

# SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 基材低温固化处理 含碘敷银硅胶的研究

苗玉龙, 闫萌, 罗雾, 文倩, 卢喜瑞

(西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010)

**摘要:**敷银硅胶常被用于处理核工业所产生的碘废物,在这一过程中会产生大量的含碘敷银硅胶(AgIs)。然而,AgIs具有不稳定性,需要被有效处理。本研究以SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO为原料制备玻璃粉,并以此作为基材来固定AgIs。XRD结果表明,在1300℃下可以获得非晶化较好的SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO玻璃基材。为了研究获得的玻璃粉固化处理AgIs的能力,将不同碘负载量(15wt%、20wt%、25wt%、30wt%)的AgIs与获得的玻璃粉体进行混合烧结,并研究了其物相、微观结构与形貌、元素分布和密度。结果表明在处理温度为500℃、碘负载量为25wt%时获得的固化体中AgI的衍射峰强度最低,其非晶化指数也相对最高(0.73),部分AgI被包裹于获得的玻璃网络结构中。SEM-EDS结果表明,碘元素在玻璃体内的分布是均匀的。本工作为利用玻璃基材低温固化AgIs提供了一定的理论参考。

**关键词:**固化;SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO;二次碘废物;低温

**中图分类号:**TL941+.33

**文献标志码:**A

## 引言

近年来,随着核能的开发利用,不可避免地会产生大量的碘废弃物,这些含碘废物中包含了<sup>127</sup>I、<sup>129</sup>I、<sup>131</sup>I等具有放射性的碘元素<sup>[1-3]</sup>。其中,<sup>129</sup>I具有高迁移率、高毒性和极长的半衰期( $t_{1/2} = 1.6 \times 10^7$  y)等特点,如果其泄漏到生物圈中,将对环境和人类健康造成严重危害<sup>[4-8]</sup>。因此,防止含碘废物释放至自然环境中并防止其所产生的危害是一项艰巨的任务。

目前,从工业过程中捕获含碘废物的方法有多种,如吸附法和湿式洗涤技术(Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>)等<sup>[1,9-13]</sup>。湿式洗涤技术通常将选取的固体吸

附剂如硅胶浸泡于AgNO<sub>3</sub>溶液中,以获得敷银硅胶,利用敷银硅胶上附着的Ag<sup>+</sup>与含碘废物形成稳定的碘化银(AgI),实现对含碘废物的捕获,形成含碘敷银硅胶(AgIs)<sup>[1,12-13]</sup>。然而,AgIs因其本身不稳定的特性,如不对其进行及时有效处理,易生成二次碘废物<sup>[13]</sup>。因此,针对二次碘废物,通常利用不同的固化基材来对其进行固化处理<sup>[1]</sup>。目前,已有多种固化基材被开发用于固定碘废物,如水泥、沥青、人造岩石和玻璃等<sup>[14-16]</sup>。其中,玻璃因其具有良好的包容性以及制备技术成熟等优点而受到广泛的关注<sup>[13,17]</sup>。然而,制备玻璃的成分原料种类多种多样,选择合适的玻璃组成原料是有效处理二次碘废

收稿日期:2022-06-13

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21976146)

通信作者:卢喜瑞(1983-),男,教授,研究方向为放射性废物处理与处置,(E-mail)luxiruimvp116@163.com

物的关键点之一。通常考虑的玻璃组成原料为  $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $PbO$ 、 $ZnO$  等<sup>[13]</sup>。其中,  $B_2O_3$  和  $SiO_2$  可以直接形成玻璃网络结构, 并且  $B_2O_3$  具有降低玻璃熔点和增加玻璃体化学稳定性的特性, 在烧结过程中能有效降低制备玻璃所需的温度, 而  $ZnO$  在烧结过程中可作为一种玻璃改性剂<sup>[18]</sup>。通常情况下, 人们认为  $PbO$  和  $Bi_2O_3$  是玻璃形成的中间体, 但是由于  $PbO$  具有一定的毒性, 在高温研究中很少被选用。因此,  $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Bi_2O_3$  和  $ZnO$  被认为是固定二次碘废物的潜在玻璃成分<sup>[13]</sup>。值得注意的是, 尽管  $AgI$  的熔点为  $558\text{ }^\circ\text{C}$ , 但当温度达到  $650\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $AgI$  会存在明显的质量损失<sup>[19-22]</sup>。然而, 传统的玻璃制备温度通常需要超过  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , 这将难以对二次碘废物进行有效固定<sup>[23-24]</sup>。因此, 对二次碘废物进行低温玻璃固化成为研究热点。Garino 等<sup>[25]</sup>研究发现, 利用  $Bi_2O_3$ - $SiO_2$ - $ZnO$  玻璃粉可在  $550\text{ }^\circ\text{C}$  烧结温度下低温固化处理  $AgI$  或含碘敷银沸石, 并且获得的固化体具有较高的密度和较好的化学稳定性。Wang 等<sup>[26]</sup>研究发现在  $B_2O_3$ - $Bi_2O_3$  玻璃体系中, 当  $B_2O_3$  含量为  $90\text{mol}\%$  时, 可在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  的烧结温度下对  $AgIs$  进行有效固化。然而, 通常情况下, 不同类型的氧化物易造成复杂物相的产生, 这不利于处理  $AgIs$ 。因此, 研究一种简单有效的低温固化技术处理  $AgIs$  成为研究的重点方向。

