

文章编号:0253-9950(2009)04-0237-05

二次自蔓延高温合成钙钛矿固化⁹⁰Sr

张瑞珠^{1, 2}, 全玉萍¹, 杨 丽³, 郭志猛², 李 勇¹

1. 华北水利水电学院 机械学院, 河南 郑州 450011; 2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;
3. 徐州工程学院 机电工程学院, 江苏 徐州 221008

摘要:采用二次自蔓延高温合成(SHS)技术制备钙钛矿固化高放废物⁹⁰Sr,通过 XRD, SEM 和 PCT 粉末浸出法,研究了钙钛矿固化体的微观组织、浸出率以及其对高放废物⁹⁰Sr 的最大包容量。结果表明,固化体样品密度高、孔隙率小,浸出率都小于 0.1 g/(m²·d),对 SrO 的包容量可达 36%(质量分数);表明自蔓延高温合成的钙钛矿人造岩石固化体化学稳定性好、包容量大,是固化高放废物的理想固化体。

关键词:钙钛矿;高放废物(HLW);固化;自蔓延高温合成;浸出率

中图分类号:TF124.32 文献标志码:A

Synthesis of Perovskite by Double-SHS for Immobilization of ⁹⁰Sr

ZHANG Rui-zhu^{1, 2}, TONG Yu-ping¹, YANG Li³, GUO Zhi-meng², LI Yong¹

1. North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450011, China;
2. Materials Science and Technology School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
3. Mechanical and Electronic Engineering Department, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221008, China

Abstract: Perovskite synroc samples containing high level radioactive waste (HLW) ⁹⁰Sr were synthesized by double self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and their properties, including leach rate, density, microhardness and the maximum content of high level radioactive waste in the samples, were tested by X-ray diffraction, scanning electron microscope and PCT powder immersion analysis. The results indicate that the high density Sr²⁺-CaTiO₃ composite are formed, and leaching rates are less than 0.1 g/(m²·d), and the maximum SrO content in the composite can reach 36% in mass. It can be concluded that the perovskite synroc is a perfect material to immobilize HLW.

Key words: perovskite; high level radioactive waste; immobilization; self-propagating high-temperatures synthesis; leaching rate

随着石油、化工、能源、医疗、核工业等的不断发展,放射性废物的安全处理处置问题已成为当今社会公众关心的热点问题。因此,迫切需要先进、高效、环保的废物处理技术以改善生态系统、

保障国土和环境安全、保护公众健康、促进国民经济快速发展。高水平放射性固体废物(high-level radioactive solid waste,简称 HLW),因其放射性高、毒性大、危害影响可持续到几万到几十年,

收稿日期:2008-07-03;修订日期:2008-09-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20476008);河南省高效科技创新人才支持计划(2008HASTIT015);华北水利水电学院高层次人才启动基金(No. 200820)

作者简介:张瑞珠(1963—),女,河北邯郸人,博士,高级工程师,主要从事自蔓延高温合成技术的研究

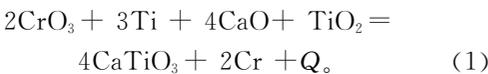
所以对其进行安全处理和处置,已成为目前解决核设施退役、以及实现核能可持续发展的关键^[1]。目前常用的处理方法是先将高放废物固化,然后进行深地质处置。如果固化体的性质不稳定,该固化体就不能被安全永久处置^[2]。固化体的性质直接影响着 HLW 的最终处置方式^[3]。目前一些国家采用玻璃固化高放废物^[4]。玻璃固化最明显的缺陷是在高温高压环境中易受水或水蒸气的影响,产生组织结构的变化,最终导致材料的整体破坏,因而需要一种比玻璃固化体更稳定、更经济、包容量更大的固化体。人造岩石作为一种多相钛酸盐陶瓷体,由一些地球化学性能稳定的矿物相组成,可将废物离子固定于其晶格中,是满足上述要求较理想的固化体^[5-6]。

Muthuraman^[7]曾提出用自蔓延高温合成技术制备人造岩石固化高放废物。Borovinskaya^[8]则采用 Fe_2O_3 合成反应制备钙钛矿 (CaTiO_3) 固化 HLW,这种固化方法具有反应迅速、能耗小、设备简单、操作方便等特点。本课题组曾采用自蔓延高温合成 (SHS) 技术固化处理铈核素,在固化体的性能方面取得了较好效果^[9],但有些反应物在空气中极易被氧化,为了确保反应能够顺利进行,不受外界环境条件(如温度、湿度)的影响,本工作拟采用二次自蔓延高温合成 (SHS) 技术制备钙钛矿固化高放废物⁹⁰Sr。

