

新世纪中国高放废物 地质处置

主 编 王 驹

下 册



中国原子能出版社
China Atomic Energy Press

新世纪中国高放废物地质处置

主 编 王 驹

下 册



中国原子能出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

新世纪中国高放废物地质处置 / 王驹主编.

—北京: 中国原子能出版社. 2016. 8

ISBN 978-7-5022-7414-6

I. ①新… II. ①王… III. ①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170009号

内 容 简 介

本书收录了进入新世纪以来, 主要是2000—2011年期间, 我国在高放废物地质处置各领域有代表性的重要论文, 包括高放废物地质处置战略和规划研究、地下实验室规划、高放废物处置库选址和场址评价、处置库工程屏障、玻璃固化体性能、缓冲回填材料性能、处置工程、放射性核素迁移行为、安全评价等领域的论文。基本反映了这一时期我国高放废物地质处置研究成果的全貌。书中还附有这一时期有关重要活动的图片, 真实记录了这一时期我国高放废物地质处置研究开发的历程。

本书可供高放废物地质处置及相关领域的教学和科研人员参考。

新世纪中国高放废物地质处置 (下册)

出版发行	中国原子能出版社 (北京市海淀区阜成路43号 100048)				
责任编辑	王 丹 左浚茹				
美术编辑	赵 杰				
技术编辑	冯莲凤				
责任印刷	潘玉玲				
印 刷	北京市青云兴业印刷有限公司				
经 销	全国新华书店				
开 本	880mm × 1230mm 1/16				
字 数	1700千字	插 页	14	印 张	50.75
版 次	2016年8月第1版 2016年8月第1次印刷				
书 号	ISBN 978-7-5022-7414-6	定 价	260.00元 (上、下册)		

网 址: <http://www.aep.com.cn>

E-mail: atomep123@126.com

发行电话: 010-68452845

版权所有 侵权必究

新世纪中国高放废物地质处置

编辑委员会

名誉主编：潘自强 钱七虎

主 编：王 驹

副主编：苏 锐 张振涛 王旭宏 孙庆红 荣 峰

编 委：叶为民 周宏伟 刘月妙 刘晓东 杨春和 李晓昭

陈正汉 章英杰 陈伟明 董俊华

目录(下册)

高放废物固化体

反向气相色谱技术对模拟高放玻璃的比表面积研究
张振涛, 甘学英, 苑文仪等..... (3)

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
甘学英, 张振涛, 苑文仪等 (11)

Long-term Product Consistency Test of Simulated 90-19/Nd HLW Glass
X. Y. Gan, Z. T. Zhang, W. Y. Yuan, et al. (19)

Alteration Development of the Simulated HLW Glass at High Temperature in Beishan
Underground Water
Zhen-tao Zhang, Xue-ying Gan, Lei Wang, et al. (32)

锆英石基 An⁴⁺ 放射性核素固化体性能研究
卢喜瑞, 崔春龙, 宋功保等 (40)

Incorporation of Neptunium (V) and Iodate into a Uranyl Phosphate: Implications for
Mitigating the Release of ²³⁷Np and ¹²⁹I in Repositories
SHI Jun-wu, FAN Rong -chen, Antonio Simonetti, et al. (46)

工程屏障

用于高放废物深地质处置的黏土材料研究
刘月妙 (57)

高放废物地质处置库预选缓冲材料压缩性能研究
刘月妙, 蔡美峰, 王 驹等 (62)

高放废物地质处置库缓冲材料导热压缩性能研究
刘月妙, 蔡美峰, 王 驹 (67)

微机控制高温高压膨胀渗透仪的研制和应用
刘月妙, 王 驹, 谢敬礼等 (75)

无侧限高压实高庙子膨润土非饱和渗透特性
叶为民, 牛文杰, 陈 宝等 (82)

高压实高庙子膨润土 GMZ01 的膨胀力特征
叶为民, T. SCHANZ, 钱丽鑫等 (87)

高庙子膨润土的胀缩变形特性及其影响因素研究
秦 冰, 陈正汉, 刘月妙等 (93)

高庙子膨润土 GMZ001 三向膨胀力特性研究
秦 冰, 陈正汉, 刘月妙等..... (100)

基于混合物理论的非饱和土的热-水-力耦合分析模型
秦 冰, 陈正汉, 方振东等..... (110)

两种膨润土的土水特征曲线

孙德安, 孟德林, 孙文静等..... (121)

Design and Development of a Large-scale THMC Experiment of Compacted Bentonite for Geological Disposal of High Level Radioactive Waste in China

Y. M. Liu, J. Wang, X. G. Zhao, et al. (128)

中国高放废物地质处置缓冲材料大型试验台架和热-水-力-化学耦合性能研究

刘月妙, 王 驹, 曹胜飞等..... (136)

核 素 迁 移

Pu 在花岗岩中的吸附行为

章英杰, 范显华, 苏锡光等..... (147)

Pu 在铁及铁氧化物上的吸附行为研究

章英杰, 范显华, 苏锡光等 (155)

钨在磁黄铁矿上的吸附行为和机理的研究

沈 东, 范显华, 苏锡光等..... (161)

⁹⁹Tc 在 Fe、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 上的吸附行为研究

刘德军, 范显华, 章英杰等..... (166)

大气与低氧条件下钨在辉钨矿上的吸附行为和机理研究

沈 东, 范显华, 苏锡光等..... (172)

Eu (Ⅲ) 在北山花岗岩上的吸附作用

郭治军, 陈宗元, 吴王锁等..... (179)

Se (Ⅳ) 在北山花岗岩上的吸附

郭治军, 陈宗元, 吴王锁等..... (187)

The Influence of pH on the Sorption and Diffusion of ⁹⁹TcO₄⁻ in Beishan Granite

E C. Li, X. Y. Liu, T. Chen, et al. (194)

