

多孔性硅基磷钼酸铵吸附剂对铯的固化性能

张晓霞¹, 吴昊², 韦悦周^{3,4,*}

1. 国防科工局核技术支持中心, 北京 100080; 2. Tokyo Institute of Technology, Japan Tokyo 152-8550;
3. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530005; 4. 上海交通大学 核科学与工程学院, 上海 200240

摘要:以多孔二氧化硅为载体, 结合旋转蒸发减压法与孔内结晶法合成了硅基磷钼酸铵吸附剂(AMP/SiO₂), 采用冷压成型/高温烧结工艺固化技术对分离模拟高放废液中 Cs 的二次固体废物 AMP-Cs/SiO₂ 进行了固化处理, 并考察了固化体的性能。实验结果表明: 不添加固定基材且烧结温度大于 1 000 °C 时, AMP/SiO₂ 对 Cs 的固定率为 40%。添加水铝英石(allophane)作为固化基材, 烧结混合物(AMP-Cs/SiO₂-allophane)形成稳定的结晶相 Cs₄Al₄Si₂₀O₄₈, 对铯的固定率不小于 96%, 抗压强度大于 7 MPa。烧结固化体在 25 °C 去离子水中浸出 28 d 后, Cs(I) 的浸出率约为 3×10⁻⁵ g/(cm²·d)。

关键词: AMP/SiO₂; Cs(I); 固化; Cs₄Al₄Si₂₀O₄₈

中图分类号: TL941.4; X7 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)01-0051-07

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2018058

Solidification Characteristics of Porous AMP/SiO₂ Towards Cs(I)

ZHANG Xiao-xia¹, WU Hao², WEI Yue-zhou^{3,4,*}

1. Nuclear Technology Support Center of China Atomic Energy Authority, Beijing 100080, China;

2. Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550, Japan;

3. School of Resources Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530005, China;

4. School of Nuclear Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract: AMP loaded silica adsorbents (AMP/SiO₂) were synthesized by the rotary evaporation reducing pressure method and the crystallization method. A pressing/sintering method was used for the stable solidification of secondary solid wastes AMP-Cs/SiO₂ which was produced from the separation of Cs from simulated high level liquid waste. The properties of the solidified products were investigated. Without allophane, the immobilization percentage of Cs(I) decreases to 40% when the temperature is more than 1 000 °C. When adding allophane, the stable Cs₄Al₄Si₂₀O₄₈ crystalline phase is recrystallized, the Cs immobilization percentage is more than 96% and the compressive strength is higher than 7 MPa. The leachability of Cs(I) from the deionized water (DW) is about 3×10⁻⁵ g/(cm²·d) at 25 °C.

收稿日期: 2018-07-25; **修订日期:** 2018-09-03

作者简介: 张晓霞(1990—), 女, 四川内江威远人, 博士, 工程师, 从事核化工与核燃料循环、无机合成研究, E-mail: zhangxiaoxia@alumni.sjtu.edu.cn

* **通信联系人:** 韦悦周(1962—), 男, 广西南宁人, 教授, “千人计划”学者, 从事核化学与工程、冶金研究, E-mail: yzwei@sjtu.edu.cn

Key words: AMP/SiO₂; Cs(I); solidification; Cs₄Al₄Si₂₀O₄₈

目前,世界各国在乏燃料后处理过程中大多采用改进的 PUREX 流程。在适当的工艺条件下,1AF 料液与有机溶剂 1AX 逆流接触,大约 0.1% 未被萃取的铀和钚、分配系数很小的大部分裂变产物进入萃余相 1AW。高放废液是放射性活度浓度大于 4×10^{10} Bq/L 的放射性废液,主要来源于 1AW 萃余相^[1-3]。¹³⁷Cs 作为高放废液组分中重要的核裂变产物之一,具有放射性强度高、释热量大和较长半衰期($T_{1/2} \approx 30$ a)的特征^[4]。通常,¹³⁷Cs 以离子形式存在,具有很强的迁移能力,容易造成严重的环境污染,且可以在生物体中积累,对人体危害性极大。因此,含 Cs 放射性废液是高放废液处理处置中重要的一部分^[5]。

