

## 模拟高放硼硅酸盐玻璃固化体的浸出行为

文焱立<sup>1</sup>, 刘春雨<sup>1</sup>, 林 鹏<sup>1</sup>, 刘夏杰<sup>1</sup>, 张 蒙<sup>2</sup>, 许章炼<sup>2</sup>

(1. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518031; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049)

**摘 要:** 基于 R7T7 硼硅酸盐玻璃配方, 采用挂片静态浸泡法评价了不同包容量的 R7T7 硼硅酸盐玻璃固化体在不同温度和 2 种浸泡剂(去离子水和北山模拟地下水)浸蚀长达 365 d 的浸出行为。同时, 用 X 射线衍射仪, 扫描电子显微镜-X 射线能谱仪和电感耦合等离子体质谱仪等手段分析了蚀变层物相、形貌及成分随浸出时间的变化情况。结果表明: 包容率超过 20% 时玻璃开始出现异相, 均匀性变差, 其成分主要为富钼物质和贵金属。其后的浸出实验中发现玻璃的质量损失率与浸出温度成正相关。在初始浸出阶段, 各个温度下 Na, Si 和 B 3 种元素在去离子水比模拟北山地下水的浸出率高, 而平衡后三者在 2 种浸出剂中的浸出率相当。玻璃固化体表面在浸泡 365 d 后有多种结晶相生成, 主要呈球状, 花状和棱状和蜂窝状形貌, 主要由 Mg-Si-O 和 Si-Nd-Gd-O 等成分组成。玻璃固化体的浸出过程由离子扩散机制和玻璃固化体网络溶解机制共同控制。这些研究结果可为中国未来高放玻璃固化体在地质处置过程的安全评价提供数据支撑。

**关键词:** 硼硅酸盐玻璃; 静态浸出; 浸出行为; 蚀变层; 浸出机理

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-1987-13

网络出版时间: 2023-05-05



## Leaching Behavior of Simulated High-Level Radioactive Borosilicate Glass

WEN Yanli<sup>1</sup>, LIU Chunyu<sup>1</sup>, LIN Peng<sup>1</sup>, LIU Xiajie<sup>1</sup>, ZHANG Meng<sup>2</sup>, XU Zhanglian<sup>2</sup>

(1. China Nuclear Power Technology Research Institute Co. Ltd., Shenzhen 518031, Guangdong, China; 2. Xi'an Jiaotong University, School of Energy and Power Engineering, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The leaching behavior of R7T7 borosilicate glasses with different waste loading amounts was evaluated via hanging the static immersion method at different temperatures and two leaching systems (*i.e.*, deionized water and simulated North Mountain groundwater) for 365 days. The changes of etched layer phases, morphology, and composition with leaching time were also analyzed by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy-X-ray energy spectrometry, and inductively coupled plasma mass spectrometry. The results show that the glass starts to appear in heterogeneous phases when the loading amount of waste exceeds 20%, and its composition is mainly molybdenum-rich materials and noble metals. The results of leaching experiments reveal a positive correlation between the mass loss rate of the glass and the leaching temperature. In the initial leaching phase, the three elements Na, Si, and B were leached at a higher rate in deionized water rather than in simulated Beishan groundwater, while after equilibration the three elements were leached at comparable rates in both leaching agents. The surface of the glass has a variety of crystalline phases generated after 365 days of leaching, mainly in spherical, floral, and prismatic and honeycomb morphologies, consisting mainly of components such as Mg-Si-O and Si-Nd-Gd-O. Based on the analysis above, the leaching process of glass solid is controlled due to the ion diffusion mechanism and glass network dissolution mechanism. The results of these studies can provide the data to support the future safety evaluation of high-level radioactive glass waste in geological disposal processes.

**Keywords:** borosilicate glass; static leaching; leaching behavior; altered layer; leaching mechanism

收稿日期: 2022-10-10。 修订日期: 2022-10-25。

基金项目: 国家自然科学基金(21906128); 西安交通大学青年拔尖人才项目基金(7121181102)。

第一作者: 文焱立(1988—), 男, 博士。

通信作者: 许章炼(1985—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-10-10. Revised date: 2022-10-25.

First author: WEN Yanli (1988—), male, Ph.D.

E-mail: 742999695@qq.com

Correspondent author: XU Zhanglian (1985—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xuzhanglian@xjtu.edu.cn

核能作为一种清洁、高效的能源,已成为中国现阶段能源结构中不可或缺的一部分。积极安全有序发展核电,是实现“双碳”战略目标的重要途径。核能的可持续发展,对乏燃料后处理尾端的放射性废物管理,尤其是高放废液的处理处置提出了迫切需求<sup>[1-3]</sup>。玻璃固化是目前世界上公认的处理高放废液的首选方案,也是国际上唯一实现工程化应用的处理方法。硼硅酸盐玻璃因其具有优良的抗辐照、耐水性等优点,是许多国家的首选固化基材<sup>[4]</sup>。2021年9月,中国首座高放废液玻璃固化设施在四川广元正式投运,标志着中国在高放废液处理能力上实现了零的突破。该设施采用 Joule 加热陶瓷熔炉技术,拟使用硼硅酸盐玻璃配方,并拟采用深地质处理方式,通过多重屏障系统使得高放玻璃与生态圈隔绝<sup>[5-7]</sup>。然而,在漫长的处置过程中,由于某些不可预估的因素可能导致地质地下水与高放废物玻璃接触,腐蚀玻璃体,从而造成核素浸出。因此,研究模拟高放废物玻璃在不同温度和浸出剂条件下的浸出行为以及其蚀变机制具有十分重要的意义。

Juoi 等<sup>[8]</sup>试验了针对不同的乏燃料包容率的玻璃固化体的相结构及抗浸出性能,发现了较为适宜的玻璃固化体的核素包容率。Scott 等<sup>[9]</sup>考察了玻璃固化体在地下水中的浸出行为,当温度范围为 50~100 °C 时,主要的浸出行为是离子交换行为,玻璃网络水解反应较不明显。Taylor 等<sup>[10]</sup>考察了玻璃组成成分对玻璃抗腐蚀性的影响,认为玻璃中碱性钠成分的含量较高时,玻璃固化体在去离子水的浸出剂中反而更容易被侵蚀。Godon 等<sup>[11]</sup>发现 R7T7 浸出液中 NaCl 浓度对核素 U、Ce 和 Nd 的浸出有促进作用。近年来,也有研究者发现玻璃固化体的微观蚀变层影响着其长期溶解速率<sup>[12-14]</sup>。Wang 等<sup>[15]</sup>发现在 pH=11.4 的碱性溶液中 SON68 玻璃的腐蚀快慢与蚀变层上的异相层以及生成的晶体矿物密不可分。甘学英等<sup>[16]</sup>通过将玻璃粉末静泡在浸出剂中的办法考察了硼硅酸盐玻璃固化体的长时间的浸出情况,最终发现 Mg 和 Fe 会导致玻璃表面生成页硅酸盐结晶矿物相,进而使玻璃体的蚀变变快。Vernaz 等<sup>[17]</sup>考察凝胶层中 SiO<sub>2</sub> 的扩散和吸附,其溶解度参数(C\*或 K,取决于模型)必须与浸出条件和环境相适应来评估或修正现有的长期行为。张华等<sup>[18]</sup>研究了氧含量低的地质处置环境下玻璃的浸出性能的变化,并研究了玻璃中主要元素浸出率的变化,结果发现主要元素浸出率先下降再达到平衡状态,氧含量低会使元素浸出率变低。此外,为更好地预测玻

璃固化体的长期浸出行为,通常以实验结果与假定的浸出机理为基础,开发出了一系列的分析计算模型。Aertsens 等<sup>[19]</sup>基于 Grambow 速率定律的溶液分析模型的改进,使得对实验结果的拟合相比吸附平衡模型更加准确。Advocat 等<sup>[20]</sup>使用热力学模型研究了硼硅酸盐玻璃在高温下的浸出行为,重点对化学键能的变化进行了详细阐述,有利于固化体的稳定性模拟。而针对模拟处置库环境介质对玻璃固化体物理化学变化,研究者发展出了地球化学模型<sup>[21-23]</sup>。近年来,随着计算机技术发展,国内外也利用先进算法如分子动力学, Monte Carlo 方法以及神经网络法等对浸出行为进行了模拟<sup>[24-26]</sup>,这些方法对微观粒子的浸出行为研究有着很好的促进作用。由此可见,高放废物玻璃固化体的长期稳定性依然是该领域的核心科学问题。

前期配方选择中,主要考虑法国 R7T7 高放玻璃与中国 821 高硫高钠高放玻璃配方相近,且其主要用于法国典型动力堆高放废液,对中国未来高放废液玻璃固化配方有很好的借鉴意义。本工作基于法国 R7T7 硼硅酸盐玻璃配方,采用挂片静态浸泡法评价了不同包容率的 R7T7 硼硅酸盐玻璃固化体于不同温度下在 2 种浸出剂(去离子水和北山模拟地下水)中浸蚀长达 365 d 的浸出行为。通过研究浸泡后玻璃固化体表面浸出后的形貌,结晶相和元素浸出率随浸出温度、时间和浸出剂的变化关系,探讨了 R7T7 硼硅酸盐玻璃固化体的浸出机理,以验证国内外所提出的侵蚀机理,为中国未来地质处置的高放硼硅酸盐玻璃的腐蚀行为和抗浸出性能提供数据支撑。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

