

放射性岩棉玻璃固化过程中的关键工艺参数

曹 骥¹, 陈云明¹, 张劲松¹, 吕永红², 冯伟伟¹, 鲁芸芸¹,
李 兵¹, 刘夏杰², 严文超¹

1. 中国核动力研究设计院 第一研究所, 四川 成都 610041;

2. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518031

摘要: 针对放射性岩棉的玻璃固化配方, 分别进行了高温粘度及低温粘度研究, 对按照优化工艺参数制得的放射性岩棉玻璃固化体进行性能验证与评价。结果表明: 优化配方玻璃熔融体高温粘度曲线方程为 $\eta = 1.27 \times 10^{-8} \times e^{29794.11/T}$, 相关系数达到 0.999 1, 预测优选熔化温度为 1 181 °C、成型操作前期温度范围为 1 034~914 °C、成型操作后期温度范围为 914~619 °C; 优选退火温度范围为 544~574 °C; 按照优化工艺参数制得的玻璃体均匀性好, 密度满足玻璃固化体要求, 玻璃化程度高, 机械强度较高, 表明研究所得的工艺参数为适用于放射性岩棉配方的优化结果, 为等离子体高温焚烧装置的优化设计及放射性岩棉玻璃固化配方的工程应用提供了参考依据。

关键词: 放射性岩棉; 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 **文章编号:** 0253-9950(2017)06-0437-05

doi: 10.7538/hhx.2017.39.06.0437

Key Vitrification Process Parameters of Radioactive Rock Wool

CAO Qi¹, CHEN Yun-ming¹, ZHANG Jing-song¹, LU Yong-hong²,
FENG Wei-wei¹, LU Yun-yun¹, LI Bing¹, LIU Xia-jie², YAN Wen-chao¹

1. The First Sub-Institute of Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China;

2. China Nuclear Power Technology Research Institute Co., LTD., Shenzhen 518031, China

Abstract: Based on the vitrification formula of radioactive rock wool and the high-temperature and low-temperature viscosity experiments, this study was verified and evaluated the performance of radioactive rock wool vitrification produced by the optimized process parameters. The results indicate that high-temperature viscosity equation of melting glass produced by the optimized formula is $\eta = 1.27 \times 10^{-8} \times e^{29794.11/T}$. The coefficient of association is 0.999 1, and predict optimized melting temperature is 1 181 °C. The temperature range of earlier and later forming stage are 1 034-914 °C and 914-619 °C respectively. The optimized annealing temperature range is 544-574 °C. The radioactive rock wool vitrification produced by the optimized process parameters has well uniformity, high vitrification degree and mechanical strength, the density of which meet the requirements of vitrification. The process

收稿日期: 2017-01-10; 修订日期: 2017-05-02

作者简介: 曹 骥(1985—), 男, 湖北黄石人, 硕士, 助理研究员, 从事反应堆运行与应用相关的放射化学研究, E-mail: 404450346@qq.com

parameters obtained by this study are suitable for optimization formula of radioactive rock wool vitrification, and that provide reference for optimized design of the plasma high temperature incineration platform and engineering applications of radioactive rock wool vitrification formula.

Key words: radioactive rock wool; vitrification; process parameters; high-temperature viscosity; low-temperature viscosity

岩棉是核电厂普遍采用的保温材料,其完成使用周期后,由于放射性沾污而成为放射性岩棉,需要进行处理。传统的处理方法是进行压实减容后用混凝土固定。但该方法存在减容效果差、废物体不稳定的缺点,拟研究减容比高、固体性能优良的方法进行取代,以更好满足放射性废物处理中稳定化、最小化、无机化的需求。等离子体高温熔融玻璃固化法是目前普遍被看好的取代方法之一。

在实验室阶段已经成功研制出放射性岩棉的硼硅酸盐玻璃配方的基础上,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。

基于玻璃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、退火等工序均起着控制性的作用,因此本工作主要围绕放射性岩棉等离子体高温焚烧固化用优化玻璃配方开展温度-粘度关系研究^[1]:一方面是高温粘度特性研究,通过实验测量、数据拟合与分析,获得岩棉优化配方的高温流动特性、熔化温度、出料成型操作温度等研究结果;另一方面是低温粘度研究,通过实验测量与数据分析获得岩棉优化配方的退火温度范围;最后对按照优化工艺参数制得的放射性岩棉玻璃固化体进行性能检测,以验证和评价参数的适应性。

