

文章编号:1009-3087(2013)02-0162-05

# Ca<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>SiO<sub>5</sub> 在水热作用下的化学稳定性

任雪潭<sup>1</sup>,滕元成<sup>1</sup>,李玉香<sup>1</sup>,官森森<sup>2</sup>

(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. 新疆建设职业技术学院 建筑材料工程系,新疆 乌鲁木齐 830026)

**摘要:**通过固相法合成掺铈榍石固溶体(Ca<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>SiO<sub>5</sub>),采用PCT粉末浸泡试验法,借助X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)等分析测试手段,研究掺铈榍石固溶体在热液作用下的稳定性。实验结果表明,掺铈榍石固化体在不同条件下(温度150~200℃,0.476~1.554 MPa,pH值5~9),都具有良好的稳定性。随着浸泡时间的增加,各元素的归一化浸出率逐渐降低并保持在较低水平。

**关键词:**榍石固溶体;浸出率;稳定性;铈

中图分类号:TL941

文献标志码:A

## Chemical Durability of Ca<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>SiO<sub>5</sub> at Hydrothermal Conditions

REN Xue-tan<sup>1</sup>, TENG Yuan-cheng<sup>1</sup>, LI Yu-xiang<sup>1</sup>, GONG Miao-miao<sup>2</sup>

(1. State Key Lab. Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Southwest Univ. of Sci. and Technol., Mianyang 621010, China;  
2. Building Materials Eng. Dept., Xinjiang Technical College of Building Univ., Urumqi 830026, China)

**Abstract:** The sphene doped cerium(Ca<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>SiO<sub>5</sub>) was synthesized by solid-reaction. The chemical durability was investigated with a long-term product consistency test (PCT) by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES). The results indicated that the synthesized sphene has good chemical durability under coupling effect of hydrothermal conditions of 150~200℃, 0.476~1.554 MPa, and 5~9 pH. With the increase of soaking time, the normalized leaching rate of elements gradually decreases and maintains at a lower level.

**Key words:** sphene solid solution; leaching rate; chemical durability; cerium

放射性废物尤其是高放废物(HLW)的安全处理与处置直接影响核科学与核技术的持续发展,一直受到世界各国的高度关注<sup>[1-2]</sup>。理想的HLW固化材料必须满足废物固溶量大、机械强度高、化学稳定性好、高抗辐照稳定性以及高耐水性。利用地质稳定性、化学稳定性、热稳定性、抗辐照稳定性等均优于玻璃固化体的人造岩石,实现放射性核素的晶格固溶,其固化处理方法具有很好的发展前景,特别适用于包容HLW,尤其是铀系废物<sup>[3-4]</sup>。在深地质处置环境中,高放废物固化体会受到温度场、渗流

场、应力场和化学场等多重作用,因此,研究HLW固化体在多场耦合作用下的化学稳定性,对评价HLW固化体在深地层处置条件下的长期安全性具有重要意义。Pöml等<sup>[5]</sup>研究了热液作用下掺铈和掺钷钙钛矿固溶体的浸出性能,浸出剂分别为HCl、NaCl、NaOH、NH<sub>3</sub>的水溶液,浸出温度100~300℃。Terra等<sup>[6]</sup>研究了掺铀系核素的磷酸盐陶瓷固化体在90℃的浸出性能。榍石(CaTiSiO<sub>5</sub>)具有良好的物理化学稳定性,能与很多放射性裂变产物及铀系核素形成稳定的固溶体,是一种很有前景的高放废物固化材料,现有的研究多关注于合成及其固溶机制方面<sup>[7-13]</sup>。

本研究以CaCO<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>为原料,采用固相反应制备掺铈榍石固化体,研究固溶体在热液作用下的浸出性能,为榍石基人造岩石固化体的深岩层处置提供参考。

收稿日期:2012-08-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10775113);四川省教育厅资助科研项目(10ZB013);西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室开放基金资助项目(10zxk07)

