

# 含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 模拟废物铁磷酸盐玻璃固化体的析晶行为和抗浸出性能

张 琳, 常 斐, 杨明帅, 王佳腾, 谭盛恒\*, 何 辉\*

中国原子能科学研究院 核化学与放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 磷酸三丁酯/煤油 (TBP/OK) 悬浊液或乳液经高温氧化处理后, 计算发现产物放射性水平可达中高放废物水平, 若直接排放或处理不当, 会产生放射性环境污染问题。本工作基于  $(37-x)$  (摩尔分数, %, 下同)  $\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3-56\text{P}_2\text{O}_5-7\text{Na}_2\text{O}$  四元铁磷酸盐玻璃作为固化基体, 进行氧化产物玻璃固化实验, 研究了铁磷酸盐玻璃配方固化目标废物的影响, 通过 X 射线衍射 (XRD)、差热分析、扫描电子显微镜-能量色散 X 射线光谱 (SEM-EDS) 的综合分析发现,  $\text{B}_2\text{O}_3$  摩尔分数为 0~3% 的样品析晶倾向、致密度、玻璃体均一性及相关元素的浸出性明显差于  $\text{B}_2\text{O}_3$  摩尔分数为 5%~10% 的玻璃样品。PCT-B 浸出实验发现, 随着  $\text{B}_2\text{O}_3$  摩尔分数的增大, 玻璃固化体中 B、Na、Cs、Sr 的浸出无明显变化, 质量损失遵循  $\text{NL}_{\text{P, B, Cs, Na, Ca}} \gg \text{NL}_{\text{Sr}} \gg \text{NL}_{\text{La}} \gg \text{NL}_{\text{Fe}}$  的规律, 所有元素的归一化质量损失均小于  $10^{-2} \text{ g/m}^2$ , 化学稳定性较好, 可作为适用于模拟氧化产物的玻璃固化配方。

**关键词:** 铁磷酸盐玻璃; 玻璃固化; 中高放废物

中图分类号: TL941.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)02-0133-09

doi: 10.7538/hhx.2025.47.02.0133

## Crystallization Behavior and Anti-Leaching Performance of Iron Phosphate Glass Solidified Wasteforms Containing $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Simulated Waste

ZHANG Lin, CHANG Jiong, YANG Ming-shuai, WANG Jia-teng, TAN Sheng-heng\*, HE Hui\*

Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

**Abstract:** Radioactive TBP/OK organic liquid waste is generated during the processes of uranium purification and spent fuel reprocessing. After high-temperature oxidation treatment, the main products of this waste liquid are calcium phosphate and pyrophosphate. The waste also contains volatile radioactive nuclides such as cesium, as well as alpha-emitting nuclides like uranium(U) and plutonium(Pu). If discharged directly or improperly treated, this waste liquid may cause radioactive environmental pollution, which can severely impact ecological health and human health. Therefore, it is essential to use appropriate methods to solidify the cracked products to safely manage and dispose of the secondary waste generated from TBP cracking. Borosilicate glass shows limited tolerance for waste containing large amounts of phosphates, iron oxides, and some heavy metal nuclides(such as La, U, and Bi). In recent years, iron

收稿日期: 2024-05-09; 修订日期: 2024-10-09

\* 通信联系人: 谭盛恒, 何 辉

phosphate glass has attracted widespread attention and in-depth research due to its good tolerance for phosphates, sulfates, iron oxides, and other heavy metal elements in high-level radioactive waste, as well as its good stability. The O-P-O bonds in the structure of iron phosphate glass are replaced by more stable Fe-P-O bonds, resulting in a large number of stable Fe-P-O bonds in the glass. Additionally, iron phosphate glass has a lower melting temperature. In this study, a quaternary iron phosphate glass with the composition  $(37-x)$ (mole fraction, %, the same below) $\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3-56\text{P}_2\text{O}_5-7\text{Na}_2\text{O}$  was used as the vitrification matrix to conduct glass solidification experiments on simulated waste. The experiments investigated the effects of different simulated waste contents and varying  $\text{B}_2\text{O}_3$  contents on the crystallization behavior and chemical stability of the iron phosphate glass solidified bodies. Through comprehensive analysis using X-ray diffraction(XRD), differential thermal analysis, and scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy(SEM-EDS), it was found that this formulation can tolerate up to 35%(mass fraction, the same below) of waste. The results show that in the  $(37-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3-56\text{P}_2\text{O}_5-7\text{Na}_2\text{O}$ , when the  $\text{B}_2\text{O}_3$  mole fraction is between 0 and 3%, the glass solidified bodies exhibit significantly worse crystallization tendency, density, homogeneity of the glass phase, and leaching of related elements compared to those with a  $\text{B}_2\text{O}_3$  mole fraction of 5% to 10%. The PCT-B leaching test results indicate that when the waste loading is 30%, as the  $\text{B}_2\text{O}_3$  mole fraction increases, the normalized quality losses of P, B, Cs, Na, and Ca are on the order of  $10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>; the normalized quality losses of Sr is on the order of  $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>; and the normalized quality losses of La is on the order of  $10^{-7}$  g/m<sup>2</sup>. The normalized quality losses relationship is as follows:  $\text{NL}_{\text{P, B, Cs, Na, Ca}} \gg \text{NL}_{\text{Sr}} \gg \text{NL}_{\text{La}} \gg \text{NL}_{\text{Fe}}$ . The normalized quality losses of all elements are less than  $10^{-2}$  g/m<sup>2</sup>. Moreover, as the B content in the system increases, both the glass transition temperature( $T_g$ ) and the liquidus temperature( $T_l$ ) show an upward trend, indicating that the glass structure is enhanced, the density is increased, and the chemical stability is improved. Therefore, this formulation can be used as a suitable glass solidification formulation for simulated oxide products.

