

玻璃固化过程中 Mo 的化学行为研究进展

王长福, 刘丽君, 张生栋*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 高放废液中的 Mo 在玻璃中的溶解度较低, 在高放废液的玻璃固化中易形成黄相, 黄相的出现对玻璃固化过程和固化体性能均不利, 限制了玻璃固化体中废物的包容量。通过改变玻璃配方或开发研究新的配方提高固化体中 Mo 含量, 可以消除黄相。本文综述了近年来国内外针对玻璃固化过程中 Mo 的化学行为研究取得的研究进展。

关键词: 玻璃固化; Mo; 分相

中图分类号: TL941.11; O614.612 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)06-0509-07

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018076

Research Progress on Chemical Behavior of Molybdenum in Vitrification Process

WANG Chang-fu, LIU Li-jun, ZHANG Sheng-dong*

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China

Abstract: The presence of significant amounts of molybdenum in high level waste (HLW) streams can lead to the formation of a molybdate salt phase (“yellow phase”) during vitrification. These salts are undesirable from both melter operations and product quality perspectives, such that yellow phase formation can become the primary factor that limits waste loading in the HLW glass product. Improvement of Mo content and elimination of yellow phase in glass by changing glass formulation or developing new formulation are feasible. In this paper, the research progress of the chemical behavior of Mo during vitrification is reviewed.

Key words: vitrification; molybdenum; separation phase

玻璃固化(vitrification)是目前唯一工业化应用处理高放废液的方法。玻璃固化是将高放废液与玻璃基料 Si、B 等氧化物以一定的比例混合, 在固化设备中蒸发、煅烧、高温熔融、浇筑、退火成为具有网络结构、包容废物的非晶质固化体。高放

废液玻璃固化过程中贵金属(Ru、Pd、Rh, 统称 PGMs)、高价态组分(Mo(VI)、S(VI)、Cr(VI))、难熔氧化物(Al₂O₃、Cr₂O₃)等, 在玻璃中的溶解度均较小^[1]。玻璃固化过程中, 难溶组分超过其溶解度的部分, 会以其他形式聚集, 如以钼酸盐、

收稿日期: 2018-09-10; **修订日期:** 2018-12-20

作者简介: 王长福(1988—), 男, 甘肃武威人, 博士研究生, 核燃料循环与材料专业, E-mail: kingcf@126.com

* **通信联系人:** 张生栋(1966—), 男, 甘肃白银人, 博士, 研究员, 从事核化学与放射化学研究, E-mail: zhangsd0000@163.com

网络出版时间: 2019-06-05; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20190605.1139.002.html>

硫酸盐形式存在的 Mo、S 在熔融状态比重较小会在熔融玻璃上层形成第二相(因其颜色为黄色称之为“黄相(yellow phase, YP)”) [2-3], 而 Ru、Rh、Pd 以金属、合金、氧化物形式存在由于比重较大向熔炉底部沉积(PGMs 沉积) [4-5]。

高放废液中的 Mo, 在固化过程中出现的黄相富含一定量的放射性核素 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs , 且易溶于水, 因此, 在处置条件下若与地下水接触, 其中的放射性核素很容易进入到环境之中, 降低了固化体包容隔离核素的作用。同时, 黄相通常是电和热的良导体, 在固化过程中会降低玻璃固化熔炉的使用效率, 且具有高腐蚀性, 会缩短设备的使用寿命 [6]。针对 Mo、S 产生分相的问题, 可通过改变玻璃配方组成, 提高其在玻璃中的溶解度, 如通过增加玻璃中碱性氧化物含量, 可提高玻璃中的 S 溶解度 [7]。

本文根据近年来国内外玻璃固化有关 Mo 的研究, 综述了 Mo 在玻璃固化过程中的分相、固化体中的存在形式及溶解性能。

1 高放废液中的 Mo 组成

高放废液来自于乏燃料后处理过程, 其中各元素的存在形式和含量与处理前的乏燃料有关。乏燃料中 Mo 是含量最多的裂变产物之一, 约占裂变产物质量的 10%, 能耗为 40 000 MWd/t 的乏燃料中 Mo 含量为 4~8 kg [8]; 存在的同位素有稳定同位素 ^{95}Mo 、 ^{97}Mo 、 ^{98}Mo 、 ^{100}Mo , 放射性同位素 ^{99}Mo ($t_{1/2} = 2.747\text{ d}$)、 ^{101}Mo ($t_{1/2} = 14.61\text{ min}$)、 ^{102}Mo ($t_{1/2} = 11.3\text{ min}$)。