作者简介:任雪潭(1975—),男,讲师,博士生。研究方向:高性能无机材料。E-mail:mullite@126.com

# 1 实验

## 1.1 试验配方及样品制备

榍石固溶体固溶 Ce 时, Ce<sup>4+</sup> 占据 Ca<sup>2+</sup> 位,为满足电价平衡,同时引入 2 个 Al<sup>3+</sup> 置换 Ti<sup>4+</sup> 位,使榍石固溶体整体电价平衡,即合成 1 mol 的 CaTiSiO<sub>5</sub> 固溶体时,有 x mol Ce 和 2x mol Al 分别置换 CaTiSiO<sub>5</sub> 的 Ca 和 Ti,形成固溶体 Ca<sub>(1-x)</sub>Ce<sub>x</sub>Ti<sub>(1-2x)</sub>Al<sub>2x</sub>SiO<sub>5</sub>。实验配方参考文献[12],以 SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料,按化学式 Ca<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>SiO<sub>5</sub> 进行配料,并在行星球磨机上研磨 8 h,在高温炉中 1 230 °C 保温 30 min。

## 1.2 浸出实验方法

采用美国 PCT 粉末浸泡实验方法来研究掺铈榍石固化体的化学稳定性。将合成固化体粉体细磨,取其中 100~200 目的颗粒作为浸泡样品,称取 2.00 g 粉体样品,根据表面积与浸出剂体积的比(SA/V)为 1 000/m<sup>-1</sup>,计算出需要浸泡液 26 mL,浸出容器选用 50 mL 水热反应釜。浸泡液为去离子水,采用草酸和氨水调节 pH 值。浸泡温度为 150 °C(0.476 MPa)、200 °C(1.554 MPa),pH 值为 5、7、9,浸泡时间分别为 1、3、7、14、21、28 和 42 d。到预定的浸泡时间后取出容器,冷却至室温后,采用 Z323 通用型高速离心机分离粉末样品与浸出液。样品编号见表 1。

表 1 浸泡样品

Tab. 1 Immersion samples

样品编号	浸泡温度/°C	pH 值
C	未浸泡	
C1	150	5
C2	150	7
C3	150	9
C4	200	7

## 1.3 分析测试

采用日本理学电机公司 D/max III A 型衍射仪对样品进行 X 衍射(XRD)分析;采用 S440 型扫描电子显微镜对样品进行扫描电镜分析(SEM);使用美国 Thermo Fisher 公司 iCAP6500 型号的等离子发射光谱仪(ICP-OES)检测浸泡液中各种离子浓度。

# 2 结果分析与讨论

## 2.1 XRD 分析

图 1 为合成掺铈榍石固化体及浸泡 42 d 后的 XRD 图谱。由图 1 可知,样品 C 的晶相主要是榍

石,并有少量的 SiO<sub>2</sub>、CaTiO<sub>3</sub> 存在,这是由于固相反应为非均相反应,反应不够完全,但是并未见铈化合物存在,表明 Ce 固溶在榍石中形成了固溶体。

对比浸泡前后各样品的 XRD 图谱可知,浸泡后榍石固化体样品的晶相组成及其相对含量没有变化,表明在热液作用下掺铈榍石固化体具有良好的化学稳定性。

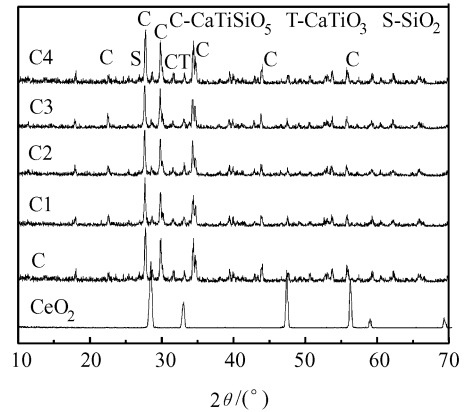


图 1 浸泡前后样品 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of immersion samples and not immersion sample

## 2.2 SEM 分析

图 2、3 分别为 C 样品和 C4 样品的 SEM 照片。

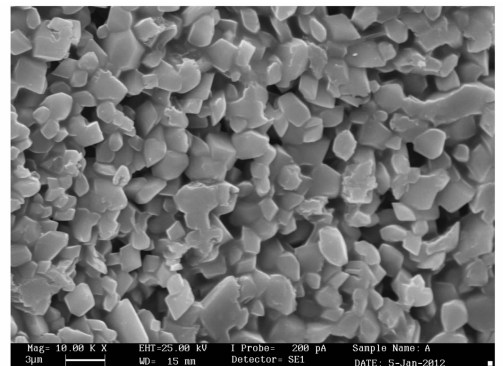


图 2 样品 C 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrograph of sample C

