

ZrO₂ 对模拟高放废液玻璃固化体产品性能的影响

李少伟¹, 常 斐¹, 冯晨颖¹, 王佳腾¹, 王长福², 谭盛恒^{1,*}

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 东华理工大学 核科学与工程学院, 江西 南昌 330013

摘要: 玻璃固化是目前国内外公认的高放废液处理的可靠手段。在未来对动力堆高放废液进行玻璃固化时, 除了处理高放废液之外, 还需考虑处理在乏燃料后处理过程中产生的渣水。渣水的主要成分为锆粉, 因此在合并处理高放废液和渣水时, 渣水成分对玻璃固化工艺和玻璃固化体产品性能的影响主要体现为 ZrO₂ 的影响。本研究制备了不同 ZrO₂ 含量的模拟动力堆高放废液玻璃固化体, 结果表明: 玻璃固化体结构对 ZrO₂ 有很好的包容性; ZrO₂ 含量增加可使玻璃固化体密度显著增加, 摩尔体积显著降低, 抗浸出性能增强, 高温黏度增大, 但当玻璃固化体中包含 RuO₂ (质量分数 w=2%) 时, 玻璃固化体密度变化很小而摩尔体积极轻微降低, 高温黏度增加趋势加剧。固态核磁共振结果表明, ZrO₂ 含量增加会降低玻璃固化体 [SiO₄] 的聚合程度, 同时也会增加 [BO₄]/[BO₃] 的摩尔比例, 使玻璃固化体网络稳定性增强。

关键词: 高放废液; 玻璃固化; 渣水; 锆; 钇

中图分类号: TL941.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2026)02-0197-09

doi: 10.7538/hhx.2026.48.02.0197

Influence of ZrO₂ on Structure and Properties of Simulated High Level Liquid Waste Glasses

LI Shaowei¹, CHANG Jiong¹, FENG Chenying¹, WANG Jiateng¹,
WANG Changfu², TAN Shengheng^{1,*}

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

2. School of Nuclear Science and Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

Abstract: Vitrification is worldwide recognized as the most reliable technology for high level liquid waste(HLLW) immobilization. At present, the mainstream technologies for vitrification of high level liquid waste(HLLW) worldwide include joule-heated ceramic melter vitrification and two-step cold crucible induction melter(CCIM) vitrification. In the two-step cold crucible vitrification process, HLLW undergoes denitration and calcination sequentially in a rotary calciner to form calcined waste. The calcine is then fed into a cold crucible induction melter, where it is melted together with a glass-forming batch. Upon cooling, a homogeneous waste form is produced, achieving safe immobilization of radioactive waste. This study is based on the two-step cold crucible induction melter vitrification technology. Previous studies regarding glass formulation and process optimization have mainly focused on the direct treatment of high-level radioactive liquid waste. However, to meet practical engineering operation requirements, slag flushing

water co-generated during reprocessing must also be co-treated. According to source-term characterization, the main component of slag flushing water is metallic zirconium scraps (accounting for more than 90% (mass fraction, the same below)), accompanied by minor insoluble radionuclides including U, Pu, Ru, and Tc. Therefore, during the co-treatment of HLLW and slag flushing water, the effects of metallic zirconium scraps on the vitrification process and glass formulation must be carefully evaluated. In the two-step cold crucible vitrification process, metallic zirconium scraps are converted into zirconia (ZrO_2) during the first-stage rotary calcination. From the perspective of glass formulation design, the influence of slag flushing water is thus dominated by the effects of ZrO_2 on the structure and performance of the final glass waste form. In this study, glasses containing simulated HLLW and different amounts of ZrO_2 were prepared. The results show that the glass wastefrom structure is able to accommodate up to 6% ZrO_2 content. With the increase of ZrO_2 doping content in the borosilicate glass matrix, the glass density rises obviously while the molar volume decreases; meanwhile, both the chemical durability and high-temperature viscosity of the glass are enhanced. However, when 2% RuO_2 coexists in glass, the glass density and molar volume slightly change with ZrO_2 content while the glass viscosity largely increases. Moreover, the nuclear magnetic resonance (NMR) ^{29}Si and ^{11}B results suggest that ZrO_2 will depolymerize the $[SiO_4]$ connections in network backbone, whereas increase the ratio of $[BO_4]/[BO_3]$, thereby increasing the stability of glass network.

Key words: high level liquid waste; vitrification; radioactive sludges; zirconium; ruthenium

乏燃料后处理过程会产生大量高放废液^[1-3]。这些高放废液具有放射性强、生物毒性大、释热性强、腐蚀性大等特点,对人类和环境的安全造成严重威胁。因此,高放废液的妥善处理、处置一直是制约我国核能可持续发展的关键瓶颈问题之一^[4]。目前,玻璃固化技术是国内外公认的高放废液处理的可靠手段:将高放废液中的核素在高温下以化学嵌入或物理包裹的形式固化进入玻璃基体,形成稳定、可靠的玻璃固化体,实现核素的有效固化^[5]。目前,国内外主流的高放废液玻璃固化技术包括焦耳加热陶瓷电熔炉玻璃固化技术和两步法冷坩埚玻璃固化技术。在两步法冷坩埚玻璃固化技术中,高放废液在回转煅烧炉中先后完成脱硝和煅烧,形成煅烧产物;煅烧产物进入冷坩埚感应熔炉,与基础玻璃共同熔融,冷却后形成玻璃固化体,实现废物固化处理^[6]。

本研究以两步法冷坩埚玻璃固化技术为载体。在前期的玻璃固化配方和工艺研究中,主要考虑了针对高放废液本身的处理;然而,为满足实际工程运行要求,后处理过程中同时产生的渣水也需要一并处理^[7]。根据源项输入,渣水的主要成分为金属锆屑(90%以上)和少量的不溶U、Pu、Ru、Tc等,因此,在同时处理高放废液和渣水时,需着重考虑金属锆屑对玻璃固化工艺和配方

