

水滑石为前躯体合成尖晶石固化模拟⁹⁰Sr

陆菲菲¹, 于少明^{1,*}, 潘晓锋¹, 任雪梅², 刘 权¹, 张星照¹

1. 合肥工业大学 化学工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031

摘要:研究了以包容锶水滑石为前躯体合成尖晶石固化模拟⁹⁰Sr 的方法, 借助 X 射线衍射 (XRD)、热重分析 (TG) 和浸出实验确定的包容锶尖晶石固化体制备的最佳条件为: 煅烧温度为 1 100 °C、煅烧时间为 4 h、锶包容量为 0.648%。测定固化体的物理性能, 采用 PCT 和 MCC-1 法研究其化学稳定性, 利用扫描电镜能谱 (SEM/EDS) 分析固化体的组成、微观结构等。结果表明, 制备的包容锶固化体具有良好的物理性能, 显气孔率为 0.07%, 密度为 4.8 g/cm³; 固化体中的锶完全被尖晶石相所包容; PCT 法浸出 7 d 后的锶元素归一化浸出率为 5.2×10^{-2} g/(m² · d), 固化体的化学稳定性良好。

关键词:人造岩石; 尖晶石; ⁹⁰Sr; 固化; 水滑石前躯体

中图分类号: TL941.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)03-0175-05

doi: 10.7538/hhx.2013.35.03.0175

Immobilization of Simulated ⁹⁰Sr in Spinel Synroc Synthesized From Hydrataalcite Precursor

LU Fei-fei¹, YU Shao-ming^{1,*}, PAN Xiao-feng¹, REN Xue-mei²,
LIU Quan¹, ZHANG Xing-zhao¹

1. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract: Spinel synroc in which Sr (simulating ⁹⁰Sr) was embedded by using Sr-containing hydrataalcite as the precursor. The optimum conditions of spinel synthesis were determined by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and leaching experiments as follows: the calcining temperature 1 100 °C, calcining time 4 h and maximum Sr loading 0.648%. The mine phase assemblages and micro-structure of spinel synroc were analyzed by XRD and scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer (SEM/EDS). The chemical stability tests were carried out by MCC-1 method and PCT method. The results indicate that the prepared spinel synroc has good physical properties with density of 4.8 g/cm³ and open porosity of 0.07%. Sr is embedded into the crystal lattice of spinel. Under these conditions, the elemental nominalized leach rate of Sr is 5.2×10^{-2} g/(m² · d) by PCT method at 90 °C, the 7th day. The spinel synroc has a good chemical stability.

收稿日期: 2012-09-04; **修订日期:** 2012-12-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 20971033)

作者简介: 陆菲菲 (1988—), 女, 浙江湖州人, 硕士研究生, 化学工程专业

*** 通信联系人:** 于少明, E-mail: shmyu@hfut.edu.cn

Key words: synroc; spinel; ^{90}Sr ; immobilization; hydrotalcite precursor

高放废液是一种放射性强、毒性大、半衰期长、释热量多的特殊废物,对环境安全具有很大的威胁。因而,其安全处理与处置对环境安全和核电事业可持续发展具有重要的意义^[1]。

目前,国际上普遍认为“分离-固化-深地质处置”是最为有效的、可行的高放废液处理处置方法之一^[2]。该方法是将高放废液中放射性强、毒性大、半衰期长的放射性核素分离出来,对分离后所得大体积的中、低放废物进行水泥固化处理;对小体积的高放废物(包括锕系元素、 ^{99}Tc 和 ^{129}I 等长寿命核素,以及主要释热核素 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 等)则进行玻璃固化或人造岩石固化处理^[3]。

在高放废物固化研究方面,由于人造岩石固化体在地质稳定性、化学稳定性、热稳定性和抗辐照性等方面都比玻璃固化体好得多^[4],因而其近年来受到人们极大的关注。目前国内外已经合成了钙钛锆石、碱硬锰矿、烧绿石、榍石等人造岩石固化基材,并对单一矿物及它们的复合物固化包容高放废物进行了大量的研究^[5]。同这些矿相一样,尖晶石也是人造岩石固化体的诸多矿相之一^[6]。