Determination of the Effective Diffusion Coefficient for ¹²⁵I⁻ in Beishan Granite

C. J. Lu, C. L. Liu, T. Chen, et al. (205)

²³⁷Np 在膨润土中表观扩散系数的测定

姚 军, 苏锡光, 龙会遵等 (215)

不同温度下 Np(Ⅳ) 在北山地下水中的溶解度

姜 涛, 姚 军, 王 波等..... (220)

Am 的胶体行为研究

贯鸿志, 周 舵, 龙浩骑等..... (228)

腐殖酸对 Np 胶体行为的影响

王 波, 刘德军, 姚 军等..... (233)

碱性条件下 Sn(Ⅱ) 还原 TcO₄⁻ 的动力学研究

刘德军, 范显华, 姚 军..... (241)

H₂O₂ 对 Pu(V) 的还原动力学研究

章英杰, 范显华, 曾继述等..... (246)

化学形态分析软件 CHEMSPEC 及其应用

王祥云, 陈 涛, 刘春立..... (255)

核素迁移研究中若干问题的探讨

徐国庆..... (268)

放射性核素有机搬运形式与性能评价
徐国庆..... (276)

安全评价

对高放废物地质处置安全评价研究的讨论
陈 式..... (285)

花岗岩中高放废物地质处置库系统分析方法研究
陈伟明, 王 驹, 李云峰等..... (293)

高放废物地质处置场址安全要求
陈伟明, 王 驹..... (300)

高放废物地质处置性能评价综述
陈伟明, 王 驹..... (308)

Study on Performance Assessment for HLW Repository in China
Wei-ming Chen, Ju Wang, Rui Su, et al. (315)

放射性核素在 CRP-GEORC 地质处置库远场中迁移的灵敏性与不确定性分析
苏 锐, 王 驹, 陈伟明等..... (320)

土壤-植物系统核素迁移研究进展及其在高放废物地质处置性能评价中的重要性
邱国华..... (328)

我国高放废物地质处置安全试评价
熊小伟, 刘建琴, 孙庆红..... (337)

其 他

高放废物地质处置近场核素迁移计算
刘建琴, 熊小伟, 孙庆红等..... (347)

原型处置库
徐国庆..... (354)

高放废物地质处置的成本估算
罗嗣海, 钱七虎, 王 驹等..... (360)

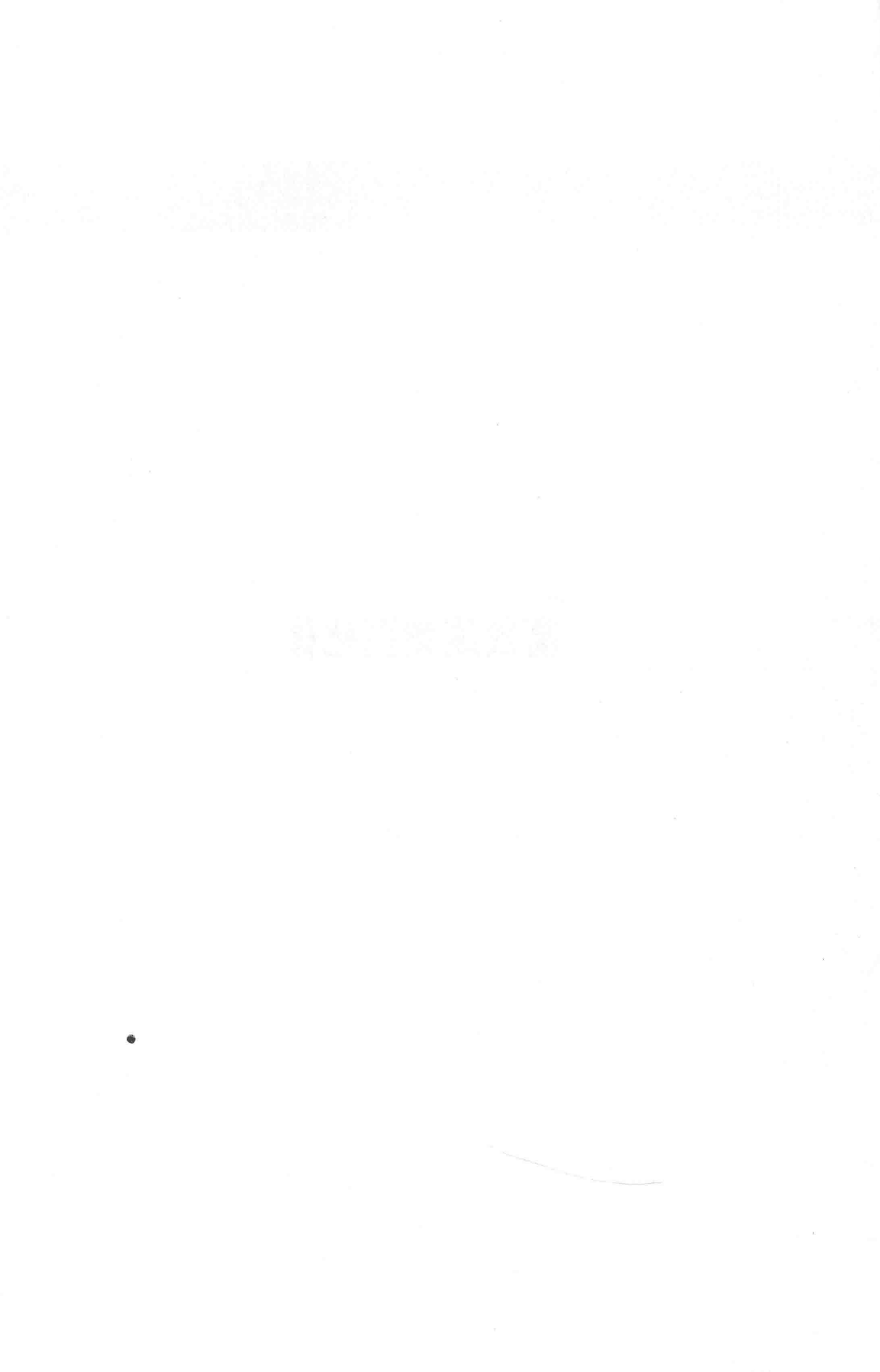
高放废物处置库天然类比及其有关的地球化学问题
郭永海, 王 驹, 王志明等..... (367)

