

Al₂O₃ 对独居石玻璃陶瓷固化体的影响

廖其龙¹, 廖春娟¹, 向光华¹, 潘社奇², 牟 涛²

(1. 西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010;

2. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907)

摘要: 本文研究了 Al₂O₃ 掺量对独居石玻璃陶瓷固化体结构和化学稳定性的影响。用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和 X 射线衍射 (XRD) 方法表征样品结构, 用溶解速率法和全谱直读等离子体发射光谱 (ICP-OES) 分别测定样品在浸出液中浸泡后的失重速率及各元素的浸出浓度, 以研究固化体的化学稳定性。研究表明: 当 Al₂O₃ 掺量为 4% (摩尔分数) 时, 在 980 °C 下保温 3 h 得到的独居石玻璃陶瓷固化体具有较高的化学稳定性, 浸泡 14 d 时其质量浸出率最低, 约为 8.1 ng/(cm² · min), 其中 Ce、La 元素在浸出液中均未检出; 固化体的主晶相为独居石, 结构中含有大量稳定的正磷酸基团 [PO₄]³⁻ 和少量的焦磷酸基团 [P₂O₇]⁴⁻, 不存在偏磷酸基团 [PO₃]⁻。

关键词: 铁磷酸盐玻璃; 高放废物; 固化体; 玻璃陶瓷

中图分类号: TQ171

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2014)01-0023-05

doi: 10.7538/yzk.2014.48.01.0023

Effect of Al₂O₃ on Monazite Glass-ceramic Wasteform

LIAO Qi-long¹, LIAO Chun-juan¹, XIANG Guang-hua¹, PAN She-qi², MU Tao²

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials,

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

2. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China)

Abstract: The effects of monazite glass-ceramic wasteforms containing different Al₂O₃ contents on their structures and properties were investigated. The structure of the glass-ceramic wasteforms was analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) and X-radiation diffraction (XRD). The chemical stability of monazite glass-ceramic wasteforms was measured by dissolution rate and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) method. The results show that the chemical stability of monazite glass-ceramic wasteforms with 4% (mole fraction) Al₂O₃ and made at 980 °C for 3 h is optimal. The 14 d leaching rate of monazite glass-ceramic wasteforms is about 8.1 ng/(cm² · min), which is the lowest in all the samples. The main crystalline phase of the as-prepared glass-ceramic wasteforms is monazite. There are a large number of [PO₄]³⁻ groups, a small number of [P₂O₇]⁴⁻ groups, and no [PO₃]⁻ groups in the wasteforms.

收稿日期: 2012-11-03; **修回日期:** 2013-03-04

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, 四川三台人, 教授, 博士, 材料学专业

Key words: iron phosphate glass; high level radioactive waste; wasteform; glass-ceramic

以磷酸盐为基础的玻璃已被设计用来固化某些含有锕系元素^[1-4]的放射性核废料,这些玻璃的成分均以直接溶剂或包容相的形式将放射性微粒固化在某一适合的宿主,即玻璃中,这就是玻璃固化。玻璃陶瓷是指将特定组分的基础玻璃,在热处理的过程中通过控制晶化而得到的多晶固体材料^[5],它兼有玻璃固化和陶瓷固化的优点,也称为双包容法,因此这方面技术备受瞩目,法国、澳大利亚、俄罗斯、美国和日本的一些研究所正在开发玻璃陶瓷固化体^[6-8]。独居石 CePO₄ 是一种稀土磷酸盐天然矿物,属于单斜晶系的正磷酸盐,其化学式为(Ce,La)[PO₄]^[9]。独居石结构除了能固化 Ce 外,根据类质同象原理还可固化其他稀土元素,如 La、Eu、Gd 和 U 等,其结构型式不变,天然的独居石自身含有多多种放射性元素,在自然界中可长期稳定存在,且具有很高的化学稳定性,是很好的固化高放废物的晶相。在独居石结构中,P 原子位于略有畸变的孤立的[PO₄]四面体中心,Ce、La 等元素被[PO₄]四面体结构紧紧包围。研究^[10]表明,Al₂O₃ 的引入对独居石铁磷酸盐玻璃陶瓷固化体中的玻璃相有一定的影响,但 Al₂O₃ 的掺入量对固化体结构及其性能的影响,文献中未详细报道。本研究在保持 $n(\text{Fe})/n(\text{P})=0.67$ 不变的情况下,加入不同含量的 Al₂O₃ 制备基础玻璃,然后将模拟高放废物的金属氧化物和基础玻璃混合均匀并进行热处理得到独居石玻璃陶瓷固化体,研究 Al₂O₃ 的掺量对独居石玻璃陶瓷固化体结构及其性能的影响。