1 实验部分

1.1 实验装置

HRV-1600PC型高温粘度计,中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司,主要包含:高温粘度计主机、可升降高负荷硅钼棒加热炉、外循环水冷却单元、耐温耐蚀旋转粘度测试单元(含刚玉测头、

刚玉旋转棒、刚玉坩埚)、两只独立B型热电偶(分别用于炉温控制与液体温度测量)、U型槽高精度光电位置传感器、步进电机及控制系统等;ZNO-1型热膨胀仪,北京中西远大科技有限公司;AG245型电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司,精度为0.01 mg;D/max-rA型转靶X射线衍射仪,日本理学公司;NYL-30型压力测试机,无锡建议仪器机械有限公司;重锤自由落体冲击试验装置,自制。

1.2 实验方法

1.2.1 样品配制 前期研究已初步获得模拟放射性岩棉玻璃固化的优化配方^[2]。按此配方,本研究采用稳定同位素模拟放射性岩棉主要核素⁶⁰Co、⁵⁸Co、⁹⁰Sr、¹³⁷Cs,分别采用质量分数为0.2% CoO、SrO、Cs₂O进行模拟,添加岩棉的质量分数为92.4%,添加玻璃形成剂的质量分数为7%。按照上述比例称取原料,总质量控制控制在200~250 g。称量完成后进行仔细混匀,最后装入刚玉坩埚待测。

1.2.2 高温粘度 熔融玻璃体的高温粘度是熔体内摩擦力大小的表征,当温度处于高温区(高于转变区)时,玻璃表现为典型的粘性液体,它的弹性性质近于消失,这一温度区内的玻璃液粘度仅决定于玻璃的组成和温度。通过该试验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^[3]及《连铸保护渣粘度试验方法》(YB/T 185-2001)^[4],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 低温粘度 当温度进入低温区(对于转变区)时,温度继续下降,弹性模量进一步增大,粘滞流动变得非常小,玻璃的粘度主要决定于组成和温度。熔融玻璃体的低温粘度^[5]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,可为玻璃固化工艺中退火温度和程序的设计提供理论依据。采用 ZNO-1 型热膨胀仪,对固化配方进行低温粘度测试,仪器可在 20 ms 时间间隔内采集数据并绘制出温度-位移图谱。图谱中温度继续升高,位移开始下降的转换点即为玻璃软化温度点,最高位移处的温度即为软化温度,熔制中温度超过这一点膨胀就停止,开始软化收缩。根据图谱的曲线分别作切线,两切线相交处平行于纵轴的温度点即为玻璃转变温度点,采用切点平行的方法延伸至横轴,计算两切点之间距离与 100 °C 内距离之比,从而得出转变温度,此点前膨胀较慢,而此点之后膨胀剧烈。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,根据经验所得在高粘度时退火点温度高于玻璃转化温度 30 °C 左右,应变点温度低于玻璃转化温度 20 °C 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。

1.2.4 工艺参数验证与评价 针对放射性岩棉优化配方,按照本研究获得的熔铸温度、成型操作温度以及退火程序等工艺参数所制得的玻璃固化体,进行均匀性检查(目视法)、密度测试^[6]、X 射线衍射分析、抗冲击强度^[7]等性能检测,通过玻璃固化体的玻璃化程度、机械强度等技术指标的性能评价,验证工艺参数的优化结果。

2 结果与讨论

2.1 高温区粘度-温度关系

2.1.1 高温粘度实验测量结果 对给定温度下的放射性岩棉优化配方熔融体的高温粘度分别在 1 100、1 150、1 200、1 250 °C 下进行了测试,分别测得对应的高温粘度结果列于表 1。由表 1 数据可知,高温区的岩棉优化配方玻璃熔融体的粘度

表 1 不同温度下放射性岩棉优化配方熔融体高温粘度测试结果

Table 1 High-temperature viscosity test results of molten body with radioactive rock wool formula under different temperatures

