

# 高硫高钠高放废液玻璃固化配方研究

王孝强<sup>1,2</sup>, 庾先国<sup>3</sup>, 周 慧<sup>4</sup>, 张 威<sup>5</sup>, 李 哲<sup>1</sup>, 陈晓丽<sup>2</sup>, 罗洪盛<sup>2</sup>

1. 成都理工大学 核技术及自动化工程学院, 四川 成都 610059;

2. 中核四川环保工程有限责任公司, 四川 广元 628000; 3. 西南科技大学, 四川 绵阳 621000;

4. 中国原子能科学研究院, 北京 102413; 5. 中国核电工程有限公司, 北京 100840

**摘要:**中核四川环保工程有限责任公司(SEPEC)的高放废液采用玻璃固化法进行处理。这种高放废液中硫和钠的含量高,使得玻璃形成过程中的动力学过程变慢,限制了废物玻璃的包容量,产生“黄相”,对废物玻璃的质量带来不利影响。根据高放废液组成,准备多个废物玻璃配方开展实验室研究和论证,发现适当降低废物玻璃中Si和B的含量,提高碱性,添加 $Sb_2O_5$ 和 $V_2O_5$ ,以增加玻璃熔体中的氧负离子,有利于废物玻璃包容更多的 $Na_2SO_4$ 。对实验室的配方样品进行了比较筛选,改进后提出了最后的推荐配方。使用该配方,在德国PVA(prototype vitrification test facility)冷台架上进行试验验证,废物玻璃中没有出现“黄相”富集,测定了废物玻璃相应的工艺性能和产品质量,结果符合有关工艺和标准的要求。据此,SEPEC高放废液玻璃固化项目(VPC)的初步设计采纳了该配方。

**关键词:**玻璃固化;配方改进;初步设计

**中图分类号:**TL941.113 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2013)03-0180-13

**doi:**10.7538/hhx.2013.35.03.0180

## Glass Formulation Development on High-Sodium and High-Sulfur Bearing High Level Liquid Waste for Vitrification Process

WANG Xiao-qiang<sup>1,2</sup>, TUO Xian-guo<sup>3</sup>, ZHOU Hui<sup>4</sup>, ZHANG Wei<sup>5</sup>, LI Zhe<sup>1</sup>,  
CHEN Xiao-li<sup>2</sup>, LUO Hong-sheng<sup>2</sup>

1. Nuclear Technology and Automation Engineering College of Chengdu University of Technology,  
Chengdu 610059, China; 2. Sichuan Environmental Protection Engineering Co., Ltd.,

Guangyuan 628000, China; 3. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China;

4. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

5. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., China National Nuclear Corporation, Beijing 100840, China

**Abstract:** Glass vitrification technology will be used to treat high level liquid waste(HLLW) of Sichuan Environment and Protection Engineering Co. Ltd. (SEPEC). But this kind of HLLW contains high-sulfur and high-sodium, it slows down dynamic process of the form of glass, restricts oxide loading of the waste glass, and causes yellow phase. That impair the quality of waste glass. Using simulants include many kinds of glass formulations are prepared accordingly to contents of HLLW, and researched and verified. Decreasing the

contents of Si and B in basic glass to raise contain  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in waste glass; adding  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  content to increase oxygen ion in molten glass to increase its basicity. After compared the glass formulations and make improvements in laboratory, then the recommend formulation is given. Using this kind of glass formulation to do cold test on PVA facility to test the process properties and quality of waste glass, without accumulation of a separating yellow phase, the results meet the requests of its standards. Project of SEPEC (VPC) takes this kind of final glass formulation in its basic design documentation.

**Key words:** glass vitrification; formulation improvement; basic design

贮存在中核四川环保工程有限责任公司(SEPEC)的高放废液存在对环境造成污染的威胁,必须把它固化成一种稳定的形式,以便于长期、安全地贮存。国际上对高放废液的固化处理通常采用玻璃固化方法,为此针对SEPEC的高放废液进行了长期的玻璃固化配方研究。

玻璃对废物的包容能力有限,出于经济上的考虑,经过综合权衡,根据国际上已成功应用的成果,把这个包容率定为16%(质量百分数)。20世纪80年代晚期,实验室研制出一种推荐用于SEPEC高放废液玻璃固化项目(VPC)的玻璃料配方<sup>[1]</sup>,在20世纪90年代和21世纪初,使用这种配方分别在德国和中国进行了4轮冷台架运行试验<sup>[2-5]</sup>。由于SEPEC的高放废液中硫和钠的含量比较高,硫未能完全溶解进入废物玻璃中,以 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的形式,分离成液态的第二相(黄相),漂浮在熔融玻璃池的顶部,在运行期间富集。对上述4轮试验熔制玻璃的样品分析发现,大约三分之一熔制玻璃的化学稳定性不符合我国已颁标准《放射性废物体和废物包特性鉴定》EJ1186-2005<sup>[6]</sup>规定的要求。黄相的存在对玻璃的物理、化学性能影响很大,例如,玻璃固化体的抗浸出性能低、对放射性核素如Cs和Sr有很强的萃取倾向以及对玻璃熔池壁有腐蚀作用等。因此,黄相的存在对高放废液的处理过程和玻璃产品的质量等方面非常不利,影响玻璃固化生产运行和产品质量。

针对SEPEC高放废液的特点,为了使废物玻璃能全部包容废液中的硫,重新进行了SEPEC废液玻璃配方的研究。研究工作拟分为两步:在实验室进行配方的研究和筛选;在工业规模冷台架上对最后推荐配方的验证。在实验室研究中,首先应针对硫的性能,进行玻璃固化方面的玻璃化学研究,找出一种能完全包容硫的理论依据和思路<sup>[7-10]</sup>;再根据这种思路,在实验室工作中筛选

一种适合处理SEPEC废液特点的玻璃配方,然后通过工业规模冷台架的运行试验,验证这种配方在工业规模运行条件下的可行性。再通过对样品比对分析,检验这种配方的可靠性。

