

含碘废物固化基材及固化方法综述

吴杰, 刘刈, 章晓崑, 马梅花, 冯亚鑫, 张振涛*

中国原子能科学研究院 退役治理工程技术中心, 北京 102413

摘要:核燃料后处理厂是目前环境中¹²⁹I的主要来源,其产生的二次废物分为碘洗脱液和固体吸附剂两类,通常含碘废物的固化方法有三种,即水泥固化、玻璃固化和陶瓷固化等。本文综述了各方法的研究进展和应用现状,并对我国后处理厂产生的含碘废物未来处理路线提出了建议。

关键词:放射性碘废物;水泥固化;玻璃固化;陶瓷固化

中图分类号:TL941 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2020)05-0311-08

doi:10.7538/hhx.2020.YX.2020049

Review on Immobilization of Radioiodine Waste

WU Jie, LIU Yi, ZHANG Xiao-kun, MA Mei-hua, FENG Ya-xin, ZHANG Zhen-tao*

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(128), Beijing 102413, China

Abstract: ¹²⁹I in the environment was mainly discharged by the spent fuel reprocessing plant whose waste includes scrubbed solution and solid sorbents. The strategies for consolidation are cement, glass and ceramic immobilization. The research on radioiodine waste immobilization was mainly focused on glass and ceramic immobilization. Application and research of above methods have been reviewed in this paper. This review also contains recommendation for the future research needed to address treatment technologies on iodine-bearing waste from spent fuels reprocessing plant.

Key words: radioiodine waste; cement immobilization; glass immobilization; ceramic immobilization

碘是人体必需的微量元素之一,易挥发且容易在甲状腺中富集。碘共有24种放射性核素^[1],其中与人类较为密切相关的有¹³¹I、¹²⁵I和¹²⁹I等。¹³¹I的半衰期 $T_{1/2} = 8.04$ d,其辐射能量和半衰期均适用于临床治疗使用。¹²⁵I的半衰期 $T_{1/2} = 58.8$ d,其X射线能量较低且没有 β 辐射,是实验室作为核素标记使用的首选^[2]。¹²⁹I的半衰期

$T_{1/2} = 1.57 \times 10^7$ a,容易在环境中迁移扩散,具有潜在的生物危害影响^[3]。自然状态中¹²⁹I产生于宇宙射线和²³⁸U的自发裂变但含量很少。¹²⁹I的人为来源有:(1)大气核武器试验;(2)核事故;(3)核电站运行;(4)核燃料后处理设施^[4]。

虽然在核素分类中¹²⁹I被列入到低毒性类,但是美国的一个科研团队^[5]曾经做过一项研究,在

收稿日期:2020-05-29;修订日期:2020-08-27

作者简介:吴杰(1976—),男,山西运城人,高级工程师,主要从事放射性废物处理处置研究,E-mail: 1011610881@qq.com

*通信联系人:张振涛(1964—),男,河北衡水人,研究员,主要从事放射性废物处理处置研究,E-mail: zhangzhentaowin@163.com

考虑核素的易迁移性、毒性及半衰期等因素后,计算出了地质处置条件下关键放射性核素的毒性指数(hazards available index, HA), ^{129}I 的HA指数达到11.1,比 ^{239}Pu (HA=9.6)和 ^{241}Am (HA=7.1)还要高,位列所有评价核素之首,而具体到我国,在2017年环境保护部、工业和信息化部及国家国防科工局共同发布的放射性废物分类^[6]中, ^{129}I 是在低放废物核素中要求最为严格的核素之一(低水平放射性比活度上限值 $\leq 1 \times 10^6 \text{ Bq/kg}$),由于我国采用核燃料闭式循环路线,现已建成的中试厂及后续的示范后处理厂等都将产生大量的长寿命含碘废物,而目前我国对此类废物的处理尚无解决途径。

核燃料后处理厂的排放是目前环境中 ^{129}I 的主要来源^[7]。在 ^{235}U 和 ^{239}Pu 的裂变产物中,碘及其同位素的质量分数约占0.69%。从反应堆排放时,存在2.1%(质量分数)的 ^{131}I 和少量其他短寿命同位素。在排放后的两年内仅存稳定的碘同位素 ^{127}I (占比约23.5%)和放射性碘同位素 ^{129}I (占比约76.5%)。放射性碘废物是在核燃料后处理的流程中产生的一类工艺废物,大部分来源于乏燃料溶解时产生的溶解尾气。国内外后处理厂主要采用溶液洗涤和固体吸附两类方法处理放射性碘废物^[8]。燃料元件在溶解时放射性碘以气态形式挥发,经过液体淋洗和吸附材料吸附后,碘大多数以 AgI 、 PbI_2 、 NaI 、 NaIO_3 等碘的化合物形态存在。由于这些形态的碘化合物并不稳定,在处置环境条件下, AgI 可能会发生水解,导致 Ag^+ 被还原成金属 Ag ,从而造成 I^- 的释放,对人类环境造成影响。因此将碘化合物直接处置并不能满足长期处置的要求,需要通过进一步处理使其转变为性能更稳定的固化体。本文综述了适用于放射性 ^{129}I 废物的固化基材及相应的固化方法,为我国后处理厂产生长寿命含碘废物的处理路径提供参考。

