

钆赭烧绿石

固化锕系核素机理及稳定性

卢喜瑞 董发勤 段 涛 刘 宁 刘小楠 著

Ga Gao Shao Lü Shi
Gu Hua A Xi He Su Ji Li Ji Wen Ding Xing



科学出版社

钆锆烧绿石固化锕系核素 机理及稳定性

卢喜瑞 董发勤 段 涛 刘 宁 刘小楠 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统地介绍了高放废物固化基材、钆钼烧绿石结构及性能特征、单一锕系模拟核素的钆钼烧绿石固化及稳定性、双锕系模拟核素的钆钼烧绿石固化及稳定性、多锕系模拟核素的钆钼烧绿石固化及稳定性、 U_3O_8 的钆钼烧绿石固化及 α 辐照效应等。本书步骤描述具体细致,实验过程系统完整,全书图文并茂、数据详尽,具有较强的指导性和可操作性。本书理论论证科学、实践性强,及时、准确地反映了国内外在该领域的最新研究成果。

本书适合环境工程、材料科学、矿物学等专业的本科生和研究生学习,也可供相关专业的教学与科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

钆钼烧绿石固化锕系核素机理及稳定性 / 卢喜瑞等著. —北京: 科学出版社, 2016.12

ISBN 978-7-03-050879-9

I. ①钆… II. ①卢… III. ①锕系化合物-放射性废物处置-研究
IV. ①TL942

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 291033 号

责任编辑: 杨 岭 黄 桥 / 责任校对: 韩雨舟

责任印制: 罗 科 / 封面设计: 墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

成都锦瑞印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年12月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2016年12月第一次印刷 印张: 10 3/4

字数: 280千字

定价: 79.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

近几十年以来,核技术作为一种高新技术,在众多领域中扮演着一种前所未有的独特角色。然而,在核技术应用为我们带来巨大经济价值和社会效益的同时,也带来了新的环境 and 安全问题。人类在对核技术的开发和利用过程中,也如同其它科学技术一样不可避免的要产生一定的废物,这其中以高放废物为主的核废物具有放射性强、毒性大、半衰期长等特点,致使其处理难度非常之大,对人类的生存环境和生命健康构成了潜在的威胁。进入 21 世纪,我国在大规模发展核技术应用的同时,也面临着更加严峻的核技术利用与环境协调发展问题,尤其是高放废物的处理处置问题。加强高放废物管理,不断寻找及创新高效处理处置这些废物的技术和方法,加强生态环境保护,增强可持续发展能力,是我国能源经济发展中的重要方面,也是相关安全领域工作者努力的方向。

核废物矿物固化技术是目前国际上普遍被认同的处理高放废物的途径,寻找机械性能与化学稳定性好、抗辐射能力强、包容量大、适应同时固化多种核素的介质材料,也是高放废物处理处置研究的前沿和热点问题之一。卢喜瑞博士在《钆钼烧绿石固化铀系核素机理及稳定性》一书中,在系统介绍高放废物特性、国内外研究现状及钆钼烧绿石相关内容的基础上,基于其多项课题研究工作的系统性总结与其所撰写系列论文的内容,从矿物学、晶体学、物理学等若干学科视角,对矿物固化核素的机理及稳定性进行了深入研究。全书立意明确,观点鲜明,涉及钆钼烧绿石固化处理单一核素、双核素、模拟 TRPO 废物及 U_3O_8 等诸多核废物,为实现铀系或次铀系核素的矿物固化处理、地质处置工程化应用提供科学依据和技术支撑。

经过长时间的思考和反复的修改补充,作者和他的团队成员完成了这本著作,该书是作者对钆钼烧绿石固化高放废物多年研究的成果,也是国内矿物固化的第一本专著。相信该书的出版可以为从事核废物处理的相关科技人员、在校学生和研究生等提供有益的参考。为此,我乐意向同行和读者推荐这本具有创新意义的专著。

中国工程院院士

傅信昭

2016 年 12 月 6 日

前 言

随着核技术的迅猛发展,其在核电、军事、科研、医疗等领域扮演着越来越重要的角色。然而,核能的开发及利用为人类带来巨大的经济效益与社会效益的同时也产生了大量的放射性废物,这些物质对人类的健康和生存环境产生了巨大的影响。如何安全地处理放射性废物已经成为人类是否能够继续开发及利用核能的关键课题。

