第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210281

综 合 评 述

高放废液硼硅酸盐玻璃固化配方研究进展

钱 敏[1,2]，凡思军[1]，薛天锋[1]，王 欣[1]，张丽艳[1]，阮芭秩[3]，李忠镝[3]，陈树彬[1]，胡丽丽[1]

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所，强激光材料重点实验室，上海 201800；2. 中国科学院大学，北京 100049；
3. 中国核电工程有限公司，北京 100840)

摘 要：硼硅酸盐玻璃具有包容率高、熔制温度合理、对废液组分变化适应性强、抗辐射、化学稳定性好等优点，是目前工业应用最广泛的高放废液固化玻璃基质。本文综述了硼硅酸盐玻璃固化高放射性元素的机理、高放废液硼硅酸盐玻璃固化体的关键产品性能、工艺性能和经济性指标的相关研究进展，以及硼硅酸盐玻璃固化体的工程化应用情况。根据国内硼硅酸盐玻璃固化体的研究现状，未来仍需开展系统的硼硅酸盐玻璃配方研究，建立配方设计模型以适应不同类型高放废液的固化需求；同时需开展玻璃固化体的腐蚀机理研究和长期化学稳定性评估，以制定并完善玻璃固化体评估标准。

关键词：高放废液；玻璃固化；硼硅酸盐玻璃；硼硅酸盐玻璃陶瓷；化学稳定性；长期稳定性
中图分类号：TL941　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2251–15
网络出版时间：2021–09–03

Research Progress on Borosilicate Glass Formulation for High-Level Liquid Waste Immobilization

QIAN Min[1,2], *FAN Sijun*[1], *XUE Tianfeng*[1], *WANG Xin*[1], *ZHANG Liyan*[1], *RUAN Minzhi*[3], *LI Zhongdi*[3], *CHEN Shubin*[1], *HU Lili*[1]

(1. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd, Beijing 100840, China)

Abstract: Borosilicate glass is currently one of the most widely used matrix materials for high-level liquid waste vitrification due to its advantages of high waste loading, suitable melting temperature, strong adaptability to changes in waste components, radiation resistance and good chemical durability. This review represented recent work on the high-level waste vitrification mechanism of borosilicate glass, key product performance, process performance and economic indicators of borosilicate glass matrix of high-level liquid waste, as well as their engineering applications. This review suggested to carry out the systematic borosilicate glass formulation research in the future and establish the glass formulation design models to meet the vitrification requirements of different types of high-level waste liquids. In addition, the leaching mechanisms and long−term behaviors of borosilicate glass matrix could be also carried out to improve the evaluation criteria for waste glasses.

Keywords: high-level liquid waste; vitrification; borosilicate glasses; borosilicate glass–ceramic; chemical stability; long-term behaviors

核能具有能量密度高、低碳排放的特点，是我国降低温室气体排放的有效途径之一，高效利用核能有利于确保能源安全并缓解环境压力[1]。但是，核能利用过程中产生的裂变产物和锕系元素会对地球生物圈产生长期的放射性危害。如何有效处理、处置放射性核素是核能可持续发展的关键。为充分利用铀资源，尽量消除或减轻核能利用过程中产生的放射性核素对环境的影响，国内确立了核燃料闭式循环的发展路线，以对乏燃料中的 U、Pu 等加以回收利用。针对核燃料循环后段产生的高放废液，

收稿日期：2021–04–16。　修订日期：2021–06–03。
基金项目：国防科工局乏燃料后处理科研专项(FKY1683ZHG001SSJS-B01-001)。
第一作者：钱 敏(1987—)，女，博士研究生。
通信作者：胡丽丽(1963—)，女，博士，研究员。

Received date: 2021–04–16.　**Revised date:** 2021–06–03.
First author: QIAN Min (1987–), female, Doctoral candidate.
E-mail: qianmin@siom.ac.cn
Correspondent author: HU Lili (1963–), female, Ph. D., Professor.
E-mail: hulili@siom.ac.cn

科研人员曾提出了地表处置、地质处置、海底处置和太空处置等处置方式[2]，其中对高放废液固化后进行深地质处置具有对放射性核素多重屏障隔离的优势，是被人们普遍接受的处置方式。

高放废液玻璃固化技术是核燃料闭式循环后段的关键技术，也是唯一实现工程化应用的高放废液固化技术。在 20 世纪 50~60 年代，美国、加拿大、欧洲和前苏联等国开发了硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃用于固化高放废液。硼硅酸盐玻璃具有包容率高、熔制温度合理、对废液组分变化适应性强、抗辐射、化学稳定性好等优点，是目前已实现工业应用的高放废液固化玻璃基质[3]。美、法、德、日等国的工业化玻璃固化装置均采用硼硅酸盐玻璃固化高放废液[4]。俄罗斯继承了前苏联的 EP-500 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术，利用较低熔化温度的磷酸盐玻璃来固化高放废液，同时，俄罗斯也在使用硼硅酸盐玻璃固化中低放废液[5]。

本文主要介绍硼硅酸盐玻璃的固化机理、迄今为止国内外硼硅酸盐玻璃固化体各类性能的研究现状以及硼硅酸盐玻璃在高放废液固化的工程应用情况，并对国内开展硼硅酸盐固化玻璃研究进行了展望。

1 硼硅酸盐玻璃固化机理

玻璃作为一种非晶态物质，具有远程无序的结构，绝大多数放射性核素都可以进入到玻璃结构中，实现对放射性核素的原子尺度固化，阻止其向外界迁移。硼硅酸盐玻璃对多种废物元素的包容能力以及它的优良玻璃形成能力、化学稳定性、机械稳定性、热辐射稳定性使其成为固化高放废物和中低放废物的第一选择。硼硅酸盐玻璃的主要组成为 SiO_2、B_2O_3、CaO、MgO、Na_2O、Al_2O_3 以及其他氧化物。Si、B 和部分的 Al 元素与氧原子通过共价键结合成 SiO_4、AlO_4、BO_4 四面体和 BO_3 三角体等主要的玻璃网络结构单元，这些结构单元在顶点处通过桥氧相互连接形成硼硅酸盐的网络结构。碱金属、碱土金属、过渡金属以及高价态大尺寸的阳离子(包括锕系元素等)进入玻璃网络结构间隙与带负电荷的非桥氧形成离子键并实现电荷平衡[6]。图 1 为碱金属硅酸盐玻璃的结构示意图。

和商用玻璃不同，放射性废物固化玻璃不是完全均质的玻璃态材料，除主体是玻璃相外，其还含有气泡、难熔氧化物和其他不混溶物质。放射性废物的玻璃固化包含 2 种形式：化学溶解和物理包裹。化学溶解是废物成分在高温下溶解到玻璃熔体里，在冷却时进入玻璃结构形成玻璃相。物理包裹是将不溶物质分散在玻璃相中、或者通过冷却使不混溶相分离、或者通过烧结玻璃和废物粉末形成玻璃复合材料[4–5]。

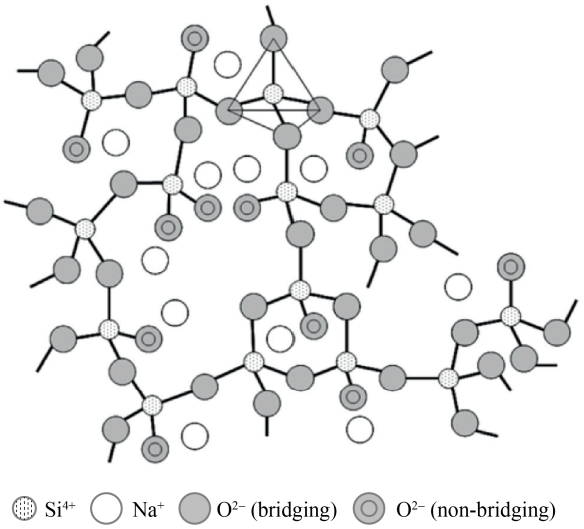


图 1 碱金属硅酸盐玻璃结构[6]

Fig. 1 Structure of an alkali-silicate glass[6]

能够工程应用的固化玻璃配方应在满足玻璃固化体产品性能的基础上，实现工艺性能和玻璃固化体产品经济性的平衡。玻璃固化体的产品性能包括化学稳定性、热稳定性、辐照稳定性和机械稳定性[7]。玻璃固化体的工艺性能决定玻璃是否能够实现玻璃生产以及生产过程中工艺稳定性，使玻璃固化体在保证产品性能的情况下能够连续生产。工艺性能包括熔体黏度、熔体电阻率、结晶性能、盐的形成(黄相)等。玻璃固化体经济性指标的因素为单位时间内玻璃产率、高放废液中氧化物质量包容率。因此，将从玻璃固化体产品性能、工艺性能、经济性、长期化学稳定性以及工程化应用等方面详细阐述硼硅酸盐玻璃固化体的研究进展。

2 玻璃固化体产品性能

2.1 化学稳定性

玻璃的化学稳定性是在水的参与下，在玻璃表面上产生的一种物理化学过程，其中化学反应起着决定性的作用，其结果是导致了玻璃的变质[8]。变质层的性质取决于玻璃成分、结构及侵蚀介质的性质。化学稳定性作为考核玻璃固化体的关键指标，科研人员对硼硅酸盐玻璃的化学稳定性做了大量的

研究工作。Piovesan 等[9]研究了在硼硅酸盐玻璃中存在过量 Al^{3+}时，在地质存储条件下，不同环境(纯水、地下水和碱溶液)对硼硅酸盐玻璃腐蚀速率的影响。Lu 等[10]的研究结果证明：ZrO_2 能降低硼硅酸盐玻璃的初始溶解速率，但是由于改变了蚀变层的孔隙率，导致蚀变层对玻璃内部保护性能的改变，增加了硼硅酸盐玻璃的长期溶解速率。Goût 等[11]研究了 Li 离子对英国 Magnox 玻璃溶解速率的影响，研究结果表明玻璃中 Li/Na 比值的变化不会改变玻璃中 3 配位 B 和 4 配位 B 的比值，Li 离子会使玻璃早期溶解速率增加，但是对玻璃的长期化学稳定性没有影响。张华等[12]研究了 ZnO 和 CaO 对硼硅酸盐玻璃固化体性能的影响，指出 ZnO 和 CaO 可促进硼硅酸盐玻璃固化体网络结构的稳定性和化学稳定性，但同时玻璃固化体的高温黏度升高，断裂韧性下降。Hopf 等[13]研究了高价阳离子(Hf^{4+})对玻璃结构和化学稳定性的影响，实验证明：Hf^{4+}改变了 B 的网络结构，引入 Hf 形成 Si—O—Hf 键降低了硼硅酸盐玻璃的溶解速率。