的影响。在两步法冷坩埚玻璃固化技术中,金属锆屑将在第一步回转煅烧时转变为二氧化锆(ZrO_2),因此,从玻璃固化配方角度考虑,渣水的影响主要为 ZrO_2 对玻璃固化体产品结构与性能的影响。

关于 ZrO_2 在玻璃网络中的作用以及对玻璃性能的影响已有若干报道^[8-11]。在玻璃中 Zr^{4+} 的离子场强为 0.84 \AA^{-2} (6配位时, $1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$)或 0.77 \AA^{-2} (8配位时),在硼硅酸盐玻璃中表现为玻璃网络中间体^[11]。在民用玻璃行业中,由于 ZrO_2 为难熔氧化物,且会影响玻璃熔体卸料,因此 ZrO_2 并不是一种常见的添加物。在放射性废物玻璃固化研究方面,目前并无在基础玻璃中加入 ZrO_2 的先例,几乎所有玻璃固化体中的 ZrO_2 都来自于废物组成^[12]。目前,对于动力堆高放废液玻璃固化体体系中锆的影响研究较少,且均未考虑高放废液渣水中的 ZrO_2 含量。

本工作拟针对55 GWh/t(以U计,下同)燃耗动力堆乏燃料后处理高放废液(简称55 GWh/t高放废液),研究不同 ZrO_2 含量时含钆和不含钆模拟动力堆高放废液玻璃固化体结构与性能的变化情况,考察 ZrO_2 含量变化对玻璃固化体均匀性、高温黏度、化学稳定性、析晶特性、密度、玻璃转化温度等性能的影响,为含不同比例渣水的

高放废液处理提供数据和理论支持。

1 实验部分

1.1 实验原料

(1) 基础玻璃

基础玻璃为 CD19, 为研究团队针对模拟 55 GWd/t 高放废液所开发的基础玻璃配方, 其对模拟 55 GWd/t 高放废液具有良好的包容性, 相应的玻璃固化体产品也具备良好的性能。CD19 化学组成范围列入表 1。

表 1 CD19 基础玻璃化学组成

Table 1 Basic glass chemical composition of CD19

| 氧化物 | w |
|-------------------------------|---------|
| SiO ₂ | 50%~60% |
| B ₂ O ₃ | 15%~20% |
| 网络中间体A | 2%~5% |
| 网络中间体B | 2%~5% |
| 网络修饰体A | 5%~10% |
| 网络修饰体B | 10%~15% |
| 网络修饰体C | 2%~5% |

(2) 模拟 55 GWd/t 高放废液

使用了两种模拟 55 GWd/t 高放废液组成: 不含钐和含钐高放废液。不含钐高放废液采用 NiO 和 Co₂O₃ 等摩尔替代 PdO、Rh₂O₃; 含钐高放废液采用 RuO₂ 代表 PdO、Rh₂O₃ 和 RuO₂, 在玻璃中 RuO₂ 质量分数 w 设定为 2%(约等于真实高放废液玻璃固化体中 Ru、Rh 和 Pd 的含量总量)。两种模拟动力堆高放废液及所用化学试剂分别列入表 2, 模拟高放废液均按其氧化物质量分数配制、混合。为研究 ZrO₂ 对玻璃固化体结构与性能的影响, 在模拟高放废液中再单独添加不同含量的 ZrO₂。

1.2 实验仪器

iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、iCAP PRO XP 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), Thermo Fisher 公司; ME303T/02 密度计, 梅特勒-托利多有限公司; TA-DSC2500 差示扫描量热仪, TA 仪器有限公司; AVANCE NEO 核磁共振仪、D8 ADVANCE X 射线衍射仪, 布鲁克科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 玻璃固化体制备

将基础玻璃粉末(粒径小于 74 μm)和模拟动

表 2 模拟 55 GWd/t 高放废液化学组成

Table 2 Chemical composition of simulated 55 GWd/t high level radioactive waste

| 不含钐高放废液 | | 含钐高放废液 | |
|--------------------------------|--------|--------------------------------|--------|
| | w/% | | w/% |
| Na ₂ O | 9.89 | Na ₂ O | 9.89 |
| Ag ₂ O | 0.21 | Ag ₂ O | 0.21 |
| BaO | 5.16 | BaO | 5.16 |
| CdO | 0.30 | CdO | 0.30 |
| Ce ₂ O ₃ | 7.20 | Ce ₂ O ₃ | 7.20 |
| Cs ₂ O | 6.75 | Cs ₂ O | 6.75 |
| Eu ₂ O ₃ | 0.42 | Eu ₂ O ₃ | 0.42 |
| Gd ₂ O ₃ | 0.48 | Gd ₂ O ₃ | 0.48 |
| La ₂ O ₃ | 5.17 | La ₂ O ₃ | 5.17 |
| MoO ₃ | 13.18 | MoO ₃ | 13.18 |
| Nd ₂ O ₃ | 13.45 | Nd ₂ O ₃ | 13.45 |
| NiO | 3.61 | Pr ₂ O ₃ | 3.33 |
| Pr ₂ O ₃ | 3.33 | Rb ₂ O | 0.97 |
| Rb ₂ O | 0.97 | RuO ₂ | 9.09 |
| Co ₂ O ₃ | 8.12 | SeO ₂ | 0.19 |
| SeO ₂ | 0.19 | Sm ₂ O ₃ | 2.42 |
| Sm ₂ O ₃ | 2.42 | SnO | 0.15 |
| SnO | 0.15 | SrO | 2.27 |
| SrO | 2.27 | TeO ₂ | 1.52 |
| TeO ₂ | 1.52 | Y ₂ O ₃ | 1.43 |
| Y ₂ O ₃ | 1.43 | ZrO ₂ | 12.44 |
| ZrO ₂ | 12.44 | MnO | 1.32 |
| MnO | 1.32 | 总计 | 100.00 |
| 总计 | 100.00 | | |