高放废物是现存核废物中最难处理的废物形式之一,它主要以高放废液(废水)形式存在。目前,针对高放废物的处理,较为成熟的工艺是玻璃固化。但玻璃在高温及潮湿条件下会产生溶蚀、析晶等现象,继而导致固化体的整体破坏,因此需要寻找更为稳定、固溶度高、经济高效的固化基材。人造岩石固化是受地球上天然火成岩中含有少量放射性核素(如铀,钍)稳定存在了亿万年的启发,利用矿物学中的类质同象替代,通过一定的热处理工艺获得热力学稳定性能优异的矿物固熔体,将放射性核素包容在固熔体的晶相结构中,从而获得安全固化处理。高放废物中的大部分元素均能在高温高压条件下,以一定的固溶度进入矿相晶格结构中,形成一种稳定性良好的固熔体。针对不同放射性废物的来源与组成,近年来有三类氧化物组合矿物被认为是固化长寿命锕系核素的候选基材。其中,钒铈烧绿石普遍被认为是最具潜力的固化基材。

本书利用钒铈烧绿石作为固化基材,根据类质同象替代原理和钒铈烧绿石的晶体结构与原子占位方式,选取模拟核素作为锕系核素的替代物,利用高温固相法分别制备出钒铈烧绿石基模拟单一核素替代固化体、钒铈烧绿石基模拟双核素双位替代固化体、钒铈烧绿石基模拟多核素双位替代固化体、钒铈烧绿石基 U_3O_8 固化体,并对固化体进行稳定性能评价及辐照效应研究。全书总体分为6章,第1章为高放废物固化基材概述;第2章对钒铈烧绿石的结构及性质进行了相关介绍;第3、4、5章分别为钒铈烧绿石对不同模拟核素在不同占位方式下的固化研究;第6章为钒铈烧绿石对 U_3O_8 的固化研究。本书能够较为系统地呈现出钒铈烧绿石对放射性废物的处置能力。

本书的研究在国家自然科学基金项目(微波烧结钒铈烧绿石固化多核素的机理与辐照效应研究)和国家“863”计划项目(高放废液分离、处理工艺及关键设备技术研究)的资助下,利用钒铈烧绿石对核素的固化开展了一系列研究,并首次利用该矿物对复杂组分进行固化研究。卢喜瑞负责全书的统稿。卢喜瑞、刘小楠撰写第1、2章,卢喜瑞、董发勤、刘宁撰写第3章,董发勤、卢喜瑞、苏思瑾撰写第4章,段涛、卢喜瑞、樊龙撰写第5章,卢喜瑞、汪小琳、舒小艳撰写第6章。陈顺彰、谢忆、刘旭东、卿琪对全书的统编、编排做了大量的加工工作,侯晨曦、谢忆负责本书图、表的加工和整理。

本书的很多研究工作获得了核废物与环境安全国防重点学科实验室、四川省军民融

合研究院、中国工程物理研究院材料研究所、中国科学院近代物理研究所 320kV 高电荷态离子综合实验平台的支持。同时，本书的出版得到了科学出版社的大力支持。编者在此对帮助本书编写、出版的所有同志表示最衷心的感谢！

放射性废物处理的相关知识体系繁杂庞大，由于作者的水平及知识有限，书中难免存在错误与疏漏，恳切希望读者批评指正。

目 录

第 1 章 高放废物固化基材概述	1
1.1 高放废物的基本特征	2
1.1.1 高放废物的来源	2
1.1.2 高放废物的特点	3
1.1.3 高放废物的分类	3
1.2 高放废物的管理原则	3
1.3 高放废物的安全处置战略	4
1.4 高放废物固化方法	5
1.4.1 玻璃固化	5
1.4.2 矿物固化	6
1.5 高放废物矿物固化基材研究概况	6
1.5.1 高放废物固化基材的选取原则	6
1.5.2 高放废物固化基材的研究现状	7
1.5.3 钒钼烧绿石作为备选矿物固化体的发现	7
参考文献	8
第 2 章 钒钼烧绿石的结构及性能特征	13
2.1 烧绿石介绍	13
2.2 钒钼烧绿石的结构特征及综合性能	15
2.2.1 钒钼烧绿石的结构特征	15
2.2.2 钒钼烧绿石的综合性能	15
参考文献	17
第 3 章 单一铜系模拟核素的钒钼烧绿石固化及稳定性	18
3.1 单一铜系模拟核素固化体的制备	19
3.1.1 固化体的配方设计	19
3.1.2 固化体的高温固相烧结	20
3.2 单一铜系模拟核素固化体特性及固核机理	21
3.2.1 三价铜系模拟核素固化体特性及固核机理	21
3.2.2 四价铜系模拟核素固化体特性及固核机理	29
3.3 单一铜系模拟核素固化体性能	35
3.3.1 固化体的密度	35
3.3.2 固化体的维氏硬度	37
3.3.3 抗浸出性能	41

