

文章编号:0253-9950(2008)01-0051-05

模拟高放玻璃固化体 P19-5 的浸出行为

陈柯,柯昌凤,白书欣,张虹,夏斌

国防科技大学 航天与材料工程学院,长沙 410073

摘要:用静态浸出试验研究了模拟高放玻璃固化体 P19-5 在不同温度下的浸出行为,选用 Ce 作为 Pu 的模拟元素。通过测试分析各元素的归一化质量损失和玻璃表面层形貌、成分随浸泡时间的变化,讨论了玻璃固化体的浸出机制和 Ce 在玻璃表面层中的保留机制。研究发现:在 25, 40, 70 °C 条件下玻璃固化体的浸出率相差不大,比 90 °C 下的浸出率约小 1 个数量级;Gd 和 Ce 的浸出率比其它主要成分(Si, B, Li 等)低 2~3 个数量级;浸泡过程中,Gd 和 Ce 绝大部分都继续保留在表面层中,其主要保留机制为原位重构。

关键词:模拟高放玻璃固化体;浸出率;保留机制

中图分类号:TL941 **文献标志码:**A

Leaching Behavior of Simulated High Level Waste Glass P19-5

CHEN Ke, KE Chang-feng, BAI Shu-xin, ZHANG Hong, XIA Bin

College of Aerospace and Material Engineering, National University of
Defence Technology, Changsha 410073, China

Abstract: Static leaching tests were performed with the simulated high level waste (HLW) glass P19-5 at different temperatures in deionized water. The leaching behavior of the glass and the retention mechanism of Ce were discussed after testing the normalized elemental mass loss and the evolution of morphology and composition of the surface layer. At 25, 40, and 70 °C, the leaching rates of the glass are at the same level and one order lower than that at 90 °C. The release of Gd and Ce is 2-3 orders lower than other main components(Si, B, Li, etc) of the glass, and most of them are reserved in the surface layer by in situ reconstruction.

Key words: simulated high level waste glass; leaching rate; retention mechanism

核废物的安全处理与处置是核燃料循环的最后环节,是决定核工业和核能的和平利用能否持续发展的关键^[1]。高放废物具有高的放射性,其含有的长半衰期放射性核素一旦泄漏流入生物圈,将对人类造成极大的危害。对于高放废物的处理和处置,目前世界各国普遍采用的方法是:先进行玻璃固化,然后进行地质处置库处置。兼顾

固化体性能、处理工艺及放射性核素挥发程度等问题,硼硅酸盐玻璃由于其高耐水性、高废物包容量、高热稳定性和辐射稳定性、低熔点等优点而在世界各国得到广泛应用^[2-3]。

在地质处置条件下,高放玻璃固化体与地下水接触发生反应,放射性核素被浸出,通过地下水循环进入生物圈,这是放射性核素进入生物圈

收稿日期:2006-09-25;修订日期:2007-05-23

基金项目:国防科技大学校预研国际合作项目

作者简介:陈柯(1979—),男,吉林长春人,讲师,材料物理与化学专业

的主要途径。所以在水中的浸出特性是衡量玻璃固化体固化效果的重要指标。水对玻璃的侵蚀是一复杂过程,在静态或者水流速很小(接近地质处置条件)的条件下硼硅酸盐玻璃与水的反应主要经历以下几个过程:① 水分子扩散与离子交换;② 玻璃网络水解反应,在这个过程中大部分元素都以相应的化学计量比同步析出;③ 玻璃表面逐步形成具有保护作用的表面凝胶层,侵蚀速率下降^[4-7]。通过研究玻璃固化体的浸出行为,可评价玻璃固化体的固化效果和安全性。

本课题研究的高放废物包含较多的长寿命放射性核素 Pu。Ce 和 Pu 具有相似的化学性质,在高放废物玻璃固化中被广泛用于模拟 Pu^[8-9]。Gd 具有良好的中子吸收效果,一般在 Pu 的固化处理中被用作中子吸收剂添加到玻璃原料中^[10]。