国内外学者较多研究采用分离-固化的方式处理高放废液中¹³⁷Cs。在以前的研究中,一种新型的多孔性硅基磷钼酸铵吸附剂表现出对高放废液中 Cs(I) 的高效选择性,且因具有优良的化学稳定性而受到关注^[6]。采用 AMP/SiO₂ 分离高放废液中的 Cs(I) 将产生二次固体废物(使用过的吸附剂,简称为 AMP-Cs/SiO₂),对二次固体废物的处理和处置是放射性废物治理中的关键环节。需要将二次废物转入到处置库中,与生物圈相隔离,直到二次废物的放射性水平衰减到无害的水平^[7]。为了防止易迁移 Cs(I) 随着地下水的侵蚀进入生物圈,有必要将 Cs(I) 稳定地固定在固化基材中,然后对固化体进行包装,再放入地质处置库中,设置多重屏障系统,以实现对核素的安全隔离。当下研究或应用于高放废物的固化体基材主要是玻璃、天然矿物和人造岩石等。玻璃固化已较为成熟,实现了工业化生产^[1]。随着研究的不断深入,陶瓷固化这一固化处理方法也逐渐发展成型,并取得了重要进展。陶瓷固化方法具有固化体致密度高、核素浸出率低、抗辐射性能和热稳定性好等优点,大大提高了固化体的长期安全性。

本工作针对二次固体废物 AMP-Cs/SiO₂ 的固化处理,添加水铝英石作为固定基材,采用冷压成型/高温烧结工艺制备陶瓷固化体,并研究固化体的抗压强度、对核素¹³⁷Cs 的固定能力以及浸出率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂磷钼酸铵、乙醇、氯化铵、硝酸铯、硝酸均为市售分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司生产。水铝英石(allophane)购自日本 Hattori Company, Ltd. Japan, 化学式为 $(1 \sim 2)\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5 \sim 6)\text{H}_2\text{O}$ 。

NOVA NanoSEM 230 低真空超高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司;D8 ADVANCE 粉末 X 射线衍射仪(XRD),BRUKER-AXS 公司;SP3880 原子吸收分光光度计(AAS),上海光谱仪器制造;LE4/11 马弗炉,德国 Nabertherm;波长色散型 X 射线荧光光谱仪(XRF-18),日本岛津公司;WDW21000 型电脑伺服万能试验机,济南唯品试验机有限公司。

1.2 AMP/SiO₂ 吸附剂的制备

结合旋转蒸发减压法与孔内结晶法,将磷钼酸铵负载到二氧化硅载体内,具体的合成过程如下:取定量的二氧化硅基材放置在圆底烧瓶中,向烧瓶中加入磷钼酸和乙醇的混合溶液。将圆底烧瓶放置在旋转蒸发仪中,通过负压及水浴的作用,乙醇溶液不断的蒸发,磷钼酸在负压作用下被灌入到二氧化硅孔道里。待旋转蒸发仪中磷钼酸均匀分散在二氧化硅的孔道里,将圆底烧瓶内的固体物质取出,放置在真空烘箱里干燥 24 h。将干燥后的物质放置于抽气烧瓶中,向其中加入 50 mL 2 mol/L 的氯化铵溶液,同时进行减压操作,氯化铵在负压作用下随着溶液进入到二氧化硅的孔道内与磷钼酸发生结晶反应生成磷钼酸铵纳米颗粒。用去离子水多次清洗在载体材料上没有反应完全的氯化铵。最后,真空干燥 24 h 即得到实验所用的硅基磷钼酸铵(AMP/SiO₂)吸附剂。采用 AMP/SiO₂ 分离模拟高放废液中的 Cs(I) 得到二次固体废物 AMP-Cs/SiO₂^[6]。