**Key words:** iron phosphate glass; vitrification; intermediate to high-level radioactive waste

针对放射性废磷酸三丁酯/煤油(TBP/OK)处理,目前国际上研究较多的有热处理法<sup>[1-5]</sup>以及湿法氧化法,此法能有效将有机物分解,针对此类有机废液的处理有很好的发展前景。根据放射性废TBP/OK氧化机理,TBP分解过程产生的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 遇水生成磷酸,会对设备造成严重腐蚀,这个问题可通过在料液配制过程中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>[1-2, 6-8]</sup>,使产生的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生中和反应,生成焦磷酸钙来避免。热处理后的产物主要成分为磷酸钙和焦磷酸钙,且产物中含有挥发性放射性元素Cs以及U、Pu等 $\alpha$ 核素,经计算可知TBP/OK氧化产物的放射性水平达到中高放水平,因此需对放射性废TBP/OK的氧化产物进行玻璃固化。

玻璃固化是一个热化学过程,指的是放射性废物或工业废料与玻璃形成剂混合,经高温熔融后,形成一种稳定的连续、非晶、三维网络或玻璃的结构。这个过程利用玻璃的化学稳定性和良好的包容性,将放射性物质或有害成分固定在玻

璃网络结构中,从而实现长期安全地处置这些废物。现今玻璃固化核废物主要有硼硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃两种形式。硼硅酸盐玻璃具有耐浸出性能好、热稳定性能高、耐辐照、废物包容量高等优点,目前被广泛应用于高放废物的玻璃固化<sup>[9-12]</sup>。但是此类玻璃熔制温度达1150℃,且在高温下黏度相对较高,不利于出料<sup>[13-15]</sup>。它的成分主要是二氧化硅和氧化硼,对含有大量磷酸盐、重金属元素(U、Pu、Bi、Cs等)、卤化盐的废物溶解度很低<sup>[16-20]</sup>,通常锕系元素的溶解度小于5%,限制了废物的装载。已经观察到, $\text{P}_2\text{O}_5$ 的加入可能导致硼硅酸盐熔体中的相分离,从而大大降低玻璃的化学耐久性。对磷酸盐基玻璃研究的最初目的是其作为乏燃料废料宿主,具有较低的熔制温度、玻璃软化温度和转变温度,而且黏度小,玻璃形成范围大<sup>[21-22]</sup>。但传统磷酸盐玻璃的网络结构体主要为磷氧四面体,由于P-O-P键能量不稳定,易水解断裂,导致此类玻璃具有化学稳定

性差、腐蚀性强等缺点<sup>[23]</sup>,限制了其应用。直到20世纪90年代中期,美国Sales等<sup>[24]</sup>研究出了一种具有良好的化学稳定性和热稳定性的铁磷酸盐玻璃,可以用于固化富含磷酸盐类、硫酸盐、氧化铁和其他一些重金属元素的核废物,而得到广泛关注和研究<sup>[25-26]</sup>。美国密苏里大学对铁磷酸盐玻璃的结构和性能进行了大量研究<sup>[25,27-29]</sup>,发现Fe<sup>3+</sup>能进入磷酸盐玻璃网络结构,形成稳定的Fe-O-P键,从而取代不稳定的P-O-P共价键,并且Fe<sup>3+</sup>的半径为0.64 Å(1 Å=0.1 nm),远远小于OH<sup>-</sup>和H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>的半径,因此可以阻碍水合离子穿过修饰体通道,从而改善磷酸盐玻璃的化学稳定性。鉴于TBP/OK热处理后的氧化产物主要成分为磷酸钙和焦磷酸钙,本身具有形成磷酸盐玻璃的Q<sub>0</sub>、Q<sub>1</sub>结构<sup>[30-32]</sup>,且铁磷酸盐玻璃对U、Pu、Sr、Cs等重金属具有较高的包容率,因此拟采用铁磷酸盐玻璃固化法,展开模拟放射性废TBP/OK氧化产物的铁磷酸盐玻璃固化体的析晶行为及抗浸出性能研究。

## 1 实验部分

以98%(摩尔分数,下同)Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-0.5%CuO-0.5%Cs<sub>2</sub>O-0.5%SrO-0.5%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为模拟废物,采用NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>制备配比为40(摩尔分数,%,下同)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[33]</sup>的铁磷酸盐玻璃固化基体,以Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为辅助添加剂,La替代放射性U、Pu等元素,并加入无放射性的Cs、Sr,开展玻璃体配方研究。采用传统熔融-冷淬法对基础玻璃化学组分进行实验,利用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM-EDS)、PCT-B法等分析铁磷酸盐玻璃包容模拟放射性废TBP/OK氧化产物的析晶情况和化学稳定性及热稳定性。

### 1.1 仪器与试剂

d8型X射线衍射仪,美国布鲁克公司;AVIO200型电感耦合等离子体发射光谱仪,珀金埃尔默股份有限公司;JSM-6380LV型扫描电子显微镜,日本JEOL公司;ZSX Primus II型X射线荧光光谱仪,Rigaku公司;MS-TS密度分析天平,精度0.001 g,METTLER TOLEDO公司;MM400混合型球磨仪,德国Retsch公司;10-16箱式马弗炉,洛阳星鼎窑炉有限公司;TG-DTA差热分析仪,日本理学Rigaku。

氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、磷酸钙(Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)、氧化铯

(CsO),分析纯,上海麦克林生物科技有限公司;磷酸二氢铵(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、氧化铜(CuO)、氧化镧(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),分析纯,西陇化工;氧化硼(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、氧化锶(SrO),分析纯,阿拉丁公司。

### 1.2 模拟放射性废物组成和玻璃配方组成

实验中模拟放射性废物组成和玻璃配料的主要成分列于表1、2。

表1 模拟放射性废物的氧化物组成

Table 1 Compositions of simulated radioactive wastes

氧化物	w/%	氧化物	w/%
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	98	SrO	0.5
CuO	0.5	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
CsO	0.5		

