模拟高放玻璃固化体的析晶行为

杨永刚,张振涛,华小辉,王 雷

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:在高放废物玻璃熔制过程中,高放废物罐中心区域玻璃长时间处于高温状态,发生析晶现象。析晶增加了高放玻璃固化体的相界面,改变了其物理性质和化学性质。为了避免析晶的发生,必须研究高放玻璃固化体的析晶行为。本工作采用恒温热处理方式,研究模拟高放玻璃固化体的析晶行为。将模拟高放玻璃粉末分别在 500、600、700、800、900 ℃下进行了 0.5～96 h 的热处理。采用 X 射线衍射法(XRD)检测热处理后样品的结晶度和晶相。XRD 测试结果表明:模拟高放玻璃固化体的最大结晶度析晶温度在 700 ℃左右;热处理后产生了三类晶相辉石、斜长石和方铈矿,辉石出现在 600～900 ℃,为主要晶相,方铈矿出现在 700～900 ℃,斜长石只出现在 700 ℃。

关键词:模拟高放玻璃固化体;恒温热处理;析晶行为;地质处置

中图分类号:O76 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-9950(2014)05-0317-04

doi:10.7538/hhx.2014.36.05.0317

Crystallization of the Simulated HLW Glass

YANG Yong-gang, ZHANG Zhen-tao, HUA Xiao-hui, WANG Lei

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

Abstract: In the production process of high-level waste(HLW) glass, there was crystalline phase in the centre area of the HLW glass tanks, due to high temperature. Crystallization increases phase interface of HLW glass, having an effect on the physical and chemical properties of HLW glass. In order to avoid the occurrence of crystallization, it's necessary to study the crystallization behavior of HLW glass. Crystallization behaviors of the simulated HLW glass were researched by the isothermal heat treatment in this paper. The simulated HLW glass powders were respectively heated at 500, 600, 700, 800, 900 ℃ in the range from 0.5 h to 96 h. After heat treatment, the crystallinity and crystallinity phase of samples were detected by X-ray diffraction(XRD). The results of XRD show that the maximum degree of crystallinity of the simulated HLW glass appears at about 700 ℃. After isothermal heat treatment, there are three different crystals: omphacie, cerianite and albite. Omphacite is the major crystalline phase, which has always existed in the range from 600 ℃ to 900 ℃. Cerianite always precipitates in the range from 700 ℃ to 900 ℃. Albite only precipitates at 700 ℃.

Key words: simulated HLW glass; isothermal heat treatment; crystallization; geological disposal

收稿日期:2014-03-31;**修订日期**:2014-05-14

作者简介:杨永刚(1986—),男,山西临汾人,硕士研究生,核燃料循环与材料专业

核能在给人类生活带来便利的同时，也积累了大量的高放废液，威胁人类的生活环境。目前，国际上处理高放废液普遍采用玻璃固化和地质处置。高放玻璃固化体中包容着大量裂片核素和锕系核素，其放射性强、毒性大、半衰期长[1]。高放玻璃固化体是核素扩散进入生物圈的第一道屏障。它的长期稳定性，是高放废物地质处置的关键环节之一。

高放废物玻璃固化体的析晶行为是评价高放玻璃固化体一个必不可少的环节。玻璃在热力学上是亚稳态物质，在一定温度条件下，会发生析晶现象，导致性能的改变，影响高放玻璃的稳定性。许多研究发现，在高放废液玻璃固化体熔制过程，存在析晶现象，尤其是高放玻璃大罐中心部分[2-4]。所以研究高放玻璃固化体的析晶行为意义重大：一是明确高放玻璃固化体的析晶规律，掌握其发生的温度范围，避免高放玻璃固化体在生产过程中发生析晶现象；二是为高放玻璃固化体的暂存、处置提供技术支持。

国内有文献[5-6]报道过采用扫描电子显微镜(SEM)和光学显微镜观察晶相的方法确定析晶温度范围。该法操作步骤复杂，而且存在一定误差，因为晶相不是均匀分布，而且采用 SEM 确定结晶度很容易漏掉一些体积比较小的晶相[7]。国外文献[8-9]报道，晶相以及结晶度的确定通常采用 X 射线粉末衍射法。本工作拟通过 X 射线粉末衍射法来确定结晶度，进一步研究高放玻璃析晶的温度范围，并通过结晶度与时间的关系确定析晶温度速率最大的温度范围。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Dmax 12kW 粉末衍射仪，日本理学(Rigaku)公司；DIL 402PC 推杆式热膨胀仪，德国耐驰(Netzsch)公司；箱式电阻炉(SX_2-16-13)配备可控硅温度控制器(KSY-16-16)，中国上海实研电炉有限公司。

本工作采用的化学药品均为市售化学纯。

1.2 实验方法

1.2.1 制备模拟高放玻璃固化体 针对钠和硫含量高的高放废液设计的配方玻璃组成列入表 1[10]。称取一定量化学药品，放入球磨机中研碎、混合，放入坩埚，放入电熔炉中慢慢升温至 1 150 ℃，保持 3 h。然后，将坩埚取出，快速将熔融态玻璃倒入石墨模具中，成型，放入预先设定温度为 500 ℃的退火炉中保持 1 h，最后冷却至室温，得到烧制好的玻璃样品。