本课题组已有研究发现在  $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $Bi_2O_3$ - $ZnO$  体系中, 当  $SiO_2$  含量为  $50\text{mol}\%$  时, 获得的玻璃样品具有最佳的非晶态<sup>[27]</sup>。因此, 基于前期研究, 通过对不同的烧结温度下获得  $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $Bi_2O_3$ - $ZnO$  ( $Si$ - $B$ - $Bi$ - $Zn$ ) 玻璃进行物相表征以获得其最佳烧结温度, 并在此基础上制备大量的纯玻璃粉以直接处理  $AgIs$ 。碘负载量被设计为  $15\text{wt}\%$ 、 $20\text{wt}\%$ 、 $25\text{wt}\%$ 、 $30\text{wt}\%$ 。借助 X-射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和能量散射谱仪(EDS)等表征手段对样品的物相、微观结构以及元素分布进行研究, 旨在探索一种有效的低温固定  $AgIs$  的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $Bi_2O_3$ - $ZnO$ 玻璃粉的制备

实验所选取的原料  $SiO_2$  ( $98.0\text{wt}\%$ ),  $Bi_2O_3$  ( $98.0\text{wt}\%$ ),  $ZnO$  ( $98.0\text{wt}\%$ ) 和  $B_2O_3$  ( $98.0\text{wt}\%$ ) 均购自上海阿拉丁生化科技有限公司。选取原料制备  $SiO_2$ - $B_2O_3$ - $Bi_2O_3$ - $ZnO$  四元玻璃, 其中  $SiO_2$  含量在该体系中占比为  $50\text{mol}\%$ , 具体配比详见表 1<sup>[27]</sup>。制备四元玻璃粉的温度设为  $1100$ 、 $1200$ 、 $1300\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , 通过不同温度的 XRD 获得纯玻璃的最佳烧结温度<sup>[28-31]</sup>。最后, 在最佳烧结温度下, 制备大量纯玻璃粉进行后续的低温固化研究。

表 1  $Si$ - $B$ - $Bi$ - $Zn$  四元玻璃的配方表 g

$SiO_2$	$Bi_2O_3$	$ZnO$	$B_2O_3$	总质量
29.71	37.87	24.97	7.45	100.00

### 1.2 固化体的制备

本研究中通过高温烧结获得的块状玻璃体借助粉碎机(TASITE FW100, 泰斯特仪器有限公司)破碎成玻璃粉体备用。固化体制备流程如下: 1) 制备固化体所需各原料质量见表 2。将制备的玻璃粉、 $AgI$  (上海阿拉丁生化科技有限公司,  $99.9\text{wt}\%$ ) 和硅胶(青岛新昌来硅胶有限公司,  $SiO_2$  含量  $\geq 98\%$ ) 一同置于  $200\text{ mL}$  去离子水中混合均匀并转移至烧杯中。2) 将混合后的样品倒入胶体磨(JM-L50, 华威机械制造有限公司)中处理  $24\text{ h}$ 。3) 将经胶体磨处理后的混合样品倒入烧杯并通过电阻炉进行脱水处理直至其干燥。4) 将样品(取  $1\text{ g}$ ) 在  $12\sim 15\text{ MPa}$  的压力下压制成圆形样品。5) 将获得的圆形样品放入坩埚中, 一同放入马弗炉(KSL-1200X, 合肥科晶材料科技有限公司)内进行烧结处理。烧结温度和保温时间分别设为  $450\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$  和  $360\text{ min}$ 。固化体制备流程如图 1 所示。

表 2 固化体样品的配方设计

碘负载量/ $\text{wt}\%$	玻璃粉/ $\text{g}$	硅胶/ $\text{g}$	碘化银/ $\text{g}$	总质量/ $\text{g}$
15	9.336	7.716	2.948	20.000
20	12.004	2.048	2.948	20.000
25	13.600	3.452	2.948	20.000
30	14.668	2.384	2.948	20.000

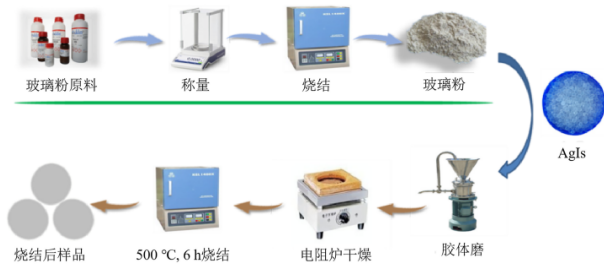


图1 固化体制备流程

### 1.3 测试与表征

通过XRD对通过获得的固化体进行物相表征(Cu-K $\alpha$ 辐射,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , 工作功率为2.2 kW, 采集数据的 $2\theta$ 范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。根据式(1)对样品的非晶化指数进行计算<sup>[12,20,32]</sup>, 其中 $f_A$ 表示的是固化体的非晶化指数,  $A_i^0$ 与 $A_i^{\text{sintered}}$ 分别代表原始样品和烧结后获得的样品的第*i*条XRD衍射峰面积,  $n$ 表示计算衍射峰面积时所考虑的衍射峰数目, 对于本研究中获得的固化体, 主要考虑 $22.33^\circ$ 、 $23.64^\circ$ 、 $39.15^\circ$ 以及 $46.22^\circ$ 处的衍射峰。

$$f_A = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n A_i^{\text{sintered}}}{A_i^0} \quad (1)$$

