第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210280

综 合 评 述

Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术研究进展

凡思军[1]，钱 敏[1,2]，薛天锋[1]，裴广庆[1]，唐景平[1]，赵庆彬[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：Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术因其熔炉尺寸不受限制、单位时间内玻璃产率高、贵金属相容性好等优势，在高放废液玻璃固化领域占据主要地位。介绍了美、俄、德、日等国的 Joule 加热陶瓷炉工程应用情况和 Joule 加热陶瓷炉的各项关键单元技术研究进展。未来 Joule 陶瓷炉玻璃固化技术的发展重点为在研发关键材料(耐火材料、合金材料)的基础上，根据高放废液成分，设计高熔池温度、高玻璃产率、贵金属相容性好的 Joule 加热陶瓷炉，以提高高放废液玻璃固化的减容比和经济性。

关键词：Joule 加热陶瓷炉；玻璃固化；放射性废物；固化体
中图分类号：TL941+.11　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2736–15
网络出版时间：2021–10–29

Research Progress on Joule Heated Ceramic Melter Vitrification Technology

FAN Sijun[1], *QIAN Min*[1,2], *XUE Tianfeng*[1], *PEI Guangqing*[1], *TANG Jingping*[1], *ZHAO Qingbin*[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: Joule heated ceramic melter (JHCM) in vitrifying high-level liquid waste (HLW) has attracted recent attention due to the unrestricted melter size, high glass production yield, and good compatibility with noble metals. The existing JHCM still prevails in the HLW vitrification. This paper reviewed recent research progress on the key technology of JHCM according to the engineering application of JHCM in US, Russia, Germany and Japan. In order to enhance the volume reduction ratio and reduce the cost, the future development of JHCM should focus on designing the melters with a high glass pool temperature, a high glass yield, and a good compatibility with noble metals based on the critical materials (*i.e.*, refractory and alloy) and HLW compositions.

Keywords: Joule heated ceramic melter; vitrification; radioactive waste; waste form

核能是一种高效能源，能量密度大，在发电过程中不会排放温室气体。发展核电成为减少我国温室气体排放的有效途径之一。目前，核电已经成为我国三大能源支柱之一。我国已经确立了核燃料闭式循环的发展技术路线，在核燃料循环的后端乏燃料后处理过程中产生的高放废液具有放射性比活度高、含有释热率高和半衰期长的放射性核素、具有很大的生物毒性等特点，乏燃料后处理产生的高放废液处理与处置历来是人们关注的焦点[1]。

乏燃料后处理产生的高放废液玻璃固化技术是唯一实现工程化应用的高放废液固化技术[2]。迄今为止，先后发展了 4 代玻璃固化技术，分别是感应

收稿日期：2021–04–16。　修订日期：2021–06–06。
第一作者：凡思军(1976—)，男，博士，高级工程师。
通信作者：胡丽丽(1963—)，女，博士，研究员。

Received date: 2021–04–16.　**Revised date:** 2021–06–06.
First author: FAN Sijun (1976–), male, Ph.D., Senior Engineer.
E-mail: fansijun@siom.ac.cn
Correspondent author: HU Lili (1963–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: hulili@siom.ac.cn

加热金属熔炉、两步法感应加热金属熔炉、Joule 加热陶瓷炉和两步法感应加热冷坩埚[3–4]。感应加热金属熔炉由于熔炉寿命短，处理能力低，已经被逐渐淘汰。两步法感应加热金属熔炉工艺是回转煅烧炉煅烧高放废液+感应加热金属熔炉熔化玻璃，代表装置为法国的 AVM、AVH 和英国的 AVW。其中法国的两步法感应加热金属熔炉已经逐步为两步法感应加热冷坩埚工艺所取代。两步法冷坩埚玻璃固化技术虽然具有工作温度高、处理范围广、使用寿命长、熔体均一、设备体积小、退役容易等特点，但是其耗电量大且熔炉尺寸受限导致总玻璃固化处理效率偏低。Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术具有处理能力大、能耗小、能够直接液体进料、熔池表面积没有尺寸限制等优点[5]。目前在全球范围内，玻璃固化装置以 Joule 加热陶瓷熔炉居多。该技术最早由美国太平洋西北国家实验室(Pacific Northwest National Laboratory，PNNL)于 20 世纪 70 年代开发[6]，随后，俄罗斯、德国和日本也相继跟进研发了适合本国高放废液的 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术。

为了处理长期以来遗留的生产堆高放废液，中核四川环保工程有限责任公司(821 厂)从德国引进了 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术，目前已经投入生产。同时，我国正在建设乏燃料后处理厂，以处理核电厂产生的乏燃料。为了处理乏燃料后处理产生的动力堆高放废液，需同步进行 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化相关关键单元技术的开发与集成，实现核心材料及关键单元技术的国产化，形成具有自主知识产权的 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术。本文主要介绍美国、俄罗斯、德国及日本的 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术的发展及应用，旨在为研究及开发适合我国动力堆高放废液的 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术提供参考。

