# Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 预处理对高放废液玻璃固化过程中 硫酸盐分相的影响

吴 浪1,徐立国2,雷 杰1,王 宾1,滕元成1

西南科技大学 材料科学与工程学院,四川 绵阳 621010;
 中核四川环保工程有限责任公司,四川 广元 610006

摘要:为抑制高放废液玻璃固化过程中黄相的产生,采用 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对模拟高硫高钠高放废液进行预处理,再 利用熔融法制备硼硅酸盐玻璃固化体,研究了预处理对玻璃固化体熔制过程中黄相的形成及其物相组成、显 微结构的影响,并对比分析了预处理前后玻璃固化体中的硫含量。结果表明:Ba<sup>2+</sup>与模拟高放废液中的 SO<sup>2+</sup> 在酸性环境反应生成了 BaSO<sub>4</sub>,预处理使玻璃固化体熔制过程中产生的黄相显著减少;预处理前黄相主 要成分为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 LiNaSO<sub>4</sub>,还含有少量 CaMoO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>CrMoO<sub>4</sub>,预处理后黄相中 LiNaSO<sub>4</sub> 相衍射峰有所 减弱,并出现了 BaSO<sub>4</sub>、BaMoO<sub>4</sub> 和 BaCrO<sub>4</sub> 相;预处理前玻璃固化体中的硫含量随温度升高逐渐降低,预处理 后玻璃固化体中的硫含量在 850~1 050 ℃基本保持不变,随着温度进一步升高,硫含量逐渐降低;当废物中 硫酸盐含量较高时,预处理对提高硫酸盐的包容能力尤为显著。

关键词:高放废液;玻璃固化;Ba(NO3)2;硫酸盐;黄相

中图分类号:TQ171 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2021)06-0459-06 doi:10.7538/hhx.2021.YX.2020077

# Effects of Pretreatment of Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> on Phase Segregation of Sulfate in High-Level Liquid Waste Vitrification Process

WU Lang<sup>1</sup>, XU Li-guo<sup>2</sup>, LEI Jie<sup>1</sup>, WANG Bin<sup>1</sup>, TENG Yuan-cheng<sup>1</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Sichuan Environmental Protection and Engineering Co., LTD, Guangyuan 610006, China

**Abstract:** In order to supress the formation of yellow phase during vitrification, simulated high-level liquid waste(HLLW) with high content of sulfur and sodium were pretreated by adding  $Ba(NO_3)_2$  solution, and then borosilicate glass waste forms were prepared by traditional melting method. The effects of pretreatment on the formation of yellow phase and its phase structure and microstructure were mainly investigated. The sulfur content retained in the glass waste forms before and after pretreatment were compared. The results show that  $SO_4^{2-}$  ions in the simulated HLLW can be immobilized in  $BaSO_4$ . The amount of yellow phase during the vitrification process can be markedly reduced by the pretreatment. For the genera-

ted yellow phase before pretreatment, the main constituents are Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and LiNaSO<sub>4</sub> along with a small amount of CaMoO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>CrMoO<sub>4</sub>. After pretreatment, the X-ray diffraction peak intensity of LiNaSO<sub>4</sub> decreases and BaSO<sub>4</sub>, BaMoO<sub>4</sub>, and BaCrO<sub>4</sub> phases appear. The sulfur content retained in the glass waste form before pretreatment decreases gradually with increasing temperature. The sulfur content retained in the glass waste form after pretreatment remains almost unchanged in the temperature range of 850-1 050  $^{\circ}$ C, and decreases gradually with further increasing temperature. The pretreatment is helpful to improve the sulfur retention especially for the higher sulfate-bearing HLLW.

