

文章编号：0258-0926(2017)03-0172-04；doi:10.13832/j.jnpe.2017.03.0172

# 低中放可燃废物玻璃固化过程 关键工艺参数优化研究

曹 骥<sup>1</sup>，陈云明<sup>1</sup>，张劲松<sup>1</sup>，吕永红<sup>2</sup>，冯伟伟<sup>1</sup>，鲁芸芸<sup>1</sup>

1. 中国核动力研究设计院反应堆运行与应用研究所，成都，610213；2. 中广核研究院有限公司，广东深圳，518031

**摘要：**针对低中放可燃废物棉制品、吸水纸、橡胶与塑料的玻璃固化配方，分别对其高温粘度及低温粘度进行研究，获得了优选配方玻璃固化过程中熔化温度、成型操作温度、软化温度、应变点温度及退火点温度等重要工艺温度的结果。

**关键词：**低中放可燃废物；玻璃固化；工艺参数；高温粘度；低温粘度

中图分类号：TL941+.3 文献标志码：A

## Study on Key Process Parameter Optimization in Glass Solidification for Low and Middle Level Radioactive Combustible Wastes

Cao Qi<sup>1</sup>, Chen Yunming<sup>1</sup>, Zhang Jingsong<sup>1</sup>,  
Lyu Yonghong<sup>2</sup>, Feng Weiwei<sup>1</sup>, Lu Yunyun<sup>1</sup>

1. Reactor Operation and Application Sub-Institute, Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610213, China ;  
2. China Nuclear Power Technology Research Institute CO. LTD., Shenzhen, Guangdong, 518031, China

**Abstract:** The high-temperature and low-temperature viscosity of the glass curing formula for the low and middle level radioactive combustible waste, such as cotton and blotting paper, rubber and plastic, was studied. The important results, such as melting temperature, molding temperature, softening temperature, strain point temperature and annealing temperature, were obtained

**Key words:** Low and middle level radioactive combustible wastes, Glass solidification, Process parameters, High-temperature viscosity, Low-temperature viscosity

### 0 前 言

核设施的运行、维护和退役过程以及其他核科学研究过程中，会产生多种不同材料的低中放废物。棉制品、吸水纸、塑料与橡胶等常见且量大的废物占技术性废物的 80%以上。目前，国内对这一类废物的处理办法一般是通过压缩装桶形成废物货包进入暂存库，存在减容比小、废物体不稳定的缺点。采用玻璃固化法取代传统处理方法，对于放射性废物处理中稳定化、最小化、无机化的具有明显的优势。

目前，我国已经在实验室中成功研制出针对棉制品、吸水纸、橡胶与塑料等可燃废物焚烧灰

的硼硅酸盐玻璃配方，但要实现工程化应用，还需要解决一系列工艺及工程问题。其中，放射性废物玻璃固化配方的高温流动特性、熔化温度、出料成型操作温度、退火温度范围等关键工艺参数既直接关系到工程应用中实际工况的优化控制，又涉及到等离子体高温焚烧装置的优化设计，需要进行重点研究。

熔融状态玻璃的粘度与温度之间存在着量化关系，且粘度是贯穿玻璃工艺过程的最重要参数之一，对于玻璃的熔制、成型、退火等工序中均起着控制性的作用。本文主要围绕低中放可燃废物等离子体高温焚烧固化用玻璃配方<sup>[1]</sup>开展温度-

粘度关系研究。

## 1 实验设备与研究方法

### 1.1 实验设备

高温粘度测量装置为 HRV-1600PC 型高温粘度计；低温粘度测试装置为 ZNO-1 型热膨胀仪；称重仪器为 AG245 型电子天平。

### 1.2 研究方法

1.2.1 样品配制方法 前期将 4 种放射性可燃废物分为“棉制品+吸水纸”、“塑料+橡胶”2 种组合进行研究,获得的优选配方(分别记为 KR-1、KR-2)组成分别见表 1 和表 2。

原料配制方法:按照表 1、表 2 比例称取原料,总量控制在 200~250 g。称量完成后进行混合均匀,装入刚玉坩埚待测。

1.2.2 高温区工艺参数研究方法 利用高温区内熔融玻璃体的高温粘度与对应配方的熔化温度、成型操作温度存在量化关系的原理,通过该试验测量掌握玻璃的高温流动性,并获得熔化温度、玻璃成型操作温度以及软化温度等关键工艺参数。采用 HRV-1600PC 型高温粘度计,参考 ASTM C 965<sup>[2]</sup>及《连铸保护渣粘度试验方法》(YB/T 185-2001)<sup>[3]</sup>,对优选的固化配方进行设定温度下的高温粘度测试,将测定的粘度-温度数据代入温度-粘度关系方程,拟合出高温粘度曲线,并计算其它各温度点粘度。

1.2.3 低温区工艺参数研究方法 熔融玻璃体的低温粘度<sup>[4]</sup>参数主要包括有应变点温度和退火点温度,是玻璃熔融体从熔炉中转为成型的玻璃体的重要参数,可作为玻璃固化工艺中退火温度和程序的设计的理论依据。采用 ZNO-1 型热膨胀