参考文献	74
第 4 章 双铜系模拟核素的钆钼烧绿石固化及稳定性	75
4.1 双铜系模拟核素固化体的制备	75
4.1.1 固化体的配方设计	75
4.1.2 固化体的高温固相烧结	77
4.2 双铜系模拟核素固化体特性及固核机理	77
4.2.1 固化体的物相	78
4.2.2 固化体的微观结构	81
4.2.3 固化体的元素分布	85
4.2.4 固化体的微观形貌	86
4.3 双铜系模拟核素固化体性能	88
4.3.1 固化体的密度	88
4.3.2 固化体的维氏硬度	93
4.3.3 抗浸出性能	95
4.3.4 重离子辐照稳定性	103
参考文献	114
第 5 章 多铜系模拟核素的钆钼烧绿石固化及稳定性	115
5.1 铜系模拟核素的选取及固化体制备	116
5.1.1 铜系模拟核素的选取	116
5.1.2 固化体的配方设计	116
5.1.3 固化体的高温固相烧结	118
5.2 模拟 TRPO 废物固化体特性及固核机理	119
5.2.1 固化体的物相	119
5.2.2 固化体的微观结构	122
5.2.3 固化体的元素分布	125
5.2.4 固化体的微观形貌	127
5.3 模拟 TRPO 废物固化体性能	128
5.3.1 固化体的密度	128
5.3.2 固化体的维氏硬度	130
5.3.3 抗浸出性能	132
5.4 模拟 TRPO 废物固化体的 α 射线辐照效应	135
5.4.1 固化体的 α 射线加速辐照	135
5.4.2 α 射线加速辐照后固化体特性	135
5.4.3 固化体的 α 射线辐照肿胀机理	141
参考文献	141
第 6 章 U_3O_8 的钆钼烧绿石固化及 α 辐照效应	143
6.1 U_3O_8 固化体的制备	143
6.1.1 固化体的配方设计	143

6.1.2 固化体的高温固相烧结	145
6.2 U_3O_8 固化体的特性及固核机理	146
6.2.1 固化体的物相	146
6.2.2 固化体的微观结构	148
6.2.3 固化体的元素分布	151
6.2.4 固化体的微观形貌	152
6.2.5 固化体中 U 的价态	154
6.3 U_3O_8 固化体的 α 射线辐照效应	155
6.3.1 固化体的 α 射线加速辐照	156
6.3.2 α 射线加速辐照后固化体特性	156
参考文献	162

第1章 高放废物固化基材概述

核技术的开发和利用在给人类带来巨大经济和社会效益的同时,在其运行过程中也不可避免要产生一定的乏燃料(spent fuel)和核废物(nuclear wastes)。如果其中的放射性核素进入环境后,将会对人类的生态环境和健康构成潜在威胁。目前,世界范围内累计需要处理的各种放射性废物超过数百万吨,处理这些放射性废物已成为全球性的难题。在我国,近年来铀的用量已达千吨级,同时也产生一定的放射性废物。为使得放射性废物得到安全有效的处理和处置,我国第260、277次香山科学会议将高水平放射性废物的安全处理处置与核安全放到了同等重要的位置,成为关系到我国核能工业可持续发展和环境保护的一个重大问题。

虽然在2011年3月11日,日本福岛核电站发生了震惊世界的核事故,但受能源紧缺等原因影响,并未影响我国对于核电发展的方向。自2011年3月以来,我国对在运行、在建核电机组进行综合安全检查的基础上,国务院总理温家宝在2012年10月24日主持召开国务院常务会议,讨论通过《能源发展“十二五”规划》,再次讨论并通过《核电安全规划(2011—2020年)》和《核电中长期发展规划(2011—2020年)》两个规划,这标志着中国核电正式解禁。2012年11月,广东阳江四号核电机组以及福建福清四号核电机组已经相继开工,停滞了20个月的核电建设重启;2012年12月21日,中国核电解禁后第一个开工的新建项目、全球首座第四代核电技术商业化示范项目——华能山东石岛湾高温气冷堆核电示范工程开工;2012年12月27日,江苏田湾核电站二期工程也低调开工;2013年1月29日,浙江三门核电站1号机组完成了钢制安全壳穹顶的吊装工作,使得世界首座AP1000三代核电机组核岛建设的核心工程全部完成,这都意味着我国在“安全高效”的指导方针下正稳妥恢复核电建设。

根据我国《能源发展战略行动计划(2014—2020年)》,预计到2020年我国在运行核电机组将达到5800万千瓦,在建3000万千瓦,在建规模占世界总量的40%。核电的快速发展对乏燃料的后处理提出了较高要求,在我国核电运行的二十多年已产生大量乏燃料,按照核电发展规划测算,2020年后,我国核电厂每年所产生乏燃料将超过1000吨,届时我国乏燃料累计产量也将达到1万吨左右。如此大规模乏燃料的产生,对乏燃料的安全处理带来了巨大挑战。核废物的安全处理与处置成为我国当前和今后相当长时间内面临的重要课题。

