

文章编号: 0253-9950(2005)03-0144-08

低氧条件下浸出剂和温度 对固化体浸出行为的影响

张 华, 罗上庚, 姜耀中, 周 慧

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:采用 MCC-1 静态浸出法研究了在低氧条件下, 两种温度(150 和 90)和两种浸出剂(模拟地下水和去离子水)在浸泡 546 d 后对玻璃固化体浸出行为的影响。实验结果显示, 高温会加速玻璃固化体的质量浸出率, 增加表面层的厚度和加速表面生成物形成。玻璃固化体浸出反应活化能计算结果显示: 在高温条件下模拟地下水对玻璃固化体腐蚀比去离子水严重。玻璃固化体主要元素浸出机理研究显示, 高温条件下浸出剂的差异会对元素浸出行为产生影响。

关键词: 玻璃固化体; 浸出行为; 低氧条件

中图分类号: TL941.113 **文献标识码:** A

玻璃固化是高放废液的主要处理技术之一, 研究玻璃固化体在地质条件下的浸出行为是高放废物地质处置安全评价的主要内容。玻璃固化体在水溶液中的浸出行为非常复杂, 温度、流速、pH、比表面、浸出剂种类以及辐照等都会对玻璃固化体浸出行为产生影响。世界上许多国家的相关领域对此展开了大量研究工作^[1,2]。

花岗岩是我国初步确定的高放废物地质处置场的主体岩石。本文通过模拟高放废物玻璃固化体在低氧条件下, 在模拟花岗岩地区地下水和去离子水中浸泡一年半的浸出实验, 研究温度和浸出剂对模拟高放废物玻璃固化体在处置条件下浸出行为的影响, 为我国高放废物地质处置安全评价工作提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

DDS-11A 型数显电导率仪, 上海雷磁新泾仪器有限公司生产; HF9025 型酸度计, 意大利哈纳(HANNA)公司生产; Adventage 型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES), 美国 TJA 公司生产, 检测限为 10^{-8} g/mL (分析浸泡液中的

Ca, Si, B, Al 和 Fe); Plasma Quad Plus 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 英国 VG 公司生产, 检测限为 10^{-10} g/mL (分析浸泡液中的 Sr, Cs 和 Nd 离子的浓度); LEO-1450 型扫描电子显微镜, 英国 LEO 公司生产, 加速电压 200 V ~ 300 kV, 配美国 KEVEX 公司的 Sigma 能谱微分析系统(该仪器可以分析除氢以外所有元素); D_{max}-RB 型 12kW 旋转阳极 X 射线衍射仪, 日本理学(Rigaku)公司生产, Cu K α 入射, ($\lambda = 1.54 \times 10^{-10}$ m), 收集角度为 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ 。

去离子水为本院自制(电导率为 $1.441 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

模拟地下水是将取自甘肃省北山地区(距地表 602.59 ~ 602.88 m)的斑状二长花岗岩, 粉碎后, 取 0.074 ~ 0.149 mm 的花岗岩粉末, 按一定固液比将花岗岩粉末和去离子水先后放入容积为 12 L 的大钢罐中, 密封, 通入纯度为 99.99 % 的氩气, 通气管插入溶液下部, 使容器内部处于低氧状态, 保持压力在 2.5 MPa 左右。室温条件下放置半年, 固液两相达到平衡后, 备用。去离子水和模拟地下水的主要化学组成见表 1。所用试剂均为分析纯。

收稿日期: 2005-05-11; 修订日期: 2005-06-01

基金项目: IAEA 合作资助项目(10637)

作者简介: 张 华(1972—), 女, 山西太原人, 博士, 主要从事放射性废物处理处置研究。

1.2 样品的准备

按选定的玻璃配方,称取一定量试剂,放入研钵中小心研碎、搅匀,装入坩埚中,放入电熔炉慢慢升温至 1 150 ,保持 3 h。然后,将坩埚取出,快速倒出熔融态玻璃于石墨模具中,成型,放入预先设定温度为 500 的退火炉中保持 1 h,最后自然冷却至室温,得到烧制好的玻璃样品。

将烧制好的玻璃样品用切片机切成 16 mm ×13 mm ×1 mm 的薄片。用抛光机抛光表面,并在超声波条件下,用去离子水清洗 3 min,再用乙醇清洗 3 min。最后,将清洗干净的样片放入烘箱,在 110 下烘干至恒重。