表2 玻璃配料的化学组成

Table 2 Chemical compositions of glass

氧化物	摩尔分数/%	氧化物	摩尔分数/%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27~37	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	56	Na <sub>2</sub> O	7

### 1.3 实验方法

以NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为原料,为降低玻璃的熔制温度,添加了一定量的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。实验采用传统熔融-冷淬的方法,将准确称重的配料在玛瑙研钵中均匀混合后倒入100 mL刚玉坩埚中,将坩埚放入马弗炉中,按照既定的升温速率升至600 °C保温90 min,待NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>分解完全后,加热到1 050 °C保温2 h。将样品取出冷却至室温,从而得到均匀的玻璃样品。为方便后续样品的检测分析,将部分样品研磨成粉末状留用。经过传统熔融-冷淬后,利用XRD、SEM-EDS等表征手段分析铁磷酸盐玻璃包容模拟放射性废TBP/OK氧化产物的析晶情况和热稳定性。

本工作参考美国材料与试验协会ASTM C1285-14浸出标准PCT-B法<sup>[22]</sup>,元素i的归一化质量损失由式(1)计算得出:

$$NL_i = \frac{\rho_i}{f_i(SA/V)} \quad (1)$$

式中:NL<sub>i</sub>为元素i的归一化质量损失,g/m<sup>2</sup>;ρ<sub>i</sub>为元素i在浸出液中的质量浓度,g/L;f<sub>i</sub>为未浸出时元素i的质量分数,g/g;SA为表面积,m<sup>2</sup>;V为浸出液体积,L。

将玻璃放入MM400混合型球磨仪中研磨为

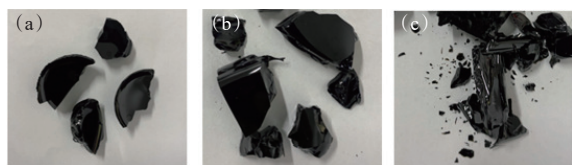
100~200目(平均粒径为112.5 μm)大小的粉末,去离子水作为浸出液,SA/V=1 300/m,根据玻璃固化体密度计算出实验用量。在开始浸出实验之前,需要对玻璃粉末和聚四氟乙烯容器进行清洗,以防止浸出液中由于玻璃表面和容器器壁沾污造成结果误差。将清洗后的样品与容器在105℃的烘箱中干燥2 h,取出后称其质量并记录。将玻璃粉末与去离子水按照比例放入洗净的特定聚四氟乙烯容器中,烘箱温度设定为90℃,进行浸出实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 析晶分析

图1为铁磷酸盐玻璃固化体的外观形态。如图1所示,高温烧结后的铁磷酸盐玻璃固化体为黑色,呈现较好的均匀性,表面结构紧密,色泽光亮,无明显孔隙和析晶现象产生,表明不同含量模拟废物经铁磷酸盐玻璃包容后可形成均匀致密的固化体。这表明铁磷酸盐玻璃体系对模拟放射性废TBP/OK氧化产物有较好的包容性。

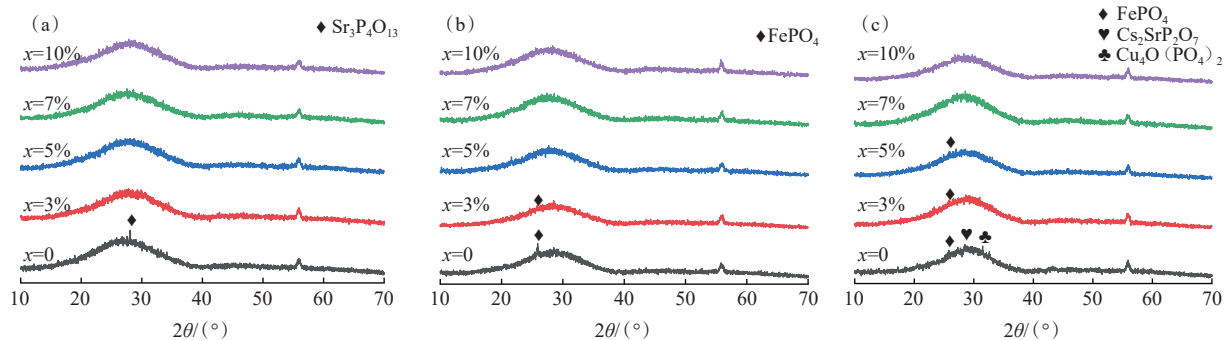
图2为不同模拟废物包容量下不同(37-x)(摩尔分数,%,下同) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -x $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量玻璃固化体



模拟废物包容量(质量分数,下同):  
(a)——25%, (b)——30%, (c)——35%

图1 铁磷酸盐玻璃固化体外观

Fig. 1 Outlook of iron phosphate glasses



模拟废物包容量: (a)——25%, (b)——30%, (c)——35%

图2 不同(37-x) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -x $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量玻璃包容不同含量废物时的玻璃固化体XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of iron phosphate glasses with (37-x) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -x $\text{B}_2\text{O}_3$  containing different amounts of wastes