固化体的微观结构通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测试, 测试前将固化体研磨成粉, 取一定量的粉体样品与适量KBr混合, 随后在压片机下压制成透明薄片。通过扫描电子显微镜(SEM)对获得的固化体进行微观形貌分析, 通过能量分散谱仪(EDS)对固化体内的元素分布情况进行分析。通过阿基米德排水法对不同固化体样品的密度进行测试, 每一个样品的密度都进行了5次平行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纯玻璃样品分析

#### 2.1.1 不同温度下SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO玻璃的物相

图2所示为不同烧结温度下获得的样品的XRD谱图。当烧结温度为 $1100^\circ\text{C}$ 和 $1200^\circ\text{C}$ 时, 样品中的主要物相为SiO<sub>2</sub>和Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>。当烧结温度升高至 $1300^\circ\text{C}$ 时, 样品中的晶体衍射峰消失, 表现为非晶相。这表明在此温度下通过高温固相烧结技术可将SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO制成非晶材料。综上所述,

烧结温度为 $1300^\circ\text{C}$ 时可获得SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO玻璃粉以作为直接固定AgIs废物的固化基材。

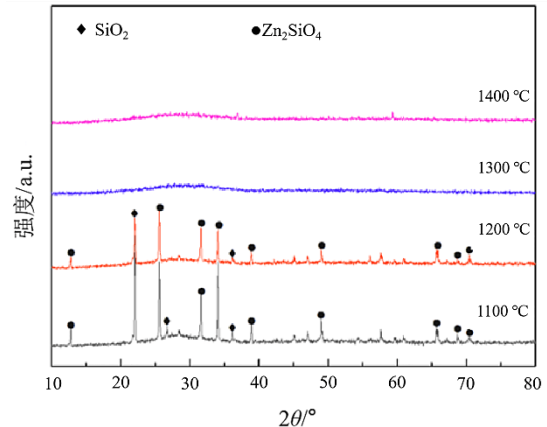


图2 不同烧结温度下获得的样品的XRD图谱

#### 2.1.2 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO玻璃的微观形貌分析

图3所示为 $1300^\circ\text{C}$ 下获得的纯玻璃样品的微观形貌及其元素分布。其中图3(a)为玻璃样品的微观形貌图, 可以看出样品的表面平坦, 无明显的孔洞或晶体出现。图3(b)~(f)所示分别为B、Bi、Zn、Si和O元素在样品中的分布, 可以看出这些元素在玻璃样品内是均匀分布的, 没有出现富集现象。

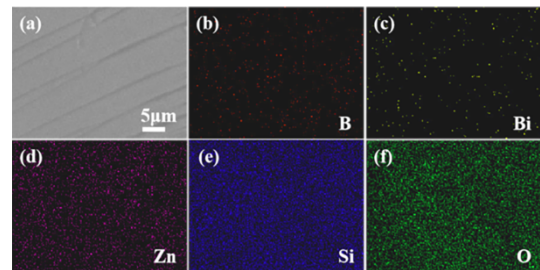


图3  $1300^\circ\text{C}$ 下获得的玻璃体SEM-EDS结果

## 2.2 玻璃粉固化AgIs结果分析

### 2.2.1 不同温度下固化体物相分析

图4所示为不同碘负载量的样品在不同温度下制备成为固化体的XRD谱图, 图中可看出所有样品均表现为玻璃相与AgIs晶体相同时存在的混合相。从图4中还可以看出对于不同碘负载量的样品, 当烧结温度为 $500^\circ\text{C}$ 时, 获得的固化体样品中AgIs的晶体衍射峰强度均相对较低。这表明部分AgIs可能被固定在了Si-B-Bi-Zn玻璃网络结构中。此外, 当烧结温度从 $450^\circ\text{C}$ 增升高至 $500^\circ\text{C}$ 时, 固化体的晶体衍射峰强度有所降低, 然而当温度升高至