力堆高放废液(55 GWd/t)中的有效氧化物按质量分数 0.78 : 0.22 的比例混合(约 200 g), 再在混合物中加入 w 为 1%~6% 的 ZrO₂。将混合物在玛瑙研钵中充分搅拌使其均匀, 然后将混合物移入 300 mL 高纯刚玉坩埚中。将高纯刚玉坩埚置于高温电阻炉中, 随炉升温至 1150 °C(升温时间为 5 h)后保温 3 h, 待玻璃熔体澄清后将坩埚取出, 将玻璃熔体倒入预热的石墨模具之中。待玻璃熔体颜色变暗后将其转移至预热 550 °C 的退火炉中, 退火 1 h 后关闭退火炉, 样品随炉冷却至室温。

1.3.2 样品表征

将部分玻璃固化体样品进行切割、粉碎和研磨, 经 200 目过筛后得到玻璃固化体样品粉末, 进行化学稳定性、固态核磁共振(NMR、²⁹Si 谱和 ¹¹B 谱)、析晶率、差热曲线和高温黏度等测量。

将另一部分玻璃固化体样品进行切割、打磨和抛光,经清洗和干燥后得到玻璃固化体切片,做密度分析。

(1) 密度。采用阿基米德排水法测量玻璃样品块体密度,测量介质为超纯水,测量温度为室温,每个样品测量10次,取平均值。

(2) 析晶率。采用X射线衍射法检测玻璃样品内的晶体相物相及含量,铜靶 $K\alpha$, 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$, 步长 0.02° , 扫描时间 0.4 s 。

(3) 化学稳定性。采用7天 PCT-B 法(粉末)测试玻璃固化体样品的化学稳定性,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法与电感耦合等离子体质谱法联用(ICP-OES/MS)方法检测浸出液的元素浓度和浸出后样品质量,获得主要元素的归一化失重量和样品总失重量。元素 i 的归一化失重量(NL_i)由式(1)计算。

$$NL_i = \frac{\rho_i V}{S w_i} \quad (1)$$

式中: ρ_i 为浸出液中元素 i 的质量浓度, g/L ; V 为去离子水的体积, L ; S 为粉体的表面积, m^2 ; w_i 为样品中元素 i 的质量分数。每个样品做三份平行样,计算其平均值;同时,设置两组空白样进行对照实验。

(4) 高温黏度。测量温度范围为 $950 \sim 1150^\circ\text{C}$, 采用专用刚玉转子和刚玉坩埚,每个温度点采集50个黏度数据点,取平均值。

(5) 差热分析。采用差热分析法获得玻璃样品的转化温度,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛保护。

(6) 固态核磁共振。采用固态核磁共振(^{29}Si 、 ^{11}B), 磁场强度为 9.4 T , 共振频率为 104 MHz , 所用样品为过200目筛的粉末样品。分析玻璃网络的聚合度、网络结构特征和晶体特征。

2 结果与讨论

2.1 ZrO_2 对玻璃固化体性能的影响

2.1.1 密度和摩尔体积

不同 ZrO_2 含量玻璃固化体的密度和摩尔体积示于图1。由图1(a)可知, ZrO_2 的添加可使玻璃固化体密度增加:当玻璃固化体中无 RuO_2 时,玻璃固化体密度随 ZrO_2 含量增加而增加得较为明显,从 2.797 g/cm^3 (无 ZrO_2) 增至 2.839 g/cm^3 ($w(\text{ZrO}_2)=4\%$), 之后不再明显变化;当玻璃固化体中 $w(\text{RuO}_2)$ 为 2% 时,玻璃固化体密度随 ZrO_2 含量增加而轻微增加,从 2.837 g/cm^3 (无 ZrO_2) 增至 2.845 g/cm^3 ($w(\text{ZrO}_2)=4\%$)。 ZrO_2 的密度比硼硅酸盐玻璃基体略大,因此,当 ZrO_2 进入玻璃之后,玻璃固化体的总体密度会有所增加。然而,由于 ZrO_2 主要加入玻璃骨架结构(以 $[\text{ZrO}_6]$ 形式接入)^[13], 而不是进入玻璃网络间隙,因此 ZrO_2 的加入不会显著增加玻璃固化体的密度。此外,由于 RuO_2 密度较大(约 6 g/cm^3), 含贵金属玻璃固化体的密度会更大,所以此时 ZrO_2 对密度的影响作用更小。

由图1(b)可知,不同 ZrO_2 含量玻璃固化体的摩尔体积均随 ZrO_2 添加量的增加而线性下降:当 $w(\text{RuO}_2)$ 为 0 时,摩尔体积从 $24.9\text{ cm}^3/\text{mol}$ ($w(\text{ZrO}_2)=$

