

# 玻璃固化过程中硫酸盐对锝/铼挥发的影响

彭来康<sup>1</sup>, 牛晨晨<sup>1</sup>, 朱永昌<sup>2</sup>, 杨德博<sup>2</sup>, 崔竹<sup>2</sup>, 徐凯<sup>1,\*</sup>

1. 武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;

2. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024

**摘要:** 硫酸盐是核废液玻璃固化过程中影响 Tc/Re 挥发的关键无机盐组成, 但其对 Tc/Re 挥发影响的作用机制尚不清晰。本工作通过设计简化组成体系 ( $\text{SiO}_2\text{-KReO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ ), 采用 X 射线衍射 (XRD)、热重分析 (TG-DSC) 和电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 等表征方法开展升温过程中硫酸盐对 Re 挥发的影响研究。研究表明, 当 Re 与 S 质量比  $\geq 1.80$  时, 硫酸盐对 Re 挥发基本无影响; 而当 Re 与 S 质量比  $< 1.80$  时, 硫酸盐的存在可降低 Re 的挥发温度, 并促进 Re 挥发。

**关键词:** 核废液; 玻璃固化; 硫酸盐; Tc/Re; 挥发

中图分类号: TL941 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2023)01-0041-07

doi: 10.7538/hhx.2023.45.01.0041

## Effect of Sulfate on Technetium/Rhenium Volatilization During Vitrification

PENG Lai-kang<sup>1</sup>, NIU Chen-chen<sup>1</sup>, ZHU Yong-chang<sup>2</sup>,  
YANG De-bo<sup>2</sup>, CUI Zhu<sup>2</sup>, XU Kai<sup>1,\*</sup>

1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China

**Abstract:** Sulfate is quite crucial to influence Tc/Re volatilization during nuclear liquid waste vitrification, but the mechanism of the effect is not yet clear. In this paper, the simplified  $\text{SiO}_2\text{-KReO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  system was used to study the effect of sulfate on Re volatilization during vitrification, and the heat-treated samples were characterized with XRD, TG-DSC and ICP-AES. The results show that sulfate hardly effects Re volatilization, when the mass ratio of Re to S  $\geq 1.80$ ; whereas, when the mass ratio of Re to S  $< 1.80$ , sulfate promotes Re volatilization and reduces the Re volatilization temperature.

**Key words:** nuclear liquid waste; vitrification; sulfate; Tc/Re; volatilization

<sup>99</sup>Tc 作为  $\beta$  放射性核素, 主要来源于 <sup>235</sup>U 和 <sup>239</sup>Pu 的裂变反应, 其半衰期长 ( $2.1 \times 10^5$  a), 裂变产额高 (约 6.1%); 氧化条件下, <sup>99</sup>Tc 通常以

$\text{TcO}_4^-$  的形式存在,  $\text{TcO}_4^-$  易溶于水且极易随地下水迁移, 是乏燃料后处理过程产生核废液的重要污染元素<sup>[1-4]</sup>。核废液玻璃固化即将核废液与

玻璃基材按一定配比混合,经高温(约 1 200 °C)熔融,浇铸成玻璃固化体的技术。玻璃固化减容比大、抗浸出强、对元素包容广泛,是目前唯一工程应用的高放废液固化技术,也是未来处理某些中低放废液的首选方案<sup>[5-6]</sup>。然而由于 Tc(VII) 高温易挥发,使得 Tc 在玻璃固化过程中的挥发成为关注重点,如美国天主教大学 Matlack 等<sup>[7-8]</sup>利用实验室规模陶瓷电熔炉进行含 Tc 废液的玻璃固化实验,发现玻璃固化过程中不同废液源项中 Tc 呈现不同程度的挥发率(30%~80%),表明核废液化学组成对 Tc 挥发的影响至关重要。