1 放射性碘废物固化基材及方法

1.1 水泥固化

水泥固化长期以来被用于处理中放射性的核废物^[9]。早期含碘废物的处理主要采取水泥固化。Pierce等^[10]对含碘废物的水泥固化的早期结果进行了总结。碘可被水泥中一些晶体相捕获,包括钙矾石($(\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和钙硫酸盐($\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot$

$n\text{H}_2\text{O}$)。 I^- 和 IO_3^- 取代其中的 OH^- 、 SO_4^{2-} 或 CO_3^{2-} ^[11]。实际上许多天然矿物中含有碘元素,这证明了水泥固化中碘取代的可能性^[12],几种天然矿物中的碘包容率(ω)列入表1。

表1 一些天然矿物的碘包容率

Table 1 Iodine loading limit of some natural mineral

矿物名称	含碘成分	碘包容率(ω)/%
碘铜矿	CuI	66.6 ^[13]
碘钙石	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	65.1 ^[14]
水碘铜矿	$3\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	59.7 ^[15]
碘汞矿	HgI_2	55.9 ^[16]
铅化碘	PbI_2	55.1 ^[17]
碘银矿	AgI	54.1 ^[18]

水泥固化的机理主要有机械固化、吸附固化和固溶固化三种。早期的碘废物水泥固化主要是直接封装于混凝土中,例如波特兰水泥中封装 AgI 等^[13]。1975年Clack等^[19]利用波特兰水泥固化碘酸钡,使碘包容率最高达到了9.05%。而加入硬脂酸正丁脂或氟硅酸添加剂后,放射性碘的浸出速率可低至 10^{-4} cm/d 。1981年Burger等^[13]用水泥固化了 AgIZ (AgIZ :吸附碘的附银沸石)。 AgIZ 用水泥固化后的动态浸出速率要比 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 在水泥中的浸出速率低一个数量级,其静态浸出速率和 $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 大致相当。Burger等^[20]也用混凝土固化碘吸附饱和的 Ag 沸石和 Pb 沸石,其碘包容率分别为34%和20%。 Ag 沸石混凝土所测得的浸出率为 $4 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,相当于一个208 L的废物体经过100 a后有1%的碘释放出来;而对于 Pb 沸石混凝土,在混合时浆料变成紫色,这说明有碘放出,形成的固化体的浸出率达到了 $10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[20]。尽管相对其他固化方法,水泥固化工艺简单、成本低廉,但水泥固化由于孔隙率较大,在浸出率和化学稳定性上存在缺陷,不能有效阻滞长半衰期的 ^{129}I 向环境的迁移^[21],因此还需寻找新的固化方法来处理 ^{129}I 废物。

1.2 玻璃固化

玻璃固化是使用玻璃作为固化基材的一种方法,适合固化含碘化合物的玻璃基材有硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、铅玻璃、氧化银玻璃和类氧的硫族玻璃等。通常认为氧化玻璃体系中碘是代替氧等其他离子进入玻璃网格而固化。但是有研究表明,碘的固化也有可能是碘占据了玻璃网格的

间隙位置^[22]。

1.2.1 硼硅酸盐玻璃 在典型的硼硅酸盐玻璃中,碘的溶解度非常低。这可能是由于碘在玻璃熔制过程中发生了挥发,导致玻璃的碘包容率较低。Hrma等^[23]在实验中发现碘能从低放废物中以 I_2 气泡的形式分离。同时碘也容易在玻璃熔制时从熔体表面蒸发。而Riley等^[24]将碘化钠和玻璃密封在安瓿瓶中并加热到 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$,然后对玻璃样品进行淬火。结果发现,在玻璃中碘的溶解度达到了 1% ,而且在部分样品中还观察到了碘方钠石这一矿相,这也反向证明了玻璃熔制时碘的挥发。溶解度过低这一特点极大地限制了硼硅酸盐玻璃在碘废物固化中的应用。为了解决这一问题,美国桑迪亚国家实验室的Wang等^[25]将含碘的纳米氧化铝吸附材料和硅酸钠溶液进行混合,然后再与锂硼硅酸盐玻璃基料进行煅烧,形成玻璃-陶瓷固体。实验发现,即使在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 的温度下仍然没有观察到碘的挥发。这说明了该纳米材料有助于抑制高温转型过程中碘的挥发。美国的Nenoff等^[26]还针对吸附碘废物的附银沸石开发了一种低温玻璃固化技术。他们将吸附碘的附银沸石研磨成粉末后和Bi-Zn-Si玻璃的基体原料混合,在 $70\ \text{MPa}$ 下冷压制成直径约为 $18\ \text{cm}$ 、高度约为 $6\sim 7\ \text{cm}$ 的胚体后,在 $550\ ^\circ\text{C}$ 、 $30\ \text{MPa}$ 下烧结 $1\ \text{h}$ 。所得的固化体密度约为 $4.0\sim 4.1\ \text{g}/\text{cm}^3$,对于含碘的附银沸石的包容率在 25% 左右,且在单程通过浸出实验中测得该固化体浸出率低于 $10^{-5}\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