## 1 配方研究的材料和方法

### 1.1 实验室研究部分<sup>[11]</sup>

#### 1) 材料与仪器

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{YNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 等,均为市售分析纯。

RV Rotovisco HAAKE 高温粘度计、1689 Precision RLC Digibridge GenRad 熔融玻璃电导率测定仪、Perkin Elmer Optima 4300 DV 型 ICP-OES 分析仪器等,均为德国提供。

#### 2) 样品的准备

废物玻璃样品的准备方式分3种:(1)把组成玻璃料的氧化物根据一般程序制造出玻璃料,并与废物成分混合;(2)把组成玻璃料的氧化物直接与废物氧化物混合制造出玻璃样品;(3)在玻璃料制造前,有选择地把有些氧化物从玻璃料中去除,把它们混合到废物玻璃中,并按照方式(1)准备该废物玻璃样品。废物玻璃样品成分列于表1。

由于熔制反应在开放式坩埚中进行,部分硫在高温下会以 $\text{SO}_2$ 或 $\text{SO}_3$ 的形式挥发掉,为了使废物玻璃中保留足够的硫( $\text{SO}_4^{2-}$ 在玻璃中的质量分数至少为0.816%),故在每个废物玻璃样熔制前,提前加入超过目标值的硫酸钠试剂( $\text{SO}_4^{2-}$ 质量分数为1.0%、1.5%和2.0%)。

废物玻璃样品熔制的条件:1050℃下在1个刚玉杯中熔制2h,把2个平行的玻璃批样转换成玻璃。其中一个不用任何机械搅拌,另一个在熔制时手工搅拌(每10min搅拌10s)。

表 1 由核废物处理研究所(INE)分析室测量的模拟液样品分析结果及其与目标值的比较

Table 1 Analytical results of the chemical composition of a VPC simulant sample obtained from the manufacturer for control measurements by the INE-analytical laboratory

元素 (Elements) <sup>1)</sup>	氧化物 (Oxides)	VPC 模拟废液废物氧化物测量结果 (Total oxides in VPC simulant)/(g · L <sup>-1</sup> )	VPC 模拟废液废物氧化物目标值 (Target oxides in VPC simulant)/(g · L <sup>-1</sup> )
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.116	8.820
Ba	BaO	0.010	0.128
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.625	1.810
Cs	Cs <sub>2</sub> O	0.695	0.730
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.513	19.700
K	K <sub>2</sub> O	1.293	0.573
La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.177	12.355 <sup>2)</sup> 2.645 <sup>3)</sup>
Mn	MnO <sub>2</sub>	0.105	0.081
Mo	MoO <sub>3</sub>	1.154	1.181
Na	Na <sub>2</sub> O	46.870	45.103
Ni	NiO	3.604	3.600
P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.349	0.434
S	SO <sub>3</sub>	4.418	4.592
Sr	SrO	0.180	0.262
Ti	TiO <sub>2</sub>	n. d. <sup>4)</sup>	0.910
V	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.612	5.000
Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.072	0.097
Σ		109.793	108.000
H <sup>+</sup>	HNO <sub>3</sub> (mol/L)	1.50	1.50

注(Note):1) 用 ICP-OES 测量, Cs、Na 用 F-AES 测量(Measured by ICP-OES(inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy); Cs, Na by F-AES(flame-atom emission spectroscopy);

2) 用 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 代替 UO<sub>2</sub> (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> replaces UO<sub>2</sub>);

3) 用 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 代替除 UO<sub>2</sub> 外的锕系元素(Replaces actinide except UO<sub>2</sub>);

4) 没有发现(Not detected)

### 3) 玻璃样中硫和其他元素的分析

玻璃样中硫的含量使用了 3 种独立的测量方法:(1) ICP-OES 法;(2) IC 法(ion chromatography); (3) XPS 法(X-ray photoelectron spectroscopy)。

其他元素鉴定方法:废物玻璃样品与 KOH 一起,在 400 °C 下加热熔化,冷却后把样品溶解到盐酸中,用 ICP-OES 法分析玻璃中其他元素成分。

### 4) 玻璃性能的测试

粘度检测:为便于校正,使用已知粘度与温度关系的标准玻璃。用于测量的玻璃样品首先在 1 150~1 200 °C 下在 Pt 坩锅中熔制 2 h,冷却后把

样品重新加热到 1 200 °C 2 h 后,使用旋转粘度计,在 1 200~900 °C 范围内,每步 50 °C,进行粘度与温度关系曲线的测量。

电阻率检测:在一个用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制成的小盒(10 mm×10 mm×25 mm)的两边,有 2 个 Pt 电极浸没在玻璃液中,在不同温度下测量电极之间熔融体的电阻,使用的电桥为 50 kHz。

玻璃抗浸出性能测量:(1) MCC-1 静态浸泡实验:按样品表面积与浸泡剂体积之比( $S_A/V$ ) = 10 m<sup>-1</sup> 向浸出容器中加入去离子水,将样片置入浸出容器中,浸泡温度为 90 °C,浸泡时间为 28 d;

(2) Soxhlet 动态浸泡实验:实验装置内盛装 250 mL 的去离子水,冷却水温度维持在 25 °C,用作浸泡容器的样品杯带有溢流管,其内浸泡液体积为 5 mL,浸泡温度为 99~99.5 °C,流速为 200 mL/h,浸泡时间为 30 d。

#### 5) 实验研究工作程序

在实验室配方研究时,总共准备了 180 个样品,对每个玻璃样品进行了研究。通过研究 1—130 号样品,找到一种对提高硫包容能力最优的玻璃化学成分,选择出候选的废物玻璃,对它的工艺运行参数和质量参数进行测量(样品 131—148 号),对候选的废物玻璃配方稍微作一些改进(样

品 149—172 号),以满足规定的数要求,产生预选的废物玻璃。最后,对预选的废物玻璃成分又进行细小的改进(样品 173—180 号),确定了最后推荐的废物玻璃配方。