Key words: high-level liquid waste; vitrification;  $Ba(NO_3)_2$ ; sulfate; yellow phase

高放废液主要来自乏燃料后处理工艺中铀钚 共去污循环产生的萃余液,具有化学成分复杂、放 射性水平高、生物毒性大等特点,其安全处理与处 置已成为影响核工业可持续发展的关键因素之 一〔1〕。玻璃固化是目前国际上唯一工业应用的高 放废液处理方法[2]。硼硅酸盐玻璃是世界各国固 化高放废液的首选基材。我国现存高放废液的特 点是硫和钠含量较高[3],而硫酸盐在硼硅酸盐玻 璃中的溶解度较低(w(SO<sub>3</sub>)≤1%)<sup>[4]</sup>,用硼硅酸 盐玻璃固化含硫高放废液时通常会遇到"黄相"问 题<sup>[2-9]</sup>,即在玻璃熔制过程中产生分离的黄色第二 相(主要成分为碱金属和碱土金属硫酸盐、钼酸 盐、铬酸盐等)。黄相易溶于水,且含有一定量 <sup>90</sup>Sr、<sup>137</sup>Cs等核素,玻璃固化体在深地质处置后一 旦受到地下水侵蚀,将严重危害其包容和隔离核 素的作用。近年来,国内外学者通过优化基础玻 璃配方,或采用鼓泡、机械搅拌等措施可在一定程 度上提高玻璃对硫酸盐的包容能力[2-8],但其提高 能力有限,当废物包容量偏高或随着运行时间延 长,在玻璃固化过程中很难避免黄相的产生。

由于高放废液中的硫元素是以 SO<sup>2-</sup>形式存 在,目前国内外学者针对含硫高放废液的玻璃固 化研究中,硫元素均以 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 形式引入<sup>[3-9]</sup>。尽 管 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 晶体本身的分解温度较高(≈1 200 ℃), 但美国 Ebert 等<sup>[10]</sup>的研究表明,当 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 同时存在时,会显著降低分解反应发生的温 度(≈850 ℃), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 熔融后将会快速分解。 刘丽君等<sup>[9]</sup>通过分析不同温度下硼硅酸盐玻璃、 黄相和尾气中硫的含量,发现硫酸盐在 800 ℃便 开始发生分解,在1000 ℃以后分解速率加快,在 1150 ℃保温 2 h 后黄相中的硫全部进入了尾气 中。值得注意的是,尾气吸收液会定期返回进料 槽,使熔炉内的黄相越积越多。因此,如何有效地 抑制硫酸盐在高温下的分解,最大限度地将硫固 定在固化体中,是采用硼硅酸盐玻璃固化含高浓 硫酸根的高放废液时遇到的技术难点。

在含硫的矿物中,以重晶石(BaSO<sub>4</sub>)矿物的 化学稳定性和热稳定性为最高<sup>[10]</sup>。BaSO<sub>4</sub>的溶 度积常数 $K_{sp}$ =1.08×10<sup>-10</sup>(25 °C),其熔点高达 1580 °C,Stern 等<sup>[11]</sup>通过热力学计算,发现 BaSO<sub>4</sub> 在熔化时均不发生显著分解。美国汉福特处理 厂从高放废液分离出的低放废液中,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量 较高,在玻璃固化过程中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的存在会对<sup>99</sup>Tc 核素包容进入玻璃中产生不利影响<sup>[12-13]</sup>。最 近,美国太平洋西北国家实验室 Johnson 等<sup>[14]</sup> 提出采用一种 Ba-Sn 无机纳米复合材料对低放 废液进行预处理,主要产物为 BaSO<sub>4</sub>和 BaCrO<sub>4</sub>, 低放废液中 54%~66%的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 可被固定在 BaSO<sub>4</sub>晶体中。

本工作拟采用 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液对模拟高硫高 钠高放废液进行预处理,再利用熔融法制备硼硅 酸盐玻璃固化体。着重研究预处理对玻璃固化过 程中硫酸盐分相行为的影响,以期对高放废液玻 璃固化过程中解决"黄相"问题提供技术支撑。我 国采用焦耳加热陶瓷熔炉玻璃固化技术,熔炉的 废液进料管连接有一根去离子水管,因此在工程 规模运行时,可从去离子水管加入适量 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液与高放废液进行反应。

#### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

SiO<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 MgO、TiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、 NiO、ZrO<sub>2</sub>均为分析纯,国药集团化学试剂有限公 司;NaNO<sub>3</sub>、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> • 2H<sub>2</sub>O、 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>均为分析纯,成都市科龙化工试剂 厂产品;Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、PrN<sub>3</sub>O<sub>9</sub> • 6H<sub>2</sub>O,纯度 $\geq$ 99%, 麦克林公司;H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub>U,纯度 $\geq$ 99%,湖北楚盛 化工有限公司。模拟高放废液中 SO<sub>3</sub> 以 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 形式引入, Na<sub>2</sub>O 以 NaNO<sub>3</sub> 形式引入。