针对高放废物的处理,国际上先后提出了“分离-嬗变”(partitioning and transmutation, P&T)和“分离-整备”(partitioning and conditioning, P&C)的技术思路,并成为国际研究热点。P&T就是从高放废液中分离超铀元素和长寿命裂变产物(如 ^{99}Tc 等),再通过嬗变方法转化成短寿命或稳定核素。而P&C是在尚不具备嬗变的条件下,通过分离方法将锕系元素和高放射性、高释热元素 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 分离出来,使高放废液变成低毒

性的中低放废液,将分离出的高放射性元素分别进行整备处理,以减少需要深地质处置的废物量。针对我国浓缩的高放废液,清华大学核能与新能源技术研究院提出了分离法处理高放废液流程,即三烷基氧膦(TRPO)流程^[1~5]。在该流程中,通过三烷基氧膦、冠醚和杯芳烃冠醚等的分离作用处理高放废液,最终获得以高硝酸稀土与镅铜混合溶液或草酸与硝酸铈混合溶液的废物。显而易见,无论对高放废物实施“分离-嬗变”还是“分离-整备”,有效实现最终尾端废物的处理都是核废物安全处理不可缺少的环节。

过去几十年,硼硅酸盐等玻璃固化高放废物虽在工程上取得了较大的进展,但由于玻璃自身的缺陷以及玻璃固化体在自然界未发现包容放射性核素的类似矿物,无法进行天然类比研究,而缺乏其长期辐照稳定性佐证,因此其稳定性倍受质疑^[6~8]。人造岩石(矿物)(synthetic rock, SYNROC)被认为是第二代固化高放废物的介质材料,是铀系核素固化处理较理想的介质材料^[9~36]。但是,近年来 Ewing 等国际著名学者通过研究发现^[37~39]:过去 20 年来已研制出的、曾被普遍认为的那些能承载铀系核素的典型人工合成矿相(如锆石、钆烧绿石、钙钆锆石、榍石、碱硬锰矿、独居石等)并不适合含 α 废物(包括铀及含铀废物)的固化要求。这些固化体的矿相在强辐照条件下均会发生不同程度蜕晶质而大大降低其化学耐久性,无法满足地质处置库的长期($\sim 10^5$ a)稳定性要求。

寻找机械与化学长期稳定性好、抗辐照能力强、固容量大、适应多核素(多价态)的固化介质材料,是近年来高放废物处理处置研究的前沿和热点之一。因此,加强对高放废物中铀系、次铀系核素(特别是半衰期超过 10^4 a 的 ^{239}Pu 和 ^{237}Np 等主要核素)新型人工矿物固化体核素固溶机理、合成新方法及结构稳定性等方面的基础研究对核废物安全处理处置和促进核能可持续发展具有重要的研究意义。

1.1 高放废物的基本特征

1.1.1 高放废物的来源

放射性废物是指含有放射性核素或为放射性核素所污染,其放射性核素的浓度或活度大于审管机构确定的清洁解控水平,并且预期不再使用的物质。放射性废物中的放射性核素,采用一般的物理、化学及生物学方法不能予以消灭或破坏,只能通过它们自身的衰变(或特殊情况下的核转变)才能使放射性衰减到一定水平,有些铀系核素的半衰期长达几百万年^[40]。在核燃料循环的每一个环节中都伴随有核废物产生,它的主要来源如下。

- (1)地质勘探、铀矿开采、选矿和矿石加工。
- (2)核电厂和其他核反应堆的运行。
- (3)核燃料后处理厂的运行。
- (4)核设施的退役。
- (5)铀的精制、转化、同位素分离和燃料元(组)件制造。
- (6)核能研究与开发,放射性同位素的生产和应用。

核工业中 99% 的放射性废物来自反应堆辐照后的各种核材料, 包括核燃料原件、反应堆堆芯等^[41]。对于高放废物而言, 主要来自化工、后处理厂和反应堆的乏燃料。