1.2.2 磷酸盐玻璃 相比硼硅酸盐玻璃,磷酸盐玻璃的熔制温度要低得多,所以使用磷酸盐玻璃也是一种有效的碘废物固化的方法。法国原子能和替代能源委员会(Commissariat à l'énergie Atomique et Aux Énergies alternatives, CEA)的Lemesle等^[27]以 AgPO_3 和 $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 为基础,加入 Al_2O_3 作为熔制助剂,固化了 28% (摩尔分数)的 AgI 。由于合成温度较低,实验中并没有观察到碘的挥发。Yang等^[28]也研究了在低熔点磷酸盐玻璃 $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_y\text{-(ZnO)}_z$ 体系中当 $x=50\%\sim 90\%$ 、 $y=10\%\sim 50\%$ 、 $z=0\sim 40\%$ 时,在 $600\sim 650\ ^\circ\text{C}$ 下固化 25% (质量分数)的 AgI 的情况,结果表明:碘可以成功固化于该种玻璃体系中并且没有严重损失。磷酸盐玻璃的另一开发方向在于,当磷酸盐玻璃的配方调整到和某些碘的矿

物形式如磷灰石等相近时,可以用来固化高浓度的碘废物^[29]。虽然在尝试用该法固定氯化物时发生了氯的大量损失,但是磷酸盐玻璃固化高放碘废物及其他卤化物还是值得更深入的研究。

1.2.3 铅玻璃和氧化银玻璃 除了硼硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃外,铅玻璃和氧化银玻璃也在固化放射性碘废物中有一定的应用。铅离子极化能力强,在玻璃中更倾向于与阴离子形成离子键或共价键的过渡键型,这一特点使氧化铅玻璃体系的晶格能降低,从而使玻璃的熔制温度降低。同时铅离子的较强的夺氧能力能使玻璃体系中的桥氧数量减少,体系网格的稳定性下降,这也能降低玻璃的熔制温度。较低的熔制温度将有利于碘废物的固化,含有较多 PbO 的铅玻璃还能一定程度阻挡辐射。Mukunoki等^[30]通过在铅玻璃 $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$ 中让 I^- 替换 NO_3^- ,制备了熔点约为 $520\ ^\circ\text{C}$ 的铅玻璃 BiPbO_2I 。碘化银和氧化银能形成稳定的玻璃体系,这为碘化银的玻璃固化也提供了一种可能。 $\text{AgI-Ag}_2\text{O}$ 玻璃体系中均包含很多其他成分如 B_2O_3 、 MoO_3 、 P_2O_5 和 As_2O_5 等。这些玻璃的熔制温度随额外成分的不同而略有差异。Minami等^[31]对此也进行了研究:含 B_2O_3 的氧化银玻璃的熔制温度在 $600\sim 800\ ^\circ\text{C}$;含 MoO_3 的氧化银玻璃的熔制温度在 $500\ ^\circ\text{C}$ 左右;含 P_2O_5 的氧化银玻璃的熔制温度在 $450\sim 500\ ^\circ\text{C}$;含 As_2O_5 的氧化银玻璃的熔制温度在 $500\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 左右。而Dalba等^[32]和Rocca等^[33]研究了氧化银玻璃的微观结构发现, AgI 在其中分布均匀,表明 AgI 在玻璃中具有良好的溶解性。这均说明了氧化银玻璃可以用于固化碘废物。

1.2.4 硫族玻璃 类氧的硫族玻璃中,硫族元素(S、Se、Te)所形成的玻璃网格较大,比其他氧类玻璃能容纳更多同样体积较大的碘离子,因此成为目前研究的最普遍的含碘玻璃类型之一。同时对碘有较强化学吸附作用的硫凝胶也能进一步提升碘的吸附率,例如高效的碘吸附剂 Sn_2S_3 焦炭凝胶能和碘生成 SnI_4 。硫凝胶可以被设计成各种废物的吸附剂,以便于后续废物的固化处理。但是目前并没有大规模地使用硫族玻璃来处理相关废物,因为在大规模生产中会发生氧化或挥发。在微波烧结和热等静压过程的生产尝试中均出现了因碘挥发而造成固化体中碘损失的问题。Riley等^[34]通过向废物中加入 GeS_2 等玻璃形成剂,用热等静压法将吸附碘的 Sn_2S_3 凝胶进行固