TCF-8-16型陶瓷纤维高温炉,上海和羽良电 子科技有限公司;101-1EBS型电热恒温鼓风干燥 箱,北京市永光明医疗仪器厂;X'Pert PRO型X 射线衍射分析仪、Axios型X射线荧光光谱仪,荷 兰帕纳科公司;TM-4000型背散射扫描电镜,日 本日立公司。

#### 1.2 样品制备

本实验所用硼硅酸盐基础玻璃配方和模拟高 放废液组成分别列于表1和表2。该玻璃配方经 过冷台架运行试验发现玻璃固化体表面存在较多 的黄相<sup>[9]</sup>,因此用其进行研究具有一定的代表性。 根据表1玻璃氧化物组成称取原料,在研钵充分 混合均匀后将样品放于刚玉坩埚中,置于马弗炉 中熔制, 以 5 C/min 的升温速率从室温升至 750 ℃,在 750 ℃下煅烧 2 h 使碳酸盐分解。再 以 3 ℃/min 的升温速率升温至 1 200 ℃,在 1 200 ℃下保温 2 h 熔制玻璃,然后将玻璃熔体水 淬,研磨获得玻璃粉。根据表2模拟高放废液组 成称取原料放入烧杯中,将适量 2.5 mol/L 的 HNO<sub>3</sub>溶液倒入烧杯中,在磁力搅拌器上搅拌使 其充分溶解。再将适量  $Ba(NO_3)_2(Ba^{2+} n SO_4^{2-})$ 摩尔比为1:1)溶液倒入模拟高放废液中,使其 充分反应后,再置于105℃的烘箱中烘干,研磨混

表 1	硼硅酸	盐基础	玻璃组	1成	

	rable r	Compositions of borosincate base glass			
4	氧化物	w/%	氧化物	w/ %	
	$\mathrm{SiO}_2$	59.80	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	3.50	
	$B_2O_3$	22.00	CaO	5.40	
	$Na_2O$	5.00	MgO	1.00	
	$Li_2O$	2.30	$TiO_2$	1.00	

表 2	模拟高硫高钠高放废液组成
Table 2	Compositions of simulated HLLW
with h	igh content of sulfur and sodium

	8		
氧化物	w/%	氧化物	w/%
$Na_2O$	39.97	$SO_3$	4.78
$Cs_2O$	1.12	$MoO_3$	2.46
BaO	0.86	$Cr_2O_3$	2.43
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	14.85	NiO	3.76
$La_2O_3$	0.74	$ m ZrO_2$	7.02
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	8.19	$CeO_2$	1.60
$Nd_2O_3$	2.52	$MnO_2$	5.81
$\Pr_2O_3$	1.46	其他	1.52
$U_3O_8$	0.91		

合均匀待用。按照硼硅酸盐基础玻璃 w=84%和 模拟高放废液氧化物 w=16%的配比称量,在研 钵中混合均匀后放于刚玉坩埚中,置于马弗炉中 在不同温度下(850~1 150 ℃)保温约 30 min 后 取出熔制样品观察物料熔制及分相情况,获得玻 璃固化体样品。

#### 1.3 测试与表征

用 X 射线衍射分析仪分析样品的物相组成, 条件:λ= 1.541 8 Å(1 Å=0.1 nm),Cu 靶 Kα。 利用扫描电镜结合能谱分析仪观察样品的背散射 图像并进行成分分析。用 X 射线荧光光谱仪测 试玻璃固化体样品的硫含量。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 预处理前后模拟高放废液样品的物相组成

图 1 为模拟高放废液预处理前后经过烘干后粉体的 XRD 图谱。由图 1 可知,预处理前后模拟高放 废液样品的主要物相均为 NaNO<sub>3</sub> (PDF # 89-0310), 还含有少量 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF # 87-1166)和 ZrO<sub>2</sub> (PDF # 65-1022)。其中模拟高放废液预处理后的样品还 出现了 BaSO<sub>4</sub> (PDF # 89-3749)相。由于硼硅酸 盐基础玻璃中不含 BaO,模拟高放废液中 SO<sup>2</sup><sub>4</sub> -以 Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 形式引入,因而预处理样品中的 BaSO<sub>4</sub> 可认为是由 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与模拟高放废液中的 SO<sup>2</sup><sub>4</sub> -在酸性环境(2.5 mol/L HNO<sub>3</sub>)反应生成,表明了 模拟高放废液中的硫元素可被固定在 BaSO<sub>4</sub> 中。



