

Na₂O/Al₂O₃ 摩尔比对模拟高放废液 硼硅酸盐玻璃固化体结构和性能的影响

廖其龙¹, 蔺海艳¹, 王 辅¹, 潘社奇², 牟 涛²

1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要:研究了 Na₂O/Al₂O₃ 摩尔比(n)对模拟高放废液硼硅酸盐玻璃固化体结构和性能的影响。利用红外光谱分析了不同 Na₂O/Al₂O₃ 摩尔比时硼硅酸盐玻璃固化体的结构变化,并用溶解速率法(DR)和全谱直读等离子发射光谱(ICP-OES)表征了所制备出固化体的化学稳定性。结果表明:在研究组分范围内,当 $n < 1.0$ 时,硼硅酸盐玻璃固化体结构中 Al 以[AlO₄]四面体的形式存在,但[BO₃]三角体的量较大;随着 Na₂O/Al₂O₃ 摩尔比的增加($n = 1.0$),固化体结构中[BO₃]三角体向[BO₄]四面体转变,Al 仍以[AlO₄]四面体的形式存在,固化体结构稳定性增加;Na₂O/Al₂O₃ 摩尔比继续增加($n = 1.5$ 或 2.0),固化体成分中由于 Al 含量已很少而使[AlO₄]含量过少,对固化体结构网络致密性的影响起主要作用,且此时成分中存在过多的碱金属离子在结构中起断网作用,玻璃固化体网络结构变疏松。在 Na₂O/Al₂O₃ 摩尔比为 1.0 时,玻璃固化体有相对较佳的结构稳定性和化学稳定性,浸泡 56 d 后的失重速率为 10^{-9} g/(cm² · min)数量级,且浸出液中各浸出离子的平均浓度最低。

关键词:硼硅酸盐玻璃;固化体;Al₂O₃;化学稳定性

中图分类号:TQ171 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2014)04-0235-06

doi:10.7538/hhx.2014.36.04.0235

Effects of Na₂O/Al₂O₃ Molar Ratio on the Structure and Performances of Borosilicate Glass Wasteforms for Simulated High-Level Radioactive Liquid Waste

LIAO Qi-long¹, LIN Hai-yan¹, WANG Fu¹, PAN She-qi², MU Tao²

1. School of Material Science and Engineering,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: The effect of Na₂O/Al₂O₃ molar ratios(n) on the structure and properties of borosilicate glass wasteforms was investigated. The structural changes of borosilicate glass wasteforms with different Na₂O/Al₂O₃ molar ratios were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) analysis, and the chemical durability was measured by using

收稿日期:2013-10-08;修订日期:2014-03-06

基金项目:国防基础科研计划资助项目(B3120110001);国家自然科学基金资助项目(91126015);西南科技大学重点资助项目(11zx2101)

作者简介:廖其龙(1965—),男,四川绵阳人,博士,教授,材料学专业,从事特种功能材料研究

dissolution rate(DR) method and direct reading plasma emission spectroscopy(ICP-OES). The results show that: within the studied composition scope, when $n < 1.0$, Al exists as $[\text{AlO}_4]$ tetrahedron in borosilicate glass wasteforms, but there are large number of triangular $[\text{BO}_3]$ existed in its structure; with the increase of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio ($n=1.0$), the structure stability of the wasteform increase for the transformations of triangular $[\text{BO}_3]$ to $[\text{BO}_4]$ tetrahedron; however, when the molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ continually increase ($n=1.5$ or 2.0), the structure of glass wasteforms become poor, because Al content is very few result in too much decreased $[\text{AlO}_4]$ content, which plays an important role in influence of the network density at this condition, and excessive alkali metal ions have the effect of broking network in the structure. When $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole ratio is 1.0, the good structural and chemical stability are obtained. The value of DR for the glass wasteform is 10^{-9} g/($\text{cm}^2 \cdot \text{min}$) order of magnitude after 56 d at 90°C , and the concentration of ions in leached water is the lowest.