1 实验部分

1.1 实验原理

首先选取三氧化铬、钛粉、氧化钙、二氧化钛作为原料,原料纯度和粒度列入表 1,以三氧化铬作为氧化剂,其反应方程如下:



上述反应放出热量的多少将是决定反应是否完全进行的重要因素。通常用反应绝热温度 T_{ad} 来衡量,即假设反应为绝热过程,反应放出的热量全部用来加热生成产物所能达到的最高温度。 T_{ad} 可由以下经验公式计算:

$$H_r^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{T_1} C_p dT + \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C'_p dT +$$

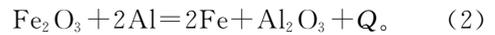
$$\Delta H_2 + \int_{T_2}^{T_3} C''_p dT + \Delta H_3 + \int_{T_3}^{T_{\text{ad}}} C'''_p dT。$$

其中, H_r^0 , 反应热焓; C_p , C'_p , C''_p , C'''_p 分别为反应物的低温固态、高温固态、液态和气态的摩尔热容; T_1 , 相变温度; ΔH_1 为相变热; T_2 为熔点; ΔH_2 为熔化热; T_3 为沸点; ΔH_3 为汽化热。经验公式按照 Merzhanov 提出的 $T_{\text{ad}} > 1\,800\text{ K}$ 系统的自蔓延反应才能自行维持。代入相应热力学数据^[10], 反应(1)的绝热燃烧温度 $T_{\text{ad}} = 2\,945\text{ K}$ 。由此可知,以 CrO_3 为氧化剂制备的 CaTiO_3 固化体反应的绝热燃烧温度 T_{ad} 远远大于临界加热燃烧温度 ($1\,800\text{ K}$), 说明该 SHS 反应能自发进行。

1.2 实验步骤

首先将反应原料装入不锈钢球磨罐研磨至粒径小于 $70\ \mu\text{m}$, 过筛后按 CrO_3 , Ti, CaO 和 TiO_2 的摩尔比 2 : 3 : 4 : 1 混合。根据各自分子量及含量,可求出质量分数。加入不同配比的 SrO, 其它粉料的质量分数要随着加入 SrO 质量分数的增加而相应减少。将上述混合好的粉末装入球磨罐, 球磨 30 min, 将粉料取出倒入深色密封瓶, 在阴凉干燥处保存。

取 30 g 混合粉末点火进行第一次 SHS 燃烧, 合成反应就从点火处自发的蔓延下去, 直到反应物料耗尽为止, 即生成包容了铈模拟核素的 CaTiO_3 粉末。然后将 CaTiO_3 粉末与铝热剂按一定比例混合, 目的是利用铝热剂的放热反应提高反应温度(铝热反应的 $T_{\text{ad}} = 3\,546\text{ K}$), 保证整个反应是在高温、液态下完成。铝热反应方程如下:



把混合粉末制成压坯, 再将压坯放入 SHS 准等静压装置中(图 1)进行第二次 SHS 燃烧反应, 周围放入反应保温材料 SiO_2 。合成时首先引发介质中的放热化学反应, 利用其高速放热将试样迅速加热到高温, 反应绝热温度达到 $3\,000 \sim 4\,000\text{ K}$, 并引发试样内部整体同时燃烧合成。反应结束即得到钙钛矿固化体, 待冷却后卸压取出样品。根据 SrO 不同的配比, 分别制备不同的试样, 进行结构和性能研究。

表 1 原料纯度和粒度

Table 1 Purity and size of raw powders

成分(Components)	$\omega/\%$	粒度(Particle size) / μm	成分(Components)	$\omega/\%$	粒度(Particle size) / μm
CrO_3	99	70	TiO_2	98.5	70
Ti	99.5	40	SrO	>95	40
CaO	>97.5	70			

SHS 加压致密化过程中的温度-时间-状态图 (TTSD) 示于图 2^[11], 可利用该图分析混合粉末未达到致密的条件。t = 0 时, 压坯开始燃烧, 随着燃烧过程的进行, 压坯温度迅速升高; 当反应结束时, 试样温度达到最高值 T_c; 而后, 由于热量散失, 试样温度随时间延长而逐渐降低。若要使材料致密, 可采用提高反应的绝热燃烧温度、改善压坯保温条件、压力、压坯预先排气处理以及在反应物中加入低熔点粘结相等。

