

模拟高放玻璃固化体浸出行为的研究

I. 温度对固化体浸出的影响

盛嘉伟 罗上庚 汤宝龙

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

研究了温度对90-19/U 模拟高放玻璃固化体浸出的影响,得到了不同体系的反应表观活化能,确定了浸泡过程的控速反应步骤。实验发现,用去离子水浸泡,温度的升高会使玻璃固化体浸出反应的控速步骤由离子交换反应向网络溶解反应转变,而在模拟地下水中浸出的控速步骤是离子交换反应,且不随温度而改变。

关键词 模拟高放玻璃固化体 浸出行为 温度 控速反应步骤 离子交换反应 网络溶解反应

高放玻璃固化体由于其包容的放射性核素衰变产生的大量热量,使固化体及其周围环境发生变化,影响固化体的浸出行为。高放玻璃固化体与水的反应过程包括一些化学反应和质量转移过程,这些过程都会受到温度的影响^[1]。对单个化学反应过程受温度的影响已经比较清楚。由于玻璃固化体的浸出是一个复杂的综合过程,因此它的浸出受温度的影响也十分复杂。研究温度对反应过程的影响可通过 Arrhenius 公式描述,根据曲线弯曲情况及表观活化能的值可以比较直观地反映出影响状况。文献[2]初步研究了温度对玻璃固化体浸出行为的影响。本工作旨在研究90-19/U 模拟高放玻璃固化体在去离子水中静态和动态浸泡条件下受温度的影响及在模拟地下水静态浸泡条件下受温度的影响,求出不同反应体系的表观活化能值并对不同体系下玻璃固化体的浸出机理进行探讨。

1 实验部分

选用90-19/U 模拟高放玻璃固化体,其配方及模拟地下水的组成参见文献[2]。静态浸泡实验方法和动态浸泡实验方法均采用美国 MCC 标准方法^[2,3]。

2 结果与讨论

从化学反应动力学的角度考虑,可以用 Arrhenius 公式定量描述在一定条件下反应过程受温度的影响状况。如果是一系列反应的综合过程,也可用 Arrhenius 公式表示,只不过活化能值是各个基元反应活化能的总和,称为表观活化能。同样,温度对玻璃固化体与水反应的影

收稿日期:1995-06-01 收到修改稿日期:1996-01-31

响也可用 Arrhenius 公式表示:

$$Q = k \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln Q = \ln k - E_a/RT \quad (1)$$

式中, E_a 为反应的表观活化能(kJ/mol), k 为活化因子, Q 为玻璃浸出总失重或元素失重(g/m^2), T 为实验温度(K)。根据 $\ln Q-1/T$ 图, 由斜率可计算得到表观活化能。式(1)中的参数 k 与温度有一定的关系, 会使 Arrhenius 曲线发生弯曲。如果非线性十分明显, 则可判断此反应过程是由多个基元反应组成, 在不同的温度范围里, 其控速反应步骤不同; 如果曲线由两条直线组成, 则说明两个温度区间存在两个不同的控制整个反应速率的步骤^[4]。因此可以利用 Arrhenius 曲线的弯曲情况来确定反应机理是否随温度的变化而发生改变。

2.1 去离子水静态浸泡体系中温度对浸出影响

温度对玻璃总失重以及元素 B 失重影响的 Arrhenius 曲线示于图1。从图1看出, 温度越高, 玻璃失重越大。从图1的直线斜率得出不同温度下反应的表观活化能列入表1。从表1可见, 通过总失重计算的表观活化能与元素 B 失重计算的表观活化能反映的变化规律是一致的。在温度较高时, E_a 值是基本一致的; 在温度较低时, 则有一定的差别。另外, Arrhenius 曲线分成明显的两部分, 且每个部分都呈线性。由此可知, 在两个温度区间内控制玻璃固化体浸出速率的反应是不同的。在去离子水静态浸泡中, 温度的变化影响了玻璃固化体与水反应的机理。