仪,对固化配方进行低温粘度测试,仪器可按 20 ms 的时间采集数据并绘制出温度-位移图谱。

应变点和退火点的温度对应的粘度分别是  $10^{12.5}$  Pa·s 和  $10^{11}$  Pa·s,而玻璃转变温度对应的粘度为  $10^{11.4}$  Pa·s。根据经验,在高粘度时退火点温度高于玻璃转化温度 30 左右,应变点温度低于玻璃转化温度 20 左右。根据应变点温度和退火点温度可以得到玻璃退火工艺温度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高温区粘度-温度关系

2.1.1 高温粘度方程 在高温区内,根据波尔兹曼分布律,高温熔融态玻璃的温度与粘度之间存在如下近似关系<sup>[5]</sup>:

$$\lg \eta = \alpha + \beta/T \quad (1)$$

式中,  $\eta$  为粘度, Pa·s;  $\alpha$  为  $\log_{10} A$  常数 ( $A$  为与组成相关的常数);  $\beta$  为  $\Delta u/K$ , ( $\Delta u$  为质点粘程活化能;  $K$  为波尔兹曼常数);  $T$  为绝对温度, K。

将上式变形为以自然对数 e 为底的方程为:

$$\eta = e^{(\alpha/\lg e)} \times e^{(\beta/\lg e \times T)} \quad (2)$$

2.1.2 玻璃固化配方熔融体的高温粘度曲线拟合 分别在 1250、1150、1110、1050 下测得 KR-1 配方熔融体的高温粘度为 1.14、5.54、13.39、34.81 Pa·s。将数据代入式 (1) 中,联立方程可得:  $\alpha = -9.78$ ;  $\beta = 14977.42$ ; 依据式 (2) 的形式,可拟合得到高温粘度曲线 (图 1)。

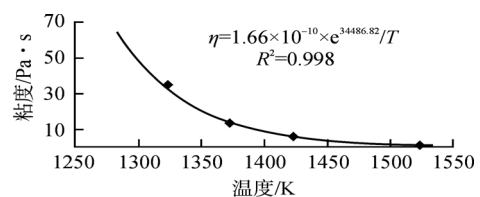


图 1 KR-1 配方玻璃熔融体高温粘度曲线  
Fig. 1 High-Temperature Viscosity Curve of Glass Molten Body in KR-1 Formula

分别在 1250、1150、1110、1050 下测得 KR-2 配方熔融体的高温粘度为 1.44、5.97、13.20、33.57 Pa·s。将数据代入式 (1) 中,联立方程可得:  $\alpha = -8.66$ ;  $\beta = 13428.03$ ; 依据式 (2) 的形式,可拟合得到高温粘度曲线 (图 2)。

2.1.3 高温区关键工艺参数计算 根据高温粘度曲线,可对 KR-1、KR-2 玻璃的高温粘度 ( $< 1.5 \times 10^7$  Pa·s) 进行计算。熔化点、成型操作

表 1 KR-1 配方组成

Table 1 Composition of Formula Named KR-1

配方编号	玻璃形成剂添加量	焚烧灰添加组成	
		棉制品焚烧灰	吸水纸焚烧灰
KR-1	41.0%	29.5%	29.5%

表 2 KR-2 配方组成

Table 2 Composition of Formula Named KR-2

配方编号	玻璃形成剂添加量	焚烧灰添加组成	
		塑料焚烧灰	橡胶焚烧灰
KR-2	60%	20%	20%

注:表 1 和表 2 的示踪核素主要考虑  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{58}\text{Co}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  加入各配方的示踪剂  $\text{CoO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$  质量占总质量的 0.2% 左右;表 1 和表 2 的玻璃形成剂主要含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等。

表 3 KR-1 配方玻璃重要工艺点粘度-温度对应关系

Table 3 Congruent Relationship on Viscosity-Temperature about Key Process Points in KR-1 Formula

工艺点	对应粘度/Pa·s	对应温度/	备注
熔化点	一般相当于 10	1116.22	熔化温度下玻璃能以一般要求的速度熔化
成型操作前期	相当于 $10^2 \sim 10^3$	998.28~898.79	指准备成型操作的温度
成型操作后期	相当于 $10^3 \sim 10^{6.6}$	898.79~641.22	指相当于成型时能保持样品现状的温度

表 4 KR-2 配方玻璃重要工艺点粘度-温度对应关系

Table 4 Congruent Relationship on Viscosity-Temperature about Key Process Points in KR-2 Formula

工艺点	对应粘度/Pa·s	对应温度/	备注
熔化点	一般相当于 10	1116.91	熔化温度下玻璃能以一般要求的速度熔化
成型操作前期	相当于 $10^2 \sim 10^3$	986.51~878.48	指准备成型操作的温度
成型操作后期	相当于 $10^3 \sim 10^{6.6}$	878.48~606.80	指相当于成型时能保持样品现状的温度