化,所形成固化物的碘包容率高达 45%,有效控制了碘的挥发。

1.3 陶瓷固化

陶瓷固化使用的固化材料主要是矿物,也称矿物固化。陶瓷固化所得的固化体是陶瓷体,是一类晶体。和非晶体的玻璃相比,通常具有各向异性,烧结温度一般较玻璃材料低。陶瓷固化相比于玻璃固化的优点在于,放射性核素被包容在了晶体晶格中。所以只要晶体不发生分解,进入到晶格结构中的核素就难以脱离晶胞的束缚,保持了化学结构的稳定。陶瓷固化的固化体稳定性和抗浸出性较好,适合固化较长寿命的放射性核素,所以也是放射性碘废物固化的优良选择。国际上碘废物陶瓷固化的矿相基材主要为方钠石和磷灰石,同时也有一些研究者开展了以钙钛锆石等为基材固化¹²⁹I的研究工作。

(1) 方钠石固化

方钠石是一种铝硅酸盐矿物,它能在自身的原子结构中容纳 I⁻,而且合成温度较低。方钠石的理论化学式为 Na₈Al₆Si₆O₂₄X₂(X=Cl⁻、Br⁻、I⁻、OH⁻等)。其结构可以描述为体心立方排列的方钠石笼(SOD或β笼),而 I⁻可以进入到方钠石笼内,如图 1 所示。以 Vance 等^[35]为代表的美国科学家综合考虑了固化工艺、固化体的热导率、固化基材的成本和浸出率等因素,认为方钠石是比较适合固化¹²⁹I的基材。

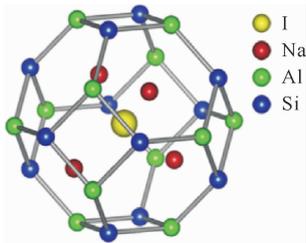


图 1 方钠石的 β 笼结构

Fig. 1 Structure of β-cage in sodalite

早期对方钠石固化废物的研究主要是采用冷压法、烧结法或真空热压法。但是在高温下碘易挥发,所以高温合成线路不适合碘的方钠石固化。目前研究的碘方钠石制备有两种方法:水热合成法和固相烧结法。

水热合成法的主要步骤是将卤化物、氢氧化钠、二氧化硅和铝源例如氧化铝等在溶液中混合加热到 200 °C,再经过洗涤除去多余的氢氧化钠

和其他盐类杂质。水热合成法的优点在于合成温度低、反应物挥发少、水溶液中原料混合更均匀、能形成更高质量的晶体等。Chong 等^[36-37]利用水热法在 140~180 °C 合成了碘方钠石,同时观察到了 A 型沸石到方钠石再到霞石的相变过程。在此基础上,他们还引入硼硅酸盐玻璃基料作为粘合剂,制成了玻璃基体的碘方钠石。Hirabayashi 等^[38]以 13X 型沸石和碘化银为原料,采用球磨混合-水热合成的工艺制备了碘方钠石,并进行了浸出实验,在硫代硫酸钠溶液中的浸出速率为 10⁻⁵~10⁻⁴ mol/dm³。Burger 等^[20]在静态浸出实验中测定碘方钠石的稳定性,发现方钠石中的碘释放速率与水泥中碘化银的释放速率相近。

固相烧结法通常使用热等静压技术(hot isostatic pressing, HIP)、单轴热压技术(hot uniaxial pressing, HUP)或放电等离子烧结技术(spark plasma sintering, SPS)。Maddrell 等^[39]以 A 型沸石和碘化银为原料,用 HIP 法,在 900 °C、100 MPa 的条件下制备出碘方钠石。实验中的表观化学反应式如下:



核废料干法后处理的熔盐废物含有碘等裂变产物,日本的 Uozumi 等^[40]以 A 型沸石、硼硅酸盐玻璃为原料,采用热压烧结的方法,在 915 °C、2.1×10⁴ Pa 的条件下制备了玻璃-方钠石复合材料固化体。固化体的废物包容率达到 7.5%(质量分数),表观密度达到了 1.66×10³ kg/m³,有 97.2%(质量分数)的碘被固定在固化体中。