1.1.2 高放废物的特点

高放废物是现存核废物中最难处理的废物形式之一, 它主要以高放废液(废水)形式存在。高放废物的体积虽不足核燃料循环所产生放射性废物体积的 1%, 但其所含放射性超过核燃料循环放射性总量的 99%。放射性强(如冷却后生产堆高放废液: β - γ 放射性 $10^{11} \sim 10^{13}$ Bq/L、 α 放射性 $10^{10} \sim 10^{11}$ Bq/L; 冷却后动力堆高放废液: β - γ 放射性 $10^{13} \sim 10^{15}$ Bq/L、 α 放射性 $10^{12} \sim 10^{13}$ Bq/L)、半衰期长(如: ^{237}Np — 2.14×10^6 a、 ^{239}Pu — 2.4×10^4 a、 ^{243}Am — 7.4×10^3 a、 ^{247}Cm — 1.67×10^7 a)、生物毒性大(如: ^{237}Np 属高毒性、 ^{239}Pu 属毒性、 ^{241}Am 属极毒性等)和释热率高(早期发热率可达 20W/L)的锕系核素(actinides, $^{235}, ^{238}\text{U}$ 、 ^{237}Np 、 $^{239} \sim ^{241}\text{Pu}$ 、 $^{241}, ^{243}\text{Am}$ 、 ^{242}Cm 等)是高放废液的主要成分^[6]。多数锕系核素本身不稳定, 可衰变释放出高能粒子(如 α 粒子约 4~6 MeV), 生成次锕系核素(minor actinides, ^{237}Np 、 ^{241}Am 、 ^{243}Am 、 ^{247}Cm)。虽然所生成的次锕系核素种类较少, 但由于其具有较长的半衰期, 大多数次锕系核素又是 α 辐射体, 成为核废物处理处置中需要重点考虑的关键核素。同时, 高放废液存在核素种类多、波动性大等特点, 这对高放废液玻璃固化或人造矿物(岩石、陶瓷)固化候选基材的包溶性(固溶度高)、适应性(多核素、多组分)与长期安全稳定性(机械、化学与辐照稳定性等)提出了苛刻的要求, 如何对高放废物进行安全处理处置成了世界性难题^[42]。

1.1.3 高放废物的分类

高放废物的形态、组分复杂, 废物源种类繁多。按不同的标准大致分为以下三类。

(1) 按物理、化学形态: 可分为气载废物、液体废物、固体废物。

(2) 按放射性废物来源: 可分为核燃料循环废物、核技术利用废物、退役废物、铀伴生矿废物。

(3) 按辐射类型分类: 可分为 β/γ 放射性废物、 α 废物。

1.2 高放废物的管理原则

国际原子能机构在 1994 年对固体放射性废物的分类进行了推荐, 详见表 1-1, 我国在 1995 年也颁布了《放射性废物管理分类标准》(GB9133—1995), 对放射性废物的分类进行了详细划分, 详见表 1-1 至表 1-4。

表 1-1 国际原子能机构 1994 年推荐的固体放射性废物分类标准^[43]

废物级别	典型特性	处置方案
免管废物(EW)	对公众成员年剂量低于 0.01mSv	无辐射防护限制

续表

废物级别	典型特性	处置方案
低中放废(LILW)	对公众成员年剂量高于 0.01mSv，释热率低于 2kW/m ³	
①短寿命低中放废物(LILW-SL)	限制长寿命核素的比活度，长寿命放射性核素在单个货包中不超过 4000Bq/g，平均每个货包不超过 400Bq/g	近地表处置或地质处置
②长寿命低中放废物(LILW-LL)	长寿命放射性核素比活度高于短寿命低中放废物的限值	地质处置
高放废物(HLW)	释热高于 2kW/m ³ ，且长寿命放射性核素的比活度高于短寿命低中放废物的限值	地质处置

表 1-2 我国放射性气载废物的分类^[43]

级别	名称	放射性浓度 A _v /(Bq/m ³)
I	低放	排放限值<A _v ≤4×10 ⁷
II	中放	A _v >4×10 ⁷

表 1-3 我国放射性液体废物的分类^[43]

级别	名称	放射性浓度 A _v /(Bq/L)
I	低放	排放限值<A _v ≤4×10 ⁶
II	中放	4×10 ⁶ <A _v ≤4×10 ¹⁰
III	高放	A _v >4×10 ¹⁰

表 1-4 我国放射性固体废物的分类^[43]

级别	名称	放射性比活度 $A_m/(Bq/kg)$				α 废物
		$T_{1/2} \leq 60d^{①}$	$60d < T_{1/2} \leq 5a^{②}$	$5a < T_{1/2} \leq 30a^{③}$	$T_{1/2} > 30a$	
I	低放	清洁解控水平 < $A_m \leq 4 \times 10^6$	清洁解控水平 < $A_m \leq 4 \times 10^6$	清洁解控水平 < $A_m \leq 4 \times 10^6$	清洁解控水平 < $A_m \leq 4 \times 10^6$	单个货包中长寿命 α 辐射放射性核素的 $A_m > 4 \times 10^6$ ，平均每个货包的 $A_m > 4 \times 10^5$
II	中放	$A_m > 4 \times 10^6$	$A_m > 4 \times 10^6$	$4 \times 10^6 < A_m \leq 4 \times 10^{11}^{④}$	$A_m > 4 \times 10^6^{④}$	
III	高放	—	—	$A_m > 4 \times 10^{11}^{⑤}$	$A_m > 4 \times 10^{10}^{⑤}$	
免管废物		对公众成员年剂量低于 0.01mSv，对公众的年集体剂量不超过 1 人 · Sv 的含极少放射性核素的废物				

备注：①包括放射性核素¹²⁵I(T_{1/2}=60.12d)；②包括放射性核素⁶⁰Co(T_{1/2}=5.271a)；③包括放射性核素¹³⁷Cs(T_{1/2}=30.17a)；④且释热率小于或等于 2kW/m³；⑤或释热率大于 2kW/m³。

