高放废液煅烧物与基础玻璃高温反应物相与结构转变研究

方 广[1],徐冬青[1],谭盛恒[2],张 华[2],贾瑞东[1],徐 凯[1]
(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室,武汉 430070;2. 中国原子能科学研究院放射化学研究所,北京 102413)

摘要:高放废液玻璃固化是我国亟待突破的关键环节之一,而高放废液玻璃固化过程中高放废液与基础玻璃反应发生的物相转变与结构变化一直是关注的重点。本文以模拟高放废液煅烧物和基础玻璃的混合物为研究对象,利用DSC、原位XRD、NMR、Raman等表征方法开展玻璃固化过程中高温反应物相与结构变化研究。研究结果表明:模拟高放废液煅烧物在~700 ℃开始溶解于基础玻璃中,并在800~900 ℃生成系列硅(铝)酸盐中间物相;煅烧物与基础玻璃高温反应过程中,高放废液中的大量玻璃网络改变体溶入基础玻璃中,导致玻璃网络聚合度下降。

关键词:高放废液;玻璃固化;物相转变;玻璃结构;高温反应;硅酸盐玻璃
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-4075-06

Phase and Structure Transitions of High-Level Liquid Waste Calcine and Glass at Elevated Temperature

FANG Guang[1], *XU Dongqing*[1], *TAN Shengheng*[2], *ZHANG Hua*[2], *JIA Ruidong*[1], *XU Kai*[1]
(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The vitrification of high-level liquid waste (HLLW) is one of the challenges in the reprocessing of spent nuclear fuel in China. The feed-to-glass conversion comprising quite complex chemical reactions and structure transitions has been of great concern. In this paper, the phase and structure transitions of the heat-treated feed (mixture of simulated HLLW calcine and glass frit) during vitrification were analyzed with DSC, in-situ XRD, NMR and Raman. The results show that the simulated HLLW calcine begins to dissolve in the glass frit at ~700 ℃, and the intermediate phases of aluminosilicates appeare at 800~900 ℃. During the reactions of HLLW calcine and glass frit at elevated temperatures, most of network modifiers from HLLW enter into the glass network of glass frit, resulting in a decrease of the network polymerization.

Key words: high-level liquid waste; vitrification; phase transition; glass structure; elevated temperature reaction; silicate glass

0 引 言

为实现核能的安全、可持续发展,我国已确立了核燃料闭式循环路线,但核燃料循环过程中会产生大量放射性废液,其中高放废液(high-level liquid waste, HLLW)放射性比活度高,含有的放射性核素半衰期长,生物毒性高,若暴露在自然界中,将对生物体造成严重危害。因此,必须对高放废液进行固化处理,并与生物圈隔绝[1]。目前,玻璃固化技术是全球唯一工业应用的高放废液固化处理技术,而硼硅酸盐玻璃则是研究和使用最为广泛的固化基材[2-4]。回转煅烧是两步法玻璃固化工艺中的第一步,高放废液在回转炉中蒸发脱硝、浓缩干燥后分解得到煅烧产物;在第二步中,煅烧产物在感应熔炉中与基础玻璃一起熔制,最终得到玻

收稿日期:2022-08-23;**修订日期**:2022-09-08
基金项目:国家自然科学基金(21876138)
作者简介:方 广(1995—),男,博士研究生。主要从事放射性废物玻璃固化方面的研究。E-mail:735308159@qq.com
通信作者:徐 凯,博士,研究员。E-mail:kaixu@whut.edu.cn

璃固化体[5]。

高放废液组成复杂,一般包含30余种元素,其煅烧物与基础玻璃熔制过程中发生的物理化学反应和结构变化极其复杂,煅烧物向玻璃态转变发生的宏观与微观转变程度是安全固化放射性核素的依据,也是高放废液玻璃固化领域重点关注的问题之一[6-8]。例如,法国原子能委员会(CEA)Schuller团队[9]在简化体系中运用差热-热重分析、X射线衍射与透射电镜等表征手段,分析了$Al(NO_3)_3$-$NaNO_3$二元体系在加热过程中发生的物理化学反应与物相转变信息。武汉理工大学徐凯等[10-11]以美国Hanford典型模拟高放废液与玻璃添加剂(矿物原料)为研究对象,通过解析不同热处理温度下样品的成分、物相及显微结构变化,并根据焦耳加热陶瓷电熔炉内的温度场分布特征,确定了炉内不同位置对应的特征反应。

