碱土金属氧化物含量对模拟高放废液玻璃固化体析晶行为的影响

孟保健,朱永昌,杨德博,崔 竹,焦云杰,刘 昊,戴长友
(中国建筑材料科学研究总院有限公司,北京 100024)

摘要:以硼硅酸盐玻璃作为基础玻璃基材,通过熔融法制备了含16%(质量分数)模拟高放废液的玻璃固化体,探究了碱土金属氧化物含量对玻璃固化体析晶行为的影响,以期在保证玻璃固化体性能要求的前提下,通过控制碱土金属氧化物的含量抑制玻璃固化体的析晶倾向。结果显示:碱土金属氧化物(CaO + MgO + BaO)含量在7% ~19%(质量分数)时,玻璃固化体析晶上限温度和析晶率随碱土金属氧化物含量的降低而逐渐降低;玻璃网络聚合度的增加能够显著增强玻璃固化体的抗析晶性能,当碱土金属氧化物含量低于11%(质量分数)时玻璃固化体中硫酸盐的溶解度明显下降。基于包容0.7%(质量分数)SO_3的要求,碱土金属氧化物含量适宜组成应控制在11%(质量分数)以上。

关键词:高放废液;硼硅酸盐玻璃;硫酸盐;玻璃固化体;碱土金属氧化物;析晶行为
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-4081-08

Effect of Alkaline Earth Metal Oxide Content on Crystallization Behavior of Simulated High Level Liquid Waste Glass

MENG Baojian, ZHU Yongchang, YANG Debo, CUI Zhu, JIAO Yunjie, LIU Hao, DAI Changyou
(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: Borosilicate glass was treated as basic glass substrate, and the influence of alkaline earth metal oxide content on the crystallization behavior of waste glass containing 16% (mass fraction) simulated high level liquid wastes was investigated, in order to suppress the crystallization tendency by controlling the content of alkaline earth metal oxide under the premise of ensuring the performance requirements. The results show that, when the content of alkaline earth metal oxide is 7% ~19% (mass fraction), the maximum crystallization temperature and the crystallinity of the waste glass gradually decrease with the decrease of alkaline earth metal oxide (CaO + MgO + BaO) content. The increase of the degree of polymerization of the glass network is beneficial to improving the anti-crystallization performance of the waste glass. However, when the alkaline earth metal oxide content is lower than 11% (mass fraction), the solubility of sulfate has a significant decrease. Based on the requirement of inclusion of 0.7% (mass fraction) SO_3, the appropriate composition of alkaline earth metal oxide content is above 11% (mass fraction).

Key words: high level liquid waste; borosilicate glass; sulfate; waste glass; alkaline earth metal oxide; crystallization behavior

0 引 言

放射性废液处理是核能安全利用、可持续发展的最后一环。高放废液具有成分复杂、放射性强、生物毒性大和半衰期长等特点[1],是当前放射性废液处理和处置的最大难题[2-3]。玻璃固化技术是目前国际上普遍认同的处理高放废液的最佳途径,也是目前唯一实现工业化应用的处理方式[4]。玻璃固化是将含有放射

收稿日期:2022-06-17;**修订日期**:2022-08-12
作者简介:孟保健(1995—),男,硕士研究生。主要从事高放废液玻璃固化的研究。E-mail:645332661@qq.com
通信作者:朱永昌,博士,教授。E-mail:zhuyongchang@cbmamail.com.cn

性核素的废液与玻璃基材在高温下熔融形成玻璃,从而将高放废液转化成更易储存和永久处置的固化体[5-6]。玻璃固化技术已经发展了四代,当前我国采用第三代焦耳炉玻璃固化技术处理现存的高硫高钠高放废液[7]。我国在高硫高钠高放废液玻璃固化冷调试过程中,发现透辉石($CaMgSi_2O_6$)晶相易聚集于熔池底部造成熔炉堵塞的问题,严重影响高放废液固化处理进程。因此,玻璃固化体析晶行为的研究受到科研学者的广泛关注。