1.3 高放废物的安全处置战略

以美国为代表的 10 多个国家对于高放废物采取以下两种处置战略^[9]。

(1)利用反应堆或者加速器“烧掉”或者减少铀和次铀系核素的库存(即嬗变技术)。但仍需把多余的铀制成 MOX 燃料元件(铀和钚的混合氧化物)，或者把易裂变或不裂变铀系核素并入惰性基体燃料(IMF)中，而 IMF 不再含有可裂变的²³⁸U，便可防止铀的增

值。在“一次通过”燃烧后, MOX 或 IMF 送到地质处置库进行处置。

(2)把乏燃料或承载铀系的废物固化体直接放入地质处置库。在实际操作中, 美国采用了比较谨慎的双轨战略, 即对于高品质的铀制成 MOX 燃料芯, 而对废弃或不纯的其他核素用人造矿物(而材料学家称之为陶瓷)进行固化。

包括中国在内的 10 多个国家将采用乏燃料后处理战略, 提取有用的核材料, 以实现核燃料的循环利用, 节约核燃料资源^[44]。通过乏燃料的后处理, 必将提取出大量的铀和少量的铀系核素, 即使对高品级的铀制成 MOX 燃料后在先进反应堆(如快堆)中燃烧, 仍然会引起铀的增殖。而设想为了充分利用资源丰富的²³⁸U 在先进堆中作燃料, 将会引起铀的大量增殖。

因此, 混合有铀和次铀系核素的放射性废物必将面临最终的处理处置问题, 它们的安全处理处置也已成为极具挑战性的研究与工程问题^[45], 对于高放废物的处理已形成二代固化处理技术, 即为第一代的玻璃固化技术、目前处于研究阶段的矿物(陶瓷)二代固化技术。

1.4 高放废物固化方法

1.4.1 玻璃固化

玻璃是化学性质不活泼的物质, 在高温状况下呈液态, 能溶解很多氧化物, 使许多高放废液中的元素包容固定于玻璃网格内。玻璃固化处理高放废物已有近 30 年的历史, 工艺较为成熟, 在很多发达国家已经得到了工程化应用。适用于固化高放废液的玻璃包括两类: 硼硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃。其固化原理为: 将无机物与放射性废物以一定的配比混合后, 在高温(900~1200℃)下煅烧、熔融、浇注, 经退火后转化为稳定的玻璃固化体^[46]。

玻璃固化体具有体积小、浸出率低、耐辐照性能好等一系列优点。玻璃固化体使高放废液中的核素包容在玻璃网络结构中, 包容废物氧化物范围为 10~30wt%; 玻璃固化在国内外都有较广泛的使用, 工艺较为成熟。同时, 玻璃是一种脆性物质, 硬度较高但是抗折和抗张强度低, 受到外力或者热应力的作用容易破碎成各种形状和大小的碎片, 从而增加了表面积, 会较大程度地促进核素浸出。处理过程中有大量的有害气体产生, 对环境造成污染。照射会对玻璃固化体引发次生氦释放, 氦释放会促使玻璃固化体产生裂纹, 会增大浸出率, 释放到固化体外的氦引起固化罐压力增大; 氦释放还会促使玻璃固化体体积膨胀, 从而增加贮存成本。玻璃在高温和潮湿条件下稳定性较差。玻璃固化技术经过发展, 目前已有四代固化处理方法, 分别为^[43]:

(1)一代的罐式法玻璃固化(pot process): 罐式法是液体加料, 批量生产工艺。将高放废液和玻璃形成剂加入到因科镍合金制的金属熔炉中, 熔炉由中频加热器分段加热和控制温度。废液在熔炉中蒸发、干燥、煅烧、熔融和澄清, 最后由底部出料。罐式法的优点是工艺简单, 投资少。主要缺点是生产量小, 熔炉寿命短, 熔铸约 30 批料就要更换一个罐子。

(2)二代的煅烧——感应熔炉两步法(calcination-induction melting): 第一步是将高放废液加入到回转煅烧炉中蒸发、干燥和煅烧; 第二步是将获得的煅烧物与玻璃形成剂分别加入到中频加热的金属熔炉中熔融和澄清。最后由底部出料, 该工艺为连续加料和批次出料。两步法的优点是可实现连续生产, 处理能力大。不足之处是工艺复杂, 熔炉寿命比较短, 生产 1000~6000h 要更换熔炉。

(3)三代的焦耳加热陶瓷熔炉法(joule-heated ceramic melter, JCM): 也称液体进料陶瓷熔炉法, 采用电极加热, 炉中不同位置装若干对电极。连续加料, 将高放废液与玻璃形成剂分别加入熔炉中, 在熔炉中同时完成蒸发、干燥、煅烧、熔融和澄清。熔制好的玻璃出料有两种方法: 底部冷冻阀批式出料和溢流连续出料。电熔炉工艺的优点是处理量大, 工艺相对比较简单, 熔炉寿命长。不足之处是熔炉体积大, 给退役带来较多麻烦。