1　Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术的工程应用

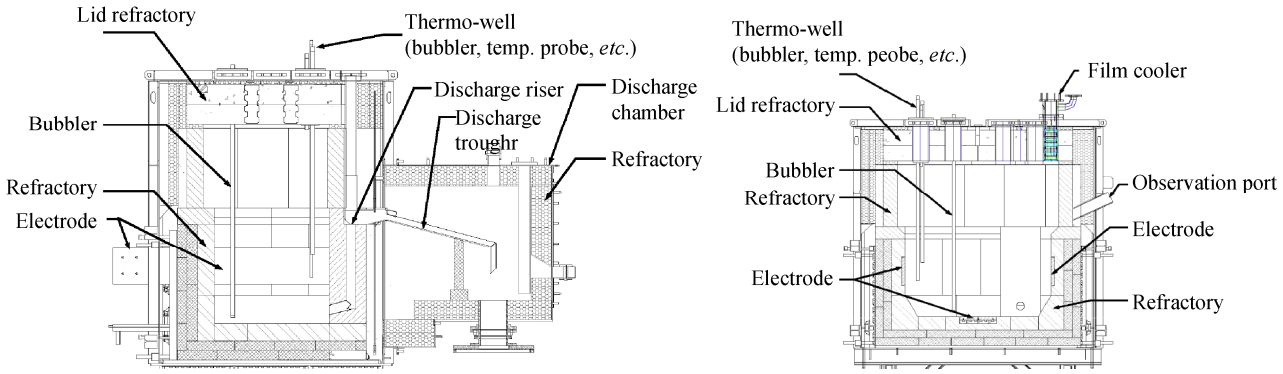
Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术采用 Inconel 690 电极(或钼电极)加热，炉体由高 Cr_2O_3 含量电熔砖砌成。采用连续液体进料，高放废液与玻璃添加剂分别加入到熔炉中。利用玻璃熔体的高温导电特性，通过电极接引，采用 Joule 加热方式提供玻璃熔融所需要的热量。高放废液的蒸发、煅烧以及废物成分和玻璃添加剂的反应在熔炉内同时进行。高放废液和玻璃添加剂加入到熔炉内形成冷顶，减少高温下易挥发物质的挥发。熔制好的玻璃通过底部冻融阀或者侧面溢流口以分批次或者连续方式出料[7]。

在全球范围内，Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术以美国、俄罗斯、德国和日本为代表，以下综述上述国家 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术的研发和工程应用。

1.1　美国

20 世纪 70 年代，美国太平洋西北国家实验室(PNNL)开展了直接电加热式的陶瓷玻璃固化熔炉的研究，最终于 1973 年研制了 Joule 加热陶瓷玻璃固化实验熔炉。1974 年根据实验熔炉的各项数据指标设计了一台工程规模的 Joule 加热陶瓷熔炉，并于 1975 年启动[6]。美国经过工程规模的研究，获得充分的实验数据。在法国证实玻璃固化体能够满足最终地质处置要求，并且已经工程化应用的情况下，美国各核燃料后处理厂开始选择 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化工艺处理高放废物，并先后建立了国防废物处理设施(Defense Waste Processing Facility，DWPF)、西谷示范装置(West Valley Demonstration Project，WVDP)和汉福特废物处理和固化装置(Hanford Tank Waste Treatment and Immobilization Plant，WTP)[8]。

在国防废除处理设施(DWPF)和西谷示范装置(WVDP)运行经验的基础上，美国建立汉福特废物处理和固化厂(WTP)的目标是研制更大产量的熔炉，目标产量高放玻璃固化体 8 000 kg/d，熔炉尺寸为长 2.44 m，宽 1.52 m，深 1.14 m，熔体表面积为 3.7 m^2，熔池玻璃容量为 10 t[9–11]。接触玻璃液的耐火材料选用高铬刚玉耐火砖，外侧用刚玉耐火砖。使用 3 对 Inconel690 电极加热玻璃液至平均玻璃温度 1 150 ℃，功率为 600 kW。正常操作情况下只使用侧面 2 对电极。使用 5 个鼓泡器插入到距离熔池底部约几英寸的位置进行鼓泡搅拌。通过 2 个进料嘴输送污泥至熔炉中，进料速率为 250～500 L/h。玻璃通过 2 个溢流口排出，在每个排料口有 *U* 型硅碳棒进行辅助加热[9]。熔炉由 Energy Solutions 公司设计[12]，WTP 高放废液玻璃固化熔炉研发包括单元技术研究、实验室规模熔炉子系统研究、中试规模熔炉研究和全规模熔炉研究 4 个阶段[13]，目前正在 DM100 和 DM1 200 上开展 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术的玻璃产率影响因素等研究[14–15]。图 1 为 DM1 200 的设计截面图[16]。



(a) Cross section through the discharge chamber (b) Cross section showing elctrodes

图 1 WTP DM1 200Joule 加热陶瓷炉截面图[16]

Fig. 1 Cross section of WTP DM1 200 Joule-Heated Ceramic Lined Melter[16]

1.2 俄罗斯

1987 年，俄罗斯建设了其第 1 家基于 JHCM 的 HLW 玻璃固化厂 EP-500，熔炉设计主要参数：最大功率 1 520 kW，最高温度 1 200 ℃，高放废液加入速率(400±100) L/h。采用钼电极。熔池面积为 10.7 m^2，熔炉尺寸为 9 480 mm×4 200 mm×3 200 mm。该工厂的初始生产产率为 500 L/h。在接下来的 18 个月内，对约 1 000 m^3 的高放废液进行了玻璃固化，产生了 160 t 废料玻璃，总放射性活度约 4×10^6 Ci。EP-500 通过多个位于熔炉底部的带水冷的钼电极加热。通过水冷不锈钢向电极提供电流，熔炉的最大功率约 1.5×10^6 W。由于电极故障，1988 年 EP-500 被关闭。1991 年，第二代 EP-500 型 JHCM 熔炉投入运行。随后 3 年时间对 6 300 m^3 的高放废液进行玻璃固化，产生 460 m^3(1 200 t)的高放玻璃固化体。该玻璃中放射性核素的总活度为 151×10^6 Ci[7, 17]。2016 年，第五代 EP-500 熔炉投入运行，固化了超过 5.2×10^3 m^3 的高放废液[18]。图 2 为 EP-500 结构图[19]。