### 1.2 使用推荐废物玻璃配方在 PVA 台架的试验验证<sup>[12]</sup>

#### 1) 试验材料

玻璃料:直径 1~3 mm 的玻璃珠子,由北京圆方服务和发展公司根据实验室研究的最后推荐废物玻璃配方制造。表 2 为德国卡尔斯鲁厄研究中心(FZK)的核废物处理研究所(INE)分析的玻璃料化学成分和误差范围。

表 2 FZK-INE 对玻璃料的检验分析结果

Table 2 Control analyses of glass frit made by FZK-INE

氧化物 (Oxides)	目标值(Target) $w/\%$	平均值(Average) $\bar{w}/\%(n=2)$	对玻璃料生产规定的标准偏差范围 (Standard deviation, specified for the glass frit production)/%
SiO <sub>2</sub>	53.44	54.09	52.74~54.14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.60	14.95	14.00~15.20
Na <sub>2</sub> O	5.21	4.99	4.81~5.61
Li <sub>2</sub> O	2.60	2.50	2.30~2.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.40	4.31	4.10~4.70
CaO	8.00	7.60	7.60~8.40
MgO	5.20	5.27	4.80~5.60
BaO	5.95	5.83	5.55~6.35
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>1)</sup>	-	-	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.60	0.58	0.40~0.80
Σ	100.00		

注(Note):1) 对于这次玻璃配方试验, $w=1.79\%$ 的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量用等质量的 BaO 代替(For the glass formulation test the portion of  $w=1.79\%$  V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was replaced by mass basis BaO)

模拟废液:试验用的模拟废液由比利时 VWR international 公司根据 SEPEC 废液组分(组成和含量见表 1“VPC 模拟废液废物氧化物目标值”栏)配制。提供的模拟废液已经被浓缩到 95% 的形式,以便能够在 FZK-INE 玻璃固化冷台架现场清洗废液槽时加 5% 模拟液体积的清洗水。INE 通过测量 2 个模拟液样品得出浓度平均值(从浓缩为 95% 浓度再次计算到正常的 100% 浓度)列于表 1。

#### 2) 试验验证装置

试验验证装置为德国卡尔斯鲁厄研究中心

INE 的 PVA 冷台架(图 1)。

#### 3) 试验过程

在正式玻璃配方验证试验前,进行了预备试验,对工艺参数(流量、熔炉内玻璃液位、尾气处理系统的参数、玻璃浇注控制等)做出了必要的调整。预备试验后,开始正式的玻璃配方验证试验。预备试验和正式试验共固化处理了 8.7 m<sup>3</sup> 模拟废液,完成了 60 次玻璃浇注。在每次玻璃浇注运行浇注到 30 kg 和 80 kg 时各取 2 个样,样品量一般为 150 g。玻璃配方试验运行的一些主要数据列于表 3。

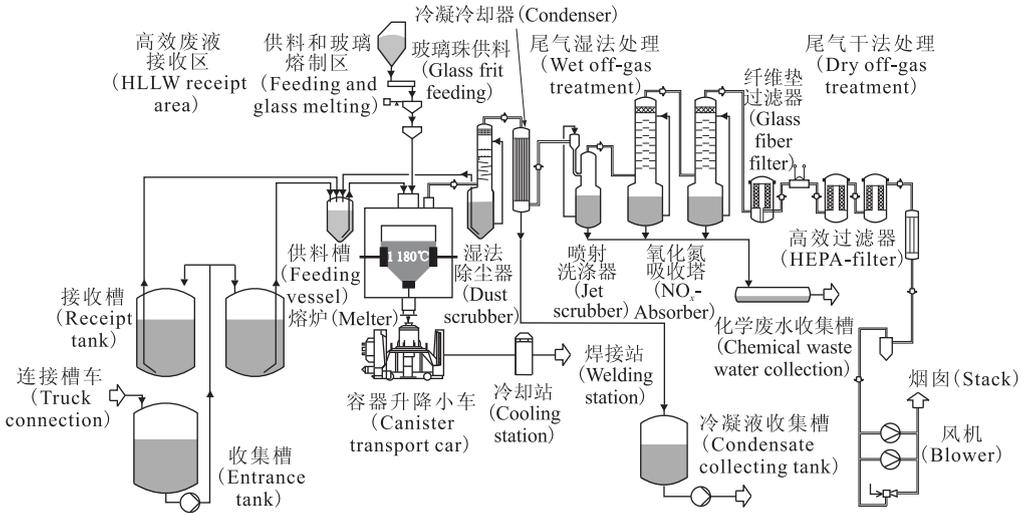


图 1 德国卡尔斯鲁厄研究中心 INE 的 PVA 冷台架工艺流程图

Fig. 1 Simplified flow diagram of the inactive prototype vitrification test facility PVA

表 3 玻璃配方试验的主要运行数据

Table 3 Main operation parameters in glass formulation test

No.	参数 (Parameters)	数据、数值 (Data/value)
1	固化的模拟液量 (Total volume of simulant to vitrify)	8.7 m <sup>3</sup>
2	料液处理能力 (模拟液+湿法除尘器清洗液) (Feed liquid treatment capacity (simulant+wet dust scrubber rinsing solution))	≈15 L/h
3	玻璃产率 (Glass production rate)	10 kg/h
4	单位熔池面积的玻璃产率 (Specific glass production rate)	23 kg/(h·m <sup>2</sup> )
5	废物玻璃包容率 (Glass loading with waste glass)	平均 (Average) 16.3%
6	每根空气鼓泡管的空气流率 (Air flow rate of each bubbler)	800 L/h
7	玻璃产量 (Glass produced amount)	5.595 t
8	玻璃样品个数 (Total number of glass samples)	120
9	浇注的玻璃容器数 (Number of canisters)	14
10	黄相 (Yellow phase)	无可见的黄相 (No visible)