玻璃固化体的组成是影响析晶的根本因素。在高硫高钠高放废液玻璃固化配方的研究过程中,为抑制熔体中黄相的形成,增加硫酸盐的溶解度,在玻璃配方中引入碱土金属氧化物(CaO、MgO 和 BaO),然而碱土金属氧化物含量的增加导致碱土金属离子的高温分相更为严重,玻璃固化体析晶倾向增大[8]。杨永刚等[9]研究发现模拟高放废液玻璃固化体在 600 ~ 900 ℃析出辉石、方铈矿、斜长石等晶相。刘丽君等[10]运用基体清洗法分析得到 730 ℃热处理 28 d 后玻璃固化体中透辉石($CaMgSi_2O_6$)的析出率约为 20%(体积分数)。玻璃固化体的析晶率是评价固化体抗析晶性能的重要指标。为保证玻璃固化体在长期深地质条件下能被安全处置,在高放废液玻璃产品规范中对玻璃固化体的析晶率做出特定要求,我国现行标准《放射性废物体和废物包的特性鉴定》(EJ 1186—2005)中规定浇注后的玻璃固化体冷却至室温后的析晶率应小于 5%(体积分数)。国外玻璃固化配方中对析晶率的要求较高,德国规定玻璃固化体在析晶温度保温 28 d,固化体的析晶率小于 5%(体积分数),从而保证在焦耳炉运行周期内无析晶堵塞问题[11]。玻璃固化过程中不可控的析晶一旦发生,熔体的结构和性质会发生较大变化,对固化设施运转以及最终固化体性能评价、产品贮存条件及贮存设施设计,乃至整个地下处置库的设计有着重要影响。

碱土金属氧化物对玻璃析晶有着十分重要的影响:(1)碱土金属氧化物含量的降低使玻璃网络聚合度增大,玻璃网络聚合度越大,熔体越不易调整为有规则的排列,即玻璃固化体越不易析晶;(2)热处理过程中的析晶主要与高场强 Ca^{2+}、Mg^{2+} 积聚有关,高场强 Ca^{2+}、Mg^{2+} 能自发地从硅氧玻璃网络中分离出来,在液相线温度以上产生分相,两相的成分梯度越大,分相越严重,分相为析晶提供界面,增大了分相基团聚集的概率,为析晶提供了动力学条件,从而促进析晶现象的发生[12]。

鉴于我国高硫高钠高放废液玻璃固化体存在透辉石($CaMgSi_2O_6$)析晶率大、易析晶堵塞的问题,通过调整玻璃配方,优化高放废液玻璃固化体的抗析晶性能,是解决玻璃固化体析晶问题的有效途径。在这种背景下,本文研究了碱土金属氧化物含量对模拟高放废液玻璃固化体析晶行为的影响,以期为优化玻璃固化体的抗析晶性能提供技术支撑。

1　实　验

1.1　样品制备

模拟高放废液元素替代:模拟对象为生产堆高硫高钠高放废液,需考虑元素在废液中存在价态、化学性质和氧化物离子半径等进行替代分析,锕系元素和镧系元素具有相似的电子构型,因此采用镧模拟替代其他镧系核素以及锕系核素,形成了如表 1 所示的模拟高放废液化学组分。

表 1　模拟高放废液化学组成

Table 1　Chemical composition of simulated high level liquid waste

Composition	MoO_3	Y_2O_3	SrO	MnO_2	BaO	TiO_2	Cr_2O_3	La_2O_3	Fe_2O_3	NiO	Na_2O	Al_2O_3	K_2O	SO_3	P_2O_5	Other
Mass fraction/%	1.09	0.09	0.21	0.08	0.12	0.84	1.68	18.52	18.24	3.33	41.77	8.17	0.53	4.25	0.40	0.68

模拟高放废液玻璃固化体制备:采用熔融法制备各系列实验配方的模拟高放废液玻璃固化体,玻璃固化体(其组成见表 2)由 84%(质量分数)基础玻璃和 16%(质量分数)模拟高放废液氧化物组成。实验所用原料均为分析纯,主要原料有 SiO_2、H_3BO_3、Li_2CO_3、Na_2CO_3、K_2CO_3、$Al(OH)_3$、$CaCO_3$、MgO、$BaCO_3$ 和 Na_2SO_4(其他原料以氧化物的形式引入)。各物料按一定的比例混合后,过筛均匀混合获得配合料,于 1 150 ℃高温炉熔化 2 h,期间用石英玻璃棒进行搅拌,熔化液澄清后迅速将其浇注进预热模具,待玻璃凝固成型后,放入 500 ℃退火炉中保温 2 h,最后自然冷却至室温。

玻璃固化体析晶实验样品制备:固化体冷却后,在析晶放热峰温度(T_p)下保温 3 d 后取出,按照相关性

能测试要求加工,备用。

表 2　玻璃固化体化学组成

Table 2　Chemical composition of waste glass

Sample No.	Mass fraction/%									
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Li_2O	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	V_2O_5	Simulated waste
AE19	42.1	11.8	4.1	2.1	3.5	8.7	5.7	4.6	1.5	16.0
AE15	45.0	12.6	4.4	2.2	3.7	6.7	4.4	3.5	1.5	16.0
AE11	47.5	13.3	4.6	2.3	3.9	5.0	3.3	2.6	1.5	16.0
AE7	49.8	13.9	4.9	2.4	4.1	3.4	2.2	1.8	1.5	16.0