样品的XRD衍射图。由图2可知,不同 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量包容相同含量模拟废物的玻璃固化体样品XRD衍射峰形状基本一致,且随着 $\text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔分数的不断增大峰型逐渐平缓,明显、尖锐的衍射峰逐渐消失,固化体中的物质呈现出明显的非晶状态(56.020°处峰值为仪器本身自带值),这就表明B的加入有利于玻璃固化体结构的形成,可有效提高玻璃体的抗析晶性能。由图2(a)可知,x=0的样品XRD图谱于28.126°处出现衍射峰,初步判定晶体主要成分可能为 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ (标准谱号PDF#20-1207);由图2(b)可知,当x=0、3%的样品XRD图谱于25.871°处出现微弱的衍射峰,析出晶体可能成分为 $\text{FePO}_4$ (标准谱号PDF#84-0876);由图2(c)可知,所有样品均可能有极少量的 $\text{FePO}_4$ 析出,x=0的样品XRD图谱于25.871°、28.466°、31.487°等位置出现多个微弱的衍射峰,析出晶体可能成分为 $\text{FePO}_4$ (标准谱号PDF#84-0876)、 $\text{Cs}_2\text{SrP}_2\text{O}_7$ (标准谱号PDF#77-0765)、 $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (标准谱号PDF#89-0150),图2(c)还可表明,x=3%至x=10%的样品处于析晶的临界态,即到达玻璃固化体最大废物包容量。

由图2分析可知:在废物包容量为30%时,x=5%~10%的样品均表现为完全的无定形态;x=0~3%的样品中发现少量晶体衍射峰,模拟废物比例的增加会导致玻璃固化体的析晶倾向增强,析晶峰数量增多。30%为较适合的模拟废物包容量。以下实验分析均针对包容量为30%模拟废物的玻璃固化体展开。

为进一步地了解玻璃固化体的表面特性,将样品块嵌入树脂中制样,对其进行抛光处理,利



用高放大倍率的场发射电子扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌特征, 图3为不同(37-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>玻璃固化体包容30%模拟废物的SEI条件下的SEM图像。由图3结果可知, 通过SEM观察样品表面未见明显晶体, 呈现均匀的状态, 由此可初步判断此体系玻璃固化废物后整体呈现

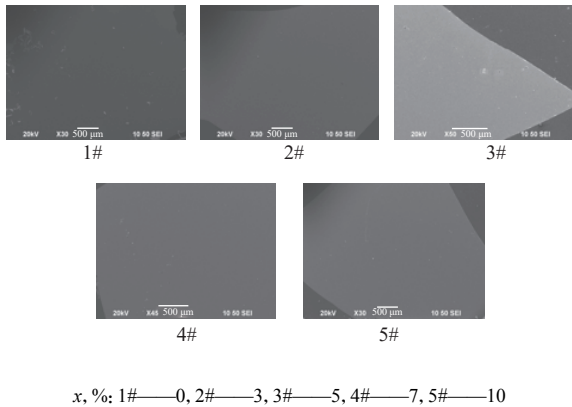


图3 不同(37-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量玻璃包容30%模拟废物的铁磷酸盐玻璃固化体扫描电镜图

Fig. 3 SEM image of iron phosphate glasses with (37-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing 30% wastes

出良好的包容性。

利用EDS进一步对玻璃固化体的不同位置进行扫描, 图4、图5为4#玻璃固化体样品的点扫描图, 结果发现玻璃中主要存在的元素为O、P、Ca、Fe、Na, 且对同一固化体样品进行不同点位扫描时, 发现各元素在不同点位的含量相近, 进一步说明了铁磷酸盐玻璃包容TBP/OK氧化产物后具有较好的均匀性。

### 2.2 玻璃固化体的密度分析

图6为掺杂不同(37-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的玻璃固化体的体积密度变化趋势。从图6可以看出, 包容25%~35%模拟废物的玻璃固化体密度

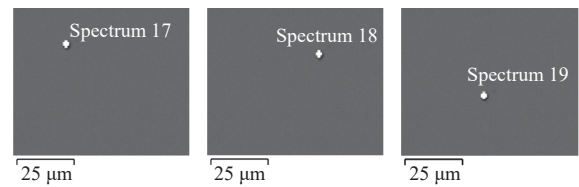
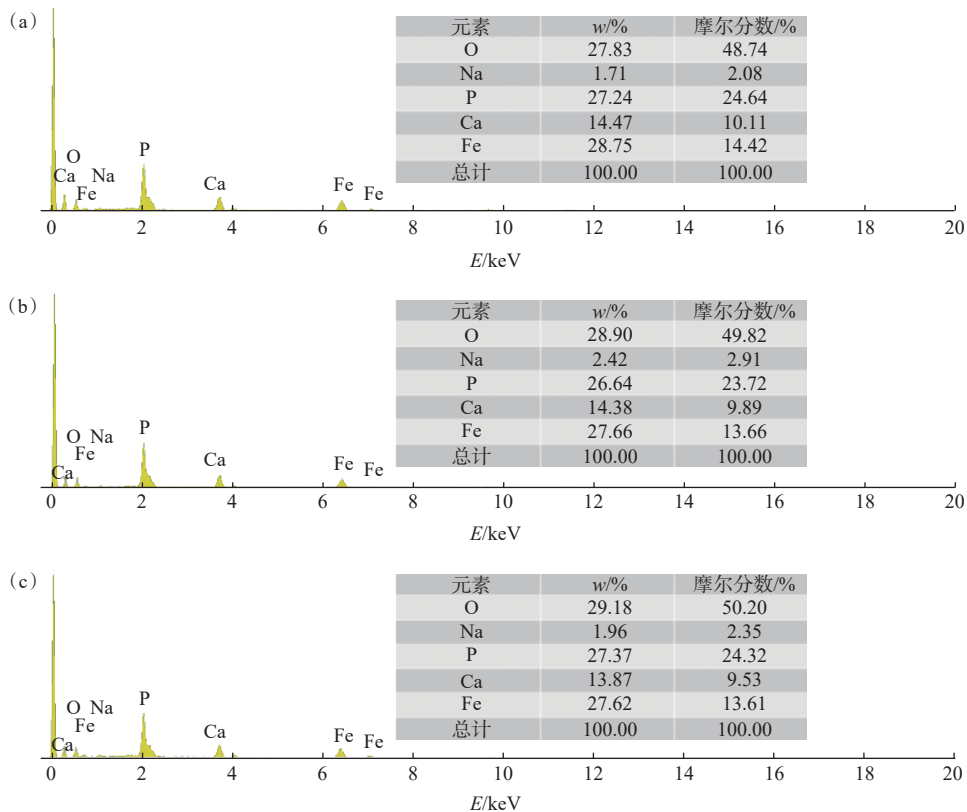