研究发现,人造岩石固化方面目前存在的主要不足为:(1)固化之前需采用溶剂萃取等方法对高放废液进行分离,该过程存在着萃取剂价格高、工艺繁杂、有机萃取剂对环境污染等不足;(2)目前已报道的人造岩石多为锕系核素的主要寄生矿物,其它种类的矿物研究偏少;这些寄生矿物主要为含 Ti、Zr 的矿物,合成时所用原料多为 Ti、Zr 的金属醇盐、氧化物或碳酸盐等;这些原料,特别是 Ti、Zr 的金属醇盐,价格昂贵;(3)所用的工艺较为复杂(通常由基料制备、还原煅烧和热压烧结等三个阶段组成)、成本较高。这些问题的存在可能会给人造岩石固化的实际应用带来不利的影响^[7-8]。

本课题以高放废液中高释热核素 ^{90}Sr 为例,研究一种新的高放废液分离与固化方法,即先利用水滑石的实时合成,将模拟 ^{90}Sr 从高放废液中分离并制得含锶水滑石;然后以包容锶水滑石为前躯体合成尖晶石固化体,借助尖晶石的合成来固化模拟 ^{90}Sr 。课题组已完成实时合成水滑石分离模拟 ^{90}Sr 的研究^[9]。本实验拟开展以包容锶水滑石为前躯体制备尖晶石固化体的研究工作,探讨其制备条件及主要性能,考察其固化 ^{90}Sr 的可能性。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

硝酸锶、六水硝酸镁、九水硝酸铝、二溴对甲基偶氮磺、无水碳酸钠、氢氧化钠、硫酸等均为市售分析纯。

D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪,日本理学电机公司;449F3 型同步热分析仪,德国耐驰公司;JSM-6490LV 型扫描电子显微镜,日本电子公司。

1.2 包容锶固化体合成实验

首先利用本课题组前期研究所得模拟核素锶分离的最佳条件合成包容锶水滑石^[9]。然后将合成的含锶水滑石置于马弗炉中,在一定温度下恒温 4 h 后冷却至室温,得到含锶尖晶石粉末。将该粉末在 30 MPa 下压制成片型,得到包容锶固化体。通过改变水滑石合成中的锶嵌入量,制备了包容量(质量分数)分别为 0.537%~1.766% 的多种不同锶包容量的固化体。

1.3 测试与表征

采用排水法和煮水法测定所得锶固化体的密度和显气孔率。对样品分别进行 X 射线衍射分析(XRD, Cu K α 辐射,扫描范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$)、热重分析(TG/DTG,测试温度为 $100\sim 1200^\circ\text{C}$,空气气氛)及扫描电镜能谱(SEM/EDS)分析。采用 PCT 法^[10]以去离子水作浸出剂,在 90°C 、 $\text{SA/V}=1000\text{ m}^{-1}$ 下对制备的包容锶固化体进行抗浸出性能测试,计算锶元素归一化浸出率 $R(\text{Sr})(\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d}))$ 。采用 MCC-1 法^[10]以去离子水作浸出剂,在 90°C 、 $\text{SA/V}=10\text{ m}^{-1}$ 下对制备的包容锶固化体进行抗浸出性能测试。

锶离子浓度的测定^[11]:采用分光光度法,以二溴对甲基偶氮磺溶液为显色剂,3.6 mol/L 硫酸溶液作为介质,最大吸收波长为 626 nm。

2 结果与讨论

2.1 包容锶水滑石的热分解性能

模拟 ^{90}Sr 最佳分离条件下合成的包容锶水滑石的热分析结果示于图 1。由图 1 可以看出,包容锶水滑石热分解过程是典型的碳酸根型的水滑石热分解过程,该过程包括样品表面吸附水和水滑石层间水分子的脱除、层间碳酸根的分解、层板

羟基脱除及新物相生成等阶段^[12]。室温至250℃出现了第一失重阶段,该阶段主要脱附的是水滑石表面的物理吸附水及以氢键作用力结合的水滑石层间水。250~570℃出现了第二个失重阶段,此时应为水滑石层板脱—OH 分解为 H₂O 和层间 CO₃²⁻ 分解成 CO₂ 从水滑石层板间脱除。