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫在废物玻璃中的化学形态

对废物玻璃中硫的化学形式采用了 XANES (X-ray absorption near edge fine structure) 测量, 测量结果示于图 2。由图 2 可知, 玻璃样品 1 含有  $\omega=0.85\%$  的  $\text{SO}_3$  形式的硫, 玻璃样品 2 含有  $\omega=1.03\%$  的  $\text{SO}_3$  形式的硫。测量结果显示, 2 个废物玻璃样品吸收主峰在 2482 eV, 这个峰值与纯  $\text{CaSO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的峰值相一致, 可以推断出, 测试的玻璃样品中, 硫以硫酸盐的形式存在, 硫原子与玻璃网络没有任何配位, 它在玻璃中是孤立的。  $\text{SO}_4^{2-}$  是四面体结构, 为较大的原

子团, 因此玻璃网络中必须要有较大的“空腔”才能包容, 其负电荷可能主要通过熔融体中的  $\text{Na}^+$  来平衡。

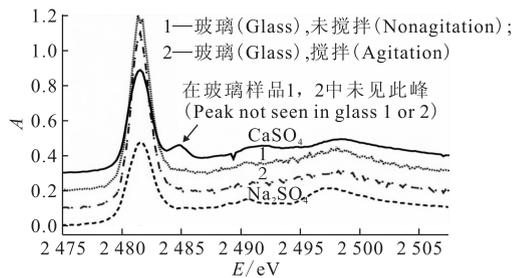


图 2 2 个玻璃样品的 XANES

Fig. 2 XANES of glass sample 1 and 2

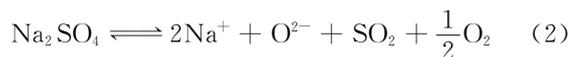
## 2.2 硫在废物玻璃中包容机理的讨论

对玻璃网络进行部分解聚作用,这是增加包容硫及其相应化合物的一个基本前提条件。部分解聚作用起到改变玻璃网络中较大空腔的形式和增加这种较大空腔数目两方面作用。为了实现这种部分解聚作用,增加废物玻璃的碱性特别重要。引入  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  或  $\text{BaO}$  等氧化物时,可以增加其碱性。它们除了往玻璃中引入  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  等阳离子之外,还引入了相应数量的  $\text{O}^{2-}$ 。 $\text{O}^{2-}$  通过把桥式氧原子  $\text{O}^0$  转换成非桥式氧原子  $\text{O}^-$  来破坏玻璃晶格间的化学连接,断开部分网络,形成更多“空腔”,有利  $\text{SO}_4^{2-}$  四面体的包容,而它自身也变成第二个带负电荷的非桥式氧原子。具体见如下平衡式:



再者, $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{CaO}$  这样的氧化物产生的阳

离子松散地与非桥式氧原子结合,以平衡其负电荷成分,并随机地分散到玻璃结构中。自由  $\text{O}^{2-}$  也能够与玻璃熔融体中溶解的气体,如  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  起反应,生成  $\text{SO}_4^{2-}$ 。具体见如下平衡式:



$\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  作为气体,溶解在玻璃熔融体中,当熔融体中  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{O}_2$  越多,则平衡向左移动,硫能够尽量以  $\text{SO}_4^{2-}$  的形式留在玻璃熔融体里,有更多机会被包容进玻璃网络中,而不是以  $\text{SO}_2$  或  $\text{SO}_3$  的形式进入尾气。

## 2.3 实验室配方优化选择

实验室对含有所有废物氧化物的玻璃样品进行了研究,依次选择确定了候选的、预选的和最后推荐的玻璃配方。表4为候选、预选和最后推荐配方的废物玻璃化学成分与从前实验室配方玻璃化学成分<sup>[1]</sup>的对比。

表4 候选、预选、最后推荐配方的废物玻璃化学成分与从前实验室配方玻璃化学成分<sup>[1]</sup>的对比

Table 4 Candidate glass formulation (GF), preselect GF, final recommend GF compared with GF of former laboratory<sup>[1]</sup>

氧化物 (Oxides)	$w/\%$							
	从前玻璃 (Former glass)		候选玻璃 (Candidate glass)		预选玻璃 (Preselect glass)		最后推荐玻璃 (Final recommend glass)	
	玻璃料 (Frit)	废物玻璃 (Waste glss)	玻璃料 (Frit)	废物玻璃 (Waste glss)	玻璃料 (Frit)	废物玻璃 (Waste glss)	玻璃料 (Frit)	废物玻璃 (Waste glss)
$\text{SiO}_2$	59.80	50.23	50.96	42.55	53.76	44.89	53.76	44.89
$\text{B}_2\text{O}_3$	22.00	18.48	14.68	12.26	14.68	12.26	14.68	12.26
$\text{Na}_2\text{O}$	5.00	4.20	7.04	5.88	5.25	4.38	5.25	4.38
$\text{Li}_2\text{O}$	2.30	1.93	2.61	2.18	2.61	2.18	2.61	2.18
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.50	2.94	4.43	3.70	4.43	3.70	4.43	3.70
$\text{CaO}$	5.40	4.54	8.05	6.72	8.05	6.72	8.05	6.72
$\text{MgO}$	1.00	0.84	5.23	4.37	5.23	4.37	5.23	4.37
$\text{TiO}_2$	1.00	0.84	1.01	0.84	-	-	-	-
$\text{BaO}$	-	-	5.99	5.00	5.99	5.00	4.16	3.50
$\text{V}_2\text{O}_5$	-	-	-	-	-	-	1.79	1.50
$\text{Sb}_2\text{O}_5$	-	-	-	-	-	-	0.60	0.50
玻璃料中氧化物合计 (Total in frit)	100.00	84.00	100.00	83.50	100.00	83.5	100.00	84.00
废液中氧化物合计 (Total in HLLW) <sup>1)</sup>	16.00	16.00		16.00		16.00		
添加的氧化物 (Additives)								
$\text{BaO}$		-	-			-	-	
$\text{Sb}_2\text{O}_5$		-		0.500		0.500	-	
$\text{V}_2\text{O}_5$		-		-		-	-	
$\text{SO}_3$ <sup>2)</sup>		-		0.586		0.586		0.586
废物玻璃中氧化物总计 (Total, glass frit + waste oxides)		100.00		100.00		100.00		100.00

注 (Note): 1) 在玻璃研制中,  $\text{UO}_2$  用  $\text{La}_2\text{O}_3$  代替 ( $\text{UO}_2$  is replaced by  $\text{La}_2\text{O}_3$  in GF development);