2.2　热稳定性

玻璃固化体的热稳定性是指玻璃经受剧烈温度变化而不破坏的性能。它是一系列物理性质的综合表现，并且与玻璃样品的几何形状和厚度也有一定关系。玻璃的热稳定性可以用式(1)表示[14]：

$$K=\frac{P}{\alpha E}\sqrt{\frac{\lambda}{Cd}} \tag{1}$$

式中：K 为玻璃的热稳定性系数；P 为玻璃的抗拉强度极限；α 为玻璃的热膨胀系数；E 为玻璃的弹性模量；λ 为玻璃的热导率；C 为玻璃的热容；d 为玻璃的密度。P 和 E 通常以同倍数变化，$\lambda/(Cd)$对 K 的影响较小，只有 α 随玻璃成分变化很大，对玻璃的热稳定性有决定性意义。玻璃的热膨胀系数越小，热稳定性越好。因此，能降低玻璃热膨胀系数的成分均有利于提高玻璃的热稳定性。

俄罗斯的玻璃固化流程，在玻璃固化体在浇注到固化体罐后，通过退火来消除玻璃内部的热应力[15]。对热稳定性好的玻璃固化体，不退火导致玻璃固化体产生裂纹，总表面积增加，玻璃固化体的抗浸出率仍然在可接受的范围内，对此类玻璃固化体退火不是必须的程序，如法国 R7/T7 的玻璃固化流程[16–17]。Kamizono 等[18]采用数值模拟的方法利用样品的尺寸、样品热导率、热容、密度、Poisson 比、弹性模量、热膨胀系数以及热传导系数等参数预测玻璃固化体在受到温度巨变时产生内部应力。Barth 等[19]开发了热有限元模拟分析方法研究玻璃固化体罐内硼硅酸盐玻璃的冷却过程，以判断玻璃固化体冷却过程中产生裂纹对表面积的影响，同时也指出放射性衰变有利于降低玻璃固化体中的热应力累积。Dubé 等[20]使用连续损伤力学模型来预测 R7/T7 硼硅酸盐玻璃的热震损伤破坏，比较了玻璃残余刚度的预测和实验结果，二者有很好的一致性,并通过实验得出临界热震幅度为 ΔT=77 ℃。

2.3　机械稳定性

玻璃是脆性材料，当受到机械冲击时容易产生裂纹。裂纹将导致玻璃固化体整体表面积增加进而使玻璃固化体的总浸出率增加[21]。为了减少玻璃固化体在运输、暂存和地质存储时产生的裂纹，玻璃固化体需要一定的机械稳定性。玻璃固化体的机械稳定性与产品结构形式有关，当玻璃中包裹有金属时，其机械稳定性要低于完整玻璃体。玻璃固化体的机械稳定性也会受到辐照效应[22–23]和热冲击[18]的影响。

2.4　辐照稳定性

玻璃固化体的辐照稳定性是指其内部放射性核素衰变产生的物理和化学变化对玻璃固化体性能的影响。玻璃固化体内主要的放射源是短寿命 β 放射源(裂变产物如 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr)和长寿命 α 放射源(锕系元素如 ^{241}Am，^{243}Am 和 ^{244}Cm 等)[24]，放射性核素在释放 β 射线和 α 射线的同时，伴随 γ 射线的产生[25]。在玻璃固化体地质存储的前 500 a 内，以 β 辐照引起的玻璃固化体辐照生热效应为主，随后，α 辐照成为辐照效应的主体[24–25]。辐照对玻璃固化体的作用主要表现为 2 个方面：1) 射线将能量沉积在玻璃中，造成玻璃中原子的激发、电离或原子移位；2) 能量沉积后引起玻璃的辐照损伤，对玻璃结构产生影响，进而影响到玻璃的宏观性质(如密度、硬度、弹性模量以及产生气泡)[26]。研究人员通常使用 He 离子、高能电子（包括使用扫描电子显微镜和透射电子显微镜）轰击和 γ 射线（来自含有 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 同位素的源）辐照等方法研究 α 射线、β 射线和 γ 射线对玻璃固化体的辐照效应[27]。Jiang 等[28]采用高能电子束辐照钠硼硅酸盐玻璃，发现了 BO_4 向 BO_3 的转变同时形成了非桥氧，部分非桥氧聚集形成了氧泡。Sun 等[29]研究发现在电子束辐照的条件下，碱硼硅酸盐玻璃里的碱金属向辐照区域边缘移动，形成了富碱区域。玻璃成分的复杂性是降低玻璃电子辐照敏感度的一个有利因素，因为玻璃中存在的过渡金属、镧系或锕系元素的不同价态阻止

了玻璃在受到辐照时产生点缺陷和随后的结构变化[30]。玻璃固化体在受到 α 辐照时 α 粒子会俘获 2 个电子形成氦原子，氦原子积累形成氦泡导致玻璃中产生机械应力，进而引起玻璃炸裂[24]。

3 玻璃固化体工艺性能

3.1 黏度

玻璃熔体黏度与熔体温度密切相关，是影响玻璃成型性能和熔化率最重要的参数。黏度决定了原材料熔化进料率、玻璃熔体中气泡排出、熔体均化，最终影响到玻璃产品的质量。熔体黏度太低，玻璃熔体对流加剧，增加对炉体材料和电极材料的腐蚀，导致熔炉控制更加困难。熔体黏度太高，玻璃出料难度加大，并且在最终玻璃产品中容易夹杂空隙。通常玻璃熔体在熔化温度时的黏度为 2~11 Pa·s[31]。

在对放射性废物进行玻璃固化时，远程测量玻璃熔体黏度是非常困难的。通常采用玻璃黏度模型来计算玻璃熔体黏度，模型需要的输入参数包括玻璃组成和熔化温度等[32]。玻璃黏度模型是根据玻璃结构建立的，用非桥氧原子数代表玻璃结构的解聚程度。在硼硅酸盐玻璃中，非桥氧原子数可以用式(2)表示[32–34]：

$$n_{\mathrm{NBO}}=\frac{2\left[x(\mathrm{Na_2O})+x(\mathrm{K_2O})+x(\mathrm{Cs_2O})+x(\mathrm{Li_2O})+x(\mathrm{Fe_2O_3})-x(\mathrm{Al_2O_3})\right]+x(\mathrm{B_2O_3})}{x(\mathrm{SiO_2})} \tag{2}$$

式中：x 为摩尔分数；n_{NBO} 为非桥氧原子数，代表了玻璃结构的解聚程度。

Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)公式中黏度温度依赖性与组成中的氧化物摩尔分数相关。式(3)为 VFT 公式[35–36]：

$$\lg\eta=A+\frac{B}{T-T_0} \tag{3}$$

式中：η 为玻璃黏度(P)；T 为温度(℃)；A、B、T_0 为拟合常数。式(3)中黏度的对数和温度的倒数呈线性关系，而黏度的对数和组成中的非桥氧也呈负相关的线性关系。黏度、温度和非桥氧三者之间的关系为[32]：

$$\lg\eta=-0.61+4\,472.45/T-1.534n_{\mathrm{NBO}} \tag{4}$$

式中线性回归系数 R^2=0.976。

为解决 VFT 模型在低温时计算黏度偏大的问题[37]，Mauro 等[38]提出了 Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA)模型：

$$\lg\eta(T)=\lg\eta_\infty+(12-\lg\eta_\infty)\frac{T_\mathrm{g}}{T}\exp\left[\left(\frac{m}{12-\lg\eta_\infty}-1\right)\left(\frac{T_\mathrm{g}}{T}-1\right)\right] \tag{5}$$

式中：T_g 为玻璃转变温度；m 为液体脆性指数；η_∞ 为液体黏度的外推无限温度极限。MYEGA 公式由 Adam-Gibbs 关系和 Gupta-Mauro 模型推导而来。当用相同的参数拟合玻璃形成液体，特别是低温黏度时，MYEGA 比 VFT 更具有优势。

3.2 电阻率

在低温下，玻璃是良好的绝缘体，而在高温下，玻璃是导体。熔融玻璃导电是通过离子/电子迁移实现的。在玻璃组成中，低价碱金属离子对玻璃离子导电性的贡献最大。当玻璃中碱金属离子浓度相同时，电阻率与碱金属离子的键强和半径有关，离子半径大、键强大的离子移动阻力大，电阻率高。当网络外体离子足够多能使玻璃网络结构扩张时，离子半径对电阻率的影响减弱[39]。

如果玻璃中含有较多变价过渡金属离子，存在电子从低价离子向高价离子的移动，电子和空穴的迁移表现为邻近离子的价态互变而把电荷载送过去，此时电子电导对玻璃的导电性也有一定的贡献[40–41]。由于玻璃中铁的价态不同、配位状态不同，影响电阻率的混合碱效应。当 Fe_2O_3 含量为 2%~6%(质量分数，下同)时，混合碱效应变化较小；含量超过 6%时，混合碱效应减弱；含量达到 12%以上时，混合碱效应完全消失[14]。Fang 等[40]研究钠钾铁磷酸盐时，由于铁的含量高，也没有发现电阻率混合碱效应。

Al_2O_3 对玻璃电阻率的影响与 Al^{3+}在玻璃中的配位数有关。当引入少量的 Al_2O_3 时，电阻率增加；提高含量 Al_2O_3 后，由于形成了较多的[AlO_4]，且[AlO_4]的体积大于[SiO_4]，使玻璃结构松弛，碱金属离子活动性增强，电阻率下降；继续增加 Al_2O_3 含量，过量的 Al^{3+}以[AlO_6]八面体的形式填充于网络中，阻碍了碱金属离子的移动，使电阻率加大。B^{3+}对玻璃电阻率的影响同样与配位数有关，当 B^{3+}由[BO_3]转变为[BO_4]时，由于 B_2O_3 起到补网作用，且[BO_4]的体积小于[SiO_4]，使玻璃结构更致密，阻止碱金属离子移动，电阻率增加。此外，玻璃中高场强高配位的多价离子填充于网络间隙，阻碍碱金属离子的移动，电阻率增加[14]。

玻璃固化体的高温电阻率与玻璃固化工艺有关。裂变产物中的贵金属在玻璃固化过程中由于比重大，容易沉积在熔炉的底部，降低底部熔体的电阻率，严重者发生短路，影响熔炉寿命。日本、德国

和美国均考虑改变熔炉底部形状以降低熔炉底部贵金属的沉积对电阻率的影响，延长熔炉寿命[42–43]。Igarashi 等[44]的研究结果表明：Ru、Rh 和 Pd 均会降低玻璃电阻率，含有 15% RuO_2 的玻璃电阻率比不含贵金属的玻璃低 1/7 到 2 个数量级。此外，玻璃在熔炉内结晶(如尖晶石、霞石结晶)将导致电阻率升高，熔化困难，熔炉卸料受阻。

