

SiO₂ 和 B₂O₃ 含量对模拟高放废物玻璃结构的影响

陈晓丽^{1,2}, 陈 晗³, 雷 浩^{1,4}, 古 川³, 潘 宁^{1,4,5,*}, 王孝强^{1,4,5}

1. 西南科技大学, 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 中核四川环保工程有限责任公司, 四川 广元 628000; 3. 绵阳市辐射环境监测站, 四川 绵阳 621000;

4. 西南科技大学 国防科技学院, 四川 绵阳 621010; 5. 核废物与环境安全省部共建协同创新中心, 四川 绵阳 621010

摘要: 硼硅酸盐玻璃具有特别高的化学稳定性、较好的热稳定性、较大的放射性废物包容量等优点, 被广泛作为固化高放废液的基础玻璃料。废物玻璃固化体的结构与其组成存在一定的内在依存关系, 它将对废物玻璃的性质产生影响。以组分含量作为变量, 所引起的废物玻璃固化体的某些结构特征的变化, 是探索影响高放废物玻璃固化体性能的内在线索。为了获取废物玻璃组分含量对其结构特征参数(非桥氧键数)的影响规律, 以对废物玻璃固化体的性能进行估计, 进而指导设计高效处理高放废液的玻璃固化体配方, 以某模拟高放废物玻璃固化体的配方为基础, 通过改变其中 SiO₂ 和 B₂O₃ 含量制备一系列的废物玻璃样品, 并进一步采用拉曼光谱法对废物玻璃的硅酸盐网络结构单元(Qⁿ, Q 和 n 分别代表四面体单元和每个四面体结构单元所具有的桥氧键数)进行分析, 讨论 SiO₂ 和 B₂O₃ 含量对此废物玻璃固化体网络结构的影响。结果表明: 随着 SiO₂ 含量(SiO₂ 的质量与剩余氧化物质量的比值)由 0.721 增加到 1.037, 废物玻璃固化体中桥氧键的比例随之而增多, 同时玻璃网络结构的聚合度(N, 非桥氧/桥氧的比例)减小, 但是, 随着 B₂O₃ 的含量(B₂O₃ 的质量与剩余氧化物质量的比值)由 0.117 增加到 0.143, 再到 0.176, 桥氧键的比例先减小后增大。在本实验的范围内, 废物玻璃固化体的密度变化不明显, 无析晶现象。

关键词: 玻璃固化; 拉曼光谱; SiO₂; B₂O₃

中图分类号: TQ171 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)01-0064-10

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2019053

Effects of SiO₂ and B₂O₃ Content on Structure of Simulated High-Level Waste Glasses

CHEN Xiao-li^{1,2}, CHEN Han³, LEI Hao^{1,4}, GU Chuan³, PAN Ning^{1,4,5,*}, WANG Xiao-qiang^{1,4,5}

1. Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Sichuan Environment and Protection Engineering Co. Ltd., China National Nuclear Corporation, Guangyuan 628000;

3. The Radiation Environment Monitoring Station of Mianyang, Mianyang 621000, China;

4. School of National Defence Science & Technology, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010, China; 5. National Co-Innovation Center for Nuclear Waste Disposal and Environmental Safety,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: Borosilicate glass has been widely used as a basal frit for the solidification of high-

收稿日期: 2019-05-20; **修订日期:** 2019-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21806133); 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室开放基金项目(16kfhk01)

作者简介: 陈晓丽(1982—), 女, 河北保定人, 硕士研究生, 高级工程师, 从事高放废液玻璃固化研究, E-mail: chenxiaoyumn@126.com

* **通信联系人:** 潘 宁(1989—), 男, 四川遂宁人, 博士, 讲师, 从事核科学与技术研究, E-mail: xinyushuolian@163.com

level waste due to its excellent chemical stability, good thermal stability, and high glass tolerance for radioactive waste properties. There is inherent dependence relationship between the structure of waste glass solidified bodies and its composition, which will have impact on the properties of waste glass. The contents of waste glass composition are considered as variables that will give rise to the change of certain structural characteristics of waste glass solidified bodies, which is an internal thread to explore the influence on the performance of high-level waste glass solidified bodies. The aim of this study is to obtain the influence rule of the content of waste glass composition on its structural feature parameters (such as the fraction of non-bridging oxygen) and to estimate the properties of waste glass solidified body, and then to provide a guidance for designing an optimal formula of waste glass for highly efficient disposal of high-level waste. In this study, a series of waste glass samples were prepared on the basis of the formula for certain simulated high-level waste glass solidified body, but the glass composition was changed as a function of SiO₂ or B₂O₃ content. Furthermore, the Raman spectroscopy is applied for analysis of the silicate networks structure unit (Qⁿ, where Q and n represents the tetrahedral unit and the number of bridging oxygen per tetrahedron, respectively) of the waste glasses. And the influence of the content of SiO₂ and B₂O₃ on the network structure of the waste glass solidified bodies was discussed. The results show that an increase of the fraction of bridging oxygen with increase of SiO₂ content (mass ratio of SiO₂ to that of all the other oxides) from 0.721 to 1.037 and in the meantime silicate network polymerization degree (N) as indicated by the ratio of non-bridging oxygen/bridging oxygen decrease. However, the fraction of bridging oxygen first decreases with B₂O₃ content (mass ratio of B₂O₃ to that of all the other oxides) reaching to 0.143 from 0.117 and then increases with further increase of B₂O₃ content to 0.176. The density determinations have shown close results and no crystallization are observed on the waste glass solidified bodies within our scope of the experiments.