乏燃料中 Mo 的形态与燃料的种类有关, 典型的陶瓷型 UO_2 乏燃料中 Mo 存在的形式为金属和氧化物形式, 金属以 Mo-Tc-Ru-Rh-Pd 合金形式存在, 其组成与裂变产额、最初 O/(U+Pu) 摩尔比、能耗、燃料棒的温度梯度有关; 存在的氧化物为 MoO_2 、 MoO_3 , 在不同氧化条件下金属与氧化物形态之间, 可按 $[\text{Mo}]_{\text{alloy}} + \text{O}_2 \rightarrow [\text{MoO}_2]_{\text{oxide phase}}$ 进行转变 [9-10]。此外, 乏燃料中 Mo 存在形式除了金属和氧化物, 还可以以阴离子 MoO_3^{2-} 、 MoO_4^{2-} 形式存在 [11]。

乏燃料溶解过程中, Mo 部分溶解进入硝酸溶液, 另一部分留在不溶残渣中, 残渣的量与能耗、溶解时间、硝酸浓度有关。能耗为 43 000 MWd/t 的 MOX 乏燃料, 100 °C 用 4 mol/L HNO_3 溶解 120 min, 7 mol/L HNO_3 溶解 50 min, Mo 约有

1/3 不溶解留在残渣中; 能耗为 63 000 MWd/t 的 UO_2 乏燃料, 100 °C 用 4 mol/L HNO_3 溶解 120 min, 约有 60% 的 Mo 留在不溶残渣中, 当用 7 mol/L HNO_3 溶解 50 min, 则有 25% 的 Mo 留在不溶残渣中 [12]。溶解于硝酸溶液中的 Mo, 有很强形成复杂阴离子的倾向: $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-} \rightarrow \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} \rightarrow \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} \rightarrow$ 更大分子, 各种状态和溶液的酸度直接相关。高放废液中含有的 Zr、Cs 可与 Mo 形成钼酸锆、钼酸铯 ($\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 沉淀, 沉淀的形成与 Mo、Zr 的浓度、硝酸浓度和温度等因素有关 [13-14]。Mo 与 Zr 在不同的硝酸溶液中形成的沉淀不同, 1 mol/L HNO_3 溶液中沉淀组成为 $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 在 2 mol/L HNO_3 溶液或更高酸度 HNO_3 溶液中形成 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀 [15]。Mo 与 Zr 形成沉淀的过程中, 首先是 HNO_3 溶液中 Mo 的其它形式转化成 MoO_4^{2-} 后, 再与 Zr^{4+} 形成沉淀, 因此达到其沉淀平衡很慢, 在溶解液和料液存放过程以及高放废液贮存过程中, 都在不断地形成沉淀, 直至溶液中 MoO_4^{2-} 与 Zr^{4+} 浓度乘积数小于其溶度积, 沉淀才停止。此外, 在 Mo 与 Zr 形成 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀过程中, 也会形成 $\text{Pu}(\text{MoO}_4)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [16]。

2 玻璃固化过程中 Mo 的分相问题

硅酸盐玻璃中钼酸盐的溶解度较低, 溶解于玻璃中的钼酸根离子呈无定形态, 当 Mo 在玻璃中的含量超过其溶解度时, 在熔融玻璃冷却过程中会形成钼酸盐晶体相。这些晶体相大多为球状或水滴状, 直径小于 1 μm (与 Mo 过量程度有关), 并且随机分布于玻璃基体内, 导致固化体内部不均一, 形成的分相(黄相)主要成分为钼酸盐和少量硫酸盐及铬酸盐, 这些化合物密度低、易流动, 出现在玻璃的上层。

可以与 Mo 形成结晶出现分相的元素主要为碱金属、碱土金属以及稀土元素。形成钼酸盐结晶分相, 不仅与这些金属元素的含量有关, 也与熔融玻璃的冷却温度有关, 不同元素与 Mo 形成结晶的温度不同。与 Mo 形成钼酸盐结晶的主要元素为碱金属 Na 及碱土元素 Ca, 这两种元素也是玻璃中含量较高的组分, 在熔融玻璃冷却时, 这两种元素与 Mo 形成 Na_2MoO_4 、 CaMoO_4 结晶, 这两种化合物的结晶出现在不同的温度范围内。