图 1 预处理前后模拟高放废液烘干粉体的 XRD 图 Fig. 1 XRD patterns of dried powders of simulated HLLW before and after pretreatment

#### 2.2 预处理对黄相生成的影响

图 2 为预处理前后玻璃固化体在熔制过程中 不同温度取出的样品的外观照片。由图2可知:当



熔制温度:(a)----850 ℃,(b)----950 ℃,(c)----1 000 ℃,(d)----1 050 ℃,(e)----1 100 ℃,(f)----1 150 ℃ 图 2 预处理前后玻璃固化体熔制过程中不同温度下取出的样品外观照片

Fig. 2 Appearance of samples before and after pretreatment at different temperatures during vitrification process

熔制温度为850℃时,黄相便已开始形成,因其比 重较轻而漂浮在玻璃熔体表面,随着温度进一步 升高,黄相的量先增多后减少,在1150℃时黄相 完全消失,该现象与刘丽君等<sup>[9]</sup>的研究结果一致。 值得注意的是,与未经预处理的样品相比,预处理 后黄相的量显著减少,表明采用Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>对模 拟高放废液进行预处理,将废液中的硫先固定在 稳定的BaSO<sub>4</sub>中,再进行玻璃固化,可有效抑制 黄相的产生。这可能是由于BaSO<sub>4</sub>在硼硅酸盐 玻璃熔体中比Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>具有较好的热稳定性<sup>[15]</sup>, 硫元素以BaSO<sub>4</sub>形式引入可提高硼硅酸盐玻璃 对硫酸盐的包容量。

图 3 为预处理前后 1 050 ℃下产生黄相样品 的 XRD 图谱。由图 3 可以看出,预处理前黄相的 主要物相为 Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> (PDF ♯ 74-2036)和 LiNaSO<sub>4</sub> (PDF ♯ 20-0638),还含有少量的 CaMoO<sub>4</sub> (PDF ♯ 85-1267)、Cr<sub>2</sub> (MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (PDF ♯ 20-0309)和 Na<sub>2</sub> CrMoO<sub>4</sub> (PDF ♯ 28-1076)。预处理后主要物相为 Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>,



LiNaSO<sub>4</sub>相的衍射峰有所减弱,CaMoO<sub>4</sub>相的衍 射峰明显增强,此外还出现了BaSO<sub>4</sub>(PDF # 76-0216)、 BaMoO<sub>4</sub>(PDF # 29-0193)和BaCrO<sub>4</sub>(PDF # 72-0747) 相。这可能是由于BaSO<sub>4</sub>在高温下溶解在硼硅 酸盐玻璃熔体中后,一部分Ba<sup>2+</sup>与CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和  $MoO_4^{2-}$ 结合生成了BaCrO<sub>4</sub>和BaMoO<sub>4</sub>。按照  $Ba^{2+}$ 和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>摩尔比为1:1加入Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,多 余的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与Na<sup>+</sup>结合生成Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,因而本研究 中预处理后的黄相中Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含量仍然较高。上 述结果表明了采用Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>对模拟高放废液预 处理引入Ba<sup>2+</sup>可使黄相中的碱土金属硫酸盐、钼 酸盐和铬酸盐含量增加。