采用基础玻璃成分(SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Na<sub>2</sub>O)与模拟高放废物成分(Cs<sub>2</sub>O 和 MoO<sub>3</sub>等)经混合高温熔制硼硅酸盐玻璃体。废物氧化物包容量分别选取 18%, 20%, 22%, 25%和 30%,其中 Na<sub>2</sub>O 和 Li<sub>2</sub>O 分别以其碳酸盐形式引入,其余均以氧化物形式配制。考虑到实际废液成分多以硝酸盐形式存在,选取一组废物氧化物包容量为 25%的配方成分以其硝酸盐形式引入进行玻璃熔融作为对比。上述具体玻璃固化体组成见表 1 所示。按照既定的玻璃配方进行称量,研磨混合均匀放入高纯刚玉坩埚中,在 1 200 °C 熔融 1 h 后倒入提前预热好的石墨模具中成型,依次在 700 °C 和 500 °C 分别退火处理 1 h 后随马弗炉

冷却至室温，得到玻璃样品。玻璃块体经切割、打磨、抛光制得 15 mm × 15 mm × 1 mm 的薄片样品，用无水乙醇和去离子水分别超声清洗 3 min，在 60 ℃ 的烘箱中烘干 24 h。

1.2 浸出剂制备

选用中国高放废物处置库北山新场—向阳山地段 BS05 号的钻井地下水<sup>[27]</sup>作为模拟地下水，其成

分列于表 2。采用实验室超纯水(通过南京欧凯环境科技有限公司提供的 EU-K2-10TY 超纯水系统制得)，按照相应配比，称量相应的无机盐质量溶在实验室超纯水中，搅拌使其完全溶解，配制模拟北山地下水。而去离子水是直接采用实验室超纯水，成分见表 2。测得模拟地下水和去离子水的 pH 分别为 8.08±0.05 和 7.76±0.05。

表 1 不同废物包容量 R7T7 玻璃组成成分(质量分数, w)  
Table 1 Composition of R7T7 glass with different waste loading amounts (mass fraction, w)

| Oxide                          | Loading amount w (in terms of its oxide)/% |          |          |          |          | Ingredients used in nitrate formulation                            | Loading amount w (in terms of its oxide)/% |  |
|--------------------------------|--------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--|
|                                | 18%                                        | 20%      | 22%      | 25%      | 30%      |                                                                    | 25%                                        |  |
| Na <sub>2</sub> O              | 10.719 0                                   | 11.197 8 | 11.676 5 | 12.394 6 | 13.591 5 | NaNO <sub>3</sub>                                                  | 33.982 8                                   |  |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.761 0                                    | 3.067 8  | 3.374 6  | 3.834 8  | 4.601 7  | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 3.834 8                                    |  |
| MoO <sub>3</sub>               | 1.359 2                                    | 1.510 2  | 1.661 2  | 1.887 7  | 2.265 3  | Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O                | 3.172 9                                    |  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.692 3                                    | 0.769 3  | 0.846 2  | 0.961 6  | 1.153 9  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.961 6                                    |  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 1.119 1                                    | 1.243 5  | 1.367 8  | 1.554 3  | 1.865 2  | ZrO <sub>2</sub>                                                   | 1.554 3                                    |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.721 0                                    | 0.801 1  | 0.881 3  | 1.001 4  | 1.201 7  | Fe(OH) <sub>3</sub>                                                | 1.340 0                                    |  |
| NiO                            | 0.648 7                                    | 0.720 7  | 0.792 8  | 0.900 9  | 1.081 1  | NiO                                                                | 0.900 9                                    |  |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.916 0                                    | 2.128 8  | 2.341 7  | 2.661 1  | 3.193 3  | Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O               | 6.932 8                                    |  |
| BaO                            | 0.603 3                                    | 0.670 3  | 0.737 3  | 0.837 9  | 1.005 5  | BaO                                                                | 0.837 9                                    |  |
| CeO <sub>2</sub>               | 0.813 6                                    | 0.904 0  | 0.994 4  | 1.130 0  | 1.356 0  | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O               | 2.850 2                                    |  |
| RuO <sub>2</sub>               | 0.415 0                                    | 0.461 1  | 0.507 2  | 0.576 4  | 0.691 6  | RuO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O                                 | 0.654 4                                    |  |
| PdO                            | 0.379 2                                    | 0.421 3  | 0.463 4  | 0.526 6  | 0.631 9  | PdO                                                                | 0.526 6                                    |  |
| SrO                            | 0.240 7                                    | 0.267 4  | 0.294 2  | 0.334 3  | 0.401 1  | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                  | 0.682 7                                    |  |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.338 0                                    | 0.375 5  | 0.413 1  | 0.469 4  | 0.563 3  | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.469 4                                    |  |
| Cs <sub>2</sub> O              | 0.287 2                                    | 0.319 1  | 0.351 0  | 0.398 8  | 0.478 6  | CsNO <sub>3</sub>                                                  | 0.551 6                                    |  |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.148 7                                    | 0.165 2  | 0.181 7  | 0.206 5  | 0.247 8  | Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O                | 0.700 3                                    |  |
| I                              | 0.076 5                                    | 0.085 1  | 0.093 6  | 0.106 3  | 0.127 6  | NaI                                                                | 0.125 6                                    |  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.003 2                                    | 0.003 6  | 0.003 9  | 0.004 4  | 0.005 3  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O | 0.012 6                                    |  |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.005 4                                    | 0.006 0  | 0.006 7  | 0.007 6  | 0.009 1  | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.007 6                                    |  |
| SnO <sub>2</sub>               | 0.005 7                                    | 0.006 4  | 0.007 0  | 0.007 9  | 0.009 5  | SnO <sub>2</sub>                                                   | 0.007 9                                    |  |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.003 2                                    | 0.003 6  | 0.004 0  | 0.004 5  | 0.005 4  | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.004 5                                    |  |
| Ag <sub>2</sub> O              | 0.000 5                                    | 0.000 5  | 0.000 6  | 0.000 7  | 0.000 8  | AgNO <sub>3</sub>                                                  | 0.001 0                                    |  |
| CaO                            | 5.256 4                                    | 5.128 2  | 5.000 0  | 4.807 7  | 4.487 2  | CaO                                                                | 4.807 7                                    |  |
| Li <sub>2</sub> O              | 2.102 6                                    | 2.051 3  | 2.000 0  | 1.923 1  | 1.794 9  | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                    | 1.923 1                                    |  |
| SiO <sub>2</sub>               | 48.359 0                                   | 47.179 5 | 46.000 0 | 44.230 8 | 41.282 1 | SiO <sub>2</sub>                                                   | 44.230 8                                   |  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 15.769 2                                   | 15.384 6 | 15.000 0 | 14.423 1 | 13.461 5 | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 14.423 1                                   |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.256 4                                    | 5.128 2  | 5.000 0  | 4.807 7  | 4.487 2  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 4.807 7                                    |  |

表 2 模拟北山地下水和去离子水浸出剂的离子浓度  
Table 2 Ion concentration of leaching agents of simulated Beishan groundwater and deionized water

| Leachate            | Ion concentration/(μg·mL <sup>-1</sup> ) |                |                  |                  |                               |                 |                               |                              |
|---------------------|------------------------------------------|----------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------|
|                     | Na <sup>+</sup>                          | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
| Beishan groundwater | 549                                      | 11.7           | 33.5             | 16.3             | 100                           | 228.48          | 200                           | 4                            |
| Deionized water     | 0.082                                    | 0.52           | 0.75             | 0.032            |                               |                 |                               |                              |

1.3 表征

采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION 350D, 陕西朗润国际贸易有限公司)测试浸出液中目标元素浓度;使用 X 射线衍射仪(XRD, 6100, 日本岛津公司)分析玻璃表面物相变化;通过场发射扫描电子显微镜(SEM-EDS, GeminiSEM

500, 卡尔蔡司管理有限公司)观察玻璃样品蚀变层结构变化。

1.4 浸出实验

静态浸泡实验参考美国材料与试验协会标准 ASTM C1220—2017《放射性废物处置中整体固化块静态浸出的标准试验方法》<sup>[28]</sup>, 设 S/V(S 为玻璃

片的表面积,  $V$  为浸出液的体积) $=10\text{ m}^{-1}$ , 浸出剂采用上述配制的模拟北山地下水和去离子水。选取 40、60 °C 和 90 °C 3 个温度进行浸出实验, 分别按浸出时间 7、14、30、90、182 d 和 365 d 将样片取出、洗净、烘干、称重并做表面分析, 并取出部分浸出液做 pH、电导率和元素浓度测定<sup>[18]</sup>。按照式(1)计算玻璃片的质量浸出率:

$$L_m = (W_o - W_e) / (S \times t) \quad (1)$$

式中,  $L_m$  为质量浸出率 $[\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})]$ ;  $W_o$  为浸出实验前样品的质量(g);  $W_e$  为浸出实验后样品的质量(g);  $t$  为浸出实验的时间(d)。