2) 使用了超量的硫 (即总共超过  $w=1.25\%$  的  $\text{SO}_3$ , 相应于总共超过  $w=1.5\%$  的  $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Excess sulfur added to glass batch ( $w=1.25\% \text{SO}_3$  equals to  $w=1.5\% \text{SO}_4^{2-}$ ))

### 1) 候选的废物玻璃

根据 SEPEC 高放废液的组成(表 1),把对硫包容能力有希望的废物玻璃成分设立为候选的废物玻璃成分(表 4)。废物氧化物包容率为 16% (质量分数),与从前实验室研制的玻璃成分进行了比较,候选的废物玻璃主要含有较少的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,而碱土金属氧化物( $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ )以及  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量有明显增加,此外还含有  $\omega = 0.5\%$  的  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  和  $\omega = 5\%$  的  $\text{BaO}$ 。

候选的废物玻璃包容硫的能力测量结果列于表 5。表 5 数据显示,玻璃样品准备的方式、玻璃

样品熔制条件(熔融体有无搅拌)和添加超量的硫到玻璃样品中对玻璃包容硫的能力有重大影响。结果显示,在所有情况下,候选的废物玻璃样品中包容  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量分数超过了 0.95%。根据熔制前玻璃样品的准备方式和玻璃熔制时的条件,所有样品都达到了对硫包容要求的最低限值(即包容  $\text{SO}_4^{2-}$  量为  $\omega = 0.816\%$ )。

测得候选的废物玻璃电阻率在 1 150 °C 时约为  $(6 \pm 2) \Omega \cdot \text{cm}$ ,在要求的范围之内。测得的粘度在 1 150 °C 时为 25 dPa · s,而在 950 °C 时为 243 dPa · s,超出了要求范围,必须加以改进。

表 5 候选的废物玻璃样中包容的硫浓度

Table 5  $\text{SO}_4^{2-}$  loading in candidate glass samples

玻璃样品的准备方法 (Methods of sample preparation)	添加不同 $\text{SO}_4^{2-}$ 时包容的 $\text{SO}_4^{2-}$ 质量分数 (Mass percent of $\text{SO}_4^{2-}$ with different $\text{SO}_4^{2-}$ addition to glass batch)/%					
	1.0%		1.5%		2.0%	
	无搅拌 (Nonagitation)	搅拌 (Agitation)	无搅拌 (Nonagitation)	搅拌 (Agitation)	无搅拌 (Nonagitation)	搅拌 (Agitation)
(1)	0.95	0.97	0.97	1.39	0.94	1.51
(2)	0.95	0.98	1.06	1.45	0.97	1.80
(3)	1.01	1.00	1.33	1.43	1.31	1.91

### 2) 预选的废物玻璃

保持硫在候选废物玻璃中的溶解能力,通过稍微增加  $\text{SiO}_2$  含量、相应减少  $\text{Na}_2\text{O}$  含量和完全取消  $\text{TiO}_2$  含量等措施,逐步地改进候选废物玻璃成分,以增加粘度。改进过程分 3 步进行(详见表 6)。在最后的第 3 步改进中,候选废物玻璃中的  $\text{SiO}_2$  质量分数增加 2.34%, $\text{Na}_2\text{O}$  质量分数降低 1.5%,而  $\text{TiO}_2$  质量分数降低 0.84%。在改进后对玻璃的测量结果显示,电阻率在 1 150 °C 时为  $7.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ,950 °C 时为  $21 \Omega \cdot \text{cm}$ ;粘度在 1 150 °C 时为 36.8 dPa · s,在 950 °C 时为 385.6 dPa · s;均在要求的范围内。改进后的配方即为预选的废物玻璃配方,其化学成分列于表 4。预选的废物玻璃批样添加的试剂中含有硫( $\text{SO}_4^{2-}$ )的质量分数为 1.5%。对硫的包容能力与候选废物玻璃相应数据非常一致。当对批样熔制、进行了搅拌时,预选的废物玻璃成分对硫的包容能力为 1.31%~1.43% (质量分数,下同),没有搅拌时为 1.02%~1.26%。为了验证结果的重复性,重复进行了 5 次平行实验,获得的结果均在允许误差范围内一致。

### 3) 最后推荐的废物玻璃配方

进一步对预选的废物玻璃成分作了较小的改进,即添加  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  到玻璃料中,而不是添加到废物材料中,确定了最终的推荐废物玻璃成分,结果列于表 4。与预选的废物玻璃相比较,最后推荐的废物玻璃含有  $\omega = 1.5\%$  的  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,相应减少了  $\omega = 1.5\%$  的  $\text{BaO}$ 。另外,从前添加到玻璃料成分中的  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  被用到玻璃料中。

#### (1) $\text{V}_2\text{O}_5$ 对硫包容进废物的影响

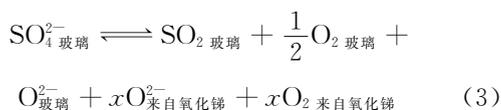
$\text{V}_2\text{O}_5$  可以对硼硅酸钠玻璃里的玻璃网络成分起解聚合作用,在玻璃结构中形成大的空腔,有利于  $\text{SO}_4^{2-}$  阴离子和  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等阳离子的包容。 $\text{V}_2\text{O}_5$  还可以加快黄相进入玻璃熔融体的溶解动力学过程。因此在增加对硫的包容能力方面可以起促进作用。在玻璃料中减少  $\omega = 1.79\%$  的  $\text{BaO}$ ,增加  $\omega = 1.79\%$  的  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,会更进一步帮助硫在废物玻璃体系中的溶解性。在玻璃样品熔制时不搅拌的情况下,加入  $\text{V}_2\text{O}_5$  比不加时对硫的包容明显提高。而漂浮在熔融玻璃顶上的硫酸钠层也更快熔入玻璃熔融体中。

表 6 候选废物玻璃成分的逐步改进及与从前实验室研制的废物玻璃的比较  
Table 6 Systematic variation of composition of the candidate waste glass and the comparison with the former waste glass