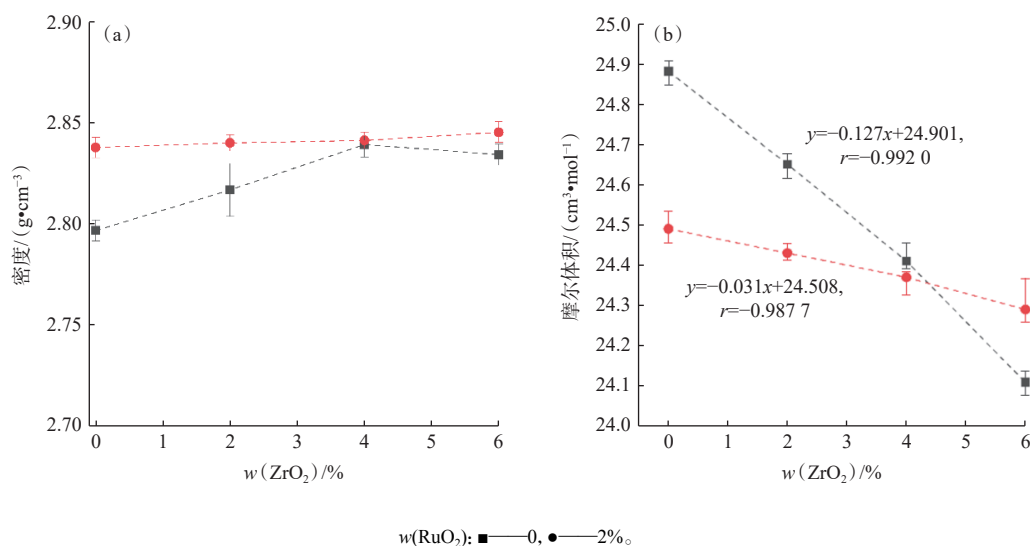


图1 不同 ZrO_2 含量玻璃固化体的密度(a)和摩尔体积(b)

Fig. 1 Density(a) and molar volume(b) of glass-ceramic waste forms with different ZrO_2 contents

0) 下降至 $24.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($w(ZrO_2)=6\%$); 当 $w(RuO_2)$ 为 2% 时, 摩尔体积从 $24.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($w(ZrO_2)=0$) 下降至 $24.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($w(ZrO_2)=6\%$)。玻璃固化体的摩尔体积下降表明 ZrO_2 的加入使得玻璃网络结构更加紧密, 即增加了玻璃网络的聚合程度。 Zr 在玻璃中可能以 $Si-O-Zr$ 和 $Zr-O-Zr$ 的连接形式存在, 形成网络骨架结构^[14]。

2.1.2 化学稳定性

不同 ZrO_2 含量玻璃固化体中各主要元素归一化失重量示于图 2。由图 2 可知: ZrO_2 含量变化并未造成玻璃固化体主要浸出元素种类的变化, 元素归一化失重量(PCT-B 法, 7 天) 超过 0.1 g/m^2 的元素包括 Si、B、Na、Cs、Li、Mo、Ca 和 Sr。不含 ZrO_2 的玻璃固化体也具备良好的抗浸出性, 但添加 ZrO_2 ($w(ZrO_2)$ 为 0~2%) 后可明显降低玻璃固化体的归一化失重量(Li、Mo、Na、B 和 Cs 的归一化失重量可降低约 1/4), 进一步提高固化体抗浸出性能。当 ZrO_2 质量分数在 2%~5% 之间时, 各主要元素的归一化失重量基本保持不变(除 Mo 的归一化失重量随 ZrO_2 含量的增加而增加外), 可认为继续添加 ZrO_2 含量不影响玻璃固化体的抗浸出性能。

2.1.3 高温黏度

图 3 为 ZrO_2 含量对玻璃固化体高温黏度的影响结果。由图 3 可知: 当 ZrO_2 质量分数在 0~2% 之间时, 玻璃固化体黏度随 ZrO_2 含量变大而增大, 但变化量较小, 在 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时保持在 $3.85 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 在 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时保持在 $50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 左右; 当 ZrO_2 含量继续增加时, 玻璃固化体高温黏度开始明显增大, $w(ZrO_2)$ 为 5% 的玻璃固化体在 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的黏度

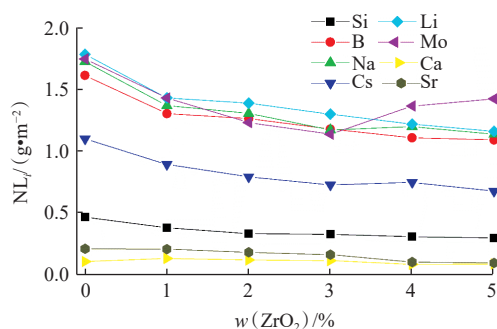


图 2 不同 ZrO_2 含量玻璃固化体中各主要元素归一化失重量(PCT-B 法)

Fig. 2 Normalized weight loss of major elements in glass-ceramic waste forms with different ZrO_2 contents(PCT-B method)

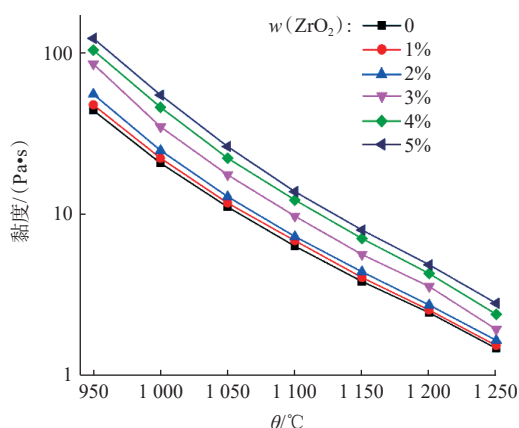


图 3 玻璃固化体高温黏度与 ZrO_2 含量关系

Fig. 3 Relationship between high-temperature viscosity of glass-ceramic waste forms and ZrO_2 content

已达到 $8.09 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。如果设定 $4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 仍为玻璃熔制及浇注的黏度值, 则 $w(ZrO_2)$ 为 4% 和 5% 时的熔制温度分别上升至 $1199 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1212 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

不同 ZrO_2 和 RuO_2 添加量对玻璃固化体在 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) 和 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) 的黏度的影响示于图 4。由图 4 可知: 当玻璃固化体中包含或不包含 RuO_2 时, ZrO_2 含量对玻璃固化体黏度的影响趋势较为相似, 当 $w(ZrO_2)$ 超过 2% 时, 玻璃固化体黏度显著上升; 当 ZrO_2 含量增加时, 包含和不包含 RuO_2 玻璃固化体样品的黏度差值开始变得明显, 在 $w(ZrO_2)$ 为 6% 时差距可达 30%。