按照式(2)计算玻璃样品的元素归一化浸出率:

$$L_i = (C_i \times V) / (S \times f_i \times t) \quad (2)$$

式中:  $L_i$  为样品中元素  $i$  的归一化浸出率 $[\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})]$ ;  $C_i$  为浸出液中元素  $i$  的浓度 $(\text{g}/\text{cm}^3)$ ;  $f_i$  为样品中元素

$i$  的质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃固化体的物相分析

玻璃体中核废料包容量是一个重要参数。为考察 R7T7 硼硅酸盐玻璃对模拟核废料包容程度, 分别熔制了废物氧化物包容量为 18%, 20%, 22%, 25%, 30% 和部分硝酸盐配方(转化为其氧化物包容量为 25%) 6 组玻璃样品。玻璃块体和其相应打磨抛光后薄片样品的实物照片如图 1 所示。从图 1 可看出, 废物包容量为 18% 和 20% 的样品表面呈玻璃光泽, 其切片的玻璃相也非常均匀, 表明玻璃具有很好的包容能力。而进一步提高废物包容量后(22%, 25% 和 30%), 无论是氧化物配方还是硝酸盐配方, 玻璃样品体块和切片均出现有别玻璃相的偏黄异物。

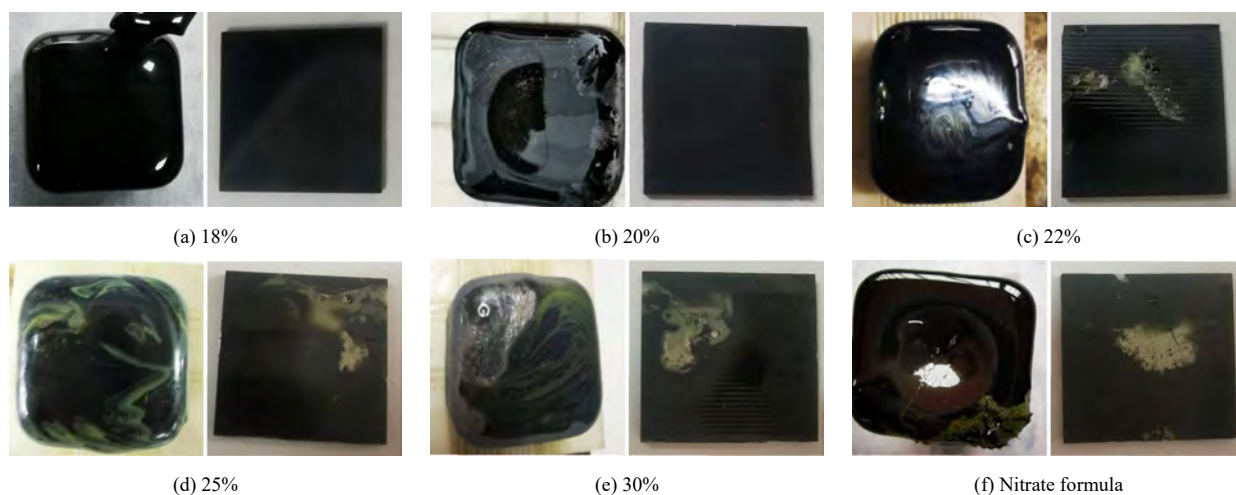


图 1 不同废物包容量 R7T7 玻璃实物照片

Fig. 1 Photos of R7T7 glasses with different waste loading amounts

图 2 给出了不同包容量玻璃片的表面形貌。18% 和 20% 包容量的玻璃切片表面较为光滑, 玻璃相成分均匀, 无明显异相。而包容量为 22%~30% 玻璃切片表面均有明显的异相物质, 这与上述玻璃样品的直观观察一致。为了探究异物组分, 选择包容量为 30% 玻璃切片上的异相物质进行了能谱分析如图 3 所示。除玻璃成分 Si, Na, Al 和 Ca 外还出现了 Pd, Ru, Mo 和 Ce 等元素, 其中 Pd 元素的强度远高于玻璃成分。同时, 从元素分布也可看出, Ca 和 Mo 元素较为重合, 而 Pd 和 Ru 完全与玻璃成分 Si 和 Na 元素分离。由此可见, 这些异相成分复杂, 可能由 Mo 的氧化物或者  $\text{CaMoO}_4$  和铂族金属 Pd 和 Ru 等组成。分析原因是在高放废液中 Mo 的溶解度较低, 在高放废液玻璃固化过程中容易单独

或与其他核素形成异相, 通常以钼酸盐的形式存在, 对玻璃固化过程和固化体性能都有不利的影响。对于 Pd 与 Ru 的存在, 主要是因为铂族金属在硼硅酸盐玻璃熔体中的溶解度也极低, 密度比熔体大, 容易析出。

图 4 给出了不同废物包容量的玻璃片的 XRD 谱。从图 4 可看出, 废物包容量低(18% 和 20%) 的玻璃呈现典型玻璃的馒头峰, 而无其他明显的结晶相, 显示出均匀的非晶态玻璃相。而玻璃随包容量升高, 逐渐有结晶相生成。以废物包容量 30% 为例, 通过比对标准 JCPDS 卡片, 可明确为  $\text{MoO}_3$  和  $\text{CaMoO}_4$  相, 说明表面中有富 Mo 物质的生成。同时, 40° 处出现的 XRD 可对应 Pd 金属的特征峰, 这与上述的 SEM-EDS 分析结果一致。

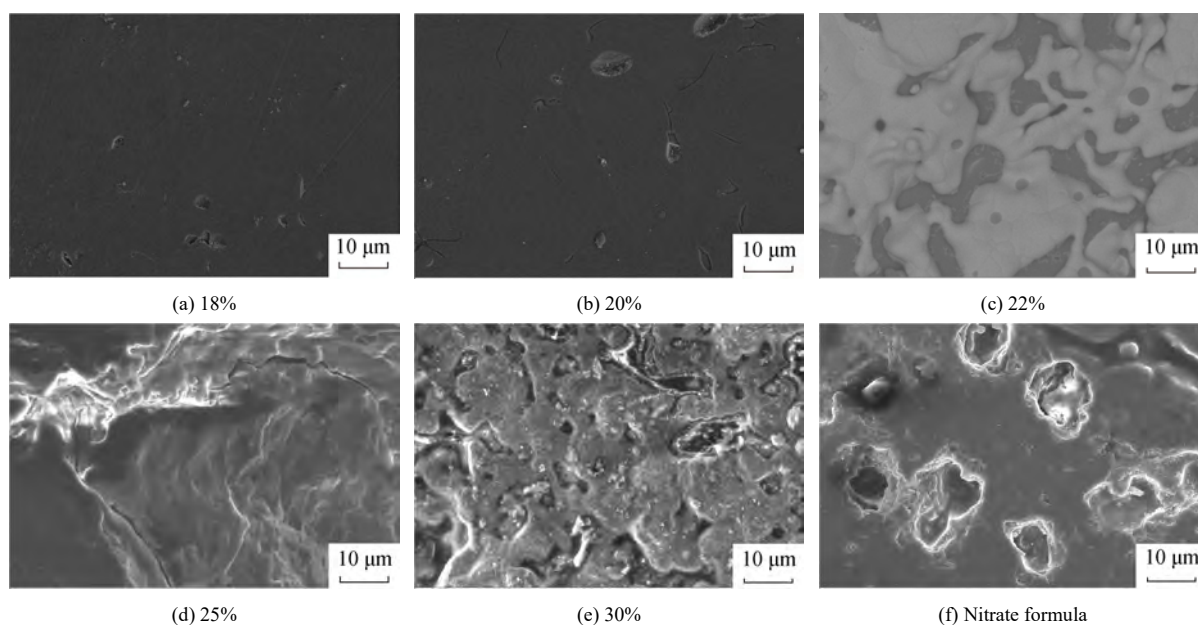
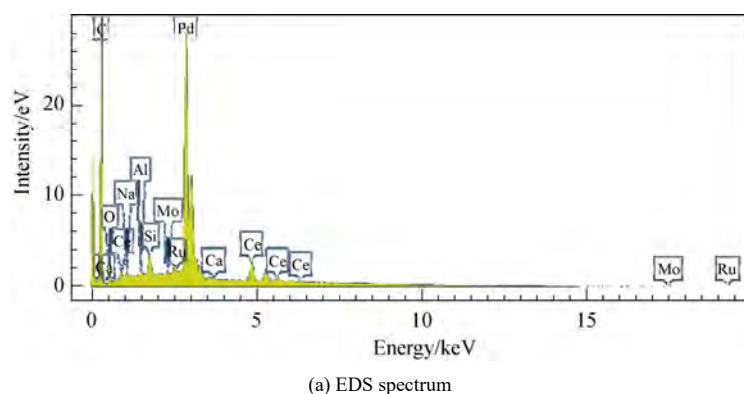
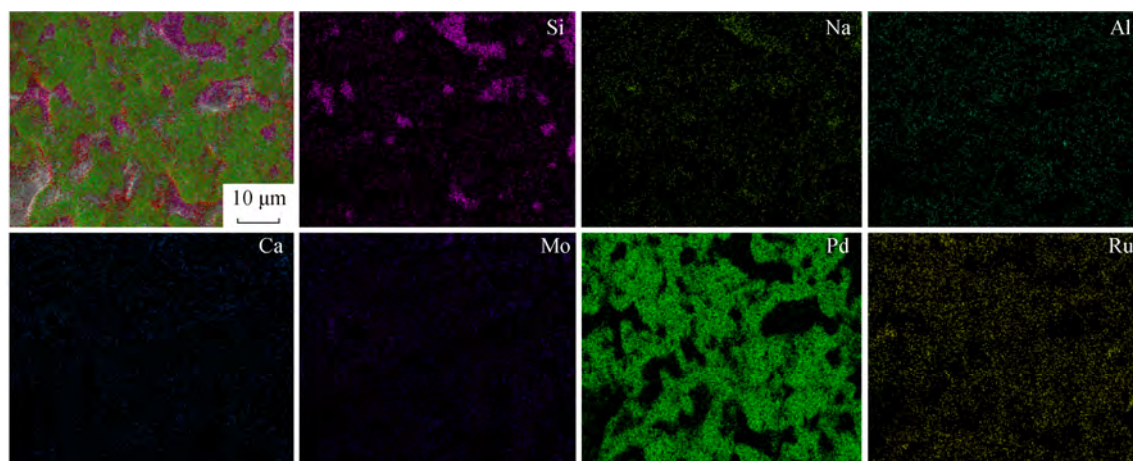