Key words: borosilicate glass; solidification; Al_2O_3 ; chemical durability

玻璃固化技术是目前处理高放废液的主要方法之一,技术已经成熟^[1]。硼硅酸盐玻璃由于其高耐水性、高废物包容量、高热稳定性、辐照稳定性和低熔点等特性在玻璃固化处理技术中应用广泛^[2-3],其基本成分为 SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 。但由于 SiO_2 为架状结构, B_2O_3 为层状结构而很难共熔成均匀熔体,据文献[4]报道:加入适量玻璃网络外体 Na_2O 后,硼可由硼氧三角体转变为硼氧四面体,即硼氧基团从层状 $[\text{BO}_3]$ 转变为架状 $[\text{BO}_4]$,为形成组分均一的硼硅酸盐玻璃创造了条件。在硼硅酸盐玻璃固化处理高放废液时, Al_2O_3 能提高玻璃固化体熔体粘度,降低玻璃的析晶倾向,提高玻璃的化学稳定性、热稳定性、机械强度和硬度等,并可有效的降低熔体对炉窑耐火材料的侵蚀,所以通常在固化处理时引入 Al_2O_3 ^[5]。因 Al_2O_3 属于玻璃网络中间体氧化物,在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 简单体系玻璃中,当玻璃成分中 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 $n > 1$ 时,铝形成铝氧四面体并与硅氧四面体组成连续的结构网,为玻璃网络形成体;当 $n < 1$ 时,铝形成铝氧八面体而处于硅氧结构网的空穴中,为玻璃网络外体^[5]。所以, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比是影响该体系玻璃结构和性能的重要组成氧化物。

在含高放废物组分的硼硅酸盐玻璃固化中,由于高放废液组分复杂^[6],形成的玻璃固化体成分氧化物也较复杂, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比对硼硅酸盐固化体玻璃的影响也更复杂。因此,本工作拟以 Ce 模拟含 Pu 放射性废物,并引入中子吸收剂 Gd,研究 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比对硼硅酸盐玻璃

固化体结构和性能影响,为硼硅酸盐玻璃固化体性能改善提供理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Spectrum One 型红外光谱仪,美国 PE 公司;ICAP 6500 Radial 型电感耦合等离子发射光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;GENESIS XMS Imaging 60 型 X 射线能谱分析仪,美国 EDAX 公司。

实验所用原料均为市售分析纯化学试剂;去离子水,自制。

1.2 固化体试样的制备

模拟高放废液硼硅酸盐玻璃固化体组分列入表 1。以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 H_3BO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 CaCO_3 、 ZnO 、 CeO_2 和 Gd_2O_3 为原料,按表 1 的玻璃固化体组分的化学计量比进行配料。将各原料混合均匀后置于粘土坩埚中于 1200°C 熔融,然后将熔制好的玻璃液浇注于预热至 800°C 左右的 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的不锈钢模具中成型,在高温炉内升温至 600°C 退火 1 h 后,随炉冷却至室温,取出固化体试样,用砂纸打磨去除表面污染层,并用丙酮超声清洗 2 次后,用酒精和去离子水再次清洗数次备用。

1.3 试样的性能表征及结构测试

用粒径小于 $45\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃试样粉末,采用 KBr 压片法,用红外光谱仪在波数为 $400 \sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 进行红外吸收光谱(FTIR)测试。

用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测

表 1 模拟高放废液硼硅酸盐玻璃固化体组分

Table 1 Compositions of borosilicate glass wasteforms for simulated high-level radioactive liquid waste											
No.	<i>n</i>	<i>w</i> /%									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	CaO	ZnO	CeO ₂	Gd ₂ O ₃
1	2.0	46	6	18	7	3.0	3.0	4.0	3.0	5.0	5.0
2	1.5	46	7	18	6	3.0	3.0	4.0	3.0	5.0	5.0
3	1.0	46	8	18	5	3.0	3.0	4.0	3.0	5.0	5.0
4	0.5	46	10	18	3	3.0	3.0	4.0	3.0	5.0	5.0
5	0.1	46	12	18	1	3.0	3.0	4.0	3.0	5.0	5.0