熔融玻璃冷却到 1 100 °C, 首先, 是富集 Mo、Ca、Na、O 熔融物与富集 Si、O 熔融物出现液-液分相; 温度进一步降低到约为 900 °C, 富集 Mo、Ca、

Na、O 熔融物中的 CaMoO_4 进行结晶, 温度降低到约为 650 °C, Na_2MoO_4 开始结晶^[17]。 Na_2MoO_4 与 CaMoO_4 发生相分离过程示于图 1^[17]。

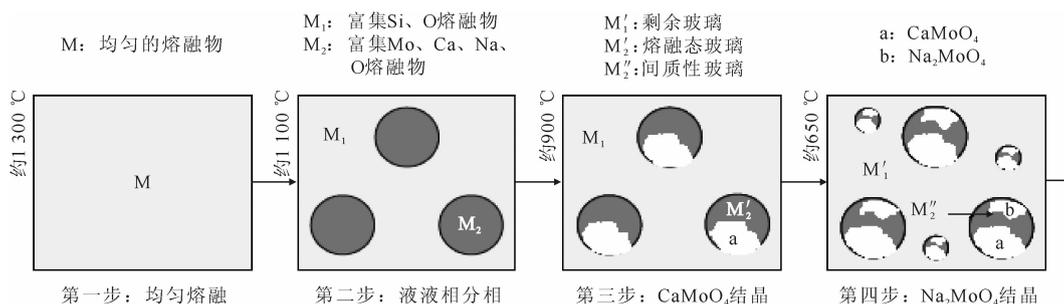


图 1 Na_2MoO_4 、 CaMoO_4 相分离示意图^[17]

Fig. 1 Diagram of phase separation of Na_2MoO_4 and CaMoO_4 ^[17]

由 Na 和 Ca 形成的钼酸盐结晶物对玻璃的稳定性有很大的影响, 两者在水中的溶解度相差很大, 在室温下, Na_2MoO_4 在水中的溶解度比 CaMoO_4 在水中的溶解度大三个数量级, CaMoO_4 也被当作稳定的耐水相^[18]。

钼酸盐的分相中, 包含的金属元素除 Ca、Na 外还有其他的金属元素。钼酸钠的熔点为 686 °C, 在约 700 °C 可形成钼酸钠、钼酸钡、钼酸钙的共融物^[19]。

黄相中 Na_2MoO_4 、 CaMoO_4 结晶熔点低于玻璃熔融温度, 可通过热处理法研究钼酸盐的结晶问题。Delattre 等^[20] 研究了复杂铝硅酸盐玻璃中 CaMoO_4 结晶性能, CaMoO_4 在较低温度 ($700\text{ °C} < \theta < 840\text{ °C}$) 结晶, 其结晶呈树枝状, 而在较高温度 ($840\text{ °C} < \theta < 900\text{ °C}$) 结晶呈圆形或簇状, 出现形状不同的结晶是由于其结晶机理发生变化 (约 840 °C), 通过梯度熔炉 (约 280 °C/cm) 和等温热处理, 研究 CaMoO_4 的结晶动力学, 两种热处理的 CaMoO_4 结晶速率接近。

Mo 在固化体中出现的结晶物可通过 X 射线衍射技术 (XRD) 确定, 而非结晶物可通过核磁共振 (NMR) 确定; Martineau 等^[21] 运用 NMR 研究了基于法国后处理厂 R7T7 废物玻璃简化的 B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O - Cs_2O - MoO_3 玻璃分相及结构, 低含量 Mo ($w=1.7\%$) 的玻璃中 Si-B 的混合程度高, 阳离子均匀分布在硅酸盐网络中, 没有相分离出现; Mo 含量 ($w=3.6\%$) 高的玻璃中 Si-B (Q^4) 的混合程度减低, 出现相分离; ²³Na 和 ¹³³Cs NMR 表明, Cs^+ 的分布不受 Mo 含量的影响, Cs^+ 分布于

