) 。因此, 利用准分子激光对于Purex流程中进行铀的调价, 可不受溶液中氧化-还原条件影响而且不必加入氧化剂或还原剂。这种方法有可能在后处理的Purex流程中采用 (同上Proceeding, Vol.1, p.475)。