Key words: vitrification; Raman spectroscopy; SiO₂; B₂O₃

玻璃固化法作为固化高放射性废液开发的一种放射性废物处理技术,其具有工艺技术成熟、可固化高放废液全部组分(几乎能溶解所有的氧化物)、玻璃固化体化学性质不活泼等优势,是目前世界上唯一实现工程规模化的高放废液处理手段。玻璃固化处理技术是将玻璃珠与放射性废液进行混合熔融,经澄清均化、浇注成为包容有裂变产物和锕系核素的稳定玻璃固化体。目前用于固化处理高放废液的玻璃类型主要是硼硅酸盐玻璃。硼硅酸盐玻璃具有比硅酸盐玻璃更低的操作温度、良好的化学稳定性、好的废物溶解性、相对低的成本和易于生产操作等优点,在工业上已被广泛用于高放废液的处理^[1]。但由于硼硅酸盐玻璃对钼、铬、硫的包容量有限,部分元素含量超过一定数值后,会有第二相的产生,例如:高硫废液可能导致固化体中产生“黄相”,使得玻璃稳定性降低。因此,硼硅酸盐玻璃作为高放废液固化基

材成为研究热点,其中以废物玻璃固化体配方设计、固化机制探讨、固化体稳定性评价研究得到越来越多的关注。

废物玻璃固化体各组分(包括玻璃料和废液各成分)与固化体结构联系紧密,例如:B₂O₃和SiO₂成分影响玻璃中霞石晶相的形成^[1];通过向硼硅酸盐玻璃中添加适量的B₂O₃可以提高玻璃的化学稳定性。当前,已有多种方法被用于玻璃样品结构的分析,如:拉曼(Raman)光谱法、红外光谱(FTIR)法、固体核磁共振(NMR)谱法、X射线近边吸收光谱法(XANES)等。其中关于采用Raman光谱法对各种类型玻璃结构的分析多有报道^[2],例如:钠铝硼硅酸盐玻璃^[1]、磷酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、硅酸盐玻璃、硼磷酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃、磷硅酸盐玻璃以及碲酸盐玻璃等。但是,关于采用Raman光谱研究玻璃组分对玻璃固化体结构影响的报道相对较少。李江波

等^[3]研究了Cr₂O₃的添加对模拟动力堆高放废物硼硅酸盐玻璃结构的影响,研究表明当废物包容量为10%(质量分数)时,Cr₂O₃的添加使得Q¹(Si在玻璃中形成的网络结构中Si—O键结合数目(*n*)为1)比例减小,Q²(*n*=2)和过渡金属参与网络结构的比例稍有增加,从而导致玻璃网络结构更稳定。影响废物玻璃固化体性能的主要因素是其组分类型和含量,许多内在的影响规律(桥氧键随组分的变化)有待进一步揭示。

本研究拟获取废物玻璃组分含量与非桥氧键之间的变化规律,通过对某废物玻璃固化体配方进行设计,改变组成中SiO₂和B₂O₃的含量,制备一系列废物玻璃固化体,并通过采用Raman光谱对固化体进行结构表征,以期获取废物玻璃固化体组分含量与非桥氧键含量之间的关系,为设计高性能的废物固化体提供数据支撑。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

本实验所使用的化学药品均为分析纯,由成都市科龙化工试剂厂提供。

刚玉坩埚(Al₂O₃质量分数为99%),绵阳鑫鑫商贸公司;SGM M10/13A型人工智能箱式电阻炉,洛阳市西格玛仪器制造有限公司,最高使用温度1 300 ℃;SX-4-10箱式电阻炉,北京中兴伟业仪器有限公司,最高使用温度1 000 ℃;X Pert

pro型X射线衍射仪,荷兰帕纳科,扫描范围为5°~80°,扫描速率为0.06°/s;LabRAM HR型激光拉曼光谱仪,法国HORIBA公司,激光波长532.17 nm;MDJ-200S型全自动固液两用密度测试仪,上海煜南仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 废物玻璃配方的设计 参照文献^[4]的某高硫高钠高放废液玻璃固化体配方作为本工作的基础配方,如表1所示,模拟配方中采用La₂O₃代替UO₂,设定废物包容量为16%。其中,16%的废物包容量是各国对高放废物组分包容的最低限值,各国的废物玻璃配方中SiO₂和B₂O₃的总质量分数在48%~65%,若以SiO₂和B₂O₃的总质量分数在55%~62%之间建立研究体系,具有代表性。在此基础上,进行配方调整,废物玻璃配方组成列入表2,以40 g废物玻璃作为目标产物。由表1、2对比可知:组分Li₂O、K₂O、Cs₂O由Na₂O替代;MgO、BaO、SrO由CaO替代;Y₂O₃、MoO₃、MnO₂、TiO₂、Cr₂O₃、NiO由Fe₂O₃替代;不添加P₂O₅。并通过进一步改变配方组成中SiO₂和B₂O₃的含量,制备一系列的废物玻璃固化体,其中SiO₂的质量分数($w(\text{SiO}_2)$)分别为41.90%、42.89%、44.89%、45.89%、47.88%和50.90%,B₂O₃的质量分数($w(\text{B}_2\text{O}_3)$)分别为10.50%、12.00%、12.51%、14.00%和15.00%,以研究这些组分含量的变化可能产生的结构变化。

表1 模拟高放废液玻璃固化体基础配方组成^[4]

Table 1 Compositions of basic formula of simulated high-level waste glass solidified body^[4]