以上研究为揭示高放废液向玻璃态转变提供了一定的数据支撑,但高放废液玻璃固化过程中,其煅烧物与基础玻璃间发生的物相转变与结构变化仍不清晰。因此,本文以模拟高放废液煅烧物和基础玻璃的混合物为研究对象,利用差式扫描量热仪与高温原位X射线衍射仪研究高放废液煅烧物与基础玻璃在高温反应过程中的吸放热行为及物相转变规律,并通过固体核磁共振波谱仪和拉曼光谱仪对样品进行结构表征,探究基础玻璃与煅烧物反应过程中的结构演变规律,为高放废液玻璃固化过程中的物相转变与结构变化提供数据信息。

1 实 验

1.1 样品制备

33 GW·d/tU(表示每公吨浓缩铀在一定的运转天数内可以产生33 GW的能量[12])燃耗模拟高放废液[13]经蒸发、煅烧(500~700 ℃)后获得模拟高放废液煅烧物,其化学组成如表1所示,主要由稀土元素,Zr、Mo及Fe等过渡金属元素,Cs、Sr等碱金属与碱土金属元素组成。

按基础玻璃设计化学组成,用电子天平称取120 g配合料(其中B_2O_3、CaO和Na_2O分别以H_3BO_3、$CaCO_3$和Na_2CO_3的形式引入,其他组分均以氧化物的形式引入,所用试剂均为分析纯,购于国药集团),置于混样机混合均匀。将混合均匀的配合料置于150 mL刚玉坩埚内,并移至1 300 ℃马弗炉中保温1 h,然后将玻璃液迅速取出淬冷,粉碎至约75目(200 μm),制得基础玻璃样品。

按质量分数为20.50%的废物氧化物包容率称量模拟高放废液煅烧物与基础玻璃(废物玻璃最终设计化学组成),混合,研磨均匀,制得煅烧物与基础玻璃混合样品,记为配合料。称量3 g样品置于10 mL刚玉坩埚中,在马弗炉中以5 ℃/min的升温速率分别加热至600 ℃、800 ℃、1 000 ℃、1 200 ℃,随后取出,于空气中冷却,获得热处理混合样品。

表1 模拟高放废液煅烧物、基础玻璃和废物玻璃化学组成

Table 1 Chemical composition of simulated HLLW calcine, glass frit and waste glass

Composition	Mass fraction/%		
	Simulated HLLW calcine	Glass frit	Waste glass
SiO_2	0.04	40.20	40.24
Na_2O	—	21.90	21.90
B_2O_3	—	10.80	10.80
TiO_2	—	3.30	3.30
CaO	0.01	2.20	2.21
Al_2O_3	0.03	1.10	1.13
CeO_2 *	4.01	—	4.01
ZrO_2	3.60	—	3.60
Nd_2O_3 *	2.70	—	2.70
MoO_3	2.42	—	2.42
La_2O_3 *	2.06	—	2.06
Cs_2O	1.93	—	1.93
Fe_2O_3	1.59	—	1.59
Co_2O_3	0.71	—	0.71
SrO	0.58	—	0.58

续表

Composition	Mass fraction/%		
	Simulated HLLW calcine	Glass frit	Waste glass
BaO	0.40	—	0.40
Other	0.42	—	0.42
SUM	20.50	79.50	100.00

注:稀土元素 Ce、Nd 及 La 用于替代 U、Pu 等放射性元素。

1.2　测试表征

分别取 ~50 mg 配合料和基础玻璃,采用差示扫描量热仪(DSC,NETZSCH,STA449 F3)分析样品在 200 ~1 200 ℃的吸放热行为。升温速率为 10 ℃/min,保护气氛为 N_2。

利用高温原位 X 射线衍射仪(XRD,Bruker,D8 DISCOVER)分析不同温度下配合料的物相转变。将混合均匀的样品置于钽坩埚内,先用 XRD 分析室温(room temperature, RT)下样品的物相组成,再以 10 ℃/min 的升温速率从室温升至目标温度(600 ℃、700 ℃、800 ℃、900 ℃)后开始扫描,扫描范围为 $2\theta = 15° \sim 35°$,扫描步长为 0.02°。根据衍射峰的相对强度,对反应过程中产生的物相进行半定量分析。