温度/°C	粘度/(Pa·s)	温度/°C	粘度/(Pa·s)
1 250	5.007	1 150	15.731
1 200	8.430	1 100	33.715

随着温度降低而升高,且温度越低,粘度升高的速率越快。

2.1.2 高温粘度曲线拟合 在高温区内,根据波尔兹曼分布规律,高温熔融态玻璃的温度与粘度之间存在如下近似关系^[8]:

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

式中: η 为粘度, Pa·s; $\alpha = \lg A$, 为常数, A 为与组成相关的常数; $\beta = (\Delta u/K) \lg e$, e 为常数, Δu 为质点粘程活化能, kJ/mol, K 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度, K。将式(1)变形为以自然对数 e 为底的方程为:

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

将表 1 中放射性岩棉优化配方玻璃粘度值数据代入式(1)中,联立方程可得: $\alpha = -7.90$; $\beta = 12 939.41$;依据式(2)的形式,可拟合得到高温粘度曲线示于图 1。由图 1 拟合的曲线可知,岩棉优化配方玻璃熔融体的高温粘度曲线方程为 $\eta = 1.27 \times 10^{-8} \times e^{29 794.11/T}$, 相关系数达到 0.999 1,保证了较好的粘度-温度计算精度。

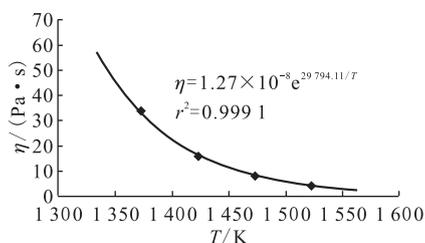


图 1 放射性岩棉优化配方玻璃熔融体高温粘度曲线
Fig. 1 High-temperature viscosity curve of glass molten body with radioactive rock wool formula

2.1.3 高温区关键工艺参数计算 根据高温粘度曲线,可对高温区的高温粘度($< 1.5 \times 10^7$ Pa·s)进行计算,重要工艺点温度计算结果列于表 2。由表 2 结果可知,岩棉优化配方的优选熔铸温度约为 1 181 °C。

2.2 低温区粘度-温度关系

对岩棉优化配方玻璃体的低温粘度进行了测试,低温粘度测试曲线示于图 2,其中热膨胀系数为 $90.2 \times 10^{-7}/\text{°C}$,由图谱分析可知固化体低温时的重要工艺点温度。由于退火点温度(594 °C)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 °C 为佳,下限不能低于应变点温度(544 °C)。综合测试曲线及分析结果,退火温度相关结果列于表 3。

表2 放射性岩棉优化配方玻璃重要工艺点粘度-温度对应关系

Table 2 Congruent relationship on viscosity-temperature about key process points with radioactive rock wool 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	1 181	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 $10^2 \sim 10^3$	1 034~914	指准备成型操作的温度
成型操作后期	相当于 $10^3 \sim 10^{6.6}$	914~619	指相当于成型时能保持样品形状的温度

根据低温粘度测定结果,结合退火温度设定原则,可以得出岩棉优化配方的退火温度区间取值为 544~574 ℃。

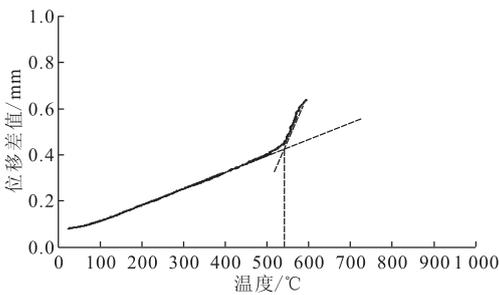


图2 低温粘度测试曲线

Fig. 2 Low-temperature viscosity curve

2.3 工艺参数验证与评价

根据上述工艺参数的优化研究结果,将放射性岩棉配方在 1 181 ℃下熔铸,在 1 034~914 ℃下进行成型操作,在 559 ℃下进行退火,最后对制得的玻璃固化体进行性能检测。