硼酸网络, 而 Na^+ 围绕钼酸盐出现团聚。

3 Mo 在玻璃固化体中的存在形态

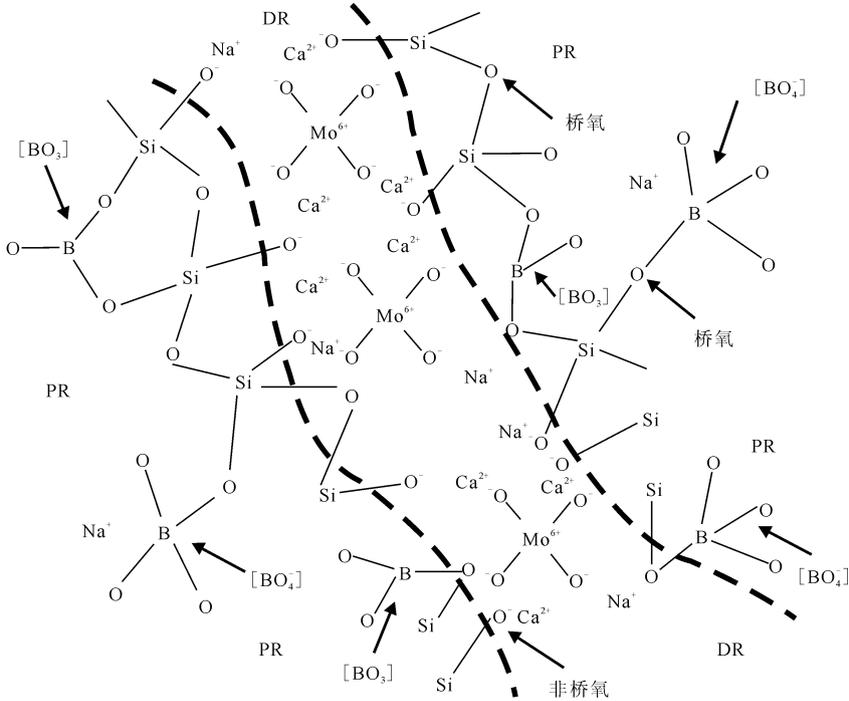
Mo 的价层电子排布为 $4d^5 5s^1$, 存在的价态有 -2、0、+1、+2、+3、+4、+5、+6; 玻璃 Mo 中存在的价态有 Mo(VI)、Mo(V)、Mo(IV)、Mo(III)。Mo 在玻璃中的价态, 与 Mo 的浓度以及加工玻璃时的氧化-还原气氛有关, 在氧化性或中性气氛下常以最稳定的 +VI 存在。Mo 的价态可以在不同的加工条件下发生变化, 这种变化不仅与加工时的氧化-还原气氛有关, 还与玻璃的类型有关, 如在简单碱金属硼硅酸盐玻璃 (SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - CaO) 中的部分 Mo 可以从 Mo(VI) 还原到 Mo(III), 还原的程度对氧分压很敏感, 但在含稀土硼硅酸盐玻璃中, Mo 含量较高时, 将 Mo(VI) 还原到 Mo(III) 可在氧含量较高的条件下发生^[22]。简单 SiO_2 - Na_2O - CaO 玻璃中 Mo 质量分数大于 0.4% 时, Mo 主要以 Mo(VI) 存在, 也有少量的 Mo(III)、Mo(V) 存在^[23]。

Mo(VI) 拥有较高的场强 ($F = Z/d$, Z 为 Mo^{6+} 的电荷, d 为 Mo(VI) 与 O 键长的平方), 高场强使得 Mo^{6+} 有着很强的倾向与周围的 O^{2-} 形成规则排列, 进而使得 MoO_4^{2-} 易于从无序排列的玻璃网络中分离出来, MoO_4^{2-} 从玻璃网络中分离时通常是与其周围金属阳离子 (Na^+ 、 Ca^{2+}) 相结合的方式, 因此可通过改变玻璃中的金属阳离子种类及含量, 来改变 MoO_4^{2-} 的分离倾向。

目前, 玻璃固化使用最广泛的为硼硅酸盐玻璃, Mo 在固化体中的性能, 直接与其在玻璃中存在

的形态有关。通过对碱性硼硅酸盐玻璃中 Mo 的 X 射线吸收光谱(XAS)-K 边界信息分析,玻璃中 Mo(VI)以孤立的四面体 MoO_4^{2-} 形式存在, MoO_4^{2-} 没有连接在硼硅酸盐网络中,在静态浸出实验中 MoO_4^{2-} 很容易从玻璃中释放出来,这也是其浸出率高的原因所在^[24]。

硼硅酸盐玻璃的扩展 X 射线吸收精细结构



PR 为 SiO_4 、 BO_4 聚合区,即桥氧原子(BOs)富集区;DR 为 SiO_4 、 BO_4 解聚区,即非桥氧原子(NBOs)富集区

图 2 含 Mo 硼硅酸盐玻璃结构^[25]