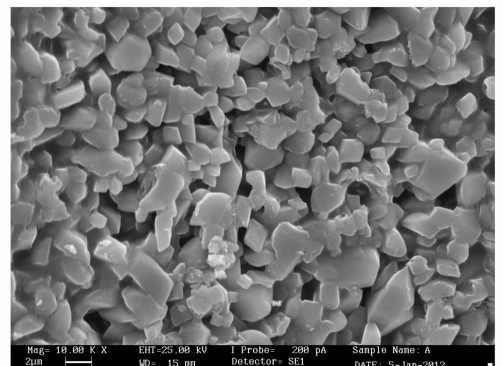


图 3 样品 C4 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of sample C4

从显微照片可以看出榴石固溶体在热液作用前后均表现为粒状或片状晶粒,晶体形貌清晰,其晶粒形貌和晶粒尺寸没有明显差异,这和前面的 XRD 分析结果相吻合,表明榴石固溶体具有良好的化学稳定性。

### 2.3 榴石固化体元素的归一化浸出率

元素归一化浸出率计算式为<sup>[14]</sup>:

$$LR_i = \frac{C_i \cdot M}{SA \cdot f_i \cdot t_n} \quad (1)$$

式中: $LR_i$ 为样品中元素*i*的归一化浸出率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ;  $C_i$ 浸出液中元素*i*的浓度, $\text{g}/\text{m}^3$ ;  $M$ 为浸出液体积, $\text{m}^3$ ;  $SA$ 为样品表面积; $f_i$ 为浸泡前样品中元素*i*所占的质量分数; $t_n$ 为累计浸泡天数。

根据各龄期浸泡液的离子浓度,按式(1)计算元素的归一化浸出率。不同实验条件下的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 的归一化浸出率见图4~5。

#### 2.3.1 不同水热温度作用下的浸出性能

由图4(a)~(e)可知,在不同水热温度(0.476 MPa, pH 为7, 温度150、200 °C)作用下,随浸泡时间增加,各元素的归一化浸出率逐渐降低,浸泡42 d 顺序为: $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Ti} > \text{Ce}$ , 分别是  $(0.419 \sim 1.086) \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(1.89 \sim 2.80) \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(0.657 \sim 0.785) \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(0.40 \sim 1.01) \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(0.30 \sim 0.33) \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。在150 °C和200 °C浸泡时,各元素的归一化浸出率基本一致。综上所述,掺铈榴石固溶体在 pH 值为7、温度为150~200 °C (0.476~1.554 MPa)的条件下具有良好的抗浸出性能,温度(压力)对掺铈榴石固溶体中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 的归一化浸出率没有显著的影响。

文献[10]中,在90 °C (0.057 6 MPa)、pH 值为7的浸泡条件下,榴石固溶体的  $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{Ti}^{4+}$ 的42 d 归一化浸出率分别为  $6.32 \times 10^{-3}$ 、 $3.9 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。本实验在150 °C (0.476 MPa)、200 °C (1.554 MPa)、pH 值为7的浸泡条件下,榴石固溶体的  $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{Ti}^{4+}$ 在浸泡42 d 时分别为  $2.65 \times 10^{-3}$ 、 $0.4 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和  $1.89 \times 10^{-3}$ 、 $1.01 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。两者相比, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 离子归一化浸出率差别不大,均在同一数量级,说明在较高浸泡温度下掺铈榴石固化体同样具有良好的抗浸出性能。

#### 2.3.2 不同 pH 值作用下的浸出性能

由图5(a)~(e)可知,在不同 pH (温度150 °C, 0.476 MPa, pH 为5、7、9)作用下,榴石固化体中各离子有相似的浸出行为,42 d 时各离子归一化浸出