2.1.4 玻璃转化温度和起始析晶温度

ZrO_2 含量对玻璃转化温度和起始析晶温度的影响示于图 5。由图 5 可知: 不同 ZrO_2 含量时玻璃固化体的玻璃转化温度均在 $520\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 且 ZrO_2 含量越高玻璃转化温度越高。通常而言, 玻璃转化温度越高表明玻璃网络结构越紧密^[15], 这与 ZrO_2 在玻璃网络中的作用密切相关: Zr 可作为玻璃网络的形成剂促进玻璃网络的聚合, 从而增强玻璃的稳定性。玻璃固化体样品的差热分析曲线中玻璃析晶放热峰均不明显, 表明玻璃固化体在析晶温度范围内的析晶倾向较低, 具有良好的热稳定性。少量 ZrO_2 的增加(0~2%)使得玻璃固化体的起始析晶温度上升(约 $20 \text{ }^\circ\text{C}$), 但 2%~5% ZrO_2 添加量时无明显影响, 总体上保持在 $675 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

2.2 ZrO_2 对玻璃固化体结构的影响

2.2.1 NMR 测试结果

玻璃固化体结构中 B 的配位可反映玻璃网络

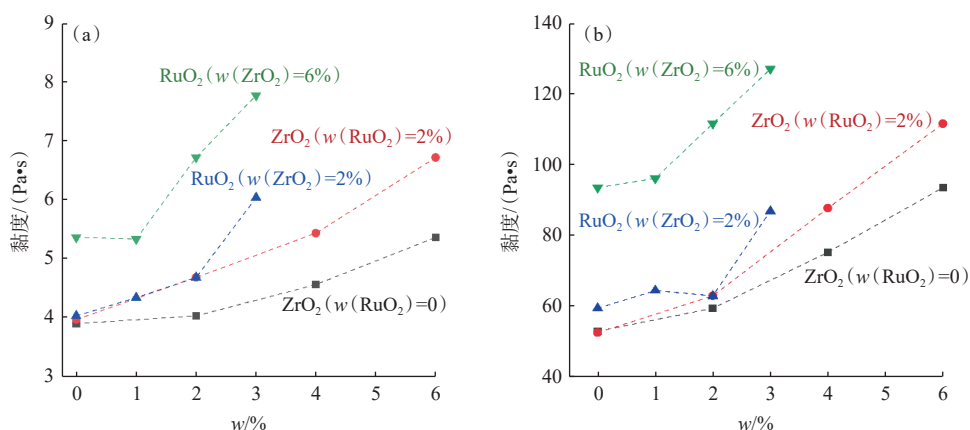


图4 不同ZrO₂和RuO₂添加量对玻璃固化体在1150 °C(a)和950 °C(b)的黏度的影响

Fig. 4 Effects of different additions of ZrO₂ and RuO₂ on viscosity of glass-ceramic waste forms at 1150 °C(a) and 950 °C(b)

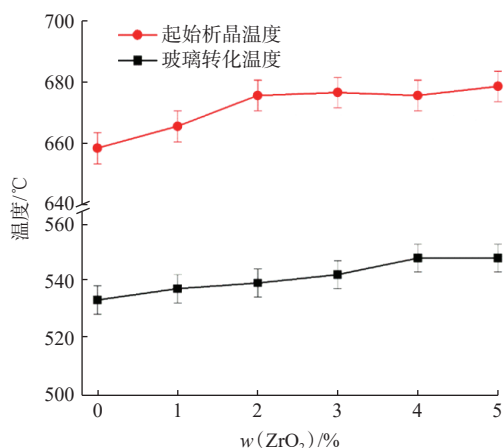


图5 ZrO₂含量对玻璃转化温度和起始析晶温度的影响

Fig. 5 Effect of ZrO₂ content on glass transition temperature and onset crystallization temperature

的结构特征。不同ZrO₂含量玻璃固化体样品的NMR ¹¹B图谱示于图6。由图6可知:所有样品均在12、-0.9、-1.8 ppm位置出现振动峰,表明B在所有样品中均同时存在三配位(12 ppm)和四配位(-0.9、-1.8 ppm)两种结构^[16-17]。通过对核磁共振谱图的分峰处理(-40~60 ppm)和拟合计算,可获得各玻璃固化体网络结构中[BO₃]/[BO₄]的摩尔比。

[BO₃]和[BO₄]两种配位结构在不同玻璃固化体中的摩尔分数(x)列入表3。由表3可知,少量ZrO₂的加入可较明显地提升玻璃网络结构中[BO₄]四面体的比例,促进网络结构的聚合程度,但之后[BO₄]/[BO₃]摩尔比基本保持不变。