序号	玻璃组成		序号	废物组成	
	氧化物	w/%		氧化物	w/%
1	SiO ₂	44.89	1	SrO	0.037
2	B ₂ O ₃	12.26	2	Y ₂ O ₃	0.016
3	Al ₂ O ₃	3.70	3	MoO ₃	0.194
4	Na ₂ O	4.38	4	MnO ₂	0.013
5	Li ₂ O	2.18	5	BaO	0.021
6	CaO	6.72	6	La ₂ O ₃	2.031
7	MgO	4.37	7	TiO ₂	0.150
8	BaO	3.50	8	Cr ₂ O ₃	0.298
9	V ₂ O ₅	1.50	9	Fe ₂ O ₃	3.238
10	Sb ₂ O ₃	0.50	10	NiO	0.592
	玻璃组分合计	84.00	11	Na ₂ O	7.011
			12	Al ₂ O ₃	1.450
			13	K ₂ O	0.094
			14	SO ₃	0.816
			15	P ₂ O ₅	0.071
			16	Cs ₂ O	0.120
				废物组分合计	16.152

表2 本实验废物玻璃组成
Table 2 Compositions of waste glasses in this experiments

样品编号	氧化物质量/g											m(SiO ₂)/ m(剩余 氧化物)	m(B ₂ O ₃)/ m(剩余 氧化物)	硅的 聚合度 (P)/%	玻璃的 聚合度 (N)
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	V ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃	SO ₃	合计				
Si-x	15.90	5.00	2.00	5.48	5.83	0.60	0.20	1.79	0.81	0.32	37.94	0.721	30.4	2.29	
	16.56	5.00	2.00	5.49	5.83	0.60	0.20	1.79	0.81	0.32	38.61	0.751	33.7	1.97	
	17.96	5.00	2.00	5.48	5.83	0.60	0.20	1.79	0.81	0.32	40.00	0.815	37.8	1.65	
	18.70	5.00	2.00	5.48	5.83	0.60	0.20	1.79	0.81	0.32	40.74	0.848	38.3	1.61	
	20.26	5.00	2.00	5.49	5.83	0.60	0.20	1.79	0.81	0.32	42.31	0.919	40.2	1.49	
	22.84	5.00	2.00	5.48	5.83	0.60	0.20	1.79	0.81	0.32	44.88	1.037	41.8	1.39	
B-y	17.96	4.11	2.00	5.48	5.83	0.60	0.20	1.79	0.81	0.32	39.10	0.117	35.6	1.81	
	17.96	4.77	2.00	5.49	5.83	0.60	0.20	1.79	0.81	0.32	39.77	0.136	32.8	2.05	
	17.96	5.00	2.00	5.48	5.84	0.60	0.20	1.79	0.80	0.32	40.00	0.143	30.4	2.29	
	17.96	5.70	2.00	5.49	5.83	0.60	0.20	1.79	0.81	0.33	40.70	0.163	31.7	2.16	
	17.96	6.18	2.00	5.49	5.83	0.60	0.20	1.79	0.81	0.32	41.17	0.176	39.2	1.55	

注:样品编号中的 x 为SiO₂的质量与其他剩余氧化物的总质量的比值,y 为B₂O₃的质量与其他剩余氧化物的总质量的比值

1.2.2 废物玻璃的制备 根据表 2 配方各组分含量的要求,制备 40 g 废物玻璃固化体。实验步骤如下:(1) 按照配方要求称取相应的引入试剂(Na_2O 的引入试剂为 NaOH , SO_3 的引入试剂为 Na_2SO_4 , 其他组分的引入试剂均为氧化物);(2) 在研钵中将所有的引入试剂混合均匀,研磨 20~30 min,再倒入标记好的 50 mL 刚玉坩埚中待烧;(3) 将坩埚置于高温炉,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,并保持 3 h;(4) 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$,并保持 2 h;(5) 熔制结束,取出坩埚,并快速转移到预热至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的退火炉(箱式电阻炉)中,并保持 3 h;(6) 使坩埚冷却至室温(时间大于 12 h),制得目标产物。废物玻璃制备工艺过程温度变化示于图 1。

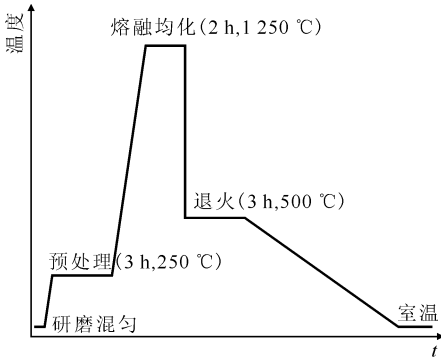


图 1 在废物玻璃的不同制备阶段温度随时间的变化
Fig. 1 Variation of time-dependent temperature during different preparation stages of waste glass

1.2.3 拉曼光谱分析 当前, Raman 光谱法用

于玻璃结构的表征和分析已经十分成熟。此方法多被用于硼硅酸盐网络聚合程度、不同种类硅酸盐的振动模式以及不同类型桥氧/非桥氧结构单元的定性(位置和强度)和定量(谱带相对峰面积)分析。 Q^n ($n=0, 1, 2, 3$ 和 4) 指的是具有 n 个桥氧键的硅氧四面体($Q=[\text{SiO}_4]$) 结构单元, $(4-n)$ 表示的是每个硅氧四面体结构单元所具有的非桥氧键数^[1,5]。例如: Q^3 表示具有 1 个非桥氧键的硅氧四面体; Q^4 表示具有 0 个非桥氧键的硅氧四面体,即完全聚合的硅氧四面体结构单元。许多文献报道了可采用 Raman 光谱拟合分析法用于玻璃结构单元变化的分析,结果列入表 3。通过对拉曼光谱拟合结果 Q^n 采用式(1)、(2)计算硅的聚合度($P, \%$)和玻璃网络结构的聚合度(N)^[8,13]:

$$P = (4S_4 + 3S_3 + 2S_2 + S_1) / 4 \quad (1)$$

$$N = \text{非桥氧数} / \text{桥氧数} = (S_3 + 2S_2 + 3S_1 + 4S_0) / (4S_4 + 3S_3 + 2S_2 + S_1) \quad (2)$$