定试样浸泡后的浸泡液中各浸出元素的含量。

用 X 射线能谱分析 (SEM-XEDS) 观察浸泡前后试样表面形貌变化及浸出后表面生成的物质。

用 MCC-1 静态浸出法对所制备的试样进行化学稳定性测试,在测试过程中始终不更换浸泡剂。由以下公式计算得到试样的质量损失速率^[7]:

$$DR = \Delta m / (St)$$

式中:DR 为块体试样的质量损失速率,g/(cm² · min);Δ*m* 为每个浸泡周期试样的失重,g;*S* 为试样表面积,cm²; *t* 为浸泡时间,min。

2 结果和讨论

2.1 红外光谱分析

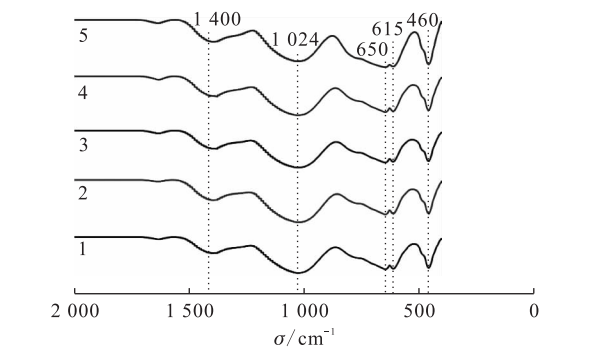
图 1 为所制得试样的 FTIR 图谱。由图 1 可知:460 cm⁻¹ 左右较尖锐的吸收峰为 [SiO₄] 中 Si—O—Si 的伸缩振动峰和 [AlO₄] 中 Al—O 的特征峰^[8];600 cm⁻¹ 左右出现了较弱的吸收峰是 [BO₄] 四面体的振动吸收峰,也是 Si—O—B 的弯曲振动峰^[9];1 025~1 040 cm⁻¹ 处的较尖锐的吸收峰是 Q²、Q³ 结构单元中 Si—O—Si 键的伸缩振动

峰,也是 [BO₄] 中 B—O—B 的反对称伸缩振动峰,其峰较明显,表明玻璃固化体存在大量的 [SiO₄] 四面体基团和 [BO₄] 四面体基团^[10];1 400 cm⁻¹ 左右处的吸收峰是 [BO₃] 的反对称伸缩振动峰^[11]。

由图 1 还可知:随着 Na₂O/Al₂O₃ 摩尔比的增加,1 025~1 040 cm⁻¹ 处的吸收峰强度有所增加,而 1 400 cm⁻¹ 和 460 cm⁻¹ 左右处吸收峰强度逐渐较小,这表明随着 Na₂O/Al₂O₃ 摩尔比的增加,结构中的 [BO₃] 三角体和 [AlO₄] 四面体基团减少,[BO₄] 四面体基团增加。这是因为:即使当 *n*<1.0 时,玻璃固化体成分中因同时存在一定量的 Li₂O 和 K₂O,固化体成分中 (Na₂O+Li₂O+K₂O)/Al₂O₃ 的比值仍大于 1.0,由于 Al 夺取游离氧的能力较 B 强,固化体中 Al 先以 [AlO₄] 的形式存在^[12],固化体成分中因没有足够的游离氧使 B 变成四配位,所以玻璃固化体结构中有相对较多的 [BO₃] 基团,因此,[BO₃] 基团的红外峰强度较高,玻璃固化体的结构稳定性相对较弱;随着 Na₂O/Al₂O₃ 摩尔比的增加 (*n*=1.0),固化体结构中游离氧增多,[BO₃] 基团向 [BO₄] 基团转变,相对增强了玻璃固化体结构的稳定性;随着 Na₂O/Al₂O₃ 的比值继续增大 (*n*=1.5 或 2.0),此时固化体中 (Na₂O+Li₂O+K₂O)/Al₂O₃ 的比值远大于 1.0,更多的 [BO₃] 基团转变为架状 [BO₄] 基团,固化体结构中 [BO₄] 基团的量也更多,另外,固化体成分中的 Al₂O₃ 含量随着 Na₂O/Al₂O₃ 比值的增加而减少,固化体结构中四配位 [AlO₄] 也因此而减少,因此,1 025~1 040 cm⁻¹ 处 [BO₄] 四面体基团的吸收峰强度增加,而 1 400 cm⁻¹ 左右处 [BO₃] 基团的吸收峰和 460 cm⁻¹ 左右处 [AlO₄] 基团的吸收峰强度均逐渐减小。