硫酸盐是乏燃料后处理过程中产生的核废液中常见的无机盐,是玻璃固化过程中影响 Tc/Re (普通实验室常用非放射性元素 Re 模拟替代 Tc) 挥发的关键化学组成<sup>[4,9]</sup>。美国太平洋西北国家实验室 Kim 等<sup>[10]</sup>将模拟核废液中的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  代替后进行坩埚熔融实验,发现玻璃固化体中 Re 保留量(retention)降低,他们认为核废液玻璃固化过程中,高铼酸根离子团( $\text{ReO}_4^-$ )随硫酸根离子团( $\text{SO}_4^{2-}$ )通过气泡迁移到熔体表面,加速了 Tc/Re 的挥发。而后 Jin 等<sup>[11]</sup>通过研究不同  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  含量模拟核废液在玻璃固化过程中的相变信息,认为熔制过程中上升到熔体表面的  $\text{SO}_4^{2-}$  并不是加速 Re 挥发的根本原因,而是核废液在向玻璃化转变过程中,Tc/Re 优先迁移到富含硫酸盐的低黏度熔盐相中,加速了 Tc/Re 的挥发。

目前的研究结果均认为硫酸盐会加速 Tc/Re 在玻璃固化过程中的挥发,但其具体的挥发影响机制仍不清楚,这很大程度上与复杂的核废液化学组成有关。核废液中除硫酸盐外,还包含硝酸

盐、亚硝酸盐、氯化物及碳酸盐等,玻璃固化过程中,这些无机盐均会参与配合料(核废液与玻璃基材混合物)间的物理化学反应,从而影响 Tc/Re 的挥发,使得澄清硫酸盐对 Tc/Re 挥发的影响机制极其困难<sup>[12-16]</sup>。因此本工作拟通过简化组成设计,在排除其他无机盐影响的条件下,重点研究 Re 在  $\text{SiO}_2\text{-KReO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  三元简化体系中的挥发特性,探讨玻璃固化过程中硫酸盐对 Re 挥发的影响规律与作用机制。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司; $\text{KReO}_4$ ,纯度 $\geq 99\%$ ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

SX-G08133 节能箱式电炉,天津中环电炉股份有限公司;WGL-230B 电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;D8 Discovery X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;STA449F3 综合热分析仪(TG-DSC),德国 Netzsch 公司;ICAP6300 Duo 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),美国 Thermo Fisher 公司;ME204/02 电子天平,精度 0.000 1 g,上海梅特勒-托利多仪器有限公司。

### 1.2 坩埚热处理实验

表 1 为  $\text{SiO}_2\text{-KReO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  简化体系组成配比,其中  $\text{SiO}_2$  质量保持恒定(1.500 g), $\text{KReO}_4$  与  $\text{K}_2\text{SO}_4$  质量按比例变化。按照表 1 组成配比,用电子天平称量  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{KReO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  共 2.000 g 化学试剂,经玛瑙研钵混合均匀后置于 10 mL 刚玉坩埚内(内径:约 26 mm);将样品放入 120 °C

表 1  $\text{SiO}_2\text{-KReO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  三元简化体系化学组成配比

Table 1 Chemical compositions of  $\text{SiO}_2\text{-KReO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  ternary simplified system

样品编号	$w(\text{SiO}_2)/\%$	$w(\text{KReO}_4)/\%$	$w(\text{K}_2\text{SO}_4)/\%$	$\text{KReO}_4$ 与 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 质量比	Re 与 S 质量比(Re/S 比)
纯 Re	75.00	25.00	0		
9Re1S	75.00	22.50	2.50	9.00	31.48
4Re1S	75.00	20.00	5.00	4.00	13.99
2Re1S	75.00	16.50	8.50	1.94	6.79
1Re1S	75.00	12.50	12.50	1.00	3.50
1Re2S	75.00	8.50	16.50	0.52	1.80
1Re3S	75.00	6.25	18.75	0.33	1.17
1Re4S	75.00	5.00	20.00	0.25	0.87
1Re9S	75.00	2.50	22.50	0.11	0.39
纯 S	75.00	0	25.00		

的干燥箱中保温 12 h 去除吸附水;将干燥后的样品置于马弗炉,以 5 °C/min 的升温速率从室温升至设定温度(700~1 300 °C),每隔 100 °C 从炉内取出样品,在空气中自然冷却,并记录样品热处理前后的质量变化。

因 SiO<sub>2</sub> 质量在热处理过程中保持恒定,样品的质量损失分数( $L_t$ )定义为 KReO<sub>4</sub> 与 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合物在热处理前后的质量差与初始 KReO<sub>4</sub> 与 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合物质量(0.500 g)之比,计算公式如式(1)。

$$L_t = \frac{m_0 - m_t}{0.5} \quad (1)$$

式中: $m_0$  为样品在 120 °C 烘箱中干燥处理后的质量(包括坩埚质量与 SiO<sub>2</sub>-KReO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合物质量); $m_t$  为样品经设定温度热处理后剩余质量。