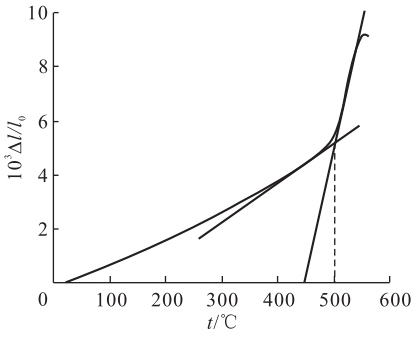
1.2.2 模拟高放玻璃固化膨胀曲线 玻璃切成 4.5 mm×4.5 mm×50 mm 规格，按照设定条件(测试条件：4 ℃/min，空气氛围)作玻璃的膨胀曲线。图 1 为该模拟高放玻璃的膨胀曲线。在图 1 曲线第一个拐点处，做两条切线，切线交点对应温度即为玻璃转变温度(T_g)。可知该模拟高放玻璃固化体的 T_g＝501.3 ℃(误差为±2 ℃)。玻璃的析晶现象一般发生在玻璃转变温度和主晶相的熔点之间[11]。结合实际试验条件，该模拟玻璃固化体析晶行为研究的最低温度取 500 ℃。

表 1 模拟高放玻璃固化体配方[10]

Table 1 Simulated HLW glass components[10]

组分(Components)	w/%	组分(Components)	w/%	组分(Components)	w/%
SiO_2	44.89	K_2O	0.10	Sb_2O_5	0.50
B_2O_3	12.26	La_2O_3	0.03	CeO_2	1.90
Na_2O	11.58	Fe_2O_3	3.40	Cr_2O_3	0.32
Li_2O	2.18	MoO_3	0.12	Cs_2O	0.01
Al_2O_3	5.09	Nd_2O_3	0.11	TiO_2	0.05
CaO	6.72	NiO	0.41	Y_2O_3	0.01
MgO	4.37	P_2O_5	0.07	Re_2O_7	0.04
BaO	3.51	SO_3	0.73		
V_2O_5	1.50	SrO	0.01		

注(Note)：Re 替代 Tc，Ce 替代 U 和 Pu(Re replaces Tc, and Ce replaces U and Pu)



Δl:玻璃长度变化量(Variation of glass length);
l_0:玻璃原始长度(Glass original length)

图 1　模拟高放玻璃固化体膨胀曲线

Fig. 1　Simulated HLW glass vitrification curve

1.2.3　析晶实验　前期采用块状玻璃样品进行恒温热处理发现,块状玻璃的结晶相集中在玻璃块表面。所以,采用玻璃粉末进行恒温处理,制备结晶相分布均匀的玻璃样品。将玻璃条粉碎至 112 μm 以下,分别于 500、600、700、800、900 ℃热处理 0.5～96 h。热处理后的玻璃样品用 Dmax 粉末衍射仪分析(XRD)(Cu 靶,2θ 角:3°～70°,采数步宽:0.02°,扫描速度 8 min,40 kV/100 mA)。

2　结果和讨论

2.1　晶相

经 XRD 测定,该配方模拟高放玻璃的晶相有三种:辉石、方铈矿、斜长石。图 2 为各个温度下恒温 96 h 后的 XRD 图和标准谱图。图 2 中,峰 1 为辉石的特征峰,峰 2 为方铈矿的特征峰,峰 3 为斜长石的特征峰。由图 2 可知,500 ℃的谱图没有衍射峰,说明玻璃在 T_g 点附近,短时间内不会发生析晶现象。高放玻璃固化体在 T_g 点以下暂存、处置,化学性、稳定性比较好。在 600、700、800、900 ℃的谱图都出现辉石特征峰,而且辉石的衍射峰很明显,说明辉石含量很高。而方铈矿特征峰只在 700、800、900 ℃的谱图出现,而且方铈矿的衍射峰比辉石的衍射峰小很多,表明方铈矿中含量比较少。斜长石只出现在700 ℃的谱图,而且特征峰很小,表明斜长石含量很少。辉石分布温度范围广,衍射峰强。所以,辉石是该模拟高放玻璃的主晶相。

2.2　温度对结晶率的影响

模拟高放玻璃固化体在 500、600、700、800、900 ℃恒温处理0.5～96 h,XRD测定结晶度,结果示于图 3。由图 3 可知:在每一个温度条件下恒温热处理模拟高放玻璃粉末,结晶度都存在一个平衡态[12],结晶度趋于一个定值,此时结晶度最大。其中 700 ℃平衡态时结晶度最大。本研究中的模拟高放玻璃固化体的最大结晶度的析晶温度应该在 700 ℃左右。800 ℃和 900 ℃时,最大结晶度下降,是由于这是玻璃组分中的 B 挥发所致。因为 B 是引起高放玻璃不稳定的主要因素,高温环境下 B 的挥发导致其含量降低,减小了 B 对高放玻璃稳定性的影响,使得高放玻璃更加稳定,不易发生析晶现象[13]。