1.3 AMP-Cs/SiO₂ 的烧结实验及表征

为了固定 Cs,将 AMP-Cs/SiO₂ 在不同温度下(400~1 200 °C)进行烧结,并对烧结后的产物进行 SEM 表征,得到烧结产物的表面特性和尺寸大小;对烧结产物进行 XRD 表征,得到烧结样品的结构特征;对烧结产物进行 XRF 表征,得到温度变化下烧结产物对 Cs 的固定效果。

1.4 AMP-Cs/SiO₂-allophane 的烧结实验及表征

将一定量的 AMP-Cs/SiO₂ 与水铝英石进行混合并均匀研磨,放置混合物(AMP-Cs/SiO₂-allophane,AMP-Cs/SiO₂ 与水铝英石的质量比为 1:1,主要成分如表 1 所示)于柱状磨具中冷压成型(成型压力设置为 40 MPa)。将成型后的样品

表 1 水铝英石和 AMP-Cs/SiO₂-allophane 的主要成分

Table 1 Main components of allophane and AMP-Cs/SiO₂-allophane

吸附剂	w(SiO ₂)/ %	w(Al ₂ O ₃)/ %	w(Fe ₂ O ₃)/ %	w(CaO)/ %	w(K ₂ O)/ %	w(Na ₂ O)/ %	w(MoO ₃)/ %	w(Cs ₂ O)/ %	w(P ₂ O ₅)/ %
水铝英石	78.78	12.39	3.51	2.38	1.64	0.48			
AMP-Cs/SiO ₂ -allophane	36.42	10.85	1.03				49.15	2.15	0.35

1.5 固化体的浸出实验

为了更全面地获得固化体的特性,有必要研究固化体的抗浸出性能。将固化体放置在 40 mL 的有盖玻璃瓶中,向其中加入不同的浸出液(去离子水、0.1 mol/L NaCl、0.1 mol/L HNO₃、0.1 mol/L NaOH)30 mL,在 25 °C 和 90 °C 的浸出液中浸泡 28 d。浸泡 28 d 后,采用砂芯漏斗对浸出液进行过滤,通过原子吸收光谱对浸出液中 Cs(I) 的浓度进行测试,Cs(I) 的浸出率(NL)定义如下^[8]:

$$NL = \frac{C_t \times V}{m(Cs)} \times \frac{m_0}{S \times t} \quad (1)$$

式中: C_t 代表 Cs(I) 在浸出液中的质量浓度, g/cm^3 ; $m(Cs)$ 是 Cs 在固化体中的质量, g ; V 是浸出液的体积, cm^3 ; m_0 是固化体的质量, g ; S 是固化体的表面积, cm^2 ; t 是进行浸出实验的时间, d 。

2 结果与讨论

2.1 烧结 AMP-Cs/SiO₂ 的表征

2.1.1 烧结 AMP-Cs/SiO₂ 的 SEM 表征 AMP-Cs/SiO₂ 在不同温度下(800、1 000、1 200 °C)烧结 1 h 后的 SEM 表征结果示于图 1。如图 1 所示,未烧结的 AMP-Cs/SiO₂ 呈完整的圆球状,表面为均匀的多孔结构,粒径大小约为 50 μm。与未烧结样品相比,AMP-Cs/SiO₂ 在 800 °C 烧结后,样品仍保持完整的圆球状,粒径大小变化不明显,仍为 50 μm,但是样品表面发生熔融现象致使表面的孔隙率降低得到更致密的结构。当温度高于 1 000 °C,样品发生聚团,由典型的圆球状变为

在不同温度下(400~1 200 °C)烧结 1 h,即获得在不同温度下烧结的固化体。对固化体进行 SEM 表征,以判断固化体的表面形态的变化;对固化体进行 XRD 测试,得到固化体结构特征;对固化体进行 XRF 表征,得到固化体对 Cs 的固定效果;对固化体的抗压强度进行测试。

无规则的形状,且表面的熔融现象加剧,表面的多孔性因熔融现象的发生而减少,样品的粒径由 50 μm 降低到 10 μm。由以上结果可知,AMP-Cs/SiO₂ 在高于 1 000 °C 进行烧结后实现了体积减容。