#### 2.3 样品的显微结构

图 4 是预处理前后玻璃固化体熔制过程中所 产生黄相的背散射扫描电镜(BSE)照片和 X 射线 能谱分析(EDX)图谱,表3列出了A、B、C点能谱 分析的元素含量。从图 4(a)可以看出,从模拟高 放废液未经预处理在玻璃固化过程中产生的黄相 中主要观察到了明暗二种晶体,结合能谱分析和 XRD 分析结果可知,较暗的晶体呈方块状,对应 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 晶体(A 点),较亮的晶体呈不规则块状 集合体,对应 CaMoO4 晶体(B 点)。模拟高放废 液经过预处理后在玻璃固化过程中所产生的黄相 除了观察到上述 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 CaMoO<sub>4</sub> 两种晶体之 外,还观察到了一种更亮的白色晶体,经过能谱分 析,可能是由 BaSO4、BaCrO4 和 BaMoO4 的混合 物组成,与黄相的 XRD 分析结果保持一致。由 于BaSO4 在硼硅酸盐玻璃熔体中比 Na2 SO4 具有 较好的热稳定性[15],因此 BaSO4 的生成有利于抑 制硫在高温下的挥发。印度 Kaushik 等<sup>[6]</sup>采用钡 硼硅酸盐玻璃(Na2O-BaO-B2O3-SiO2)固化模拟 含硫高放废液,产生的黄相主要物相为Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、



Fig. 4 BSE micrographs of yellow phase samples

BaSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>和 BaCrO<sub>4</sub>,而 Short<sup>[16]</sup>报道硼 硅酸盐玻璃固化英国高放废液所产生黄相的主要 物相为 LiNdMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Li<sub>x</sub>Na<sub>y</sub>Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>和 Ba<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>MoO<sub>4</sub> 等。黄相成分有所差异的原因可能主要是由于基 础玻璃和高放废液成分不同所致。

表 3 黄相样品中几种晶体能谱分析的元素含量 Table 3 Element contents of several crystals of vellow phase samples by EDX analysis

二本	$x/\frac{9}{0}$		
儿系	A 点	B 点	C 点
О	54.03	57.78	56.49
Na	27.59	1.54	3.51
S	15.98	0.37	6.64
Ca	0.73	16.94	0.20
Cr	1.19	0.38	7.88
Fe	0.02	0.18	0.24
Mo	0.30	22.61	1.74
Ba	0.16	0.20	23.29

#### 2.4 样品的硫含量

表 4 为预处理前后玻璃固化体在熔制过程 中不同温度取出样品的硫含量。由表 4 可知:对 于模拟高放废液未经预处理的样品,在 850 ℃时 样品内部硫含量(质量分数,以 SO<sub>3</sub> 计)约为 0.80%,因部分硫从玻璃熔体中分离出来进入黄 相中,此时样品内部的硫含量约占原始加入量的 84%;随着温度进一步升高,从玻璃熔体中分离出 来进入黄相中的硫含量逐渐增多,同时玻璃和黄 相中的硫酸盐也会分解挥发,玻璃体中的硫含量 逐渐降低,当温度达到 1 150 ℃时,w(SO<sub>3</sub>)= 0.62%;对于预处理后的样品,在850~1050℃, 硫含量基本保持不变(≈0.80%),随着温度进一 步升高,硫含量逐渐降低。表明了将模拟高放废 液中的硫元素先固定在 BaSO4 中,再制备硼硅酸 盐玻璃固化体,在熔制温度不高于1050℃时可 有效提高硫酸盐的包容量。从表 4 还可以看出, 预处理对提高玻璃固化体中硫酸盐包容量效果不 明显,这可能是由于本研究中硫酸盐原始添加量 不高(w(SO<sub>3</sub>)≈0.96%)。当模拟高放废液(表 2) 中分别添加过量 2%(质量分数,以 SO3 计)Na2 SO4 和 BaSO4 时,在1 050 ℃熔制的样品中 SO3 质量 分数分别为 0.96% 和 1.33%, 在 1 150 ℃熔制的 样品中 SO<sub>3</sub> 含量有所降低,分别为 0.89%和 1.16%。在之前的研究工作中[15],通过在硼硅酸 盐玻璃中分别掺入 4%(以 SO<sub>3</sub> 计)Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 BaSO₄,在1 150 ℃熔制的样品中 SO₃含量分别为 0.97%和1.88%。上述结果表明了当废物中硫酸盐 含量较高(如 $w(SO_3) > 1\%$ )时,预处理对提高硫酸 盐的包容能力尤为显著。王孝强等[7]在基础玻璃