玻璃固化体与水接触, 主要发生离子交换反应和网络溶解反应, 这两种反应是同时存在的, 但在不同环境下, 控制整个反应速率的只是其中的一个反应。离子交换反应控速的特点是玻璃固化体的总失重(Q)与浸泡时间的平方根($t^{1/2}$)成线性关系, 同时在诸元素浸出中元素 Li 的失重最大; 而网络溶解反应控速的特点是固化体的总失重(Q)与浸泡时间的平方根($t^{1/2}$)之间不存在线性关系, 元素 B、Li、Na、Mg 等是协同浸出, 其浸出速率基本一致^[5,6]。因此, 可根据固化体总失重(Q)与浸泡时间的平方根($t^{1/2}$)之间线性关系及元素 Li 的浸出情况来确定浸出过程的控速反应步骤。图2反映了不同温度下玻璃总失重(Q)与浸泡时间($t^{1/2}$)的关系, 图3表示了二种不同温度下的元素失重情况。从图2、3可看出, 在较低温度下, 玻璃固化体的浸出符合离子交换反应控速的特点; 在较高温度条件下, 网络溶

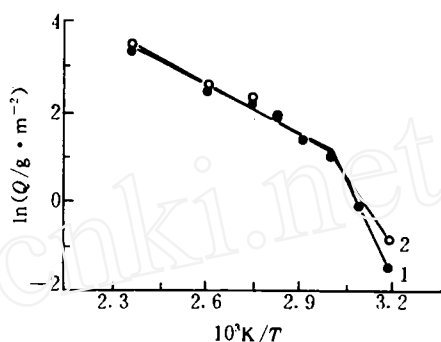


图1 温度对玻璃浸泡总失重及元素 B 失重影响的 Arrhenius 曲线
MCC-1, 去离子水, 14d;
1——总失重, 2——元素 B 失重

表1 静态浸泡条件下的表观活化能

$t/^\circ C$	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	
	玻璃浸出总失重	元素 B 浸出
40—60	109.7	71.9
60—150	28.6	29.7

注: MCC-1, 14 d, 去离子水

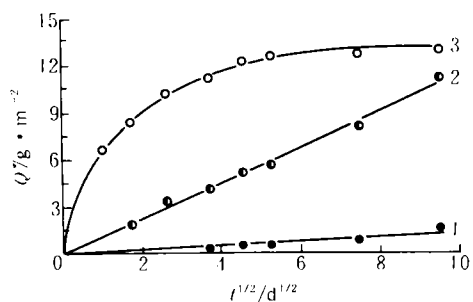


图2 玻璃总失重与浸泡时间($t^{1/2}$)的关系
MCC-1,去离子水,t/°C:
1—40.2,2—70.3,3—110

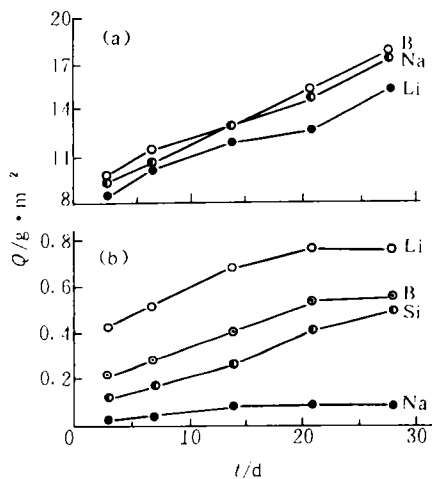


图3 静态浸泡中元素的浸出情况
MCC-1,(a)——110°C,(b)---40°C

解反应为控速步骤(图3(a))。文献[3]中玻璃浸泡的特性也表明这一点。因此,通过 Arrhenius 曲线可以直观地看到温度改变导致浸出机理变化的情况。

由于离子交换反应过程中存在离子的相互扩散过程^[5,7],而扩散过程受温度影响是十分明显的,这从表观活化能值上也能反映出来。低温时表观活化能值较大,这说明在低温时反应受温度的影响更加敏感,这与低温时离子交换反应为控速步骤是相符的。