2.3.1 固化体均匀性检查 通过目视检查,制得的固化体着色均匀,表面光滑,无异物和夹杂物,证明本工艺参数下岩棉固化配方获得了充分的澄清和均化。

2.3.2 固化体密度测试 将制得的玻璃固化体按静态浸出实验要求^[9]在 90 ℃下浸泡 28 d后,测得其密度为 2.99 g/cm³,优于高放废液玻璃固化体密度须大于 2.50 g/cm³的要求。

表3 低温区重要工艺温度

Table 3 Key process temperature in low temperature zone

工艺点	玻璃转化温度 $T_g/℃$	玻璃软化温度 $T_f/℃$	应变点温度/℃	退火点温度/℃	退火温度区间/℃
温度	564	654	544	594	544~574

2.3.3 固化体 XRD 检测 将浇铸后的岩棉固化体冷却至室温后粉碎成约 0.05 mm 的粉末,进行 XRD 检测,所得图谱示于图 3。由图 3 可知,岩棉固化体 XRD 衍射峰均为宽而弥散的峰型,表明为非晶态材料,玻璃化程度较高。证明本工艺参数保证了岩棉固化配方玻璃体良好的玻璃化

效果。

2.3.4 固化体抗冲击强度检测 对退火后的直径为 11.4 mm 的规则圆柱状岩棉固化体进行抗冲击强度测试,结果为 2 cm²/J,远优于水泥固化体性能标准^[10]中小于 12 cm²/J 的要求。证明本工艺参数保证了岩棉固化配方玻璃体良好的抗冲击性能。

3 结论

根据本研究结果,可以得到如下结论:

(1) 放射性岩棉玻璃固化配方的高温粘度曲线满足近似方程的变化规律,相关系数达到 0.999 1,保证了较好的粘度-温度计算精度;

(2) 高温粘度曲线方程为 $\eta = 1.27 \times 10^{-8} \times e^{29.794.11/T}$,预测熔化温度为 1 181 ℃、成型操作前期温度范围为 1 034~914 ℃、成型操作后期温度范围为 914~619 ℃;

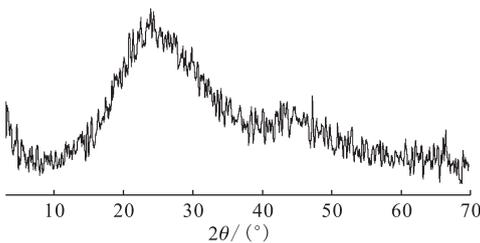


图3 放射性岩棉优化配方玻璃体 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrum of vitrification body with radioactive rock wool formula

(3) 放射性岩棉玻璃固化配方的优选退火温度范围为 544~574 ℃;

(4) 制得的玻璃体均匀性好,密度满足玻璃固化体要求,玻璃化程度高,机械强度较高,表明研究所得的工艺参数为适用于放射性岩棉配方的优化结果。

本工作为等离子体高温焚烧台架的优化设计及针对放射性岩棉玻璃固化的工程应用提供了关键参考依据。

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,2008:11-14.
- [2] 张劲松,陈云明,曹骥,等. 一种用于中低水平放射性岩棉玻璃固化的基体组合物及由其制备的固化体:中国,CN104386910B[P]. 2016-11-16.
- [3] ASTM International. ASTM C 965: standard practice for measuring viscosity of glass above the softening point[S]. US: ASTM, 2012: 1-4.
- [4] 王谦,王雨,迟景灏,等. YB/T 185-2001 连铸保护渣粘度试验方法[S]. 2001:1-3.
- [5] ASTM International. ASTM C 336: test method for annealing point and strain point of glass by fiber elongation[S]. US: ASTM, 2010: 1-4.
- [6] 唐玲玲,王妮妮. GB/T 5432—2008 玻璃密度测定浮力法[S]. 北京:中国标准出版社, 2008:1-3.
- [7] 包亦望,曹增辰,马眷荣,等. GB/T 8489—2006 精细陶瓷压缩强度试验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2006:1-5.
- [8] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2006:66-73.
- [9] ASTM International. ASTM C 1220: standard test method for static leaching of monolithic waste forms for disposal of radioactive waste[S]. US: ASTM, 2010: 3-6.
- [10] 孙东辉,汤宝龙,唐培家,等. EJ 1186-2005 放射性废物体和废物包的特性鉴定[S]. 北京:中国核工业集团公司,2006:21-22.