550 °C时,晶体衍射峰强度又有所增强。因此,为了进一步研究最佳的固化温度,对450~500 °C进行了

梯度细化实验。

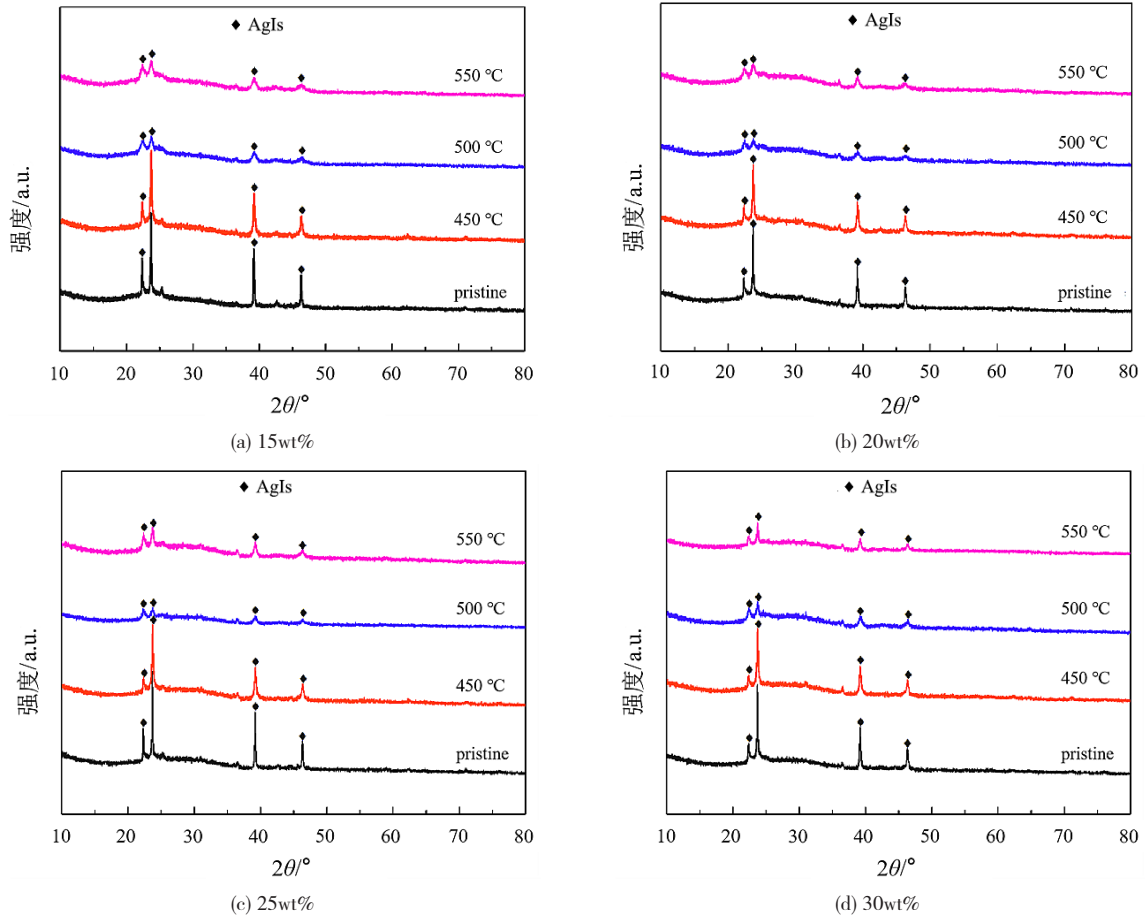
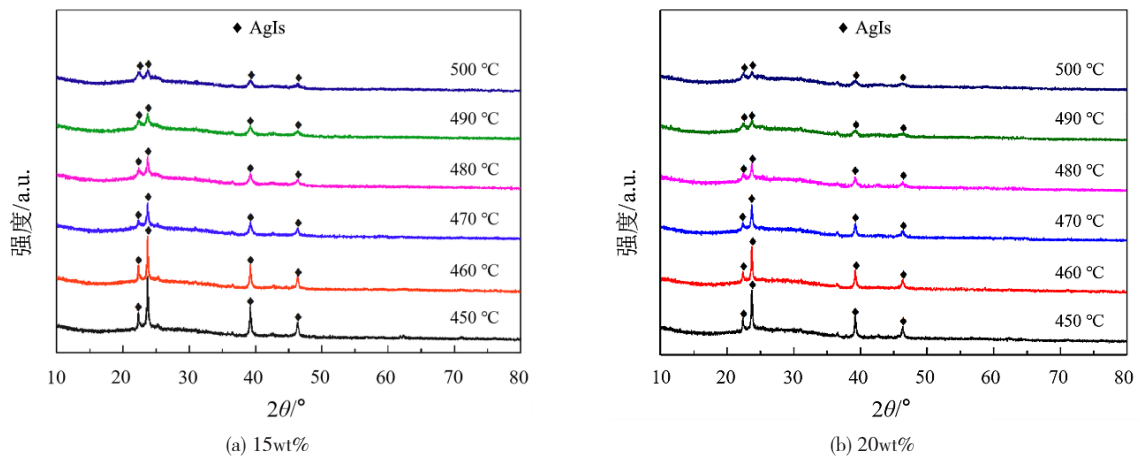


图4 不同温度下4种碘负载量的XRD图谱

图5所示为细化烧结温度后获得的固化体的XRD谱图。同样,所有固化体内均出现有AgI3晶体衍射峰。图5中结果表明当烧结温度由450 °C增高至500 °C时,4种碘负载量固化体的AgI3晶体衍