本工作拟研究 P19-5 玻璃固化体在静态浸出条件下的浸出特性、侵蚀后玻璃表面的形貌与成分,重点分析 Ce 和 Gd 的浸出行为。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器 铂金坩埚,昆明贵重金属研究所;AB104-N 高精度电子秤,瑞士 Mettler-Toledo 公司;SRJX-4-13 马弗炉,长沙工太试验电炉有限公司;P-2 金相试样抛光机,上海电机专用机械厂;02810202 水浴器,余姚市东方电工仪器厂;JSM-6360LV 扫描电子显微镜,日本电子公司;IRIS Advantage 1000 感应耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES),测量精度和灵敏度约为 1×10^{-9} g/mL,美国 Thermo Jarrell Ash 公司。

1.1.2 试剂 丙酮、乙醇,均为分析纯,长沙湘科精细化工厂;去离子水,本单位自制。P19-5 玻璃是一种用于固化模拟高放核废物的硼硅酸盐玻璃,其化学成分列于表 1。

1.2 实验方法

将熔制好的玻璃液注入 600 ℃ 的 20 mm×20 mm×20 mm 的不锈钢模具中成形,取出玻璃块于 500 ℃ 退火 1 h,砂纸打磨除去表面污染层,用酒精进行机械抛光,丙酮中超声清洗后用酒精和去离子水清洗玻璃表面。

玻璃的浸泡试验采用 ASTM C1220-1998 静态浸出试验方法^[11],浸泡剂采用去离子水,玻璃表面积(S)与浸泡剂体积(V)的比值 $S/V=0.1\text{ cm}^{-1}$,

表 1 P19-5 玻璃的氧化物组分

Table 1 Oxide compositions of glass P19-5

氧化物(Oxides)	w/%	氧化物(Oxides)	w/%
SiO ₂	46.5	Li ₂ O	2.53
B ₂ O ₃	18.9	CaO	3.79
Al ₂ O ₃	6.31	ZnO	2.53
Na ₂ O	7.58	Ga ₂ O ₃	4.65
K ₂ O	2.72	CeO ₂	4.65

浸泡温度分别为 25, 40, 70, 90 ℃。在第 1, 7, 14, 28, 58, 88, 148 d 对浸泡液取样,并用 ICP-AES 测量浸泡液中各离子的质量浓度。用以下公式计算出各元素的归一化质量损失。

$$q_i = \rho_i V / (S w_i)$$

其中, q_i ,元素 i 的归一化质量损失,g/m²; ρ_i ,浸出液中元素 i 的质量浓度,g/m³; V ,浸泡剂体积,m³; S ,样品的表面积,m²; w_i ,原玻璃元素 i 的质量分数。

用扫描电镜及其自带能谱仪观察测试玻璃样品的表面形貌和成分。

2 结果和讨论

2.1 90 ℃ 下玻璃固化体的浸出行为

90 ℃ 时 P19-5 玻璃中各元素的归一化质量损失与浸泡时间的关系示于图 1。由图 1 看出,在 28 d 内,Si, B 2 种玻璃网络结构形成体和网络外体 Li 元素总的归一化质量损失基本相当,并且与浸泡时间成线性关系,说明 90 ℃ 时玻璃固化体的浸出机制以网络水解为主。28 d 后,B, Li 的浸出率变化较小,而 Si 的浸出率缓慢减小,随着浓度的上升,浸出液中部分 Si 发生了沉积,使 Si 的归一化质量损失低于 B 和 Li。148 d 内,B 的平均浸出率约为 0.16 g/(m²·d);而 Gd 的浸出率比 B 小 2 个数量级,约为 1×10^{-3} g/(m²·d);Ce 的浸出率比 B 小 3~4 个数量级,约为 0.4×10^{-4} g/(m²·d)。