图 2 不同废物包容量 R7T7 玻璃切片的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of R7T7 glasses with different waste loading amounts



(a) EDS spectrum



(b) Elemental distribution

图 3 废物包容量为 30% 的玻璃片的异相面的能谱图和元素分布图

Fig. 3 EDS spectrum and elemental distribution of the heterogeneous surface of a glass slice with 30% waste loading amount

根据以上多组玻璃样品从宏观到微观结构分析, 得到废物包容量低于 20% 的玻璃样品的均匀性较好, 而废物包容量为 22%~30% 的这 3 组玻璃表

面明显有其他结晶相生成, 玻璃均匀性变差。因此, 后续的浸出实验选取了包容量为 20% 和 30% 的玻璃样品分别代表均匀性好与均匀性差的玻璃样品

进行对比。

## 2.2 玻璃浸出行为分析

图 5 列出了硼硅酸盐玻璃固化体的质量浸出率 and 各元素的归一化浸出率随时间变化。从图 5a 可看出, 废物包容量为 20% 和 30% 的玻璃固化体的质量损失率随时间均呈指数递减, 质量损失率均在  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ , 大致在 90 d 左右达到平衡。此外, 在相同温度而不同浸出剂下, 玻璃固化体有相似的浸出行为; 而在浸出剂相同而温度不同下, 玻璃固化体的浸出行为有较大差异。玻璃样品在  $90^\circ\text{C}$  的质量浸出率均高于  $60^\circ\text{C}$  和  $40^\circ\text{C}$ , 表明温度对于玻璃样品的浸出速率影响较大。

在浸出温度为  $90^\circ\text{C}$ , 废物包容量 20% 和 30% 的玻璃样品在以去离子水为浸出剂的初始质量损失率均高于以模拟地下水为浸出剂的质量损失率, 这可能是硼硅酸盐玻璃成分  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  与水的化学反应, 加速去离子水对玻璃的侵蚀; 同时, 模拟地下水中的离子浓度较高, 玻璃体表面和溶液中离子的浓度差降低, 减缓了地下水对玻璃体的若

干核素溶出<sup>[18]</sup>。而对于同样温度和浸出剂的条件下, 包容量为 30% 玻璃样品的质量损失率均高于

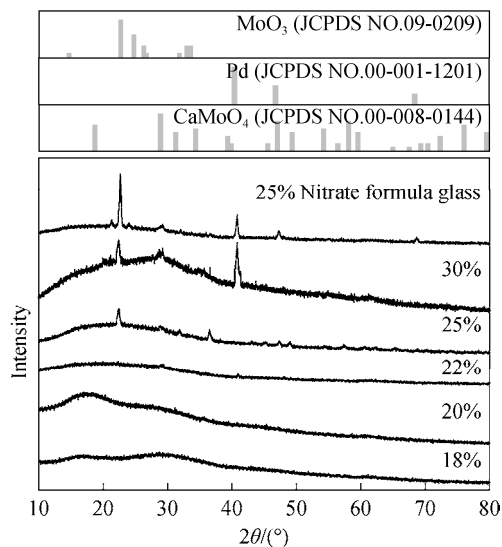
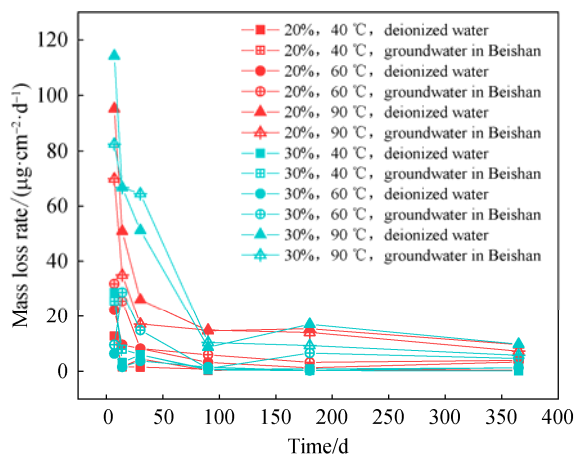
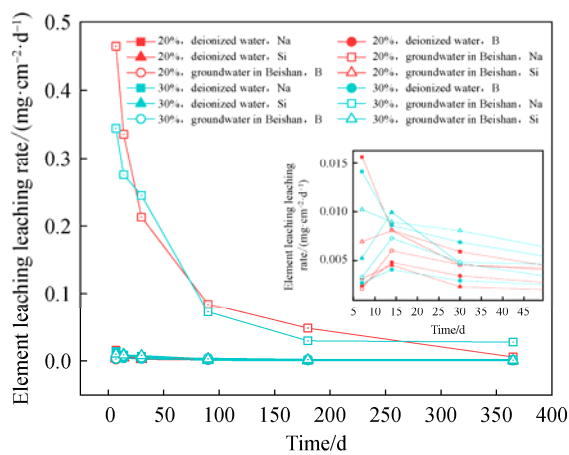


图 4 不同废物包容率玻璃样品的 XRD 谱

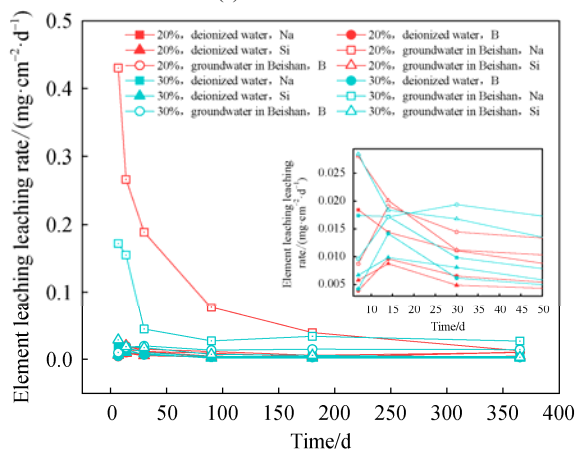
Fig. 4 XRD patterns of glass samples with different waste loading amounts



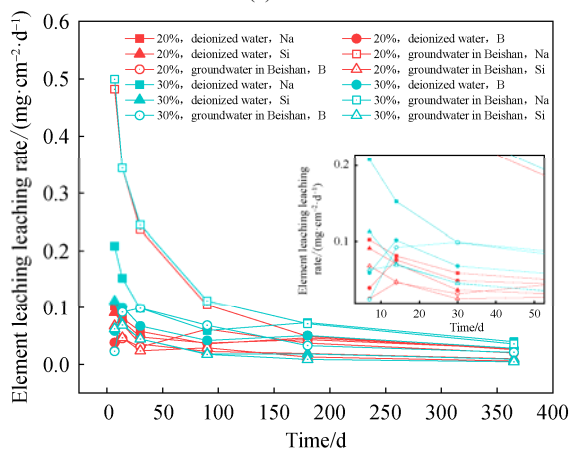
(a) Mass loss rate



(b) 40 °C



(c) 60 °C



(d) 90 °C

图 5 玻璃样品浸出 1 a 后的质量损失率和元素浸出率

Fig. 5 Mass loss rate and element leaching rate of glass samples after leaching for 1 year