### 1.3 测试与表征

利用 XRD 分析不同温度下样品的物相转变。仪器运行过程中,使用 Cu K $\alpha$  靶材辐射样品,额定电压 40 kV,额定电流 40 mA,入射波长  $\lambda=0.15418$  nm,在 10°~70° 范围内以 0.02° 步长、4°/min 的扫描速率进行测试。

利用 TG-DSC 分析样品(约 20 mg)在空气气氛下以 5 °C/min 的升温速率从室温至 1 300 °C 的吸放热行为。

采用 ICP-AES 测定 Re、K、S 在不同热处理温度样品中的质量分数,ICP-AES 测试前,固体样品在 140 °C 使用王水进行消解。元素在不同热处理温度下的保留量用式(2)计算。

$$R_{it} = \frac{(m_t - m_c)\omega_{it}}{(m_0 - m_c)\omega_{i0}} \quad (2)$$

式中: $R_{it}$  为  $i$  元素(代表 Re、K、S)在不同热处理温度  $t$  下的保留量; $\omega_{it}$  为不同热处理温度  $t$  下  $i$  元素的质量分数,由 ICP-AES 测定; $\omega_{i0}$  为  $i$  元素在初始样品中的质量分数; $m_c$  为坩埚质量。通过 Re 保留量对温度  $t$  的一阶微分计算 Re 挥发率( $v_{Re,t}$ ),计算公式如式(3)。

$$v_{Re,t} = - \frac{dR_{Re,t}}{dt} \quad (3)$$

其中  $R_{Re,t}$  为式(2)计算的不同热处理温度样品中 Re 保留量。实验中,质量分析与成分分析误差主要源于机械误差( $\leq 5\%$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品质量损失变化

图 1 为坩埚热处理实验不同 Re 与 S 质量比

(Re/S 比)样品随温度变化的质量损失分数( $L_t$ )。纯 Re 样品为纯 KReO<sub>4</sub>(0.500 g)在 SiO<sub>2</sub>(1.500 g)中的质量损失变化,样品在 800 °C 开始挥发,1 200 °C 挥发完全。实验结果与 Xu 等<sup>[16]</sup>对单组分 KReO<sub>4</sub> 挥发特性研究结果(800 °C 开始挥发,1 100 °C 挥发完全)基本一致。KReO<sub>4</sub> 在 SiO<sub>2</sub> 中的挥发结束温度较单组分 KReO<sub>4</sub> 延缓约 100 °C,这可能是由于 SiO<sub>2</sub> 作为分散介质、降低了 KReO<sub>4</sub> 直接与空气接触的表面积、从而延缓了样品中 KReO<sub>4</sub> 的挥发所致。

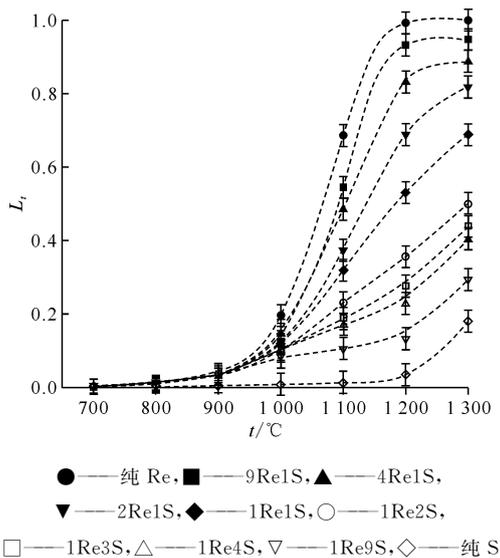


图 1 不同 Re/S 比样品质量损失分数( $L_t$ )随温度变化关系

Fig. 1 Mass loss fraction( $L_t$ ) of samples with different Re/S ratios as functions of temperature