表 1 去离子水和模拟地下水的主要成分
Table 1 Compositions of deionized water and simulated ground water

元素 (Element)	去离子水 (Deionized water)	模拟地下水 (Simulated underground water)
Si	1.02	2.38
Na	0.02	2.97
B	0.01	0.05
Al	0.2	0.12
Sr	0.01	0.05
Cs *	0.75	1.06
Fe	0.02	0.04
Nd *	0.01	0.03

注(Note):“*”者为 10⁻⁹(“*”is 10⁻⁹)

实验之前按照清洗规则^[3],对浸出容器仔细清洗。

将达到平衡后的模拟地下水用超滤膜过滤,滤液放入低氧手套箱中备用。

模拟高放废液玻璃固化体样品由模拟高放废液氧化物和基础玻璃氧化物组成,具体组成分别列入表 2 和表 3^[4]。

表 2 玻璃固化体中模拟高放废液氧化物组成
Table 2 Oxide composition of simulated high level liquid waste in the HLW glass

成分 (Component)	w/ %	成分 (Component)	w/ %
Na ₂ O	7.01	Y ₂ O ₃	0.016
BaO	0.021	SrO	0.037
Fe ₂ O ₃	3.24	TiO ₂	0.15
K ₂ O	0.094	NiO	0.59
Cr ₂ O ₃	0.30	P ₂ O ₅	0.071
Nd ₂ O ₃	2.03	Al ₂ O ₃	1.45
MoO ₃	0.19	MnO ₂	0.014
Cs ₂ O	0.12	SO ₃	0.66

表 3 玻璃固化体中基础玻璃氧化物组成

Table 3 Basic glass of the HLW glass
oxide composition

成分 (Component)	w/ %	成分 (Component)	w/ %
SiO ₂	50.23	Li ₂ O	1.93
B ₂ O ₃	18.48	CaO	4.54
Na ₂ O	4.20	MgO	0.84
Al ₂ O ₃	2.94	TiO ₂	0.84

1.3 实验方法

本研究采用 MCC-1 静态浸出试验法^[5]。在模拟真实地质处置条件下的低氧环境中,分别用模拟地下水和去离子水作浸出剂进行浸出试验。浸出试验装置参见文献[4]。

在低氧手套箱中,在每个容器中放入一块样片,按照比表面(SA/V) = 10 m⁻¹的比例加入浸出剂——去离子水或模拟地下水。将样片用不锈钢丝悬挂于容器中(不接触容器底部),使玻璃样品完全浸没在浸出剂中。盖好内盖,将外盖拧紧。

称重装有浸出剂和样片的容器后分别放入预先升温至(90 ±2) 和(150 ±2) 烘箱中。24 h 后取出容器,拧紧容器盖,放回烘箱中。在实验开始的第 2,5,15 和 30 d,分别取出容器,拧紧和称重,以检测容器中浸出剂是否有泄漏。达到预定时间(7,14,28,91,182,364 和 546 d)后取出容器,分别将样片取出、洗净、烘干、称重并作表面分析;取出部分浸出液加入适量浓硝酸酸化后,进行分析。

2 结果和讨论

2.1 温度对化学稳定性的影响

根据文献[4]计算样片的质量浸出率,结果示于图 1。由图 1 可以看出,150 下,两种浸出剂体系中的玻璃固化体质量浸出率比 90 条件下的结果高,并在 91 d 左右达到平衡。由此可知,温度越高玻璃固化体浸出率越大,温度对玻璃固化体质量浸出率的影响大于浸出剂对其产生的影响。低温利于玻璃固化体的化学稳定。

低氧和大气条件下的各元素的质量浸出率列入表 4。从表 4 看出,低氧条件下,玻璃固化体中 Si 等 8 种主要元素的浸出率比大气下的结果低 50 %左右。这表明低氧条件可能有利于维持玻璃固化体的化学稳定性。