Fig. 2 Structure of borosilicate glass containing molybdenum^[25]

4 Mo 在玻璃固化体中的溶解性能

不同类型的玻璃,Mo 的溶解度不同,玻璃的组成对 Mo 的溶解度也有影响,Mo 在玻璃中的存在形态,也会影响其在玻璃中的溶解度。

对于不同种类的玻璃,Mo 的溶解度相差较大。简单 SiO_2 - Na_2O - CaO 玻璃体系,当 Mo 质量分数为 2.5% 时可形成均匀玻璃,Mo 质量分数为 3% 时玻璃出现不均匀的条纹,Mo 质量分数为 3.5% 时,玻璃中有白色 Na_2MoO_4 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀出现^[23]。R7T7 所采用的硅酸盐玻璃,在实验室中 MoO_3 最大的溶解度可达 4% (质量分数),而由法国原子能委员会(CAE)为 U-Mo 燃料产生的高放废液研究的硼硅酸盐玻璃, MoO_3 的质量分数达 16%^[26]。英国 Sellafields 玻

(EXAFS)结果表明,Mo 以 +VI 存在,与 O 配位形成四面体 MoO_4^{2-} , MoO_4^{2-} 没有直接连接在硼硅酸盐网络中(MoO_4^{2-} 中的 O 没有和 Si、B 直接相连),而是位于碱金属和碱土金属富集区域中(如图 2 所示),在该区域有利于 MoO_4^{2-} 的电荷补偿,这种在玻璃网络结构中特殊的位置,解释了其高价态在硼硅酸盐玻璃中的低溶解度和相分离^[25]。

璃固化厂(WVP)开发的钙硼硅酸盐玻璃,固化钼含量高的放射性废液,在 1 050 °C 固化体中 MoO_3 质量分数达到 10%,Mo 在固化体中以 CaMoO_4 形式存在,而没有出现不利的相分离问题^[27];针对高放废液贮罐清洗产生的高钼废液研究的 Ca/Zn (47.63(质量分数,%),下同) SiO_2 -23.41 B_2O_3 -4.2 Li_2O -8.56 Na_2O -6 CaO -6 ZnO -4.2 Al_2O_3 基础玻璃,固化后处理产生的高放废液和高放废液贮罐清洗液的混合物,其中包容的 Mo 质量分数达 10.6%,未出现明显的碱金属钼酸盐分相^[28-29]。

Mo 在玻璃中的溶解度低主要由 Mo(VI) 特殊的结构决定,在熔融玻璃冷却时 Mo(VI) 与碱金属、碱土金属形成钼酸盐结晶而出现分相,分相与熔融玻璃冷却时温度降低的速率有关,迅速冷却熔融玻璃可抑制相分离,在 SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O -

CaO 玻璃冷却速率达到 10^4 °C/min, 玻璃中 MoO_3 的包容量可增加到 5.7% (质量分数)。

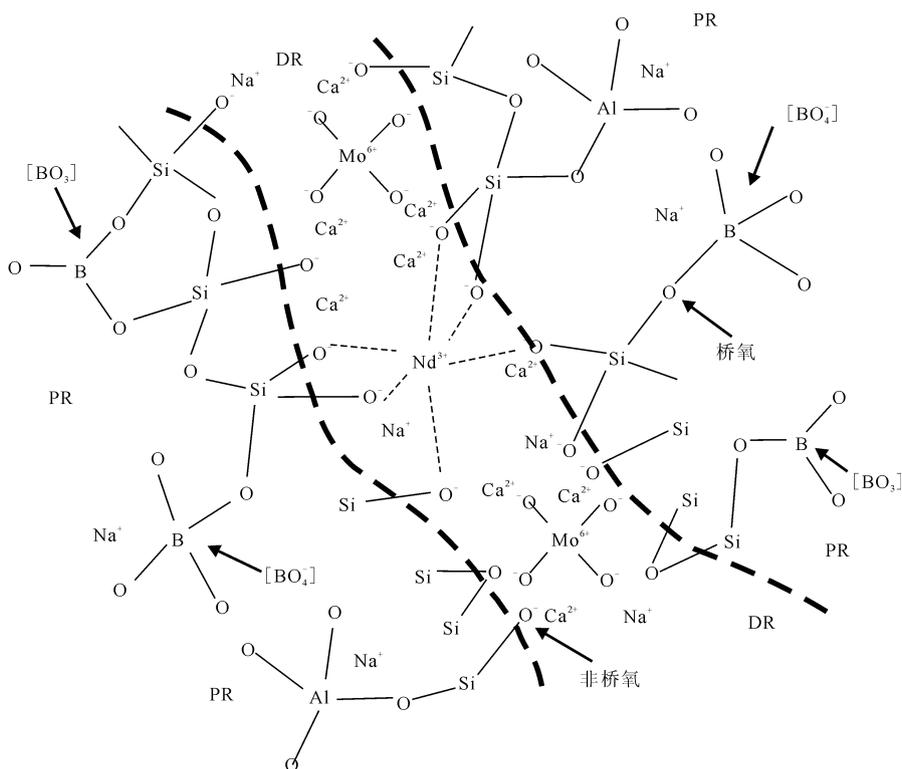
玻璃中不同形态 Mo 的溶解性能也不同, 由于 Mo(VI) 易出现分相, 玻璃加工可在还原条件下进行, 将 Mo 由 +VI 还原为 +III, 增加在玻璃中的溶解, 避免因 Mo(VI) 出现相分离而导致的溶解度减少。