射峰强度都逐渐降低。这表明当烧结温度为500 °C时,可以最大程度地降低样品中的晶体衍射峰强度,以此最大限度地保证样品的非晶化。



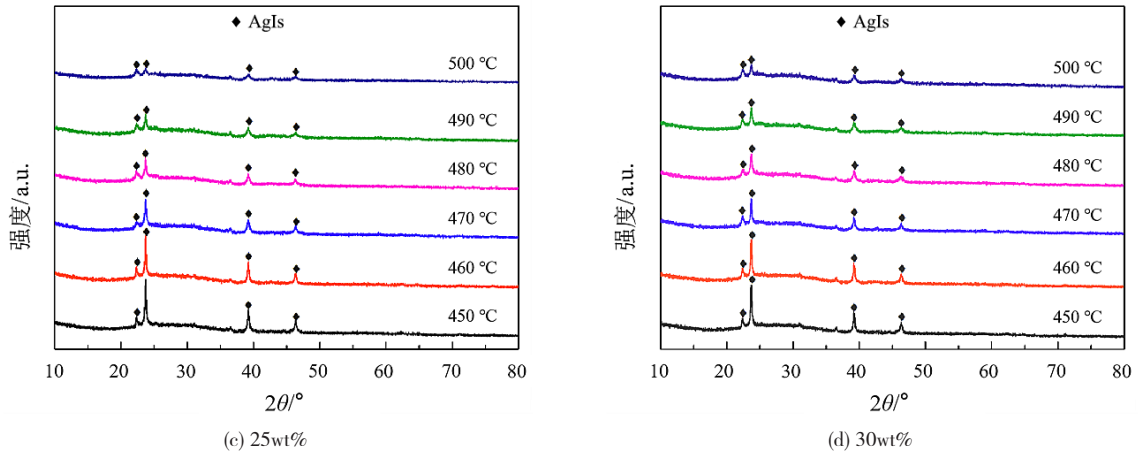


图5 细化温度梯度后4种碘负载量的XRD图谱

为了进一步验证上述结论,通过Jade软件对不同样品中  $2\theta$  为  $22.33^\circ$ 、 $23.64^\circ$ 、 $39.15^\circ$  和  $46.22^\circ$  的 AgI 晶体衍射峰强度进行计算,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,当烧结温度为  $500^\circ\text{C}$  时,AgI 晶体相的衍射峰强度是最低的,这进一步说明样品在  $500^\circ\text{C}$  时具有更好的非晶态。为了分析烧结温度为  $500^\circ\text{C}$  时固化体对碘的最佳固定量,对不同碘负载

量下固化体的非晶化指数进行了计算,不同固化体的非晶化指数如图 7 所示。结果表明,非晶化指数均表现为先增大后减小的趋势,并且都在  $500^\circ\text{C}$  时表现出最大值。此外,在  $500^\circ\text{C}$  下,碘负载量为 25wt% 时所获得的固化体具有最大的非晶化指数(0.73)。