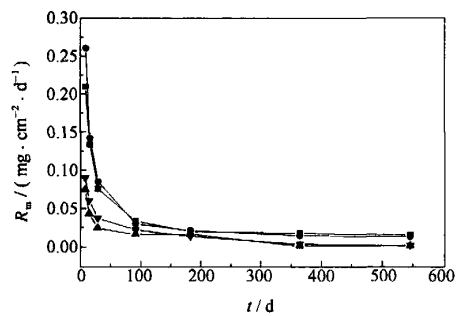


图 1 玻璃固化体的质量浸出率

Fig. 1 Mass leaching rate on the HLW glass
■——150 °C,地下水(Simulated underground water) ,
▲——90 °C,地下水(Simulated underground water) ,
●——150 °C,去离子水(Deionized water) ,
▼——90 °C,去离子水(Deionized water)

表 4 低氧条件和大气条件下各元素的质量浸出率
Table 4 Leaching rates of basic glass elements in anaerobic and atmospheric conditions

元素 (Element)	$R_m / (g \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1})$	
	大气条件 * (Atmosphere condition)	低氧条件 (Low oxygen condition)
Si	6.64×10^{-5}	3.66×10^{-5}
Na	8.54×10^{-5}	5.02×10^{-5}
Sr	1.84×10^{-5}	1.50×10^{-5}
Cs	7.34×10^{-5}	4.03×10^{-5}
Fe	-	3.63×10^{-7}
Nd	0.41×10^{-8}	0.11×10^{-8}
B	9.26×10^{-5}	4.84×10^{-5}

注(Note) : “ * ” 号[自文献[6]](Come from ref. [6])

2. 2 温度对表面生成物的影响

2.2.1 表面形貌分析 通过 SEM 的二次电子像(SEI)分析玻璃固化体表面生成物的形貌并示于图2,3。从图2看出,在150 °C下玻璃样品表

面形成两种不同的生成物。在去离子水和模拟地下水条件下的生成物的形态不完全相同。在模拟地下水中,玻璃样品表面生成物有无定形物和少量有规则结晶体;在去离子水中,玻璃样品表面生成物有少量有规则结晶体,无定形物较少。

从图3看出,低温(90 °C)条件下,玻璃样品表面的生成物少于高温(150 °C)条件下玻璃样品表面的生成物。并且在模拟地下水中的表面生成物要比去离子水中的生成物多。在90 °C条件下玻璃样品在去离子水中的生成物的形貌同模拟地下水中较为接近。由此可见,高温促进表面生成物的形成,温度相同时,固化体表面生成物相似。模拟地下水为浸出剂时,由于溶液中元素浓度较高,固化体表面生成物比去离子水为浸出剂条件下明显增多。

2.2.2 表面生成物矿相分析 XRD 对浸出前后546 d内玻璃固化体样品表面矿相组成进行分析,结果示于图4,5。从图4看出,150 °C下,玻璃样品在地下水和去离子水两种浸泡液中,均在91 d以后,有微弱的衍射峰形成。表明玻璃样品表面可能有微小的结晶体形成。该衍射峰同Al₂O₃以及CaCO₃较为一致。从图5看出,90 °C下,玻璃样品在地下水和去离子水两种浸泡液中均未出现衍射峰,表明无明显析晶现象。由此可知,温度对玻璃固化体表面矿相的形成有较大的影响,高温促进表面矿相生成。在温度相同时,固化体表面矿相生长过程相似。

2.2.3 表面生成物 XEDS 分析 采用 X 射线能谱仪(SEM/ XEDS)对玻璃固化体表面生成物的元素组成进行分析,结果示于图6—9。150 °C时,玻璃固化体表面生成物(棱状物)的组成主要为Si, Ca, Al;花状物和束状物的主要成分为Si, Ca,