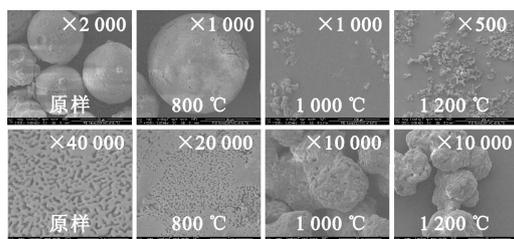


图 1 原样和烧结的 AMP-Cs/SiO₂ 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of fresh and sintered AMP-Cs/SiO₂

2.1.2 烧结 AMP-Cs/SiO₂ 的 XRD 表征

AMP-Cs/SiO₂ 在不同温度下(400~1 200 °C)烧结 1 h 后的 XRD 表征结果示于图 2。如图 2 所示,在 400 °C 烧结,所有的衍射峰均属于 Cs₃PMo₁₂O₄₀,说明 AMP-Cs/SiO₂ 的结构没有发生变化。当烧结温度由 500 °C 增加到 900 °C,除了检测到 Cs₃PMo₁₂O₄₀ 的衍射峰,还检测到 MoO₃ ($2\theta = 12.65^\circ, 23.27^\circ, 27.22^\circ, 38.76^\circ$) 的衍射峰,说明 Cs₃PMo₁₂O₄₀ 发生了部分分解产生 MoO₃。除 MoO₃ 外,Cs₃PMo₁₂O₄₀ 高温分解产生的产物还有 P₂O₅ 和 Cs₂O,但由于 P₂O₅ 和 Cs₂O 的含量太少不能达到 XRD 的检测限未能检测出来^[9]。当烧结温度由 1 000 °C 增加到 1 100 °C,Cs₃PMo₁₂O₄₀

的衍射峰完全消失,所有的衍射峰归于 SiO_2 ($2\theta=21.91^\circ, 28.37^\circ, 31.34^\circ, 36.11^\circ$) 和 Mo_9O_{26} (除 SiO_2 的衍射峰外所有衍射峰属于 Mo_9O_{26}) 的衍射峰。 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的结构完全发生破坏,分解产生 Mo_9O_{26} ,且样品中无定型的 SiO_2 转化为晶态 SiO_2 。当烧结温度达到 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$,所有的衍射峰都属于晶态 SiO_2 ,没有检测到 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 及其分解产物的衍射峰,说明 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的高温分解产物钼氧化物发生升华。由以上结果可知,随着烧结温度的增加,AMP-Cs/ SiO_2 的结构发生破坏,Cs 以 Cs_2O 的形式发生挥发,AMP-Cs/ SiO_2 烧结后不能形成稳定固化 Cs 的晶态物质,对 Cs 具有较差的固定效果。

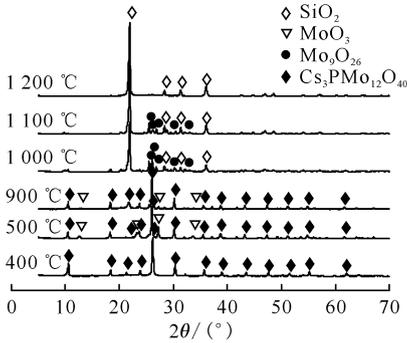


图2 AMP-Cs/ SiO_2 烧结 1 h 后的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of AMP-Cs/ SiO_2 sintered for 1 h