Mo 在硼硅酸盐玻璃中的溶解度与玻璃中碱土金属元素种类有关。当碱土金属元素为 Ca 时, 在硼酸盐玻璃中 MoO_3 溶解度最高。在其它玻璃组分不变的情况下, 碱土金属元素的改变导致硼硅酸盐玻璃中 MoO_3 的溶解度发生显著变化, MoO_3 溶解度随着碱土金属元素从 Ba 向 Ca 变化而递增, Ca 对 MoO_3 溶解的促进作用最为明显。玻璃中 Ca 含量的增加, 直接提高了玻璃中 $w(\text{CaO}) / (w(\text{CaO}) + w(\text{Na}_2\text{O}))$ 的比值, 该值越高, 越有利于耐水相 CaMoO_4 的结晶。

玻璃中不同组分含量的变化, 对玻璃结构的影响不同, 增加硅酸盐玻璃中 MoO_3 的含量, 玻璃中 BO_4^- 单元的数量和 Na^+ 的分布并没有发生改变, 玻璃结构没有发生改变。增加 B_2O_3 的含量, 玻璃

结构中 Na^+ 的分布发生了明显的变化。玻璃中 Na^+ 含量控制钼酸盐结晶的倾向, 其含量的增加必然导致易溶解相 Na_2MoO_4 的增加, 而增加玻璃中 B 和 Ca 氧化物的含量, 会使 Na^+ 含量减少, 促使耐水相 CaMoO_4 结晶^[30]。 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃中, 增加 B_2O_3 含量, Na_2MoO_4 的结晶倾向降低, 而 CaMoO_4 的结晶倾向增加, 是由于 Na^+ 优先为 BO_4^- 单元进行电荷补偿, 当 B_2O_3 质量分数大于 19.13%, 可抑制 Na_2MoO_4 的结晶^[31]。

提高 Mo(VI) 在玻璃中溶解性能的另外一种方法为, 通过改变玻璃组分, 抑制熔融玻璃冷却时黄相的形成, 从而提高 Mo(VI) 在玻璃中的溶解度。Chouard 等^[32-33] 研究了钠钙铝硅酸盐玻璃中 Mo(VI) 溶解性能: 在钠钙铝硅酸盐玻璃中 Mo(VI) 存在的形式为碱金属和碱土金属形成的钼酸盐 (CaMoO_4 、 Na_2MoO_4), 这两类钼酸盐容易发生分相和结晶, 当在钠钙铝硅酸盐玻璃中加入 Nd_2O_3 (质量分数 0~16%, 加入 Nd_2O_3 的硼硅酸盐玻璃结构示于图 3) 可抑制钼酸盐 (CaMoO_4 、 Na_2MoO_4) 的分相和结晶倾向, 使得 Mo(VI) 在玻璃固化体中的溶解度增加, Nd^{3+} 在玻璃中形成 $\text{Ca}_{1-3a/2}\text{Nd}_a\text{MoO}_4$ 。



PR 为 SiO_4 、 BO_4 聚合区, 即桥氧原子 (BOs) 富集区; DR 为 SiO_4 、 BO_4 解聚区, 即非桥氧原子 (NBOs) 富集区

图 3 加入 Nd 的硅酸盐玻璃结构^[32]