玻璃表面形貌随时间的演化示于图 2。由图 2 看出,经过 14 d 后玻璃表面形成了分布较均匀的纳米级微孔,这可能是由玻璃成分和结构的微观不均匀性引起,耐水性较差的区域首先被腐蚀而形成微孔。随着浸泡的继续进行,玻璃表面大部分区域被侵蚀而水解,表面还残留约 1~2 μm 厚的蜂窝状表面层。从图 2(d)可以看出,蜂窝状

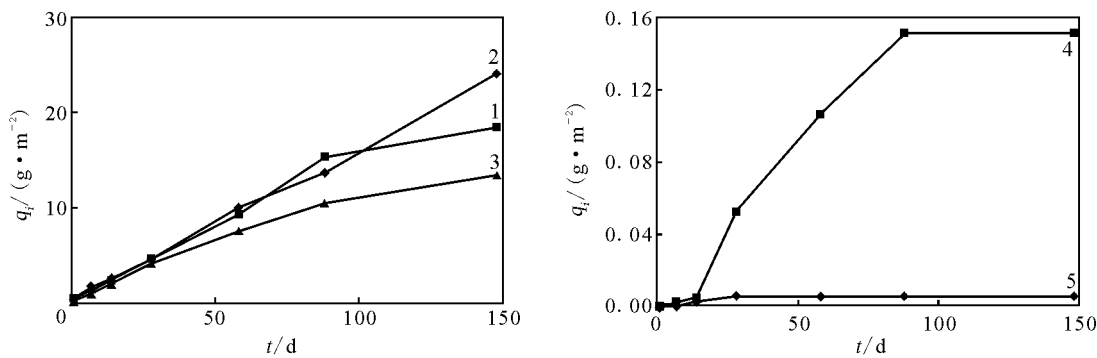


图 1 90 °C 时各元素的归一化质量损失与浸泡时间的关系

Fig. 1 Normalized elemental mass losses *vs* leaching time at 90 °C

1——Li, 2——B, 3——Si, 4——Gd, 5——Ce

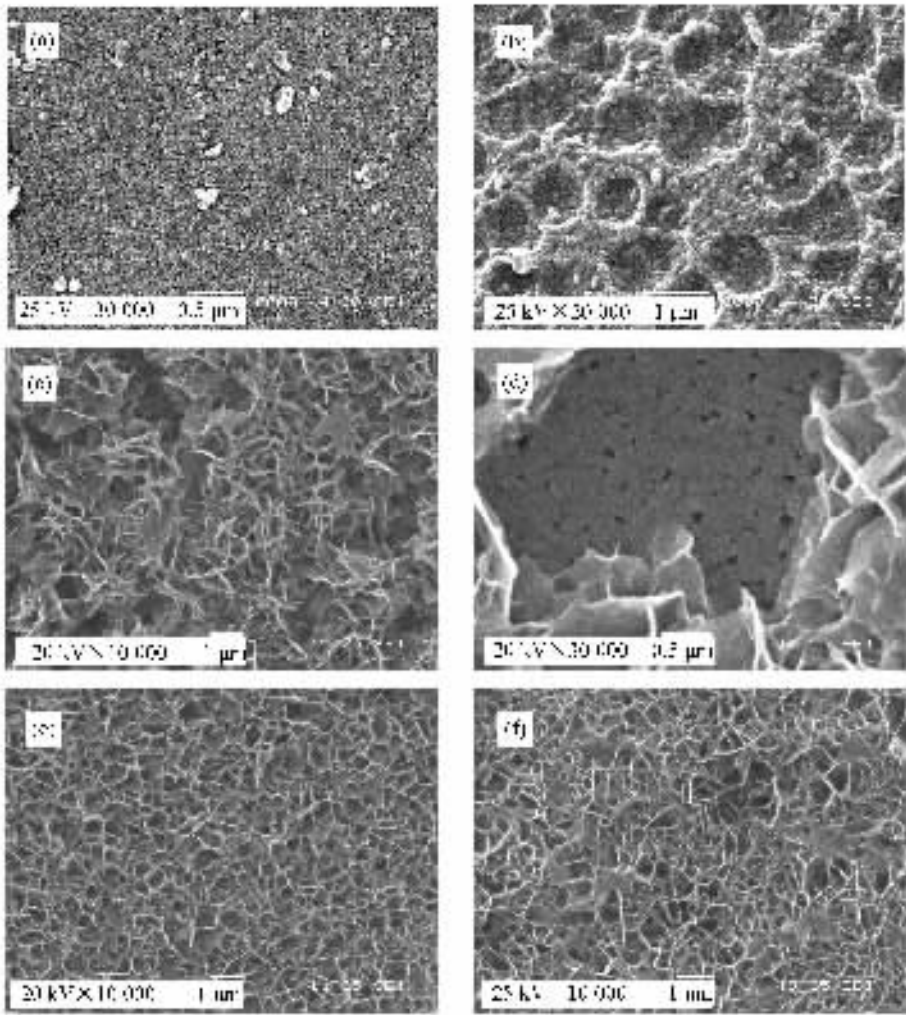


图 2 90 °C 下玻璃表面形貌随时间的演化

Fig. 2 Evolution of surface morphology of the glass corroded in deionized water at 90 °C

(a)——14 d($\times 30\,000$), (b)——28 d($\times 20\,000$), (c)——58 d($\times 10\,000$),
(d)——58 d($\times 30\,000$), (e)——88 d($\times 10\,000$), (f)——148 d($\times 10\,000$)

表面层下面玻璃基体已经被水侵蚀,形成了和 14 d 浸出样表面相似的微孔结构,而 148 d 和 58 d 浸出样的表面形貌没有明显区别。浸泡液很容易经过微米级的孔隙结构,继续侵蚀玻璃内层,玻璃浸出率并没有随时间的延长而显著下降,也说明了在 148 d 内形成的玻璃表面层还不具有明显的保护作用。