式中 S_n ($n=0, 1, 2, 3$ 和 4) 为不同类型的硅氧四面体拉曼峰峰面积,例如, S_1 为 Q^1 的峰面积。玻璃样品的密度与固化体的组成和结构、熔制条件、原子的摩尔质量以及配位数等因素有关。而玻璃样品的摩尔体积($V_m, \text{cm}^3/\text{mol}$)可用式(3)计算^[8,14-15]。

$$V_m = \frac{\sum_i n_i \times M_r}{\rho} \quad (3)$$

式中: ρ 为对应废物玻璃样品的密度, g/cm^3 ; n_i , 对应于废物玻璃中各组分的摩尔分数; M_r , 废物玻璃中各组分的摩尔质量, g/mol 。

表 3 已报道的关于硅酸盐玻璃 Raman 曲线拟合数据

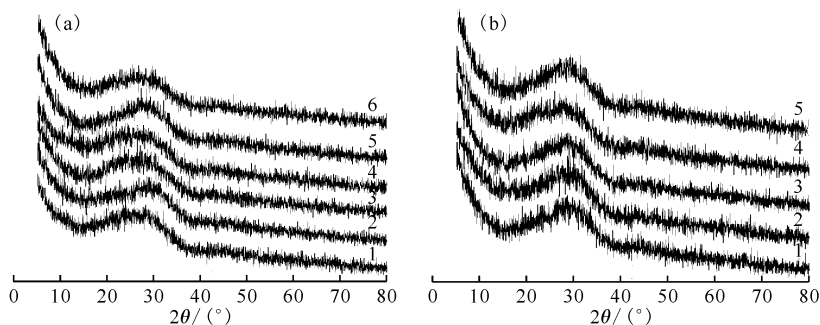
Table 3 Raman curve fitting data of past studies of silicate glasses

序号	拟合范围	$\text{SiO}_4(Q^4)$	$-\text{SiO}_3(Q^3)$	$=\text{SiO}_2(Q^2)$	$\equiv\text{SiO}(Q^1)$	$=\text{Si}=\text{O}(Q^0)$	文献
1	650~1 200	900	950~1 000	1 050~1 100	1 060	1 200	[1]
2		850	900	950~1 000	1 050~1 100	1 200	[5]
3	850~1 250		900~920	950~980	1 050~1 100	1 120~1 190	[6]
4	860~1 230		925	980	1 050	1 150	[7]
5	850~1 250			947~955	1 060~1 078	1 140~1 142	[8]
6	700~1 300	750~850	950	1 000~1 100	1 100	1 150~1 200	[9]
7	850~1 200	850	900	940~1 000	1 016~1 076	1 148	[10]
8	800~1 200	885	930	975	1 075	1 075	[11]
9	775~1 150	870	960	990	1 050		[12]
10	750~1 250	861~874	919~932	981~999	1 049~1 070	1 107~1 164	本工作

2 结果与讨论

2.1 废物玻璃的 XRD 谱图

不同 SiO₂ 和 B₂O₃ 含量的废物玻璃的 XRD



(a): 1—Si-0.721, 2—Si-0.751, 3—Si-0.815, 4—Si-0.848, 5—Si-0.919, 6—Si-1.037;
 (b): 1—B-0.117, 2—B-0.136, 3—B-0.143, 4—B-0.163, 5—B-0.176

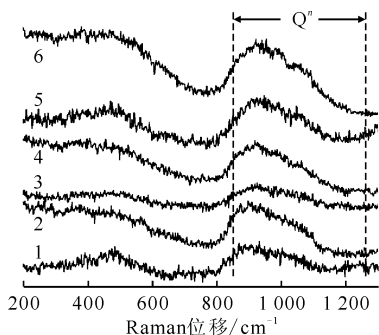
图 2 具有不同 SiO₂ (a) 和 B₂O₃ (b) 含量的废物玻璃的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of waste glass samples with different content of SiO₂ (a) and B₂O₃ (b)

2.2 SiO₂ 含量的影响

不同 SiO₂ 含量 (SiO₂ 质量与剩余氧化物质量之比, r_1) 下的废物玻璃 Raman 光谱图示于图 3。由图 3 可知: 谱图特征与文献[1, 7]结果相似, 即在 850~1 250 cm⁻¹ 出现一明显的 Qⁿ 谱带。此外, 随着废物玻璃中 SiO₂ 含量由 0.721 (仅改变 SiO₂ 添加的质量) 增加为 1.037, Qⁿ 带的相对峰面积和峰形发生了明显变化。此结果表明废物玻璃的结构与 SiO₂ 含量密切相关。

为了进一步获取废物玻璃非桥氧键变化以及 SiO₂ 含量对玻璃网络形成的影响, 对废物玻璃



1—Si-0.721, 2—Si-0.751, 3—Si-0.815,
 4—Si-0.848, 5—Si-0.919, 6—Si-1.037

图 3 具有不同 SiO₂ 含量的废物玻璃的 Raman 光谱图

Fig. 3 Raman spectra of waste glasses with different content of SiO₂

谱图示于图 2。由图 2 可知, 所有的废物玻璃测试样品在 $2\theta=28^\circ$ 处出现一宽峰, 该结果表明所制备的废物玻璃具有无定形的结构特点, 为玻璃相, 这与文献[12]结果一致。