Fig. 3 Structure of borosilicate glass containing molybdenum and neodymium^[32]

此外,在玻璃中加入 V 也可以提高 Mo 包容量,抑制黄相的产生^[34]。

在玻璃中加入的 Nd_2O_3 有很强减弱液-液相分相以及 CaMoO_4 、 Na_2MoO_4 结晶的能力,在玻璃结构中 MoO_4^{2-} 和 Nd^{3+} 非常接近, Nd^{3+} 阻止了 MoO_4^{2-} 的聚合,加入的 Nd_2O_3 改变了玻璃中 Mo 富集区的结构,加入的 Nd 和 Mo 一样均出现在碱金属、碱土金属富集的区域,但不同之处在于, Nd 直接和 SiO_4 中的 O 相连,使得在该区域出现桥氧键,抑制了分相的出现。

玻璃固化过程中避免高含量 Mo 形成黄相的方法有两种方式:一种为减低固化体中 Mo 含量,但这样会使得废物包容量减低,最终固化体的数量增加;另一种方式为设法提高固化体中 Mo 含量。提高固化体 Mo 含量可通过开发基础玻璃配方,也可以通过玻璃配方的优化,避免黄相的形成。法国针对 UMo 燃料后处理产生的高放废液开发了 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 配方,在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下熔融,快速冷却后形成均匀的固化体,没有出现分相;英国研究的 Ca/Zn 基础玻璃用来固化高放废液和高放废液贮存池清洗液混合物,固化体中 MoO_3 的包容量达 10.6%(质量分数),没有出现钼酸盐分相。日本 Rokkasho 后处理厂中,高放废液的固化使用焦耳加热陶瓷熔炉,对于固化过程中高含量 Mo 形成的黄相,采用优化玻璃配方的办法,改变玻璃中几种组分的含量达到减轻形成的黄相,而不改变固化体的组成^[35]。

5 结束语

Mo 作为乏燃料中含量最高的裂变产物,且随着将来燃料燃耗的增加,乏燃料中 Mo 含量会进一步的增加,由于固化过程中黄相的出现,限制了固化体中废物的包容量。通过玻璃固化过程中 Mo 化学行为的研究,了解其在固化过程中形态的变化,为解决黄相问题、提高固化体中 Mo 的包容量,提供理论支持。针对高放废液中 Mo 含量高,在玻璃固化过程中产生的分相问题,可通过改变玻璃组成或研究开发新的玻璃配方以提高 Mo 的溶解度来解决。

参考文献:

[1] Rose P B, Woodward D I, Ojovan M I, et al. Crystallisation of a simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full-scale vitrification line[J]. Journal

of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(15): 2989-3001.

- [2] 罗上庚,蒲诗刚,姜耀中,等. 含高浓硫酸根的高放废液之玻璃固化配方研究[J]. 核科学与工程,1987, 7(3-4):238-245.
- [3] 刘丽君,鄒东生,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.
- [4] Lutze W, Gong W, Perez-Cardenas F C, et al. Testing and modelling the behaviour of platinoids during vitrification of high level radioactive waste: part 1[J]. Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A, 2007, 48(6): 263-275.
- [5] Geldart R W, Bates S O, Jette S J. Baseline milestone HWVP-87-V110202F: preliminary evaluation of noble metal behavior in the Hanford Waste Vitrification Plant reference glass HW-39[R]. Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 1996.
- [6] 谭盛恒, HAND R J. 钼酸盐在硼硅酸盐玻璃体系中的溶解[J]. 中国材料进展,2016,35(7):496-503.
- [7] 刘丽君. 玻璃固化过程中硫的化学行为研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2008.
- [8] Volkovich V A, Polovov I B, Kamalov R V, et al. Behavior of molybdenum chloro-species in alkali chloride-based melts: implications for spent nuclear fuel treatments[J]. ECS Transactions, 2010, 33(7): 391-400.
- [9] Volkovich V A, Griffiths T R, Thied R C, et al. Behavior of molybdenum in pyrochemical reprocessing: a spectroscopic study of the chlorination of molybdenum and its oxides in chloride melts[J]. J Nucl Mater, 2003, 323(1): 93-100.
- [10] Dodbiba G, Fujita T, Kikuchi T, et al. Synthesis of iron-based adsorbents and their application in the adsorption of molybdenum ions in nitric acid solution[J]. Chem Eng J, 2011, 166(2): 496-503.
- [11] Imoto S. Chemical state of fission products in irradiated UO_2 [J]. J Nucl Mater, 1986, 140(1): 19-27.
- [12] 林灿生. 裂变产物元素过程化学[M]. 北京:中国原子能出版社,2012.
- [13] Jiang J, May I, Sarsfield M J, et al. A spectroscopic study of the dissolution of cesium phosphomolybdate and zirconium molybdate by ammonium carbamate[J]. J Solut Chem, 2005, 34(4): 443-468.
- [14] 林灿生,王效英,张崇海. 硝酸中钼和锆的沉淀行为研究[J]. 核化学与放射化学,1992,14(1):24-30.