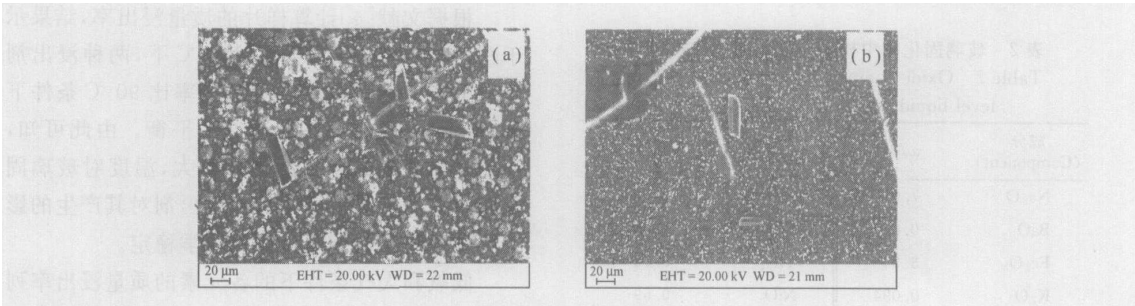


图 2 150 °C 浸泡 546 d 后玻璃表面形貌 SEM 图像

Fig. 2 SEM morphologies of the HLW glass after leaching at 150 °C for 546 d
(a) ——模拟地下水(Simulated underground water) ;
(b) ——去离子水(Deionized water)

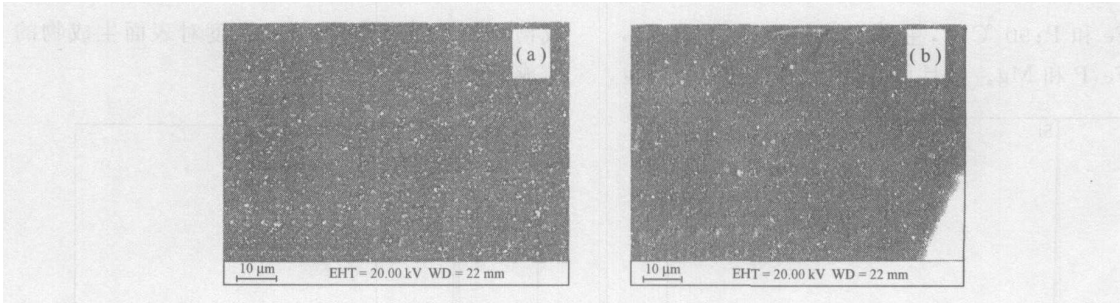


图 3 90 浸泡 546 d 后玻璃表面形貌 SEM 图像

Fig.3 SEM morphologies of the HLW glass after leaching at 90 for 546 d

(a) ——模拟地下水(Simulated underground water) ;

(b) ——去离子水(Deionized water)

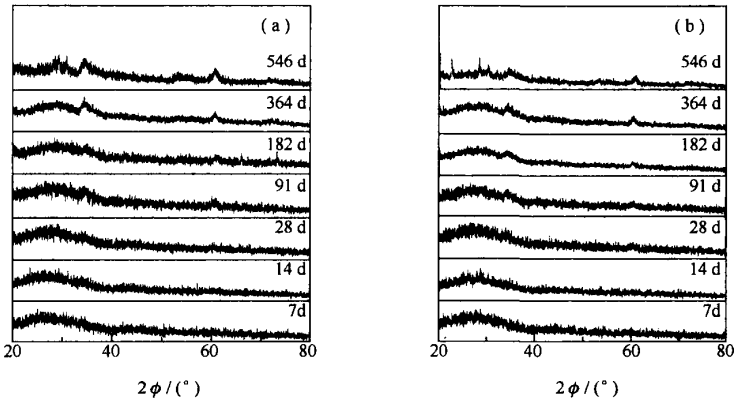


图 4 150 下玻璃样品在 546 天浸出试验的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the leached glass at 150 during 546 d

(a) ——模拟地下水(Simulated underground water) ;

(b) ——去离子水(Deionized water)

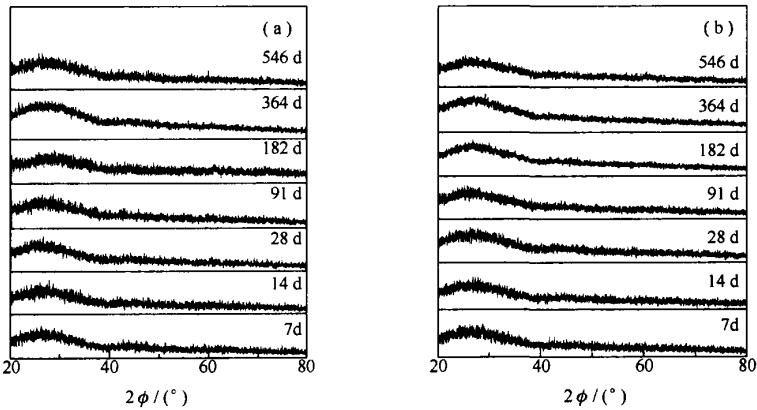


图 5 90 下玻璃样品在 546 天浸出试验的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the leached glass at 90 during 546 d