Raman 光谱图 Qⁿ 带进行面积标准化分峰拟合, SiO₂ 含量对废物玻璃不同 Qⁿ 结构单元的出峰位置和相对含量的影响示于图 4。从图 4(a) 可知, 废物玻璃样品的 Raman 光谱拟合结果出现了 5 个峰, 位于 861~869, 921~930, 984~999, 1 049~1 069, 1 117~1 164 cm⁻¹, 分别对应于 Q⁰、Q¹、Q²、Q³ 和 Q⁴ 结构单元硅氧四面体 Si—O 伸缩振动, 该结果与文献[1, 5-12]一致 (表 3)。作进一步分析可知: 随着 SiO₂ 含量由 0.721 ($w(\text{SiO}_2) = 41.90\%$) 增加为 1.037 ($w(\text{SiO}_2) = 50.90\%$), 各 Qⁿ 结构单元位置发生微小变化, Q⁰ 和 Q¹ 结构单元的相对含量发生明显降低, Q⁰ 结构单元的相对含量由 31.8% 减小为 19.0%, Q¹ 结构单元的相对含量积由 30.1% 减小为 28.0%; 相对的, Q²、Q³ 和 Q⁴ 结构单元的相对含量升高, 且以 Q¹ 结构单元的相对含量最大 (图 4(b)), 表明此废物玻璃主要的微观结构为 Q¹ 结构单元。上述数据表明, 随着废物玻璃中 SiO₂ 添加量的增加, 在玻璃结构中发生由 Q⁰ 和 Q¹ 结构单元转变成 Q²、Q³ 和 Q⁴ 结构单元的现象, 即桥氧键的数目增加, 非桥氧键的数目减少。

图 5(a) 为 $(S_2 + S_3 + S_4)/(S_0 + S_1)$ 和 $(S_3 + S_4)/(S_0 + S_1 + S_2)$ 峰面积比随 SiO₂ 含量变化图。由图 5(a) 可知, 随着废物玻璃中 SiO₂ 含量的增加, 峰面积比数值均增大。进一步根据式 (1) 和 (2) 分别计算不同 SiO₂ 含量下的废物玻璃的 P 和

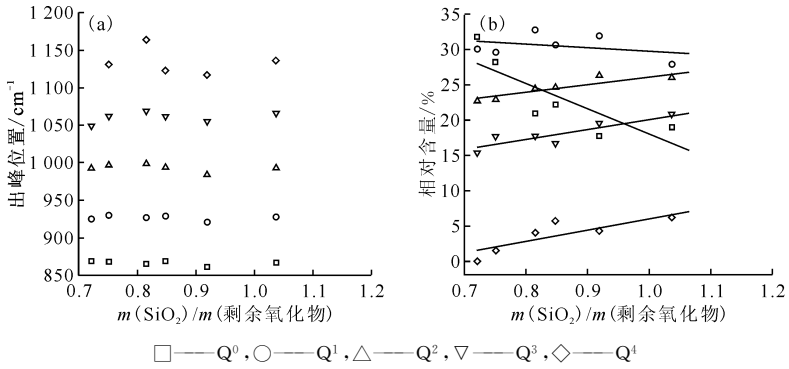


图 4 SiO_2 含量对废物玻璃不同 Q^n 结构单元的出峰位置(a)和相对含量(b)的影响
Fig. 4 Effect of SiO_2 content on band position(a) and relative area(b) of different Q^n constitutional unit for waste glasses

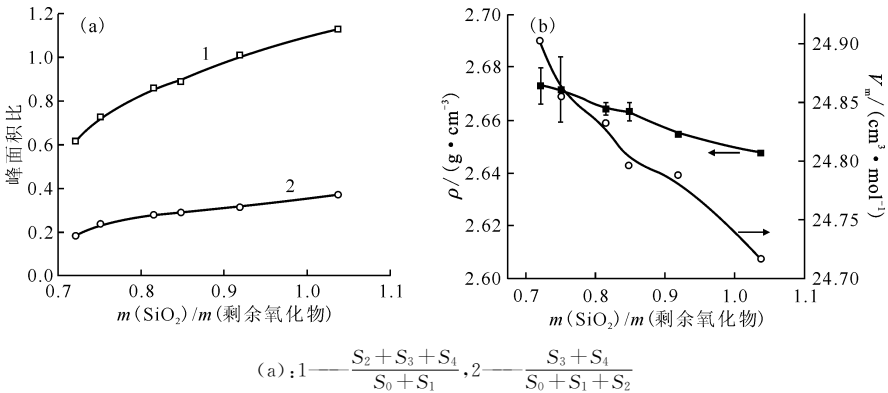


图 5 SiO_2 含量对废物玻璃结构单元峰面积比(a)和密度、摩尔体积(b)的影响

Fig. 5 Effect of SiO_2 content on ratio of peak area(a), density and molar volume(b) for waste glasses

N 值,相应计算结果列入表 2($P=100\%$ 相当于纯 SiO_2)。由表 2 可知: SiO_2 的加入(含量由 0.721 到 1.037)促使废物玻璃结构硅酸盐网络发生聚合(P 值由 30.4% 增加为 41.8%; N 值由 2.29 减小为 1.39),使得硅酸盐网络结构中桥氧键数目增加,非桥氧键数目减少。