和黏度一样，玻璃固化体的电阻率也是温度和组成(非桥氧)的函数，通常采用模型的方式模拟计算玻璃固化体的电阻率。Jantzen[32]提出了电阻率的模拟计算公式：

$$\lg\phi = -2.48 + \frac{4\,399.57}{T} - 0.45n_{\mathrm{NBO}} \quad (6)$$

式中：ϕ 为电阻率(Ω·cm)。

3.3　析晶

玻璃结晶受到热力学及动力学因素的影响。从热力学的角度来看，玻璃内能高于同成分晶体内能，熔体冷却必然导致析晶，并且熔体内能和晶体内能相差越大，析晶倾向越大。从动力学的角度来看，由于冷却时熔体黏度增加很快，结晶受阻，故可能不结晶而形成过冷的液体[14,45]。玻璃析晶发生在液相线温度以下，析晶温度范围是晶核形成速率曲线和晶体生长速率曲线重叠部分对应的温度范围。玻璃的析晶温度下限是在受热升温开始析晶的温度，它决定了玻璃固化体暂存时的控制温度，防止玻璃固化体温度达到析晶下限温度，玻璃在固化体罐内析晶。析晶上限温度是某一时间间隔内均质玻璃内开始出现晶体时的温度，液相线温度是玻璃和初级晶相处于热力学平衡状态时的温度[46]，一般析晶上限温度比液相线温度低 10~20 ℃[45]。

在高放废液玻璃固化工艺中，通常应用玻璃的液相线温度进行熔炉操作、配方和熔炉设计，防止在玻璃固化体生产过程中出现析晶，或者控制玻璃固化体的析晶体积分数在一定范围内[47]。增加负载率将使玻璃的液相线温度升高直到达到甚至超过熔炉操作温度，析出晶体沉积在熔炉底部，如果析出的晶体不能经漏料管排出，炉内晶体累积影响熔炉操作。为了阻止这种现象发生，必须控制玻璃配方的液相线温度小于(T_{m}–100 ℃)，T_{m} 是熔化温度。熔炉对晶体有一定的容忍度，根据 Vienna 等[46,48–50]的研究工作，美国汉福特玻璃固化装置限制晶体体积分数小于 1%。

此外，制定玻璃固化体的冷却曲线也要参考液相线温度。在玻璃固化工艺中，玻璃固化体浇注在罐子中，罐子中心部分冷却速率最慢，是最易结晶的地方。而结晶往往会影响玻璃固化体的元素浸出率。为了控制玻璃在罐子中心部位的结晶，按照玻璃固化体罐中心线冷却(CCC)曲线对玻璃固化体进行冷却，玻璃的液相线温度越低，玻璃结晶越容易控制[51–53]。在实际生产中，玻璃固化体罐中心温度是无法测量的，需要采用计算机模拟的方法预测罐子中心线温度。美国萨凡纳河国家实验室的 Kesterson[54]采用 COMSOL 软件建模预测玻璃在浇注和冷却过程中的温度。

玻璃固化体在存储时吸收放射性核素衰变产生的热量使得其温度较高，为了防止玻璃固化体的温度持续升高，需对玻璃固化体进行冷却。玻璃固化体存储时的最高允许温度需考虑特定组成下的玻璃析晶特征。一般最高允许温度比析晶下限温度低 100 ℃。对 R7/T7 玻璃，析晶下限温度为 610 ℃，玻璃固化体存储最高温度为 510 ℃[55]。为了防止玻璃固化体温度过高，确保存储时玻璃固化体析晶率在受控范围内，开发玻璃配方需考虑玻璃固化体中放射性核素的释热率。如果放射性核素释热率较高，需要降低玻璃固化体负载率，将整个玻璃固化体罐的释热功率降下来。如 R7T7 玻璃成分废物负载率可达 28%，然而在生产时放射性废物氧化物负载率仅为 18.5%。玻璃固化体罐的最大释热功率与玻璃固化体成分和罐子尺寸有关，法国 R7/T7 的 CSD-V 玻璃固化体的最大释热功率为 2 kW (罐子直径 0.43 m，高度 1.34 m)，而美国 Defense HLW 的最大释热功率为 1.5 kW (罐子直径 0.61 m，高度 3 m 或 4.5 m)[56]。

3.4　黄相

黄相是在硼硅酸盐玻璃中溶解度较低的硫酸盐、铬酸盐和钼酸盐。在玻璃熔融时，硫酸盐(或铬酸盐、钼酸盐熔)盐层漂浮在玻璃液表面，当玻璃冷却后，黄相呈现在玻璃表面。黄相是水溶性的，且通常含有放射性的 Cs、Sr，故黄相影响玻璃固化体的放射性核素浸出率。为解决高放废液玻璃固化中的黄相问题，科研人员做了大量工作。Kaushik 等[57]采用钡硼硅酸盐玻璃固化高放废液，在固化废物氧化物含 10% (质量分数，下同)的硫酸盐时，玻璃成分为：30.5%SiO_2，20%B_2O_3，9.5%Na_2O，20%BaO，21%废物氧化物。经过工厂规模的操作验证，没有黄相形成。刘丽君等[58]采用 X 射线吸收近边结构谱仪的研究了硼硅酸盐玻璃硫的形态，结果表明在硼硅酸盐玻璃中硫均以正 6 价的硫存在，同时认为机

械搅拌可以促进硫在硼硅酸盐玻璃中的溶解[59]。Mishra 等[60]研究了硫酸根离子对硼硅酸盐玻璃三维网络结构的影响，认为硫酸根离子对硼硅酸盐玻璃网络结构的影响包括，一是在浓度较低时对网络结构的修饰作用，二是浓度较高时优先与 Ba^{2+}结合。Moghissi[61]、Short 等[62–63]认为降低钼的价态有助于提高硼硅酸盐中钼的溶解度从而阻止钼酸盐黄相的形成。Pegg 等[64]的研究结果表明，在确保产品玻璃成分不变的情况下，将玻璃珠中的部分成分分配到高放废液中，分别加入到熔炉中，能有效抑制玻璃熔体中形成钼酸盐黄相。这种方法的前提是原始玻璃珠移走部分成分后的剩余成分能够制成玻璃珠。同时 Pegg 等也提出，如果允许产品玻璃成分变化，可以在保证玻璃不形成黄相的情况下增加玻璃的负载率。Gan 等[65]的研究结果证明了在产品玻璃成分可以改变的情况下，移走部分玻璃珠成分到高放废液中，可以较大幅度地增加玻璃的负载率而不出现黄相。同时，该研究结果也证明了高放废液中的贵金属元素(Ru、Rh、Pd)在玻璃熔制的过程中由于贵金属的催化作用，有利于抑制玻璃中黄相的形成。谭盛恒等[66]研究了 MoO_3 在硼硅酸盐玻璃中的溶解度与碱土金属元素的关系，认为当碱土金属元素为 Ca 时，MoO_3 的溶解度最高。溶解与玻璃中的钼酸根离子呈无定形态，当含量超过其溶解度时，会在玻璃冷却过程中形成钼酸盐晶体相。

4 玻璃固化体经济性

4.1 熔化率

熔化率是玻璃熔炉的熔化能力大小的反应，它始终是玻璃工业(包括核废料玻璃固化)的一个热点问题。熔化率与玻璃配方、熔炉设计及熔炉操作有关。在玻璃固化生产过程中，冷顶层是进料混合物(玻璃添加剂和核废物)的反应区域，因此冷顶层的热量传递是维持玻璃化反应将物料转化为玻璃的关键。Hrma 等[67–68]利用实验室和中试实验数据分析了影响热传递的因素，认为可以通过提高熔炉操作温度、降低玻璃黏度、降低冷顶底部泡沫层崩塌温度以及增加熔体对流来提高玻璃熔体的热传递。熔体黏度依赖于玻璃组成，受到最终玻璃产品性能的限制，但是可以通过选择原料的方法来控制玻璃熔制过程中发泡行为，使玻璃更容易熔化。Pierce 等[69]及 Pokorny 等[70]研究了氧化铝来源对玻璃熔化率的影响，认为用水铝矿[$Al(OH)_3$]和一水软铝石[AlO(OH)]代替刚玉(Al_2O_3)可以有效提高玻璃的熔化率。通过研究热量由熔体向冷顶层的传递，Hrma 等[67]提出了熔化率相关公式：

$$j=\xi_0\left[1+\left(u_{\mathrm{B}}+u_0\right)\right]^{\beta}\left(\eta_{\mathrm{MO}}/\eta_{\mathrm{R}}\right)^{-\alpha}\left(T_{\mathrm{MO}}-T_{\mathrm{FB}}\right)/\Delta H \tag{7}$$

式中：j 为玻璃熔化率；ΔH 为比熔化率；α、β、u_0 为经验系数；T_{MO} 为熔炉操作温度；T_{FB} 为泡沫层底部温度；η_{MO} 为在熔炉操作温度条件下的熔体黏度；u_{B} 为鼓泡气体流速；η_{R} 为参考黏度；ξ_0 为冷顶底部表面的热传导系数。

熔化率相关公式(7)指出玻璃产率是玻璃配方和熔炉操作参数的函数，它将熔体黏度和气体鼓泡对熔化率的影响进行了定量的估计，可以为熔炉进料顺序提供参考并评估进料配方变化对熔化率的影响[67]。Lee 等[71]利用实验结果对熔化率相关公式(7)进行了验证，结果表明：式(7)能较好的表征各个独立变量(鼓泡速率、操作温度、熔体黏度、冷顶底部温度和进料熔体转化焓)对玻璃熔化率的影响。随后 Lee 等引入熔体密度和熔池深度，将经验系数减为 2 个，对熔化率相关公式进行了简化：

$$j=\xi_1 Re^{\gamma}\left(T_{\mathrm{MO}}-T_{\mathrm{B}}\right)/\Delta H \tag{8}$$

$$Re=\frac{h\rho u_{\mathrm{B}}}{\eta_{\mathrm{MO}}} \tag{9}$$

其中：ξ_1、γ 为经验系数；Re 为修正 Reynolds 数；h 为熔池高度；ρ 为玻璃熔体密度。Lee 等[72]使用了大量数据对原始公式和简化公式进行了验证，结果表明：式(8)和式(9)的估计值与实验测量值均符合的很好。

4.2 氧化物质量包容率

玻璃固化体中的废物氧化物质量包容率是高放废液玻璃固化重要的经济指标。包容率与高放废液成分直接相关。高放废液的成分与反应堆堆型、乏燃料后处理流程以及高放废液的存储方式有关。高放废液的存储有 2 种方式：低碳钢储罐存储中和后的硝酸盐溶液(如美国、俄罗斯)和不锈钢管存储硝酸溶液(如法国、英国、日本、俄罗斯)[31]。碱液中和后的高放废液中往往含有过量的中和剂(如 NaOH)，过量中和剂的存在使名义上的玻璃固化体的包容率升高(中和剂作为废物算入了包容率)，实际上降低了放射性核素的包容率，增加了高放废液玻璃固化成本。为降低玻璃固化体处理与处置成本，中和后的高放废液需要通过分离移除过量中和剂和核燃料包覆元素[73–75]。由于玻璃固化体中放射性核素的衰变释热，使玻璃固化体在较长时间内温度降不下来，为了保证玻璃固化体的热稳定性，通常会降低玻璃