2.2 化学稳定性测试

90 °C 去离子水中不同浸泡周期的失重速率



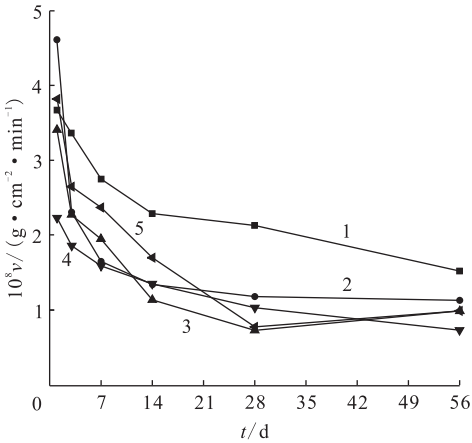
1—5 为试样 1—5 (Curve 1 to 5 is sample 1 to 5 respectively)

图 1 玻璃固化体的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of the glass wasteforms

(v)曲线示于图 2。由图 2 可知:所有试样的失重速率变化规律基本一致,7 d 以后的质量变化不明显。从图 2 也可以明显看出:试样 3 的失重速率最低,在浸泡 56 d 时仅达到 10^{-9} g/(cm²·min),另外四组试验的平均浸出相对较高;试样 3 在 28 d 的失重速率为 7.31×10^{-9} g/(cm²·min),在所有试样中失重速率最小,其平均失重速率也相对较低,其化学稳定性较佳。对试样 4 和 5($n < 1.0$),即使试样中同时存在一定量的 Li₂O 和 K₂O 使(Na₂O+Li₂O+K₂O)/Al₂O₃ 的比值大于 1,固化体结构中 Al 虽能以[AlO₄]四面体的形式存在,但相对试样 3,结构中[BO₄]四面体较少,固化体的结构稳定性相对较弱,因而,其化学稳定性相对试样 3 较差;对试样 1 和 2,固化体中 Na₂O 含量过多,虽能提供足够的游离氧使玻璃固化体结构中存在更多的[BO₄]四面体,Al 在玻璃结构中也以四配位[AlO₄]的形式存在,但此时固化体成分的 Al 含量已很小,[AlO₄]基团的量很少,此时,[AlO₄]含量过多的减小已对固化体结构稳定性的影响起主要作用,且固化体成分中存在过多的碱金属离子在结构中都起着断网的作用,固化体网络结构变疏松,玻璃固化体的结构相对 $n < 1.0$ 的试样更不稳定。因此,玻璃固化体的化学稳定性急剧降低,这也是试样 1 和 2 的化学稳定性相对试样 4 和 5 低的原因之一。

玻璃固化体与水之间的相互作用在不同阶段控制其反应速率的过程不相同^[13]。浸泡起始阶段,主要是水分子扩散和离子交换反应,反应较易进行,质量变化相对比较明显;较长时间浸泡后,反应主要以网络溶解为主,由于浸泡液浓度相对初始浓度较高,反应难度加大,质量变化不显著;但表面沉积物的不断形成,以及一些二次结晶体的产生,会使浸泡液中某些离子的浓度降低,反应速率又会相应提高。图 2 所示曲线是这三种溶解过程相互影响的结果。