美国尤卡山高放废物处置库项目费用削减的原因分析
王 驹..... (372)

关于尤卡山项目的一些思考
徐国庆..... (376)

加拿大乏燃料处置的研发工作
徐国庆..... (384)

高放废物固化体



反向气相色谱技术对模拟高放玻璃的比表面积研究

张振涛¹, 甘学英¹, 苑文仪², 王雷¹, 邢海青¹

(1. 中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413;

2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 准确测定高放玻璃的比表面积对于评估高放玻璃的腐蚀速度和核素的释放速率十分必要, 本研究首次将反相气相色谱技术 (IGC) 用于 90-19/U 玻璃腐蚀过程的比表面积研究, 第一次发现玻璃比表面积随时间的变化曲线为线性快速增加阶段、中间过渡阶段、缓慢增加平台阶段, 玻璃腐蚀后最终的比表面积取决于玻璃与地下水的相对量的比例, 浸泡的地下水相对量增加, 则最终腐蚀后的玻璃的比表面积相应增加, 玻璃/地下水体比 (S/V) $1\ 500\ \text{m}^{-1}$ 、 $3\ 000\ \text{m}^{-1}$ 、 $6\ 000\ \text{m}^{-1}$ 对应的最终比表面积分别是未浸泡玻璃比表面积的 100、50、10 倍, 玻璃腐蚀后表面呈非均匀形貌, 首次用壬烷在玻璃腐蚀表面的非可逆吸附量定量评估了其表面的非均匀性, $150\ ^\circ\text{C}$ 和 $90\ ^\circ\text{C}$ 玻璃浸泡后微观非均匀形貌的比例达到 20%~40%。

关键词: 高放玻璃; 反相气相色谱; 腐蚀; 核素; 比表面积; 形貌; 非可逆吸附

中国拟用 90-19/U 玻璃配方来固化本国的高放废液, 所产生的玻璃固化体将运至地下水系是苦咸水的以花岗岩为宿岩的深地质处置库。为了评估处置库的安全性能, 需要得到玻璃遭水浸泡后放射性核素的释放量, 核素的释放是通过玻璃与地下水接触的表面实现的, 玻璃比表面积是获得核素释放量的关键参数^[1], 核素的释放量与玻璃的比表面积成正比, 玻璃的比表面积不等于表观表面积, 高放玻璃体因为浇注熔融体冷却的不均匀性、核素衰变产气、析晶, 以及运输及吊装过程的碰撞而产生内部裂隙, 需要建立玻璃比表面积研究方法。更为重要的是, 玻璃表面腐蚀时, 固液界面发生核素浸出、玻璃骨架元素溶解、表面二次矿相生成等现象, 也会导致玻璃比表面积发生变化, 玻璃的比表面积变化反映了玻璃的腐蚀过程, 因此研究腐蚀后玻璃比表面积变化很有意义。

法国建立了 ALISE 实验系统^[2], 用间接的方法测量玻璃体的裂隙面积, 其原理是利用 γ 射线韧致辐射透射或 ^{60}Co 射线的透射, 当 γ 射线或 ^{60}Co 射线透射过玻璃块时, 玻璃块中的裂隙会在玻璃横截面的图像上表现为灰线, 测量玻璃横截面灰线 (裂隙) 的长度, 再假设每条灰线的三维形状, 从而计算出玻璃裂隙的表面积, 这种方法受人为假设和 ^{60}Co 射线强度的影响, 测量误差很大 (一般测量值为实际值的 2~4 倍)。英国和德国开发了高放玻璃罐层析 X 射线裂隙表面积测量方法和装置^[3-5], 其原理是利用电子直线加速器产生的高能 X 射线对玻璃罐进行层析扫描, 扫描图像会出现裂隙的图像, 利用计算成像技术重建虚拟玻璃体及其三维裂隙, 用此计算玻璃内部裂隙表面积, 该方法的人为误差较大。

常用的比表面积的测定有几何估算法和 BET 法, 前者假设被测物质是一个规则的几何体, 通过电镜测得代表样品的基本参数来进行计算或通过测得密度来计算比表面积, 这种方法偏差较大; BET- N_2 法通常用微量仪测定被测物质吸附 N_2 的重量, 由于 N_2 分子较小, 对小比表面积 ($<0.5\ \text{m}^2/\text{g}$) 的物质测得不够准确, 而当被测物质具有微孔时, 由于 N_2 分子较小, N_2 会进入微孔毛细管并发生凝结, 使得 N_2 不是以单分子层的方式吸附在被测物质表面, 测量值会远大于实际表面积, BET 适合的测量范围在 $1\sim2\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上^[6], 此外 BET- N_2 方法为低温操作 ($77\ \text{K}$)、设备要求苛刻、测量时间长、难以用于玻璃罐内部裂隙测量。与 BET 法测量方式不同, 反相气相色谱法 (IGC) 的测量设备为氢火焰离子检