采用核磁共振波谱仪(NMR,Bruker,AVANCE III 400MHz)及拉曼光谱仪(Raman,Horiba,LabRAM HR Evolution)对热处理样品进行结构表征。其中:^{29}Si NMR 测试时使用 7 mm 魔角旋转(magic angel spinning, MAS)探头,共振频率为 79.494 MHz,魔角旋转频率为 5 kHz,循环延迟时间为 30 s,累计 400 次;^{27}Al NMR 测试使用 4 mm MAS 探头,共振频率为 104.3 MHz,魔角旋转频率为 10 kHz,循环延迟时间为 2 s,累计 2 048 次;Raman 测试所用激光器波长为 532 nm,测试波数为 200 ~1 600 cm^{-1}。

2　结果与讨论

2.1　DSC 分析

图 1 为升温速率为 10 ℃/min 时配合料和基础玻璃的 DSC 曲线。配合料在 ~500 ℃时出现玻璃转变温度(T_g),这是由基础玻璃的转变特性引起的,而在 600 ~ 1 000 ℃出现两个较为明显的放热峰,分别在 ~650 ℃和 ~860 ℃,表明配合料的物相反应在此温度区间发生。

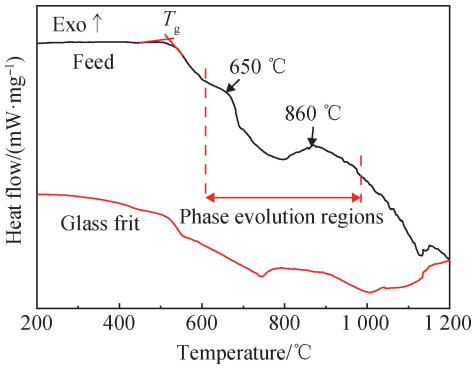


图 1　升温速率为 10 ℃/min 时样品的 DSC 曲线

Fig. 1　DSC curves of samples at heating rate of 10 ℃/min

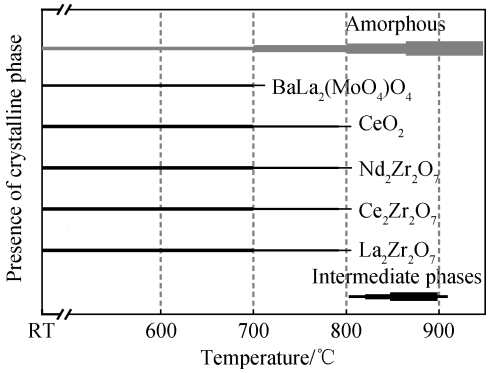


图 2　不同温度热处理样品高温原位 XRD 物相分析结果(线条粗细表示物相的相对含量)

Fig. 2　Phases analysis results of heat-treated samples at different temperatures determined by high-temperature in-situ XRD (thickness of bar represents relative content of phase)

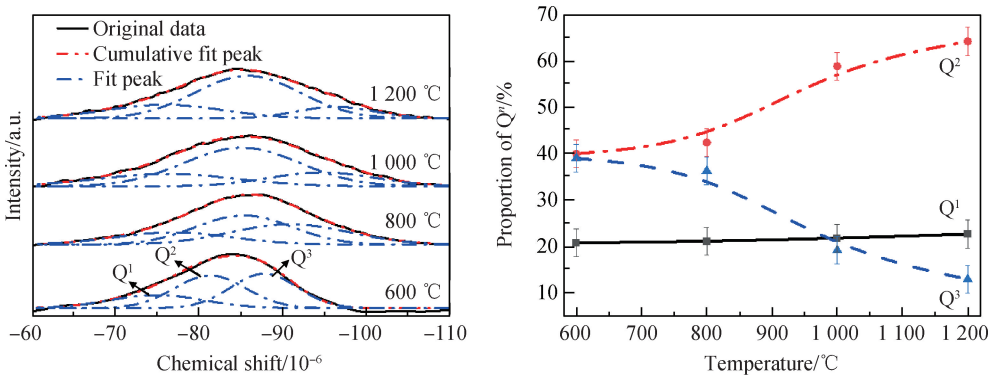
2.2　物相转变分析

配合料的高温原位 XRD 物相转变分析总结如图 2 所示。室温下,配合料中峰信号体现了煅烧物的物相组成,包括钼酸盐(如 $BaLa_2(MoO_4)_4$(PDF#35-0365))、稀土氧化物(如 CeO_2(PDF#43-1002))和稀土锆酸盐