1.2　测试表征

玻璃化转变温度和析晶温度的测定使用耐驰公司生产的 STA 449 F3 同步热分析仪,测试条件为空气气氛,使用 Al_2O_3 作为参比样品,升温速率为 10 ℃/min,测试范围为 25 ~ 1 100 ℃。玻璃固化体的析晶区采用梯度炉法(Orton GTF-1616STD-G)测量,将样品粉碎筛选出粒径大于 40 目(425 μm)的颗粒,放在氧化铝瓷舟内并置于梯度炉中保温,保温处理完成后将瓷舟取出迅速冷却,在光学显微镜下观察样品析晶情况。

将热处理后的玻璃固化体样品研磨后过 200 目(75 μm)筛,用德国布鲁克公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析,测试条件为 Cu 靶,K_α 射线,2θ 扫描角范围为 10° ~ 90°,扫描步长为 0.02°,并计算玻璃固化体的相对结晶度。

采用 Renishaw Invia Raman 共焦显微拉曼光谱仪对玻璃固化体粉末样品进行测试,激光器激发光源波长为 532 nm,输出功率为 10 ~ 50 MW,光斑为 1 ~ 2 μm,数据采集范围在 100 ~ 3 000 cm^{-1},利用测试软件去除背底,并对最终光谱进行荧光校正。

将玻璃固化体切片,抛光后,浸泡在聚四氟乙烯(PTFE)制成的浸出罐中,将装有样品的浸出罐放置在支架上,在 90 ℃烘箱内放置 7 d。实验结束后进行干燥和称重,确定质量损失,用电感耦合等离子体发射光谱仪分析浸出液中所选元素(Si、B、Na 和 La)的浓度。每组实验设置 3 个平行样(空白样只加超纯水)作对比。根据浸出液的化学成分分析,计算出归一化元素质量损失率,如式(1)所示。

$$L_i = \frac{C_i}{f_i \cdot (S/V) \cdot \Delta t} \tag{1}$$

式中:L_i 为试样中元素 i 的归一化浸出率,$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$;$C_i$ 为浸出液中元素 i 的浓度,$g \cdot L^{-1}$;f_i 为试样中元素 i 的质量分数;S 为试样的表面积,m^2;V 为浸出液的体积,m^3;Δt 为浸泡时间,d。

2　结果与讨论

2.1　热分析

图 1 为不同碱土金属氧化物含量玻璃固化体的 DTA 曲线(200 ~ 1 000 ℃)。从图 1 可以看出,玻璃固化体存在明显的双玻璃化转变温度(T_g),T_{g1} 在 508 ~ 515 ℃,T_{g2} 在 619 ~ 635 ℃。碱土金属氧化物质量分数由 19% 降至 7%,析晶放热峰温度(T_p)在 780 ~ 816 ℃,析晶放热峰呈平缓增大的趋势。同时,所有的 DTA 曲线都只存在一个明显的析晶放热峰,这说明玻璃固化体在热处理过程中只有一个晶相,或者多种晶相在该温度下析出。AE19、AE15 玻璃固化体在 780 ℃、789 ℃存在十分尖锐的析晶放热峰;AE11、AE7 玻璃固化体在 801 ℃、816 ℃存在宽化的析晶放热峰,其析晶放热峰强度明显降低,峰形开始逐渐平缓。这表明玻璃固化体的析晶倾向随着碱土金属氧化物含量的降低而减弱。

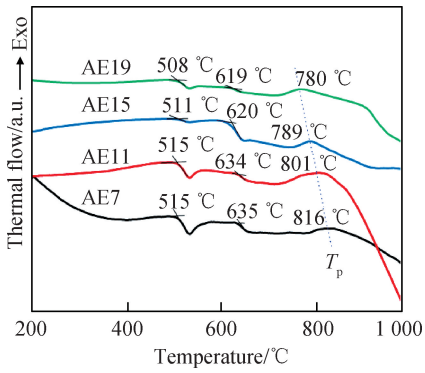


图 1　不同碱土金属氧化物含量玻璃固化体的 DTA 曲线

Fig. 1　DTA curves of waste glass with different alkaline earth metal oxide content