中添加 BaO 也可提高硫酸盐的包容能力,特别是 废物中硫酸盐含量越高,提高越显著。

# 表 4 预处理前后玻璃固化体熔制过程中 不同温度下取出样品的硫含量

 Table 4
 Sulfur contents of samples at different temperatures during vitrification process

be	tore	and	after	pretreat	tmen
----	------	-----	-------	----------	------

泪 庄 /℃	$w(\mathrm{SO}_3)/\%$		
血度/ 0	预处理前	预处理后	
850	0.80	0.81	
950	0.75	0.80	
1 000	0.72	0.79	
1 050	0.69	0.79	
1 100	0.67	0.70	
1 150	0.62	0.65	

## 3 结 论

采用 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对模拟高硫高钠高放废液进 行预处理,对比研究了预处理前后玻璃固化体熔 制过程中产生黄相的影响,并分析了黄相的物相 组成、显微结构以及玻璃固化体中的硫含量。主 要结论如下:

(1) 采用 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对模拟高硫高钠高放废 液进行预处理,生成了较为稳定的 BaSO<sub>4</sub>,在玻璃 固化体熔制过程中黄相的量显著减少;

(2)预处理后产生的黄相中 LiNaSO4 相衍 射峰有所减弱,CaMoO4 相衍射峰明显增强,还出 现了 BaSO4、BaMoO4 和 BaCrO4 相;

(3)预处理前玻璃固化体中的硫含量随温度 升高逐渐降低,预处理后玻璃固化体中的硫含量 在 850~1 050 ℃温度范围内基本保持不变,随着 温度进一步升高,硫含量逐渐降低;当废物中硫酸 盐含量较高时,预处理对提高硫酸盐的包容能力 尤为显著。

#### 参考文献:

- [1] 陈靖,王建晨. 从高放废液中去除锕系元素的 TRPO 流程发展三十年[J]. 化学进展,2011,23(7):1366-1371.
- [2] 徐凯.核废料玻璃固化国际研究进展[J].中国材料 进展,2016,35(7):483-488.
- [3] 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.
- [4] Manara D, Grandjean A, Pinet O, et al. Sulfur be-

havior in silicate glasses and melts: implications for sulfate incorporation in nuclear waste glasses as a function of alkali cation and  $V_2O_5$  content[J]. J Non-Cryst Solids, 2007, 353(1): 12-23.

- [5] 卢嘉炜,郭子方,吴志豪,等.日本高放废液玻璃固 化技术[J].辐射防护,2020,40(1):67-77.
- [6] Kaushik C P, Mishra R K, Sengupta P, et al. Barium borosilicate glass: a potential matrix for immobilization of sulfate bearing high-level radioactive waste[J]. J Nucl Mater, 2006, 358(2-3): 129-138.
- [7] 王孝强, 庹先国, 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.
- [8] 刘丽君, 郄东生, 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.
- [9] 刘丽君,徐建华,姜耀中.玻璃固化过程中硫酸盐分 相和分解行为研究[J].原子能科学技术,2015, 49(9):1551-1556.
- [10] Ebert W L, Rosine S D, Bakel A J. Gas evolution during vitrification of sodium sulfate and silica, ANL/CTD/99-86307[R]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, US: Argonne National Laboratory, 1997.
- [11] Stern K H, Weise E L. High temperature properties and decomposition of inorganic salts: part 1: sulfates: national standard reference data series[S]. US: National Bureau of Standards, 1966.
- [12] Goela A, Mcloy J S, Pokorny R, et al. Challenges with vitrification of Hanford high-level waste (HLW) to borosilicate glass: an overview [J]. J Non-Cryst Solids: X, 2019, 4: 100033.
- [13] Fiskum S K, Kurath D E, Rapko B M. Development and demonstration of a sulfate precipitation process for Hanford waste tank 241-AN-107, BNFL-RPT-029[R]. US: Pacific Northwest National Laboratory, 2000.
- [14] Johnson I E, Chatterjee S, Hall G B, et al. Inorganic Ba-Sn nanocomposite materials for sulfate sequestration from complex aqueous solutions[J]. Environ Sci: Nano, 2018, 5(4): 890-903.
- [15] Wu L, Xu L G, Jiang F, et al. Microstructure, sulfate retention, and aqueous stability of bariteborosilicate glass-ceramics[J]. J Nucl Mater, 2019, 516: 152-159.
- [16] Short R. Phase separation and crystallisation in UK HLW vitrified products[J]. Procedia Materials Science, 2014, 7: 93-100.