固化体的包容率，减少放射性核素的释热，使玻璃固化体在暂存期间不至于结晶，影响化学稳定性。

5　玻璃固化体的长期化学稳定性

由于玻璃固化体中含有一些寿命很长的裂变产物(如 ^{129}I、^{99}Tc)，因此必须考虑如何把高放废物玻璃固化体安全隔离上万年甚至上百万年[76–78]。在漫长的深地质处置过程中，多重屏障体系被破坏后，高放废物玻璃固化体将和地下水相互作用，发生化学反应，改变玻璃固化体的结构，造成放射性核素的浸出，进入生态圈，从而造成生态环境的放射性污染[79]。为评估玻璃固化体在地质处置过程中的安全性及对环境影响，需研究玻璃固化体的长期化学稳定性。国内外进行了大量相关研究工作，主要集中在 4 个方面[78,80]：1) 通过玻璃固化体浸出率加速实验研究玻璃固化体的长期化学稳定性；2) 建立数学模型，预测玻璃固化体的长期化学稳定性；3) 使用自然或考古类比物研究玻璃固化体的长期化学稳定性；4) 建立地下实验室，模拟地质存储条件，研究玻璃固化体的长期化学稳定性。

5.1　玻璃固化体浸出率实验与腐蚀机理

与地下水反应导致玻璃腐蚀是放射性核素迁移到生态圈的主要原因[81]，因此必须通过研究玻璃固化体与水的反应机理以评价玻璃固化体的长期化学稳定性。国内外已在这方面开展了大量的研究工作，但由于玻璃固化体在地质处置条件下的浸出行为过于复杂，且研究条件和玻璃成分存在差异，目前对玻璃固化体的浸出机理仍然没有完全达成一致。但基本认同分为 3 个主要反应阶段[82–89]，如图 2 所示。

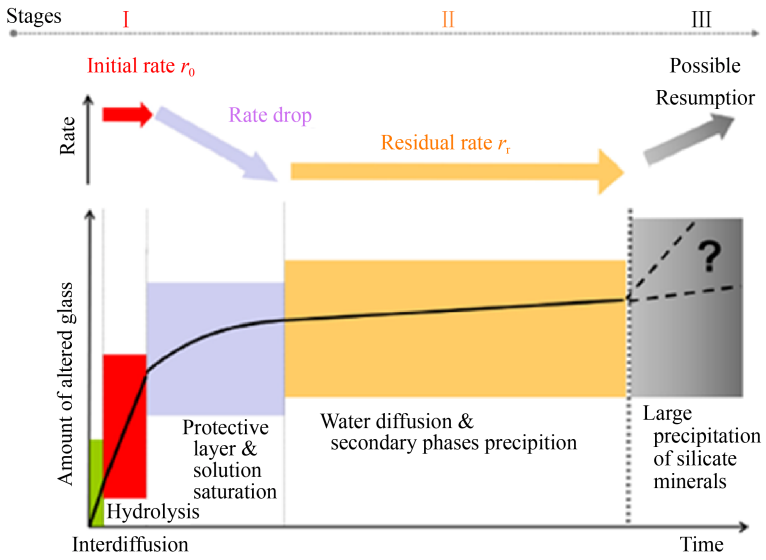


图 2　玻璃固化体与水反应的腐蚀过程及相应的速率控制机制[89]

Fig. 2　Stages of nuclear glass corrosion and related potential rate-limiting mechanisms[89]

阶段Ⅰ：水分子与玻璃表面发生离子交换，碱金属离子析出并伴随水分子的内扩散，在硼硅酸盐玻璃网络结构中形成羟基(Si—OH)。这一过程导致碱金属离子在水溶液中增加，水溶液 pH 值上升，玻璃在表面及近表层发生水解反应。Si—O—Si 和 B—O—B 网络的水解和析出在水溶液中形成硅酸(H_4SiO_4)和硼酸(H_3BO_3)，并在玻璃表面及近表层形成富硅结构。

阶段Ⅱ：当玻璃表面的水解层增厚且 Si—OH 增加到一定含量时，将形成多孔凝胶体网络，简称胶体层。胶体层对离子与水分子的交换反应起到了一定的限制，以碱金属和硼离子为主的元素浸出速率减慢，玻璃侵蚀速率降低，并在一定时间内趋于缓慢和平稳的状态。在阶段 II 的后期，当水溶液中 Si 离子趋于饱和时，玻璃表面将逐渐形成特定的沉积相(单相或多相)，硅离子在溶液中的浓度由饱和过渡到不饱和。

阶段Ⅲ：由于阶段 II 后期的沉积相不断形成，随着时间的推移新水解反应析出的 Si 会重新在已形成的沉积物表面继续沉积，形成了黏土型或沸石型多孔富硅矿物而导致水溶液中的 Si 离子持续保持在未饱和状态，造成玻璃的侵蚀速率加速反弹。

由图 2 可见，玻璃的蚀变恢复(阶段 II 到阶段Ⅲ的转变)导致玻璃在水溶液中溶解速率的突然加

速，是影响玻璃固化体中长期化学稳定性的关键环节。目前玻璃蚀变恢复阶段的溶解机理得到了广泛研究[81,88,90–95]。在蚀变恢复研究的早期，为了解释核废物玻璃的蚀变恢复现象，研究人员提出了玻璃腐蚀过程中的相分离、裂解或剥落。但随后长期的研究工作排除了这 2 种假设，并将蚀变恢复的发生和特定二级相的水解联系起来[81,93,96]。玻璃固化体蚀变恢复伴随着沸石类矿物的沉淀，各种成分和结构类型的沸石可以根据介质的物理和化学条件以及玻璃成分沉淀出来。蚀变的恢复与玻璃组成(Si/Al 比)、溶液组成、玻璃表面积和溶液体积之比(S/V)、温度和溶液 pH 值密切相关。

5.2 玻璃固化体长期腐蚀行为模型

玻璃固化体浸出率实验只可能进行几年或者几十年，而玻璃固化体长期化学稳定性评价要求是万年以上。为此，科研人员根据实验数据和假设的玻璃固化体腐蚀机理，开发数学模型来模拟玻璃固化体的腐蚀情况，对玻璃固化体在经地质处置期间的长期化学稳定性进行预测。高放废物玻璃固化体地质存储条件下的腐蚀行为非常复杂，其与玻璃固化体的组成、环境温度、pH 值、S/V 等条件密切相关[78]。因此，一个有效的腐蚀行为性能评估模型通常是热–水–机械模型和反应输运模型的结合。然而，很难有一个通用的模型来模拟任何条件下玻璃固化体的长期化学稳定性。每种腐蚀行为模型具有一定的适用范围。现已建立的玻璃固化体腐蚀行为模型主要有溶液分析模型、地球化学模型、热力学模型和基于计算机技术发展而兴起计算模型等[78–79,97–98]。

溶液分析模型是研究玻璃与水反应的早期方法，在长期预测方面运用比较成熟，但是在构建模型之前，需要在大量实验数据基础上提出一些基本假设，实际运用起来较为复杂[99–100]。地球化学模型一般适用于对离子的含量变化和反应路径进行模拟，它的缺点是不能解释玻璃与水反应过程中表面层(如胶体层)的形成机理[101–103]。热力学模型考虑了热力学因素以及键能参数对玻璃溶解的影响，但是无法模拟各参数随时间的变化情况[104–105]。基本原理计算法[106–107]、分子动力学方法[108–109]、模糊系统法[110]、人工神经网络[111]以及 Monte Carlo 法[112–114]都是近年来随着计算机的发展而兴起的计算模型，它们的共同点是从微观结构入手，解释玻璃溶解行为。基本原理计算法可以进行精确的计算，但是由于计算量太大一般只能应用到较小的研究体系中。分子动力学方法和 Monte Carlo 方法，虽然计算的准确性比较低，但是在很大程度上节省了模拟计算所需要的时间，这 2 种方法有望处理更庞大更复杂的系统。对于处理一些反应机理不太清楚的系统，人工神经网络与模糊系统法有一定的优势，用这 2 种方法可以较为快速地得到计算的结果[98]。

5.3 自然(考古)类比研究论证

自然类比研究论证是验证玻璃固化体长期化学稳定性预测模型准确性的一种有效手段。通过研究自然界存在玻璃的风化特征以及反应特性，对高放废液玻璃固化体进行天然类比，以便对玻璃长期化学稳定性进行预测。当根据建立的玻璃固化体腐蚀模型对长期化学稳定性进行预测时，通过对类比物(天然或人造玻璃)的分析，可以大大提高对长期化学稳定性预测准确性的可信度。要使类比物有效，应提供有关其年代，化学成分和暴露史的可靠信息。

为验证玻璃长期化学稳定性模型，科研人员针对不同的模型采用自然(考古)材料开展了大量的研究工作。1979 年，Ewing [115]首次用玄武岩玻璃作为硼硅酸盐玻璃固化体的类比物。1984 年，Jantzen 等[104]采用热力学方法建立了萨凡纳河国防废物玻璃固化体化学稳定性模型，并使用取自汉福特的玄武岩玻璃(10^6 a)进行类比验证，结果表明玻璃固化体和玄武岩玻璃具有相似的化学耐久性。Kamei 等[116]研究了一种含火山玻璃碎片的海洋基泥质岩以推断压实膨润土中的玻璃固化体的化学耐久性，根据自然类比研究结果和玻璃固化体的辐照损伤文献，表明封在压实膨润土中的核废料玻璃如果在火山玻璃碎片存在的条件下掩埋，化学耐久性可达 10^6 a 以上。通过研究蚀变玻璃的特点，Verney 等[117]发现玻璃固化体和 1 800 a 前的 Embiez 玻璃之间的物理化学过程类似，然后对 Embiez 玻璃组分的一般溶解速率定律进行参数化，并应用到地球化学模型 Hytec 中，结果表明模拟与单裂纹尺度及块体尺度上的观测结果在数量上是一致的。这一应用对核废料系统产生了重要意义，确认了化学/输运耦合对材料在非热力学平衡条件下耐久性的重要性。同时也证明了法国的玻璃固化体安全计算模型是保守的[117–119]。

5.4 地下实验室现场试验

玻璃固化体的实验室研究受时间、空间和实验条件限制，有较大的局限性，而通过数学建模预测玻璃固化体的化学稳定性作了很多简化和假设，其正确性和可靠性受到影响。因此需要进行地下实验室试验对实验室研究和数学模型研究进行验证。目