测器（FID），其灵敏度非常高，可以探测 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ g，吸附分子为分子较大的烷烃类和醇类，当吸附分子从被测物质洗脱时，将会在氢火焰离子检测器（FID）产生大量电离氢离子，这样即使被测物质的比表面积小也能够被准确测量。IGC 被广泛用于小比表面积的材料比表面积测量，如 $0.038 \text{ m}^2/\text{g}$ 的煤粉^[7]、 $0.04 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右的玻璃珠^[8]、 $0.23 \sim 0.37 \text{ m}^2/\text{g}$ 的纤维^[9]和 $0.17 \sim 0.21 \text{ m}^2/\text{g}$ 的药粉等^[10]。除比表面积外，反相气相色谱法还用于玻璃^[11-13]、炭黑^[14-15]、二氧化硅^[16]、膨润土^[17]、黏土^[18-20] 的表面能及其分布函数、表面粗糙度、表面极性和表面酸碱度等表面性能参数研究。

比表面积是腐蚀过程中玻璃表面发生的离子交换、溶解、水解、吸附、二次结晶沉积等机理造成表面形貌变化的敏感物理化学参数，腐蚀后形成的新表面蚀变层的形貌^[21-22]、组织^[23-25]、二次沉积相^[26-27]以及它们对玻璃的进一步腐蚀的影响一直是高放玻璃蚀变的研究重点，由于玻璃粉属于小比表面积物质，目前缺乏玻璃腐蚀后比表面积随时间变化的系统报道，本研究首次将 IGC 用于高放玻璃腐蚀后表面积变化研究，以期对高放玻璃表面腐蚀过程有系统的认识。

1 实验原理

1.1 反气相色谱技术（IGC）和冲洗色谱特征点法（ECP）

反气相色谱法（IGC）是一种色谱技术，它把要分析的物质作为固定相装入色谱柱，用已知的探测分子注入载气，得到的色谱曲线和保留时间与吸附质和吸附剂之间的相互作用能够建立一定的关系，通过这种关系可以来确定固定相的一些物理化学性质，如表面能色散分量，表面酸碱常数，比表面积等性质。比表面积的测定是通过建立吸附等温线来求得，通过色谱峰来计算吸附等温线的方法有多种，本文选用冲洗色谱特征点法（ECP）^[28]。

在 ECP 中，试样以脉冲方式注入色谱柱得到一个色谱峰，这个峰通常是一个不对称峰，它具有陡峭的前沿和拖尾的后边沿，后边沿上的每个点对应着一种探测分子的蒸汽压 p 和吸附量 q ，它们与色谱峰的关系是：

$$q = \frac{m_a S_{ads}}{m S_{peak}}, \quad p = \frac{m_a h R T}{F S_{peak}} \tag{1}$$

式中： q 是单位吸附剂所吸附的吸附质的量， $\mu\text{mol/g}$ ； m_a 是吸附质的注射量， μmol ； m 是吸附剂的质量， g ； S_{ads} 是甲烷直线高度与色谱峰拖尾所围成的面积， $\text{mV} \cdot \text{min}$ ； S_{peak} 是色谱峰面积， $\text{mV} \cdot \text{min}$ ； p 是吸附质蒸汽压， Pa ； h 是信号高度， mV ； R 是气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)； T 是测试温度， K ； F 是载气流速， m^3/s 。

ECP 法求比表面积的关键是找到一个合适的色谱峰即合适的注射量。将探测分子的注射量从小到大注入色谱柱，随着注射量的逐渐增大，色谱峰面积逐渐增大，而保留时间逐渐减小，但减小到一定程度后不再变化。将各个注射量的色谱峰叠加，如果后边沿能够重叠，那么 ECP 法求得的比表面积就比较准确。合适的注入量就是色谱峰后边沿即将脱离重叠的注射量，也就是保留时间即将不再减少的注射量。

1.2 比表面积的计算

BET 吸附等温式为：

$$\frac{1}{q(1-p/p_0)} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m c} \left(\frac{1-p/p_0}{p/p_0} \right) \tag{2}$$

式中： p_0 是吸附质在测试温度下的饱和蒸汽压， Pa ； q_m 是单分子层吸附量， $\mu\text{mol/g}$ ； c 是一常数；以 $1/q(1-p/p_0)$ 为纵坐标， $(1-p/p_0)/(p/p_0)$ 为横坐标作图，则从截距的倒数可直接得到单分子层吸附量 q_m 。

根据液体密度法，求出探测分子在测定温度下的单分子横截面积 a_m (m^2)，最后可计算得到固体粉末的比表面积 S (m^2/g)。

$$a_m = 1.33 \left(\frac{M}{\rho N} \right)^{2/3} \cdot 10^{14}, \quad S = a_m \cdot q_m \cdot N \tag{3}$$

式中： ρ 是探测分子在测定温度下的密度， g/m^3 ； M 是吸附质分子量； N 是阿伏加德罗常数（ 6.023×10^{23} ）。

2 材料和实验方法

2.1 化学试剂和材料

90-19/U 玻璃来自我国某厂玻璃固化生产线冷调试生产的非放射性玻璃^[29]，使用前将其粉碎研磨过筛，收集一定质量的 80~120 目玻璃粉，用乙醇洗净干燥，称取相应比例的去离子水或苦咸地下水^[29]溶液和玻璃粉至 100 mL 的浸泡容器中，粉末表面积比水体积（ S/V ）分别为 $6\,000\text{ m}^{-1}$ 、 $3\,000\text{ m}^{-1}$ 和 $1\,500\text{ m}^{-1}$ ，分别在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下浸泡玻璃粉至所需要的天数，分离固、液两相，将腐蚀过的玻璃粉洗净干燥备用。正壬烷和正戊醇均为分析纯，北京化学试剂公司生产。高纯氮气和氢气纯度均为 99.999%，北京有研院粉末新材料有限公司生产。