1 实验

1.1 基础玻璃制备

以 Fe₂O₃、NH₄H₂PO₄、CaF₂ 为原料(均为分析纯),摩尔组成 36Fe₂O₃-54P₂O₅-10CaF₂ (即 $n(\text{Fe})/n(\text{P})=0.67$)的化学计量比为基础,分别加入 0、1%、2%、3%、4%、5%(摩尔分数,下同) Al₂O₃ 进行配料(分别记为 0-A、1-A、2-A、3-A、4-A、5-A),将配料混合均匀,置于黏土坩埚中在高温炉中先升温至 450 ℃ 保温

1 h^[11],再升到 1 200 ℃ 保温 2~3 h 融化后将玻璃液水淬,烘干,磨细,过 200 目筛备用。

1.2 玻璃陶瓷固化体制备

将模拟高放废物的金属氧化物(表 1)分别与掺有不同 Al₂O₃ 的玻璃粉按 70 : 30(质量比)的比例配料,以无水乙醇为分散剂,球磨 8 h 混合均匀,加入 5%PVA 作黏结剂造粒,过 80 目筛,在 40 MPa 下压成直径 20 mm、厚度 3 mm 的圆柱体,烘干后的坯体在高温炉中以 1 ℃/min 的速率升到 500 ℃ 并在此温度下保温 1 h 以排胶,然后以 2 ℃/min 的速率升温至 980 ℃ 保温 3 h 后随炉温冷却至室温。

表 1 模拟高放废物氧化物配方
Table 1 Composition of simulated HLW

组分	摩尔分数/%	引入物	摩尔分数/%
Fe	17.84	Fe ₃ O ₄	11.72
Zr	20.16	ZrO ₂	26.52
Cr	4.63	Cr ₂ O ₃	3.05
Ce	31.85	CeO ₂	41.9
La	25.55	La ₂ O ₃	16.81
总计	100	总计	100

1.3 样品性能测试与结构分析

试样的 XRD 分析采用日本理学公司的 D/max-RB 型 X 射线衍射仪,2 θ 范围为 10°~80°,晶粒尺寸根据谢乐公式 $D_c = 0.89\lambda/B\cos \theta$ (λ 为 X 射线波长, B 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角)计算;DTA 测试使用德国耐驰仪器公司的 STA499C“热重/差热”同步热分析仪,空气气氛中以 20 ℃/min 的升温速率由室温升到 1 000 ℃;采用 KBr 压片法用 270-30 红外光谱仪对所制备试样在 2 000~400 cm⁻¹ 范围进行红外吸收光谱(FTIR)测试;用全谱直读等离子体发射光谱(ICP-OES)测定浸出液中各元素的含量,仪器型号为 ICAP 6500 Radial;用溶解速率法测定玻璃陶瓷固化体的化学稳定性,即用 MCC-1 静态浸出法对选出的样品进行浸泡。试样质量损失速率计算公式为:

$$DR = \Delta W / S_A t$$

式中:DR 为块体试样的质量损失速率,g/(cm² · min); ΔW 为每个浸泡周期试样的失重,g;

S_A 为试样表面积, cm^2 ; t 为浸泡时间, min。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为部分固化体试样的 XRD 图谱, 样品的主晶相为独居石, 在独居石的结构中, Ce、La 等元素进入独居石晶格中被 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 的四面体结构包围在中间, 从而使半衰期很长的锕系、钍系元素等作为独居石型结构矿物的主要成分而被很好地固化。