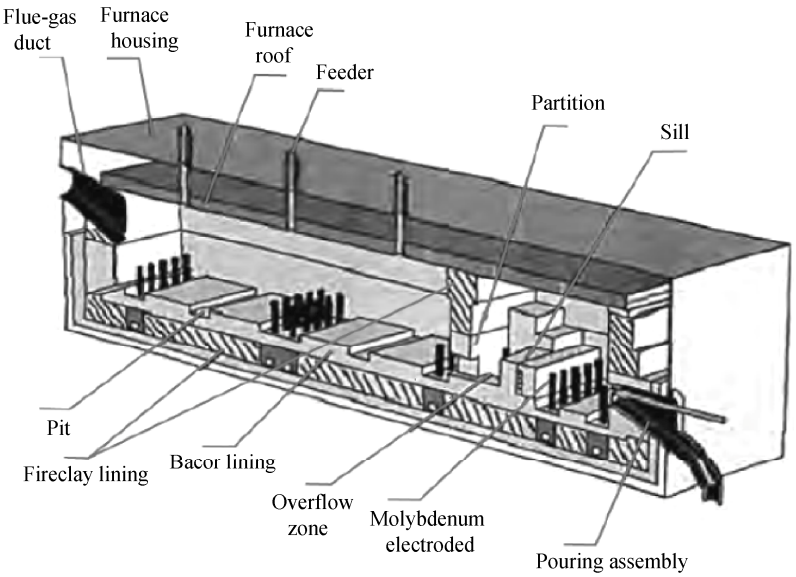


图 2 俄罗斯 EP-500 熔炉结构图[19]

Fig. 2 Overview of the Russia EP-500 ceramic melter[19]

1.3 德国

1984 年为了处理欧化厂产生的高放废液，德国在比利时的莫尔建成了世界上第 1 个液体进料 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化装置(PAMELA)。PAMELA 的熔炉配有 4 个铬镍铁合金 690 电极，使用 $MoSi_2$ 加热元件启动，可在高达 100 kW 的功率水平下工作。在 PAMELA 厂运行过程中发现贵金属(例如 Pd、Rh 和 Ru)会逐渐积聚在炉底，导致电耗增加。后改进设计，使用倾斜炉底，便于贵金属层从熔炉中清除[17]。

为处理德国 WAK 厂的高放废液，德国于 1996 年规划建设 VEK 厂[20]。VEK 厂于 2000-2004 年进行土建施工，2005 年底设备安装结束，2007 年冷试。其设计参数为玻璃产率 7 kg/h，尺寸 φ1.5 m×1.7 m(H)，底部倾角 55°～60°，熔池面积 0.44 m^2，使用一对材料为 Inconel 690 的主电极(80 kVA)加热，一对辅助加热小电极，5 个启动加热的硅碳棒，熔池容量为 180 L(420 kg)[21–23]。熔炉连续地从进料容器进料，玻璃形成剂(玻璃珠)单独由玻璃珠进料系统进料。通过控制玻璃珠和高放废液的比例实现玻璃固化体成分的控制。熔化过程和出料操作通过监控温度、玻璃液位和玻璃流量加以控制。熔炉出料是一个间歇性过程，出料系统为感应加热冻融阀。通过感应加热 Inconel 690 合金漏料管至 1 100 ℃出料，感应加热频率为 10 kHz。通过控制感应线圈的电流控制熔炉的出料[22, 24–26]。图 3 为 VEK 液体进料 Joule 加热陶瓷炉示意图[21]。

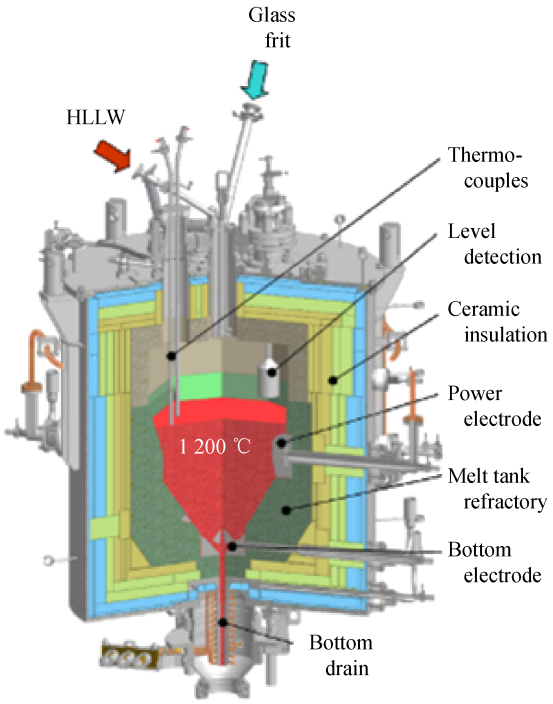


图 3　德国 VEKJoule 加热陶瓷炉[21]

Fig. 3　Schematic view of the VEK melter[21]