用能谱分析浸出样表面的成分,除 Li 和 B 外,其它各元素质量分数随时间的变化示于图 3。随着浸泡时间的延长,玻璃表面 Si, Na, K, Ca 的质量分数均有一定的减小;而 Ce, Gd, Al, Zn 的质量分数均随浸泡时间延长而增大,Al 和 Zn 的质量分数增幅较小,Ce 和 Gd 的质量分数都分别从约 5% 增到约 20%。但在 88 d 后,Al, Zn 的质量分数上升较快,Si 的质量分数也有一定的上升,而 Ce 和 Gd 的质量分数停止了上升趋势,有一定的下降。88 d 后浸出液中 Si, Al, Zn 的离子浓度达到或接近饱和,在玻璃表面层发生了较为明显的沉积作用,使其在玻璃表面层中的质量分数上升,也导致 Ce 和 Gd 的相对含量下降。

Patrick Jollivet 等^[12]对 Zr, Fe, Ce 等元素在表面层中的状态及其随时间的变化进行了深入的研究,认为在玻璃网络水解的过程中,Zr 直接与附近其它元素发生原位重构作用而继续保留在玻璃表面层中,Fe 主要通过 Si 等元素的共沉积而保留在表面层中,而 Ce, Nd 等元素的保留特性是 2 种因素共同作用的结果。

B 在水解过程中一般不会对玻璃表面层中重新凝结,所以一般都用 B 元素来表征硼硅酸盐玻璃的浸出率。在本试验中,浸泡前期,Si 具有与 B, Li 等元素相当的归一化质量损失,并且在玻

璃表面层中 Si 含量随时间明显下降,Ce 和 Gd 含量均大幅上升,说明水解过程中重新在表面层中沉积的 Si 极少,共沉积作用对 Ce 和 Gd 的保留特性没有明显的贡献,Ce 和 Gd 主要由原位重构作用而保留在玻璃表面层。