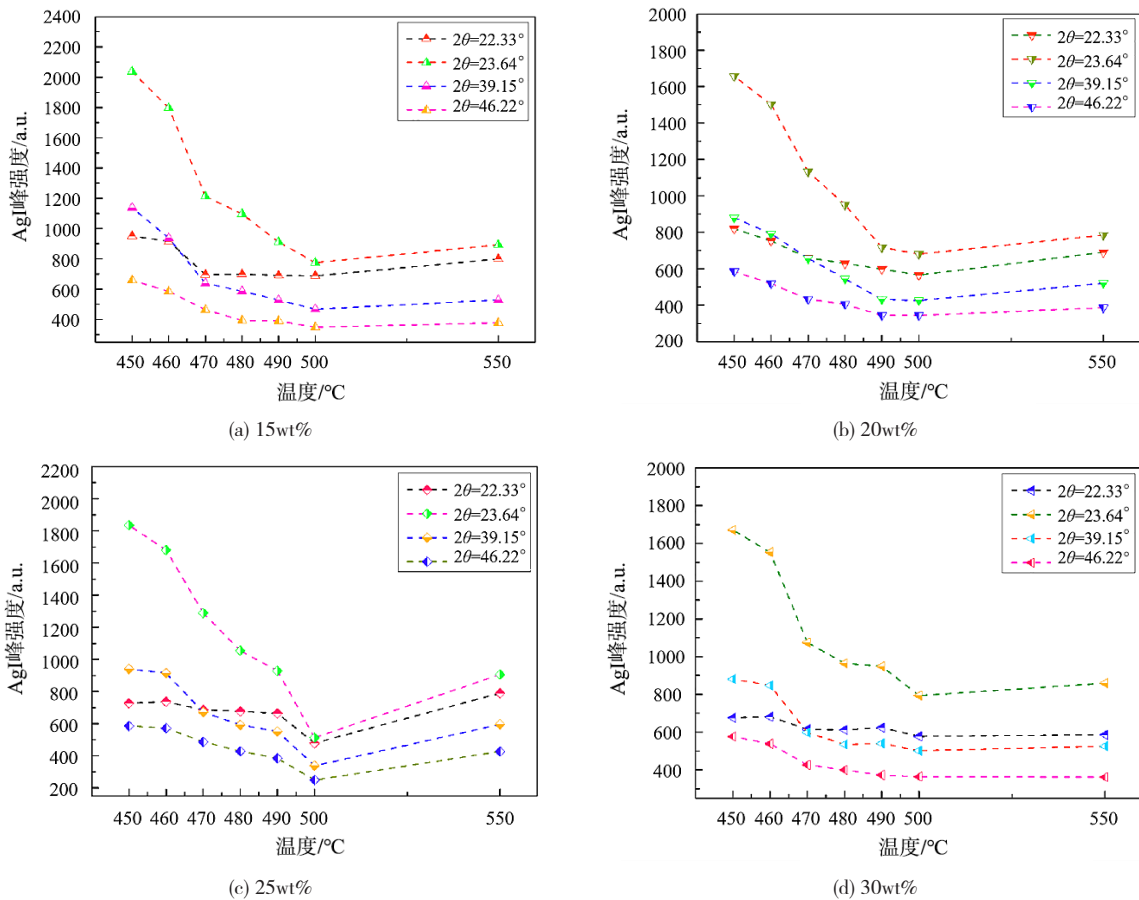


图6 在不同烧结温度下不同碘负载量获得的固化体的 AgI 峰强度变化

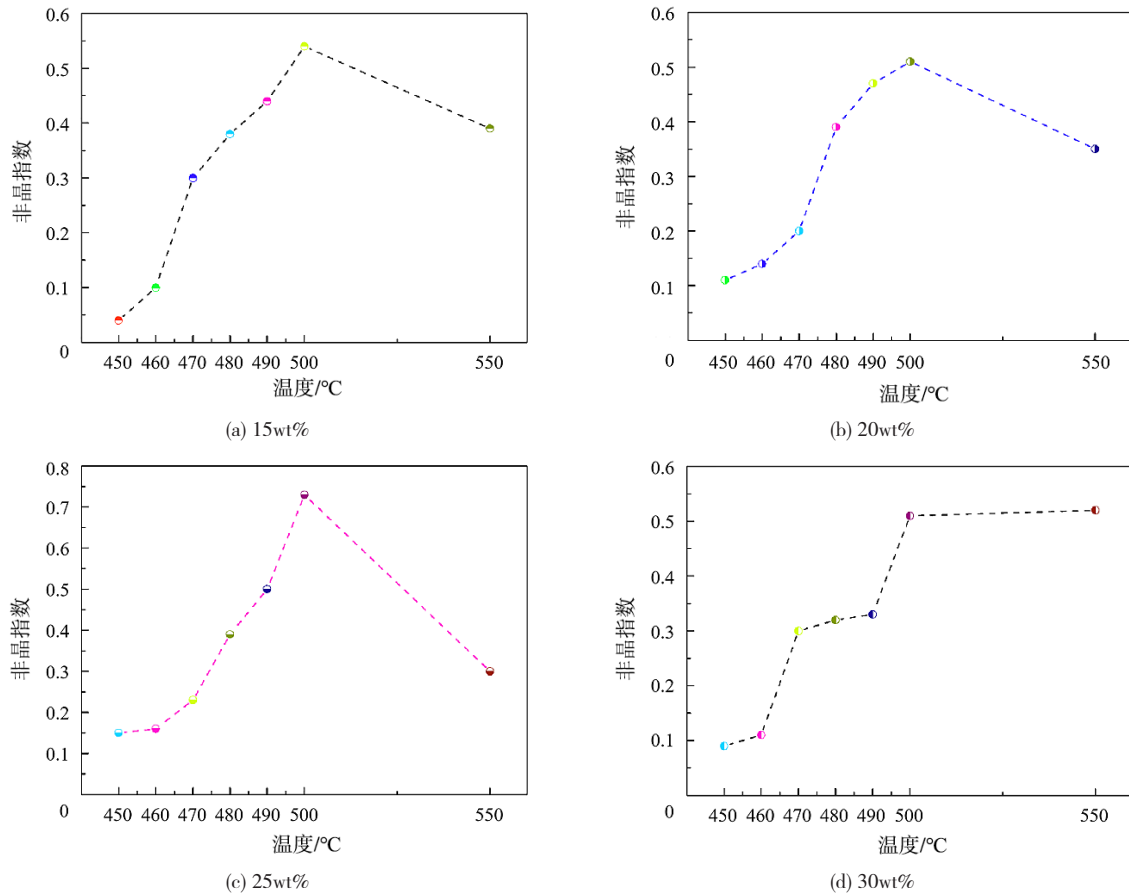


图7 不同烧结温度下固化体非晶化指数随碘负载量的变化曲线

### 2.2.2 固化体微观结构分析

采用FT-IR研究500 °C下获得的不同碘负载量固化体的微观结构,如图8所示。

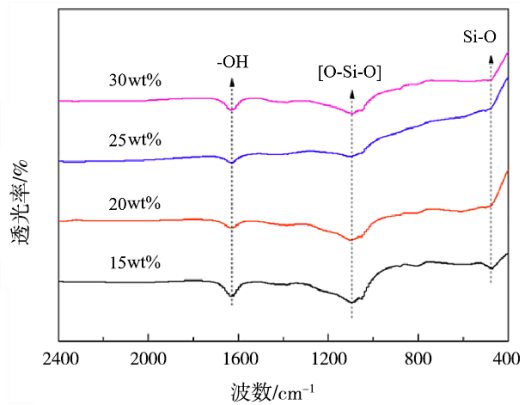


图8 500 °C下不同碘负载量样品的红外光谱图

结果表明不同碘负载量的固化体红外吸收峰出现在450~1650  $\text{cm}^{-1}$ 之间。470  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归因于Si—O伸缩振动<sup>[33-34]</sup>。在1090~1100  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是Si—O—Si对称伸缩振动峰<sup>[35]</sup>。在1650  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自—OH基,这可能来自于制备测试

样品时残留的水分<sup>[36]</sup>。然而,在不同碘负载量样品的红外光谱中均未出现与AgIs相关的吸收峰,这表明AgIs可能被包裹在玻璃网络结构中。

### 2.2.3 固化体微观形貌分析

XRD结果表明在500 °C烧结温度下,当AgIs中的碘负载量为25wt%时,获得的固化体其非晶化指数最高。因此,选取该样品进行SEM-EDS表征。样品的微观形貌和元素分布如图9所示,其中图9(a)为固化体的微观形貌,图9(b)~(h)所示分别为B、Bi、Zn、Si、O、Ag、I在固化体中的元素分布。从图9(a)中可以看出烧结样品的表面平坦、无空洞,这表明固化体的玻璃化程度相对较高。尽管在样品表面观察到有一些白色颗粒,但是图9(h)显示并未出现碘元素的富集。这可能是由于硅胶等材料在较低的烧结温度下无法完全玻璃化而从固化体的表面脱离。此外,EDS表明该区域的元素均匀分布,这也说明大部分的AgIs被固定于四元玻璃网络结构中。