(a) ——模拟地下水(Simulated underground water) ;

(b) ——去离子水(Deionized water)

Al, Fe 和 P; 90 ℃ 时, 主要生成物组成为 Si, Ca, Al, Fe, P 和 Mg。并且可以看出, 温度相同时, 生

成物的主要组成较为相似, 温度对表面生成物的组成有较大的影响。

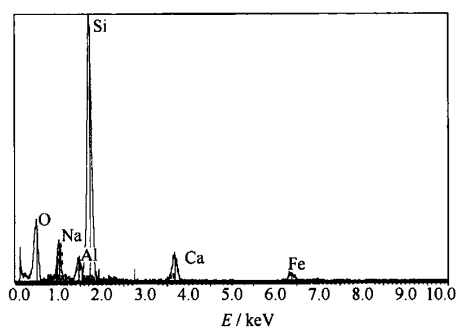


图 6 玻璃固化体基体能谱图

Fig. 6 XEDS spectrum of the HLW glass matrix

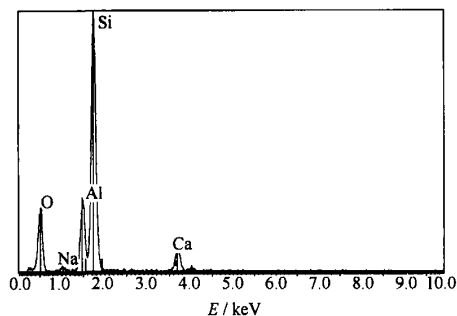


图 7 150 ℃ 玻璃固化体表面规则结晶体能谱图

Fig. 7 XEDS spectrum of crystalline sediments on the HLW glass surface after leaching by simulated ground water at 150 ℃ for 546 d

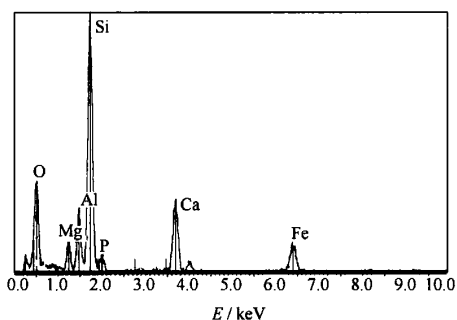


图 8 模拟地下水中玻璃固化体表面生长物的能谱图

Fig. 8 XEDS spectrum of crystalline sediments on the HLW glass surface after leaching by simulated ground water at 90 ℃ for 546 d

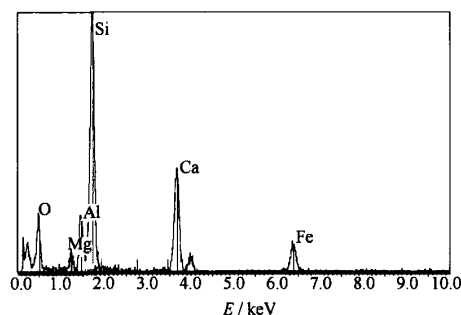


图 9 去离子水中玻璃固化体表面生长物的能谱图

Fig. 9 XEDS spectrum of crystalline sediments on the HLW glass surface after leaching by deionized water at 90 ℃ for 546 d

2.3 温度对表面层厚度影响

玻璃固化体在浸出试验过程中, 同浸出剂及空气发生反应, 玻璃基体中的元素溶入浸出剂中, 并通过扩散或吸附进入玻璃固化体表面, 使表面结构和组成发生变化, 从而形成表面层^[7-10]。本实验采用高精度显微镜测量玻璃固化体的表面层厚度, 并示于图 10。从图 10 可看出, 温度对表面层厚度影响十分明显, 温度越高表面层越厚, 侵蚀越严重。浸出剂对表面层厚度影响不明显。