纯 S 样品为纯 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.500 g)在 SiO<sub>2</sub>(1.500 g)中的质量损失变化,样品 1 100 °C 开始挥发,1 300 °C 时挥发约 18%,与 Wang 等<sup>[17]</sup>对单组分 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 挥发特性(约 1 070 °C 开始挥发)研究结果基本一致。不同 Re/S 比样品(9Re1S—1Re9S)质量损失随 Re/S 比的升高而升高,当 Re 占比较大时(Re/S 比  $\geq 1.80$ ),样品的质量损失趋势与纯 Re 样品接近,而当 S 占比较大时(Re/S 比  $< 1.80$ ),样品的质量损失趋势与纯 S 样品相似,但不同 Re/S 比样品其挥发开始温度均为 800 °C。

### 2.2 样品物相转变

选取典型 Re/S 比热处理样品进行 XRD 物相分析,图 2 为 4Re1S 和 1Re4S 样品随温度变化的 XRD 图谱。由图 2 可知,当  $t < 1 200$  °C,样品中包含 SiO<sub>2</sub>、KReO<sub>4</sub> 和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 三种物相,且 KReO<sub>4</sub>

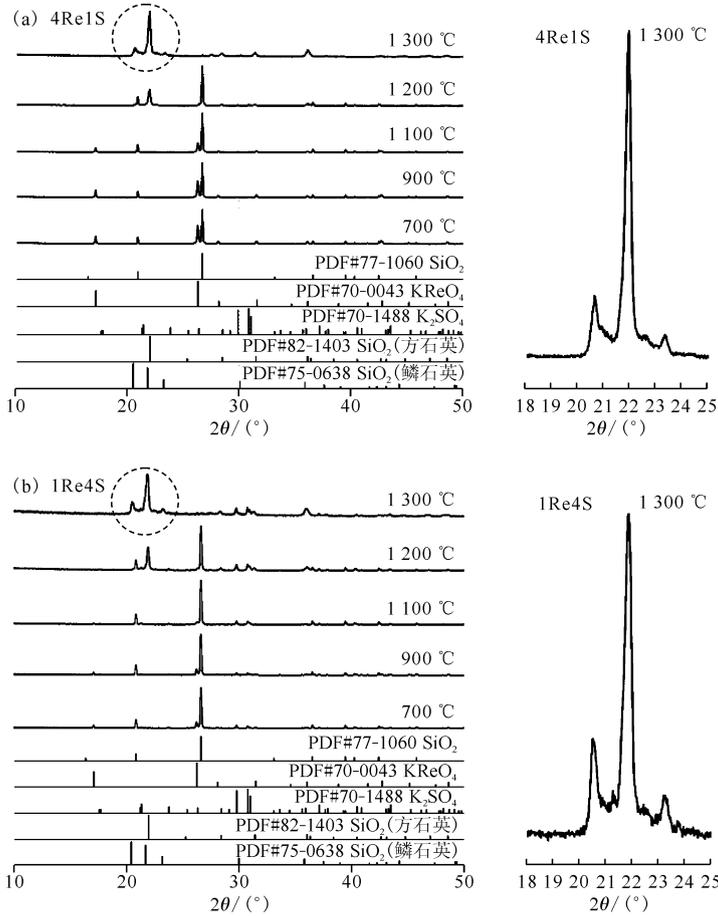


图2 4Re1S(a)和1Re4S(b)样品不同热处理温度(700~1 300 °C)条件下的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of 4Re1S(a) and 1Re4S(b) samples upon different heat-treatment temperatures(700-1 300 °C)

衍射峰相对强度随温度升高而逐渐减弱,并于1 200 °C消失。Rouschias等<sup>[18]</sup>利用高温质谱法研究了碱金属(Na、K、Rb和Cs)高铼酸盐中Re的挥发形式,发现挥发产物由碱金属高铼酸盐组成,表明碱金属高铼酸盐高温熔化后以气态碱金属高铼酸盐形式挥发。因此,推测KReO<sub>4</sub>在本工作简化体系中仍以气态碱金属高铼酸盐形式挥发。当 $t \geq 1\ 200$  °C,样品中SiO<sub>2</sub>发生多晶转变现象,且仍能检测出K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>物相,但未检测到KReO<sub>4</sub>。其中SiO<sub>2</sub>在1 200 °C转化为结构相似的方石英(cristobalite),继续升温至1 300 °C时,K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作为矿化剂产生了一定量的早期液相,促进部分方石英晶格活化而使其进一步转化为鳞石英(tridymite)<sup>[19]</sup>。