1—5 为试样 1—5 (Curve 1 to 5 is sample 1 to 5 respectively)

图 2 试样在 90 °C 去离子水中
不同浸泡周期的失重速率

Fig. 2 Dissolution rate of samples
in deionized water at 90 °C in different periods

2.3 ICP 测试

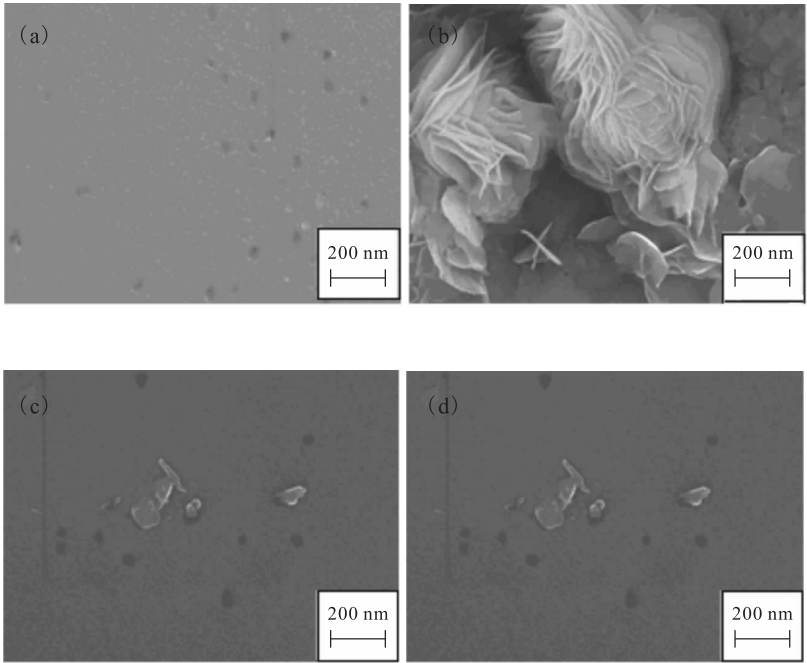
试样浸泡 56 d 时浸泡液中各种元素的浸出浓度列入表 2。由表 2 可知:Si 的浸出最多;试样 1、2、4、5 中各种元素的平均浸出浓度较高,这与失重速率曲线的变化趋势一致,另外,对比试样 3 和 1 的浸出浓度表明,试样 3 的各种元素浸出浓度均较试样 1 的低,进一步证明试样 3 抗浸出性能相对较好。

2.4 表面形貌观察

为观察浸泡对试样表面的侵蚀程度,选择试样 1 和 3 这两组化学稳定性差别较大的试样做 SEM 测试和 XEDS 测试,其结果示于图 3 和图 4。由图 3(a、b)可知:试样 1 浸泡前,有很多分布不均匀的纳米级微孔;浸泡后,由于固化体浸泡过程中,耐水性较差的区域与水相互作用形成了二次结晶相,固化体表面有片状结晶体。继续观察断面,发现表面层以下的固化体基体已被水侵蚀形成了均匀分布的微孔结构,浸泡液很容易经

表 2 试样浸泡 56 d 后浸出液中各元素质量浓度
Table 2 Leaching mass concentration of the samples after 56 d