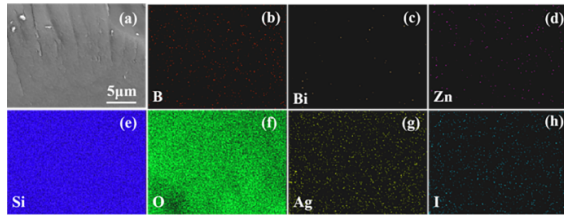


图9 500 °C下AgIs中碘负载量为25wt%时固化体的SEM-EDS

#### 2.2.4 固化体密度测试

图10所示为不同样品的密度曲线。可以看出,当烧结温度从450 °C升高至500 °C时,所有样品的密度均呈现出逐渐增大的趋势,而当烧结温度升高至550 °C时,获得的样品的密度会有所降低。密度曲线所展示出的趋势与前文所述的非晶化指数变化的趋势是一致的。此外,图10中当碘负载量为30wt%,烧结温度为500 °C时获得的样品具有最大的密度。然而,前文中非晶化指数计算结果显示在该烧结温度下,碘负载量为25wt%时结果最大。这表明非晶化指数与样品的成分均会对固化体密度造成影响。当碘负载量在AgIs中从15wt%增大至30wt%时,硅胶含量减少而玻璃粉含量增加。玻璃粉中的主要成分SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和ZnO的密度分别为2.20、2.46、8.90 g·cm<sup>-3</sup>和5.61 g·cm<sup>-3</sup>,远高于硅胶的0.45 g·cm<sup>-3</sup>。这可能是导致AgIs中碘负载量为

30wt%固化体密度增加的原因。

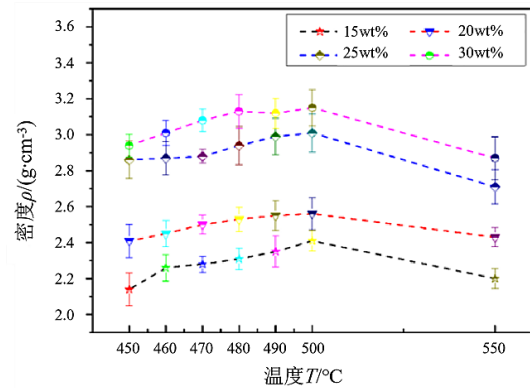


图10 不同烧结温度下不同碘负载量固化体密度

### 3 结束语

在1300 °C下成功制得SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO四元玻璃粉,并以获得的玻璃粉作为基材直接用于低温固化处理含碘敷银硅胶中。结果表明当烧结温度为500 °C时,获得的固化体具有良好的非晶态,固化体主要由Si—O—Si和Si—O组成,同时Ag和I元素在固化体内均匀分布。当烧结温度为500 °C时,碘负载量为30wt%的固化体具有最大的密度。本研究为低温处理含碘敷银硅胶提供了一种有效的思路。

#### 参考文献:

- [1] RILEY B J, VIENNA J D, STRACHAN D M, et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: a review [J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 470: 307-326.
- [2] NANDANWAR S U, KAI C, PORTER A, et al. Adsorption of radioactive iodine and krypton from off-gas stream using continuous flow adsorption column [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 222-231.
- [3] HOU X, HANSEN V, ALDAHAN A, et al. A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 632(2): 181-196.
- [4] LEE C W, PYO J Y, PARK H S, et al. Immobilization and bonding scheme of radioactive iodine-129 in silver tellurite glass [J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 492: 239-243.
- [5] MU W, YU Q, LI X, et al. Niobate nanofibers for simultaneous adsorptive removal of radioactive strontium and iodine from aqueous solution [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 693: 550-557.
- [6] WEI G, SHU X, ZHANG Z, et al. Application of silica gel to immobilize iodine waste by low-temperature sintering [J]. Philosophical Magazine Letters, 2020, 101: 79-84.
- [7] WEI G, LI B, ZHANG Z, et al. Boron assisted low temperature immobilization of iodine adsorbed by silver-coated silica gel [J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 526: 151758.
- [8] SAEHWA C, PETERSON J A, RILEY B J, et al. Glass-bonded iodosalite waste form for immobilization of <sup>129</sup>I [J]. Journal of Nuclear Materials,