虽然两组不同Re/S比样品在升温过程中的物相转变规律相似,但对比1 300 °C热处理样品XRD衍射图谱发现,1Re4S样品在18°~25°的 $2\theta$ 衍射角范围内的非晶相较4Re1S样品更为明显。利用Jade 6计算两组样品中非晶相占比,发现

1Re4S样品非晶相占比约为20%,较4Re1S样品非晶相(约4%)占比高。利用式(2)计算纯S样品热处理后K与S元素的保留量(图3)。由图3可知,当 $t \geq 1\ 200$  °C时,K和S的保留量呈现不一致趋势,说明K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>于1 200 °C时开始分解挥发,其分解挥发路径依据式(4)发生。而1Re4S

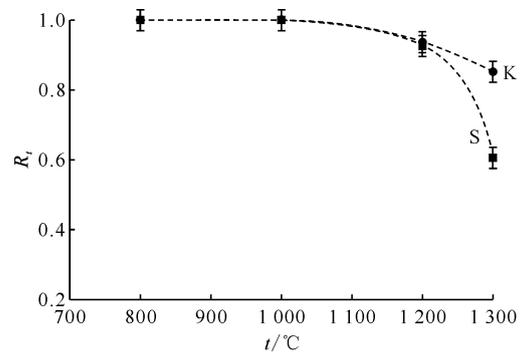


图3 纯S样品中K与S保留量随温度变化关系

Fig. 3 Retention of K and S in pure S samples as functions of temperature

样品在1 300 °C时产生较为明显的非晶相,正是由于  $K_2SO_4$  分解后形成的  $K_2O$  与  $SiO_2$  反应形成的熔融相产生。



### 2.3 Re 保留量变化

图 4 为不同 Re/S 比样品中 Re 保留量随热处理温度变化关系。由图 4 可得,纯 Re 样品中 Re 保留量从 800 °C 开始降低,1 200 °C 时 Re 挥发完全,与样品质量损失趋势一致,进一步证明纯

Re 样品在 800~1 200 °C 的质量损失源于  $KReO_4$  的挥发。而 9Re1S—1Re9S 样品 Re 保留量随 Re/S 比变化而呈现不同挥发趋势。由图 4(a)可知,Re/S 比  $\geq 1.80$  (9Re1S—1Re2S) 时,Re 在混合样品中的挥发特性与在纯 Re 样品中的挥发趋势基本一致,表明硫酸盐含量低时,对 Re 的挥发基本无影响。由图 4(b)可知,当 Re/S 比  $< 1.80$  (1Re2S—1Re9S) 时,Re 的保留量在 1 200 °C 前随  $K_2SO_4$  含量增大而降低,表明硫酸盐含量高时,可加速样品中 Re 的挥发。

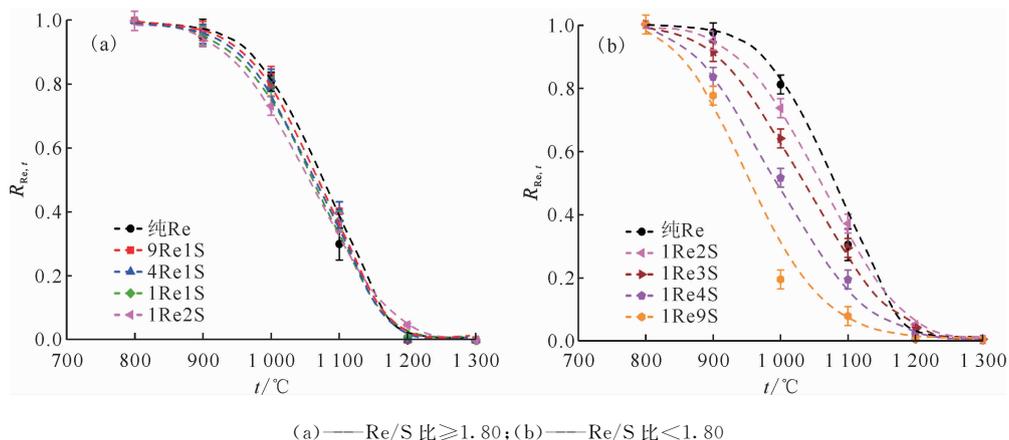


图 4 不同 Re/S 比样品中 Re 保留量随热处理温度变化关系

Fig. 4 Re retention in heat-treated samples with different Re/S ratios as functions of temperature