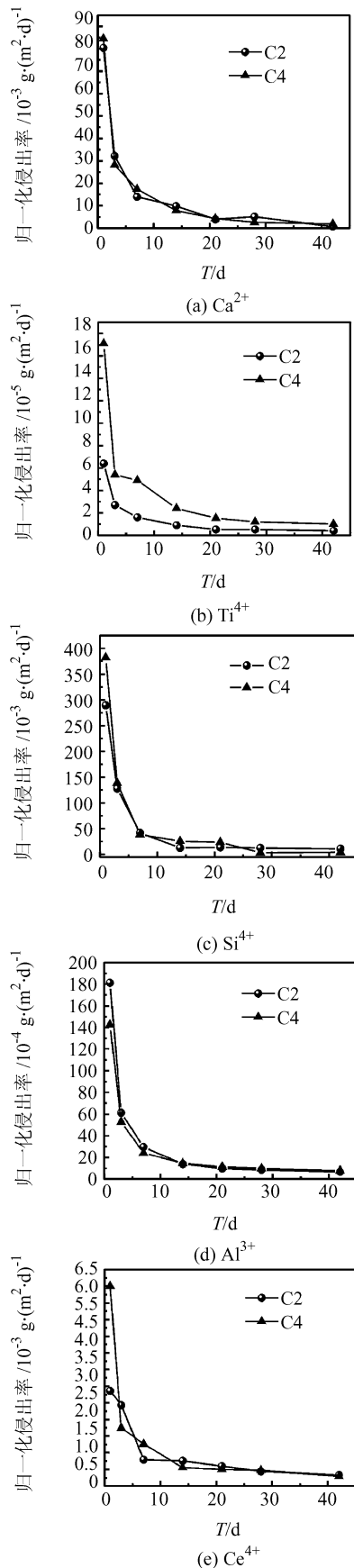


图4 样品 C2、C4 中各元素的归一化浸出率  
Fig. 4 Normalized leach rates of ions of C2, C4

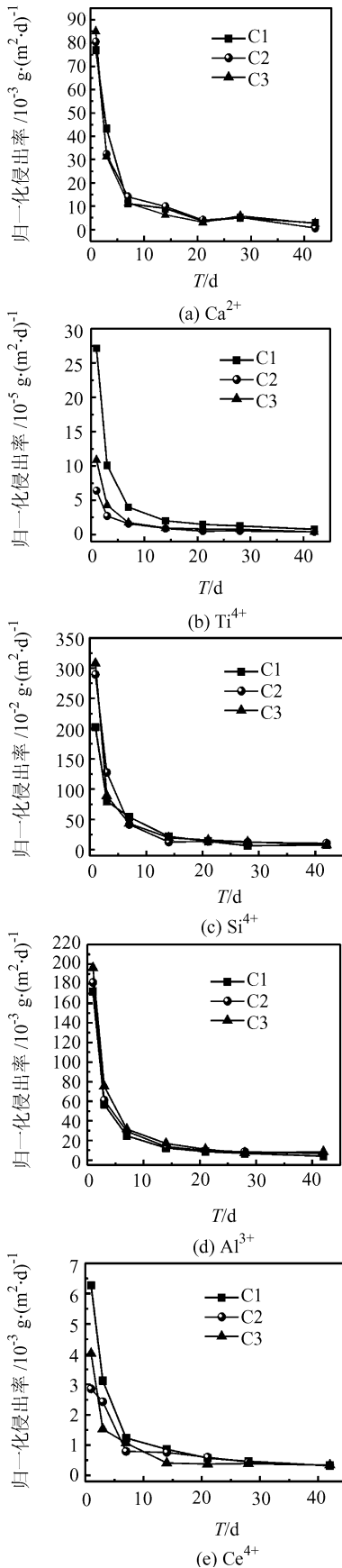


图5 样品 C1、C2、C3 中各元素的归一化浸出率

Fig. 5 Normalized leach rates of ions of C1, C2, C3

率顺序为 Si > Ca > Ti > Al > Ce, 分别为  $(0.793 \sim 1.086) \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(2.53 \sim 2.80) \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(0.40 \sim 0.78) \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(0.403 \sim 0.864) \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(0.32 \sim 0.34) \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ; 其中 Si、Ca、Al 元素是易浸出元素, Si 和 Al 元素是玻璃体中的网络形成剂, 固化体中可能存在少量的玻璃相, 受侵蚀而溶解, 使其浸出率较高。各元素的归一化浸出率都在较小范围内波动, 未出现明显差异, 并保持在较低水平, 说明掺铈锆石固溶体在温度为 150 °C (0.476 MPa), pH 值为 5、7、9 的耦合作用下具有良好的抗浸出性能, 水、pH 值对掺铈锆石固溶体中 Ca<sup>2+</sup>、Si<sup>4+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、Ce<sup>4+</sup> 的归一化浸出率没有明显的影响。

### 3 结论

1) 合成掺铈锆石固化体在温度为 150 ~ 200 °C (0.476 ~ 1.554 MPa), pH 值为 5、7、9 的水热条件下具有良好的稳定性;

2) 温度(压力)、pH 值对锆石固化体浸出性能影响不大;