氧化物 (Oxides)	w/%						
	候选废物玻璃 (Candidate waste glass)	改进 1 (Modification 1)	改进 2 (Modification 2)	改进 3 (Modification 3)	从前的玻璃 (Former glass)	从前的玻璃料 (Former frit)	改进 3 的玻璃料 (Modification 3 frit)
来自玻璃料(From glass frit)							
SiO <sub>2</sub>	42.55	43.89	44.39	44.89	50.23	59.80	53.76
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.26	12.26	12.26	12.26	18.48	22.00	14.68
Na <sub>2</sub> O	5.88	5.38	4.88	4.38	4.20	5.00	5.25
Li <sub>2</sub> O	2.18	2.18	2.18	2.18	1.93	2.30	2.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.70	3.70	3.70	3.70	2.94	3.50	4.43
TiO <sub>2</sub>	0.84	-	-	-	0.84	1.00	-
CaO	6.72	6.72	6.72	6.72	4.54	5.40	8.05
MgO	4.37	4.37	4.37	4.37	0.80	1.00	5.23
BaO	5.00	5.00	5.00	5.00	-	-	5.99
Σ	83.50	83.50	83.50	83.50	84.00		
来自废物残渣	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	-	-
(From waste oxide residue)							
来自 Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 添加剂	0.50	0.50	0.50	0.50	-	-	-
(From additives Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )							
Σ	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

## (2) Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的作用

在升高温度时, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 通过可逆反应转化成 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 释放出氧气(化学反应式  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  或离子式:  $2\text{Sb}^{5+} + 5\text{O}^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Sb}^{3+} + 3\text{O}^{2-} + \text{O}_2$ )。所以在将来玻璃固化正式运行时, 在熔炉冷帽中高放废液转变成玻璃时, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 即可作为连续的氧源。氧的释放有两个主要的好处:(1) 在玻璃熔融体中增加氧的含量, 使硫在玻璃中的反应朝左边移动, 使硫作为硫酸盐保存在玻璃里, 有利于它被包容:



(2) 增加冷帽底下玻璃熔融体的对流, 改善硫酸盐相对较低的扩散, 通过更大范围的混合, 使其进入玻璃。

## 2.4 PVA 台架试验验证结果

### 1) 空气鼓泡搅拌的应用

空气鼓泡搅拌装置用于加快硫包容进玻璃熔

融体的动力学过程。其由 2 根 Inconel690 做成的鼓泡管构成, 浸没于玻璃液面下 3 cm 处, 在玻璃浇注运行前浸没于玻璃熔池液面下约 12 cm 处, 仅对玻璃熔融体表面进行搅拌。通过对空气流的调节, 每根管的空气流率是 0.8 Nm<sup>3</sup>/h, 能够达到预期的鼓泡效果, 使上部的玻璃熔融体均匀混合, 并且使硫包容进熔融体中。

### 2) 对废物玻璃样品的分析数据

在玻璃配方验证试验期间, 对 3 个废物玻璃样品进行了全分析, 分析结果列于表 7。3 个样品分别从 4 号、7 号、13 号容器浇筑的玻璃中取得。表 7 结果显示, 真实数据与目标数据在 ±10% 的误差范围内符合; 还说明验证试验的玻璃产品组分与实验室结果也很符合。

### 3) 废物玻璃中硫的浓度

对配方试验期间取的所有 120 个玻璃样品都用 IC 法进行硫(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)质量分数的分析, 结果列于表 8。由表 8 可知, 在运行早期, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量分

数很低,并显示出废物玻璃中硫从开始玻璃中的零点朝预计的目标水平增长,在经过处理了 1.5 m<sup>3</sup>模拟废液、相应于产生 1 000 kg 废物玻璃

产品后,玻璃样中的硫(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)质量分数已经约为 0.7%,经过生产出 3 个容器的玻璃后,已经开始达到硫(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的目标值(0.816%)。

表 7 玻璃配方试验玻璃样品分析值与各单个目标值的对比

Table 7 Compare sheet between sample analysis value and target value in glass formulation test

氧化物 (Oxides)	氧化物目标值 (Oxide target value) <sup>1)</sup> /%	Sample GFT4C-80		Sample GFT7B-80		Sample GFT-13	
		测得的氧化物 平均值 (Measured oxide average)/%	比例因子 (Factor) <sup>2)</sup>	测得的氧化物 平均值 (Measured oxide average)/%	比例因子 (Factor) <sup>2)</sup>	测得的氧化物 平均值 (Measured oxide average)/%	比例因子 (Factor) <sup>2)</sup>
SiO <sub>2</sub>	44.890	41.816	0.93	42.776	0.95	46.269	1.03
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.260	11.723	0.96	11.465	0.94	12.725	1.04
Li <sub>2</sub> O	2.180	2.053	0.94	2.049	0.94	2.316	1.06
CaO	6.720	7.261	1.08	6.496	0.97	7.006	1.04
MgO	4.370	4.638	1.06	3.845	0.88	4.401	1.01
BaO	5.000	4.384	0.88	4.255	0.85	4.818	0.96
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.741	0.622	0.84	0.731	0.99	0.661	0.89
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.500	0.469	0.94	0.460	0.92	0.464	0.93
SrO	0.033	0.050	1.52	0.054	1.64	0.051	1.55
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.014	0.014	1.00	0.014	1.00	0.014	1.00
MoO <sub>3</sub>	0.175	0.240	1.37	0.225	1.29	0.323	1.85
MnO <sub>2</sub>	0.012	0.024	2.00	0.024	2.00	0.025	2.08
TiO <sub>2</sub>	0.135	0.070	0.52	0.085	0.63	0.165	1.22
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.268	0.246	0.92	0.277	1.03	0.277	1.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.919	2.722	0.93	2.807	0.96	2.898	0.99
NiO	0.533	0.489	0.92	0.527	0.99	0.473	0.89
Na <sub>2</sub> O <sup>3)</sup>	11.062	10.794	0.98	13.044	1.18	11.938	1.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.007	4.440	0.89	4.301	0.86	4.779	0.95
K <sub>2</sub> O	0.085	-	-	-	-	-	-
SO <sub>3</sub> <sup>4)</sup>	0.680	0.683	1.00	0.708	1.04	1.065	1.57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.064	0.086	1.34	0.097	1.52	0.036	0.56
Cs <sub>2</sub> O <sup>3)</sup>	0.108	0.132	1.22	0.120	1.11	0.139	1.29
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.222	2.053	0.92	2.076	0.93	2.237	1.01
合计(Total)	99.978	95.005		96.436		103.080	