前，欧美许多国家都建立了地下实验室[78,80,120]。比利时莫尔地下实验室进行了模拟玻璃固化体冷却贮存 50 a 后按处置的近场条件进行辐照/加热实验、高放玻璃固化体容器的 γ 辐照影响、锕系元素的迁移行为、爆破黏土原位化学渗透实验等研究[80,121–123]。比利时 SCK·CEN 地下实验室进行了 γ 辐照条件下高放废物玻璃固化体化学稳定性的原位研究，结果表明辐照后玻璃固化体的腐蚀速率略低于未辐照玻璃[124]。为了获得地下环境的信息，并研究地下环境中存储库多重屏障的行为，韩国原子能研究所建造了一个名为 KURT 的小规模地下研究实验室[125]。

6　硼硅酸盐玻璃固化配方的工程应用

在实际应用中，高放废物是多组分的复杂体系，通常含有 50 余种元素，高放废物元素组成和含量随反应堆型、乏燃料后处理技术的不同而存在差异。因此，不可能使用同一种固化玻璃基材来固化所有高放废物，玻璃配方需要根据废物组成的变化而调整。工程应用的玻璃固化配方主要决定于废物负载、工艺可行性、玻璃在固体和液体状态下的理化性质及包容特性。

1957 年加拿大科学家使用霞石、黑花岗石和石灰作为原料在黏土坩埚中熔制了玻璃固化体，验证了玻璃固化核废料的可行性[126]。在随后的 60 多年里，玻璃固化技术被美、法、英、德、加拿大、日本及我国的科学家广泛研究，使得硼硅酸盐玻璃固化配方取得了很大进展并在多国获得了工程化应用[127–132]。

美国 Massachusetts Institute of Technology (MIT)的 Goldman 于 1956~1957 年开发硼硅酸盐玻璃，使用钙铝硅玻璃陶瓷，加入氧化硼，获得在 1 300 ℃能浇注的玻璃，这些玻璃的性能不受核废料溶液中存在的 ZrO_2 和 Fe_2O_3 等物质的影响。Goldman 认为最理想的玻璃系统是 Na_2O–CaO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2，CaO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2 硼硅酸盐玻璃体系[31,133–134]。随后美国 Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)对不同废料成分的硼硅酸盐玻璃配方进行了系统性开发，并建立了硼硅酸盐固化玻璃数据库[135–138]。同样在 PNNL，科学家们验证了 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化高放废物的可行性，并先后建造了西谷玻璃固化示范装置(WVDP)、国防废物处理装置(DWPF)和汉福特玻璃固化设施(WTP)固化中低放废物和高放废物[139–142]。

法国于 1957 年开始研究放射性废物固化基材，很快证明硼硅玻璃是最适合用于固化 U 裂变产物及后处理设施腐蚀产物的玻璃基材。法国于 1969 年率先运行了世界上第一座玻璃固化设施 PIVER 装置，该装置使用硼硅酸盐固化高放废物[143]。先后建立了 AVM 玻璃固化设施以及拉阿格厂的 R7/T7 玻璃固化设施，均使用硼硅酸盐玻璃固化高放废物[23,127,143–145]。

英国于 1950 年代开始研发高放废液固化装置，由于经济原因 1960 年中止，1970 年代重启。1981 年，英国决定采用法国的 AVM 技术(感应加热热坩)，使用硼硅酸盐玻璃固化高放废物。1983 年建立了全规模的非放设施，1991 年玻璃固化厂 WVP 开始服役。2005 年 12 月份，英国启动第 3 条硼硅酸盐玻璃固化线，和其他 2 条平行运行，先前的 2 条线改造成为厚壁熔炉以增加玻璃产量[131,143,146]。

1960 年德国在比利时的中试厂开发了磷酸盐玻璃。将磷酸盐玻璃形成小珠，然后放置在钢罐中的金属基体中。玻璃珠子的小尺寸加上金属基体提供的高热导率，确保了磷酸盐玻璃不结晶。1976 年 Karlsruhe 借鉴了 PNNL 技术，使用 Joule 炉熔化硼硅玻璃，因为 Joule 炉有更大的物理尺寸，能够生产更均匀的玻璃，挥发更容易控制。随后，德国先后在比利时的 Mol 和德国的 Karlsruhe 建立了 Joule 加热陶瓷炉，使用硼硅酸盐玻璃固化高放废物[143,147–149]。

在国内最早开展高放废液玻璃固化配方研究的机构是中国原子能科学研究院，原子能院自 20 世纪 70 年代开始高放废液玻璃固化技术研究[150]。姜耀中等在 20 世纪 90 年代中期，应用玻璃黏度和电阻率的数学模型研制了适用于 821 厂高硫高钠高放废液的玻璃固化基础配方 90U/19 和 90U/20，该配方包容质量分数为 16%的废物氧化物后，主要工艺性能和产品性能都已达到或超过国外同类玻璃。同时研制的固化“Nd 代 U 废液”用基础玻璃配方 90Nd/7 和 90Nd/10 经过德国 KfK–INE 的电熔炉冷台架验证，取得了良好的效果[151]。2009 年我国与德国签订合同引进德国电熔炉技术和设备(VPC 项目)，该项目使用的硼硅酸盐基础玻璃配方即在 90Nd/7 配方基础上改进获得[150]。原子能院先后于 2015 年和 2018 年在直径 300 mm 和 500 mm 的冷坩埚实验装置上开展了连续运行实验，在实验中使用的玻璃配方也参考了电熔炉硼硅酸盐玻璃固化配方[152]。

目前玻璃固化是唯一实现工程化应用的高放废液处置方法，工程应用的玻璃固化配方受到产品性

能、工艺性能和经济性的约束。自 20 世纪 50 年代以来，科研人员开发了很多玻璃配方用于核废物的玻璃化，但是，仅有少数实现了工程化应用。表 1 为各国工程化应用的硼硅酸盐玻璃固化配方。

表 1 工程化应用的核废物玻璃组成[4−6,59,150,153−155]

Table 1 High-level liquid waste glass compositions for industrial applications[4−6,59,150,153−155]

Country/Plant	*w*/%							Waste loading
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Other oxides	
France/R7T7	47.2	14.9	4.4	4.1		10.6	18.8	28.0
USA/DWPF	49.8	8.0	4.0	1.0	1.4	8.7	27.1	33.0
UK/WVP	47.2	16.9	4.8		5.3	8.4	17.4	25.0–38.0
Germany/Pamela	52.7	13.2	2.7	4.6	2.2	5.9	18.7	30.0
Russia/Radon	43.0	6.6	3.0	13.7		23.9	9.8	35.0
Japan/TVF	46.7	14.3	5.0	3.0		10.0	21.0	25.0
China/VPC	53.4	14.6	4.4	8.0	5.2	5.2	9.2	16.3

w is mass fraction.

7 总结与展望

玻璃用于固化放射性废物已有 40 多年的历史，硼硅酸盐玻璃是目前世界公认的适合用于高放废液固化的优选基质玻璃配方，美、法、德、日等国均采用硼硅酸盐玻璃固化高放废液，国内正在进行冷调试的 Joule 陶瓷炉固化装置(VPC 项目)使用的也是硼硅酸盐玻璃作为固化基质。未来国内硼硅酸盐玻璃配方研究需要重点关注的方向包括：

1) 硼硅酸盐玻璃固化体配方研究。中国原子能科学研究院、西南科技大学、浙江大学等机构都已经开展了大量的硼硅酸盐玻璃和硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体的基础研究和工程应用研究工作[58,156–159]，其中原子能院针对 821 厂暂存的高硫高钠高放废液研究的硼硅酸盐基础玻璃配方经过了电熔炉冷台架和冷坩埚实验装置的熔制验证[59,150,152]。但是在实际应用中，高放废物是多组分的复杂体系，高放废物元素组成和含量随反应堆型、乏燃料后处理技术的不同而存在差异。为了实现玻璃配方快速开发，美、法等国通过长时间的大量数据积累，通过建立配方设计模型辅助开展配方开发，大大缩短了配方开发时间。同时也通过配方设计模型评价配方的化学成分敏感性，以适应高放废液成分的变化，保证玻璃固化体的性能。国内的配方研究相较于美、法等国家起步较晚，没有足够的数据积累。仍需继续开展系统的硼硅酸盐玻璃配方研究，积累数据并建立配方设计模型以适应不同类型高放废液的固化需求。

2) 硼硅酸盐玻璃陶瓷基质的研究。硼硅酸盐玻璃陶瓷基质兼具硼硅酸盐玻璃和陶瓷固化体的优势，既能包容高放废液中大多数的元素，又能通过特定的晶相包容 S、Cl、Mo、镧系、锕系等元素，具有化学稳定性好、包容率高等优点。硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体可以通过熔融–结晶、等离子体和冷坩埚熔融以及多次热处理等方式获得，美国、法国、俄罗斯等国已经开展了硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体的研究[6]。法国开发了一种 U-Mo 玻璃陶瓷固化体用于固化富含 Mo 的高放废液并使用冷坩埚进行生产[160]；美国开发了含有氧化锆晶相的 Synroc 玻璃陶瓷用于固化汉福特的高钠高放废液；俄罗斯为固化富硫的废液而开发的玻璃陶瓷固化体在常规的硼硅酸盐玻璃相中均匀分布体积分数约为 15%的黄相，该玻璃陶瓷固化体的化学稳定性与传统的玻璃固化体相似[6]。21 世纪初，原子能院针对高放泥浆等 α 废物开展了玻璃陶瓷固化研究，选择铁磷酸盐玻璃和磷灰石、磷酸钙结晶相组成的磷酸盐玻璃陶瓷固化体，实现了模拟高放废液泥浆 50%的包容率[150]。目前国内针对硼硅酸盐玻璃陶瓷固化的研究主要以实验室研究为主，随着冷坩埚熔融技术的发展，国内硼硅酸盐玻璃陶瓷固化体的研究有望转向工程应用阶段。

3) 硼硅酸盐玻璃及玻璃陶瓷固化体的长期稳定性研究。我国原子能院的吴兆广、张华等曾对硼硅酸盐玻璃固化体在模拟地质处置条件下的浸出行为进行了相关研究[78,161–164]，但是目前国内没有工程规模的高放玻璃固化体，也没有运营的地质处置场所。因此，国内高放玻璃固化体的长期化学稳定性研究及评估落后于欧美等国。在国家越来越重视乏燃料后处理高放废液玻璃固化研究的新形势下，我国亟待开展高放废液玻璃及玻璃陶瓷固化体腐蚀机理、长期腐蚀行为模型、自然(考古)类比论证

以及地下实验室试验等研究工作，以建立合适的固化体长期稳定性评估模型，并完善玻璃固化体评估标准。

参考文献:

[1] 顾忠茂, 柴之芳. 关于我国核燃料后处理/再循环的一些思考[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1263–1271.
GU Zhongmao, CHAI Zhifang. Prog in Chem (in Chinese), 2011, 23(7): 1263–1271.