2.1.3 烧结 AMP-Cs/ SiO_2 的 XRF 表征 对烧结前后的 AMP-Cs/ SiO_2 进行波长色散型 X 射线荧光光谱仪分析,得到 AMP-Cs/ SiO_2 在不同温度下对 Cs 的固定率,结果列于表 2。由表 2 可知,当烧结温度为 $400\ ^\circ\text{C}$ 时,AMP-Cs/ SiO_2 对 Cs 的固定率为 100% ,随着烧结温度由 $500\ ^\circ\text{C}$ 增加到 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$,烧结产物对 Cs 的固定率由 93% 下降到 40% 。随着烧结温度的增加,AMP-Cs/ SiO_2 结构发生破坏的程度越高,其对 Cs 的固定率就越低。在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$,样品对 Cs 的固定率保持在 40% ,可能是由于样品表面的孔隙率随着烧结温度的增加而降低,阻止了部分 Cs 的挥发。同样,样品中 Mo 和 P 的固定率随着烧结温度的增加而逐渐降低。在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$,检测到的 Mo 和 P 的固定率少于 0.1% 。根据文献[10]可知,几乎所有的 Mo 和 P 以钼化合物和磷化合物(主要是 MoO_3 和 P_2O_5)的形式发生了升华,这与 XRD 结果一致。结合 SEM、XRD 和 XRF 表征可知,AMP-Cs/

SiO_2 在高于 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 下烧结,二次固体废物发生了体积减容,但是,高温烧结后的样品结构发生破坏,不能形成稳定固化 Cs 的晶态物质,对 Cs 的固定效果低。

表 2 AMP-Cs/ SiO_2 烧结前后对 Cs 的固定率

Table 2 Immobilization percentage of Cs on fresh and sintered AMP-Cs/ SiO_2

温度/ $^\circ\text{C}$	固定率/ $\%$	温度/ $^\circ\text{C}$	固定率/ $\%$
原样	100	800	77
400	100	900	70
500	93	1 000	66
600	90	1 100	47
700	85	1 200	40

2.2 添加水铝英石对 Cs 的固定效果

2.2.1 烧结 AMP-Cs/ SiO_2 -allophane 的 EDS 表征 AMP-Cs/ SiO_2 -allophane 在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 烧结后的 EDS 能谱分析结果示于图 3。如图 3 所示,检测到 Si、O、Al、Cs、P 等元素,且这些元素在烧结固体表面分布均匀,Cs 在整个固化体中的质量分数为 3.4% ,说明在烧结的过程中可能形成了含 Cs 的结晶物质抑制了 Cs 的挥发。未检测到 Mo 元素,说明在烧结过程中 AMP-Cs/ SiO_2 发生了分解反应,大量的 Mo 发生了挥发。

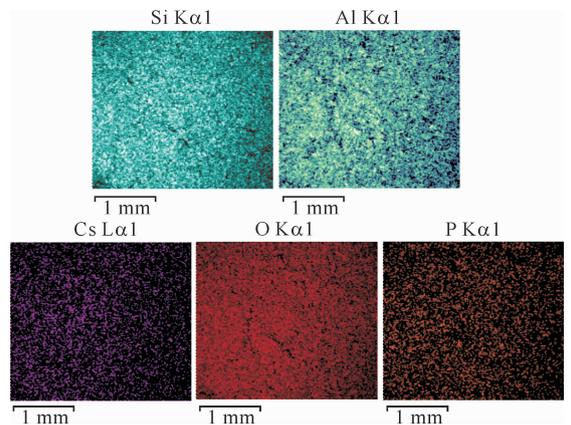


图3 AMP-Cs/ SiO_2 -allophane 在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 烧结后的 EDS 图

Fig. 3 EDS of AMP-Cs/ SiO_2 -allophane sintered at $1\ 200\ ^\circ\text{C}$

2.2.2 烧结 AMP-Cs/ SiO_2 -allophane 的 XRD 表征 AMP-Cs/ SiO_2 -allophane 压制成型后在不同温度($400\sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$)烧结 1 h 后的 XRD 测试