上述废物玻璃的密度和摩尔体积(式(3))随 SiO_2 含量的变化趋势示于图 5(b)。由图 5(b) 可知:随着 SiO_2 含量的增加,废物玻璃的密度由 2.673 g/cm^3 减小为 2.648 g/cm^3 [14],废物

玻璃的摩尔体积由 $24.903 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 减小为 $24.717 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。减小的摩尔体积结果表明,随着废物玻璃中 SiO_2 含量的增加,废物玻璃中桥氧键的数目增多,聚合度增大 [15],该结果与拉曼光谱一致。

在此废物玻璃中,容易发生以下反应: $Q^0 + Q^1 + \text{SiO}_2 \rightarrow Q^2 + Q^3 + Q^4$,随着 SiO_2 含量的增加, Q^0 和 Q^1 结构单元减少, Q^2 、 Q^3 和 Q^4 结构单元增多(以 Q^0 结构单元减少, Q^3 和 Q^4 结构单元的增加为主,图 6)。

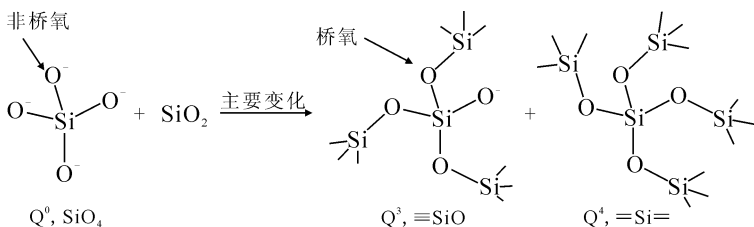
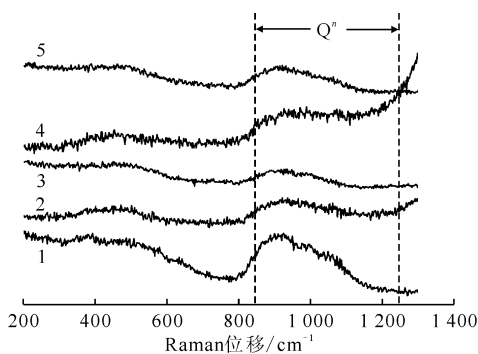


图 6 废物玻璃中 SiO_2 含量的增加促使玻璃中硅酸盐结构单元可能的变化过程图

Fig. 6 Possible process for change of silicate structure units after increasing SiO_2 content in waste glasses

2.3 B₂O₃含量的影响

图7为不同B₂O₃含量(B₂O₃质量与剩余氧化物质量之比, r_2)的一系列废物玻璃的Raman光谱图。从图7可知,与SiO₂含量变化结果相似,在850~1250 cm⁻¹位置处出现一宽且弱的谱带,它对应于Qⁿ带的特征峰^[12]。并且,当B₂O₃含量由0.117增加到0.176,各个玻璃样品的Raman光谱,尤其是Qⁿ带的峰形发生变化,此结果表明,B₂O₃的含量对废物玻璃的结构产生影响。



1—B-0.117, 2—B-0.136, 3—B-0.143, 4—B-0.163, 5—B-0.176

图7 不同B₂O₃含量的废物玻璃的Raman光谱图

Fig. 7 Raman spectra of waste glasses with different content of B₂O₃

进一步采用全谱分峰拟合的方法对各个硼样品进行分析,以获取不同Qⁿ($n=0\sim4$)结构单元的位置信息和相对含量,研究B₂O₃含量对此配方的废物玻璃网络结构和非桥氧键数目的影响,拟合结果示于图8。由图8可知:在硼样品的分

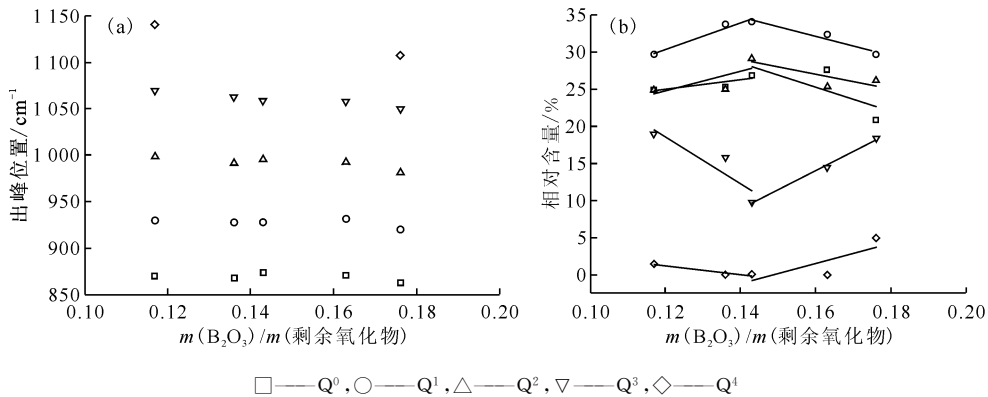


图8 B₂O₃含量对废物玻璃不同Qⁿ结构单元的出峰位置(a)和相对含量(b)的影响

Fig. 8 Effect of B₂O₃ content on band position(a) and relative area(b)