2.2 温度对玻璃固化体浸出行为的影响

在不同温度下,玻璃固化体 58 d 的归一化质量损失示于图 4。在 25, 40, 70 ℃ 下,归一化质量损失差别较小,Si, B, Li 等元素的归一化质量损失只有 90 ℃ 下的 0.1~0.2, B 和 Li 的归一化质量损失均约为 Si 的 2~4 倍。说明在 25~70 ℃,水对玻璃的侵蚀速率相对较慢,温度对浸出率和浸出机制都没有明显的影响,水对玻璃的侵蚀是离子交换和网络水解共同作用的结果。在 25, 40 ℃ 下,用 ICP 测出的浸泡液中 Ce 的质量浓度低于 ICP 的测量灵敏度 0.001 mg/L,可以计算出 Ce 的浸出率小于 4×10^{-5} g/(m²·d); 70 ℃ 下,Ce 的浸出率约为 1×10^{-4} g/(m²·d)。25, 40, 70 ℃ 下,Gd 的浸出率相差不大,约为 1×10^{-3} g/(m²·d)。在不同温度下,Ce 和 Gd 都具有与 90 ℃ 相似的保留特性。

经过 58 d 浸泡后玻璃的表面形貌示于图 5。从图 5 看出,在 25, 40, 70 ℃ 下玻璃表面被侵蚀的程度均较低,没有明显的区别。能谱分析表明,玻璃表面成分与未经浸泡的玻璃差别较小,其中 Si 的质量分数略有上升,Na, K, Ca 的质量分数稍微降低,Ce 和 Gd 的质量分数没有明显变化。这主要是因为 Na, K, Ca 等元素比 Si 的归一化质量损失大,所以被侵蚀后玻璃表面层中 Si 的相对含量反而增大。玻璃总的侵蚀程度较低,所以各元素的含量变化较小。

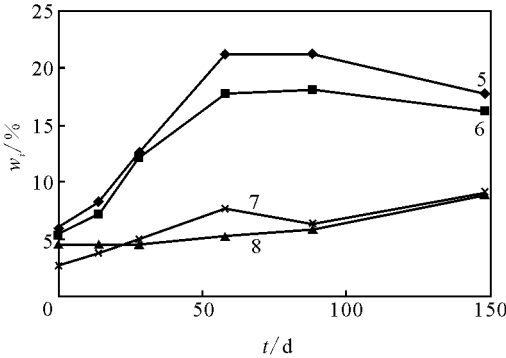
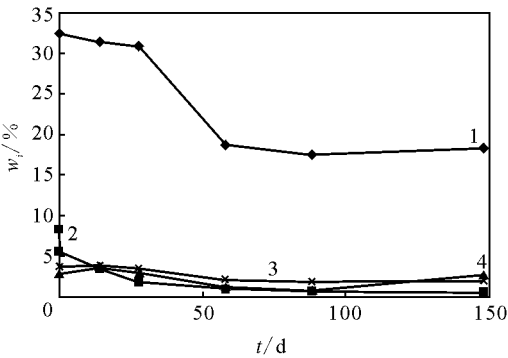


图 3 玻璃表面成分随时间的变化(EDS)

Fig. 3 Evolution of glass surface composition determined by EDS
1—Si, 2—Na, 3—Ca, 4—K, 5—Gd, 6—Ce, 7—Zn, 8—Al

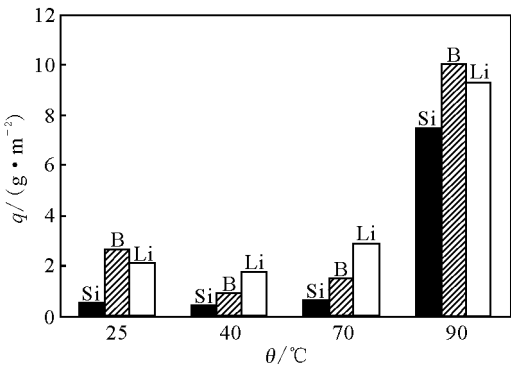


图 4 不同温度下玻璃固化体 58 d 的归一化质量损失
Fig. 4 Normalized elemental mass loss at different temperatures after 58 d