2.2 仪器和设备

搭配氢火焰离子检测器（FID）的气相色谱仪（SP-3420，北京北分瑞利分析仪器有限公司）通过数模转换器连接到计算机上。计算机用来获取和处理色谱数据，数据采集软件自编。用做计算的色谱图重复几次以得到准确数据，数据处理软件自编。

2.3 实验步骤

将准确称取 12 g 左右的玻璃粉装入 600 mm（长） $\times$ 6 mm（直径）的不锈钢细管内，将细管装入色谱仪的柱恒温箱，打开并调节载气—氦气为小流量，设置柱温 $70\text{ }^\circ\text{C}$ ，注样室和检测器温度分别为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，在此条件下将色谱柱老化大约 16 h。老化完成后，将气相色谱仪的载气流速调至 $25\text{ mL}/\text{min}$ ，柱温为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，注样室和检测器温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ，注入一系列合适体积的正壬烷或正戊醇，记录每次色谱数据，然后用自编软件处理。每次实验前柱的死时间由汉米尔顿气体进样器注入 2 mL 甲烷气体确定。

3 结果与讨论

3.1 方法比较

本研究选择了正壬烷和正戊醇作为探测分子来测量玻璃样品的比表面积，图 1 列出了两种分子对 3 种样品分析测得的结果，也列出了相应样品的 BET- N_2 方法测得的结果。结果表明：两种方法测得的数据都是逐渐升高，符合预期；BET- N_2 方法测得结果偏高，其次 IGC-正壬烷和 IGC-正戊醇法，其中后两种结果接近。Vegaz A^[9] 用 IGC 法测小比表面积的聚芳基氨纤维时用正癸烷作探测分子，测得结果也比 BET 法小。3 号样无论是在方法上还是在探测分子上测得的比表面积无明显差异，这是因为样品本身比表面积比较大，两种方法产生的偏差较小；1 号和 2 号样差异较大，BET- N_2 法在测小比表面积时偏差较大，这种情况下多用分子量大的 Kr 来做探测分子，Techer I 等^[30] 用 BET-Kr 法测玄武岩玻璃比表面积，粒径在 $40\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 和 $100\sim 125\text{ }\mu\text{m}$ 的样品的比表面积分别是 $0.0842\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.0421\text{ m}^2/\text{g}$ ，本研究中所用的原始玻璃的粒径在 $120\sim 180\text{ }\mu\text{m}$ ，用 IGC 法测得的比表面积为 $0.035\text{ m}^2/\text{g}$ ，由 I. Techer 结果推测本研究结果是合理的，因此我们认为 IGC 法测得结果比 BET- N_2 准确。

3.2 玻璃表面腐蚀随时间的变化

图 2 为玻璃在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的北山地下水中浸泡后比表面积随时间的变化趋势，由此可知，玻璃比表面积变化分为两个阶段：即最初的剧烈增加阶段和随后的缓慢增加阶段，这两个阶段反映了两种不同腐蚀机理，最初阶段玻璃表面的腐蚀为明显的非均匀性腐蚀，由此可以推断玻璃的腐蚀机理不是均匀溶解机

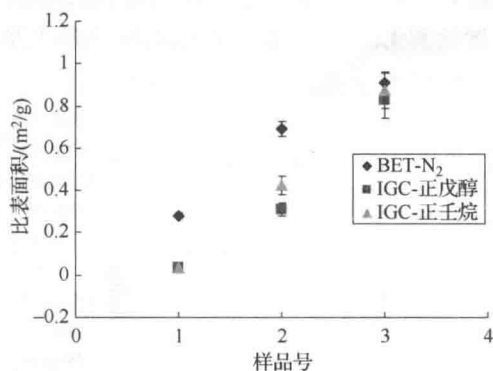


图 1 BET 法和 IGC 法测得的比表面积比较
1 号：原始玻璃；2 号： $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下浸泡 7 d 样品；
3 号： $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下浸泡 180 d 样品

理，因为当玻璃为均匀腐蚀时，其比表面积变化很小，随着玻璃不断地发生非均性腐蚀，玻璃组分中的某些元素会优先于其他元素而溶于地下水中，玻璃表面因此变得十分粗糙而出现孔隙，玻璃和水界面之间可能会形成不同于玻璃本体的特殊孔隙层，该孔隙层中难溶元素比例多于玻璃本体，随着时间的推移，孔隙层不断变厚，玻璃的比表面积剧烈增加，难溶元素逐渐溶解，当孔隙层增加到一定厚度时，玻璃中的难溶元素与溶于地下水中的元素达到平衡，这时孔隙层可能会吸附地下水中的难溶元素而形成致密物，致密物的生成减缓了玻璃表面的非均匀腐蚀的发展速度，使得玻璃的比表面积增加缓慢。