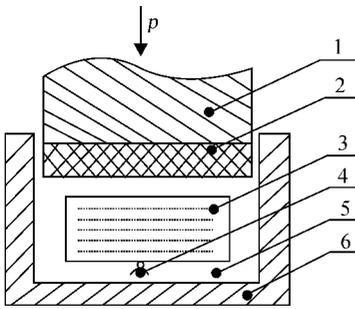


图 1 固化示意图

Fig. 1 Scheme of SHS consolidation

- 1——上冲头(Punch pin), 2——压盖(Grand),
- 3——压坯(Green compact),
- 4——点火装置(Igniter element),
- 5——保温材料(Heat insulator), 6——钢模(Mold)

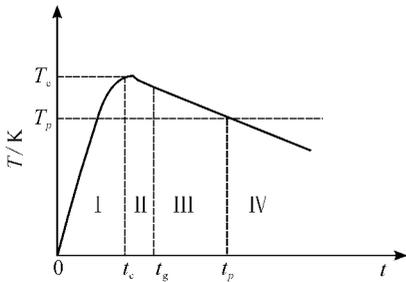


图 2 SHS-加压致密化过程的温度-时间-状态图

Fig. 2 Temperature during SHS immobilization with load

- I——燃烧区(Burning area),
- II——气体排出区(Gas from the area),
- III——致密区(Dense area),
- IV——非致密区(Nondense area)

1.3 性能检测

人造岩石固化体经切片、打磨、抛光后进行性能测试。固化体样品密度 ρ 采用排水法测定; 样品的硬度 Hv 采用台式显微硬度计测定; 采用 PCT (product consistency test) 法^[12] 测量浸出率; 采用英国剑桥 S3600MK2 型扫描电镜配 Link-860 能谱仪分析微观结构; 采用 D/max-Rb 型 X

射线衍射仪 (Cu K_α, λ = 0.154 06 nm) 分析固化体的矿相组成, 从而确定 SrO 的最大包容量。

2 结果和讨论

不同的保温时间、压力、温度等所得试样的性能不同。以该体系反应合成的 CaTiO₃ 的最佳工艺条件为: 燃烧温度 T_c = 2 900 ~ 3 000 K、燃烧速度 v_c = 1 ~ 3 mm/s、燃烧时间 t₂ = 2 ~ 3 s, 压力 p = 24 MPa^[13]。

2.1 物理性能

5 种不同包容量的钙钛矿人造岩石固化体的物理性能列入表 2。由表 2 可知, 它们均具有较好特性, 密度均大于 4.2 g/cm³, 显气孔率 (R) 小于 0.2%, 维氏硬度 (Hv) 大于 980 kg/mm²。结果与实际矿相吻合, 也与最初设计目标基本一致。

表 2 钙钛矿人造岩石固化体的物理性能
Table 2 Physical properties of perovskite synroc

No.	w(SrO)/%	ρ/(g · cm ⁻³)	R/%	Hv/(kg · mm ⁻²)
1	20	4.21	0.17	980.2
2	30	4.41	0.19	995.5
3	35	4.26	0.14	1 030
4	36	4.25	0.13	1 054
5	37	4.32	0.18	1 075.7

2.2 浸出率

浸出率通常采用 MCC-1 法测定, 用去离子水或蒸馏水或模拟地下水作浸泡剂。由于人造岩石浸出率极低, 浸出液中元素的浓度往往低于检出极限, 不易准确测定, 所以现在较多采用粉末样品的 PCT 法, 取 1 g 样品置于 10 mL 浸泡剂中 (90 °C 浸泡 7 d), S/V (样品表面积与浸泡液体积之比) 提高到 2 000 m⁻¹, 增加浸出量, 便于检测。

浸出液中元素的测定一般用 ICP/MS 或 ICP/OES (感应耦合等离子质谱或感应耦合等离子光学发射光谱) 来分析, 计算出归一化元素浸出率或质量浸出率。PCT 浸出实验结果列入表 3。由表 3 可知, 不同配比的固化体浸出率都小于 0.1 g/(m² · d), 而玻璃 90-19/U 中锆核素的浸出率为 (12 ± 0.4) g/(m² · d)^[14], 由此可见钙钛矿固化体的浸出率明显小于玻璃固化体, 比玻璃固化体低 2 ~ 3 数量级, 固化效果较好。