注:(Note):1) 废物玻璃包容量为 16%(Nominal simulant composition, 16% waste glass loading);

2) 比例因子=分析值/目标值(Factor = Analysed value /target value);

3) 用 F-AES 测量(Measurement by flame-AES);

4) 用 IC 测量(Measurement by IC(ion chromatography))

表 8 玻璃配方试验中浇注时所取玻璃样品  $\text{SO}_4^{2-}$  质量分数  
 Table 8 Concentration of sulfur measured in glass samples taken from  
 glass pouring stream during the glass formulation test

产品容器 编号 (Canister No.)	浇注批次 (Pouring batch)	每批质量 (Mass of each batch)/kg	样品组号 (Analyzed set of samples)	$w(\text{SO}_4^{2-})/\%$	
				浇注到 30 kg (Pouring status 30 kg)	浇注到 80 kg (Pouring status 80 kg)
V1	A	103.2	1	0.36	0.26
	B	97.2	2	0.26	0.22
	C	99.0	3	0.39	0.42
	D	101.5	4	0.46	0.52
V2	A	100.0	5	0.51	0.39
	B	101.9	6	0.42	0.46
	C	100.9	7	0.56	0.45
	D	99.6	8	0.63	0.62
V3	A	100.9	9	0.72	0.67
	B	98.5	10	0.69	0.67
	C	-	-	-	-
	D	-	-	-	-
1	A	100.6	11	0.73	0.70
	B	100.3	12	0.69	0.73
	C	100.5	13	0.78	0.75
	D	97.8	14	0.76	0.75
2	A	99.7	15	0.76	0.78
	B	100.5	16	0.78	0.81
	C	100.6	17	0.78	0.76
	D	98.1	18	0.77	0.79
3	A	101.2	19	0.80	0.76
	B	98.8	20	0.81	0.79
	C	99.6	21	0.82	0.83
	D	100.0	22	0.84	0.78
4	A	101.3	23	0.83	0.82
	B	98.2	24	0.80	0.80
	C	100.3	25	0.82	0.82
	D	102.2	26	0.85	0.85
5	A	100.1	27	0.83	0.83
	B	99.6	28	0.83	0.83
	C	100.3	29	0.83	0.83
	D	99.2	30	0.85	0.85

续表 8

产品容器 编号 (Canister No.)	浇注批次 (Pouring batch)	每批质量 (Mass of each batch)/kg	样品组号 (Analyzed set of samples)	$w(\text{SO}_4^{2-})/\%$	
				浇注到 30 kg (Pouring status 30 kg)	浇注到 80 kg (Pouring status 80 kg)
6	A	98.4	31	0.84	0.82
	B	101.9	32	0.80	0.82
	C	100.4	33	0.82	0.83
	D	99.2	34	0.83	0.82
7	A	99.7	35	0.86	0.86
	B	100.3	36	0.85	0.85
	C	100.6	37	0.87	0.88
	D	99.4	38	0.83	0.83
8	A	100.3	39	0.83	0.83
	B	100.7	40	0.84	0.86
	C	99.2	41	0.84	0.85
	D	101.7	42	0.83	0.85
9	A	100.5	43	0.86	0.86
	B	99.9	44	0.88	0.86
	C	99.3	45	0.85	0.85
	D	100.6	46	0.85	0.85
10	A	101.2	47	0.83	0.82
	B	99.3	48	0.83	0.85
	C	100.0	49	0.85	0.87
	D	99.3	50	0.86	0.86
11	A	100.9	51	0.85	0.85
	B	100.1	52	0.83	0.84
	C	100.3	53	0.85	0.84
	D	98.4	54	0.85	0.87
12 (玻璃配方试验结束, glass formulation test finished)	A	100.4	55	0.84	0.85
	B	-	-	-	-
	C	-	-	-	-
	D	-	-	-	-
13 (熔炉倒空, emptying of melter)	一批(One batch)	-	56	0.85	0.85
	331.8 kg	-	57	0.85	0.85
	-	-	58	0.86	0.86
	-	-	59	0.86	0.81

含硫高放废液在玻璃熔炉中处理时,一部分硫不可避免地逸散进入尾气系统中,发现其质量分数为 11.6%。大约 4.8% 的硫被洗涤到湿法除尘器清洗液中,这部分硫返回工艺流程,约 6.8% 的硫在湿法除尘器后以气态  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  形式逸出。

#### 4) 废物玻璃产品的工艺和质量参数

对验证试验中废物玻璃产品进行的工艺和

质量参数比较分别由中国原子能科学研究院(CIAE)和德国卡尔斯鲁厄研究中心(INE)两个实验室完成,对相同样品使用相同的 MCC-1 测试方法<sup>[6]</sup>和 Soxhlet 法进行测定,结果列于表 9。由表 9 可知,中、德两个实验室之间取得的结果符合性非常好,数据满足相关标准规定的要求。