Re 保留量变化规律表明当样品中 Re/S 比为 1.80 (1Re2S) 时,Re 挥发行为出现变化。因此选取纯 Re、4Re1S、1Re2S 和 1Re4S 四组典型样品,利用式(3)计算 Re 挥发率,并对其挥发率进行归一化处理(图 5)。由图 5 发现纯 Re 样品中 Re 挥发温度(挥发率最高值对应的温度)约为 1 070 °C,而当硫酸盐含量低时(Re/S 比  $\geq 1.80$ ) 时,样品中 Re 挥发温度约为 1 080 °C,考虑实验与计算误差,可以认为 4Re1S 和纯 Re 样品中 Re 挥发温度保持一致;而 1Re4S 样品由于硫酸盐含量高(Re/S 比  $< 1.80$ ),Re 挥发温度降至约 990 °C。此外,基于 TG 曲线对温度求一阶微分得到四组样品升温过程中的 DTG 曲线(图 6)。由图 6 可知,硫酸盐对样品质量损失温度(失重速率最高值对应的温度)的影响与对 Re 挥发率的影响趋势一致,即随硫酸盐含量升高,样品质量损失温度向低温端偏移。

由以上实验结果可知,当 Re/S 比  $\geq 1.80$  时,硫酸盐对 Re 挥发基本无影响,样品中 Re 挥发行

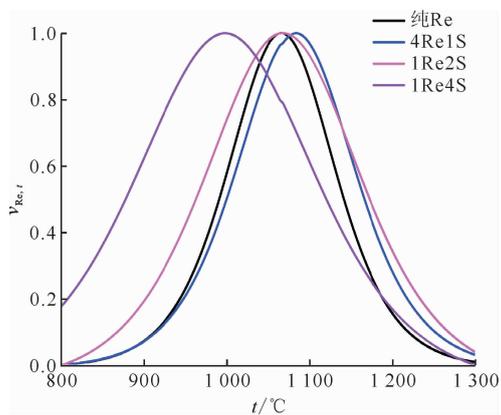


图 5 Re 在纯 Re、4Re1S、1Re2S 和 1Re4S 样品中归一化挥发率随温度变化关系

Fig. 5 Normalized Re volatilization rate ( $v_{Re,t}$ ) of pure Re, 4Re1S, 1Re2S, 1Re4S samples as functions of temperature

为与纯 Re 样品中 Re 挥发趋势一致;当 Re/S 比  $< 1.80$  时,硫酸盐的存在会降低 Re 挥发温度,加速 Re 挥发。乏燃料后处理过程产生的核废液中

Tc/Re 含量远低于 S 含量(一般情况下 Tc/Re 是 S 含量的几十分之一到几千分之一),因此,当前核废液玻璃固化实践过程中均呈现 S 促进 Tc/Re 挥发的现象。为了降低 Tc/Re 挥发而降低核废液中的 S 含量,在实际核废液玻璃固化处理过程中有一定难度,但玻璃固化过程产生的二次废液 Tc/Re 含量会大幅度提高,如果适当控制此类废液 Tc/Re 与 S 的比例,会在一定程度上抑制 Tc/Re 的挥发。

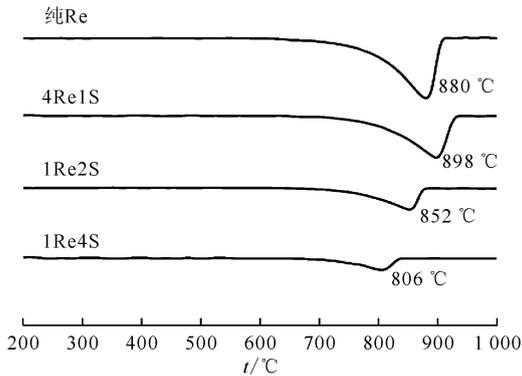
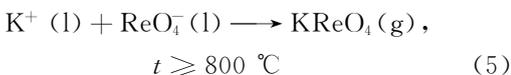


图6 纯 Re、4Re1S、1Re2S 和 1Re4S 样品随温度变化的 DTG 曲线(200~1 000 °C)