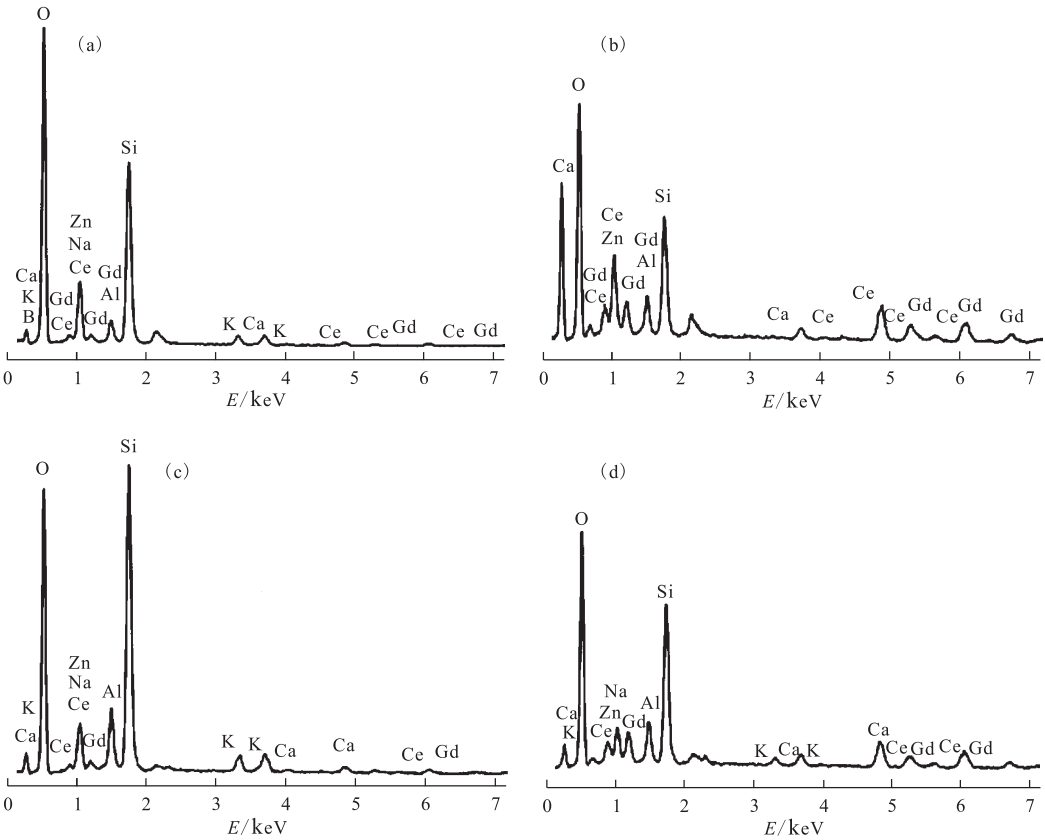
No.	Si	Al	B	K	Li	Ca	Zn	Ce	Gd
1	18.08	1.91	4.90	2.11	1.29	2.58	0.17	0.00	0.00
2	16.10	2.22	5.16	2.51	1.44	2.59	0.11	0.00	0.00
3	12.34	1.73	3.94	1.88	1.05	2.12	0.01	0.01	0.00
4	13.05	2.36	4.21	2.06	1.14	2.25	0.06	0.00	0.00
5	13.24	3.00	4.27	2.13	1.14	2.26	0.11	0.01	0.00



试样 1(Sample 1):(a)——浸泡前(Before soaking),(b)——浸泡后(After soaking);
试样 3(Sample 3):(c)——浸泡前(Before soaking),(d)——浸泡后(After soaking)

图 3 试样 1 和 3 浸泡前后的 SEM 图

Fig. 3 SEM of sample 1 and 3 wasteforms before and after soaking



试样 1(Sample 1):(a)——浸泡前(Before soaking),(b)——浸泡后(After soaking);
试样 3(Sample 3):(c)——浸泡前(Before soaking),(d)——浸泡后(After soaking)