1.4　日本

日本于 1988 年开始设计建造东海玻璃固化设施(TVF)熔炉。该熔炉设计方案为：底部为 45°倾斜，正方形金字塔式带屋脊线漏料口形状，一对主电极和辅助电极，底部感应加热出料嘴，远程控制硅碳棒启动加热，连续玻璃纤维棒进料。设计熔池面积 0.66 m^2，玻璃产率 8.8 kg/h。在操作上采用底部初始低温出料以排出底部沉积的贵金属[27–29]。1995 年，TVF 通过了冷试和热试。热试验证了液体进料 Joule 加热陶瓷炉的工艺，包括熔炉的废气处理设施等。2002 年，TVF 由于主电极故障更换了熔炉，1995～2006 年的 11 年期间 TVF 总共生产了 218 罐玻璃[27]。TVF 为后续 6 个所开发 K-facility 提供了工艺设计和工艺操作方法[30]。在两代 TVF 熔炉的基础上，K-facility 熔炉的主要改进是通过底部电极和空气冷却精确控制底部温度，以确保底部沉积贵金属的移除效率；其次是根据不同的玻璃添加剂形式修正玻璃熔炉的熔池面积；再次是优化熔炉操作的经济性。K-facility 的非放模拟熔炉(KMOC)用于验证规模因素和废物成分因素对熔炉工艺的影响。KMOC 模拟熔炉 2000 年开始启动，实验证明玻璃熔体上部稳定的冷顶可以避免过量贵金属沉积和黄相形成。K-facility 的热试在 KMOC 相同的条件下进行，并于 2013 年 5 月顺利完成[31–32]。

根据 TVF 熔炉和 K-facility 熔炉的开发经验，日本于 2009 年启动了先进玻璃固化熔炉开发项目，旨在开发玻璃产率更大、寿命更长的玻璃固化熔炉。该项目主要包括 2 个开发要点：1）开发新的玻璃配方抑制黄相产生；2）开发能长期稳定操作、玻璃产率高的熔炉。

日本前期玻璃固化运行暴露出来的问题为黄相和贵金属沉积导致出料困难。为此，日本提出了新型熔炉(K2MOC)的设计方案。主要设计要点为：使用鼓泡，采用空气吹扫测量液位。底部为 60°圆锥形，底部采用感应加热和辅助电极加热的复合加热方式。使用底部空气冷却改善底部冷却性能。2013 年，第 2 个非放模拟熔炉 K2MOC 在六个所安装测试。图 4 为日本先进熔炉结构[31]。

1.5　Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术工程应用情况分析

比较分析美、俄、德、日 4 国 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术，4 个国家的 Joule 加热陶瓷炉在炉型结构上有所不同：美国的 WTP 熔炉和俄罗斯的 EP-500 熔炉采用的是平底、大熔池表面积的 Joule 加热陶瓷炉(见图 1 和图 2)，而德国的 VEK 熔炉和日本的 TVF 熔炉则采用的是锥底、熔池表面积小的 Joule 加热陶瓷炉(见图 3 和图 4)。这与熔炉所要处理的高放废液源项不同有关，美国的 WTP 熔炉和俄罗斯的 EP-500 熔炉处理的高放废液源项主要是冷战期间遗留下来的生产堆高放废液，其源项特点是废液量巨大、贵金属含量少。这就要求玻璃固化

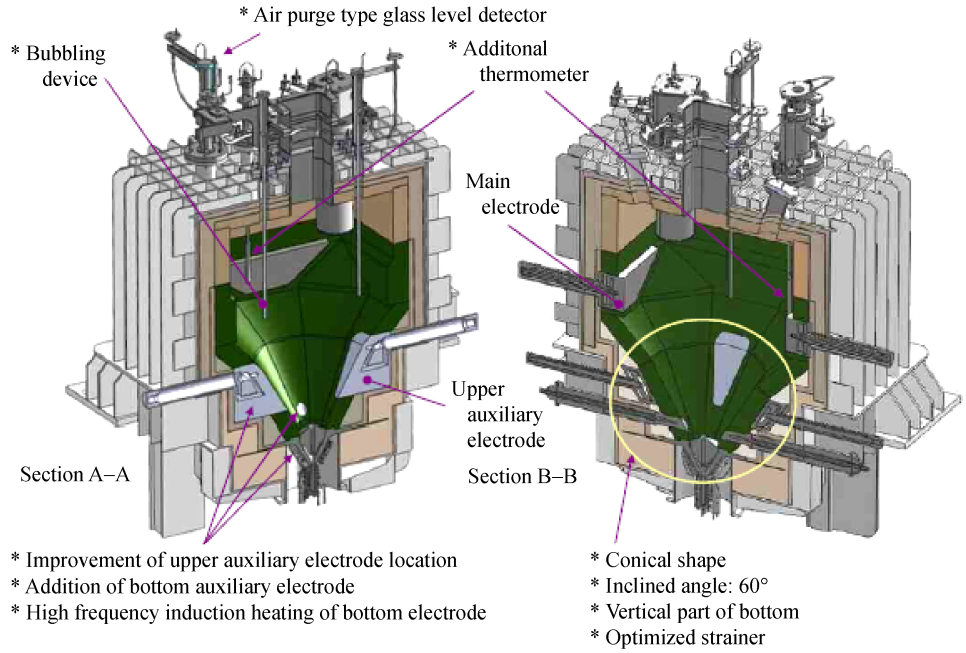


图 4 日本先进熔炉结构[31]

Fig. 4 Configuration of the advanced melter in Japan[31]