- [15] 朱丹. 硝酸溶液中钼钨沉淀溶度积的研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2000.
- [16] 林灿生. Purex 流程裂变产物元素化学研究[J]. 核科学与工程,1990,10(4):250-361.
- [17] Caurant D, Loiseau P, Majérus O, et al. Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes[M]. France: Nova Science Publishers, Inc., 2009.
- [18] Caurant D, Majerus 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.
- [19] Gan H, Matlack K S, Pegg I L, et al. Suppression of yellow phase formation during Japanese HLW vitrification[J]. Ceramics for Environmental and Energy Applications II: Ceramic Transactions, 2014, 246: 237-250.
- [20] Delattre O, Régnier E, Schuller S, et al. Crystallization kinetics of apatite and powellite in a borosilicate glass under thermal gradient conditions[J]. Physics Procedia, 2013, 48: 3-9.
- [21] Martineau C, Michaelis V K, Schuller S, et al. Liquid-liquid phase separation in model nuclear waste glasses: a solid-state double-resonance NMR study[J]. Chem Mater, 2010, 22(17): 4896-4903.
- [22] Short R J, Hand R J, Hyatt N C. An investigation into the oxidation state of molybdenum in simplified high level nuclear waste glass compositions[J]. Mrs Proceedings, 2003, 807(6): 24-30.
- [23] Horneber A, Lutze B C W. Investigation on the oxidation state and the behaviour of molybdenum in silicate glass[J]. Mrs Proceedings, 1981, 11: 279-288.
- [24] Hyatt N C, Short R J, Hand R J, et al. The structural chemistry of molybdenum in model high level nuclear waste glasses, investigated by Mo K-edge X-ray absorption spectroscopy[M]//Vienna J, Herman C, Marra S. Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries X. Indiana, USA: Wiley American Ceramic Transactions, 2005: 179-187.
- [25] Calas G, Grand M L, Galois L, et al. Structural role of molybdenum in nuclear glasses: an EXAFS study[J]. J Nucl Mater, 2003, 322(1): 15-20.
- [26] Pinet O, Dussossoy J L, David C, et al. Glass matrices for immobilizing nuclear waste containing molybdenum and phosphorus[J]. J Nucl Mater, 2008, 377(2): 307-312.
- [27] Dunnett B F, Gribble N R, Short R, et al. Vitrification of high molybdenum waste[J]. Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A, 2012, 53(4): 166-171.
- [28] Gribble N R, Short R J, Dunnett B F, et al. Increased molybdenum loading for vitrified high level waste[J]. Mrs Proceedings, 2014, 1665: 253-259.
- [29] Short R, Dunnett B, Gribble N, et al. Vitrification of high molybdenum feeds in the presence of reprocessing waste liquor[J]. Mrs Proceedings, 2013, 1518: 21-39.
- [30] 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]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(12): 4274-4282.
- [31] Daniel C, Odile M, Edward F, et al. Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO₂-Na₂O-CaO-B₂O₃ glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 90(3): 774-783.
- [32] Chouard N, Caurant D, Majérus O, et al. Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO₃ in an aluminoborosilicate glass[J]. J Non-Crystalline Solids, 2011, 357(14): 2752-2762.
- [33] Brehault A, Patil D, Kamat H, et al. Compositional dependence of solubility/retention of molybdenum oxides in aluminoborosilicate-based model nuclear waste glasses[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(5): 1714-1729.
- [34] Mckeown D A, Hao G, Pegg I L. X-ray absorption and Raman spectroscopy studies of molybdenum environments in borosilicate waste glasses[J]. J Nucl Mater, 2017, 488: 143-149.
- [35] Pegg I, Gan H, Matlack K, et al. Mitigation of yellow phase formation at the Rokkasho HLW vitrification facility[C]. WM-2010 Conference, March 7-11, 2010, Phoenix, AZ. 2010.