20%, 这说明包容率高, 则玻璃网络生成体, 如硅及硼含量会减少, 网络结构减弱, 而钠铝含量等却增多, 因此关键核素浸出率会相应增大。

由图 5b~图 5d 可知, 不同温度条件下玻璃样品中主要元素 Si, Na 和 B 的归一浸出率均在  $5 \times 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ , 且它们的浸出率都呈指数型下降, 在 180 d 左右达到平衡。在浸出初期, 各个温度下 Na, Si 和 B 3 种元素在去离子水比模拟北山地下水的浸出率高, 而平衡后 3 者在 2 种浸出剂中的浸出率相当。此外, 90 °C 的各元素浸出率均略高于 40 °C, 说明较高温度容易促进玻璃元素的浸出。

## 2.3 浸出玻璃的物相分析

图 6 为硼硅酸盐玻璃固化体蚀变层表面的 XRD 谱。两种包容量的玻璃样品在不同温度和浸出剂的条件随着浸出时间的延长, 均有衍射峰的出现, 表明有明显析晶。由此可见, 浸出温度和浸出时间对玻璃的结晶相生成有较大的影响。在 40 °C 和 60 °C 浸出温度下, 不同包容量玻璃样品的衍射峰差距很小, 但是在较高温度 90 °C 条件下, 浸泡 365 d 后, 包容量为 30% 的玻璃样品的 X 射线衍射峰较强烈于包容量为 20% 的玻璃样品, 说明高温对于包容率为 30% 的玻璃结晶相生成起到了明显的促进作用。

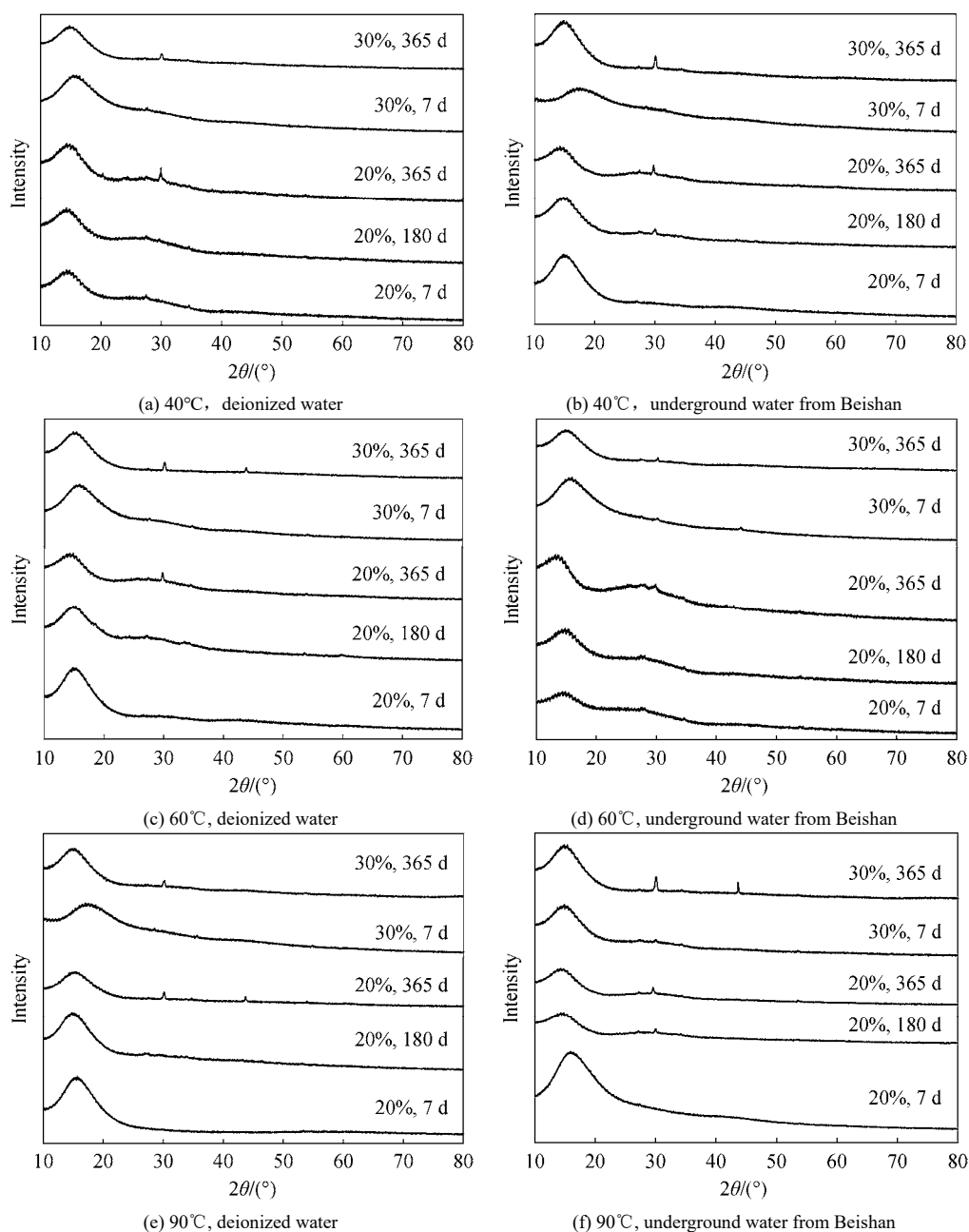


图 6 不同浸出时间的玻璃样品的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of glass samples with different leaching time

## 2.4 蚀变层表面的显微分析

图 7 列出了玻璃样品蚀变层表面的形貌变化。20%和 30%废物包容量的玻璃样品在浸泡后相比原

玻璃样品都出现了明显的腐蚀痕迹，玻璃表面均出现一些生成物，且生成物随浸出时间逐渐增多。从 SEM 照片可看出，这些生成物的形貌主要呈球状、

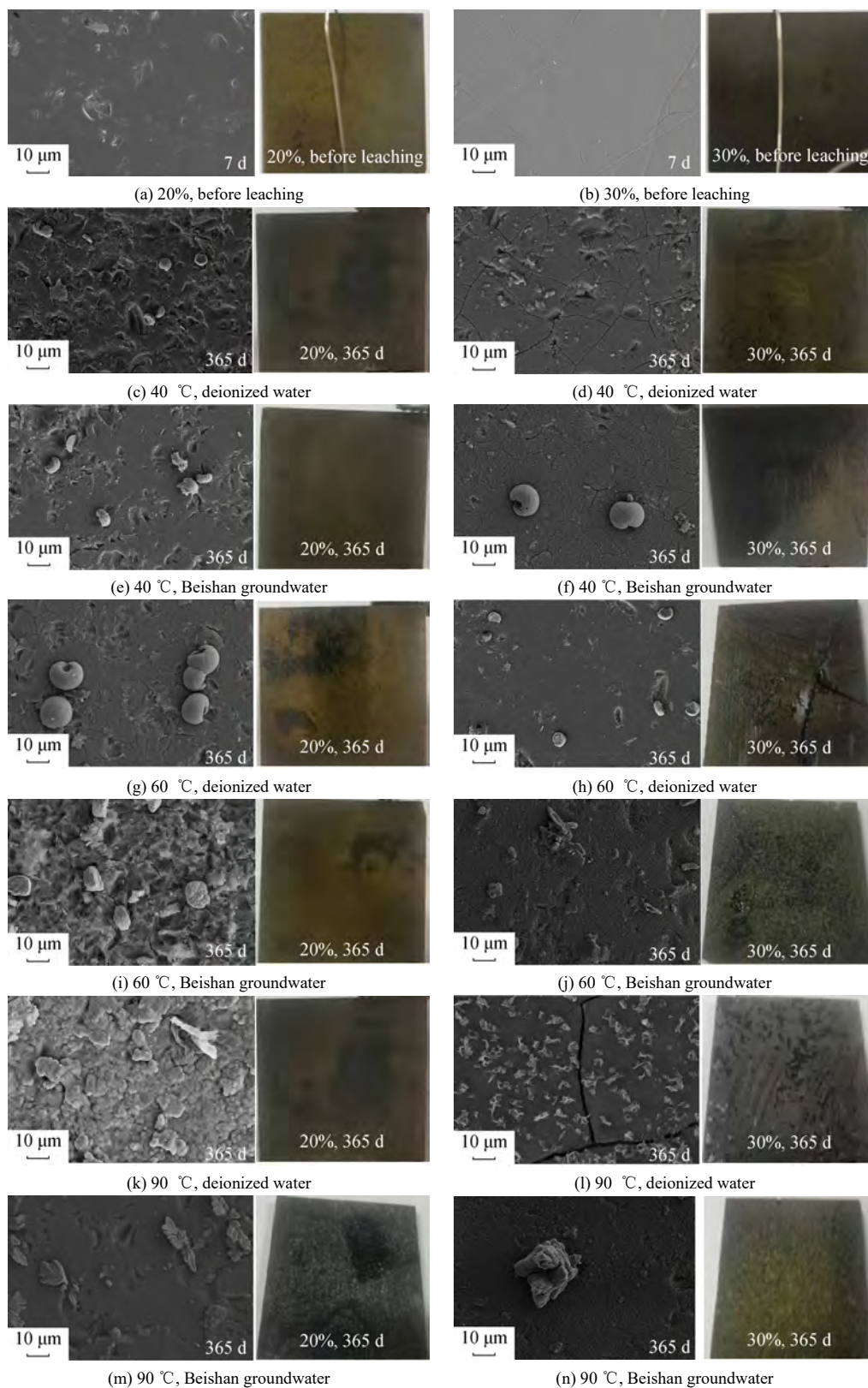


图 7 不同浸出时间玻璃样品照片

Fig. 7 Images of the glass samples with different leaching time

花状和棱状。更显著的是, 包容率为 30% 的玻璃样品还出现了很多的裂纹, 主要是由于干燥过程中水分的挥发引起表面应力变化形成的。玻璃表面出现了孔隙较大的现象, 说明玻璃结构变得较为疏松, 有类似蜂窝状硅酸盐的形成, 并且这种蜂窝状的结构与玻璃基体结合较弱, 所以在干燥处理过程中, 这个蚀变层玻璃表面会开裂脱落<sup>[20]</sup>。此外, 40 °C 下玻璃片表面的生成物相较于 60 °C 和 90 °C 较少, 说明温度的升高会促进玻璃片的表面生成物的生成。