[2] 孙亚平. 熔盐堆含氟放射性废物磷酸盐固化方案及固化体性能研究[D]. 上海: 中国科学院研究生院(上海应用物理研究所), 2016.
SUN Yaping. Study on phosphate solidification scheme and solidified properties of fluorinated fluoroethylene waste in molten salt reactor (in Chinese, dissertation), Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2016.

[3] 王承遇, 陶瑛. 玻璃材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 736–742.

[4] OJOVAN M, BATYUKHNOVA O. Glasses for nuclear waste immobilization[C]//WM2007 Conference, Tucson, AZ, United States, 2007.

[5] OJOVAN M I, LEE W E. Glassy waste forms for nuclear waste immobilization[J]. Metall Mater Transact A, 2011, 42(4): 837–851.

[6] OJOVAN M I, LEE W E, KALMYKOV S N. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation[M]. 3rd ed. Elsevier, 2019: 319–368.

[7] JANTZEN C M. Systems approach to nuclear waste glass development[J]. J Non-Cryst Solids, 1986, 84(1–3): 215–225.

[8] 干福熹. 现代玻璃科学技术(上册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.

[9] PIOVESAN V, BARDEZGIBOIRE I, FOURNIER M, et al. Chemical durability of peraluminous glasses for nuclear waste conditioning[J]. npj Mater Degrad, 2018, 2(1): 1–10.

[10] LU X, DENG L, KERISIT S, et al. Structural role of ZrO_2 and its impact on properties of boroaluminosilicate nuclear waste glasses[J]. npj Mater Degrad, 2018, 2(19): 1–10.

[11] GOÛT T L, HARRISON M T, FARNAN I. Impacts of lithium on Magnox waste glass dissolution[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, 517: 96–105.

[12] 张华, HYATT N C, STEVENS J R, 等. ZnO 和 CaO 对模拟高放废液硅酸盐玻璃固化体性能的影响研究[J]. 原子能科学技术, 2015, 49(7): 1159–1164.
ZHANG Hua, HYATT N C, STEVENS J R, et al. Atom Energy Sci Technol (in Chinese), 2015, 49(7): 1159–1164.

[13] HOPF J, KERISIT S N, ANGELI F, et al. Glass–water interaction: Effect of high-valence cations on glass structure and chemical durability[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2016, 181: 54–71.

[14] 赵彦钊, 殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[15] SOBOLEV I, DMITRIEV S, LIFANOV F, et al. A History of vitrification process development at sia radon including cold crucible melters[C]//WM2004 Conference, Tucson, AZ, United States, 2004.

[16] CHAUVIN E, MAHUT P, TRONCHE E, et al. La Hague continuous improvement program to go beyond the current high level of equipment availability of the vitrification facility: Operation support with specific numerical tools[C]//WM2010 Conference, Phoenix, AZ, United States, 2010.

[17] PETITJEAN V, DE VERA R, HOLLEBECQUE J, et al. La Hague continuous improvement program: Enhancement of the vitrification throughput[C]//WM2006 Conference, Tucson, AZ, United States, 2006.

[18] KAMIZONO H, NIWA K. An estimation of the thermal shock resistance of simulated nuclear waste glass under water quenching conditions[J]. J Mater Sci Lett, 1984, 3: 588–590.

[19] BARTH N, GEORGE D, AHZI S, et al. Modeling and simulation of the cooling process of borosilicate glass[J]. J Eng Mater Technol, 2012, 134(4): 041001.

[20] DUBÉ M, DOQUET V, CONSTANTINESCU A, et al. Modeling of thermal shock-induced damage in a borosilicate glass[J]. Mech Mater, 2010, 42(9): 863–872.

[21] LUTZE W, BORCHARDT J, DÉ A K. Characterization of glass and glass ceramic nuclear waste forms[C]//MCCARTHY G J ed. Scientific Basis for Nuclear Waste Management. New York: Plenum Press, 1979: 69–81.

[22] KARAKURT G, ABDELOUAS A, GUIN J P, et al. Understanding of the mechanical and structural changes induced by alpha particles and heavy ions in the French simulated nuclear waste glass[J]. J Nucl Mater, 2016, 475: 243–254.

[23] PEUGET S, CACHIA J N, JÉGOU C, et al. Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass[J]. J Nucl Mater, 2006, 354(1–3): 1–13.

[24] GIN S, JOLLIVET P, TRIBET M, et al. Radionuclides containment in nuclear glasses: An overview[J]. Radiochim Acta, 2017, 105(11): 927−959.

[25] WEBER W J, EWING R C, ANGELL C A, et al. Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition[J]. J Mater Res, 1997, 12(8): 1948–1978.

[26] 王铁山, 张多飞, 陈亮, 等. 辐照导致硼硅酸盐玻璃机械性能变化[J]. 物理学报, 2017, 66(2): 26101.
WANG Tieshan, ZHANG Duofei, CHEN Liang, et al. Acta Phys Sin (in Chinese), 2017, 66(2): 026101.

[27] MALKOVSKY V I, YUDINTSEV S V, OJOVAN M I, et al. The influence of radiation on confinement properties of nuclear waste glasses[J]. Sci Technol Nucl Install, 2020(3): 1–14.

[28] JIANG N, SILCOX J. High-energy electron irradiation and B coordination in Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 342(1–3): 12–17.

[29] SUN K, WANG L, EWING R C, et al. Effects of electron irradiation in nuclear waste glasses[J]. Philos Mag, 2005, 85(4–7): 597–608.

[30] OLLIER N, CHAMPAGNON B, BOIZOT B, et al. Influence of external β-irradiation in oxide glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 323(1–3): 200–206.

[31] OJOVAN M I. Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies[M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011.

[32] JANTZEN C M. First principles process-product models for vitrification of nuclear waste: Relationship of glass composition to glass viscosity, resistivity, liquidus temperature, and durability[C]// 93rd Annual Meeting of the American Ceramic Society, Ohio, United States, 1991: 1–20.

[33] JANTZEN C M. Method for melting glass by measurement of non-bridging oxygen[P]. US Patent, 5102439, 1992.

[34] CAROL J. The impacts of uranium and thorium on the defense waste processing facility (DWPF) viscosity model[R]. WSRC-TR-2004-00311, Aiken, SC: Savannah River Lab, 2005.

[35] FULCHER G. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses- Ⅱ [J]. J Am Ceram Soc, 1925, 8(12): 789–794.

[36] FULCHER G S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses[J]. J Am Ceram Soc, 1925, 8(6): 339–355.

[37] SCHERER G W. Editorial comments on a paper by Gordon S. Fulcher[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(5): 1060–1062.

[38] MAURO J C, TANDIA A, VARGHEESE K D, et al. Accelerating the design of functional glasses through modeling[J]. Chem Mater, 2016, 28: 4267–4277.

[39] BACH H, BAUCKE F G K, KRAUSE D. Electrochemistry of Glasses and Glass Melts, Including Glass Electrodes[M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

[40] FANG X, RAY C S, MARASINGHE G K, et al. Properties of mixed Na_2O and K_2O iron phosphate glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2000, 263–264: 293–298.

[41] VAUGHAN J G, KINSER D L. Electrical resistivity surface for FeO-Fe_2O_3-P_2O_5 glasses[J]. J Am Ceram Soc, 1975, 58(7/8): 326–329.

[42] BICKFORD D F, PROPST R, PLODINEC M. Control of radioactive waste-glass melters: Part 3, Glass electrical stability[R]. DP-MS-88-14, Aiken, SC: Savannah River Lab, 1988.

[43] YOSHIOKA M, TORATA S, IGARASHI J, et al. Glass melter and process development for PNC Tokai vitrification facility[J]. Waste Manage, 1992, 12(1): 7–16.

[44] IGARASHI H, KAWAMURA K, TAKAHASHI T. Effects of noble metal elements on viscosity and electrical resistivity of simulated vitrified products for high-level liquid waste[J]. MRS Online Proceedings Library (OPL), 1991, 257: 169–176.

[45] 田英良, 孙诗兵. 新编玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.

[46] RILEY B J, HRMA P R, VIENNA J D, et al. The liquidus temperature of nuclear waste glasses: An international round-robin study[J]. Int J Appl Glass Sci, 2011, 2(4): 321−333.

[47] ASTM. ASTM C1720−17 Standard Test Method for Determining Liquidus Temperature of Immobilized Waste Glasses and Simulated Waste Glasses[S]. ASTM International. West Conshohocken, 2017.

[48] VIENNA J D, FLUEGEL A, KIM D S, et al. Glass property data and models for estimating high-level waste glass volume[R]. PNNL−18501, Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), 2009.

[49] PIEPEL G, VIENNA J, CRUM J, et al. Liquidus temperature data for DWPF glass[R]. PNNL−11790, Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), 1999.

[50] MIKA M, SCHWEIGER M J, VIENNA J D, et al. Liquidus temperature of spinel precipitating high-level waste glasses[J]. MRS Online Proceedings Library (OPL), 1996, 465: 71–78.

[51] MARRA S, JANTZEN C. Characterization of projected DWPF glasses heat treated to simulate canister centerline cooling[R]. WSRC-TR-92-142, Aiken, SC: Westinghouse Savannah River Co., 1993.

[52] CHRISTIAN J. Examining the role of canister cooling conditions on the formation of nepheline from nuclear waste glasses[R]. SRNL−STI−2015−00429, Aiken, SC: Savannah River Site (SRS), 2015.

[53] LI H, VIENNA J D, HRMA P, et al. Nepheline precipitation in high-level waste glasses: Compositional effects and impact on the waste form acceptability[J]. Mater Res Soc Symposia Proc, 1996, 465: 261–268.

[54] KESTERSON M R. COMSOL Multiphysics model for HLW canister filling[R]. SRNL–STI–2015–00207, Aiken, SC: Savannah River Site (SRS), 2016.

[55] VERNAZ E. Nuclear Waste Conditioning [M]. France: CEA, 2009.

[56] MURRAY P, BAILLY F, STRACHAN D, et al. Qualification of a vitrified high level waste product to support used nuclear fuel recycling in the US−9474[C]//WM2009 Conference, Phoenix, AZ, 2009.

[57] KAUSHIK C, MISHRA R, SENGUPTA P, et al. Barium borosilicate glass——A potential matrix for immobilization of sulfate bearing high-level radioactive liquid waste[J]. J Nucl Mater, 2006, 358(2/3): 129–138.

[58] 刘丽君, 李金英, 赵屹东, 等. 硼硅酸盐玻璃中硫的形态和结构的 XANES 方法研究[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(Sl): 49–52.
LIU Lijun, LI Jinying, ZHAO Yidong, et al. Atom Energy Sci Technol (in Chinese), 2008, 42(Sl): 49–52.