(2) 磷灰石固化

磷灰石的一般化学式为 Ca₅(PO₄)₃X(X=OH⁻、F⁻、Cl⁻、I⁻),主要用于含氟或含氯的废物固定,也有固化碘废物的潜力。磷灰石的固化原理在于其晶体结构中能容纳卤化物阴离子。通常认为碘离子的尺寸较大,因此没有考虑过磷灰石在碘废物的固化中的应用。但目前有研究表明,室温下存在合成碘磷灰石的可能。磷灰石具有烧结温度低、溶解度低等优点,法国、日本等国也开展了碘废物的磷灰石固化相关研究。磷灰石固化通常分为两大类:羟基磷灰石和铅钒石。

羟基磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)的溶解度非常低(K_{sp}=5.4×10⁻¹¹⁹),在碱性溶液中也具有较高的稳定性^[41]。Phebe 等^[42]第一次低温合成了含碘磷灰石。他们的合成方法是在 pH=12 的硝酸钙和碘化钾的乙二醇溶液中逐滴加入磷酸氢铵

后,经过洗涤烘干和加热到 600 °C 后得到固溶体 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{I})_2$ 。Coulon 等^[43]用 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 NaIO_3 在胶结反应中水化,用 IO_3^- 替代 OH^- 制备出含碘羟基磷灰石。其中碘包容率达到了 5%~7%。他们还对比含碘的羟基磷灰石开展了浸出实验。在最初未饱和的情况下,浸出率达到 $2 \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (50 °C);当体系饱和的情况下,浸出率发生急剧下降,达到 $10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,最终降到 $10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[44]。Watanabe 等^[45]还使用纳米级羟基磷灰石和含碘的 A 型沸石混合后,添加氟羟基磷灰石,使用 SPS 技术合成了理论密度为 98% 的陶瓷复合材料。

铅钒石(PbV)具有比普通磷灰石更大的晶体网格,能容纳体积更大的卤离子。早期研究表明 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{I}$ 有多种制备方法。法国的 Audubert 等^[46]以 $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ 和 PbI_2 为原料,设计了一种夹心结构,即以 PbI_2 为核心, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ 为外围结构,如图 2 所示^[46]。他们利用热压的方法在 700 °C、25 MPa 条件下制备了 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{I}$,碘包容率达到了 7.96%。他们也对形成的固化体进行了浸出实验,从含碘磷灰石边界往外 600 μm ,碘在固化体中的浓度由最大逐渐减少到零,说明碘在结构中心得到充分固化。

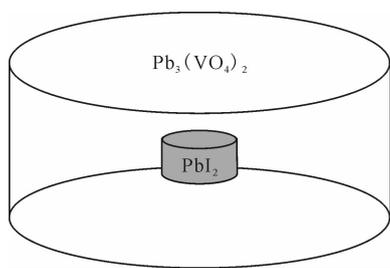
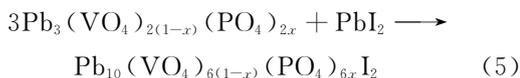


图 2 铅钒磷灰石的结构^[46]

Fig. 2 Structure of lead vanado-iodoapatite^[46]

法国 CEA 的 Campayo 等^[47]利用 SPS 方法成功制备了化学式组成为 $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4.8}(\text{PO}_4)_{1.2}\text{I}_2$ 的磷灰石,其中烧结温度仅需 450 °C,升温速率高达 200 °C/min,保温时间仅 30 min,反应方程式如式(5):



Yao 等^[48]也利用 SPS 技术,在 350 °C 下制备出了铅钒磷灰石($\text{Pb}_{9.85}(\text{VO}_4)_6\text{I}_{1.7}$),仅用时 20 min,烧结后的固化体的理论密度可大于 95%。

(3) 其他陶瓷固化

除上述几种固化方法外,还有很多其他方法用于固化放射性碘废物。钙霞石($\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al-SiO}_4]_6(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和方钠石结构相近,但更倾向于替换其中的 Ca^{2+} 。Nenoff 等^[49]用含有 I^- 和 IO_3^- 的氢氧化钠溶液水热法合成了含有 IO_3^- 的钙霞石。铋氧化物在一定条件下能用来清除溶液中痕量的废物阴离子,包括 I^- 、 IO_3^- 、 ReO_4^- 、 TcO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 、 ClO_4^- 和 SeO_3^{2-} ,一般通过沉淀法制备后再烧结成固化体。Krumhansl 等^[50]制造了类似水滑石的层状 Bi-I-O 化合物能同时捕获 I^- 和 IO_3^- ^[51-52]。碘方硼石和碳化硅等也被研究用于放射性碘废物固化。钙钛锆石结构作为人造岩石固化的主要废物基材形式,也被应用到放射性碘的固化工作中。Scott 等^[53]利用 SPS 技术,合成了 Cs_2SnI_6 钙钛矿石,其中碘包容率达到了 66%。