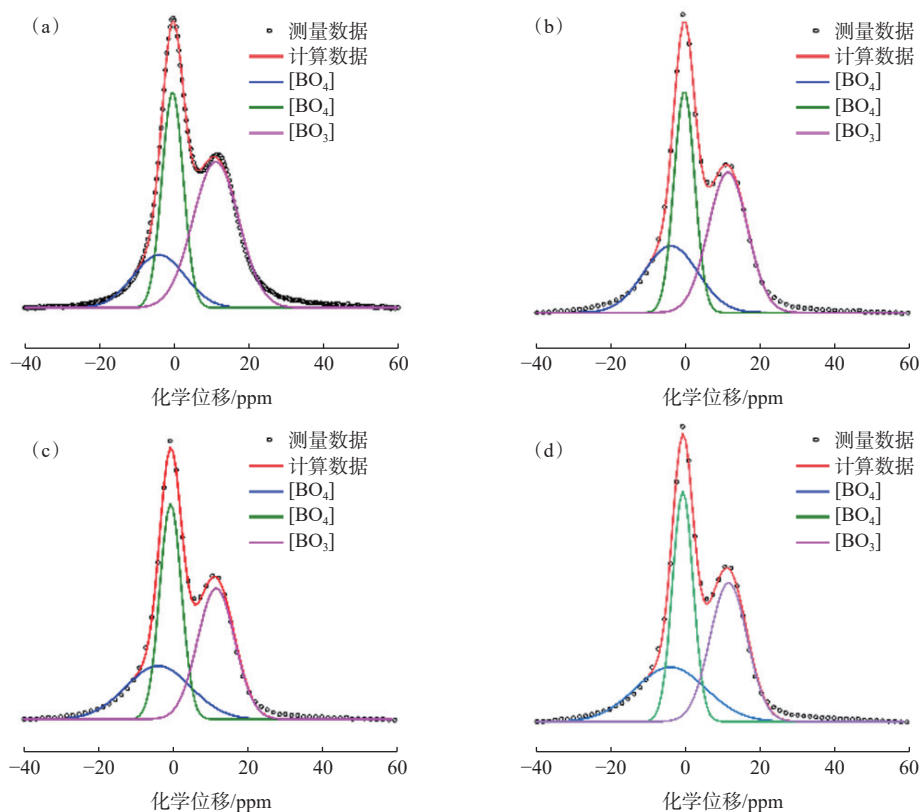
图7为NMR ²⁹Si谱测试结果。由图7可知:Si在硼硅酸盐玻璃体系中主要为四配位结构([SiO₄]),根据每个[SiO₄]所连接离子的不同,可

将[SiO₄]分为Q¹、Q²、Q³、Q⁴等几类,其中Qⁿ中的n表示每个[SiO₄]所连接[SiO₄]的数量,进而对硼硅酸盐玻璃的主体结构进行分析。对-115~-70 ppm范围内谱峰的分峰进行拟合处理计算^[18-19],计算结果列入表4。根据图7解谱结果:玻璃固化体样品中主要存在Q¹、Q²和Q³三种[SiO₄]网络结构;随着ZrO₂含量的增加,可发现玻璃固化体网络中的Q³和Q²明显变少,Q¹比例逐渐增加,当ZrO₂含量为0时,Q¹、Q²和Q³的占比(x)分别为13%、71%和16%,而当w(ZrO₂)增至6%时,Q¹、Q²和Q³的占比分别变化为34%、57%和9%。

通过对玻璃固化体网络结构中B和Si结构的解析,可以发现ZrO₂的加入对Si的结构影响比较大,对B的结构影响较小。[SiO₄]四面体结构的解聚(Qⁿ的n值下降)主要是因为Zr在玻璃网络中以[ZrO₆]形式与[SiO₄]相连,使得原本聚合度高的Si-O-Si键变成了Si-O-Zr键^[17]。然而,尽管[SiO₄]四面体的聚合度下降,但是新生成的Si-O-Zr键表现出更好的化学稳定性和热稳定性,使得玻璃固化体的归一化失重量下降、玻璃转化温度升高,玻璃黏度增大。同时,玻璃固化体结构[BO₄]/[BO₃]摩尔比的轻微上升表明原有的二维[BO₃]结构向三维[BO₄]结构转变,增加了玻璃网络的连接程度,有利于玻璃网络的稳定性。这一变化也与玻璃固化体B的归一化失重量变化相对应:随着ZrO₂含量的增加,B的归一化失重量发生了轻微的下降。综上所述,玻璃固化体中ZrO₂的加入有利于增强玻璃网络结构的稳定性。

2.2.2 析晶率

不同ZrO₂含量玻璃固化体(不含贵金属)常



(a)——Z0R0, (b)——Z2R0, (c)——Z4R0, (d)——Z6R0;

Z0R0 代表 w(Zr) 为 0, w(Ru) 为 0, 依次类推。

图 6 不同 ZrO₂ 含量玻璃固化体样品的 NMR ¹¹B 图谱

Fig. 6 NMR ¹¹B spectra of glass-ceramic waste form samples with different ZrO₂ contents

表 3 [BO₃] 和 [BO₄] 两种配位结构在不同玻璃固化体中的占比

Table 3 Percentages of two coordination structures [BO₃] and [BO₄] in different glass-ceramic waste forms

| 样品编号 | x([BO ₄])/% | x([BO ₃])/% |
|------|-------------------------|-------------------------|
| Z0R0 | 52 | 48 |
| Z2R0 | 60 | 40 |
| Z4R0 | 63 | 37 |
| Z6R0 | 62 | 38 |

温 XRD 图谱示于图 8。由图 8 可知: 当玻璃固化体样品不含贵金属时, 不同 ZrO₂ 含量玻璃固化体样品均表现为完全的无定形态玻璃特征, 未发现玻璃固化体样品内部有任何析晶相的存在。

不同 ZrO₂ 含量含 RuO₂ 玻璃固化体的常温 XRD 图谱示于图 9。由图 9 可知: 当玻璃固化体中同时含有 RuO₂ 时, 不同 ZrO₂ 含量玻璃固化体样品均可检测到明显的晶体峰(2θ=28.1°、35.1°、40.1°和 54.5°)。经物相鉴定这些晶体衍射峰均属