2.2 去离子水动态浸泡中温度对浸出的影响

图4反映了去离子水动态浸泡中温度对玻璃浸泡总失重影响的 Arrhenius 曲线。通过图4的计算可得到在去离子水中,动态浸泡的表观活化能为:50—70°C, $E_a = 124.7\text{kJ/mol}$; 70—90°C, $E_a = 51.6\text{kJ/mol}$ 。从图4还可看出,去离子水动态浸泡的 Arrhenius 曲线明显分成两段,这表明在不同的温度范围内控制反应速率的步骤是不同的。Mg 等元素在动态浸泡中的浸出情况示于图5。从图5可发现元素协同浸出的特点。因此,在较高温度时,由网络溶解反应控制反应速率。文献[2,3]认为在动态浸泡中温度较高时($>60^\circ\text{C}$),玻璃与水反应是由网络溶解控

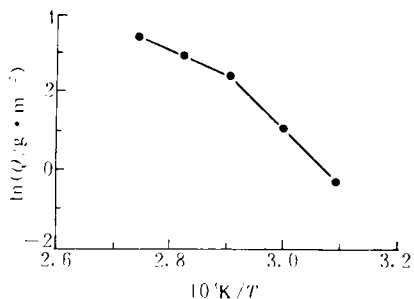


图4 温度对玻璃动态浸泡影响的 Arrhenius 曲线
去离子水,30ml/d,14d

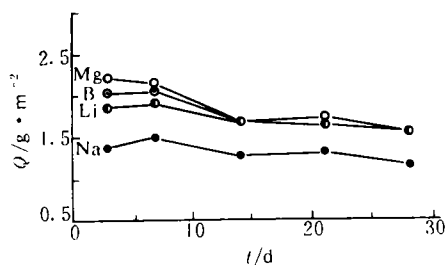


图5 元素在动态浸泡中的浸出情况
去离子水,30ml/d,90°C

制反应速率的;而温度较低时($<60^{\circ}\text{C}$),玻璃与水反应是由离子交换反应控制反应速率的。从图1与图4比较可发现,在去离子水浸泡中,无论是动态还是静态浸泡,在60—70 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应的机理会发生改变。随反应温度的提高,控速步骤由离子交换反应向网络溶解反应转变,但发生转变的温度有所不同,其机理有待进一步研究。同时,也发现在动态浸泡中的表观活化能值大于相同条件下的静态浸泡值,这说明在动态浸泡中玻璃的浸出受温度的影响更加明显。这可能是由于在动态与静态浸泡条件下形成的表面层结构不一致,表面层对浸出的屏障作用不同^[8]。

2.3 模拟地下水静态浸泡中温度对浸出的影响

模拟地下水静态浸泡中,玻璃浸出受温度影响的 Arrhenius 曲线示于图6。从图6可发现, Arrhenius 曲线为一直线,这表明在实验温度范围内,玻璃固化体浸出速率的控制步骤是单一的,不随温度的升高而改变。计算在50—150 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应的表观活化能为 $E_a = 51.6\text{kJ/mol}$ 。

图7表明玻璃总失重与浸泡时间的平方根($t^{1/2}$)成线性关系。图8表示主要元素的浸出情况。从图7和图8可确定模拟地下水浸泡中主要发生离子交换反应。由于地下水中存在大量离子,因而主要发生这些离子与玻璃固化体中易溶离子之间的交换反应;在去离子水浸泡中则主要发生溶液中 H^+ 与玻璃成分的离子交换反应^[8]。因此虽然同为离子交换反应,但是反应的表观活化能值并不相同。

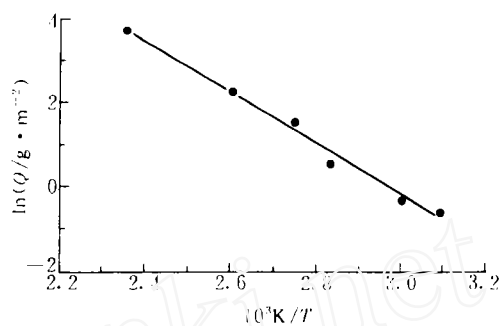


图6 温度对玻璃浸泡总失重影响的 Arrhenius 曲线
MCC-1, 模拟地下水, 14d

3 结 论

(1) 温度对玻璃固化体的浸出影响十分显著。浸泡温度越高,固化体的失重也越大。

(2) 在去离子水浸泡中,温度的改变会使固化体的浸出机理发生变化,在60—70 $^{\circ}\text{C}$ 左右,玻璃与水反应的控速步骤发生转变。在低温时控速步骤为离子交换反应;在高温时为网络溶解