1.4 直接固化

附银沸石和附银硅胶是后处理厂中常用的碘废物吸附剂。Bruffey 等^[54]利用 HIP 法将含碘附银沸石直接转型成可处置的形态。日本开发了热等静压陶瓷固化技术。Wada 等^[55]经过一系列的实验最终发现:当废物经过 450 °C 的加热预处理后,在 1 200 °C、175 MPa 条件下进行热等静压固化处理附银氧化铝吸附剂时的固化效果最好。所得的产物表观密度为 4.05 g/cm^3 (绝对密度 4.38 g/cm^3),固化体孔隙率为 8% 左右,单轴抗压强度达到 1 200 MPa,AgI 均匀分布其中,碘的浸出率为 $1.5 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,寿命为 $1 \times 10^7 \text{ a}$ 。

美国西太平洋国家实验室 Matyas 等^[56]还对比了单轴热压烧结、热等静压烧结和放电等离子烧结三种方法直接固化含碘附银硅胶的效果,结果表明:经过 SPS 方法的固化体烧结温度低,烧结后的孔隙率低,并且可达到超过 99% 的理论密度,效果最优。

2 几种固化方法的比较

理想的碘固化体应当具有较高的碘包容率和较低的碘浸出率。表 2 给出了各类含碘废物固化方法的比较。从表 2 可以看出:传统的水泥固化方法因固化体的浸出率较高且固化体寿命较短,无法满足长期处置的要求;直接固化的处理工艺技术难度较大。考虑到 ^{129}I 的长寿命及易迁移特性,当前国际上主要是选择采用玻璃固化或陶

表2 各类含碘废物固化方法比较

Table 2 Comparison of different immobilization methods on iodine waste

固化方法	优点	缺点
水泥固化	工艺简单,成本低廉	稳定性差,浸出率高
玻璃固化	固化体化学稳定性较好,工艺成熟	高温溶制过程存在碘的挥发,地质处置过程中碘容易从玻璃体中释放出来
陶瓷固化	固化体化学稳定性好,抗压强度高	技术要求高,工艺较复杂
直接固化	工艺流程较少	技术要求较高,一般需要高温高压条件

瓷固化的方法进行处理,而鉴于碘的化学性质较为活泼,陶瓷固化方法可能更为合适。

3 思考和展望

随着环保要求的日益严格,后处理厂产生的长寿命含碘废物的处理处置问题逐渐受到了人们的重视。由于碘在地质处置环境中容易迁移和扩散,因此其固化基材应具有较好的结构稳定性,如美国就选择了具有笼型结构的方钠石作为固碘基材,不过碘在笼型结构中的赋存机制并未完全厘清,后续应从理论计算模拟和基础实验两方面来共同解释固化机理;而在固化方法上,由于碘在高温下容易挥发,未来碘固化的研究方向主要为寻找降低碘挥发的固化工艺,如开发熔点较低的固化配方、在固化过程中引入包套或者吸附材料来阻止碘的挥发、或者采用烧结速率快的方法如SPS等来制备固化体等。

在我国核能又好、又快、又安全发展的形势下,为应对放射性碘废物处理处置的难题,我国应当借鉴国外经验,尽快开展含碘废物固化的研究工作,以填补我国商业后处理厂放射性碘废物处理的技术空白,从而提高我国商业后处理厂运行的环境安全和公众接受程度。

参考文献:

- [1] 潘自强. 放射性碘的污染和防护[M]. 北京: 中国原子能出版社, 1979.
- [2] Robbins J, Schneider A B. Thyroid cancer following exposure to radioactive iodine[J]. Rev Endocr Metab Dis, 2000, 1: 197-203.
- [3] Yi P, Wang B, Lu W, et al. Environmental aspects of radioactive iodine in the Baltic Sea region[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2015, 305: 403-407.
- [4] Yi P, Chen X, Wang Z, et al. Iodine isotopes (^{129}I and ^{127}I) in the hydrosphere of Qinghai-Tibet region and South China Sea[J]. J Environ Radioact, 2018, 192: 86-94.
- [5] Serne R J, Relyca J F. Status of radionuclide sorption-desorption studies performed by the WRIT program, PNL-3997[R]. Richland, Washington: Pacific Northwest Laboratory, 1981.
- [6] 环境保护部, 工业和信息化部, 国家国防科工局. 放射性废物分类[S]. 2017-12-01[EB/OL]. [2017-12-01]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201712/t20171212_427756.htm.
- [7] 周卫健, 范煜坤, 侯小琳, 等. 加速器质谱 ^{129}I 分析及其在环境、地质研究中的应用[J]. 第四纪研究, 2012, 32(3): 373-381.
- [8] Riley B J, Vienna J D, Denis M S, et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: a review[J]. J Nucl Mater, 2016, 470: 307-326.
- [9] Rahman R O A, Rakhimov R Z, Rakhimova N R, et al. Cementitious materials for nuclear waste immobilization[M]. United Kingdom: John Wiley and Sons, 2014.
- [10] Pierce E M, Mattigod S V, Westsik J H, et al. Review of potential candidate stabilization technologies for liquid and solid secondary waste streams, PNNL-19122[R]. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 2010.
- [11] Aimoz L, Wieland E, Kulik D A, et al. Characterization and solubility determination of the solid-solution between AFm- I_2 and AFm- SO_4 [M]. New York: Springer, 2013: 57-65.
- [12] Vance E R, Grant C, Karatchevtseva I, et al. Immobilization of iodine via copper iodide[J]. J Nucl Mater, 2018, 505: 143-148.
- [13] Burger L L, Sheele R D, Wiemers K D, et al. Selection of a form for fixation of iodine-129, PNL-4045[R]. Richland: Battelle Pacific Northwest Laboratory, 1981.
- [14] Ghose S, Wan C, Wittke O. The crystal structure of synthetic lautarite, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ [J]. Acta Cryst, 1978, B34(1): 84-88.
- [15] Berman H, Wolfe C W. The American mineralogist[M].