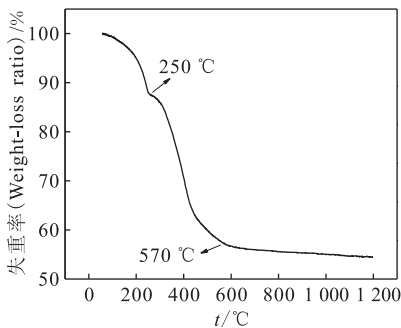


图 1 包容锶水滑石的 TG 图

Fig. 1 TG curve of Sr-containing hydrotalcite

2.2 煅烧温度对包容锶固化体结构及化学稳定性的影响

实验研究了不同煅烧温度对包容锶固化体的结构及稳定性的影响,其中 XRD 分析结果示于图 2。由图 2 可以看出,500℃下煅烧样品中除 MgO 外主要为 Mg₂Al(OH)₇ 相。800℃下煅烧样品的 XRD 图中几乎只能看见 MgO 的衍射峰,说明 Mg₂Al(OH)₇ 相已基本消失。而 950℃及 1 100℃制备样品的 XRD 图中均在 2θ 为 19.07°、31.27°、36.92°、44.94°、59.36°和 65.20°等处出现了对应于尖晶石的 111、220、311、400、511 和 440 晶面的衍射峰,且随着煅烧温度的升高,尖晶石的

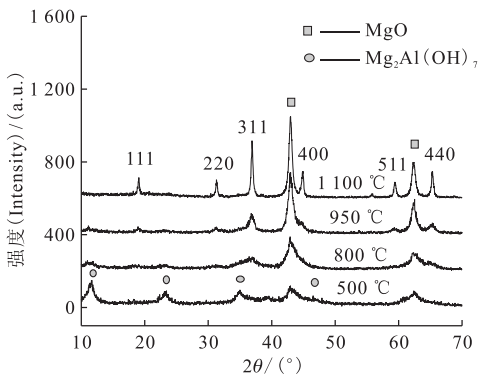


图 2 不同煅烧温度下包容锶固化体的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of Sr-containing synroc samples under different calcining temperatures

衍射峰越尖锐,表明合成的包容锶尖晶石固化体的结晶度越高,晶型更好。这一分析结果符合含锶水滑石的热分解性质,当煅烧温度小于 570℃时,水滑石尚未完全分解,而当煅烧温度大于等于 570℃,水滑石逐渐分解,向尖晶石的晶型转化,且随着温度的升高由无定形物质转变成晶型完整的尖晶石。

不同煅烧温度下 PCT 法浸出 3 d 的实验结果示于图 3。从图 3 可以看出,随着煅烧温度的升高,锶的元素归一化浸出率降低,合成的包容锶固化体的化学稳定性更好。当煅烧温度选择为 1 100℃时,制备的包容锶固化体的化学稳定性较好,抗浸出性能较优。

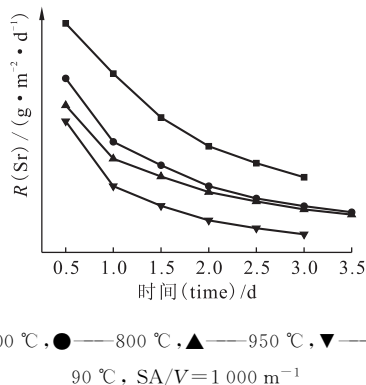


图 3 不同煅烧温度下锶固化体的锶浸出结果
Fig. 3 Leaching of Sr from synroc calcinated under different temperature in deionized water

2.3 锶包容量对固化体结构及化学稳定性的影响

通过研究不同锶包容量对固化体结构及稳定性的影响,确定含锶固化体中的锶包容量。图 4 为不同锶包容量的固化体的 XRD 图。由图 4 可知,当 Sr 包容量大于 0.648% 时,制备的固化体的 XRD 图中均在 2θ=31.34°处出现对应有 SrO 的衍射峰,且随着 Sr 包容量的增加,SrO 的特征衍射峰增强。而 Sr 包容量小于等于 0.648% 时得到的固化体除氧化镁外为尖晶石。此分析结果表明当固化体中的锶包容量增多时,其中的锶并未进入尖晶石的结构中,而是以 SrO 的形式存在,当 Sr 包容量小于等于 0.648% 时固化体中的锶全部被尖晶石相所包容。

不同锶包容量固化体 PCT 法浸出 3 d 的实验结果示于图 5。由图 5 可知,锶的元素归一化浸出率随锶包容量的增加而增加。在 Sr 的包容量大于 0.648% 时,因 SrO 的存在,锶的浸出率明