图4 4#玻璃固化体样品的BSE扫描点位

Fig. 4 BSE images of 4# iron phosphate glasses

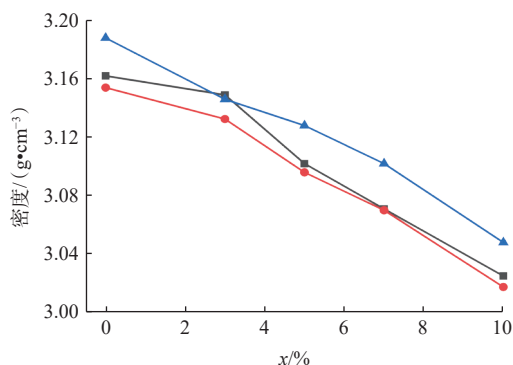


(a)——Spectrum 17, (b)——Spectrum 18, (c)——Spectrum 19

图5 4#玻璃固化体样品不同点位的EDS电镜结果

Fig. 5 EDS spectra of 4# iron phosphate glasses at different locations

为  $3.018 \sim 3.198 \text{ g/cm}^3$ , 三种不同废物包容量的玻璃固化体的密度均随着  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加而逐渐降低。这是因为玻璃固化体的密度与其组成密切相关, 原因有二: (1) 玻璃固化体的密度与结晶度有较大的关联, 密度越大, 结晶度越高; 由 XRD 分析可知, 玻璃固化体形成过程中产生  $\text{FePO}_4$  等晶相, 形成的  $\text{FePO}_4$  晶相的密度比基础玻璃相的大; 随着  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加, 结晶度也随之下降, 有利于降低铁磷酸盐玻璃固化体的密度; (2) 铁磷酸盐玻璃固化体系中引入原子摩尔质量较小的元素 B, 替代了原基础玻璃中原子质量大的 Fe, 部分  $\text{B}_2\text{O}_3$  溶入玻璃网络结构后,  $\text{B}^{3+}$  作为网状修饰离子, 填补了玻璃网状结构的空隙<sup>[34-35]</sup>, 并且 B 的原子质量小于 Fe、Na、P 原子质量, 而密度会随玻璃固化体相对成分的变化而变化, 因此密度会呈现减小的趋势。



模拟废物包容量: ■——25%, ●——30%, ▲——35%

图 6 不同  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量玻璃固化体密度变化趋势

Fig. 6 Densities of iron phosphate glasses containing different amounts of  $\text{B}_2\text{O}_3$

### 2.3 差热分析

图 7 为固化 30% 模拟废物不同  $(37-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3$  含量的玻璃固化体在  $300 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  时的 DSC 曲线。由图 7 可以看出, 所有样品的差示扫描量热 (DSC) 曲线类似, 由热分析软件可知铁磷酸盐玻璃在熔融过程中, 分别在  $560 \sim 580 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  之间存在两个明显的放热峰。前者温度范围内放热峰为玻璃的转变温度 ( $T_g$ ), 后者温度范围内放热峰为玻璃的析晶温度 ( $T_c$ )。由于玻璃在急冷形成的过程中, 在玻璃转变温度以下, 不易析晶, 因此将此体系铁磷酸盐玻璃退火温度设置为  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 的变化可以反映出玻璃结

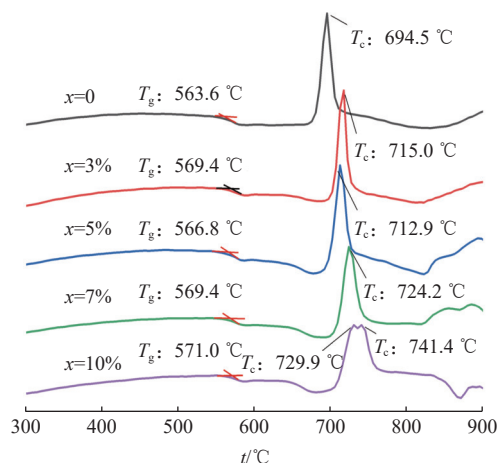


图 7 不同  $(37-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3$  含量的玻璃固化体 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of iron phosphate glasses containing different amounts of  $(37-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3$

构强弱变化情况<sup>[34-37]</sup>。图 8 为不同  $(37-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3$  含量玻璃固化体的  $T_g$ 、 $T_c$  趋势图。由图 8 结果可知,  $T_g$  随着样品中  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加呈现整体增加的趋势, 这就意味着  $\text{B}_2\text{O}_3$  的加入增强了玻璃的网络结构。样品析晶温度  $T_c$  随着样品中  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加整体呈现升高趋势, 但  $x=5\%$  时  $T_c$  稍有降低。  $x=10\%$  样品出现两个  $T_c$  峰, 可能原因有二: (1) 由于对废物包容量达到极限; (2) 熔制过程中出现不同晶相, 其  $T_c$  温度不同, 从而有两个析晶峰出现。整个热过程中玻璃样品无质量损失。

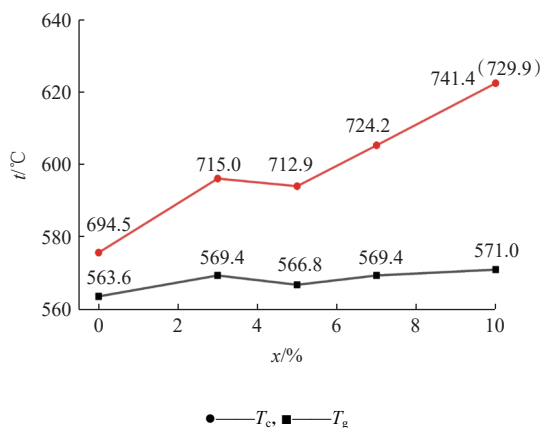


图 8 不同  $(37-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3$  含量玻璃固化体  $T_g$ 、 $T_c$  趋势图