包容率为 30% 的玻璃片上的生成物较于 20% 要更为明显且复杂, 说明包容率越高, 析出生成物更多。

图 8 给出了特殊形貌的异相物质高倍 SEM 照片和能谱。发现类似蜂窝状的物质主要由 Mg-Si-O 等元素组成, 可能是玻璃成分与地下水中的 Mg 等元素发生反应, 生成硅酸镁。而球状、花状和棱状物质主要是由 Si-Nd-Gd-O 元素组成, 其中 Nd 和 Gd 来自模拟高放玻璃中的包容核素。这也说明模拟高放玻璃在浸出过程中核素发生溶解。

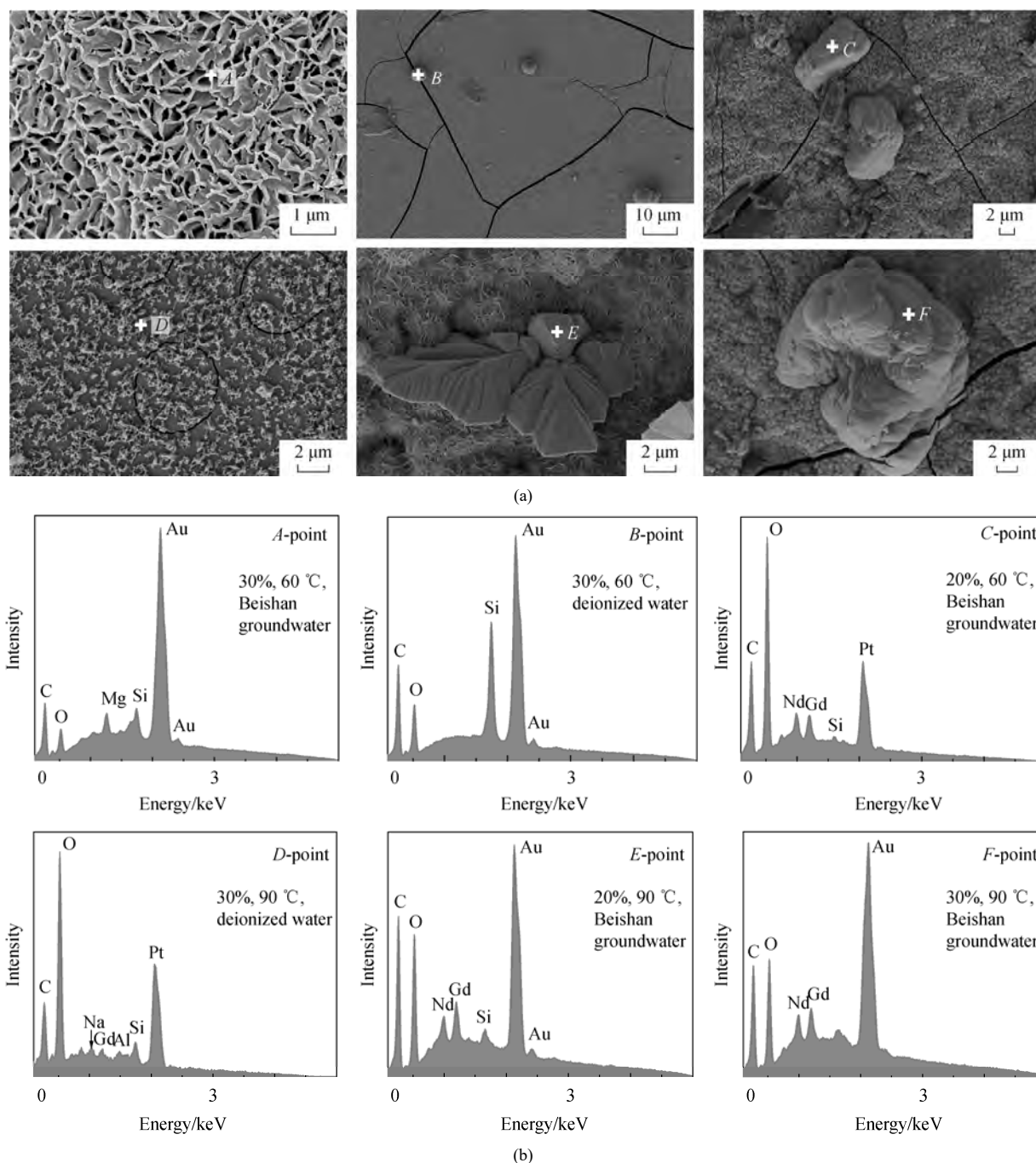


图 8 玻璃样品的异相结晶相的 EDS 谱

Fig. 8 EDS diagram and spectra of heterogeneous crystalline phase of glass samples

## 2.5 浸出机理

大量研究<sup>[29–30]</sup>表明, 当侵蚀过程主要是以离子扩散控制时, 首先是玻璃表面形成碱贫化, 然后玻璃表面的硅含量会上升, 进而形成一层保护膜, 浸出行为按照以下规律:  $C_1=K_1t^{1/2}$ 。其中:  $C_1$  为样品在溶液中的浓度;  $K_1$  为速率常数;  $t$  为浸出时间。

加入玻璃表面的主要成分为二氧化硅, 浸出剂中的 OH 和玻璃表面的二氧化硅反应, 则会导致玻璃网络结构破裂, 在其不断侵蚀玻璃表面的过程中, 玻璃逐渐溶解, 由网络溶解控制浸蚀过程, 浸出行为按照以下规律:  $C_2=K_2t$ , 其中:  $C_2$  为样品在溶液中的浓度;  $K_2$  为速率常数;  $t$  为浸出时间。

$\ln C = \ln K + x \ln t$ ,  $\ln K$  为常数, 文献<sup>[29–30]</sup>认为  $x$  的值决定了该反应过程的控制机理,  $x$  为 0.5 时为离子扩散控制浸蚀过程;  $x$  为 1 时为由网络溶解控制浸蚀过程。

对 Na、B 和 Si 元素浸出量以及玻璃固化体的质量损失量进行拟合, 其实验点和拟合曲线如图 9 所示。得到的拟合参数见下表 3。

根据拟合结果可知:

1) 根据玻璃体的质量损失和元素 Na, Si 和 B 的拟合结果,  $x$  值都不是简单的 0.5 和 1, 说明三者元素的浸出机理不能只由离子扩散控制或网络溶解控制来解释, 而可能是二者相互作用或者是更复杂的机制相互控制的结果。

2) 30%包容量的玻璃样品中 B 元素在 40 °C 模拟北山地下水体系中,  $x$  值为 0.50, 说明在这种条件下 B 的浸出机理为离子扩散机制; 同理, 30%包容量的玻璃样品中 Na 元素在 60 °C 去离子水体系中,  $x$  值为 0.5, 说明在这种条件下 Na 的浸出机理也为离子扩散机制。

3) 在相同温度而不同浸出剂的条件下, 玻璃固化体的质量损失和 Na, B, Si 元素的  $x$  值都不相同, 说明浸出剂会影响元素的浸出行为; 浸出剂相同而温度不同时, 玻璃固化体的质量损失和 Na, B, Si 元素的  $x$  值也都不相同, 说明浸出温度同样会影响浸出速率; 相同浸出剂和温度下, 不同废物包容量的玻璃固化体的质量损失和 Na, B, Si 元素的  $x$  值也都不相同, 则说明废物包容量也会影响浸出速率。

## 2.6 浸出液 pH 和电导率变化

为了研究浸出过程中浸出液 pH 和电导率的变化, 对浸出液的 pH 和电导率进行了测量, 结果如图 10 和图 11 所示。

通过浸出液 pH 随着时间的变化(图 10), 发现 2 种包容量玻璃样品在浸出的初期阶段 pH 值升高, 表明玻璃样品碱性阳离子浸出。180 d 以后, pH 基本趋于稳定, 表明此时的碱性阳离子浸出基本达到动态平衡。