[59] 刘丽君, 郅东生, 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.
LIU Lijun, QIE Dongsheng, ZHOU Hui, et al. J Nucl Radiochem (in Chinese), 2014, 36(3): 163–168.

[60] MISHRA R K, SUDARSAN K V, SENGUPTA P, et al. Role of sulfate in structural modifications of sodium barium borosilicate glasses developed for nuclear waste immobilization[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(12): 3903–3907.

[61] MOGHISSI A A. Radioactive waste forms for the future[J]. Waste Manage, 1990, 10(1): 79–79.

[62] SHORT R, HAND R, HYATT N, et al. Environment and oxidation state of molybdenum in simulated high level nuclear waste glass compositions[J]. J Nucl Mater, 2005, 340: 179–186.

[63] SHORT R, HAND R, HYATT N. Molybdenum in nuclear waste glasses-incorporation and redox state[J]. MRS Online Proceedings Library (OPL), 2002, 757: II5.4.

[64] PEGG I L, GAN H, MATLACK K S, et al. Mitigation of yellow phase formation at the Rokkasho HLW vitrification facility-10107[C]// WM2010 Conference, Phoenix, AZ, 2010.

[65] GAN H, MATLACK K S, PEGG I L, et al. Suppression of yellow phase formation during Japanese HLW vitrification[C]//DOGAN F, TRITT T M, SEKINO T, et al. Ceramics for Environmental and Energy Applications II: Ceramic Transactions, John Wiley & Sons, Inc., 2014, 246: 237–250.

[66] 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.
TAN Shengheng, HAND R J. Mater Chin (in Chinese), 2016, 35(7): 496–503.

[67] HRMA P, POKORNY R, LEE S M, et al. Heat transfer from glass melt to cold cap: Melting rate correlation equation[J]. Int J Appl Glass Sci, 2019, 10: 143–150.

[68] HRMA P. Melting of foaming batches: Nuclear waste glass[R]. PNL-SA 18408, Richland, Washington: Pacific Northwest Lab, 1990.

[69] PIERCE D A, HRMA P, MARCIAL J, et al. Effect of alumina source on the rate of melting demonstrated with nuclear waste glass batch[J]. Int J Appl Glass Sci, 2012, 3(1): 59–68.

[70] POKORNY R, HRMA P R. Model for the conversion of nuclear waste melter feed to glass[J]. J Nucl Mater, 2014, 445(1–3): 190–199.

[71] LEE S M, HRMA P, POKORNY R, et al. Glass production rate in electric furnaces for radioactive waste vitrification[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(10): 5828–5842.

[72] LEE S M, FERKL P, POKORNY R, et al. Simplified melting rate correlation for radioactive waste vitrification in electric furnaces[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(10): 5573–5578.

[73] MOTYKA T. Technical data summary for in-tank sludge processing[R]. US DOE Report DPSTD–84–100, Aiken, SC: EI DuPont de Nemours & Co., Savannah River Laboratory, 1984.

[74] RAPKO B M, LUMETTA G J. Status report on phase identification in Hanford tank sludges[R]. PNNL-13394, Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2000.

[75] KEEFER M, HAMM B, PIKE J. Low temperature aluminum dissolution of sludge waste[C]//WM2008 Conference, Phoenix, AZ, 2008.

[76] 盛嘉伟, 罗上庚, 汤宝龙. 高放废液的玻璃固化及固化体的浸出行为与发展情况[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(1): 83–88.
SHENG Jiawei, LUO Shanggeng, TANG Baolong. J Chin Ceram Soc, 1997, 25(1): 83–88.

[77] 褚浩然, 阮佳晟, 张禹. 高放玻璃固化体化学耐久性评估方法研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(16): 65–70.
CHU Haoran, RUAN Jiasheng, ZHANG Yu. Shandong Chem Ind (in Chinese), 2017, 46(16): 65–70.

[78] 张华. 高放固化体处置条件下的浸出和模型研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2004.
ZHANG Hua. Study on leaching behavior and model of HLW-glass under repository conditions (in Chinese, dissertation). Beijing: China Institute of Atomic Energy, 2004.

[79] 张华, 罗上庚. 高放废物玻璃固化体浸出行为模型研究概况[J]. 辐射防护, 2004, 24(5): 331–337.
ZHANG Hua, LUO Shanggeng. Radiat Protect (in Chinese), 2004, 24(5): 331–337.

[80] 罗上庚. 玻璃固化国际现状及发展前景[J]. 硅酸盐通报, 2003, 22(1): 42–48.
LUO Shanggeng. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2003, 22(1): 42–48.

[81] FOURNIER M, GIN S, FRUGIER P. Resumption of nuclear glass alteration: State of the art[J]. J Nucl Mater, 2014, 448(1): 348–363.

[82] VERNAZ E, GIN S, JÉGOU C, et al. Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling[J]. J Nucl Mater, 2001, 298(1): 27–36.

[83] VIENNA J D, RYAN J V. Current understanding and remaining challenges in modeling long-term degradation of borosilicate nuclear waste glasses[J]. Int J Appl Glass Sci, 2013: 283–294.

[84] VERNAZ E Y, DUSSOSSOY J L. Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: The case of R7T7 glass[J]. Appl Geochem, 1992, 7(1): 13–22.

[85] GIN S, GODON N, RIBET I, et al. Long-term behavior of R7T7-type nuclear glass: Current state of knowledge and outlook[J]. Mater Res Soc Symp Proc, 2004, 824: CC5.7.1–5.7.6.

[86] POINSSOT C, GIN S. Long-term behavior science: The cornerstone approach for reliably assessing the long-term performance of nuclear waste[J]. J Nucl Mater, 2012, 420(1): 182–192.

[87] CURTI E, CROVISIER JL, MORVAN G, et al. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study[J]. Appl Geochem, 2006, 21(7): 1152–1168.

[88] GIN S, GUITTONNEAU C, GODON N, et al. Nuclear glass durability: New insight into alteration layer properties[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(38): 18696–18706.

[89] GIN S, ABDELOUAS A, CRISCENTI L J, et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass[J]. Mater Today, 2013, 16(6): 243–248.

[90] KIELPINSKI AL. The long-term acceleration of waste glass corrosion: A preliminary review[R]. WSRC-TR-98-0306, Aiken, SC: Westinghouse Savannah River Co., 1995.

[91] BRADBURY M H, BERNER U, CURTI E, et al. The long term geochemical evolution of the nearfield of the HLW repository[R]. Technical Report 12-01, NAGRA NTB 12-01, Wettingen: Nagra, 2014.

[92] FREUDE E, GRAMBOW B, LUTZE W, et al. Long-term release from high level waste glass——Part IV: The effect of leaching mechanism[J]. Mater Res Soc Symp Proc, 1984, 44: 99–106.

[93] TRIVELPIECE C L, RICE J A, CLARK N L, et al. Corrosion of ISG fibers in alkaline solutions[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(10): 4533–4547.

[94] STRACHAN D. Glass dissolution as a function of pH and its implications for understanding mechanisms and future experiments[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2017, 219: 111–123.

[95] GIN S. Protective Effect of the alteration gel: A key mechanism in the long-term behavior of nuclear waste glass[J]. MRS Online Proceedings Library (OPL), 2011, 663: 207.

[96] OJOVAN M I. On alteration rate renewal stage of nuclear waste glass corrosion[J]. MRS Adv, 2020, 5(3/4): 111–120.

[97] BACON D, PIERCE E. 14-Development of long-term behavior models for radioactive waste forms[C]//Ojovan M I ed. Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011: 433–454.

[98] 秦建法. 蒙特卡洛法模拟玻璃固化体浸出行为的研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2015.
QIN Jianfa. Study on the leaching behavior og glass wasteforms by Monte Carlo simulation (in Chinese, dissertation). Mianyang: Southweste University of Science and Technology, 2015.

[99] HARVEY K B. Dissolution models for glassy waste forms[R]. AECL-10738, Pinawa: Whiteshell Laboratories, 1995.

[100] GRAMBOW B. A general rate equation for nuclear waste glass corrosion[J]. MRS Online Proceedings Library (OPL), 2011, 44: 15.

[101] PARKHURST D, APPELO C A J. User's guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations[R]. Water-Resources Investigations Report 99-4259, Denver, Colorado: U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 1999.

[102] WOLERY T J. EQ3/6, A software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Version 7.0)[R]. UCRL-MA-110662 FT I, CA (United States): Lawrence Livermore National Lab., 1992: 1–66.

[103] PARKHURST, DAVID L. PHREEQE–A computer program for geochemical calculations[R]. Water-Resources Investigations Report 80–96, United States: U.S. Geological Survey, 1980.

[104] JANTZEN C M, PLODINEC M J. Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability[J]. J Non-Cryst Solids, 1984, 67(1–3): 207–223.

[105] ADVOCAT T, CROVISIER J. L, FRITZ B, et al. Thermokinetic model of borosilicate glass dissolution: Contextual affinity[J]. MRS Online Proceedings Library (OPL),1989, 176: 241.

[106] NEDELEC J M, HENCH L L. Ab initio molecular orbital calculations on silica rings[J]. J Non-Crystal Solids, 1999, 255(2/3): 163–170.

[107] XIAO Y, LASAGA A C. Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: $H^+(H_3O^+)$ catalysis[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58(24): 5379–5400.

[108] DELAYE J M, GHALEB D. Molecular dynamics simulation of

SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 glass[J]. J Non-Cryst Solids, 1996, 195(3): 239–248.

[109] DELAYE J M, GHALEB D. Molecular dynamics analysis of volume change in a nuclear glass model subjected to a displacement cascade[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, 1999, 153(1−4): 157–162.

[110] 冯冬青. 模糊智能控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.

[111] BRAUER D S, RÜSSEL C, KRAFT J. Solubility of glasses in the system P_2O_5-CaO-MgO-Na_2O-TiO_2: Experimental and modeling using artificial neural networks[J]. J Non-Cryst Solids, 2007, 353(3): 263–270.

[112] AERTSENS, MARC. Testing the grambow glass dissolution model by comparing it with Monte Carlo simulation results[J]. MRS Online Proceedings Library (OPL),1999, 556: 409.

[113] AERTSENS M, ISEGHEM P V. Modelling glass dissolution with a Monte Carlo technique[J]. MRS Online Proceedings Library (OPL), 1995, 412: 271.

[114] AERTSENS M, GHALEB D. New techniques for modelling glass dissolution[J]. J Nucl Mater, 2001, 298(1): 37–46.

[115] EWING R C. Natural glasses: Analogues for radioactive waste forms[C]//MCCARTHY G J, SCHWOEBEL R L, POTTERLL R W, et al, eds. Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Boston, MA: Springer, 1979: 57–68.

[116] KAMEI G, YUSA Y, ARAI T. A natural analogue of nuclear waste glass in compacted bentonite[J]. Appl Geochem, 2000, 15(2): 141–155.