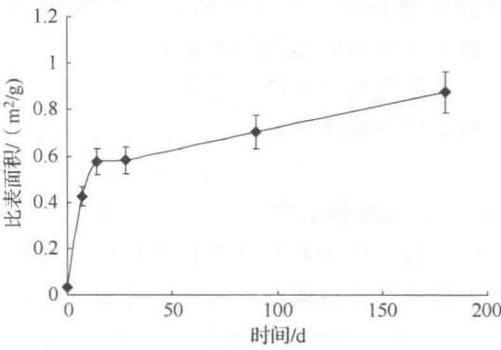


图2 玻璃比表面积随时间变化

实验条件：150 ℃下低氧地下水浸泡， $S/V=6\ 000\ \text{m}^{-1}$

玻璃比表面积随时间的变化趋势可通过玻璃中关键元素的浸出率曲线（见图3）得到验证，浸泡初期，玻璃中的元素Li、B、Na元素优先于Si而溶于地下水，使得玻璃表面形成一层贫Li、B、Na而富Si层，随着浸泡时间的延长，Si逐渐溶于地下水，富Si层逐渐致密，使得Si、B、Na的溶解速度趋于稳定值。值得强调的是，Li的浸出与众不同：开始时浸出率最大，之后一直下降，浸泡到50多天，其浸出率降到与B相同，浸泡到110多天，其浸出率降到与Na相同，之后其浸出率向Si的浸出率逼近。由此推知：玻璃表面形成了一层腐蚀层，其中Si的腐蚀深度最浅，Na的腐蚀深度次之，B的腐蚀深度大于前两者，Li的腐蚀深度最大。其中Si、Na、B三者的腐蚀层28 d后基本恒定，浸泡到50多天时，B的腐蚀深度达到Li曾经达到的腐蚀深度后腐蚀深度不再加深，浸泡到110多天时，Na的腐蚀深度达到Li曾经达到的腐蚀深度后腐蚀进程趋于停滞。

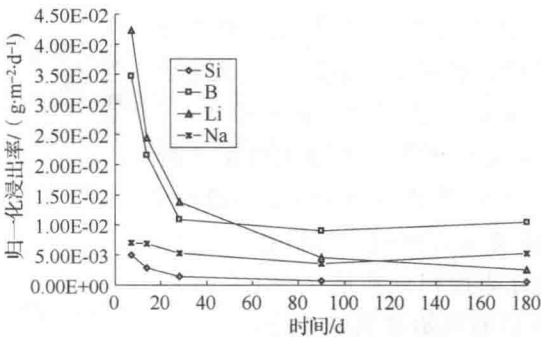


图3 Si、B、Li和Na的归一化浸出率随时间的变化

实验条件：150 ℃下低氧地下水浸泡， $S/V=6\ 000\ \text{m}^{-1}$

这种现象是由玻璃的蚀变机理造成的：浸泡刚开始时，玻璃体表面的碱金属Li、Na与地下水中的氢离子发生离子交换，B发生溶解导致玻璃的比表面积急剧增加，之后玻璃体中的网络构成元素Si开始与水接触、发生水解或溶解，由于水解或溶解反应缓慢，因此，玻璃粉的比表面积增加缓慢。

3.3 玻璃表面腐蚀随体表比的变化 (S/V)

图 4 表明,当玻璃腐蚀趋于稳定后,其比表面积表现趋于一定值,3 种体表比 (S/V) 对应 3 个比表面积平台,相同质量样品, S/V 越大接触玻璃固化体的水溶液的体积越小,玻璃中碱金属与水分子相互扩散几率就越小,造成的微小凹凸就越少。比表面积稳定后,3 种 S/V 的比表面积相差近 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另外比表面积大小次序依次是 $S/V: 1\,500 \text{ m}^{-1} > 3\,000 \text{ m}^{-1} > 6\,000 \text{ m}^{-1}$,即浸泡的水体积越大,比表面积越大,分别为未浸泡玻璃的比表面积的 100、50 和 10 倍。由此推知,当玻璃量一定时,加入少量的水,玻璃腐蚀趋于稳定后形成一层腐蚀层,之后再加入一定量的水,腐蚀继续进行,腐蚀深度继续加深直至达到新的平衡,每一种腐蚀深度对应一定的比表面积。

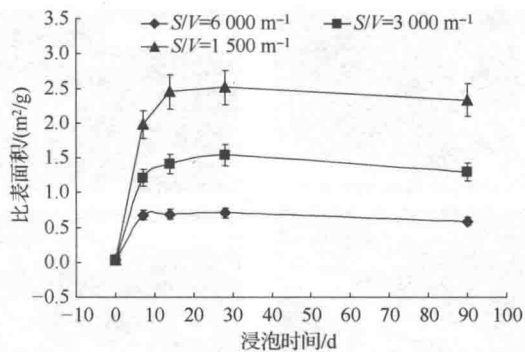


图 4 不同体表比 (S/V) 下的比表面积随时间的变化
实验条件: $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 去离子水

3.4 玻璃腐蚀过程中的表面微观非均匀形貌因子随时间的变化

用反气相色谱研究发现,玻璃表面腐蚀后会不可逆地吸附探测分子,当注入探测分子小于某一临界量时,由于不可逆吸附色谱仪不会产生色谱峰,实验中测得这一临界量,通过方程 (3) 算得非可逆吸附表面积,之后继续注入探测分子,探测分子从色谱柱流出,形成色谱峰,由此色谱峰可计算可逆吸附表面积。其结果如图 5,可以看出 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 浸泡下的玻璃表面的非可逆吸附表面积先增加后平稳; $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的先下降后略微升高。这种变化可以从玻璃二次矿物相和表面胶体层生成得以解释。玻璃腐蚀后表面会发生变化,会形成微孔和二次沉积相 (见图 6),其中微孔和二次沉积相交界处的微观表面处形成很强的吸附势能阱,探测分子一旦接触便发生不可逆吸附,为了定量表征这类微观形貌,暂且设定一个参数——表面微观非均匀形貌因子,该参数为非可逆吸附表面积与可逆吸附表面积之比,当表面微观非均匀形貌因子为 0 时,表面全部为探测分子可逆吸附表面;当表面微观非均匀形貌因子为 1 时,表面则全部为探测分子非可逆吸附表面。用反气相色谱技术可以定量表征这类表面微观非均匀形貌,研究结果显示,玻璃腐蚀后,微观非均匀表面的比例达到 $20\% \sim 40\%$,表面为非均匀表面。由于 Li、B、Na 的非均匀性浸出,玻璃表面可能会形成微孔,随着腐蚀的进行,玻璃中的骨架元素 Si 溶于地下水中的浓度不断增大以至于接近饱和浓度,从而在表面形成硅酸盐二次结晶体。