(如 $Nd_2Zr_2O_7$(PDF#17-0458)、$Ce_2Zr_2O_7$(PDF#08-0221)和 $La_2Zr_2O_7$(PDF#50-0837)等)。当温度升高至 700 ℃时,钼酸盐物相消失,玻璃相含量增加,其余物相含量基本保持不变,表明在 700 ℃时煅烧物与基础玻璃开始反应,这也对应 DSC 曲线中微弱的放热峰。当温度升高至 900 ℃时,稀土氧化物与稀土锆酸盐物相消失,表明煅烧物中氧化物与稀土锆酸盐已经与基础玻璃反应。在 800~900 ℃时,煅烧物中的初始物相逐渐消失,同时出现一系列硅(铝)酸盐中间物相,如 $CaAl_2SiO_6$(PDF#25-1456)、$CaAl_2O_4$(PDF#70-0134)、$CaFe(Si_2O_6)$(PDF#87-1695)和 Na_2SiO_3(PDF#72-0079)等,这些中间物相的析出对应 DSC 曲线在 900 ℃附近的放热峰。当温度超过 900 ℃时,硅(铝)酸盐中间物相逐渐消失,样品转变为非晶态。

2.3　结构变化分析

为了解配合料中基础玻璃在不同温度下的结构变化,对热处理样品进行了^{29}Si MAS NMR 和^{27}Al MAS NMR 测试。在硅酸盐玻璃的 NMR 谱中,硅氧四面体结构单元 Q^n 一般具有特征化学位移:Q^3(-95×10^{-6}~-90×10^{-6})、Q^2(-90×10^{-6}~-80×10^{-6})和 Q^1(-76×10^{-6}~-68×10^{-6})[14]。样品在 -60×10^{-6}~-110×10^{-6}去卷积分峰拟合^{29}Si MAS NMR 谱及 Q^n 占比随温度变化见图 3。600 ℃热处理样品时,配合料中 Q^1 占比较少,主要是 Q^2 与 Q^3。由 DSC 和 XRD 结果可知,此时基础玻璃尚未与煅烧物反应,因此主要反映基础玻璃的结构信息。当温度升高至 800 ℃时,Q^3 占比略有下降,同时 Q^1 和 Q^2 占比略有增加,表明玻璃网络聚合度开始降低。由 XRD 分析可知,该温度下玻璃网络结构的演变可能是由钼酸盐及煅烧物中的其他物相溶解引起的。随着温度($T>800$ ℃)进一步升高,Q^2 占比明显升高,Q^3 占比明显降低,说明玻璃网络聚合度下降明显,这主要是由于配合料反应过程中,煅烧物中大量玻璃网络改变体(如碱金属、碱土金属、过渡金属等)进入玻璃结构[15-16],玻璃网络解聚。



(a) Deconvolution of ^{29}Si MAS NMR spectra　　(b) Proportion of Q^n versus with temperature

图 3　配合料在 600 ℃、800 ℃、1 000 ℃及 1 200 ℃热处理后^{29}Si MAS NMR 谱及 Q^n 占比

Fig. 3　^{29}Si MAS NMR spectra and Q^n proportion of feed after heating treatment at 600 ℃, 800 ℃, 1 000 ℃ and 1 200 ℃

图 4 为不同热处理温度下配合料的^{27}Al MAS NMR 谱。结果显示 Al^{3+} 在煅烧物与基础玻璃熔制过程中出现[AlO_4](~60×10^{-6})与[AlO_6](~10×10^{-6})两种配位形式。600 ℃时,基础玻璃尚未与煅烧物反应,NMR 谱表现出基础玻璃的性质,Al^{3+} 以[AlO_4]网络形成体的形式存在[17];800 ℃时,煅烧物与基础玻璃已开始反应,生成硅(铝)酸盐中间物相,从而出现[AlO_6]配位位移;当温度升高至 1 000 ℃时,[AlO_6]位移信号增加,可能是由于样品在空气冷却过程中析出更多硅(铝)酸盐结晶相。