通过电导率随着时间的变化(图 11), 发现 2 种不同包容量玻璃在去离子水浸出体系中电导率变化趋势相似, 而在模拟北山地下水中浸出液电导率的变化略有不同。对于包容量低的样品, 其北山地下水浸出液的电导率先增加, 而后趋向于平衡; 而包容量高的样品, 其北山地下水浸出液的电导率则是先增后降。在考察浸出温度对电导率的影响时, 发现对于两种浸出液体体系, 温度越高, 其浸出液电导率也较高, 说明温度对于浸出有一定的促进作用。对于不同的浸出剂, 可知北山地下水中的电导率较高, 是因为北山地下水中本身就含有多种离子, 电导率本身就高, 同时北山地下水的侵蚀也较为严重, 复杂的溶液环境使其电导率增加。

表 3 元素浸出和玻璃体腐蚀数据拟合结果( $x$  值)  
Table 3 Results ( $x$  value) of elemental leaching and the fitting of corrosion data

| Samples    | 40 °C           | 40 °C               | 60 °C           | 60 °C               | 90 °C           | 90 °C               |
|------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|
|            | deionized water | Beishan groundwater | deionized water | Beishan groundwater | deionized water | Beishan groundwater |
| 20%, glass | 0.37            | 0.40                | 0.45            | 0.39                | 0.42            | 0.38                |
| 20%, Na    | 0.22            | 0.28                | 0.47            | 0.22                | 0.34            | 0.31                |
| 20%, B     | 0.45            | 0.43                | 0.49            | 0.37                | 0.37            | 0.42                |
| 20%, Si    | 0.38            | 0.43                | 0.44            | 0.46                | 0.39            | 0.44                |
| 30%, glass | 0.15            | 0.33                | 0.48            | 0.37                | 0.34            | 0.24                |
| 30%, Na    | 0.33            | 0.36                | 0.50            | 0.38                | 0.46            | 0.37                |
| 30%, B     | 0.37            | 0.50                | 0.33            | 0.33                | 0.35            | 0.34                |
| 30%, Si    | 0.24            | 0.47                | 0.49            | 0.47                | 0.42            | 0.36                |

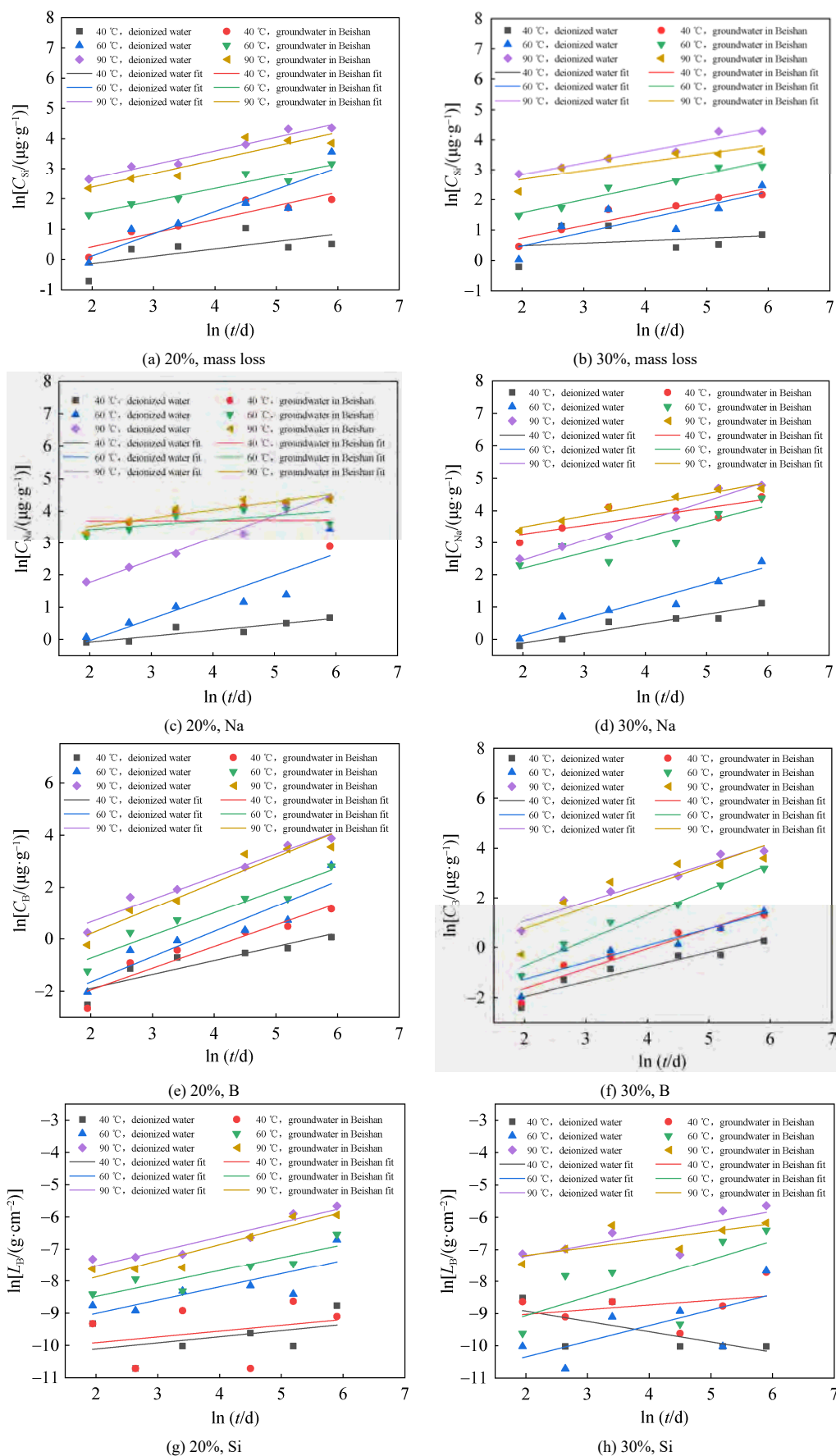


图 9 玻璃固化体的质量损失及拟合曲线和元素浸出量及拟合曲线

Fig. 9 Mass loss fitting curves of glass samples and element leaching amount fitting curves

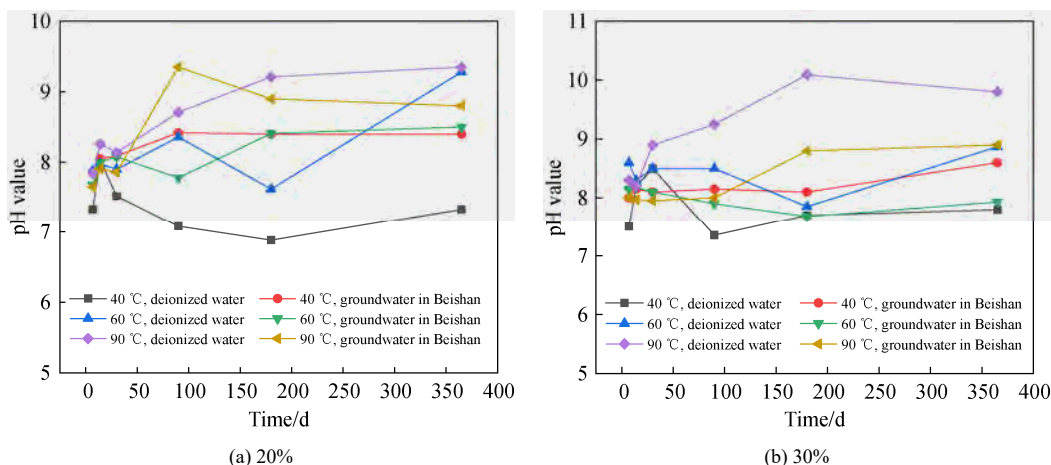


图 10 20%与 30%废物包容量玻璃在不同浸出条件下的 pH 变化

Fig. 10 Changes of pH under different leaching conditions of the glasses with waste loading amounts of 20% and 30%

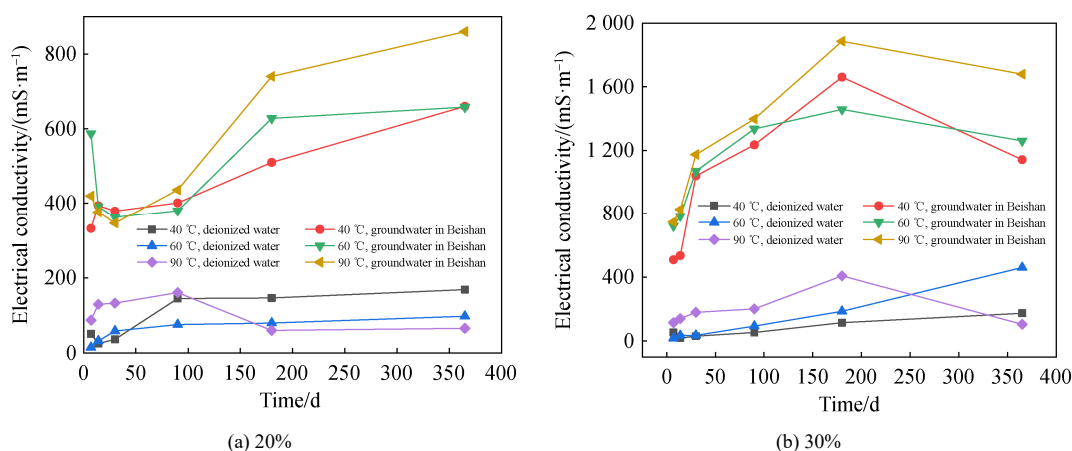


图 11 20%与 30%不同浸出条件下的电导率变化

Fig. 11 Changes of the conductivity under different leaching conditions of 20% and 30%