2.2　梯温试验分析

图 2 为不同碱土金属氧化物含量玻璃固化体的梯温试验分析。从图 2 中可以看出,随碱土金属氧化物含量的降低,玻璃固化体析晶上限温度由 998 ℃下降至 875 ℃,玻璃固化体析晶区整体上大幅度缩短,析晶程度逐渐减弱。

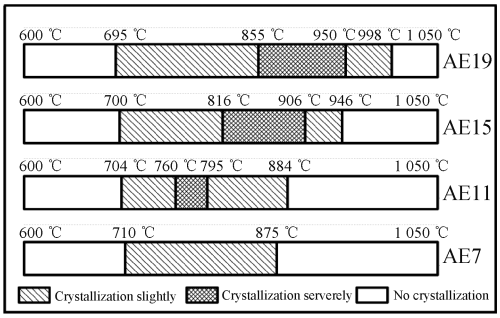


图 2　不同碱土金属氧化物含量玻璃固化体的梯温试验分析

Fig. 2　Gradient furnace test analysis of waste glass with different alkaline earth metal oxide content

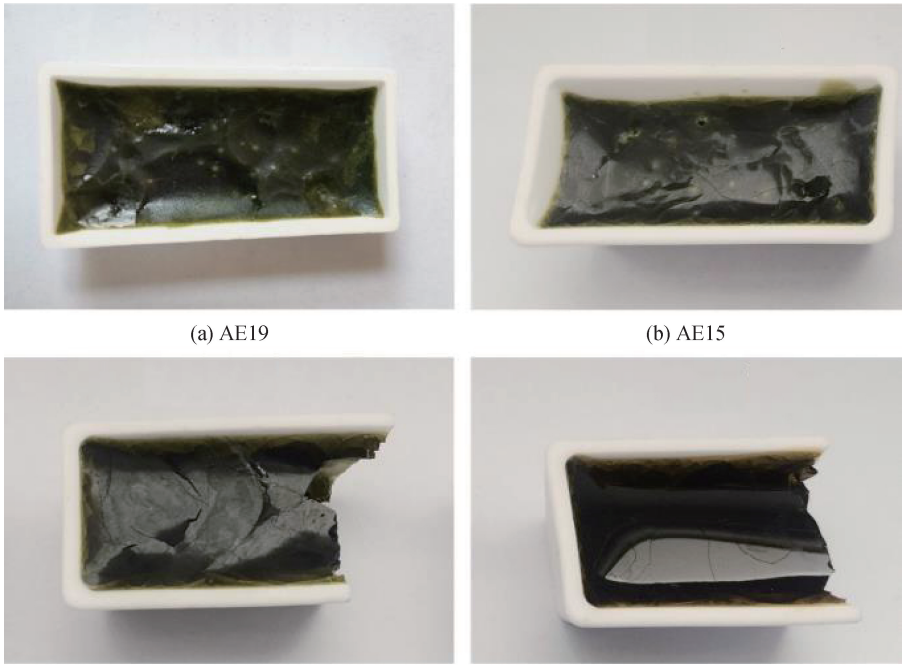
AE19 玻璃固化体析晶区位于 695 ~ 998 ℃,析晶严重区集中在 855 ~ 950 ℃;AE15 玻璃固化体析晶区位于 700 ~ 946 ℃,析晶严重区集中在 816 ~ 906 ℃;AE11 玻璃固化体析晶区位于 704 ~ 884 ℃,析晶严重区集中在 760 ~ 795 ℃;AE7 玻璃固化体析晶区位于 710 ~ 875 ℃,整个析晶区范围内析晶较弱。

玻璃固化体析晶区随着组分中碱土金属氧化物含量的降低而缩短,这与高场强 Mg^{2+}、Ca^{2+} 在高温区积聚作用有关,其含量越高,高温分相越严重,玻璃固化体的析晶倾向越大[13-14]。

2.3　物相分析

从图 1 中玻璃固化体的 DTA 曲线可以看出,所有的 DTA 曲线都只存在一个明显的析晶放热峰,其峰值在 780 ~ 816 ℃,因此选择 T_p 的平均值 800 ℃,研究了玻璃固化体在 800 ℃恒温热处理后的析晶情况和析晶率的变化规律。

图 3 为玻璃固化体在 800 ℃保温 3 d 后的表观图。可以看出,随着碱土金属氧化物含量的降低,玻璃固化体表观颜色由墨绿色逐渐变成黑色,表面玻璃光泽度明显增强。