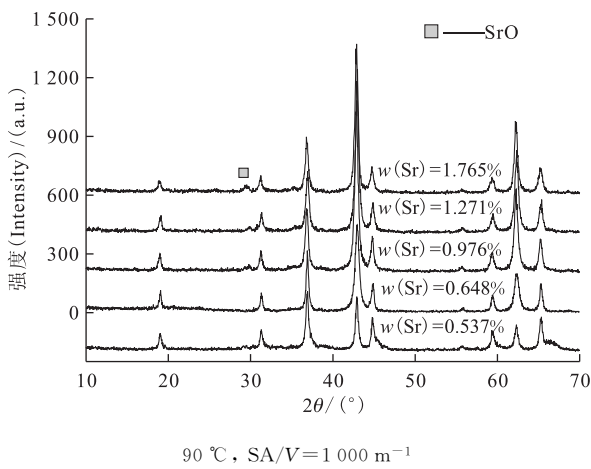


图 4 不同锶包容量固化体的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of different Sr-containing synroc samples in deionized water

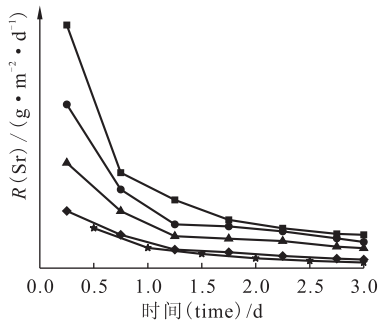


图 5 不同锶包容量固化体的锶浸出结果
Fig. 5 Leaching of Sr from different Sr-containing synroc samples in deionized water

显高于锶包容量小于等于 0.648% 的固化体。可知, SrO 的存在降低了含锶固化体的化学稳定性。而制备的含锶固化体中的锶包容量小于等于 0.648% 时, 3 d 内固化体中锶的浸出率相似, 均低于含 SrO 的固化体。因此, 当锶包容量为 0.648% 时, 包容锶固化体的化学稳定性较优, 固化体中的锶嵌入了尖晶石的晶体结构中。

2.4 最佳条件下制备的包容锶尖晶石固化体的物理性能及化学稳定性

按照 GB 2413—81 测量煅烧温度 1 100 ℃ 下制备的锶包容量为 0.648% 的尖晶石固化体的物理性能, 结果列于表 1。由表 1 可看出, 本实验制备的包容锶尖晶石固化体具有较小的显气孔率和较高的密度, 与人造岩石 Synroc-C 参比样品比较

相差不大, 说明制备的包容锶尖晶石固化体样品孔隙较少, 结构较密实。

表 1 固化体的物理性能
Table 1 Physical properties of synroc

样品 (Samples)	密度 (Density) / (g · cm ⁻³)	显气孔率 (Open porosity) / %
Synroc-C 参比样品 ^[3] (Synroc-C reference sample)	4.5	0.05
包容锶尖晶石固化体 (Sr-doping spinel synroc)	4.8	0.07

图 6 是包容锶固化体 PCT 法和 MCC-1 法的浸出 7 d 的实验结果。从图 6 可以看出, 浸出 7 d 后, MCC-1 法的锶元素归一化浸出率为 1.322 g/(m² · d), PCT 法的锶元素归一化浸出率为 5.2 × 10⁻² g/(m² · d)。其中, PCT 法浸出 7 d 后的锶元素归一化浸出率低于相同条件下 PCT 法浸出 28 d 后 Synroc-C 参比样品的元素归一化浸出率 (7.5 × 10⁻² g/(m² · d))^[3], 由此可知其抗浸出性能优于 Synroc-C 参比样品, 表明最佳条件下制备的包容锶固化体具有良好的化学稳定性, 能够满足 HLW 固化体化学稳定性的要求。

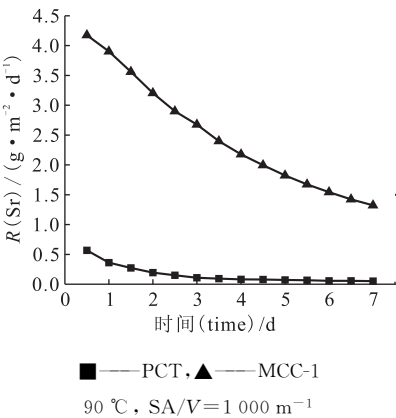


图 6 包容锶固化体不同方法浸出结果
Fig. 6 Leaching of Sr from synroc samples in deionized water determined by MCC-1 and PCT methods

2.5 固化体的形貌及元素分析

图 7 为包容锶固化体的 SEM/EDS 图。从图 7 可以看出, 包容锶的尖晶石固化体为层状结构, 外形不规则。包容锶固化体的能谱分析结果表明, 锶的质量分数为 0.681%, 与前述实验结果