- America; Mineralogical Society of America, 1940, B25(8): 505-512.
- [16] Trevor L E, Vandegrift G F, Kolba V M, et al. Compatibility of technologies with regulations in the waste management of H-3, I-129, C-14, and Kr-85. Part I: initial information base, ANL-83-57[R]. Argonne: Argonne National Laboratory, 1983.
- [17] Madelung O, Rossler U, Schulz M, et al. Lead diiodide(PbI₂) crystal structure, lattice parameters, thermal expansion[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [18] Inagaki Y, Imamura T, Idemitsu K, et al. Aqueous dissolution of silver iodide and associated iodine release under reducing conditions with FeCl₂ solution[J]. J Nucl Sci Technol, 2008, 45(9): 859-866.
- [19] Clack W E, Thompson C T. Fixation of radioiodine with Portland cement I: preliminary scoping studies, ORNL-TM-5064[R]. Oak Ridge, TN (United States): Oak Ridge National Lab, 1975.
- [20] Burger L L, Scheele R D. The status of radioiodine control for nuclear fuel reprocessing plants, DE-AC-06-76RLO1830[R]. USA: United States Department of Energy, 1983.
- [21] Sun Q N, Li J F, Wang J L, et al. Research progress in cementation of radioactive wastes[J]. At Energ Sci Technol, 2010, 44(12): 1427-1435.
- [22] Choi B K, Shin K H. Ionic conductivity and Raman spectroscopic investigations of B₂O₃-Na₂O-Na₂I glasses[J]. Phys Chem Glasses, 1996, 37 (3): 87-91.
- [23] Hrma P R. Retention of halogens in waste glass, PNNL-19361[R]. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 2010.
- [24] Riley B J, Schweiger M J, Kim D S, et al. Iodine solubility in a low-activity waste borosilicate glass at 1 000 °C[J]. J Nucl Mater, 2014, 452(1-3): 178-188.
- [25] Wang Y F, Gao H Z, Brinker C J, et al. Development of a new generation of waste form for entrapment and immobilization of highly volatile and soluble radionuclides, SAND 2010-5901[R]. America: Sandia National Laboratories, 2010.
- [26] Nenoff T M, Krumhansl J L, Garino T J, et al. Low sintering temperature glass waste forms for sequestering radioactive iodine: USA, 8262950[P]. 2012-09-11.
- [27] Lemesle T, Mear F O, Campayo L, et al. Immobilization of radioactive iodine in silver aluminophosphate glasses[J]. J Hazard Mater, 2014, 264: 117-126.
- [28] Yang J H, Shin J M, Park J J, et al. Waste form of silver iodide(AgI) with low-temperature sintering glasses[J]. Sep Sci Technol, 2014, 49: 298-304.
- [29] Mesko M G, Day D E, Bunker B C. Immobilization of CsCl and SrF₂ in iron phosphate glass[J]. Waste Manage, 2000, 20(4): 271-278.
- [30] Mukunoki A, Chiba T, Suzuki Y, et al. Development of an iodine immobilization technique by low temperature vitrification with BiPbO₂I[J]. Proc Int Conf Radioact Waste Manage Environ Remed, 2009, 1: 329-334.
- [31] Minami T, Imazawa K, Tanaka M, et al. Formation region and characterization of superionic conducting glasses in the systems AgI : Ag₂O : M₂O_y[J]. J Non-Cryst Solids, 1980, 42(1-3): 469-476.
- [32] Dalba G, Fornasini P, Rocca F, et al. Short range order in AgI : Ag₂O : B₂O₃ glasses: results from EXAFS and related techniques[J]. J Non-Cryst Solids, 1990, 123: 310-314.
- [33] Rocca F, Dalba G, Fornasini P, et al. Structural study of AgI-Ag₂O-B₂O₃ glasses by X-ray absorption spectroscopy[J]. Solid State Ionics, 1992, 53: 1253-1259.
- [34] Riley B J, Pierce D A, Lepry W C, et al. Consolidation of tin sulfide chalcogels and xerogels with and without adsorbed iodine[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54: 11259-11267.
- [35] Vance E R, Agrawal D K, Scheetz B E, et al. Ceramic phases for immobilization of ¹²⁹I, DOE/ET/41900-9[R]. USA: United States Department of Energy, 1981.
- [36] Chong S, Peterson J A, Nam J, et al. Synthesis and characterization of iodosalite[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100: 2273-2284.
- [37] Chong S, Peterson J A, Riley B J, et al. Glass-bonded iodosalite waste form for immobilization of ¹²⁹I[J]. J Nucl Mater, 2018, 504: 109-121.
- [38] Hirabayashi D, Tanada Y, Sugiyama T, et al. Low-temperature conversion of spent adsorbent to iodine sodalite by a mechanochemical route[J]. AIChE J, 2012, 58(8): 2441-2447.
- [39] Maddrell E R, Vance E R, Gregg D J, et al. Capture of iodine from the vapour phase and immobilization as sodalite[J]. J Nucl Mater, 2015, 467: 271-279.
- [40] Uozumi K, Fujihata K, Tsukada T. Parameter sur-