表 2 列出 XRD 图谱中主晶相衍射峰晶粒尺寸数据, 可看出, Al_2O_3 掺量为 4% 时, 晶粒尺寸相对较为均匀, 更有利于高放废物的固化。此外, 固化体中还有少量的 AlPO_4 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体, 在固化体的结构中, 稳定的 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 和 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 阴离子被 Al^{3+} 、 La^{3+} 等阳离子所连

接, 形成稳定的 $\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{P}$ 键 (Me 为金属阳离子), 提高了固化体的稳定性, 它们的存在对固化体并不会造成不利的影响, 这点从化学稳定性测试中也可看出。

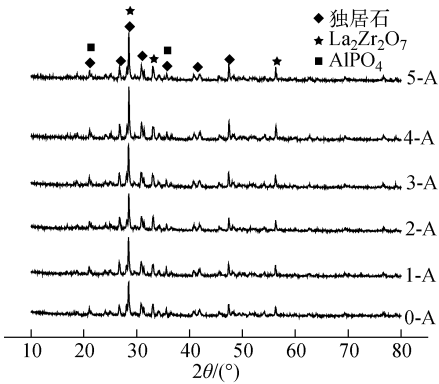


图 1 固化体试样的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of wasteforms

表 2 XRD 图谱中主晶相峰的晶粒尺寸
Table 2 Size of main crystal of XRD patters

2θ/(°)	晶粒尺寸/nm					
	0-A	1-A	2-A	3-A	4-A	5-A
21	67.650	49.197	49.197	35.150	49.197	49.197
26	51.223	82.777	62.067	49.646	49.646	62.067
28	84.337	62.327	62.327	62.327	62.327	62.327
30	138.750	50.199	50.199	50.199	50.199	41.850
33	138.868	84.119	84.119	50.450	50.450	84.119
平均尺寸	96.166	65.724	61.582	49.554	52.364	59.912
标准偏差	40.650	16.992	14.068	9.642	5.591	16.105

2.2 FTIR 分析

部分固化体的 FTIR 图谱示于图 2, $[\text{PO}_4]^{3-}$ 的强吸收峰位于 $1\,000\sim1\,100\text{ cm}^{-1}$, $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 的强吸收峰位于 $700\sim800\text{ cm}^{-1}$, $[\text{PO}_3]^-$ 的强吸收峰在 $1\,250\sim1\,280\text{ cm}^{-1}$ 处^[12-13]。从图中可看出, 样品中存在大量 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 和 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$, 不存在 $[\text{PO}_3]^-$, 模拟核废物中的金属阳离子占据了独居石结构中的“孔洞”, 提高了化学稳定性。说明 Al_2O_3 的加入并未影响到稳定性较高的 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 的形成, 从而对固化体的稳定性不会造成不利影响。

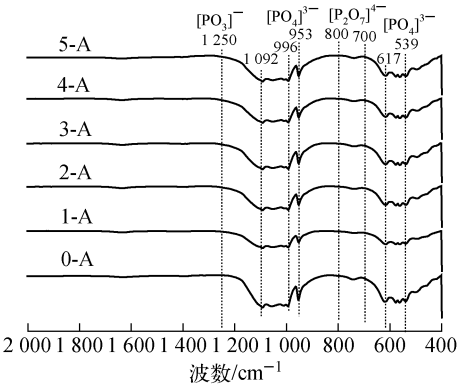


图 2 固化体样品的 FTIR 图谱
Fig. 2 FTIR spectra of wasteforms

2.3 DTA 分析

图 3 示出固化体试样的 DTA 曲线。通常情况下,玻璃的 DTA 曲线上至少会出现 1 个吸热峰,这是因为玻璃结构在该温度下发生松弛(玻璃结构在低于该温度时是完整的)。在该吸热峰对应的更高温度上至少会出现 1 个放热峰。吸热放热是因为玻璃样品进行了析晶。玻璃在热力学上属于亚稳状态,内能高于相应的结晶态,因此从玻璃态转化为结晶态一般为放热过程,样品的最优析晶温度由试样的 DTA 曲线确定^[14]。