Fig. 6 DTG curves of pure Re, 4Re1S, 1Re2S, 1Re4S samples as functions of temperature(200-1 000 °C)

## 2.4 样品吸放热行为

图7为不同 Re/S 比样品随温度变化的 DSC 曲线。由图7可知,纯 Re、纯 S 样品中  $KReO_4$  和  $K_2SO_4$  的熔点分别约为 558 °C 与 1 072 °C<sup>[20-21]</sup>。而 4Re1S、1Re2S、1Re4S 三组样品 DSC 曲线均约在 550 °C 处出现吸热峰,推测该吸热峰源于  $KReO_4$  和  $K_2SO_4$  的共熔。576 °C 处的吸热峰来自  $SiO_2$  的晶型转变( $\beta$ -石英 $\rightarrow\alpha$ -石英)。此外,三组样品分别在约 912、817 °C 和 798 °C 处出现吸热现象,应为  $KReO_4$  和  $K_2SO_4$  的液相线温度。 $KReO_4$  和  $K_2SO_4$  熔化后,一般以游离的离子形式( $K^+$ 、 $ReO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ )存在,当温度升高至 800 °C 时,游离的  $ReO_4^-$  会按照反应路径式(5)生成  $KReO_4$  开始挥发:



当硫酸盐含量低(Re/S 比 $\geq 1.80$ )时,4Re1S 样品由于液相线温度(约 912 °C)高于  $KReO_4$  的开始挥发温度(约 800 °C),即使熔融盐中  $K_2SO_4$  的共熔提高了  $K^+$  浓度,但此时  $KReO_4$  已开始挥发,导致熔融盐中  $ReO_4^-$  浓度降低,对上述式(5)

生成  $KReO_4(g)$  的速率无明显影响,使得 Re 的挥发特性与纯 Re 样品中 Re 的挥发趋势一致。而当硫酸盐含量高(Re/S 比 $< 1.80$ )时,1Re2S 和 1Re4S 样品液相线温度(分别约为 817、798 °C)与  $KReO_4$  的开始挥发温度(约 800 °C)接近,由于部分  $K_2SO_4$  的共熔而使熔融盐中  $K^+$  浓度升高,导致向生成  $KReO_4(g)$  的方向移动,从而促进 Re 的挥发。此外,由于 Re 的挥发导致熔融盐中  $KReO_4$  的浓度在升温过程中始终处于动态变化,导致样品中部分  $K_2SO_4$  未参与  $KReO_4$  的共熔反应,从而使 DSC 曲线出现残余  $K_2SO_4$  熔化的吸热峰(约 1 070 °C)。

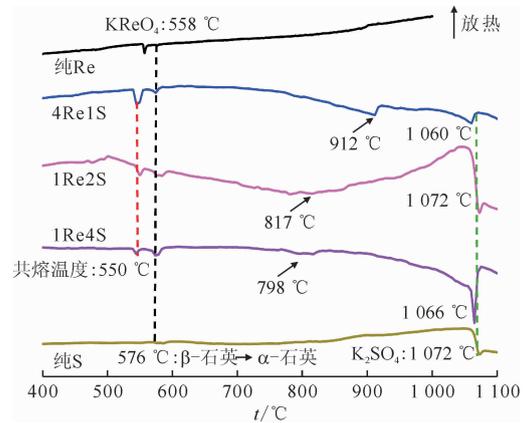


图7 纯 Re、4Re1S、1Re2S、1Re4S 和纯 S 样品随温度变化的 DSC 曲线(400~1 100 °C)  
Fig. 7 DSC curves of pure Re, 4Re1S, 1Re2S, 1Re4S and pure S samples as functions of temperature(400-1 100 °C)

## 3 结论

通过简化设计,在  $SiO_2$ - $KReO_4$ - $K_2SO_4$  三元体系中研究硫酸盐对 Tc/Re 挥发的影响规律。结果表明硫酸盐对 Re 挥发的影响与 Re/S 比相关:当硫酸盐含量低(Re/S 比 $\geq 1.80$ )时,对 Re 的挥发基本无影响;而当硫酸盐含量高(Re/S 比 $< 1.80$ )时, $KReO_4$  与  $K_2SO_4$  形成的共熔盐相,提高了生成  $KReO_4(g)$  的反应速率,并降低了 Re 挥发温度,从而促进 Re 的挥发。在实际核废液玻璃固化过程中,如果能控制 Tc/Re 与 S 之间的比例可有效降低 Tc/Re 的挥发。

## 参考文献:

[1] Icenhower J P, Qafoku N P, Zachara J M, et al.