3 结 论

(1) 90 °C 时玻璃固化体的浸出机制为网络水解,各主要元素同步析出;在 148 d 内玻璃主要成分归一化质量损失与时间成正比,B 的浸出率为 0.16 g/(m²·d);Gd 和 Ce 的浸出率分别比玻璃基体低 2 和 3 个数量级,在玻璃水解的过程中,Ce 和 Gd 发生原位重构而继续保留在玻璃固化体表面;在 148 d 内玻璃表面形成的蜂窝状表面层不具有明显的保护作用。

(2) 在 25~70 °C,玻璃固化体的浸出机制是网络水解和离子交换共同作用;不同温度下浸出率没有明显的差别,比 90 °C 时约低 1 个数量级。

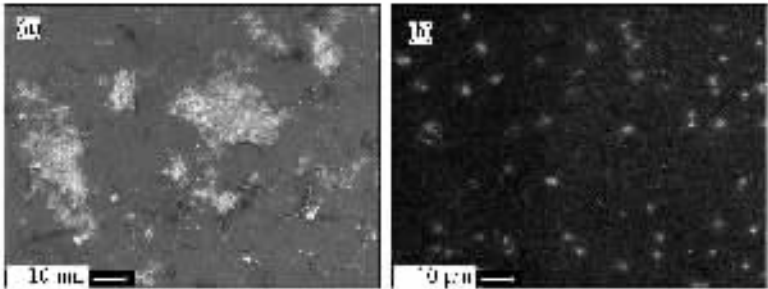


图 5 经过 58 d 浸泡后玻璃的表面形貌
Fig. 5 Surface morphology of the glass corroded in deionized water after 58 d
(a)——25 °C, (b)——70 °C

参考文献:

[1] 刘庆成,贾宝山,万 骏.核科学概论[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社,2005: 215-230.

[2] Luckscheiter B, Nesovic M. Development of Glasses for the Vitrification of High Level Liquid Waste in a Joule Heated Ceramic Melter[J]. Waste Manage, 1996, 16: 571-578.

[3] 盛嘉伟,罗上庚,汤宝龙.高放废液的玻璃固化及固化体的浸出行为与发展情况[J].硅酸盐学报,1997, 25: 83-87.

[4] Vernaz E, Gin S, Jégou C, et al. Present Understanding of R7T7 Alteration Kinetics and Their Impact on Long-Term Behavior Modeling[J]. J Nucl Mater, 2001, 298: 27-36.

[5] Luckscheiter B, Nesovic M. Long Term Corrosion Behavior of the WAK-HLW Glass in Salt Solutions [J]. Waste Manage, 1997, 17: 429-436.

[6] Sheng Jiawei, Luo Shanggen. 90-19/U HLW - Glass Leaching Mechanism in Underground Water [J]. J Nucl Mater, 2001, 297: 57-61.

[7] Étienne Y V. Estimating the Lifetime of R7T7 Glass in Various Media[J]. Appl Phys, 2002, 3: 813-825.

[8] Rose P B, Ojavan M I, Hyatt N C, et al. Crystallisation Within Simulated High Level Waste Borosilicate Glass[C]. US: Materials Research Society Symposium Process, 824: 561-566.

[9] Ebert W L. The Effects of Leachate pH and the Ratio of Glass Surface Area to Leachant Volume on Glass Raction[J]. Phys Chem Glasses, 1993, 34 (2): 58-65.

[10] Jardine L J. Chemical Durability of Borosilicate and Phosphate Glasses With High Content of Plutonium, DOE/UCRL-JC-135066[R]. California: LLNL, 1999.

[11] Allen R F, Baldini N C, Donofrio P E, et al. ASTM Designation: C 1220-98. Standard Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste[S]. 1999: 600-615.

[12] Jollivet P, Lopez C, Auwer C D, et al. Evolution of the Local Environment of Cerium and Neodymium During Simplified SON68 Glass Alteration[J]. J Nucl Mater, 2005, 346: 253-265.