- 2018,504:109-121.
- [9] CHAPMAN K W. Radioactive iodine capture in silver-containing mordenites through nanoscale silver iodide formation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(26): 8897-8899.
- [10] BENNETT T D, SAINES P J, KEEN D A, et al. Ball-milling-induced amorphization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) for the irreversible trapping of iodine[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(22): 7049-7055.
- [11] BRUFFEY S H, JUBIN R T, JORDAN J A. Capture of elemental and organic iodine from dilute gas streams by silver-exchanged mordenite [J]. *Procedia Chemistry*, 2016, 21: 293-299.
- [12] WEI G L, LUO F, LI B S, et al. Immobilization of iodine waste forms: a low-sintering temperature with  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  glass[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2021, 150: 107817.
- [13] LIU Y, LI B S, SHU X Y, et al. Low-sintering-temperature borosilicate glass to immobilize silver-coated silica-gel with different iodine loadings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 403: 123588.
- [14] GUO B L, XIONG Y H, CHEN W N, et al. Spectroscopic and first-principles investigations of iodine species incorporation into ettringite: implications for iodine migration in cement waste forms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 389: 121880.
- [15] CLARK W E, THOMPSON C T. Immobilization of iodine in concrete: US04017417A[P]. 1976-07-30.
- [16] TANABE H, SAKURAGI T, YAMAGUCHI K, et al. Development of new waste forms to immobilize iodine-129 released from a spent fuel reprocessing plant[J]. *Advances in Science and Technology*, 2010, 73: 158-170.
- [17] REYNES J, WOIGNIER T, PHALIPPOU J. Permeability measurement in composite aerogels: application to nuclear waste storage[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285(1-3): 323-327.
- [18] KINDRAT I I, PADLYAK B V, DRZEWIECKI A. Intrinsic luminescence of un-doped borate glasses[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 187: 546-554.
- [19] PLODINEC J. Borosilicate glasses for nuclear waste immobilisation[J]. *Glass Technology*, 2000, 41(6): 186-192.
- [20] WEI G L, SHU X Y, ZHANG Z T, et al. Role of amorphous silica gel in  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$  to immobilize iodine waste[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, 543: 152619.
- [21] WANG M, KRISHNAN N M A, WANG B, et al. A new transferable interatomic potential for molecular dynamics simulations of borosilicate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 498(15): 394-404.
- [22] WANG X, CHU T W. Formation of  $\text{AgI/Ag}_3\text{PO}_4$  solid solution on alumina for enhancing radioactive iodine adsorption at high temperatures [J]. *Nuclear science and technology*, 2018, 29(5): 39-49.
- [23] RILEY B J, SCHWEIGER M J, KIM D S, et al. Iodine solubility in a low-activity waste borosilicate glass at 1000 °C[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 452(1-3): 178-188.
- [24] HE H, WANG Y, ZOU Y. Optical properties of nanometre AgI-silica composite synthesized by a simple quenching method[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2003, 15(27): 4869.
- [25] GARINO T J, NENOFF T M, KRUMHANSL J L, et al. Low-temperature sintering Bi-Si-Zn-oxide glasses for use in either glass composite materials or core/shell  $^{129}\text{I}$  waste forms[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(8): 2412-2419.
- [26] WANG X, LI B S, CHEN Z, et al. The immobilization on various concentrations of iodine in silver-coated silica gel via  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  based material[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 259: 124040.
- [27] YUAN W Q, LI B S, WEI G L, et al. Immobilization of silver-coated silica gel with varying iodine loading in silicate glass ceramics[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, 551: 120433.
- [28] DYAMANT I, ITZHAK D, HORMADALY J. Thermal properties and glass formation in the  $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  quaternary system[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351(43-45): 3503-3507.
- [29] FREDERICCI C, YOSHIMURA H N, MOLISANI A L, et al. Effect of  $\text{TiO}_2$  addition on the chemical durability of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$  glass system[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(42-44): 4777-4785.
- [30] SEUNG K H, HYE Y K, DAE S J, et al. Preparation of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO-SiO}_2$  glass powders with spherical shape by spray pyrolysis



- [J].Journal of Alloys & Compounds,2007,437(1-2):215-219.
- [31] MUSTAFA I S,RAZALI N A N,AZMAN N Z N,et al.Comprehensive study of electronic polarizability and band gap of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub> glass network[J].Journal of Advanced Dielectrics,2017,7(5):1750031.
- [32] WEI G L,LI B S,YANG J J,et al.Immobilization of iodine waste in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO based materials:maximum solid solubility[J].Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2020,326(2):1447-1456.
- [33] GU S Y,WANG Z Q,JIANG S W,et al.Influences of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the structure and properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> low-melting glasses[J].Ceramics International,2014,40(5):7643-7645.
- [34] SUN T,XIAO H N,GUO W M,et al.Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass sealant for solid oxide fuel cell[J].Ceramics International,2010,36(2):821-826.
- [35] NIIDA H,TAKAHASHI M,UCHINO T,et al.Preparation and structure of organic-inorganic hybrid precursors for new type low-melting glasses[J].Journal of Non Crystalline Solids,2002,306:292-299.
- [36] ZHANG Y P,YANG Y X,OU Y W,et al.Effect of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on thermal properties of glasses in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system[J].Journal of the American Ceramic Society,2009,92(8):1881-1883.

### 引用格式:

中文:苗玉龙,闫萌,罗雯,等.SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 基材低温固化处理含碘敷银硅胶的研究[J].四川轻化工大学学报(自然科学版),2023,36(3):1-9.

英文:MIAO Y L,YAN M,LUO F,et al.SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO glass powders applied low-temperature-immobilization of iodine absorbed by silver-coated silica gel[J].Journal of Sichuan University of Science & Engineering (Natural Science Edition),2023,36(3):1-9.

## SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Glass Powders Applied Low-Temperature-Immobilization of Iodine Absorbed by Silver-coated Silica Gel

MIAO Yulong, YAN Meng, LUO Fen, WEN Qian, LU Xirui

(State Key Laboratory of Environment-Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Silver coated silica gel is often used to treat iodine waste generated in nuclear industry. In this process, a large number of silver coated silica gel containing iodine (AgIs) will be produced. However, AgIs is unstable and needs to be effectively treated. In this study, glass powder has been prepared using SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO as raw material, which is used as substrate to fix AgIs. XRD results show that SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO glass substrate with good amorphism can be obtained at 1300 °C. The AgIs with different iodine loading (15wt%, 20wt%, 25wt%, 30wt%) are mixed and sintered with the obtained glass powder to study the ability of the obtained glass powder to immobilization of AgIs. In addition, the phase, microstructure, morphology, element distribution and density of the sintered samples are studied. The results show that the diffraction peak intensity of AgI is the lowest and the amorphous index is the highest (0.73) when the iodine loading is 25wt% and treated at 500 °C, and part of AgI is wrapped in the obtained glass network structure. SEM-EDS results show that the distribution of iodine in the glass is uniform. This work provides some theoretical reference for the low temperature curing of AgIs using glass substrate.

**Key words:** immobilization; SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO; secondary iodine waste; low temperature