制样结果示于图4。通过XRD测试,分析总结样品结晶相列于表3。当烧结温度为400℃时,由于水铝英石属于无定型的非晶体物质,检测到 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,说明烧结样品中AMP-Cs/ SiO_2 仍保持 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的晶体结构。随着烧结温度从500℃增加到600℃,除检测到 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 外,还检测到 MoO_3 ,说明烧结样品中AMP-Cs/ SiO_2 发生部分分解。当烧结温度为700℃,没有检测到 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,检测到 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$,说明 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 完全发生了分解, $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 分解的产物为 P_2O_5 、 Cs_2O 和 MoO_3 (式(2))。 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 分解产生的 MoO_3 与水铝英石的主要成分 Al_2O_3 反应生成了 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (式(3))。不添加水铝英石,AMP-Cs/ SiO_2 在烧结温度达到1000℃时其晶体结构才完全发生破坏。添加水铝英石后,AMP-Cs/ SiO_2 -allophane中的AMP-Cs/ SiO_2 结构发生完全破坏的温度降低了。产生这一现象的主要原因是:当添加水铝英石后,在700~800℃,水铝英石中的主要成分 Al_2O_3 与 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的分解产物 MoO_3 发生反应,根据化学平衡原理,消耗了式(2)产生的 MoO_3 ,加速式(2)向生成 MoO_3 的方向进行,促进了 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的分解,使得 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 发生完全分解的温度降低。当烧结温度为900℃,检测到 SiO_2 、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 和 $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}$ 的

衍射峰,没有检测到 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的衍射峰,说明 SiO_2 由非晶型转变为晶态,AMP-Cs/ SiO_2 -allophane的有效成分 Al_2O_3 与 SiO_2 反应生成了 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 。同时,AMP-Cs/ SiO_2 -allophane的主要成分 Al_2O_3 与 SiO_2 和 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 分解产生的 Cs_2O 反应生成了 $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}$ (式(4))。随着烧结温度的继续增加,生成的 SiO_2 、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 和 $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}$ 周围的杂峰变少,说明 $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}$ 的结晶性能增强。AMP-Cs/ SiO_2 -allophane压制成型后,随着烧结温度的增加,产生稳定的固化Cs的结晶物质 $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}$,这与EDS中分析得到的结果一致。

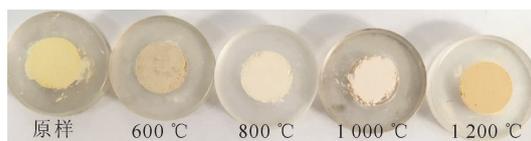
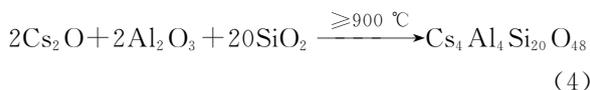
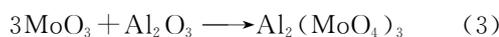
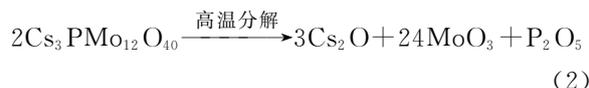


图4 AMP-Cs/ SiO_2 -allophane原样与烧结样品XRD制样

Fig. 4 XRD samples of fresh and sintered AMP-Cs/ SiO_2 -allophane

表3 AMP-Cs/ SiO_2 -allophane烧结后的结晶相
Table 3 Crystal phases of sintered AMP-Cs/ SiO_2 -allophane

AMP-Cs/ SiO_2 -allophane	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃	900℃	1 000℃	1 100℃	1 200℃
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	+	+	+						
MoO_3		+	+						
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$				+	+				
$\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}$						+	+	+	+
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$						+	+	+	+
SiO_2						+	+	+	+

备注: +表示该温度下可检测到该XRD结晶相

2.2.3 烧结AMP-Cs/ SiO_2 -allophane的XRF表征
AMP-Cs/ SiO_2 -allophane在不同温度下烧结后对Cs的固定率列于表4。如表4所示,当烧结温度从400℃增加到900℃,AMP-Cs/ SiO_2 -allophane对Cs的固定率保持100%;烧结温度从1000℃增加到1200℃,AMP-Cs/ SiO_2 -allophane对Cs的固定率为96%。在高温烧结过程