Fig. 8 Dependence of glass  $T_g$  and  $T_c$  on  $(37-x)\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{B}_2\text{O}_3$  content

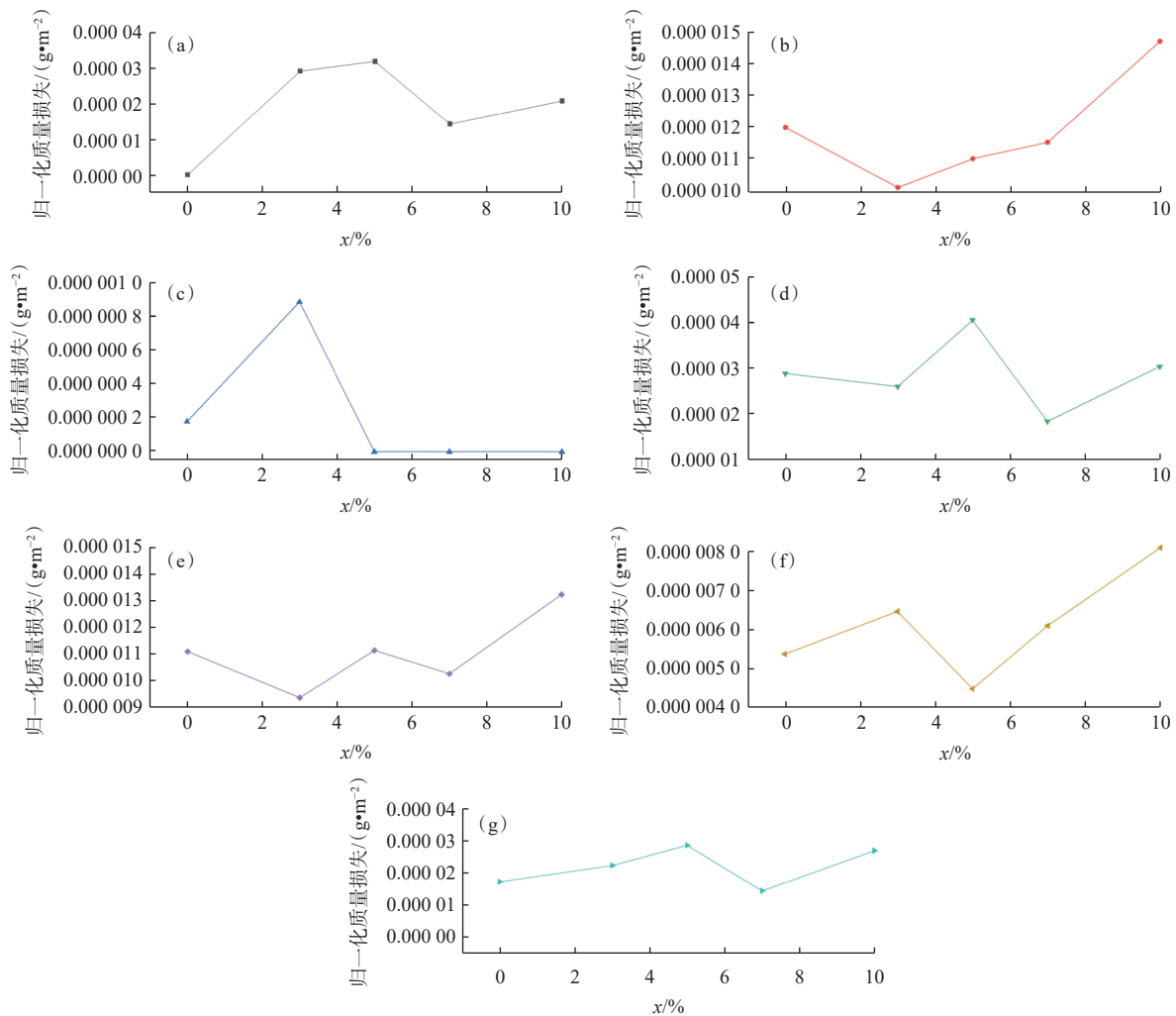
玻璃的转变温度表征的是玻璃结构开始发生可观察到的结构松弛的温度,  $T_g$  越高代表玻璃结构松弛所需要的热量越大, 能量势垒越高, 因此

$T_g$  的升高可认为是玻璃结构的热稳定性得到了增强。综合图8的结果,当铁磷酸盐玻璃固化体中没有加入B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时,玻璃转变温度为563.6℃,随着体系中含B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量的升高,玻璃转变温度也整体升高至571.0℃,由此可判定B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入可使得玻璃固化体的热稳定性逐渐增强。经过对 $T_g$ 温度的分析, $x=5\%$ 、 $7\%$ 、 $10\%$ 样品的热稳定性逐渐增强,样品中B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔分数为 $5\% \sim 10\%$ 时的热稳定性更好。