(a) AE19　(b) AE15　(c) AE11　(d) AE7

图 3　玻璃固化体在 800 ℃保温 3 d 后的表观图

Fig. 3　Appearance images of waste glass at 800 ℃ for 3 d

AE19 玻璃固化体整体呈墨绿色,表面存在大颗粒结晶物质,完全失透,析晶程度严重;AE15 玻璃固化体整体呈浅绿色,表面观察到较为明显的颗粒结晶物质,内部玻璃相与晶相共存,析晶程度较严重;AE11 玻璃固化体整体呈黑色,颜色不均匀,表面观察到明显的裂纹和凸起,粗糙度增加,析晶程度较弱;AE7 玻璃固化体

整体呈黑色,样品表面具有玻璃光泽,析晶程度最弱。玻璃固化体表面光泽度的变化在一定程度上反映了固化体析晶倾向的强弱。从表观分析结果反映出:随着碱土金属氧化物含量降低,玻璃固化体析晶程度逐渐减弱。

图 4 为玻璃固化体在 800 ℃下保温 3 d 后的 XRD 谱。从图中可以看出,玻璃固化体热处理后主晶相为透辉石晶相,且衍射峰强度随着碱土金属氧化物含量降低而逐渐降低。

通过分析软件计算了玻璃固化体在析晶温度 800 ℃下热处理后的析晶率。AE19 和 AE15 玻璃固化体热处理后结晶相的衍射峰强度较高,析晶率分别为 28% 和 21%(体积分数);AE11 玻璃固化体热处理后结晶相的衍射峰强度较低,析晶率为 9%(体积分数);AE7 玻璃固化体热处理后结晶相的衍射峰强度最低,析晶率小于 5%(体积分数),这与玻璃固化体析晶后的宏观形貌观察结果一致。透辉石的生长主要受 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 扩散速率的影响,随着玻璃固化体中碱土金属氧化物含量的降低,玻璃的高温黏度增加,离子的扩散速率降低,抑制了透辉石晶体的快速生长。

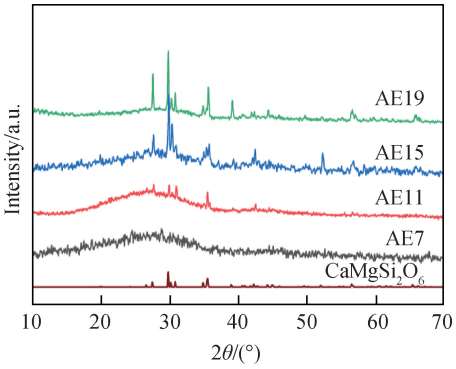


图 4　玻璃固化体在 800 ℃保温 3 d 后的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of waste glass at 800 ℃ for 3 d

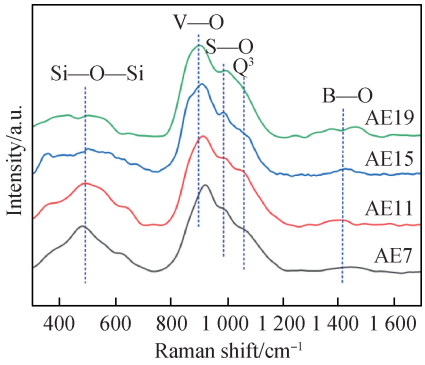


图 5　不同碱土金属氧化物含量玻璃固化体的拉曼光谱

Fig. 5　Raman spectra of waste glass with different alkaline earth metal oxide content

2.4　拉曼光谱分析

2.4.1　玻璃固化体的拉曼光谱分析

图 5 为不同碱土金属氧化物含量玻璃固化体的拉曼光谱,拉曼光谱结果和振动类型如表 3 所示。从整体上来看,拉曼光谱中有三个较宽的谱带,从低波数区域开始,450 ~ 850 cm^{-1} 处为 Si—O 和 B—O 弯曲振动谱区;中间区域 850 ~ 1 250 cm^{-1} 处主要为 V—O、S—O 和 Si—O 结构单元 Q^n 伸缩振动谱区(n 代表桥氧的数量,n 越高,网络聚合度越高)[15];高波数区域 1 250 ~ 1 550 cm^{-1} 处主要为[BO_3]结构 B—O 伸缩振动谱区[16]。从拉曼光谱中可以发现,随着碱土金属氧化物含量的降低,Si—O 非对称伸缩振动峰(Q^3)的位置逐渐向高波数移动,Si—O—Si 弯曲振动拉曼散射峰强度明显增强,这说明玻璃固化体硅氧网络聚合度增强。玻璃的结晶能力与玻璃网络的连接程度有关,玻璃网络聚合度越低,玻璃固化体越容易结晶。碱土金属氧化物 CaO、MgO 和 BaO 会在玻璃网络中引入大量的游离氧,使原本完整的硅氧键断裂,非桥氧数目增加,硅氧网络解聚,玻璃网络的稳定性下降,析晶倾向增强。