中,AMP-Cs/ SiO_2 的分解以及 $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}$ 的形成均需要一定的时间,导致水铝英石还未对 Cs_2O 进行捕捉时,少量的 Cs_2O 就已经发生了挥发,导致部分 Cs_2O 未能被水铝英石进行有效固定。添加水铝英石作为固定基材,烧结温度高于1000℃,AMP-Cs/ SiO_2 对Cs仍具有良好的固定效果。

表4 AMP-Cs/SiO₂-allophane 烧结前后对 Cs 的固定率
Table 4 Immobilization percentage of Cs on fresh and sintered AMP-Cs/SiO₂-allophane

温度/℃	固定率/%	温度/℃	固定率/%
原样	100	800	100
400	100	900	100
500	100	1 000	96
600	100	1 100	96
700	100	1 200	96

2.2.4 固化体的抗压强度 固化体的抗压性能是保证固化体包装、运输和地质储存的重要参数之一。AMP-Cs/SiO₂-allophane 在不同温度下烧结 1 h 后固化体的抗压强度列于表 5。如表 5 所示,随着烧结温度的增加,固化体的抗压强度增强。可能是由于随着烧结温度的增加,AMP 的结构发生破坏,Mo 氧化物和 P 氧化物发生挥发,形成稳定的结晶物质 Cs₄Al₄Si₂₀O₄₈,且 SiO₂ 由无定型态转化为定型态加强了固化体的抗压强度。当烧结温度 ≥ 1 000 ℃ 时,固化体的抗压强度 ≥

表5 AMP-Cs/SiO₂-allophane 烧结后的抗压强度
Table 5 Compressive strength of sintered AMP-Cs/SiO₂-allophane

温度/℃	抗压强度/MPa	温度/℃	抗压强度/MPa
400	3.57	1 000	12.92
600	5.82	1 200	19.68
800	9.43		

表6 AMP-Cs/SiO₂-allophane 固化体不同浸出液中 Cs(I) 的浸出率

表6 Leachability of Cs(I) from different leachants of AMP-Cs/SiO₂-allophane

浸出温度/℃	浸出时间/d	10 ⁴ 浸出率/(g·cm ⁻² ·d ⁻¹)			
		DW	0.1 mol/L NaCl	0.1 mol/L HNO ₃	0.1 mol/L NaOH
25	28	0.30	0.31	4.2	6.5
90	28	1.6	1.8	36	41

3 结论

AMP/SiO₂ 分离模拟高放废液中的 Cs(I) 后产生的二次固体废物 AMP-Cs/SiO₂ 在高于 1 000 ℃ 烧结后,实现了二次固体废物的体积减容,但对 Cs 的固定率仅为 40%。添加水铝英石为固化基材,高温烧结 AMP-Cs/SiO₂-allophane

12.92 MPa,大于 GB 14569.1-2011 水泥固化体抗压性能要求的不小于 7 MPa^[11-12]。

2.3 固化体中 Cs(I) 的浸出性能

固化体中核素的抗浸出性能是研究固化体地质储存耐久性的重要参数之一。将压制成型的 AMP-Cs/SiO₂-allophane(1:1) 在 1 200 ℃ 烧结 1 h 后的固化体分别放置在 25 ℃ 和 90 ℃ 的浸出液(去离子水(DW)、0.1 mol/L NaCl、0.1 mol/L HNO₃、0.1 mol/L NaOH)中浸泡 28 d 后,得到 Cs 的浸出率,列于表 6。在 25 ℃ 浸出液中,固化体中 Cs 的浸出率的大小顺序为 0.1 mol/L NaOH > 0.1 mol/L HNO₃ ≥ 0.1 mol/L NaCl ≈ DW; 在 90 ℃ 浸出液中,固化体中 Cs 的浸出率的大小顺序为 0.1 mol/L NaOH > 0.1 mol/L HNO₃ ≥ 0.1 mol/L NaCl ≈ DW。在相同浸出液中,固化体在 90 ℃ 浸出液中 Cs 浸出率高于在 25 ℃ 浸出液中,主要原因是:高温下溶液中分子的运动速率加快,加剧了溶液中的分子与固化体表面的碰撞次数,更利于溶液分子通过固化体表面扩散进入到固化体内部浸出 Cs 且高温下溶质分子反应活性增加,对固化体的侵蚀能力增强。固化体在 0.1 mol/L HNO₃ 和 0.1 mol/L NaOH 中 Cs 的浸出率较 DW 和 0.1 mol/L NaCl 中高,主要是由于酸和碱溶解了基体中的 Al 和 Si。固化体在 25 ℃ 的 DW 中浸出 28 d 后,Cs(I) 的浸出率约为 3 × 10⁻⁵ g/(cm²·d),在 90 ℃ 的 DW 中浸出 28 d 后,Cs(I) 的浸出率约为 1.6 × 10⁻⁴ g/(cm²·d),这一结果与玻璃固化体中 Cs(I) 的浸出率相当^[13-14]。