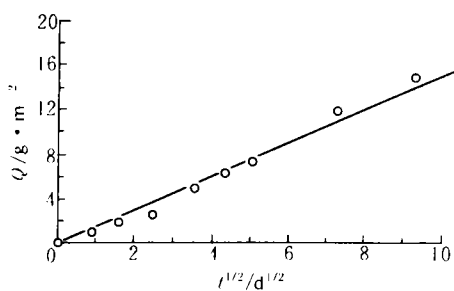


图7 玻璃总失重与浸泡时间的平方根($t^{1/2}$)的关系
MCC-1, 模拟地下水, 90 $^{\circ}\text{C}$

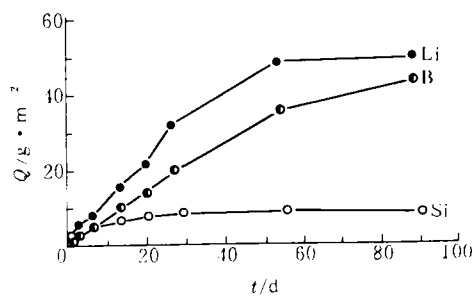


图8 模拟地下水静态浸泡中元素的浸出情况
MCC-1, 90 $^{\circ}\text{C}$

反应。在相同的温度区间,动态浸泡的表观活化能值大于静态浸泡的值,因而在动态浸泡中玻璃固化体的浸出受温度的影响更加明显。

(3) 在模拟地下水静态浸泡中,温度的改变没有导致固化体浸出机理发生变化,以离子交换反应为浸出的控速步骤,表观活化能值比去离子水静态浸泡中离子交换反应的值要小,因此浸出受温度的影响较小。

参 考 文 献

- 1 Cunnane JC. High-level Nuclear Waste Borosilicate Glass: A Compendium of Characteristics, vol. II, s. 1, s. n. 1993.
- 2 盛嘉伟, 罗上庚, 汤宝龙, 等. 90-19/U 模拟高放玻璃固化体的浸出特性. 核化学与放射化学, 1995, 17(1): 1.
- 3 盛嘉伟. 90-19/U 模拟高放玻璃固化体浸出行为的研究[硕士学位论文]. 北京: 中国原子能科学研究院, 1994.
- 4 傅献彩, 陈瑞华. 物理化学(下). 第3版. 北京: 高等教育出版社. 1989: 212.
- 5 Hall AR. Testing and Evaluation of Solidified High Level Radioactive Waste. EUR-10852EN, Brussel: CEC, 1987.
- 6 Bates JK, Bradley CR, Buck EC, et al. ANL Technical Support Program for DOE Environmental Restoration and Waste Management. Annual Report, Oct. 1990-Sep. 1991, ANL-92/9. 1992.
- 7 Mazer JJ, Bates JK, Bradley JP. Alteration of Ektite to Form Weathering Products. Nature, 1992. 357: 573-576.
- 8 Feng X, Pegg IL. Effects of Salt Solutions on Glass Dissolution. Physics and Chemistry of Glass, 1994, 35(2): 98.

STUDIES ON LEACHING BEHAVIOR OF THE SIMULATED HLW-GLASS FORM

I. EFFECTS OF TEMPERATURE ON LEACHING BEHAVIOR

Sheng Jiawei Luo Shangeng Tang Baolong

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

ABSTRACT

The effect of temperature on the simulated HLW-glass form is studied. The activation energies are obtained and the rate-controlling process of glass corrosion is determined. The experimental results show that in deionized water, with temperature increasing, the rate-controlling process of glass corrosion is changed from ion-exchange to network dissolution. In simulated underground water, the rate-controlling process of glass corrosion is ion-exchange, which is independent on temperature.

Key words Simulated HLW-glass form Leaching behavior Temperature effects Rate-controlling process Ion exchange process Network dissolution process