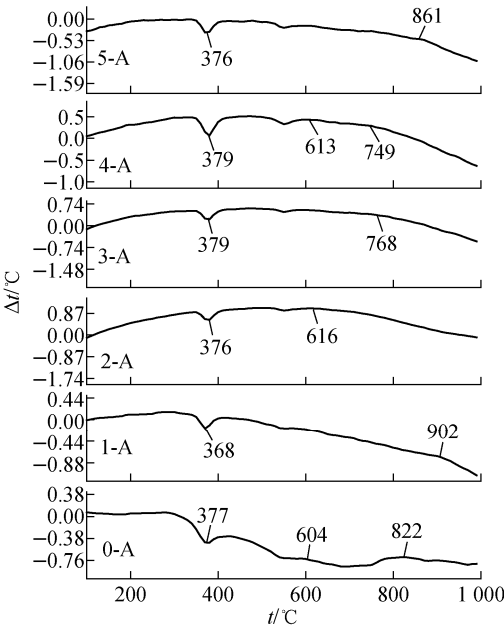


图 3 固化体试样的 DTA 曲线
Fig. 3 DTA curves of some wasteforms

由图 3 可看出,样品的吸热峰在 370 ~ 380 °C 之间,放热峰位于 700 ~ 900 °C 之间,结

合 XRD 和 FTIR 图谱可知,固化体析出晶相量较多,尤其是 Al₂O₃ 掺量较高的样品,晶体量析出过大,会影响到微晶玻璃的强度以及稳定性等性能^[15]。经大量实验,证明固化体在 980 °C 下保温 3 h 的样品析晶最好,因而将析晶温度定为 980 °C,保温时间为 3 h。

2.4 化学稳定性测试

图 4 为不同 Al₂O₃ 掺量的样品在 90 °C 去离子水中浸泡不同周期的失重速率。浸泡后样品的颜色、形状无变化,均无掉渣现象,浸出液无色透明,pH 值均在 5 ~ 7 之间。从图中可看出,所有样品在浸泡 3 d 和 7 d 时浸出速率均较高,而在浸泡 14 d 时明显降低,且随 Al₂O₃ 掺量的增加而减小,在掺量为 4 % 时浸出速率最低,为 8.1 ng/(cm² · min),说明 Al₂O₃ 的引入的确对独居石铁磷酸盐玻璃陶瓷固化体中的玻璃相产生了影响,浸出速率低于 14 ng/(cm² · min)^[10],这表明至少在 14 d 之前的样品还是表现出很好的化学稳定性,这点从表 3 也可看出。表 3 列出部分样品的

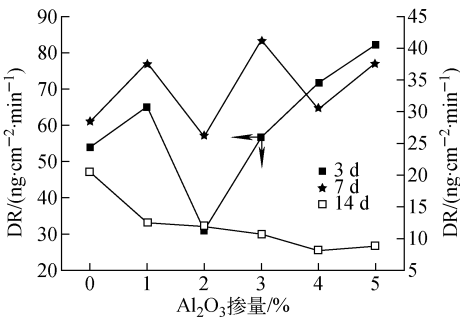


图 4 固化体在 90 °C 去离子水中
浸泡不同周期的失重速率
Fig. 4 Dissolution rate of wasteforms
in deionized water at 90 °C for different periods

表 3 部分样品不同周期的浸出浓度
Table 3 Leaching concentration of some simples in different periods

Al ₂ O ₃ 掺量/%	浸泡时间/d	浸出浓度/(mg · mL ⁻¹)					
		Al	Zr	Fe	Cr	Ce	La
4	3	27.59	2.948	—	172.0	0.773	—
4	7	27.81	1.707	1.194	231.5	—	2.151
0	14	—	—	2.553	932.5	—	2.546
3	14	27.73	5.140	—	326.4	—	—
4	14	28.09	2.307	3.297	436.7	—	6.289
5	14	23.68	2.013	3.453	423.4	0.136	1.522