熔炉的单位时间尽可能产能高，高的单位时间玻璃产能需要建造大熔池表面积的熔炉。另一方面，由于废液源项中贵金属含量少，在熔炉操作过程中的贵金属沉积的风险较小(俄罗斯在 EP-500 炉底采用开沟槽的方法用于沉积贵金属)，建造平底 Joule 加热陶瓷炉成为首选。因此，美国和俄罗斯的 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术特点是平底、大熔池表面积、侧面漏料。德国和日本处理的高放废液主要是核电站产生的动力堆高放废液，其特点是燃耗大、贵金属含量高。高的贵金属含量在玻璃固化过程中会在炉底沉积，威胁熔炉安全。因此，为了使在玻璃生产过程中熔炉内沉积的贵金属能随玻璃液一起顺利地漏到玻璃固化体罐中，德国和日本采用锥底、底部漏料、熔池表面积相对较小的 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术。

2 Joule 加热陶瓷炉用关键材料研究进展

Joule 加热陶瓷炉是用来在高温下处理乏燃料后处理产生的酸性高放废液，使高放废液中的盐分在高温下进入玻璃体。在玻璃熔制过程中，Joule 加热陶瓷炉的耐火材料和加热用电极材料受到高温玻璃液和酸性气体的腐蚀。因此 Joule 加热陶瓷炉的寿命主要取决于耐火材料和电极材料的抗侵蚀能力。

2.1 耐火材料

Joule 加热陶瓷熔炉使用的耐火材料主要为氧化物型的耐火材料，由可浇铸耐火材料、熔铸耐火材料、耐火耐火材料和水泥组成，其广泛用于商业玻璃制造和放射性废物玻璃化。实际应用时要求耐火材料在相关玻璃熔体中具有高的熔化(或分解)温度和低溶解度。符合这些要求的氧化物耐火材料通常由 Al_2O_3、SiO_2、Cr_2O_3 和 ZrO_2 中的 1 种或几种组合而成[33]。相比烧结耐火材料，熔铸耐火材料具有结构致密、气孔率低、体积密度大、机械强度和高温结构强度高、耐玻璃液侵蚀等特点[34]。因此，Joule 加热陶瓷炉用耐火材料多采用熔铸耐火材料。熔铸耐火材料的选择不仅要考虑其熔点，还需要考虑其他因素，包括：材料的可用性、成本、对玻璃熔体的影响和玻璃组成[33]。Joule 加热陶瓷炉的炉体从内到外使用的耐火材料不同，其中，影响炉体寿命的主要为内层材料。用于 Joule 加热陶瓷炉的炉体内层的耐火材料主要有熔铸锆刚玉、熔铸刚玉、熔铸铬锆刚玉和熔铸铬刚玉等。

在美、德、日等国各种炉型中用于直接与熔融固化玻璃液接触的衬里耐火材料多为熔铸的氧化铝铬固溶体砖(Monofrax K3)或铬锆刚玉砖(ER2161)。俄罗斯的 EP-500 玻璃固化熔炉早期使用的是锆刚玉耐火材料(BK-33)，最近，文献[35–36]则推荐 EP-500 新熔炉使用铬锆刚玉耐火材料(KhATs-30、KhPL-85)。

表 1 为各国 Joule 加热陶瓷炉使用的主要耐火材料。表 2 为主要耐火材料的具体成分。熔铸耐火材料具有极低孔隙率、互锁晶体微观结构和高耐火特性。与最好的黏土、莫来石或硅线石耐火材料相比，其对熔融玻璃的抗溶解性能要好 2～3 倍[33]。为提高与玻璃接触表面的耐腐蚀性，希望所有与玻璃熔体接触的耐火材料表面都是铸态而不是机加工态。利用耐火砖靠近模具表面的高致密性、细晶粒结构，提高与玻璃接触表面的耐腐蚀性。对于熔池中的耐火材料，最好使用较大并且接头较少的砖块。通常，垂直或平行于内表面的裂缝在使用中不会引起失效，因为几何圆形熔化器中的压缩力将块保持在一起。

表 1　Joule 加热陶瓷炉使用的耐火材料型号

Table 1　Refractory material types of Joule heated ceramic melter

Country	Application position	Refractory type	Major composition
US[37–42]	Melter cavity	Monofrax K3	Al_2O_3–Cr_2O_3
US[37–42]	Overflow chambers	Monofrax E	Al_2O_3–Cr_2O_3
US[37–42]	Plenum	Monofrax H	Al_2O_3
Germany[7, 23]	Melter cavity	ER2161	Al_2O_3–Cr_2O_3–ZrO_2
Germany[7, 23]	Plenum	ER1681	Al_2O_3–ZrO_2
Germany[7, 23]	Roof	ER1711	Al_2O_3–ZrO_2
Japan[31, 38–39]	Melter cavity	Monofrax K3	Al_2O_3–Cr_2O_3
Japan[31, 38–39]	Roof	Monofrax H	Al_2O_3
Japan[31, 38–39]	Outside K-3		AZS
Russia[35, 36, 43–47]	Melter cavity	BK-33	Al_2O_3–ZrO_2
Russia[35, 36, 43–47]	Melter cavity	KhATs-30	Al_2O_3–Cr_2O_3–ZrO_2
Russia[35, 36, 43–47]	Melter cavity	KhPL-85	Al_2O_3–Cr_2O_3–ZrO_2

表 2　常用耐火材料成分[35–37, 44, 48]

Table 2　Composition of commonly used refractory materials[35–37, 44, 48]

w/%

Type	Cr_2O_3	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3	MgO
Monofrax K3	28.0		58.0	2.0		6.0	6.0
Monofrax E	75.0		8.5	2.0		6.0	8.5
Monofrax H			93.0		6.0		
ER2161	27.0	27.0	28.0	14.5	1.1		
ER1681		32.0	47.0	21.0			
ER1711		40.0	43.0	17.0			
BK-33		33.5	51.5	13.3	1.2		
KhATs-30	30.0	26.0	29.7	13.0	1.2		0.1
KhPL-85	80.3	0.9	4.0	11.2	1.2		2.1

w—Mass fraction.