表 3　拉曼光谱结果和振动类型[17-18]

Table 3　Results of Raman spectra and vibration types[17-18]

Vibration type	Wave number/cm^{-1}
O—V—O bending vibration	370
Si—O—Si bending vibration	~500
V—O stretching vibration in [VO_4]	895
S—O symmetric vibration	990 ~ 1 000
Si—O asymmetric stretching vibration in Q^3	1 050 ~ 1 075
B—O asymmetric stretching vibration in [BO_3]	1 420

对 800 ~ 1 250 cm^{-1} 处 S—O、V—O 以及 Si—O 结构单元 Q^n 伸缩振动谱区进行分峰拟合,结果如图 6 所示。

该区域拟合后被分成四个谱带 Q^1(850 cm^{-1})、Q^2(900 ~ 950 cm^{-1}) + [VO_4](895 cm^{-1})、Q^3(1 000 ~ 1 075 cm^{-1})和 S—O 振动谱区(990 cm^{-1})。从拉曼光谱中可以发现,随着碱土金属氧化物含量的降低,S—O(990 cm^{-1})的对称伸缩振动模式强度明显降低,S—O 对称伸缩振动积分强度的大小在一定程度上反映了玻璃固化体中硫酸盐的溶解能力。在硼硅酸盐玻璃体系中,S 主要以硫氧四面体的形式存在于玻璃的解聚区。解聚区内的阳离子是硫氧四面体的电荷补偿剂。拉曼光谱结果表明,随着碱土金属离子含量的降低,硫酸盐的溶解度逐渐减小。硫酸盐溶解能力与玻璃网络结构的聚合度有关,碱土金属氧化物含量的降低使玻璃网络聚合度增强,导致包容硫酸盐 SO_4^{2-} 四面体结构空腔数量减少,硫酸盐的溶解能力下降。碱土金属氧化物含量的改变也造成了下部和中部谱区硼酸盐和硅酸盐单元键结构的细微变化,由于存在元素种类较多,散射峰相互叠加,难以一一作出归属,需要进一步分析来确定这些变化。