玻璃固化体在浸泡 364 d 后的表面层厚度剖面图示于图 11, 12。从图 11, 12 看出, 150 ℃ 下玻璃固化体表面层厚度明显大于 90 ℃ 条件下形成的表面层。但是, Na 的浓度在 4 种条件下形成的表面层中分布情况基本一致。由此可以得出, 温度对表面层的形成有重要影响, 但对钠在表面层的分布没有明显影响。

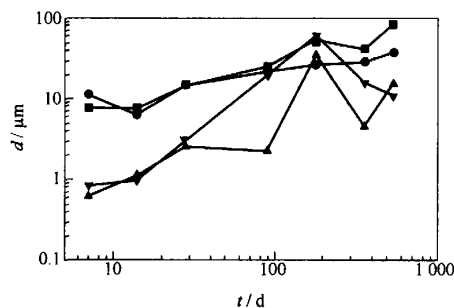


图 10 玻璃固化体样品表面层厚度测量结果

Fig. 10 Surface layer thickness measured by SEM

- 150 ℃ 地下水 (Simulated underground water),
- ▲—90 ℃ 地下水 (Simulated underground water),
- 150 ℃ 去离子水 (Deionized water),
- ▼—90 ℃ 去离子水 (Deionized water)

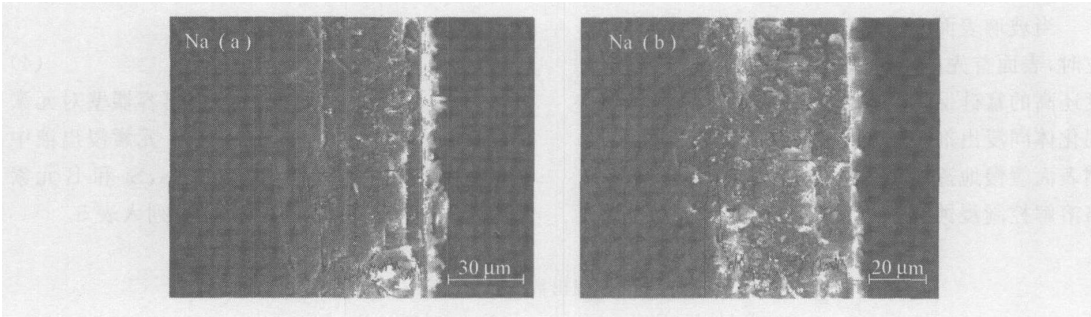


图 11 150 °C 浸泡 364 d 玻璃样品的剖面图

Fig. 11 Profile picture of leached glass at 150 °C for 364 d

(a) ——模拟地下水(Simulated underground water) ;

(b) ——去离子水(Deionized water)

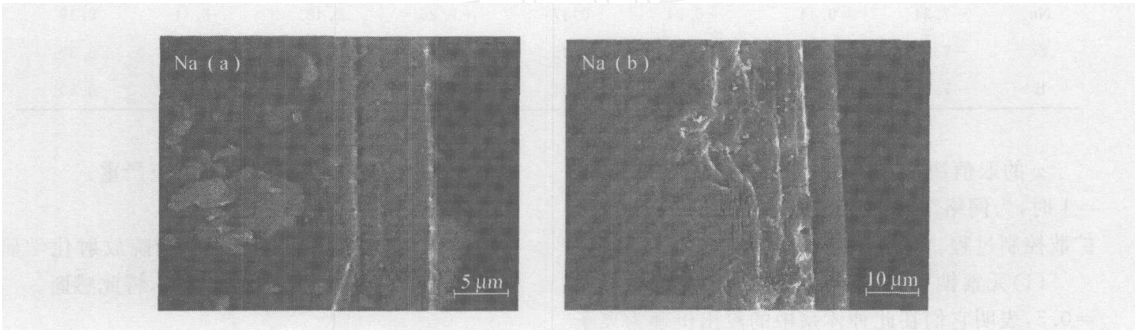


图 12 90 °C 浸泡 364 d 玻璃样品的剖面图

Fig. 12 Profile picture of leached glass at 90 °C for 364 d

(a) ——模拟地下水(Simulated underground water) ;

(b) ——去离子水(Deionized water)