表 3 PCT 浸出实验结果

Table 3 PCT leaching rate test results

$w(\text{SrO})/\%$	浸出率(Leaching rate)/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)			
	Sr	Ca	Cr	Ti
20	2.13×10^{-3}	4.22×10^{-3}	2.19×10^{-3}	1.18×10^{-5}
30	2.42×10^{-3}	8.25×10^{-3}	2.90×10^{-3}	1.35×10^{-5}
35	5.65×10^{-3}	6.82×10^{-3}	2.79×10^{-3}	1.48×10^{-5}
36	7.74×10^{-3}	6.51×10^{-3}	3.73×10^{-3}	7.41×10^{-6}

注(Notes):实验条件(Test conditions): 90 °C, 7 d, 去离子水(Deionized water), $S/V=1\ 000\ \text{m}^{-1}$

2.3 物相组成

36% SrO 固化体的 X 射线衍射分析图示于图 3。由图 3 可知,产物由类立方晶体晶格结构的钙钛矿 (CaTiO_3) 形成,且氧化锶(SrO)的衍射峰在合成钙钛矿固化体中完全消失,表明锶离子 (Sr^{2+}) 已被固化于 CaTiO_3 的晶格内,主要矿相是钙钛矿,与配方设计基本一致。

2.4 矿相显微组织结构

包容模拟锶核素固化体的微观结构、成分分布示于图 4。从图 4(a)可知,灰色的基体是钙钛矿,晶界处白色的析出物是 Cr,基体为不规则多边形。由图 4(b)可知, Sr 均匀地分布于钙钛矿基体中,表明 Sr^{2+} 与产物 CaTiO_3 形成了均匀的固溶体,个别地方分布不均,可能是在固化体制备过程中的团聚所致。包容锶核素固化体的断口形貌图示于图 5。由图 5 可知, $w(\text{SrO}) \leq 36\%$ 时,

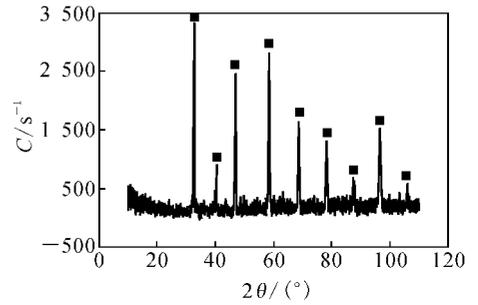


图 3 36% SrO 固化体的 X 射线衍射分析

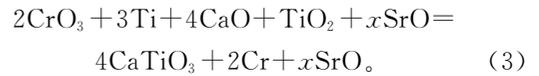
Fig. 3 XRD pattern of a dense sample with 36% SrO

■ — CaTiO_3

固化体孔隙较少,基体致密; $w(\text{SrO}) > 36\%$ 时,试样孔隙较多,晶粒较大,致密性较差。

2.5 SrO 的最大包容量

设加入 x mol SrO,则反应方程式如下:



对于上述反应可列方程:

$$|\Delta H_{298}^0| = 4 \int_{298}^{T_{ad}} C_p(\text{CaTiO}_3) dT + 2 \int_{298}^{T_{ad}} C_p(\text{Cr}) dT + x \int_{298}^{T_{ad}} C_p(\text{SrO}) dT.$$

式中, ΔH_{298}^0 为生成热, C_p 为比热容, T_{ad} 为绝热燃烧温度。仅当反应的 $T_{ad} \geq 1\ 800\ \text{K}$ 时,自蔓延高温合成反应才可自我维持,式中求出的 $\Delta H_{298}^0 = -1\ 995.79\ \text{kJ/mol}$ 。可解方程得 $x = 13.4\ \text{mol}$,



图 4 包容锶核素固化体的微观结构(a)和成分分布(b)

Fig. 4 Microstructure(a) and element distribution(b) of dense sample with 36% SrO in mass

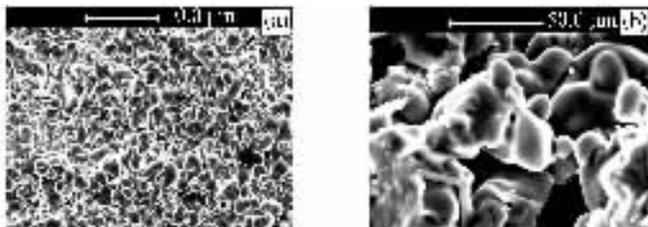


图 5 包容锶核素固化体的断口形貌

Fig. 5 Microstructure of dense samples embedded with different mass percentage of SrO