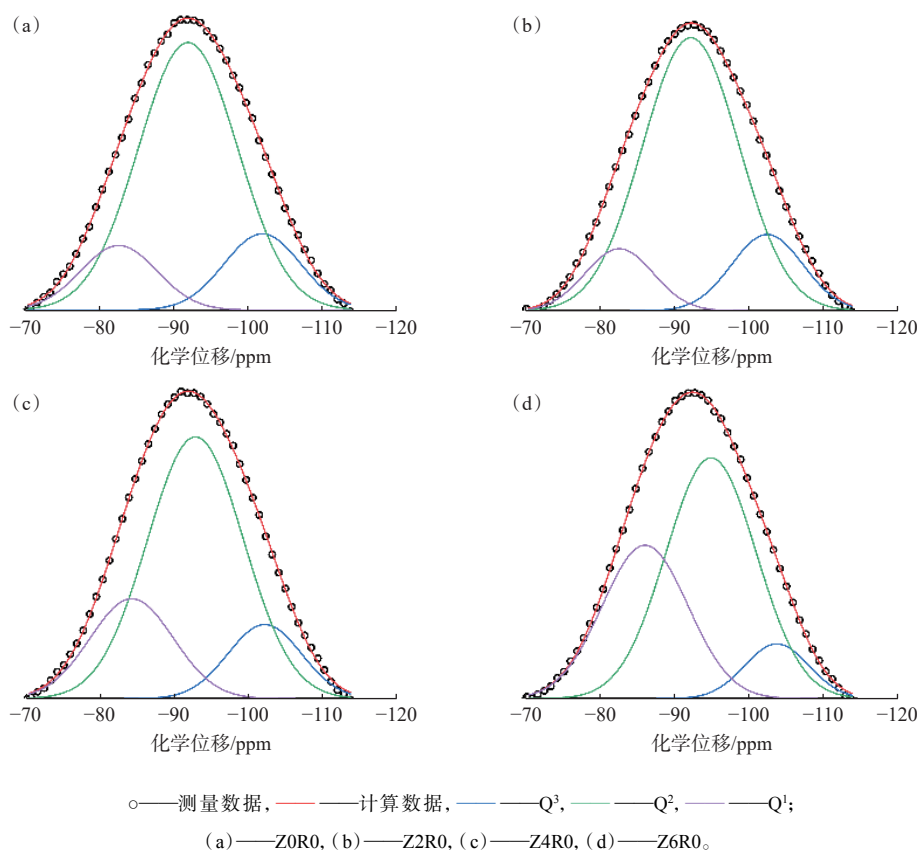
于四方晶系的 RuO₂ 晶体, 未发现 ZrO₂ 含量增加导致的其它物相生成的情况。

同时, 通过对图 9(a) 和(b)的对比可发现, 当 w(ZrO₂) 由 2% 增加至 6% 时, 玻璃固化体中 RuO₂ 的保留量有一定上升, 表明 ZrO₂ 含量的增加有助于降低玻璃熔制过程中 RuO₂ 的挥发。ZrO₂ 对 RuO₂ 挥发的抑制作用可能来自于两点: (1) 如前所述, ZrO₂ 含量的增加增大了玻璃熔体的黏度, 从而降低了玻璃熔体在高温下的挥发作用, 进而使得其中 RuO₂ 的挥发量变少; (2) 在玻璃熔体结构中 ZrO₂ 以 [ZrO₆] 形式存在, 可与 Cs⁺、Na⁺ 等离子结合^[11], 从而减少了 CsRuO₄ 等极易挥发物质的结合^[20], 因此 Cs 和 Ru 的挥发均得到了一定程度的缓解。

3 结论

对不同 ZrO₂ 含量模拟动力堆高放废液玻璃固化体的结构和性能进行了分析, 得到结论如下:

(1) 玻璃固化体对 ZrO₂ 有良好的包容性,

图 7 不同 ZrO_2 含量玻璃固化体样品的 NMR ^{29}Si 图谱Fig. 7 NMR ^{29}Si spectra of glass-ceramic waste form samples with different ZrO_2 contents表 4 不同 ZrO_2 含量玻璃固化体中的 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 占比Table 4 Percentages of Q^1 , Q^2 , and Q^3 in different glass-ceramic waste forms

| 样品编号 | $x(Q^1)/\%$ | $x(Q^2)/\%$ | $x(Q^3)/\%$ |
|------|-------------|-------------|-------------|
| Z0R0 | 13 | 71 | 16 |
| Z2R0 | 12 | 73 | 15 |
| Z4R0 | 21 | 65 | 14 |
| Z6R0 | 34 | 57 | 9 |

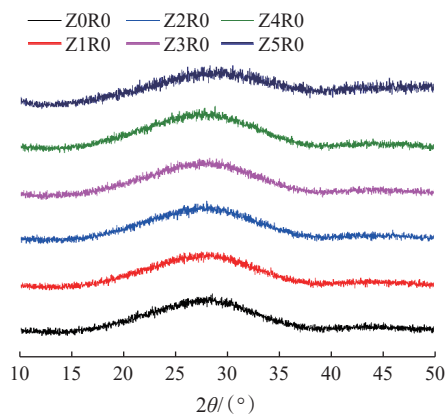
$w(ZrO_2)$ 为 0~6% 时均未发生分相或析晶;

(2) 无 Ru 时, ZrO_2 含量增加会增大玻璃固化体的密度, $w(ZrO_2)$ 由 0 到 4%, 固化体密度由 $2.797 g/cm^3$ 增至 $2.839 g/cm^3$, 之后无明显变化;

(3) 无 Ru_2O 时, ZrO_2 含量增加会降低玻璃固化体的摩尔体积, $w(ZrO_2)$ 由 0 到 6%, 摩尔体积从 $24.9 cm^3/mol$ 降至 $24.1 cm^3/mol$;