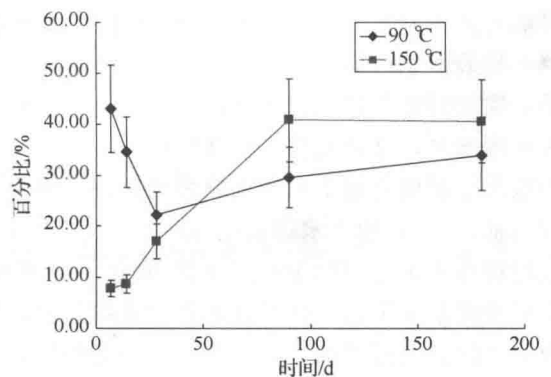


图 5 高能量吸附点占表面积的百分比
实验条件: 低氧地下水浸泡

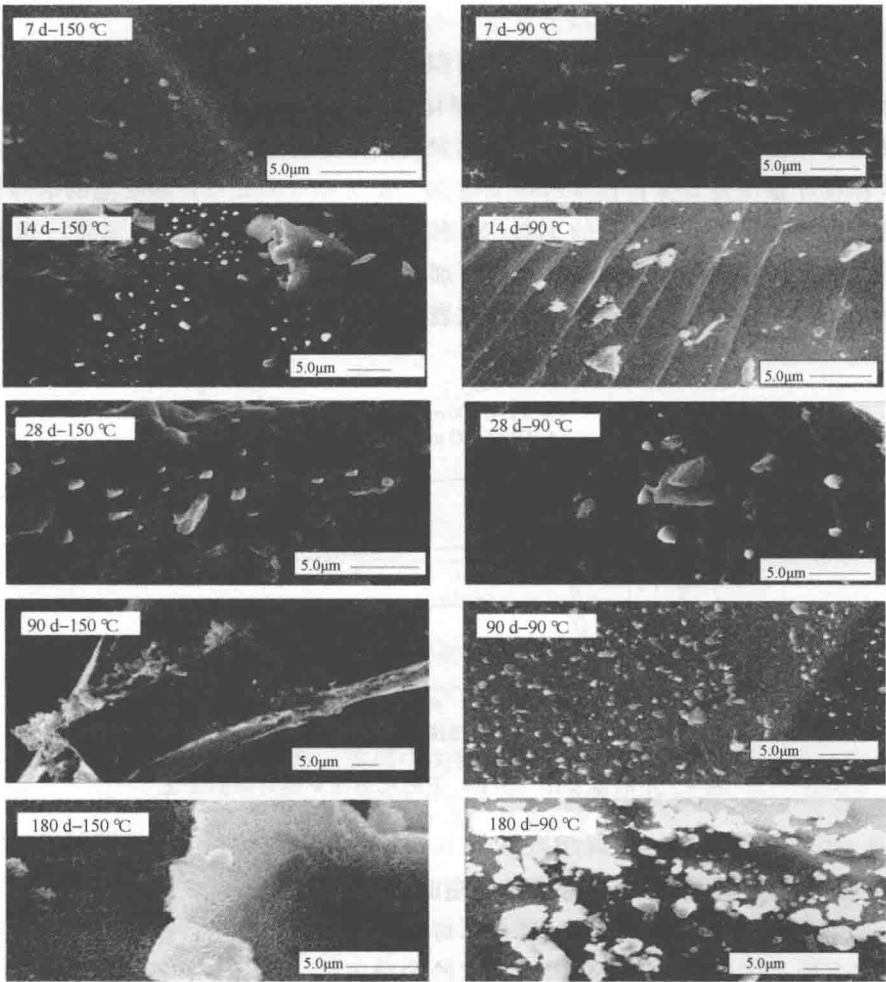


图 6 玻璃浸泡后表面 SEM 图

4 结束语

本研究首次将反相气相色谱技术（IGC）用于高放玻璃长期处置行为研究，用两种探测分子壬烷和戊醇的可逆吸附比表面积与 BET-N₂ 的比表面既进行了比较，同时又参考了同类文献报道的数据，IGC 在测小比表面积方面的重复性要比 BET-N₂ 方法好。第一次观察到了玻璃腐蚀后比表面积随时间的变化趋势，腐蚀开始阶段，玻璃粉的比表面积线性快速增加，之后为中间过渡阶段，最后阶段玻璃粉的比表面积缓慢增加，这种趋势与玻璃中的 Li、B、Na、Si 的浸出率曲线完全吻合。玻璃腐蚀后最终的比表面积取决于玻璃与地下水的相对量的比例，浸泡的地下水相对量增加，则最终腐蚀后的玻璃的比表面积相应增加，玻璃/地下水体表比（S/V）1 500 m⁻¹、3 000 m⁻¹、6 000 m⁻¹ 对应的最终比表面积分别是未浸泡玻璃比表面积的 100、50 和 10 倍，玻璃腐蚀后表面呈非均匀形貌，首次用壬烷在玻璃腐蚀表面的非可逆吸附量定量评估了其表面的非均匀性，非均匀性参数变化趋势与 SEM 探测到的玻璃腐蚀表面呈现的二次结晶相界面、微孔等非均匀形貌特征相一致，150 °C 和 90 °C 玻璃浸泡后微观非均匀形貌的比例达到 20%~40%。

参 考 文 献

[1] BECHTEL SAIC COMPANY LLC. In-package environment and waste form degradation and solubility, revision 1, technical basis document No. 7 [R]. USA: Bechtel SAIC company LLC. , 2004.