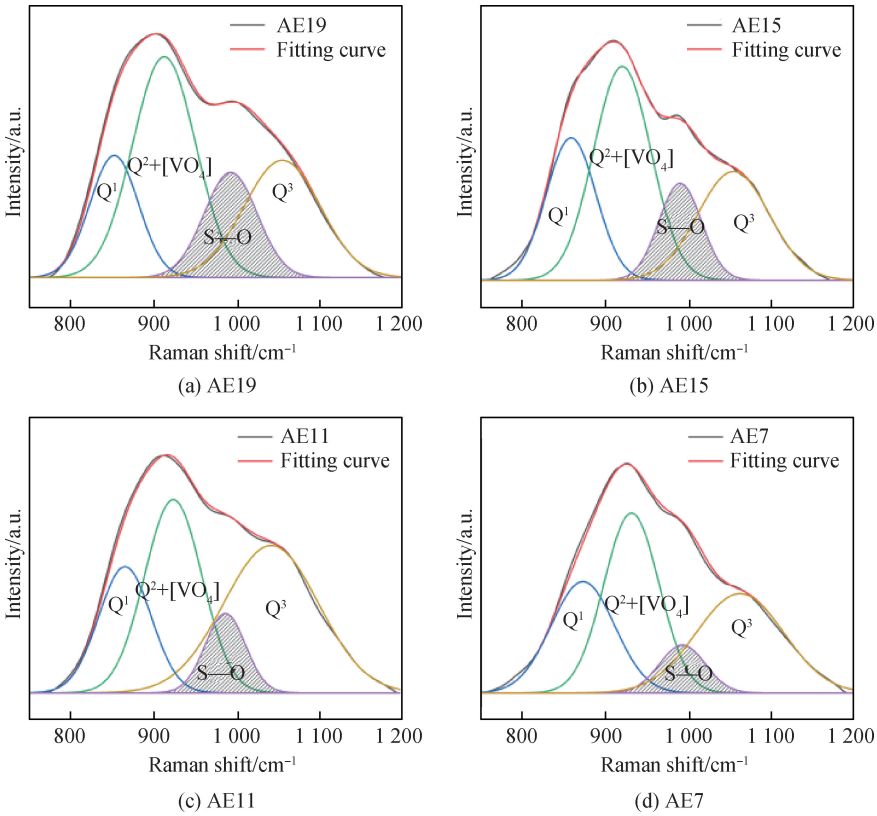


图 6　玻璃固化体的拉曼光谱及拟合峰

Fig. 6　Raman spectra and fitting peaks of waste glass

2.4.2　玻璃固化体析晶后的拉曼光谱分析

图 7 为玻璃固化体在 800 ℃下保温 3 d 后析晶样品的拉曼光谱。AE19、AE15 玻璃固化体在 800 ℃保温处理后的样品在 1 016 cm^{-1}、679 cm^{-1}、408 cm^{-1}和 333 cm^{-1}位置出现十分尖锐的拉曼峰,析晶样品的拉曼峰与标准透辉石的 4 个特征峰(1 013 cm^{-1}、665 cm^{-1}、390 cm^{-1}和 324 cm^{-1})基本符合,峰形、峰位基本一致;AE11、AE7 玻璃固化体在 800 ℃下保温处理后的晶体拉曼峰强度较低,玻璃固化体的析晶率比较低,所析出的晶相中还混杂着玻璃相,说明析晶能力比较弱。在碱土金属氧化物质量分数低于 11% 的玻璃固化体中检测到的晶体拉曼峰强度较低,呈现较好的玻璃态宽峰。

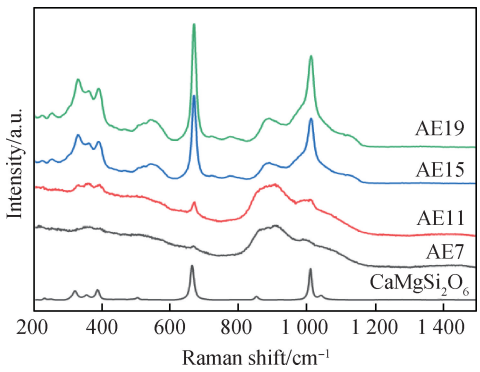


图 7　玻璃固化体热处理后析晶样品的拉曼光谱

Fig. 7　Raman spectra of crystalline samples from waste glass after heat treatment

标准透辉石的拉曼光谱图(RRUFF 数据库,#X050057)中 4 个特征峰(见表 4)分别对应 M—O(M:Mg,Ca)伸缩振动、Mg—O 伸缩振动、Si—O—Si 弯曲振动和 Si—O^-(非桥氧)对称伸缩振动。玻璃固化体热处理后在 333 cm^{-1}、408 cm^{-1}、679 cm^{-1}和1 016 cm^{-1}位置出现尖锐的拉曼散射峰,拉曼散射峰峰位略有偏移,这表明析晶相成分与透辉石存在些许差异,这可能是由于 Fe、Na、Cr、Al 和 Ni 等元素进入透辉石晶格位置。

表 4　拉曼光谱结果和振动类型[19]

Table 4　Results of Raman spectra and vibration types[19]

Wave number/cm^{-1}		Vibration type
$CaMgSi_2O_6$	Experimental	
324	333	M—O stretching vibration, M—O(Mg, Ca) bond
390	408	Mg—O stretching vibration
665	679	Si—O—Si bending vibration
1 013	1 016	Si—O^- stretching vibration

综上所述,玻璃固化体中碱土金属氧化物含量、离子场强、玻璃网络聚合度是影响析晶和硫酸盐溶解度的主要因素。玻璃固化体中碱土金属氧化含量降低,使其析晶性能得以优化,但是会导致玻璃中硫酸盐溶解度的下降。基于上述分析结果,玻璃固化体中碱土金属氧化物适宜组成应保持在 11%(质量分数)以上。

2.5　化学稳定性分析

表 5 为 AE11 玻璃固化体在(90 ± 1) ℃条件下浸泡 7 d 后,Si、B、Na 和 La 元素的归一化浸出率。样品中 Si、B 和 Na 元素的浸出率($g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$)在 10^{-1}数量级,La 元素的浸出率在 10^{-3}数量级,所有元素的浸出率均小于 1 $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$,表明玻璃固化体具有较好的抗浸出性能。

表 5　玻璃固化体静态浸出的测试结果

Table 5　Results of static leaching test of waste glass

Element	Si	B	Na	La
Normalized leaching rate/($g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$)	0.17	0.20	0.56	4×10^{-3}