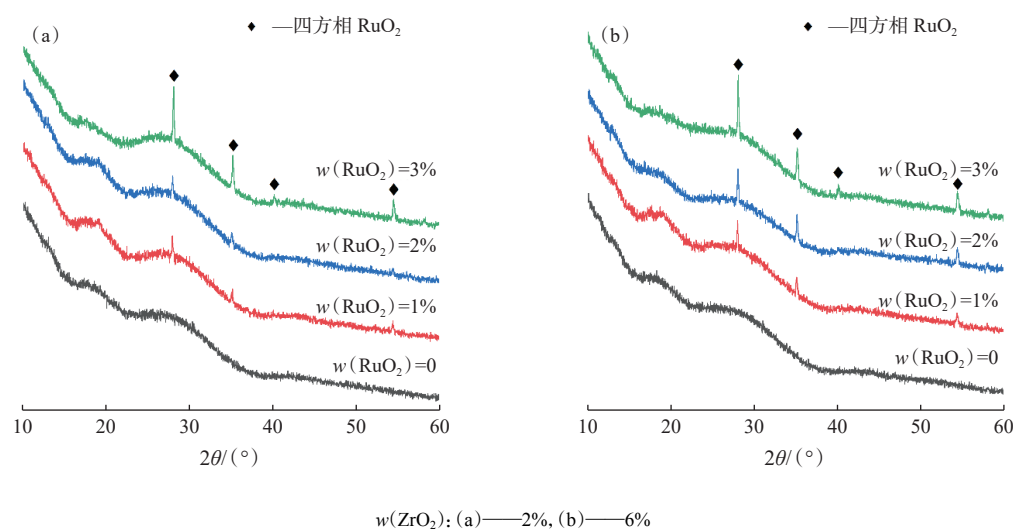
(4) ZrO_2 含量增加会增大玻璃固化体的黏度, $1150\text{ }^\circ C$ 时, $w(ZrO_2)$ 由 0 到 5%, 黏度由 $3.85 Pa\cdot s$ 增至 $8.09 Pa\cdot s$, 增幅超过 100%;

(5) ZrO_2 含量增加会增强玻璃固化体的化学

图 8 不同 ZrO_2 含量玻璃固化体(不含贵金属) 常温 XRD 图谱Fig. 8 Room-temperature XRD patterns of glass-ceramic waste forms with different ZrO_2 contents (without precious metals)

稳定性和热稳定性;

(6) ZrO_2 含量增加会降低玻璃固化体 $[SiO_4]$ 的聚合程度, 少量的 $w(ZrO_2)$ 增加还会显著增加 $[BO_4]/[BO_3]$ 的摩尔比例 ($w(ZrO_2) > 2\%$ 时基本不变), 提高玻璃网络结构的稳定性。

图9 不同 ZrO₂ 含量含 RuO₂ 玻璃固化体的常温 XRD 图谱Fig. 9 Room-temperature XRD patterns of RuO₂-containing glass-ceramic waste forms with different ZrO₂ contents

参考文献:

- [1] 顾忠茂.核废物处理技术[M].北京:中国原子能出版社,2009.
- [2] 罗上庚.放射性废物处理与处置[M].北京:中国环境科学出版社,2007.
- [3] 贺诚,张华,李争,等.煅烧条件对模拟高放废液煅烧产物物理化学性质的影响[J].核化学与放射化学,2021,43(6):465-472.
- [4] 刘丽君,郗东生,周慧,等.高硫高钠高放废液玻璃固化的配方验证[J].核化学与放射化学,2014,36(3):163-168.
- [5] Tan S. Glass-based stabilization/solidification of radioactive waste[M]//Low carbon stabilization and solidification of hazardous wastes. Amsterdam: Elsevier, 2022: 433-447.
- [6] 刘丽君,郗东生,李扬,等.冷坩埚玻璃固化模拟高放废液的24 h连续运行实验研究[J].原子能科学技术,2018,52(12):2214-2221.
- [7] 谭盛恒,常斐,王佳腾,等.动力堆高放废液煅烧产物与玻璃基体熔融反应过程研究[J].原子能科学技术,2025,59(1):46-56.
- [8] Quintas A, Caurant D, Majérus O, et al. ZrO₂ addition in soda-lime aluminoborosilicate glasses containing rare earths: impact on the network structure[J]. J Alloys Compd, 2017, 714: 47-62.
- [9] Qian M, Xue T, Fan S, et al. Influence of ZrO₂ content on the chemical durability and structure of P₂O₅-Fe₂O₃-Al₂O₃-Na₂O-ZrO₂ glass ceramics[J]. J Non Cryst Solids, 2022, 582: 121446.
- [10] Lu X, Deng L, Kerisit S, et al. Structural role of ZrO₂ and its impact on properties of boroaluminosilicate nuclear waste glasses[J]. Npj Mater Degrad, 2018, 2: 19.
- [11] Bergeron B, Galois L, Jollivet P, et al. First investigations of the influence of IVB elements(Ti, Zr, and Hf) on the chemical durability of soda-lime borosilicate glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2010, 356(44-49): 2315-2322.
- [12] Ojovan M I, Lee W E. An introduction to nuclear waste immobilisation[M]. Amsterdam: Elsevier, 2019.
- [13] 柳伟平,刘玉昆,徐东林,等.高放废液玻璃固化贵金属沉积研究进展[J].核化学与放射化学,2021,43(6):453-458.
- [14] Angeli F, Charpentier T, Gin S, et al. ¹⁷O 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel[J]. Chem Phys Lett, 2001, 341(1-2): 23-28.
- [15] Caurant D, Aubin-Chevaldonnet V, Loiseau P. Glasses-ceramic and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes by caurant[M]. Paris, France: Nova Science Publisher, 2009.
- [16] Caurant D, Majérus O, Fadel E, et al. Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO₃ by MAS NMR and Raman spectroscopies[J]. J Nucl Mater, 2010, 396(1): 94-101.
- [17] Magnin M, Schuller S, Mercier C, et al. Modification of molybdenum structural environment in borosilicate glasses with increasing content of boron and calcium oxide by ⁹⁵Mo MAS NMR[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(12): 4274-4282.
- [18] Jia R, Chang J, Fang G, et al. Effects of rare earth variation on feed-to-glass conversion during nuclear waste vitrification[J]. J Non Cryst Solids, 2022, 598: 121960.
- [19] Tsujimura T, Xue X, Kanzaki M, et al. Sulfur speciation and network structural changes in sodium silicate glasses: constraints from NMR and Raman spectroscopy[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68(24): 5081-5101.
- [20] Ojovan M I. Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies[M]. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2011.