2.4 浸出剂对表观活化能的影响

玻璃固化体在浸蚀过程中,溶解速度受温度影响可以用阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式表示^[1,2,8] :

$$k = A \times \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (1)$$

式中, E_a 为活化能, J/mol; A 为常数; $R = 8.314$ J/(mol · K); T 为绝对温度, K。

将式(1)两边取对数,得到:

$$\ln k = - \frac{E_a}{2.303 \times R \times T} + \ln A \quad (2)$$

由于温度对于一般反应的浓度影响不大,在此可以用反应速度代替速度常数。本研究对玻璃固化体的浸出率取对数,并用温度的倒数,对数据拟合,解得玻璃固化体在 2 种浸出剂体系中的表观活化能。模拟地下水为浸出剂时,玻璃固化体浸出反应的活化能 $E_a \approx 35$ kJ/mol;去离子水为浸出剂时,玻璃固化体浸出反应的活化能 $E_a \approx 23$ kJ/mol。

表观活化能大小反映一个过程对反应温度的敏感程度。活化能越大,改变反应温度引起反应速率变化程度也越大。本实验中,模拟地下水作浸出剂的反应活化能比去离子水略高。表明升高温度,模拟地下水为浸出剂的体系反应速度比去离子水为浸出剂的体系快,对玻璃的侵蚀严重,这与前面玻璃固化体浸出率的实验结果相一致。

文献[1,2]得出大气条件下,玻璃固化体浸出反应的表观活化能一般在 40 ~ 80 kJ/mol。表明大气条件下玻璃固化体浸出反应在高温下的腐蚀情况比它在低氧条件下的浸出反应要严重,这同浸出率的对比结果较为一致。

2.5 温度和浸出剂对浸出机理影响

文献[11,12]认为,玻璃表面浸蚀过程可以用下式表示:

$$c = K \times t^x \quad (3)$$

式中, c 为样品在溶液中浓度; K 为速率常数; t 为浸出时间。

当玻璃表面腐蚀过程以离子扩散控制过程为主时,表面首先脱碱,形成比玻璃基体二氧化硅浓度还高的富硅保护膜;当玻璃表面为二氧化硅时,固化体同浸出剂中的 OH^- 作用而使网络断裂,玻璃表面缓慢地逐层溶解,玻璃表面腐蚀过程由网络溶解控制浸蚀过程。

对式 (3) 两边取对数:

$$\lg c = \lg K + x \lg t_0. \tag{4}$$

令, $a = \lg K$ 。如果不考虑浸出容器壁对元素的吸附作用,可以认为 Na, Si 和 B 元素浸出液中浓度同元素的浸出量一致。对 Na, Si 和 B 元素浸出量进行拟合,得到的拟合参数列入表 5。

表 5 元素浸出数据拟合结果
Table 5 Fit parameters of element loss rate

	150 地下水 (Underground water)		150 去离子水 (Deionized water)		90 地下水 (Underground water)		90 去离子水 (Deionized water)	
	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>a</i>	<i>x</i>
Na	- 7. 24	0. 44	- 6. 94	0. 37	- 8. 36	0. 48	- 8. 11	0. 49
Si	- 7. 27	0. 34	- 6. 92	0. 25	- 8. 18	0. 32	- 7. 88	0. 30
B	- 7. 32	0. 46	- 6. 89	0. 34	- 8. 39	0. 46	- 8. 18	0. 50

x 的取值决定了该反应过程的控制机理。*x* = 1 时,为网络溶解控制过程;*x* = 0. 5 时,为离子扩散控制过程。从表中可以得出:

(1) 元素钠和硼在 90 去离子水体系中, *x* = 0. 5,表明它们在此种体系中的浸出机理为离子扩散;90 地下水体系中 *x* ≈ 0. 5,表明它们有相似的浸出机理。

(2) 150 下两种浸出液中的元素钠、硼和硅的 *x* 值有一定的差距,表明在 150 下,不同浸出剂会影响元素的浸出机理;90 下的两种浸泡液中,元素钠、硼和硅的 *x* 相近,表明在 90 下浸出剂不同,不会对元素 Na, B 和 Si 的浸出机理产生影响。