of different Qⁿ constitutional unit for waste glasses

谱图中主要出现5个峰,位置为:863~874、919~932、981~999、1049~1070、1107~1141 cm⁻¹,分别对应于Q⁰、Q¹、Q²、Q³、Q⁴结构单元硅氧四面体Si—O伸缩振动,此结果与文献[1,5-12]报道相一致(表3)。通过比较发现,B₂O₃含量的Raman数据结果与SiO₂的结果存在差异,即随着废物玻璃中B₂O₃含量由0.117($w(B_2O_3) = 10.50\%$)增加到0.143($w(B_2O_3) = 12.50\%$),再到0.176($w(B_2O_3) = 15.00\%$),各Qⁿ结构单元出峰位置无明显的变化(图8(a)),但是,Q³和Q⁴结构单元的相对含量先减小后增大,同时Q⁰、Q¹和Q²结构单元的相对含量先增大后减小,即当B₂O₃含量为0.143时,各Q⁰、Q¹和Q²结构单元的相对含量达到最大值,Q³和Q⁴结构单元的相对含量达到最小值(图8(b)),此时废物玻璃样品中具有最多的非桥氧键数,废物玻璃的微观网络结构松弛。不同废物玻璃主要的微观结构以Q¹结构单元为主,与之前SiO₂含量得到的结果相同。

$(S_2 + S_3 + S_4)/(S_0 + S_1)$ 和 $(S_3 + S_4)/(S_0 + S_1 + S_2)$ 峰面积比值可以用来评价硅网络结构的聚合程度,结果示于图9(a)。由图9(a)可知:随着废物玻璃中B₂O₃含量由0.117增加到0.143,再到0.176,上述两个峰面积比值先减小后增大。进一步计算硅的聚合度(P)和玻璃网络结构的聚合度(N)发现(表2),在同样的变化范围内,P值由35.6%减小为30.4%,再增加到39.2%,N值由1.81增大为2.29,再进一步减小为1.55,即B₂O₃的加入,使得硅酸盐网络结构中非桥氧键数目先增加后减少,桥氧键数先减少后增加,从而导致废物玻璃结构发生先解聚后聚合。进一步对

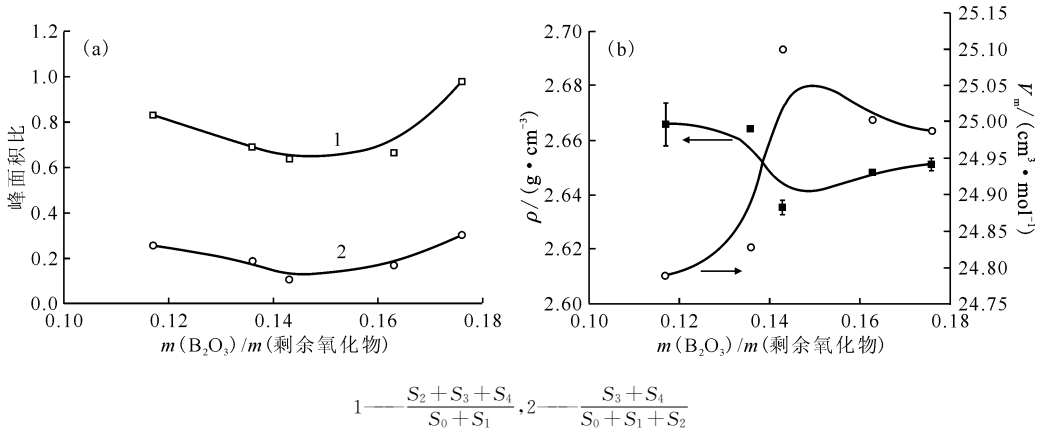


图9 B_2O_3 含量对废物玻璃结构单元峰面积比(a)和密度、摩尔体积(b)的影响

Fig. 9 Effect of B_2O_3 content on ratio of peak area(a), density and molar volume(b) for waste glasses

废物玻璃的密度和摩尔体积进行了分析,结果示于图 9(b)。由图 9(b)可知:随着 B_2O_3 含量的增加,废物玻璃的摩尔体积呈现先升高后降低的变化趋势。即当 B_2O_3 含量由 0.117 增加到 0.143,再到 0.176,相应的摩尔体积由 $24.789 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($\rho = 2.666 \text{ g/cm}^3$) 增大到 $25.100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($\rho = 2.635 \text{ g/cm}^3$),再减小到 $24.988 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($\rho = 2.652 \text{ g/cm}^3$)。该结果表明,摩尔体积的增大归因于非桥氧键的增加^[16],反之亦然。此结果与 Raman 分析数据结果相同。

此外,在此废物玻璃中,容易发生以下反

应: $Q^3 + Q^4 \rightarrow Q^0 + Q^1 + Q^2$,随着 B_2O_3 含量的增加, Q^3 和 Q^4 结构单元先减少后增多, Q^0 、 Q^1 和 Q^2 结构单元先增加后减少(主要先以 Q^3 转变成 $Q^1 + Q^2$ 结构单元为主,后以 $Q^0 + Q^1 + Q^2$ 转变成 $Q^3 + Q^4$ 结构单元为主,图 10)。相应硼的结构变化可描述为:当 $r_2 < 0.143$ 时, $BO_4 + Si-O-Si \rightarrow BO_3 + 2Si-O^-$ (随着 B_2O_3 含量的增加,非桥氧键增加);当 $r_2 > 0.143$ 时, $B-O-B + 2Si-O^- \rightarrow 2B-O^- + Si-O-Si$, $B-O-B + Si-O^- \rightarrow B-O^- + Si-O-B$ (随着 B_2O_3 含量的增加,非桥氧键减少)。