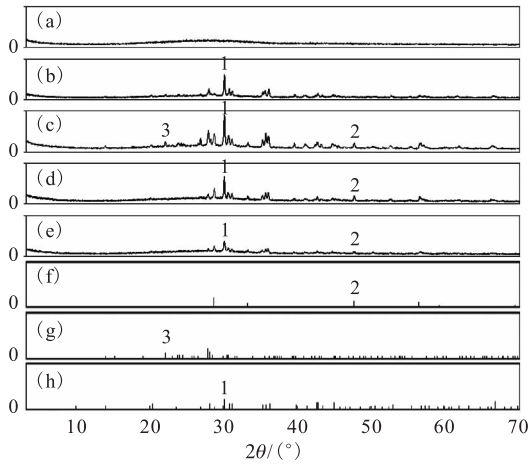
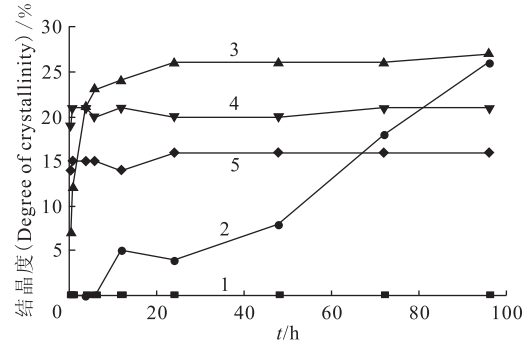


图 2　500(a)、600(b)、700(c)、800(d)、900 ℃(e)恒温 96 h XRD 谱图和辉石(f)、方铈矿(g)、斜长石(h)标准谱图

Fig. 2　XRD spectra of simulated HLW glass after heat-treatment at 500(a), 600(b), 700(c), 800(d), 900 ℃(e) for 96 h and the standard spectra of omphacite(f), albite(g), cetianite(h)



1——500 ℃,2——600 ℃,3——700 ℃,
4——800 ℃,5——900 ℃

图 3　结晶度随时间变化图

Fig. 3　Degree of crystallinity as a fuction of time

3 结 论

(1) 模拟高放玻璃固化体在 600～900 ℃长时间停留,易发生析晶现象。该模拟高放玻璃的最大结晶度析晶温度在 700 ℃左右。高 Na、高 S 高放废液玻璃固化体在生产、暂存、处置过程中为了避免发生析晶现象,应尽量采取措施缩短在 600～900 ℃的停留时间。

(2) 该玻璃固化体析出的晶相有三种:辉石、方铈矿和斜长石,其中辉石是主晶相。

参考文献:

[1] 顾忠茂. 核废物处理技术[M]. 北京:原子能出版社, 2009:341.

[2] Matyas J, Huckleberry A R, Rodriguez C P, et al. HLW glass studies: development of crystal-tolerant HLW glasses, PNNL-21308[R]. Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), 2012.

[3] Riley B J, Rosario J A, Hrma P. Impact of HLW glass crystallinity on the PCT response, PNNL-13491[R]. Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2001.

[4] Fox K M, Edwars T B, Peeler D K, et al. Durability and nepheline crystallization study for high level waste (HLW) sludge BATCH4 (SB4) glasses formulated with Frit 503, WSRC-STI-2006-00009[R]. Aiken, SC 29808: Savannah River National Laboratory, 2006.

[5] 许嗣坤,柳得橹. 模拟玻璃固化体析晶影响的研究[J]. 核科学与工程,1995,15(3):284-288.

[6] 罗上庚,姜耀中,柳得橹. 模拟高放废物玻璃固化体的析晶行为研究[J]. 核科学与工程,1990,10(2):154-159.

[7] Amoroso J. The impact of kinetics on nepheline formation in nuclear waste glasse, SRNL-STI-2011-00051[R]. LLC Aiken, SC 29808: Savannah River Nuclear Solutions, 2011.

[8] Donald I W, Metcalfe B L, Taylor R N J. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses[J]. J Mater Sci, 1997, 32: 5851-5887.

[9] 罗上庚. 放射性废物处理与处置[M]. 北京:中国环境科学出版社,2006:127-128.

[10] 王孝强,庹先国,周慧,等. 高硫高钠高放废液玻璃固化配方研究[J]. 核化学与放射化学,2013,35(3):180-192.

[11] 赵彦钊,殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京:化学工业出版杜,1987:70.

[12] Turcotte R P, Wald J W. Devitrification behavior in a zinc borosilicate nuclear waste glass, PNL-2247[R]. Richland, Washington: Battelle Pacific Northwest Labs, 1978.

[13] Cicero C A, Marra S L, Andrews M K. Phase stability determinations of DWPF waste glasses(U), WSRC-TR-93-00227[R]. Aiken: Westinghouse Savannah River Company, 1993.