$w(\text{SrO})$: (a) — 36%, (b) — 40%

求得进行 SHS 反应 SrO 的最大质量分数 $w(\text{SrO}) = 68\%$ 。

当 SrO 与 CaTiO_3 形成的固溶体达饱和后, CaTiO_3 将不能对全部 SrO 进行晶格固化, 固化体中出现单独的 SrO 相, 而由于 SrO 极易被水浸出, 因此固化体性能大大降低。固化体中不出现 SrO 相的临界含量为钙钛矿对 SrO 的最大包容

量。包容模拟铯核素固化体的 XRD 衍射图示于图 6。由图 6 可知, 当 $w(\text{SrO}) \leq 36\%$ 时, 只有 1 套衍射花样经计算得是钙钛矿; 当 $w(\text{SrO}) > 36\%$ 时, 出现 2 套衍射花样, 计算得固化体中除钙钛矿外还存在 SrO, 说明加入的 $w(\text{SrO})$ 超过了固化体的最大包容量, 多余 SrO 游离于晶格中, 由此可得, 钙钛矿对 Sr^{2+} 的最大包容量是 36%。

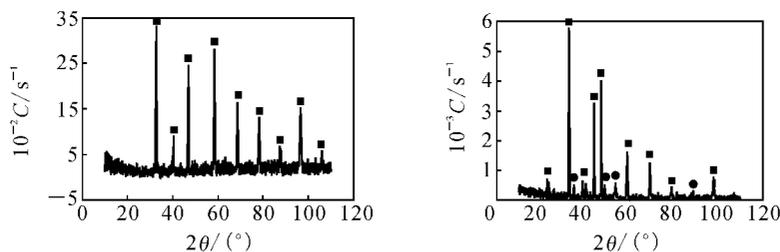


图6 废物固化体 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of dense samples embedded with different mass percentage of SrO $w(\text{SrO})$: (a)——36%, (b)——37%; ■—— CaTiO_3 , ●——SrO

3 结 论

(1) 采用二次自蔓延高温合成(SHS)技术, 成功合成了固化放射性铯核素的钙钛矿。

(2) 采用二次 SHS 技术制备的钙钛矿型人造岩石废物固化体密度高, 浸出率低且包容量大(最高可达 36%), 能长期、稳定的隔离、封闭铯核素, 是固化和进行最终地质处置的理想固化体。

(3) 采用 SHS 技术制备钙钛矿固化核废物是一个新的思路, 除了⁹⁰Sr 外, 其它的高放废物还有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] 谈成龙. 固体废物、放射性废物处置及环境评估[J]. 铀矿地质, 2002, 16(4): 247-250.
- [2] Weber W J, Ewing R C, Angell C A, et al. Radiation Effects in Glasses Used for Immobilization of High-Level Waste and Plutonium Disposition[J]. J Mater Res, 1997, 12: 1 946-1 978.
- [3] Borg R J, Dienes G J. The Physical Chemistry of Solids[J]. USA: Academic Press, 1991.
- [4] Kanke Y, Navrotsky A. A Colorimetric Study of the Lanthanide Aluminium Oxide and the Lanthanide Gallium Oxides: Stability of the Perovskites and the Garnets[J]. Solid State Chem, 1998, 141: 424-436.
- [5] Weber W J, Ewing R C, Catlow C R A, et al. Radiation Effects on Crystalline Ceramics for the Immobilization of High-Level Waste and Plutonium[J]. J Mater Res, 1998, 13: 1 434-1 484.
- [6] 杨建文, 汤宝龙, 罗上庚. 富烧绿石型人造岩石固化模拟铯系元素废液的研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(3): 178-183.
- [7] Muthuraman M, Arul Dhas N, Patil K C. Combustion Synthesis of Oxide Materials for Nuclear Waste Immobilization[J]. Bull Mater Sci, 1994, 17(6): 977-987.
- [8] Borovinskaya I P, Barinova T V, Ratnikov V I, et al. Consolidation of Radioactive Waste Into Mineral-Like Material by the SHS Method[J]. Inter J SHS, 1998, 7(1): 129-135.
- [9] 张瑞珠, 郭志猛, 贾光耀. 用钙钛矿固化核素废物铯[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 1 045-1 048.
- [10] 叶大伦, 胡健华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [11] 殷 声. 燃烧合成(四)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [12] Jantzen C M, Bibler N E, Beam D C, et al. Standard Test Method Relative to Durability of Nuclear Waste Glasses[S]. USA, 1991: 30.
- [13] 张瑞珠, 师素娟. 钙钛矿包容核废物致密化工艺参数[J]. 华北水利水电学院学报, 2008, 29(3): 37-41.
- [14] 罗上庚. 回归自然——人造岩石固化放射性废物[J]. 自然杂志, 1998, 20(2): 87-90.