表 5 KR-1 配方低温区重要工艺温度

Table 5 Key Process Temperature of KR-1 Formula in Low Temperature Zone

工艺点	玻璃转化温度/	玻璃软化温度/	应变点温度/	退火点温度/	退火温度区间/
温度	540	600	520	570	520~550

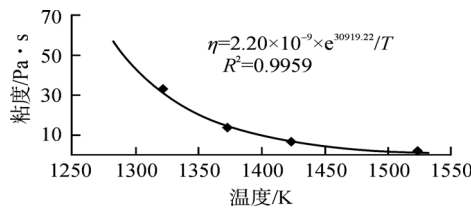


图 2 KR-2 配方玻璃熔融体高温粘度曲线  
Fig. 2 High-Temperature Viscosity Curve of Glass Molten Body in KR-2 Formula

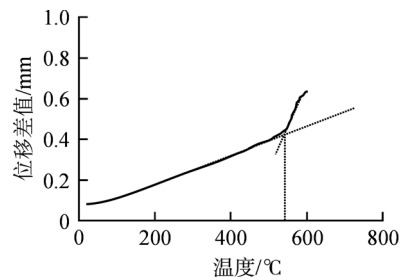


图 3 KR-1 配方低温粘度测试曲线  
Fig. 3 Low-Temperature Viscosity Curve of KR-1 Formula

前期及后期等重要工艺点温度计算结果分别见表 3 和表 4。

表 3 工艺参数可直接应用于放射性“棉制品+吸水纸”的等离子体高温焚烧玻璃固化过程中的熔铸、成型操作单元。

表 4 工艺参数可直接应用于放射性“塑料+橡胶”的等离子体高温焚烧玻璃固化过程中的熔铸、成型操作单元。

### 2.2 低温区粘度-温度关系

对 KR-1 配方的低温粘度进行了测试，低温粘度测试曲线，见图 3。其中热膨胀系数为  $102.0 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ 。

由于退火点温度 (570 ) 属于玻璃退火温度的上限，实际退火温度范围的上限一般要选择低于退火点温度约 20 ，下限不能低于应变点温度 (520 )。综合测试曲线及分析结果，退火温度相关结果见表 5。

对 KR-2 配方的低温粘度进行了测试，低温粘度测试曲线见图 4，其中热膨胀系数为  $90.1 \times$

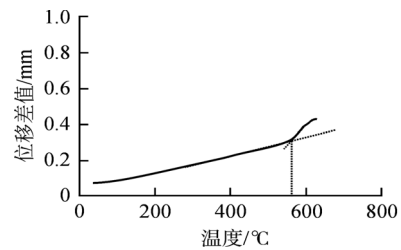


图 4 KR-2 配方低温粘度测试曲线  
Fig. 4 Low-Temperature Viscosity Curve of KR-2 Formula

$10^{-7}$ 。

由于退火点温度 (592 ) 属于玻璃退火温度的上限，实际退火温度范围的上限一般要选择低于退火点温度约 20 ，下限不能低于应变点温度 (542 )。综合测试曲线及分析结果，退火温度相关结果，见表 6。

### 3 结论

(1) 根据测量数据拟合的 KR-1、KR-2 两种

表 6 KR-2 配方低温区重要工艺温度

Table 6 Key Process Temperature of KR-2 Formula in Low Temperature Zone

工艺点	玻璃转化温度/	玻璃软化温度/	应变点温度/	退火点温度/	退火温度区间/
温度	562	627	542	592	542~572

可燃废物优化配方玻璃的高温粘度曲线均满足近似方程的变化规律，相关系数分别达到 0.9980、0.9959，保证了较好的粘度-温度计算精度。

(2) KR-1 配方高温粘度曲线方程为  $\eta = 1.66 \times 10^{-10} \times e^{34486.82/T}$ ，预测熔化温度为 1116.22、成型操作前期温度范围为 998.28~898.79、成型操作后期温度范围为 898.79~641.22。

(3) KR-1 配方的优选退火温度范围为 520~550。

(4) KR-2 配方高温粘度曲线方程为  $\eta = 2.20 \times 10^{-9} \times e^{30919.22/T}$ ，预测熔化温度为 1116.91、成型操作前期温度范围为 986.51~878.48、成型操作后期温度范围为 878.48~606.80。

(5) KR-2 配方的优选退火温度范围为

542~572。

上述结果可作为等离子体高温焚烧台架的优化设计及针对低中放可燃废物玻璃固化的工程应用参考依据。

参考文献:

- [1] 张锐, 许红亮, 王海龙, 等, 玻璃工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [2] ASTM C 965-96. Standard Practice for Measuring Viscosity of Glass Above the Softening Point[S]. 2012.
- [3] YB/T 185-2001. 连铸保护渣粘度试验方法[S]. 2001
- [4] ASTM C 336. Test Method for Annealing Point and Strain Point of Glass by Fiber Elongation[S]. 2010.
- [5] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006.

(责任编辑: 张祚豪)