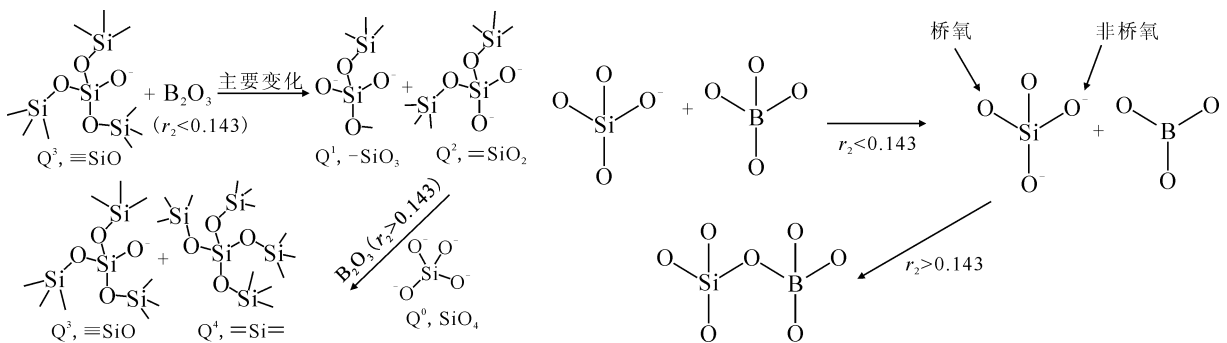


图 10 B_2O_3 的添加促使废物玻璃硅酸盐网络结构发生可能的变化示意图

Fig. 10 Possible change of silicate network units of waste glasses during addition of B_2O_3

3 结论

玻璃固化体网络结构组成对废物玻璃非桥氧键数具有重要的影响,通过研究得出以下结论:

(1) 通过改变 SiO_2 和 B_2O_3 的含量,制得了一系列的废物玻璃固化体,废物玻璃具有无定形结构;

(2) 随着废物玻璃中 SiO_2 含量的增多(r_1 由 0.721 到 1.037), Q^0 和 Q^1 结构单元向 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 结构单元发生转变,使得体系非桥氧键减少,桥氧键增加,废物玻璃发生聚合,网络结构更致密;

(3) 随着废物玻璃中 B_2O_3 含量的增多(r_2 由 0.117 到 0.143,再到 0.176), Q^0 、 Q^1 和 Q^2 结构

单元先增多后减少, Q³ 和 Q⁴ 结构单元先减少后增多, 使得体系非桥氧键先增加后减少, 桥氧键先减少后增加, 废物玻璃结构先发生解聚后发生聚合, 网络结构先疏松后变得致密;

(4) 本实验所制备的废物玻璃固化体的密度均大于 2.60 g/cm³, 满足文献[17]中所规定的要求(2.50 g/cm³), 但关于此废物玻璃固化体的其他物理(如抗冲击性)、化学性能(如抗浸出性)有待作进一步研究和验证。

参考文献:

- [1] Li H, Hrma P, Vienna J D, et al. Effects of Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O, and SiO₂ on nepheline formation in borosilicate glasses: chemical and physical correlations[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 331(1-3): 202-216.
- [2] Yadav A K, Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(83): 67583-67609.
- [3] 李江波, 李扬, 李宝军, 等. 掺加铬对硼硅酸盐玻璃固化体结构影响[J]. *功能材料*, 2017, 48(7): 209-214.
- [4] 王孝强, 虞先国, 周慧, 等. 高硫高钠高放废液玻璃固化配方研究[J]. *核化学与放射化学*, 2013, 35(3): 180-192.
- [5] McMillan P. A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO₂[J]. *Am Mineral*, 1984, 69(7-8): 645-659.
- [6] Manara D, Grandjean A, Neuville D R. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: a Raman spectroscopy study[J]. *Am Mineral*, 2009, 94(5-6): 777-784.
- [7] de Bonfils J, Peugeot S, Panczer G, et al. Effect of chemical composition on borosilicate glass behavior under irradiation[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2010, 356(6-8): 388-393.
- [8] Neyret M, Lenoir M, Grandjean A, et al. Ionic transport of alkali in borosilicate glass: role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2015, 410: 74-81.
- [9] Colomban P, Schreiber H D. Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass[J]. *J Raman Spectrosc*, 2005, 36(9): 884-890.
- [10] Li H, Su Y, Li L, et al. Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2001, 292(1-3): 167-176.
- [11] McKeown D A, Muller I S, Buechele A C, et al. Structural characterization of high-zirconia borosilicate glasses using Raman spectroscopy[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 262(1-3): 126-134.
- [12] Sun Y, Zhang Z. Structural roles of boron and silicon in the CaO-SiO₂-B₂O₃ glasses using FTIR, Raman, and NMR spectroscopy[J]. *Metall Mater Trans B*, 2015, 46(4): 1549-1554.
- [13] Zhang G F, Wang T S, Yang K J, et al. Raman spectra and nano-indentation of Ar-irradiated borosilicate glass[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 2013, 316: 218-221.
- [14] Veit U, Rüssel C. Density and Young's modulus of ternary glasses close to the eutectic composition in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-system[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(5): 5810-5822.
- [15] Saddeek Y B, Aly K, Abbady G, et al. Optical and structural evaluation of bismuth alumina-borate glasses doped with different amounts of (Y₂O₃) [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2016, 454: 13-18.
- [16] Zaman F, Kaewkhao J, Rooh G, et al. Optical and luminescence properties of Li₂O-Gd₂O₃-MO-B₂O₃-Sm₂O₃ (MO = Bi₂O₃, BaO) glasses [J]. *J Alloys Compd*, 2016, 676: 275-285.
- [17] 孙东辉, 汤宝龙, 唐培家, 等. EJ 1186-2005 放射性废物体和废物包的特性鉴定[S]. 北京: 核工业标准化研究所, 2005: 4.