表 9 根据最后推荐配方生产的废物玻璃的工艺参数和质量参数

Table 9 Process and quality parameters for final waste glass

参数(Parameters)	数值(Data)		
	EJ1186-2005 <sup>[6]</sup>	INE	CIAE
密度(Density)	2.5~2.8 g/cm <sup>3</sup>	2.67 g/cm <sup>3</sup>	2.65 g/cm <sup>3</sup>
粘度(Viscosity)	1150 °C:(50±15) dPa·s	(32±1.6) dPa·s	(29.2±1.4) dPa·s
	950 °C:(550±100) dPa·s	(379±24) dPa·s	(309.5±5.9) dPa·s
电阻率 (Electrical resistivity)	1150 °C:(7±2) Ω·cm	7.43 Ω·cm	(6.54±0.18) Ω·cm
	950 °C:(22±5) Ω·cm	22.79 Ω·cm	(19.87±0.31) Ω·cm
结晶倾向 (Crystallization tendency)	$\varphi < 5\%$ , 730~750 °C/28 d	$\varphi < 3\%$	$\varphi < 5\%$
MCC-1 浸出率 (MCC-1 leaching rate)	总失重应小于 15 g/m <sup>2</sup> ; Na, Si, B, Cs, U 的归一化元素浸出率均应小于 1 g/(m <sup>2</sup> ·d)(Total mass loss < 15 g/m <sup>2</sup> ; leaching rate of Na, Si, B, Cs, U < 1 g/(m <sup>2</sup> ·d))	(10.96±0.75) g/m <sup>2</sup>	(9.50±0.16) g/m <sup>2</sup>
		B 0.91 g/(m <sup>2</sup> ·d)	B 0.659 g/(m <sup>2</sup> ·d)
		Na 0.82 g/(m <sup>2</sup> ·d)	Na 0.675 g/(m <sup>2</sup> ·d)
		Si 0.52 g/(m <sup>2</sup> ·d)	Si 0.354 g/(m <sup>2</sup> ·d)
		Cs 0.75 g/(m <sup>2</sup> ·d)	Cs 0.863 g/(m <sup>2</sup> ·d)
Soxhlet 浸出率 (Soxhlet leaching rate)	行标无要求(No requests)	(168±13) g/m <sup>2</sup>	(190.33±26.94) g/m <sup>2</sup>
		La -	La 2.4×10 <sup>-4</sup> g/(m <sup>2</sup> ·d)
均匀性(Homogeneity)	均匀(Yes)	均匀(Yes)	均匀(Yes)

### 3 结论

1) 硼硅酸盐废物玻璃对硫的包容能力主要取决于废物玻璃的化学成分。在废物玻璃中,硫原子与玻璃网络没有任何配位,它在玻璃中是孤立的。玻璃中的硫以较大的原子团  $\text{SO}_4^{2-}$  四面体形式出现,玻璃网络中必须要有较大的“空腔”才能包容  $\text{SO}_4^{2-}$ , 故硫难于被硼硅酸盐玻璃网络包容。

2) 对玻璃网络的部分解聚作用可增加网络中对  $\text{SO}_4^{2-}$  四面体包容的空腔,这可通过增加一些必要的碱性氧化物( $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ )或者碱土金属氧化物(如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ )来达

到。添加如  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 它们作为玻璃化学反应: $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{O}^{2-} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  的氧源,也影响硫被包容的化学反应行为。

3) 研制了对硫有足够包容能力的最终推荐废物玻璃配方。与从前研制的废物玻璃相比,最后推荐的废物玻璃中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量低得多,明显增加了如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量,新增加了  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  的量。所有原来计划添加到模拟高放废液中,目的是在废物处理时达到玻璃化学反应均匀分布的添加剂( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaO}$ )现在均以玻璃料的成分加入,便于在以后的放射性运行中,不必另外准备化学溶液来把添加

剂混合到高放废液中。

4) 在熔制过程中增加搅拌在两个方面证明是有效的:(1) 在  $\text{SO}_4^{2-}$  进入玻璃液中时,避免了动力学上扩散慢的约束;(2) 在一定程度上增加了熔炉的料液处理能力。

5) 用推荐配方在熔炉中验证运行,工艺性能(高温电阻率、粘度等)和产品质量满足标准要求,在运行中没有黄相产生。证明了该配方在将来 SEPEC 玻璃固化工艺运行上的适用性和它的产品玻璃质量可靠性。目前,这种推荐的玻璃配方已被用于 SEPEC 高放废液玻璃固化项目的初步设计中。

#### 参考文献:

- [1] 姜耀中,汤宝龙,张宝善,等. SEPEC 高放废液固化用基础玻璃配方的研制[J]. 原子能科学技术,1995,29(3):253-261.
- [2] Weisenburger S, Grünewald W, Weiss K. Results of the Test Operation With the New BINE Vitrification Mock Up-Melter C1 Test Run[R]. Germany: INE, 1994.
- [3] Weisenburger S, Grünewald W, Weiss K. Results of the Test Operation With the New BINE Vitrification Mock Up-Melter C2 Test Run[R]. Germany: INE, 1994.
- [4] Grünewald W, Weisenburger S, Weiss K. First Test Run of BVPM Facility at 821 Works in Guang Yuan/China[R]. Germany: INE, 2000.
- [5] Grünewald W, Roth G, Weisenburger S. Zweiter Testbetrieb der Anlage BVPM in 821 Works Guang Yuan/China[R]. Germany: INE, 2001.
- [6] 孙东辉,汤宝龙,唐培家,等. EJ1186-2005 放射性废物体和废物包的特性鉴定[S]. 2005.
- [7] McKeown D A. Raman Studies of Sulfur in Borosilicate Glasses; Sulfate Environments[J]. NonCrystal Solids, 2001, 288: 191-199.
- [8] 刘丽君,周慧,郗东升,等. 硼硅酸盐废物玻璃中硫形态的拉曼光谱[J]. 原子能科学技术,2009,43(2): 103-107.
- [9] 罗上庚,姜耀中,曲志敏,等. 高放玻璃固化过程中硫走向的实验室研究[J]. 核化学与放射化学,1987,9(1):22-28.
- [10] Baxter R G. Design and Construction of the Defense Waste Processing Facility Project at the Savannah River PLANT[J]. Waste Management, 1986, 2: 449.
- [11] Grünewald W, Roth G, Weisenburger S. Waste Glass Development for Vitrification of High-Sulfur, High-Sodium Bearing HLLW[R]. Germany: INE, 2008.
- [12] Grünewald W, Roth G, Weisenburger S. Glass Formulation Test[R]. Germany: INE, 2008.