得到的固化体因形成稳定的晶态物质 Cs₄Al₄Si₂₀O₄₈,对 Cs(I) 的固定率高于 96%,抗压强度大于 7 MPa,在 25 ℃ 去离子水中对 Cs(I) 的浸出率较低,约为 3 × 10⁻⁵ g/(cm²·d)。添加水铝英石为固定基材,有利于对二次固体废物 AMP-Cs/SiO₂ 中易迁移核素 Cs 的固化处理。

参考文献:

- [1] 章泽甫,王俊峰,张天祥. 动力堆核燃料后处理工学[M]. 北京:中国原子能出版社,2013:190-200.
- [2] 任凤仪,周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京:中国原子能出版社,2006:106-130.
- [3] 周贤玉. 核燃料后处理工程[M]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2009:100-110.
- [4] 王启龙,吴艳,韦悦周. 硅基磷钼酸铵吸附剂的合成及其对 Cs 的吸附[J]. 核化学与放射化学, 2016,36(4):210-215.
- [5] 王兰,侯晨曦,樊龙,等. 矿物固化含 Sr、Cs 放射性废物研究进展[J]. 材料导报 A:综述篇,2017,31(2):106-111.
- [6] Zhang X X, Wu Y, Chen B C, et al. The effect of γ -ray irradiation on the adsorption properties and chemical stability of AMP/SiO₂ towards Cs(I) in HNO₃ solution[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2016, 310(2): 905-910.
- [7] 刘坤贤,王邵,韩建平,等. 放射性废物处理与处置[M]. 北京:中国原子能出版社,2012:197-220, 355-377.
- [8] Ikarashi Y, Mimura H, Nakai T, et al. Selective cesium uptake behavior of insoluble ferrocyanide loaded zeolites and development of stable solidification method[J]. J Ion Exch, 2014, 25(4): 212-219.
- [9] Rocchiccioli D C, Aouissi A, Bettahar M M. Catalysis by 12-molybdophosphates 1: catalytic reactivity of 12-molybdophosphoric acid related to its thermal behavior investigated through IR, Raman, Polarographic, X-ray diffraction studies: a comparison with 12-molybdosilicic acid[J]. J Catal, 1996, 164(1): 16-27.
- [10] Kircher C C, Crouch S R. Kinetics of the formation and decomposition of 12-molybdophosphate[J]. J Anal Chem, 1983, 55(2): 242-248.
- [11] 原核工业第二研究设计院. GB 14569.1-2011 低、中水平放射性废物固化体性能要求:水泥固化体[S]. 2011.
- [12] 姜自超,丁建华,汪宏涛,等. 沸石细度对磷酸镁水泥固化体性能影响及¹³³Cs固化机理[J]. 硅酸盐学报,45(5):674-678.
- [13] Amini M M, Ahanj M. Leach of cesium and barium from sol-gel derived zincborosilicate and borosilicate glasses[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2000, 18(2): 119-125.
- [14] Xu Z, Okada T, Nishimura F, et al. Phase separation of cesium from lead borosilicate glass by heat treatment under a reducing atmosphere[J]. J Hazard Mater, 2016, 317(5): 622-631.