3　结　论

(1)模拟高放废液玻璃固化体中碱土金属氧化物质量分数由 19% 降至 7%,析晶放热峰温度在 780 ~ 816 ℃时,析晶放热峰呈平缓增大的趋势。

(2)随碱土金属氧化物含量的降低,玻璃固化体析晶上限温度由 998 ℃下降至 875 ℃。玻璃固化体在 800 ℃热处理后主晶相为透辉石,析晶率随碱土金属氧化物含量的降低显著减小,玻璃稳定性增加,析晶倾向减弱。

(3)拉曼光谱分析表明,玻璃网络聚合度的增加能够显著增强玻璃固化体的抗析晶性能,但是碱土金属氧化物质量分数低于 11% 时,玻璃固化体中硫酸盐的溶解度有明显下降。基于此,碱土金属氧化物适宜组成应控制在 11%(质量分数)以上。

(4)优选配方 AE11 玻璃固化体(碱土金属氧化物质量分数为 11%)中 Si、B、Na 和 La 元素的归一化浸出率均小于 1 $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$。

参　考　文　献

[1] BAISDEN P A, CHOPPIN G R. Nuclear waste management and the nuclear fuel cycle[J]. Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 2007: 1-63.

[2] VIENNA J D. Nuclear waste vitrification in the United States: recent developments and future options[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2010, 1(3): 309-321.

[3] LIN K H. An overview of radioactive waste management technology development current status and trends[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology, 1991, 26(3): 373-393.

[4] PEGG I L. Turning nuclear waste into glass[J]. Physics Today, 2015, 68(2): 33-39.

[5] PLODINEC M. Borosilicate glasses for nuclear waste immobilisation[J]. Glass Technology, 2000, 41: 186-192.

[6] DONALD I W, METCALFE B, TAYLOR R. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 5851-5887.

[7] 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(s1):126-136.
LI Y S, ZHANG S D, XIAN L, et al. Progress in research and development of vitrification technology for high-level radioactive liquid waste at CIAE[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2020, 54(s1): 126-136 (in Chinese).

[8] VOGEL W. Phase separation in glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1977, 25(1/2/3): 170-214.

[9] 杨永刚,张振涛,华小辉,等. 模拟高放玻璃固化体的析晶行为[J]. 核化学与放射化学,2014,36(5):317-320.
YANG Y G, ZHANG Z T, HUA X H, et al. Crystallization of the simulated HLW glass[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2014, 36(5): 317-320 (in Chinese).

[10] 刘丽君,李 扬,徐建华. 模拟高放废物玻璃固化体析晶率的测定[J]. 世界核地质科学,2014,31(1):376-381.
LIU L J, LI Y, XU J H. Quantify the extent of crystallization in simulated high level waste glass[J]. World Nuclear Geoscience, 2014, 31(1): 376-381 (in Chinese).

[11] LUCKSCHEITER B, NESOVIC M. Development of glasses for the vitrification of high level liquid waste (HLLW) in a joule heated ceramic melter[J]. Waste Management, 1996, 16(7): 571-578.

[12] KIM D S, HRMA P, SMITH D E, et al. Crystallization in simulated glasses from Hanford high-level nuclear waste composition range[R]. Pacific Northwest Laboratory. 1993.

[13] CAHN J W. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems[J]. The Journal of Chemical Physics, 1965, 42(1): 93-99.

[14] SUZUKI M, TANAKA T. Materials design for the fabrication of porous glass using phase separation in multi-component borosilicate glass[J]. ISIJ International, 2008, 48(11): 1524-1532.

[15] PARKINSON B G, HOLLAND D, SMITH M E, et al. Quantitative measurement of Q^3 species in silicate and borosilicate glasses using Raman spectroscopy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(17): 1936-1942.

[16] SAIKI K, SAKIDA S, BENINO Y, et al. Phase separation of borosilicate glass containing sulfur[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010, 118(1379): 603-607.

[17] LU X N, SUN R F, HUANG L P, et al. Effect of vanadium oxide addition on thermomechanical behaviors of borosilicate glasses: toward development of high crack resistant glasses for nuclear waste disposal[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 515: 88-97.

[18] MCKEOWN D A, MULLER I S, MATLACK K S, et al. X-ray absorption studies of vanadium valence and local environment in borosilicate waste glasses using vanadium sulfide, silicate, and oxide standards[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 298(2/3): 160-175.

[19] TRIBAUDINO M, MANTOVANI L, BERSANI D, et al. Raman spectroscopy of $(Ca,Mg)MgSi_2O_6$ clinopyroxenes[J]. American Mineralogist, 2012, 97(8/9): 1339-1347.