2.2　电极材料

用作玻璃熔炉的电极材料应具有如下性质：熔点较高、抗玻璃液腐蚀能力强和电阻率比玻璃液低[7]。用作民用玻璃熔炉的电极材料主要为金属钼和氧化锡。在放射性废物玻璃固化领域，除俄罗斯 EP-500 Joule 加热陶瓷炉使用金属钼电极外，Joule 加热陶瓷炉用电极材料通常为 Inconel 690 合金。

金属钼的熔点高(2 620 ℃)、导电性能好、接触电阻低、抗玻璃液侵蚀能力强、电流密度高(2 A/cm^2)，在民用玻璃熔炉上被广泛采用[7]。金属钼在低温下不易氧化，但是在温度高于 382 ℃时开始急剧氧化。因此钼电极需要采用冷却水套以防止氧化。冷却效率是钼电极安全使用的决定因素[7, 49]。

Inconel 690 合金熔点 1 350 ℃，其成份为(29%Cr、9%Fe，其余为 Ni)。高铬含量使其具有出色的抗氧化和抗硫化能力。在加热的初始阶段，Inconel 690 合金形成 $Ni(CrFe)_2O_4$ 和 $(CrFe)_2O_3$ 保护层使 Inconel 690 合金在高温下受到保护。保护层充当了扩散壁垒避免了 Inconel 690 合金的进一步氧化[50–51]。除 Inconel 690 合金，Inconel MA758、EA3001、Inconel 693 也推荐为 Inconel 690 的替代材料[42, 52–55]。

表 3　常用合金材料组成[52]

Table 3　Composition of commonly used alloy materials[52]

w/%

Alloy	Cr	Ni	Co	Fe	Al	Ti	Si	Mn	C	Nb	S	Y_2O_3
Inconel-690	30	58		10.0	0.8	0.3	0.5	0.50				
Inconel-693	29	61		5.5	3.2	0.4	0.1	0.08	0.02	0.94	0.001	
Inconel-758	30	68		1.0	0.3	0.5	1.6	1.60				0.6
EA-3001	36	44	12	4.4	0.5	0.5			0.05			0.5

2.3　应用于 Joule 加热陶瓷炉的关键材料分析

各国 Joule 加热陶瓷炉均使用电熔铸耐火材料，不同炉型、同一炉型的不同部位所使用电熔铸耐火材料的成分不同。美国、日本 Joule 加热陶瓷炉熔池接触玻璃液部分使用 Monofrax K3 铬刚玉(含 Cr_2O_3 28%，质量分数，下同)电熔铸耐火材料，加强抗腐蚀性。熔炉炉腔部分由于不接触高温玻璃液，使用刚玉电熔铸耐火材料。美国 Joule 加热陶瓷炉使用溢流法出料，溢流喉管部分玻璃液对耐火材料的冲刷腐蚀更为严重，该部位使用更高 Cr_2O_3 含量(含 Cr_2O_3 75%)的 Monofrax E 电熔铸铬刚玉耐火材料以增强耐火材料的抗腐蚀性。德国 Joule 加热陶瓷炉熔池接触玻璃液部分的耐火材料使用 Cr_2O_3 含量为 27%的 ER2161 铬锆刚玉电熔铸耐火材料，非接触玻璃液的炉腔部分使用 ER1681 电熔铸锆刚玉耐火材料。俄罗斯 Joule 加热陶瓷炉熔池耐火材料最初使用的是 BK-33 电熔铸锆刚玉耐火材料，后为进一步提高熔炉寿命，熔池耐火材料采用铬锆刚玉

电熔铸耐火材料，其中 Cr_2O_3 含量可高达 80.3%。

Joule 加热陶瓷炉用电极材料使用寿命主要依赖于 Joule 加热陶瓷炉的工艺温度、玻璃组成 以及电流密度[56]。为了延长电极材料的使用寿命，降低电极使用时的电流密度，Joule 加热陶瓷炉的工艺温度一般 1 150 ℃左右。电极材料的选择与玻璃组成密切相关，Merrill 等研究表明，在磷酸盐玻璃熔体中钼电极的抗腐蚀性优于 Inconel 690 合金[57]，德国 Karlsruhe 核研究中心在工业规模的熔炉上研究对比了钼电极和 Inconel 690 电极在硼硅酸盐玻璃熔体中的腐蚀行为。结果表明：在硼硅酸盐玻璃熔体中 Inconel 690 电极的耐腐蚀性优于钼电极[7]。因此，俄罗斯的 Joule 加热陶瓷炉采用磷酸盐玻璃体系固化高放废液，选用钼电极作为加热元件，而美国、德国和日本使用硼硅酸盐玻璃体系固化高放废液，选用 Inconel 690 电极作为加热元件。

3 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化关键技术

美国太平洋西北国家实验室开发 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术之后，在关键材料(耐火材料和电极材料)的支撑下，该技术在美国、德国、日本和俄罗斯得到了快速发展并实现了工程化应用。各国根据本国高放废液的实际情况，发展了各具特色的 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术。图 5 为德国 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术工艺流程图[21, 58]。

Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术包括进料工艺、尾气处理工艺和熔炉工艺 3 大部分。其中：熔炉工艺是最为关键的部分，其包括炉体(含耐火材料和电极)、液位测量工艺、温度控制子系统、出料工艺、加热工艺、鼓泡工艺等。以下将对 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术涵盖的进料、熔炉和尾气处理 3 个主要工艺进行详细阐述。

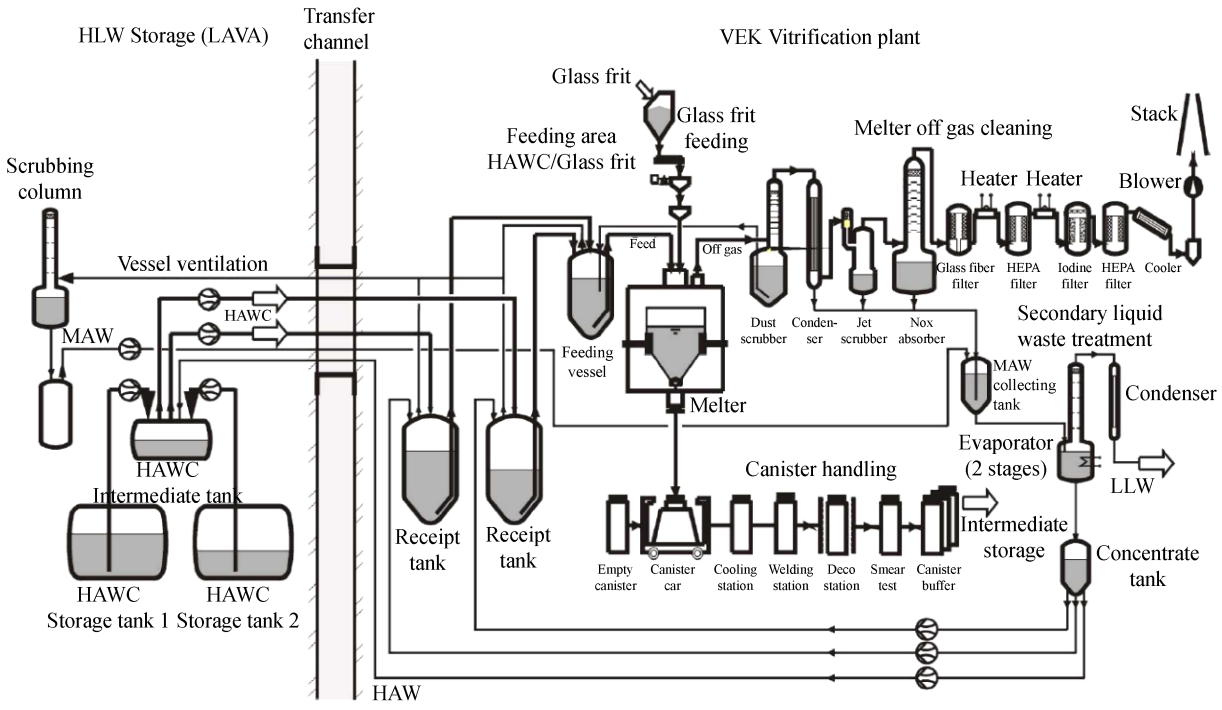


图 5 德国 VEK Joule 加热陶瓷炉玻璃固化系统工艺流程图[21, 58]

Fig. 5 Simplified process diagram of VEK's vitrification process[21, 58]

3.1 进料工艺

熔炉进料位于 Joule 加热陶瓷炉的最前端。进料系统的主要功能有 3 个：1) 接收来自于高放废液贮存罐的高放废液；2) 根据高放废液组成变化对进料成分进行调节；3) 往 Joule 加热陶瓷炉供料。

1) 高放废液贮存。进料系统的接收槽需要以批量的方式接收来自贮存厂房的高放废液。每批高放废液一般为数立方米。接收槽尺寸设计一般要考虑玻璃固化处理速率、废液取样和分析时间等以满足玻璃固化系统运行的要求。根据德国和法国的经验，高放废液取样分析一般需要 1～2 周时间[59]。

2) 成分调节。在分析了接收槽的高放废液成分之后，需根据分析结果以及玻璃熔化工艺需要调节废液成分。根据熔化工艺的不同，废液成分的调整方式不同。德国工艺是把玻璃料单独加入到玻璃熔炉中，因此在调节成份时，只需要对高放废液加入

一些化学试剂以调节废液组份，使玻璃成分和性质趋于稳定，这种工艺的缺点是成分调节范围有限，遇到高放废液中的某一种成分含量很高(如高钠废液)的时候，无法调节废液成分以获得性能合格的玻璃固化体。美国工艺是根据高放废液的成分和玻璃固化体的配方，预先把除高放废液成分以外的固化玻璃配方的其它组份直接加入到高放废液接收罐中，并辅以搅拌，这样混合配制高放废液和玻璃原料的浆料可提高均匀性，得到质量更好的玻璃固化体，但这种工艺也使得进料系统设备更复杂[59–60]。