浸出浓度,可看出,所有元素的浸出浓度均很低,尤其是 Ce、La 元素的浸出浓度基本上接近或低于该仪器的检出限,均可视为未检出,说明该配方的固化体具有很好的化学稳定性,有利于高放废物的固化。

3 结论

当铁磷摩尔比为 0.67、包容量为 70% (质量分数)、 Al_2O_3 掺量为 4% (摩尔分数) 时独居石玻璃陶瓷固化体具有较高的化学稳定性,于 980 °C 下保温 3 h 的样品浸泡 14 d 时的质量浸出速率达最低,为 $8.1 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 。从结构上看,固化体的主晶相为独居石,固化体中主要含有大量正磷酸基团 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 和微量焦磷酸盐基团 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$,不存在偏磷酸基团 $[\text{PO}_3]^-$,模拟核废物中的金属阳离子占据了独居石结构中的“孔洞”,提高了固化体的化学稳定性。

参考文献:

- [1] SALES B C, BOATNER L A. Radioactive waste forms for the future[M]. Amsterdam, North-Holland: [s. n.], 1988: 193.
- [2] CHICK L A, BUNNELL L R, STRACHAN D M, et al. Advances in ceramics, Vol. 20: Nuclear waste management II [C]. Westerville, OH: American Ceramic Society, 1986: 149-156.
- [3] KARABULUT M, MARASINGHE K, RAY C S, et al. A high energy X-ray and neutron scattering study of iron phosphate glasses containing uranium[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(5): 2 185-2 193.
- [4] MARASINGHE G K, KARABULUT M, RAY C S, et al. Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wasteforms[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 263-264: 146-154.
- [5] 俞建长,宋开新. 晶化温度对微晶玻璃结构和性能的影响[J]. 玻璃与搪瓷, 2004, 2(5): 12-15.
YU Jianchang, SONG Kaixin. The effect of crystallization temperature on performance and structure of glass ceramic[J]. Glass & Enamel, 2004, 2(5): 12-15 (in Chinese).
- [6] LOISEAU P, CAURANT D, BAFFIER N, et al. Development of zirconolite-based glass-ceramics for the conditioning of actinides[C] // Materials Research Society Symposium Proceedings. Sydney: Materials Research Society, 2001.
- [7] LOISEAU P, CAURANT D, BAFFIER N, et al. Neodymium incorporation in zirconolite-based glass-ceramics[C] // Materials Research Society Symposium Proceedings. Sydney: Materials Research Society, 2001.
- [8] McGLINN P J, ADVOCAT T, LOI E, et al. Nd- and Ce-doped ceramic-glass composites: Chemical durability under aqueous conditions and surface alteration in a moist clay medium at 90 °C [C] // Materials Research Society Symposium Proceedings. Sydney: Materials Research Society, 2001.
- [9] 马鸿文. 工业矿物与岩石[M]. 北京:地质出版社, 2002: 392.
- [10] 吕彦杰. 模拟 α 高放废液独居石磷酸盐玻璃陶瓷固化体的研究[D]. 武汉:中国地质大学, 2008.
- [11] REIS S T, MARTINELLI J R. Cs immobilization by sintered lead iron phosphate glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 247 (1-3): 241-247.
- [12] Sadtler Research Laboratories. Minerals infrared grating spectra, Vol. 1[M]. Philadelphia, PA, USA: Sadtler Research Laboratories, Inc., 1973.
- [13] 何涌,张保民. 独居石微晶玻璃中玻璃相含量的红外光谱定量测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(2): 262-264.
HE Yong, ZHANG Baomin. Quantitative determination of glass content in monazite glass-ceramics by IR technique [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(2): 262-264 (in Chinese).
- [14] 赵彦钊,殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.
- [15] 程金树,李宏,汤李纓,等. 微晶玻璃[M]. 北京:化学工业出版社, 2007: 112-120.