- veys on glass-bonded sodalite synthesis conditions from spent salt generated in pyroprocess[J]. Nucl Technol, 2018, 203: 261-271.
- [41] Watanabe Y, Ikoma T, Monkawa A, et al. The densification of zeolite/apatite composites using a pulse electric current sintering method: a long-term assurance material for the disposal of radioactive waste[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26: 481-486.
- [42] Phebe D E, Narasaraju T S B, Mater J, et al. Preparation and characterization of hydroxyl and iodide apatites of calcium and their solid solutions[J]. Sci Lett, 1995, 14 (4): 229-231.
- [43] Coulon A, Laurencin D, Grandjean A, et al. Key parameters for spark plasma sintering of wet-precipitated iodate-substituted hydroxyapatite[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36: 2009-2016.
- [44] Coulon A, Grandjean A, Laurencin D, et al. Durability testing of an iodate-substituted hydroxyapatite designed for the conditioning of ^{129}I [J]. J Nucl Mater, 2017, 484: 324-331.
- [45] Watanabe Y, Ikoma T, Yamada H, et al. Formation of hydroxyapatite nanocrystals on natural zeolite[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93 (4): 1195-1200.
- [46] Audubert F, Carpena J, Lacout J L, et al. Elaboration of an iodine-bearing apatite iodine diffusion into a $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ matrix[J]. Solide State Ionics, 1997(95): 113-119.
- [47] Campayo L, Gallet L S, Perret D, et al. Relevance of the choice of spark plasma sintering parameters in obtaining a suitable microstructure for iodine-bearing apatite designed for the conditioning of I-129[J]. J Nucl Mater, 2015, 457: 63-71.
- [48] Yao T K, Scott S, Xin G, et al. Dense iodoapatite ceramics consolidated by low-temperature spark plasma sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(12): 3733-3739.
- [49] Nenoff T M, Krumhansl J L, Gao H, et al. Iodine waste form summary report, SAND2007-6202[R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 2007.
- [50] Krumhansl J L, Nenoff T M. Hydrotalcite-like layered bismuth-iodine-oxides as waste forms[J]. Appl Geochem, 2011, 26 (1): 57-64.
- [51] Gao X, Cai K Q, Li D R, et al. Mineralogical and geochemical characteristics and genesis of the potassium-magnesium salt deposit in Khammouan Province, Laos[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2012, 31(4): 578-588.
- [52] Audren A, Benyagoub A, Thome L, et al. Diffusion of fission products and radiation damage in SiC[J]. Methods Phys Res, 2008, 266B(12-13): 2810-2813.
- [53] Scott S M, Zhu W G, Lian J, et al. Defect perovskite waste forms for the disposal of iodine-129[J]. Trans Am Nucl Soc, 2017, 117(1): 292-293.
- [54] Bruffey S H, Jubin R T, Jordan A J, et al. Fundamental aspects of zeolite waste form production by hot isostatic pressing, ORNL/SR-2016/759[R]. Oak Ridge, TN, United States: Oak Ridge National Lab, 2016.
- [55] Wada R, Nishimura T, Kato O, et al. Manufacturing of rock solidified waste by HIP[J]. Transactions of the Atomic Energy Society of Japan, 2004, 3(2): 165-173.
- [56] Matyas J, Engler R K. Assessment of methods to consolidate iodine-loaded silver-functionalized silica aerogel, PNNL-22874 [R]. USA: Department of Energy, 2013.