### 3 结论

基于 R7T7 玻璃配方, 制备了一系列不同废物包容量的玻璃样品。通过实验系统研究了不同包容量玻璃在温度、时间、浸出剂的影响下的浸出行为。最后通过实验数据拟合, 验证该玻璃的浸出机理, 得到以下结论:

1) 实验发现当包容量超过 22%时, 玻璃样品容易产生异相物质这些异相物质主要为富 Mo 化合物或者难熔性铂族金属组成。

2) 废物包容量为 20%和 30%的玻璃固化体的质量损失率随时间均呈指数递减, 质量损失率均在  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。玻璃固化体中的玻璃的质量损失率与温度呈正相关, 且在北山地下水中的元素浸出速率都略高于去离子水体系。

3) 不同温度条件下玻璃样中主要元素 Si, Na 和 B 的归一浸出率均在  $5 \times 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ , 且它们的浸出率都呈指数型下降, 在 180 d 左右达到

平衡。在浸出初期, 各个温度下 Na, Si 和 B 3 种元素在去离子水比模拟北山地下水的浸出率高, 而平衡后 3 者在 2 种浸出剂中的浸出率相当。

4) 根据玻璃体的质量损失和元素 Na, Si 和 B 的拟合结果, 可知玻璃固化体的浸出不是单一的离子交换或是玻璃固化体网络溶解, 而是两者共同作用的结果。

#### 参考文献:

- [1] 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(22): 5851-5887.
- [2] ZHANG Y J, KONG L G, IONESCU M, et al. Current advances on titanate glass-ceramic composite materials as waste forms for actinide immobilization: a technical review[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(5): 1852-1876.
- [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.  
XU Kai. Mater China(in Chinese), 2016, 35(7): 481-488.
- [4] 李玉松, 张生栋, 鲜亮, 等. CIAE 高放废液固化技术研发进展[J].

- 原子能科学技术, 2020, 54(增刊1): 126–136.
- LI Yusong, ZHANG Shengdong, XIAN Liang, et al. At Energy Sci Technol(in Chinese), 2020, 54(Suppl 1): 126–136.
- [5] 周志超, 王驹, 陈亮, 等. 高放废物地质处置的安全管理与策略[J]. 科技导报, 2020, 38(16): 105–114.
- ZHOU Zhichao, WANG Ju, CHEN Liang, et al. Sci Technol Rev(in Chinese), 2020, 38(16): 105–114.
- [6] JANTZEN C M, OJOVAN M I. On selection of matrix (wasteform) material for higher activity nuclear waste immobilization (review)[J]. Russ J Inorg Chem, 2019, 64(13): 1611–1624.
- [7] 耿安东, 朱永昌, 崔竹, 等. 高放废料固化用硼硅酸盐材料研究进展[J]. 玻璃, 2018, 45(2): 5–10.
- GENG Andong, ZHU Yongchang, CUI Zhu(in Chinese), et al. Glass(in Chinese), 2018, 45(2): 5–10.
- [8] JUOI J M, OJOVAN M I, LEE W E. Microstructure and leaching durability of glass composite wasteforms for spent clinoptilolite immobilisation[J]. J Nucl Mater, 2008, 372(2–3): 358–366.
- [9] MCMASTER S A, RAM R, FARIS N, et al. Radionuclide disposal using the pyrochlore supergroup of minerals as a host matrix—a review[J]. J Hazard Mater, 2018, 360: 257–269.
- [10] TAYLOR P, ASHMORE S D, OWEN D G. Chemical durability of some sodium borosilicate glasses improved by phase separation[J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70(5): 333–338.
- [11] GODON N, THOMASSIN J H, TOURAY J C, et al. Experimental alteration of R7T7 nuclear model glass in solutions with different salinities (90°C, 1 bar): implications for the selection of geological repositories[J]. J Mater Sci, 1988, 23(1): 126–134.
- [12] GIN S, ABDELOUAS A, CRISCENTI L J, et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass[J]. Mater Today, 2013, 16(6): 243–248.
- [13] GRAMBOW B. Nuclear waste glasses - how durable?[J]. Elements, 2006, 2(6): 357–364.
- [14] SIVAPRAKASAM B T, SUGILAL G, SHAH J G, et al. *In situ* process monitoring of nuclear waste glass melts using non-contact microwave sensor[J]. Measurement, 2020, 160: 107793.
- [15] WANG Z B, ZHAO Z W, PENG B, et al. Investigation on the mechanism of the immobilization of CeO<sub>2</sub> by using cullet-based glass (CBG)[J]. Ann Nucl Energy, 2019, 133: 209–215.
- [16] 甘学英, 张振涛, 苑文仪, 等. 模拟高放玻璃固化体在低氧地下水中的长期蚀变行为研究[J]. 辐射防护, 2011, 31(2): 76–82.
- GAN Xueying, ZHANG Zhentao, YUAN Wenyi, et al. Radiat Prot(in Chinese), 2011, 31(2): 76–82.
- [17] VERNAZ E, GIN S, JÉGOU C, et al. Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling[J]. J Nucl Mater, 2001, 298(1/2): 27–36.
- [18] 张华, 罗上庚. 模拟高放玻璃固化体在低氧条件下的浸出行为研究[J]. 原子能科学技术, 2004, 1(1): 136.
- HUA Zhang, SHANGGENG Luo, Atom Energy Sci Technol(in Chinese), 2004, 1(1): 136.
- [19] POPOV I B, IVANOV V V, MINAEV A A, et al. Effect of radiation-induced crystallization on the chemical stability of basalt-like matrices with immobilized  $\alpha$ -emitting components of radioactive Wastes[J]. High Energy Chem, 2002, 36(2): 59–62.
- [20] AERTSENS M, DE CANNIÈRE P, MOORS H. Modelling of silica diffusion experiments with <sup>32</sup>Si in Boom Clay[J]. J Contam Hydrol, 2003, 61(1–4): 117–129.
- [21] ADVOCAT T, CROVISIER J L, FRITZ B, et al. Thermokinetic model of borosilicate glass dissolution: contextual affinity[J]. MRS Online Proc Libr, 1989, 176(1): 241–248.
- [22] PARKHURST D L, APPELO C A J. User's guide to PHREEQC (Version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations[R]. Water-Resources Investigations Report, 1999.
- [23] KIENZLER B, LUCKSCHEITER B, WILHELM S. Waste form corrosion modeling: comparison with experimental results[J]. Waste Manag, 2001, 21(8): 741–752.
- [24] PARKHURST D L, THORSTENSON D, PLUMMER L. Phreeqc: a computer program for geochemical calculations [R]. US Geological Survey, 1980.
- [25] DELAYE J M, GHALEB D. Molecular dynamics simulation of low-energy atomic displacement cascades in a simplified nuclear glass[J]. J Nucl Mater, 1997, 244(1): 22–28.
- [26] AERTSENS M. Testing the grambow glass dissolution model by comparing it with Monte Carlo simulation results[J]. MRS Online Proc Libr, 1998, 556(1): 409.
- [27] BRAUER D S, RÜSSEL C, KRAFT J. Solubility of glasses in the system P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-MgO-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>: experimental and modeling using artificial neural networks[J]. J Non-Cryst Solids, 2007, 353(3): 263–270.
- [28] 郑珉, 张琦超, 黄彦良, 等. 中国高放废物处置库甘肃北山预选区腐蚀研究用代表性地下水成分的确定[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(2): 185–190.
- ZHENG Min, ZHANG Qichao, HUANG Yanliang, et al. J Chin Soc Corros Prot(in Chinese), 2016, 36(2): 185–190.
- [29] 张海洋, 吴浪, 王宾, 等. 硼硅酸盐玻璃固化体蚀变层结构及浸出行为研究[J]. 玻璃, 2021, 48(5): 7–14.
- ZHANG Haiyang, WU Lang, WANG Bin, et al. Glass(in Chinese), 2021, 48(5): 7–14.
- [30] FONG S K, DONALD I W, METCALFE B L. Development of a glass-encapsulated calcium phosphate wasteform for the immobilization of actinide and halide containing radioactive wastes from the pyrochemical reprocessing of plutonium metal[J]. J Alloys Compd, 2007, 444–445: 424–428.
- [31] 王琦, 万法琦, 赵会峰, 等. 玻璃表面处理综述[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(6): 1047–1055.
- WANG Qi, WAN Faqi, ZHAO Huifeng, et al. J Mater Sci Eng(in Chinese), 2021, 39(6): 1047–1055.