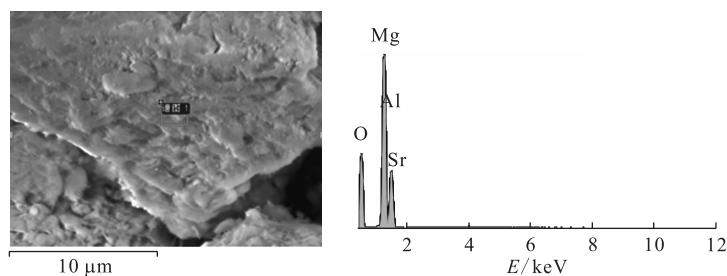


图7 包容锶固化体的 SEM/EDS 图

Fig. 7 SEM tomograph and energy dispersive spectrum of Sr-doping synroc

基本吻合。制备的固化体除氧化镁外为尖晶石,且其中有锶元素的存在,表明模拟⁹⁰Sr 完全被制备的尖晶石固化体所包容,本工作提出的高放废液分离固化新方法是可行的。

3 结论

本实验研究了以水滑石为前驱体合成尖晶石固化模拟⁹⁰Sr 的方法。通过 XRD、TG/DTG 和抗浸出性能试验确定的包容锶尖晶石固化体最佳制备条件为:煅烧温度 1 100 ℃,煅烧时间 4 h,锶包容量 0.648%。在此条件下,模拟⁹⁰Sr 全部嵌入尖晶石的晶体结构中。包容锶固化体具有良好的物理性能,显气孔率为 0.07%,密度为 4.8 g/cm³;PCT 法浸出 7 d 后锶的元素归一化浸出率为 5.2×10^{-2} g/(m² · d),MCC-1 法浸出 7 d 后锶的元素归一化浸出率为 1.322 g/(m² · d)。扫描电镜及能谱分析结果表明,包容锶的尖晶石固化体呈层状结构、外形不规则,模拟⁹⁰Sr 完全被固化体所包容。与 Synroc-C 参比样品相比,本实验合成的包容锶尖晶石固化体具有较优的物理性能和抗浸出性能,因而也能够满足对⁹⁰Sr 进行处理及深地质处置的要求。

参考文献:

- [1] Cometto M, Wylder P, Chawla R. Management of Actinide Waste Inventories in Nuclear Phase-Out Scenarios[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2008, 35: 1 447-1 460.
- [2] Buck E C, McNamara B K. Precipitation of Nitrate-Cancrinite in Hanford Tank Sludge[J]. *Environ Sci Tech*, 2004, 38: 4 431-4 438.
- [3] 赵昱龙,李宝军,周慧,等. 人造岩石固化模拟¹³⁷Cs 废物的研究[J]. *核化学与放射化学*, 2005, 27(3): 153-157.
- [4] Vinokurov V E, Kulyak Y M, Slyuntchev O M, et al. Low-Temperature Immobilization of Actinides and Other Components of High-Level Waste in Magnesium Potassium Phosphate Matrices[J]. *J Nucl Mater*, 2009, 385: 189-192.
- [5] 车春霞,滕元成,桂强. 放射性废物固化处理的研究及应用现状[J]. *材料导报*, 2006, 20(2): 94-97.
- [6] 罗上庚. 放射性废物概论[M]. 北京:原子能出版社, 2003:145.
- [7] Takeshita K, Matsumura T, Nakano Y. Separation of Americium(Ⅲ) and Europium(Ⅲ) by Thermal-Swing Extraction Using Thermosensitive Polymer Gel[J]. *Prog Nucl Energy*, 2008, 50: 466-469.
- [8] Carter M L, Li H, Zhang Y, et al. Titanate Ceramics for Immobilisation of Uranium-Rich Radioactive Wastes Arising From ⁹⁹Mo Production[J]. *J Nucl Mater*, 2009, 384: 322- 326.
- [9] 陆菲菲,于少明,邱勇,等. 实时合成水滑石分离模拟放射性核素锶的研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(6):1 388-1 393.
- [10] 杨建文. 富烧绿石人造岩石和锆英石固化模拟铀系废物的研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2000.
- [11] 高琳. 二溴对甲基偶氮磺光度法测定镁合金中锶[J]. *理化检验(化学分册)*, 2007, 43(6): 501-503.
- [12] Islam M, Patel R. Physicochemical Characterization and Adsorption Behavior of Ca/Al Chloride Hydrotalcite-Like Compound Towards Removal of Nitrate[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 190: 659-668.