[2] GODON N, MINET Y, RIBET I. Leaching of full-Scale fractured glass blocks [R], CEA Direction du Cycle du Com-

- bustible, Bruges, 2000.
- [3] HAASE O, GOEBBELS J. High energy tomography and crack recognition, computerised tomography for industrial applications and image processing in radiology [R]. Berlin, Germany, 1999.
- [4] ILLERHAUS B, GOEBBELS J. Proc. of 2nd int. conf. on computer methods and inverse problems in non-destructive testing and diagnostics [C]. Minsk: [s. n.], 1998.
- [5] GOEBBELS J, ILLERHAUS B, REIMERS P. Proc. 5th int. conf. on radioactive waste management and environment remediation [C]. Berlin: ASME, 1999.
- [6] AMY B, CERATO. Influence of specific surface area on geotechnical characteristics of finite-grained soils [R]. England: University of Massachusetts, 2001.
- [7] GLASS A S, LARSEN J W. Coal surface thermodynamics by inverse gas chromatography [R]. USA: Washington, 1992.
- [8] COMTE S, CALVET R, DODDS J A, et al. Surface properties of low specific surface powders using Inverse Gas Chromatography [J]. Powder Technology, 2005, 157: 39-47.
- [9] VEGA A, DYER F V, HURTADO P, et al. Characterization of polyarylamide fibers by inverse gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 962: 153-160.
- [10] SETHURAMAN V V, HICHEY A J. Powder inhaler delivery of an antitubercular drug [J]. AAPS Pharm. Sci. tech. 2002, 3 (4): 28.
- [11] COMTE S. Couplage de la chromatographie gazeuse inverse a un generateur d'humidite etude de l'hydrophilie de surface de solides divises et des limites de la techniques [D]. France: Institut national polytechnique de toulouse, 2004.
- [12] Am Chem. Soc. ACS symposium series No. 391, chap. 17 [C]. USA: Washington D C, 1989.
- [13] TIBURCIO A C, MANSON J A. J. Appl. Polym. Sci, 1991, 42: 427.
- [14] BALARD H, BRENDLE E. Carbon black using inverse gas chromatography techniques [R]. Jahrgang: KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 55, 2002.
- [15] DONG S, BRENDLE M, DONNET J B. Study of solid surface by inverse gas chromatography at infinite dilution [J]. Chromatographia, 1989, 28.
- [16] SIDQI M, BALARD H, PAPIER E. Study on Modified Silica by Inverse Gas Chromatography. Influence of Chain Length on the Conformation of n-Alcohols Grafted on a Pyrogenic Silica [J]. Chromatographia, 1989, 27.
- [17] OBERHOLTZER J E, ROGERS L B. Anal. Chem., 1969, 41: 1590.
- [18] BALARD H, SAADA A. Influence of water on the retention of organic probes on clays studied by IGC [J]. Clays and Clay Minerals, 1997, 45: 489-495.
- [19] BANDOSZ T J, JAGIELLO J, ANDERSON B, et al. Clays and Clay Minerals, 1992, 40: 306.
- [20] BANDOSZ T J, PUTYERA K, JAGIELLO J, et al. Microporous Mater. 1993, 1: 73.
- [21] REBISCOUL D. Etude de la pérennité des gels d'altération de verres nucléaires [D]. Université MontpellierII, 2004.
- [22] GIN S, RIBET I, COUILLAUD M. Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: Importance of gel formation conditions [J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 298: 1-10.
- [23] RICOL S. Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles [D]. France: Université Pierre et Marie Curie, 1995.
- [24] CAUREL J. Altération hydrothermale du verre R7T7. Cinétique de dissolution du verre à 150 et 250 °C role des phases néoformées [D]. France: Université de Poitiers, 1990.
- [25] DERUELLE O. Morphology of altered layers of glasses [R]. France: Méjannes Le Clap France, CEA/VALRHO, 1997.
- [26] ABDELOUAS A, CROVISIER J L. Formation of Hydrotalcite-like Compounds during R7T7 Nuclear Glass and Basaltic Glass alteration [J]. Clays and Clay Minerals, 1994, 42: 526-533.
- [27] CROVISIER J L, ADVOCAT T, DUSSOSSOY J L. Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glass [J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 321: 91-109.
- [28] CONDER J R, YOUNG C L. Physicochemical measurement by gas chromatography [M]. New York: Wiley, 1979.
- [29] ZHANG Z T, BALARD H, GAN X Y et al. The study on the alteration of simulated HLLW glass in aqueous media by

inverse gas chromatography [R]. Corum Montpellier, France: ATALANTE, 2008.

- [30] TECHER I, ADVOCAT T, LANCELOT J, et al. Dissolution kinetics of basaltic glasses; control by solution chemistry and protective effect of the alteration film [J]. Chemical Geology, 2001, 176: 235-263.

Specific Surface Area Study of Glass Using Inverse Gas Chromatography

ZHANG ZHEN-Tao¹, GAN Xue-ying¹, YUAN Wen-yi², WANG Lei¹, XING Hai-qing¹

(1. Radiochemistry Department, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. Environment science & engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The specific surface area is an important parameter for evaluating the release of radionuclides from the HLW glass in the deep geological formation. Inverse gas chromatography (IGC) was for the first time used for the study of the evolution of the specific surface area of 90-19/U glass. The result shows that the specific surface area of the glass increased quickly at the early immersion period and then kept stable. Depend on the ratios of the glass surface area to the immersion water volume (S/V_s), the stabled specific surface areas were increased to 100, 50 and 10 times of that of the glass without immersion corresponding to S/V of $1\,500\text{ m}^{-1}$, $3\,000\text{ m}^{-1}$ and $6\,000\text{ m}^{-1}$. For the first time, the irreversible adsorption amounts of nonane on the corroded glass were applied for the characterization of the surface heterogeneity. The proportion of the heterogenous morphology of the corroded glass reached to 20%~40% for the glasses at 150 °C and 90 °C immersion.

Key words: HLW glass; inverse gas chromatography; corrosion; nuclide; specific surface area; morphology; irreversible adsorption