(4)四代的冷坩埚法(cold crucible melter, CCM): 采用高频($10^5 \sim 10^6$ Hz)感应加热, 炉体外壁为水冷套管和感应圈, 不用耐火材料, 不需要电极加热。优点是腐蚀性小, 适用性强, 退役容易, 退役废物量小。不足之处为热效率低, 耗能比较大; 缺乏液体进料经验。

1.4.2 矿物固化

早在 1953 年, 美国的 Hatch 从能长期赋存铀的矿物(沥青铀矿、独居石、锆石等)中得到启示, 首次提出矿物岩石(材料学家称之为陶瓷)固化放射性核素, 并使人造放射性核素能像天然核素一样安全而长期稳定地回归大自然^[47]。但当时受美苏两个超级大国的核竞赛和冷战思维的影响, 在很长时间内未受到重视, 直到 1979 年, 澳大利亚国立大学(Australian National University)的 Ringwood 等^[42]在 *Nature* 上发表了“Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC”一文后才引起科学家的足够重视。在随后的 30 多年时间里, 人们对赋存天然放射性核素的铀矿或钍矿等进行类比, 研制出近百种单相及多相固化体矿物, 并且对它们在水—热—力耦合条件下的化学耐久性等开展了深入的研究^[23,48-79]。

1.5 高放废物矿物固化基材研究概况

1.5.1 高放废物固化基材的选取原则

随着研究的深入, 科学家们逐渐认识到固化铀系核素的基材选择应满足以下三个条件^[40]。

- (1)对铀系核素有较高的包容能力(即高的固溶度)。
- (2)在地质处置库条件下有非常好的化学耐久性(即低的浸出率)。
- (3)在核素自辐照条件下有非常好的抗辐照能力。

1.5.2 高放废物固化基材的研究现状

针对不同放射性废物的来源与组成,近30年来有三类氧化物组合矿物被认为是固化长寿命锕系核素的候选基材:

(1)高铝陶瓷:即氧化铝(Al_2O_3)、磁铅石 $[\text{X}(\text{Al}, \text{Fe})_{12}\text{O}_{19}]$ 、尖晶石(MgAl_2O_4)、铀钍矿 $[(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2]$ 以及霞石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)等矿相的组合,发现这些组合矿相存在于某些地方的天然岩石中。它们特别适合用于核燃料芯的前端处理(去包壳流程)所产生的中、低放废液的固化处理。

(2)钛基陶瓷:主要有两种形式,即 SYNROC C 和 SYNROC D。SYNROC C 主要含钙钛锆石($\text{CaTi}_2\text{ZrO}_7$)、碱硬锰矿($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$)和钙钛矿(CaTiO_3),它仅适合于一些组成相对简单的废液处理;SYNROC D 主要由尖晶石和磁铅石矿相组成,它用于不含 Sr、Cs 的某些军工废物的固化处理。

(3)硅基陶瓷:矿相中主要有铯榴石($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)、萤石 $[(\text{U}, \text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_2]$ 、磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ 、白钨矿(CaMoO_4)、独居石(REPO_4 , RE 代表稀土元素)。这种矿相适合于含有卤素离子废液(而硼硅酸玻璃固化体不能固溶卤素离子)的处理。

在初步对多种高放废物固化体的安全稳定性进行评价的基础上,20世纪90年代,美国最终确定钙钛锆石和钪钛烧绿石两种主相作为锕系核素固化基材^[80]。因为,除了它们对放射性核素具有较高的固溶度外,在地质处置库条件下还有非常好的化学耐久性,并在20世纪90年代 Savannah 后处理厂利用其进行高放废物的处理。但在随后的使用中发现,在处置库复杂环境下,固化体受到水-力-热-辐照等多种因素耦合作用,特别在废物中核素的衰变自辐照条件下,固化体发生了无定形化,导致被固化的核素浸出率大大提高,这不能满足高放废物固化体的性能要求,于是停止了钪钛烧绿石的使用。为此,需要寻求性能更为优异的固化体基材。

1.5.3 钪锆烧绿石作为备选矿物固化体的发现

20世纪90年代后,以太平洋西北国家实验室(Pacific Northwest National Laboratory)的 W. J. Weber 和密歇根大学(University of Michigan)的 R. C. Ewing 为代表的科学家,认真评价了过去高放废物固化体存在的问题^[81-90],在对烧绿石 $\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ 体系的研究中发现,随着 Zr 含量的增加,甚至到最终的钪锆烧绿石($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)都能完全抵抗很强的离子辐照(1MeV 的 Kr^+)而不发生蜕晶质化并保持其晶体结构^[91]。2000年,Weber 研究小组^[92]及美国、英国和日本的 Sickafus 联合研究小组^[93]先后在 Science 上报道了他们的研究成果,几乎同时发现钪锆烧绿石具有非常好的抗外辐照损伤能力。