图 4 试样 1 和 3 固化体浸泡前后的 XEDS 图

Fig. 4 XEDS of samples 1 and 3 wasteforms before and after soaking

过这些微孔结构继续侵入固化体内层,这表明固化体表面形成的二次结晶相的片状结构不具有保护作用,这进一步证实了试样 1 化学稳定性较差。由图 3(c,d)可知:试样 3 浸泡前,有少量分布不均匀的纳米级孔洞,并伴随有少量析晶;浸泡 56 d 后,形成一层较平整的均匀分布的表面层,在一定程度上阻止了固化体与浸泡液之间的相互作用,对玻璃固化体有一定保护作用,因此,该组成的玻璃固化体试样具有较佳的化学稳定性。

由图 4 可知,所制备玻璃固化体表面主要元素有 O、B、Al、Si、Ca、Na、Zn 和 K 等。由图 4(c,d)可知:试样 3 浸泡前后表面各元素含量变化不明显, Si、Al、K、Ca 和 Zn 等基体元素的表面浸出量相对下降,这也表明试样 3 有较好的化学稳定性。由图 4(a,b)可知:试样 1 中 Ce 的含量在浸泡前后的含量变化比较明显,浸泡后 Ce 含量明显减少,同时 Zn 和 Al 的浸出量变化也较明显,表明该组成的玻璃固化体化学稳定性较差。

3 结 论

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比(n)对硼硅酸盐玻璃固化体结构与性能有重要的影响:当 $n < 1.0$, 固化体结构中 Al 能以 $[\text{AlO}_4]$ 四面体的形式存在, $[\text{BO}_3]$ 三角体较多, $[\text{BO}_4]$ 四面体较少;随着 n 的增加,固化体结构中 $[\text{BO}_4]$ 四面体的量增加,固化体结构更致密;但随着 n 继续增加($n = 1.5$ 或 2.0),虽然固化体结构中存在更多的 $[\text{BO}_4]$ 四面体,但固化体成分中 Al 含量相对较少,固化体成分中存在过多的碱金属离子在结构中都起着断网的作用,固化体的网络结构变疏松,玻璃固化体的结构稳定性降低。在 $n = 1.0$ 时,玻璃固化体有相对较佳的结构稳定性和化学稳定性,浸泡 56 d 后的失重速率为 $10^{-9} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 数量级,且浸出液中各浸出离子的平均浓度最低。

参考文献:

- [1] Weber W J, Ewing R C, Angell C A, et al. Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition[J]. J Mater Res, 1997, 12(8): 1946-1978.
- [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(7): 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] 何峰,房玉,刘佳,等. B_2O_3 对硼硅酸盐玻璃结构和性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(2): 1-4.
- [5] 田英良,孙诗兵. 玻璃工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2009: 6.
- [6] 申红. 我国放射性废物管理标准现状分析及建议[J]. 中国核电, 2011, 4(1): 82-87.
- [7] 秦红梅,廖其龙,潘社奇,等. 氧化硼对铁磷酸盐玻璃陶瓷固化体的影响[J]. 原子能科学技术, 2011, 45(12): 1421-1426.
- [8] 张长栓,白玉白. 纳米尺寸氧化铝的红外光谱研究[J]. 化学学报, 1999, 57(3): 275-280.
- [9] 万军鹏,程金树,陆平. $n(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot n(\text{SiO}_2)$ 对硼硅酸盐玻璃结构和性能的影响[J]. 玻璃与搪瓷, 2007, 35(3): 15-20.
- [10] 何峰,平财明,郑媛媛,等. $(\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$ 对高硼硅酸盐玻璃粘度和热学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(6): 1022-1025.
- [11] 于晓杰,岳云龙,李永艳,等. 铝硼硅酸盐玻璃纤维结构与耐水动力学[J]. 高科技纤维与应用, 2007, 32(6): 14-17.
- [12] 彭琳,赵高凌,刘史敏,等. 铝硼硅系玻璃中 Al_2O_3 , B_2O_3 对化学稳定性的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(1): 154-156.
- [13] Cunnane J C, Bates J K, Ebert W L, et al. High-level nuclear waste borosilicate glass: a compendium of characteristics[C]// Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI Symposium, Mater Res Soc, Pittsburgh, PA, USA, 1992.