3) 掺铈锆石固溶体在 pH 值为 5 ~ 9, 温度 150 ~ 200 °C, 压力 0.476 ~ 1.554 MPa 范围内, 各元素浸泡 42 d 后归一化浸出率的顺序为 Si > Ca > Al > Ti > Ce, 波动范围分别为  $(0.793 \sim 1.086) \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(1.89 \sim 2.80) \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(0.403 \sim 0.864) \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(0.40 \sim 0.78) \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(0.30 \sim 0.34) \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

### 参考文献:

- [1] Chapman N A, Mckinley I G. 核废物的地质处置[M]. 谢运棉, 刘春秀, 俞军, 译. 北京: 原子能出版社, 1992: 52.
- [2] Zhu Xinzhang, Luo Shanggen, Wang Dexi. Synroc for actinides immobilization[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 1997, 17(2): 173 - 177. [朱鑫璋, 罗上庚, 汪德熙. 锕系核素的人造岩石固化[J]. 核科学与工程, 1997, 17(2): 173 - 177.]
- [3] Ewing R C. Nuclear waste forms for actinides[C]//Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America. 1999, 96: 3432 - 3439.
- [4] Donald I W, Metcalfe B L, Taylor R N J. Review: The immobilization of high level radio-active wastes using ceramics and glasses[J]. Journal of Materials Sciences, 1997, 32(22): 5851 - 5887.

- [5] Pöml P, Geisler T, Cobos-Sabaté J, et al. The mechanism of the hydrothermal alteration of cerium-and plutonium-doped zirconolite[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 410(1/2/3):10 - 23.
- [6] Terra O, Dacheux N, Audubert F. et al. Immobilization of tetravalent actinides in phosphate ceramics[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, 352(1/2/3):224 - 232.
- [7] He Yong. Comparison of the properties of glass and mineral hosts for high-level nuclear waste[J]. *Radiation Protection*, 2001, 21(1):43 - 47. [何涌. 高放废液玻璃固化体和矿物固化体性质的比较[J]. *辐射防护*, 2001, 21(1):43 - 47.]
- [8] Cui Chunlong, Lu Xirui, Zhang Dong, et al. Stability of natural sphenes with radioactive elements[J]. *Journal of Mineralogy Petrology*, 2008, 28(4):7 - 12. [崔春龙, 卢喜瑞, 张东, 等. 含放射性核素天然榍石的稳定性研究[J]. *矿物岩石*, 2008, 28(4):7 - 12.]
- [9] Muthuraman M, Patil K C. Synthesis, properties, sintering and microstructure of sphene,  $\text{CaTiSiO}_5$ : A comparative study of coprecipitation, sol-gel and combustion processes[J]. *Materials Research Bulletin*, 1998, 33(4):655 - 661.
- [10] Teng Yuancheng, Zeng Chongsheng, Ren Xuetao, et al. Chemical durability of synthesized sphene[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2010, 44(1):14 - 19. [滕元成, 曾冲盛, 任雪潭, 等. 合成榍石的化学稳定性[J]. *原子能科学技术*, 2010, 44(1):14 - 19.]
- [11] Teng Yuancheng, Zeng Chongsheng, Dou Tianjun, et al. The stability of solid solution of sphene[J]. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*, [滕元成, 曾冲盛, 窦天军, 等. 榍石固溶体的稳定性[J]. *四川大学学报: 工程版*, 2010, 42(1):114 - 118.]
- [12] Zhao Wei, Teng Yuancheng, Li Yuxiang, et al. Solid-soluted content of cerium in solid solution of sphene[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2010, 44(10):1173 - 1178. [赵伟, 滕元成, 李玉香, 等. 铈在榍石固溶体中的固溶量[J]. *原子能科学技术*, 2010, 44(10):1173 - 1178.]
- [13] Dou Tianjun, Zhang Chaobin, Teng Yuancheng, et al. The anti-radiation stability and thermal stability of synthesized sphene[J]. *Chemical Research and Application*, 2009, 21(11):1560 - 1562. [窦天军, 张朝彬, 滕元成, 等. 合成榍石的抗辐照稳定性和热稳定性[J]. *化学研究与应用*, 2009, 21(11):1560 - 1562.]
- [14] Yang Jianwen. Pyrochlore-rich synroc and zircon for immobilization of simulated actinides[D]. Beijing: China Institute of Atomic Energy, 2000:72 - 74. [杨建文. 富烧绿石人造岩石和锆英石固化模拟锕系废物研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2000:72 - 74.]

(编辑 赵婧)