### 2.4 抗浸出性分析

采用PCT-B法对玻璃固化体的抗浸出性能进行评估测量,图9为模拟废物包容量30%的玻璃固化体在90℃去离子水中浸泡7d的元素归一

化质量损失(NL<sub>i</sub>)结果,其中SA/V=1300/m。由于所有样品中Fe、Cu元素在浸出液中的浓度均低于ICP-MS仪器检出限,所以在图表中未列出。通过计算结果可知,随着B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增大,废物包容量为30%的玻璃固化体样品中B、Na、Cs、Sr的质量损失变化不大,P、B、Cs、Na、Ca元素的质量损失在10<sup>-5</sup> g/m<sup>2</sup>数量级;Sr的质量损失在10<sup>-6</sup> g/m<sup>2</sup>数量级,La的质量损失在10<sup>-7</sup> g/m<sup>2</sup>数量级,质量损失关系如下:NL<sub>P、B、Cs、Na、Ca</sub>≫NL<sub>Sr</sub>≫NL<sub>La</sub>≫NL<sub>Feo</sub>。所有元素的质量损失均小于10<sup>-2</sup> g/m<sup>2</sup>,满足PCT-B标准要求<sup>[22]</sup>。Na元素在水溶液中质量损失较高是由于Na<sup>+</sup>的低场强和高迁移率<sup>[38]</sup>,Cs、Ca元素质量损失高的原因与Na类似。P、



30%废物包容量,90℃去离子水中浸泡7d,SA/V=1300/m

(a)——B, (b)——Ca, (c)——La, (d)——Na, (e)——P, (f)——Sr, (g)——Cs

图9 玻璃固化体中各元素的质量损失趋势图

Fig. 9 Dependence of NL<sub>i</sub> on iron phosphate glasses

B元素的高质量损失是由于P-O-P、B-O-P键水解,使P、B元素更容易进入溶液<sup>[33]</sup>。La<sup>3+</sup>具有较大的离子半径,会阻止其他离子在玻璃间隙内自由移动,破坏P-O-P键,形成La-O-P键,使其具有更高的化学稳定性<sup>[39-40]</sup>;Fe元素的低质量损失可归因于更耐水化的Fe-O-P键取代易水解的P-O-P键,形成[Fe(III)O<sub>4</sub>]四面体结构<sup>[41-43]</sup>。除了形成抗水化的Fe-O-P键外,难溶的Fe被释放到蒸馏水中时,溶液很快被Fe饱和,铁化合物就会沉淀在玻璃表面<sup>[44]</sup>,这层富含Fe的表层起到了化学保护层的作用,减缓了化学溶解。

### 3 结论

主要研究了(37-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-56P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-7Na<sub>2</sub>O组分玻璃在包容模拟放射性废TBP/OK氧化产物后玻璃固化体的析晶特性、热稳定性和浸出性能,得出以下结论。

(1)通过析晶分析发现,废物包容量为30%及以下时,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔分数为0~3%的情况下,熔制出的玻璃固化体中可能存在FePO<sub>4</sub>晶体析出;B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔分数为5%~10%的情况下,熔制出的玻璃固化体均匀致密,呈现出明显的非晶状态。通过电镜扫描发现,废物包容量为30%的玻璃固化体无明显析晶现象,经EDS点扫描分析B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔分数为7%的样品,发现玻璃主体包含元素为Ca、Fe、Na、P、O元素,且固化体元素分布均匀。

(2)差热和密度分析表明,玻璃固化体在600~800℃之间出现析晶现象,随着B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量增加,T<sub>g</sub>、T<sub>c</sub>均呈现上升趋势,且玻璃固化体的密度减小,可以判定B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入对铁磷酸盐玻璃热稳定性有重要贡献。

(3)通过PCT-B浸出实验发现,随着B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增大,玻璃固化体中B、Na、Cs、Sr的质量损失变化不大,质量损失关系如下:NL<sub>P、B、Cs、Na、Ca</sub>≫NL<sub>Sr</sub>≫NL<sub>La</sub>≫L<sub>Fe</sub>,所有元素的质量损失均小于10<sup>-2</sup>g/m<sup>2</sup>,具有较好的化学稳定性。

以上结果表明,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔分数为5%~7%的玻璃固化体样品析晶倾向、致密度、玻璃体均一性及相关元素的浸出性能相对较好,可选为模拟TBP/OK氧化产物的玻璃固化配方。

### 参考文献:

[1] 范显华,张存平,林美琼,等.TBP-煤油热解燃烧冷台架试

验[J].原子能科学技术,1999,33(6):546-552.

- [2] Luycx P, Deckers J. Pebble bed pyrolysis for the processing of alpha contaminated organic effluents[C]. ICEM'99: The 7th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. Nagoya, Japan, 1999.
- [3] Mabrouk M, Lemont F, Baronnet J M. Incineration of radioactive organic liquid wastes by underwater thermal plasma[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2012, 406: 012002.
- [4] Moussa D, Brisset J L. Disposal of spent tributylphosphate by gliding arc plasma[J]. *J Hazard Mater*, 2003, 102(2-3): 189-200.
- [5] 何周国.热解焚烧废TBP-煤油的料液配方研究[J].核化学与放射化学,1997,19(1):30-36.
- [6] 王波.我国成功掌握低放有机废液热解焚烧技术[J].能源研究与信息,2019,35(1):16.
- [7] 张存平,甘学英,林美琼,等.热解燃烧废TBP/OK料液配制[J].原子能科学技术,2004,38(2):179-184.
- [8] 王宾,周杨玉铜,张壮森,等.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>对模拟高放玻璃固化体析晶和抗浸出性能的影响[J].原子能科学技术,2022,56(12):2636-2645.
- [9] 吴兆广,罗上庚,于承泽.硼硅酸盐模拟高放废物玻璃固化体在模拟处置条件下的浸出行为研究[M]//中国原子能科学研究院年报.北京:原子能出版社,1990:131.
- [10] 陈晓丽,陈晗,雷浩,等.SiO<sub>2</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量对模拟高放废物玻璃结构的影响[J].核化学与放射化学,2021,43(1):64-73.
- [11] 钱敏,凡思军,薛天锋,等.高放废液硼硅酸盐玻璃固化配方研究进展[J].硅酸盐学报,2021,49(10):2251-2265.
- [12] 王孝强.高硫高钠高放废液的玻璃固化配方研究[D].成都:成都理工大学,2013.
- [13] Huang W, Kim C, Day D, et al. Solubility of high chrome nuclear waste in iron phosphate glasses[J]. *Ceramic Transaction*, 2012, 143: 347-354.
- [14] Mogaš-Milanković A, Šantić A, Reis S T, et al. Studies of lead-iron phosphate glasses by Raman, Mössbauer and impedance spectroscopy[J]. *J Non Cryst Solids*, 2005, 351(40-42): 3246-3258.
- [15] Šantić A, Mogaš-Milanković A, Furić K, et al. Structural properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses: part I [J]. *J Non Cryst Solids*, 2007, 353(11-12): 1070-1077.
- [16] Uruga K, Tsukada T, Usami T. Generation mechanism and prevention method of secondary molybdate phase during vitrification of PUREX wastes in liquid-fed ceramic melter[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2020, 57(4): 433-443.
- [17] 丛雨桐.硼硅酸盐玻璃稳定性的模拟研究[D].绵阳:西南科技大学,2023.
- [18] 童钦.玄武岩玻璃及玻璃陶瓷固化模拟铀系核素的研究[D].绵阳:西南科技大学,2023.