配合料在不同热处理温度下的拉曼光谱如图 5 所示。600 ℃时,配合料中较高含量的 CeO_2 使样品在 450 cm^{-1}处出现一个较强的[CeO_4]拉曼特征峰[18],而 800~1 200 cm^{-1}处的包络峰体现了基础玻璃的非晶态结构。随着温度的升高,[CeO_4]峰强逐渐减弱,到 1 200 ℃时完全消失,表明随着温度的升高,[CeO_4]逐渐被基础玻璃溶解并在 1 200 ℃时完全进入玻璃网络结构。321 cm^{-1}和 897 cm^{-1}处的两个特征峰分别对应 MoO_4^{2-} 的弯曲振动和伸缩振动[19],该系列特征峰在热处理温度范围内均存在,进一步表明 Mo^{6+} 是以 MoO_4^{2-} 的形式存在于玻璃网络结构中,与谭盛恒等[19-20]的研究结果一致。

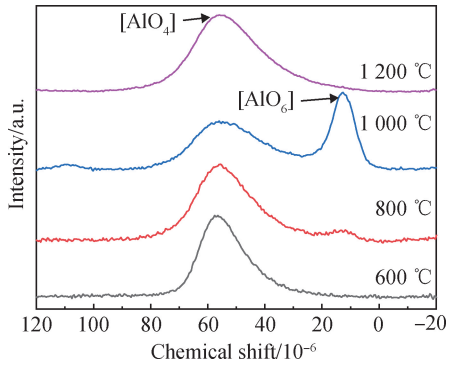


图 4　配合料在 600 ℃、800 ℃、1 000 ℃及 1 200 ℃热处理后 ^{27}Al MAS NMR 谱

Fig. 4　^{27}Al MAS NMR spectra of feed after heating treatment at 600 ℃, 800 ℃, 1 000 ℃ and 1 200 ℃

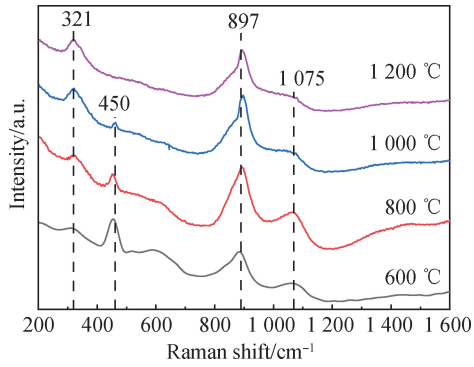


图 5　配合料在 600 ℃、800 ℃、1 000 ℃及 1 200 ℃热处理后拉曼光谱(虚线仅示意特征峰的变化趋势)

Fig. 5　Raman spectra of feed after heating treatment at 600 ℃, 800 ℃, 1 000 ℃ and 1 200 ℃ (dotted lines only show change trend of characteristic peaks)

3　结　论

(1)模拟高放废液煅烧物主要由钼酸盐、稀土氧化物和稀土锆酸盐组成,当温度升高至 700 ~ 900 ℃时,煅烧物逐渐溶解并与基础玻璃反应生成系列硅(铝)酸盐中间物相,中间物相的生成使热处理样品产生[AlO_6]多面体。

(2)高放废液玻璃固化过程中,高放废液煅烧物中大量玻璃网络改变体进入基础玻璃,导致玻璃网络聚合度下降,而 Mo^{6+} 以 MoO_4^{2-} 的形式存在于煅烧物及玻璃网络结构中。

参　考　文　献

[1]　OJOVAN M I, LEE W E. An introduction to nuclear waste immobilisation[M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2005.

[2]　GIN S, ABDELOUAS A, CRISCENTI L J, et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass[J]. Materials Today, 2013, 16(6): 243-248.

[3]　徐　凯. 核废料玻璃固化国际研究进展[J]. 中国材料进展,2016,35(7):481-488 +517.
XU K. Review of international research progress on nuclear waste vitrification[J]. Materials China, 2016, 35(7): 481-488 + 517 (in Chinese).