[117] VERNEY C A, GIN S, LIBOUREL G. Archaeological analogs and the future of nuclear waste glass[J]. J Nucl Mater, 2010, 406(3): 365–370.

[118] LIBOUREL F G. Long-term modeling of alteration-transport coupling: Application to a fractured Roman glass[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2010, 74(8): 2291–2315.

[119] VERNEY C A, GIN S, LIBOUREL G. A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72(22): 5372–5385.

[120] 罗上庚. 地下实验室——高放废物地质处置的重要研究设施[J]. 辐射防护, 2003, 23(6): 366–371.
LUO Shanggeng. Radiat Protect (in Chinese), 2003, 23(6): 366−371.

[121] CESBRON J. *In situ* characterization of a full scale poroelastic test section in Belgium[C]//Inter-noise & Noise-con Congress & Conference, Hamburg, Germany, 2016: 2082–2093.

[122] ISEGHEM P V, TIMMERMANS W, NEERDAEL B. *In-situ* testing of nuclear waste glasses in a clay laboratory−Results after two years corrosion[J]. MRS Online Proceedings Library (OPL), 1989, 176: 283–289.

[123] GARAVITO A M, CANNIèRE P D, KOOI H. *In situ* chemical osmosis experiment in the Boom Clay at the Mol underground research laboratory[J]. Phys Chem Earth, 2007, 32: 421–433.

[124] ISEGHEM P V, VALCKE E, LODDING A. *In situ* testing of the chemical durability of vitrified high-level waste in a Boom Clay formation in Belgium: Discussion of recent data and concept of a new test[J]. J Nucl Mater, 2001, 298(1): 86–94.

[125] CHO W J, KWON S, PARK J H. KURT, A small-scale underground research laboratory for the research on a high-level waste disposal[J]. Ann Nucl Energy, 2008, 35(1): 132–140.

[126] MCELROY J, BJORKLUND W, BONNER W. Waste vitrification: A historical perspective[R]. Richland, Washington: Pacific Northwest Lab, 1982.

[127] BONNIAUD R, SOMBRET C, BARBE A. French industrial plant AVM for continuous vitrification of high level radioactive wastes[R]. CEA−CONF−3559, France: CEA, 1975: 1–19.

[128] 李恒腾. 卡尔斯鲁厄研究所高放废液的玻璃固化试验装置投入运行[J]. 国外核新闻, 1980(17): 23.
LI Hengteng. Foreign Nuclear News (in Chinese), 1980(17): 23.

[129] SASAKI N, KARINO M, KASHIHARA H, et al. Solidification of the high-level liquid waste from the Tokai reprocessing plant[C]//Fuel reprocessing and waste management. Volume 1, United States, 1984.

[130] BORISCH RR, LEAP DR: The design and construction of the West Valley demonstration project vitrification facility[C]//Waste processing, transportation, storage and disposal, technical programs and public education, United States, 1989.

[131] HARRISON M T. Vitrification of high level waste in the UK[J]. Procedia Mater Sci, 2014, 7: 10–15.

[132] MENDEL J E, ROSS W A, ROBERTS F P, et al. Annual report on the characteristics of high-level waste glasses[R]. BNWL-2252, Richland, WA: Battelle Pacific Northwest Labs, 1977.

[133] GOLDMAN M, SERVIZI J, DANIELS R, et al. Retention of fission products in ceramic glaze-type fusions[R]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1958.

[134] ELIASSEN R, GOLDMAN M I. Disposal of high-level wastes by fixation in fused ceramics[C]//DOAN R L ed. Hearings on Industrial Radioactive Waste Disposal, 3rd ed. Washington: US Government Printing Office, 1959: 1966–1979.

[135] VIENNA J, KIM D, HRMA P. Database and Interim glass property models for Hanford HLW and LAW glasses[R]. PNNL−14060, Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2002.

[136] HRMA P, PIEPEL G F, VIENNA J D, COOLEY S K, KIM D S. Database and interim glass property models for Hanford HLW glasses[R]. PNNL−13573, Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2001.

[137] VIENNA J D, FLUEGEL A, KIM D S, HRMA P. Glass property data and models for estimating high-level waste glass volume[R]. PNNL−18501, Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2009.

[138] VIENNA J D, SKORSKI D C, KIM D S, MATYAS J. Glass property models and constraints for estimating the glass to be produced at Hanford by implementing current advanced glass formulation efforts[R]. PNNL−22631, Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2013.

[139] DESCAMP V A, MCMAHON C L. Vitrification facility at the West Valley demonstration project[R]. DOE/NE/44139−77, United States: Waste Valley Nuclear Services Co., Inc., 1996.

[140] RAY JW, CULBERTSON BH, MARRA SL, et al. DWPF glass product control program[R]. WSRC−IM−91−116−6, Aiken, SC: Savannah River National Laboratory, 2004.

[141] BRICKER J M, FELLINGER T L, STAUB A V. Progress of the high level waste program at the defense waste processing facility[C]// WM2013 Conference, Phoenix, AZ, 2013: 13178.

[142] PEREZ J M, BARNES S M, KELLY S, et al. Vitrification testing and demonstration for the hanford waste treatment and immobilization plant[C]//VIENNA J, HERMAN C, MARRA S ed. Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries X, United States: The American Ceramic Society, 2012: 3–20.

[143] HEIMERL W. Techniques for High level waste solidification in

Europe[C]//MCCARTHY G J, SCHWOEBEL R L, POTTERLL R W, et al, eds. Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Boston, MA: Springer, 1979: 21–29.

[144] MASSON H, DESVAUX J, PLUCHE E, et al. The R7/T7 vitrification at La Hague: 10 years of operation[R]. IAEA−SM−357/33, France, 2001.

[145] BRUEZIERE J, CHAUVIN E, PIROUX J. World first in high level waste vitrification——A review of French vitrification industrial achievements[C]//Proceedings of GLOBAL 2013: International Nuclear Fuel Cycle Conference-Nuclear Energy at a Crossroads, United States, 2013.

[146] BRADSHAW K, GRIBBLE N, HUGHES D, et al. UK Full-scale non-active vitrification development and implementation of research findings onto the waste vitrification plant[C]//Proceedings of Waste Management 2007 Conference, Tucson AZ, 2007.

[147] GEIPEL H. German Nuclear high-level waste program−Key research areas[J]. MRS Online Proceedings Library (OPL), 1985, 50: 45–48.

[148] FLEISCH J, GRUENEWALD W, PFEIFER W, et al. Radioactive start-up of the German VEK vitrification plant[C]//WM2010 Conference, Phoenix, AZ, 2010: 10089.

[149] FLEISCH J, SCHWAAB E, WEISHAUPT M, et al. Cold test operation of the German VEK vitrification plant[C]//WM2008 Conference, Phoenix, AZ, 2008: 8326.

[150] 李玉松, 张生栋, 鲜亮, 等. CIAE 高放废液固化技术研发进展[J]. 原子能科学技术, 2020, 54: 126–136.
LI Yusong, ZHANG Shengdong, XIAN Liang, et al. Atom Energy Sci Technol (in Chinese), 2020, 54: 126–136.

[151] 姜耀中, 汤宝龙, 张宝善, 等. 821 厂高放废液固化用基础玻璃配方的研制[J]. 原子能科学技术, 1995, 29(3): 253–261.
JIANG Yaozhong, TANG Baolong, ZHANG Baoshan, et al. Atom Energy Sci Technol (in Chinese), 1995, 29(3): 253–261.

[152] 刘丽君, 郄东生, 李扬, 等. 冷坩埚玻璃固化模拟高放废液的 24 h 连续运行实验研究[J]. 原子能科学技术, 2018, 52(12): 108–115.
LIU Lijun, QIE Dongsheng, LI Yang, et al. Atom Energy Sci Technol (in Chinese), 2018, 52(12): 108–115.

[153] SOBOLEV I A, DMITRIEV S, LIFANOV F A, et al. Vitrification processes for low, intermediate radioactive and mixed wastes[J]. Glass Technol-Eur J Glass Sci Technol Part A, 2005, 46: 28–35.

[154] OH C H. Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook[M]. United States: CRC Press, 2001.

[155] 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(1): 67–77.
LU Jiawei, GUO Zifang, WU Zhihao, et al. Radiatn Protect (in Chinese), 2020(1): 67–77.

[156] 廖其龙, 蔺海艳, 王辅, 等. Na_2O/Al_2O_3 摩尔比对模拟高放废液硼硅酸盐玻璃固化体结构和性能的影响[J]. 核化学与放射化学, 2014, 36(4): 235–240.
LIAO Qilong, LIN Haiyan, WANG Fu, et al. J Nucl Radiochem (in Chinese), 2014, 36(4): 235–240.

[157] 张华, 李扬, 李宝军, 等. 动力堆高放废物对硼硅酸盐玻璃体结构影响研究[C]//废物地下处置学术研讨会, 2016.

[158] 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): 07209–07214.
LI Jiangbo, LI Yang, LI Baojun, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2017, 48(7): 07209−07214.

[159] 刘丽君. 我国高放废液玻璃固化技术四十年的发展[C]//中国核学会 2015 年学术年会, 2015: 389–393.

[160] ROBERT S, GUILBERT F G, CARPENTIER B, et al. A milestone in vitrification: The replacement of a “hot metallic crucible” With a “cold crucible melter” in a hot cell at the La Hague plant, France[C]//ASME 2010 International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, 2010.

[161] 张华, 罗上庚, 姜耀中, 等. 低氧条件下浸出剂和温度对固化体浸出行为的影响[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(3): 144–151.
ZHANG Hua, LUO Shanggeng, JIANG Yaozhong, et al. J Nucl Radiochem (in Chinese), 2005, 27(3): 144–151.

[162] 吴兆广. GC−12/9B 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[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 1990.
WU Zhaoguang. Study on leaching behavior of GC−12/9B borosilicate simulated high-level radioactive waste glass solidified body under simulated disposal conditions (in Chinese, dissertation). Beijing: China Institute of Atomic Energy, 1990.

[163] 吴兆广, 罗上庚, 于承泽, 等. 模拟高放废物玻璃固化体在处置条件下的浸出行为研究(Ⅰ)[J]. 核科学与工程, 1994, 14(4): 340–349.
WU Zhaoguang, LUO Shanggeng, YU Chengze, et al. Chin J Nucl Sci Eng (in Chinese), 1994, 14(4): 340–349.

[164] 吴兆广, 罗上庚, 于承泽, 等. 模拟高放废物玻璃固化体在处置条件下的浸出行为研究(Ⅱ)[J]. 核科学与工程, 1996, 16(1): 87–93.
WU Zhaoguang, LUO Shanggeng, YU Chengze, et al. Chin J Nucl Sci Eng (in Chinese), 1996, 16(1): 87–93.