- [19] 王翠玲. 钡铁磷酸盐玻璃结构及性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [20] 李海建. 钙铁磷酸盐玻璃固化体包容特性研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [21] Hejda P, Holubová J, Černošek Z, et al. The structure and basic properties of iron zincmetaphosphate glasses[J]. *Phys Chem Glasses: Eur J Glass Sci Technol B*, 2017, 58(5): 195-200.
- [22] ASTM. ASTM C1285-14 Standard test methods for determining chemical durability of nuclear, hazardous, and mixed waste glasses and multiphase glass ceramics: the product consistency test (PCT)[S]. USA: ASTM, 2014.
- [23] Jin T, Hall M A, Vienna J D, et al. Glass-contact refractory of the nuclear waste vitrification melter in the United States: a review of corrosion data and melter life[J]. *Int Mater Rev*, 2023, 68(8): 1135-1157.
- [24] Sales B C, Boatner L A. Lead-iron phosphate glass: a stable storage medium for high-level nuclear waste[J]. *Science*, 1984, 226(4670): 45-48.
- [25] Kim C W, Day D E. Immobilization of Hanford LAW in iron phosphate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2003, 331(1-3): 20-31.
- [26] 黄文岳, 周蔡, Day D E, 等. 磷酸盐玻璃固化体化学耐蚀性研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004(4): 460-470.
- [27] Marasinghe G K, Karabulut M, Ray C S, et al. Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wasteforms[J]. *J Non Cryst Solids*, 2000, 263: 146-154.
- [28] Pivac B, Mogaš-Milanković A, Day D E. Iron valence and coordination in phosphate glasses as studied by optical spectroscopy[J]. *J Non Cryst Solids*, 1998, 226(1-2): 41-46.
- [29] Kim C W, Ray C S, Zhu D, et al. Chemically durable iron phosphate glasses for vitrifying sodium bearing waste(SBW) using conventional and cold crucible induction melting(CCIM) techniques[J]. *J Nucl Mater*, 2003, 322(2-3): 152-164.
- [30] Chahine A, Et-tabirou M, Pascal J L. FTIR and Raman spectra of the Na<sub>2</sub>O-CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses[J]. *Mater Lett*, 2004, 58(22-23): 2776-2780.
- [31] Brow R K. Review: the structure of simple phosphate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2000, 263-264: 1-28.
- [32] Brown I. Structure and bonding in crystals: vol II [M]. Keefe M O, Navrotsky A, ed. New York: Academic Press, 1981.
- [33] Day D E, Wu Z, Ray C S, et al. Chemically durable iron phosphate glass wasteforms[J]. *J Non Cryst Solids*, 1998, 241(1): 1-12.
- [34] Qian B, Liang X, Wang C, et al. Structure and properties of calcium iron phosphate glasses[J]. *J Nucl Mater*, 2013, 443(1-3): 140-144.
- [35] Takebe H, Harada T, Kuwabara M. Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the thermal properties and density of barium phosphate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2006, 352(6-7): 709-713.
- [36] Donald I W, Metcalfe B L, Fong S K, et al. The influence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on the thermal properties, crystallization kinetics and durability of a sodium aluminum phosphate glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 2006, 352(28-29): 2993-3001.
- [37] Donald I W, Metcalfe B L. Thermal properties and crystallization kinetics of a sodium aluminophosphate based glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 2004, 348: 118-122.
- [38] Bingham P A, Hand R J, Hannant O M, et al. Effects of modifier additions on the thermal properties, chemical durability, oxidation state and structure of iron phosphate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2009, 355(28-30): 1526-1538.
- [39] Li H, Liang X, Wang C, et al. Influence of rare earth addition on the thermal and structural stability of CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses[J]. *J Mol Struct*, 2014, 1076: 592-599.
- [40] Metwalli E, Brow R K, Stover F S. Cation effects on anion distributions in aluminophosphate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(5): 1025-1032.
- [41] Stoch P, Goj P, Ciecicka M, et al. Structural features of 19Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-19Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass from a theoretical and experimental point of view[J]. *J Non-Crystall Solids*, 2019, 521: 119499.
- [42] Hoppe U. A structural model for phosphate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 1996, 195(1-2): 138-147.
- [43] Stefanovsky S V, Stefanovsky O I, Danilov S S, et al. Phosphate-based glasses and glass ceramics for immobilization of lanthanides and actinides[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(7): 9331-9338.
- [44] Weast R C, Astle M J, Beyer W H, et al. CRC handbook of chemistry and physics[J]. American Journal of the Medical Sciences, 1982, 257(6): 423.