[4]　GOEL A, MCCLOY J S, POKORNY R, et al. Challenges with vitrification of Hanford high-level waste (HLW) to borosilicate glass-an overview[J]. Journal of Non-Crystalline Solids: X, 2019, 4: 100033.

[5]　VERNAZ É, BRUEZIÈRE J. History of nuclear waste glass in France[J]. Procedia Materials Science, 2014, 7: 3-9.

[6]　MARCIAL J, CHUN J, HRMA P, et al. Effect of bubbles and silica dissolution on melter feed rheology during conversion to glass[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(20): 12173-12180.

[7]　GUILLEN D P, LEE S, HRMA P, et al. Evolution of chromium, manganese and iron oxidation state during conversion of nuclear waste melter feed to molten glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 531: 119860.

[8]　MARCIAL J, KLOUŽEK J, VERNEROVÁ M, et al. Effect of Al and Fe sources on conversion of high-level nuclear waste feed to glass[J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 559: 153423.

[9]　MONTEIRO A, SCHULLER S, TOPLIS M J, et al. Chemical and mineralogical modifications of simplified radioactive waste calcine during heat treatment[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448(1/2/3): 8-19.

[10]　XU K, HRMA P, RICE J, et al. Melter feed reactions at $T \leqslant 700$ ℃ for nuclear waste vitrification[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(10): 3105-3111.

[11]　XU K, HRMA P, RICE J A, et al. Conversion of nuclear waste to molten glass: cold-cap reactions in crucible tests[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(9): 2964-2970.

[12]　WORRALL A. Core and fuel technologies in integral pressurized water reactors (iPWRs)[M]//CARELLI M D, INGERSOLL D T. Handbook of small modular nuclear reactors (second edition). Cambridge: Woodhead Publishing, 2021: 69-93.

[13]　李　争,李泉鑫,张　华,等. 蔗糖脱硝对模拟动力堆高放废液煅烧产物性能及结构的影响[J]. 原子能科学技术,2022,56(3):434-442.

LI Z, LI Q X, ZHANG H, et al. Effect of denitration with sucrose on property and structure of calcinate of simulated PWR high-level liquid waste[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2022, 56(3): 434-442 (in Chinese).

[14] LI H, CHARPENTIER T, DU J C, et al. Composite reinforcement: recent development of continuous glass fibers[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2017, 8(1): 23-36.

[15] ZHU H Z, WANG F, LIAO Q L, et al. Structure features, crystallization kinetics and water resistance of borosilicate glasses doped with CeO_2[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 518: 57-65.

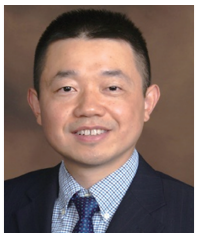
[16] KIM M, HA M G, UM W, et al. Relationship between leaching behavior and glass structure of calcium-aluminoborate waste glasses with various La_2O_3 contents[J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, 539: 152331.

[17] BAEK J Y, SHIN S H, KIM S H, et al. Thermal history driven molecular structure transitions in alumino-borosilicate glass[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(8): 3271-3275.

[18] EL-DAMRAWI G, EL-EGILI K. Characterization of novel CeO_2-B_2O_3 glasses, structure and properties[J]. Physica B: Condensed Matter, 2001, 299(1/2): 180-186.

[19] 谭盛恒,HAND R J. 钼酸盐在硼硅酸盐玻璃体系中的溶解[J]. 中国材料进展,2016,35(7):496-503 +517.
TAN S H, HAND R J. Dissolution of molybdate anions in borosilicate glasses for nuclear waste vitrification use[J]. Materials China, 2016, 35(7): 496-503 +517 (in Chinese).

[20] BREHAULT A, PATIL D, KAMAT H, et al. Compositional dependence of solubility/retention of molybdenum oxides in aluminoborosilicate-based model nuclear waste glasses[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(5): 1714-1729.



徐 凯(1982—),男,研究员,博士生导师,国际玻璃协会(ICG)玻璃固化技术委员会(TC05)副主席。从事危险及核废物玻璃固化科学与技术研究,发表国内外高水平学术论文40余篇,申请国内外发明专利10余项,参编英文(Wiley出版社)书籍1章。近年来,主持国家及企事业委托科研项目10余项,包括国家自然科学基金项目(面上、重点)、国家重点研发计划项目(子课题)等。