- The biogeochemistry of technetium; a review of the behavior of an artificial element in the natural environment[J]. *Am J Sci*, 2010, 310: 721-752.
- [2] Li D, Kaplan D I, Knox A S, et al. Aqueous  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$  and  $^{137}\text{Cs}$  removal from contaminated groundwater and sediments using highly effective low-cost sorbents[J]. *J Envir Radioact*, 2014, 136: 56-63.
- [3] 孙雪杰,李润,杨军强,等. 环境土壤样品中 $^{99}\text{Tc}$ 的分析方法研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2017, 39:321-335.
- [4] Jin T, Kim D S, Tucker A E, et al. Reactions during melting of low-activity waste glasses and their effects on the retention of rhenium as a surrogate for technetium-99[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2015, 425: 28-45.
- [5] Ojovan M I, Lee W E. Glassy waste forms for nuclear waste immobilization[J]. *Metallurg Mater Trans*, 2011, 42: 837-851.
- [6] 徐凯. 核废料玻璃固化国际研究进展[J]. *中国材料进展*, 2016, 35:481-488.
- [7] Matlack K S, Muller I S, Pegg I L, et al. Improved technetium retention in Hanford LAW glass-phase 1, VSL-10R1920-1[R]. Washington, DC: Vitreous State Laboratory, The Catholic University of America, 2010.
- [8] Matlack K S, Muller I S, Callow R A, et al. Improved technetium retention in Hanford LAW glass-phase 2, VSL-11R2260-1[R]. Washington, DC: Vitreous State Laboratory, The Catholic University of America, 2011.
- [9] Vienna J D, Kim D S, Muller I S, et al. Toward understanding the effect of low-activity waste glass composition on sulfur solubility[J]. *J Am Ceramic Soc*, 2014, 97: 3135-3142.
- [10] Kim D S, Soderquist C Z, Icenhower J P, et al. Tc reductant chemistry and crucible melting studies with simulated Hanford low-activity waste, PNNL-15131[R]. Richland, WA, US: Pacific Northwest National Laboratory, 2005.
- [11] Jin T, Kim D S, Tucker A E. Effects of sulfate on rhenium incorporation into low-activity waste glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2019, 521: 119528-119540.
- [12] Riley B J, McCloy J S, Goel A, et al. Crystallization of rhenium salts in a simulated low-activity waste borosilicate glass[J]. *J Am Ceramic Soc*, 2013, 96: 1150-1157.
- [13] Rodriguez C P, Chun J, Schweiger M J, et al. Application of evolved gas analysis to cold-cap reactions of melter feeds for nuclear waste vitrification[J]. *Thermochim Acta*, 2014, 592: 86-92.
- [14] Xu K, Hrma P, Rice J, et al. Conversion of nuclear waste to molten glass: cold-cap reactions in crucible tests[J]. *J Am Ceramic Soc*, 2016, 99: 2964-2969.
- [15] Kim D S, Kruger A A. Volatile species of technetium and rhenium during waste vitrification[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 481: 41-50.
- [16] Xu K, Pierce D A, Hrma P, et al. Rhenium volatilization in waste glass[J]. *J Nucl Mater*, 2015, 464: 382-388.
- [17] Wang Z, Yang W, Liu H, et al. Thermochemical behavior of three sulfates ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) blended with cement raw materials ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) at high temperature[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2019, 142: 104617-104626.
- [18] Rouschias G. Recent advances in the chemistry of rhenium[J]. *Chem Rev*, 1974, 74: 531-566.
- [19] Li J, Hong L, Li J, et al. Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite[J]. *J Eur Ceramic Soc*, 2009, 29: 2929-2936.
- [20] Darab J G, Smith P A. Chemistry of technetium and rhenium species during low level radioactive waste vitrification[J]. *Chem Mater*, 1996, 8: 1004-1021.
- [21] Levin E M, Benedict J T, Sciarello J P, et al. The system  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4$ [J]. *J Am Ceramic Soc*, 2010, 56: 427-430.