自钪锆烧绿石矿相具有良好的抗辐照性能被发现以来,国内外研究学者对钪锆烧绿石基固化体进行了较为广泛的研究。近30年来,国外(包括美国、俄罗斯、德国、日本、印度等国家)对元素周期表中从钍(Th)到锕(Cf)的单一锕系核素逐一进行了钪锆烧绿石固溶锕系核素的实验研究^[94-97],详细考察了单一锕系核素固化体在自辐照条件下结构损

伤与辐照剂量间的关系。Wang 等对 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的辐照稳定性进行了深入研究, 当辐照剂量为 15dpa(相当于包容 10wt% ^{239}Pu 大约 3000 万年辐照剂量), 没有发现蜕晶质化现象^[98]。在一步的研究中发现, 在重离子辐照下, 晶体结构由烧绿石结构向萤石结构转变, 这就使得其能够通过相变抵抗强的重离子辐照损伤。Ewing 等在对天然烧绿石结构 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 矿物的研究发现, α 衰变达 10^{20} 次/ $\text{g} \cdot \text{h}$, 天然烧绿石也能稳定存在且 α 自辐照损伤对其浸出性能无显著影响^[82]。另外, Smith 等利用 1.5MeV Kr^+ 离子束对铀烧绿石的辐照研究发现, 其非晶化剂量相当于接受 α 衰变 4.1×10^{18} 次/ m^2 ^[99]。各种辐照研究结果表明, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石在固化有单一核素(或模拟核素)时拥有良好的抗辐照能力。2010 年, 巴西学者 Cunha 等已关注到未来可能遇到的固化工程问题以及进一步的安全评价, 采集了承载 Ta、Th 和 U 的天然烧绿石, 采用模拟方法在工作环境中形成的烧绿石气溶胶在模拟废液中的溶解度因子开展了测量工作^[95]。钇钼烧绿石普遍被公认为是固化高放废物的理想基材之一。

参考文献

- [1]Chen J, Wang J C. Overview of 30 years research on TRPO process for actinides partitioning from high level liquid waste[J]. Progress in Chemistry, 2011, 2(7): 1366-1371.
- [2]Wang J C, Zhu X W, Song C L. The study of radiolytic stability of 25, 27-bis(2-propyloxy) calix[4]-26, 28-crown-6(iPr-C[4]C-6)[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012, 293(3): 851-855.
- [3]Li S W, Chen J, Wang J C. Reduction and removal of neptunium from synthetic high level liquid waste by TRPO process[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012, 292(2): 697-704.
- [4]Duan W H, Wang J C, Chen J. Application of 70-mm-dia centrifugal contactors in pilot plant tests of two simplified TRPO processes with simulated high level waste[J]. Separation Science and Technology, 2009, 44(13): 3267-3285.
- [5]Duan W H, Wang J C, Chen J, et al. Development of annular centrifugal contactors for TRPO process tests[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007, 273(1): 103-107.
- [6]考夫曼 B. 核燃料循环中放射性废物的处理和处置[M]. 汤宝龙译. 北京: 原子能出版社, 1981, 209-218.
- [7]Park J K, Song M J. Feasibility study on vitrification of low-and intermediate-level radioactive waste from pressurized water reactors[J]. Waste Management, 1998, 18(3): 157-167.
- [8]顾忠茂. 核废物处理技术[M]. 北京: 原子能出版社, 2009: 366-367.
- [9]Ewing R C. Nuclear waste forms for actinides[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96(7): 3432-3439.
- [10]Amin Y M. A study of the effect of natural radiation damage in a zircon crystal using thermoluminescence, fission track etching and X-ray diffraction[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1989, 280(2-3): 314-317.
- [11]Nasdala L, Irmer G, Wolf D, et al. The degree of metamictization in zircon; a Raman spectroscopic study[J]. European Journal of Mineralogy, 1995, 7(3): 471-478.
- [12]Zhang M, Salje E K H, Ian F, et al. Metamictization of zircon; Raman spectroscopic study[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2000, 12(8): 1915-1925.
- [13]Weber W J. Self-radiation damage and recovery in Pu-doped Zircon[J]. Radiation Effects and Defects in Solids, 1991, 115(4): 341-349.
- [14]Zhang M, Salje E K H, Ewing R C. Oxidation state of uranium in metamict and annealed zircon; near-infrared spectroscopic quantitative analysis[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2003, 15(20): 3445-3470.
- [15]Zhang M, Salje E K H, Ewing R C, et al. Applications of near-infrared FT-Raman spectroscopy in metamict and