3 结 论

(1) 高温加速玻璃固化体浸出率,并对表面生成物的形态和组成影响明显。

(2) 温度对表面层厚度影响明显,温度越高,表面层厚度越大。

(3) 作为浸出剂的模拟地下水对玻璃固化体的腐蚀比去离子水更容易受温度的影响;高温下模拟地下水对玻璃固化体腐蚀大于去离子水。

(4) 高温下,不同浸泡剂对玻璃固化体浸出行为有影响;低温时,浸出剂对玻璃固化体浸出行为影响不大。

(5) 低氧条件下玻璃固化体中主要元素的浸出率低于大气条件下的实验结果。活化能计算显示,高温时,低氧条件下玻璃固化体浸出反应的腐

蚀没有大气条件下固化体浸出反应严重。

致谢:本研究得到中国原子能院放射化学研究所 32 室高放组同志的大力支持,特此感谢。

参考文献:

[1] Cunnane J C. High-level Nuclear Waste Borosilicate Glass: A Compendium of Characteristics[Z], September 15, 1992.

[2] Cunnane J C. High-Level Waste Borosilicate Glass: A Compendium of Corrosion Characteristics [M]. Vol. . Argonne, Illinois: Argonne National Laboratory, 1993.

[3] Danver S. ASTM C 1220-98. Standard Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste[S]. 1998.

[4] 张 华. 高放固化体处置条件下的浸出和模型研究 [D]. 北京:中国原子能科学研究, 2004.

[5] Material Charaterization Center, MCC, MCC-1P Static Leach Test Method, Nuclear Waste Materials Handbook Test Methods[S], U. S. A. 1983.

[6] 徐书荣. 821 厂模拟高放废液玻璃固化冷台架产品性能评价及数学模型建立[D]. 北京:中国原子科学研究, 2001.

[7] Lodding A, Van Iseghem P. Corrosion of Waste Glasses in Boom Clay: Studies of Element Concentrations by SIMS[J]. Mat Res Soc Symp Proc, 1996, 412.

[8] David C, Bruce K Z. Corrsion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors[M]. United States:

Noyes Publications , 1992.

[9] Banba T , Kamizono H , Mitamura H. Studies of Waste Form Performance at Japan Atomic Energy Research Institute[A]. 1991 IAEA Research Co-ordinating Meeting Karlsruhe [C]. Germany. Nov. 11 —15 ,1991.

[10] Banba T , Mitamura H , Kuramoto K , et al. Studies of Waste Form Performance at Japan Atomic Energy Research Institute[A]. Final Report for IAEA Research Co-ordination Meeting [C]. Marcoule France. Apr. 14 —18 ,1997.

[11] Harvey K B. Dissolution Models for Glassy Waste Forms[M]. Pinawa , Manitoba ROE ILO: Atomic Energy of Canada Limited , Whiteshell Laboratories , 1995.

[12] 王承遇,陶 瑛.玻璃表面和表面处理[M].北京 :中国建材工业出版社 ,1993.

Effect of Temperature and Leaching Agent on the Leaching Behavior of HLW Glass Under Low Oxygen Conditions

ZHANG Hua , LUO Shang-geng , JIANG Yao-zhong , ZHOU Hui

China Institute of Atomic Energy , P. O. Box 275(93) , Beijing 102413 , China

Abstract : The leaching behavior of HLW glass by simulated groundwater and deionized water are studied by MCC-1 static method under both atmospheric and anaerobic conditions at 150 and 90 for 546 d. The experimental results show that an elevation of temperature can speed up the mass leaching rate of the HLW glass , enhance the surface sediment phase formation , and increase its surface thickness. The leaching reaction activation energies calculated for both leaching agents indicate the simulated underground water will cause heavier corrosion to the HLW glass than the deionized water at higher temperature. A leaching mechanistic study for main elements of the HLW glass reveals that the leaching behavior of each main element at lower temperature is approximately the same for both leaching agents , but becomes different at higher temperature.

Key words : HLW glass ; leaching behavior ; low oxygen condition

新书推荐

生物分离与纯化技术

辛秀兰编著。2005 年 8 月出版。

全书共分 2 篇。第一篇是基础理论 ,重点介绍了预处理和固液分离技术、萃取技术、固相析出分离技术、吸附分离技术、离子交换分离技术、色谱分离技术、膜分离技术、液膜分离技术、浓缩及成品干燥等常用的生物分离与纯化技术 ;第 2 篇是实验技术。根据第一篇基础理论的要求 ,共设计了 20 个可操作性强、实验效果好的分离与纯化实验。