3) 进料。向熔炉定量供料通常选用无能动部件装置。一般为逆向分流器(RFD 泵)(如图 6[61])、空气提升器(如图 7[61])。逆向分流器(RFD 泵)是利用射流紊动扩散作用来传递能量和质量的流体机械。由入流结构、出流结构和引流间隙等部分组成，其工作过程分为压冲和抽吸 2 个过程(如图 6)[61–62]。空气提升器是根据连通器的原理，用压缩空气提升液体的一种装置。在提升管内，空气以不同大小的气泡形式与待输送液体相结合，空气进入待输送液体中后，气液混合体比同样高度的液柱密度小，从而使管内的液体上升到界面以上。空气提升器需要一定的浸没度和气液比，管内的液体才能提升至管顶部，容器内的待输送液体才能随着气体被输送出去(如图 7)[61]。

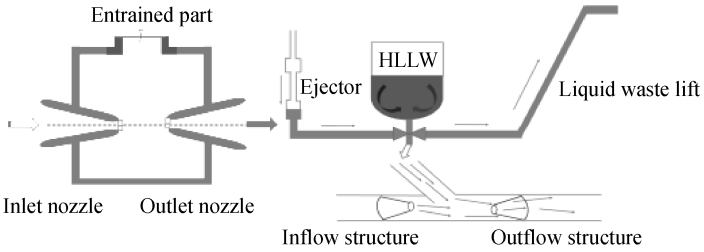


图 6　逆向分流器(RFD)原理[61]

Fig. 6　Schematic diagram of Reverse Flow Diverter(RFD)[61]

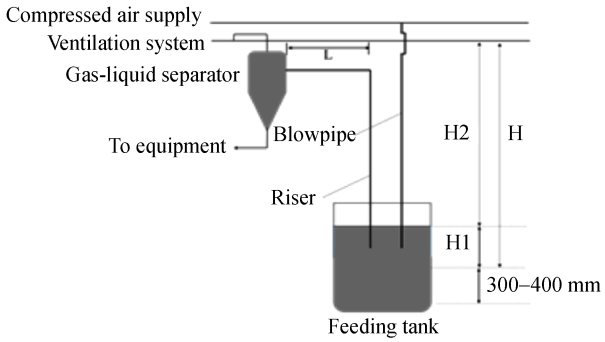


图 7　空气提升器原理[61]

Fig. 7　Schematic diagram of air lifter[61]

3.2　熔炉工艺

熔炉的主要功能是蒸发水分，将高放废液中的硝酸盐煅烧成为氧化物，氧化物和玻璃添加剂熔化成玻璃固化体，并放出玻璃料。熔炉系统包括炉体、温度控制、加热、液位控制和出料部分。

3.2.1　炉体　　炉体的主要功能是容纳玻璃液及高放废液和玻璃添加物，给高放废液的玻璃化提供熔化空间。其结构包括熔池、上部炉腔、炉顶盖和出料部分炉体。

熔池是熔炉的关键部分，是决定熔炉运行寿命的关键部件之一。各国根据本国高放废液成分设计了平底熔池和锥底熔池。平底熔池表面积较大，玻璃产率高，但是不适合处理燃耗深、贵金属含量高的高放废液。锥底熔池表面积较小，玻璃产率低，有利于沉积贵金属的排出，适合处理燃耗深、贵金属含量高的高放废液。美国和俄罗斯由于遗留了很多低燃耗的军工高放废液，贵金属含量较低，为了增加玻璃产率，故将熔池设计为平底熔池，如美国的 WTP 和俄罗斯的 EP-500 玻璃固化熔炉[19, 63–65]。俄罗斯 EP-500 熔炉为了降低贵金属沉积对熔炉运行的影响，在熔池底部开有沟槽，在一定程度上缓解了贵金属沉积问题[7]。德国和日本的玻璃固化设施是为动力堆乏燃料后处理高放废液设计，贵金属含量较高，故将熔池底部设计为具有一定锥度，便于沉积贵金属的排出，如德国的 VEK 和日本的 TVF 玻璃固化熔炉[21, 66–68]。

熔池内部接触玻璃液部分的耐火材料通常为熔铸铬刚玉或熔铸铬锆刚玉耐火材料。上部炉腔采用含铬量较少的熔铸锆刚玉电熔砖或使用电熔刚玉耐火砖。炉顶盖是由耐火陶瓷异型砖拼成。接触熔融玻璃的池砖内衬背后的各层材料的种类及排列设置遵循玻璃工业窑炉的设计原理，从里到外耐蚀性和强度逐渐下降，绝热性逐渐上升。铬刚玉背衬层是 2 层高耐蚀性耐火材料，其本身耐蚀性很好，与熔融玻璃接触后生成一层非流动性固体膜，起到阻断

从铬刚玉砖接缝中渗漏出来的熔融玻璃继续外流的作用。接下来的外层材料是轻质不定性耐火材料，用水调成浆后浇注，它是阻止玻璃液外流的最后一层屏障，同时也对各层熔池结构材料的组装拼砌误差起到补偿作用[7]。

熔炉的不锈钢外壳的主要作用是使多层的砌筑炉体具有整体性，便于施工，能安全吊装和运输，形成熔炉运行所要求的一定气密条件，便于设置安装固定众多熔炉部件及附属装置部件。

熔炉熔池的表面积越大，熔炉的处理能力越大，即玻璃产率越大。表 4 为国外高放废液固化熔炉表面积与处理能力的关系。

表 4 熔炉表面积与玻璃产率的关系[7, 59, 65]

Table 4 Relationship between glass production rate and melter pool surface[7, 59, 65]

Parameter	HLLW type	Throughput capacity/(L·h^{-1})	Production rate/(kg·h^{-1})	Glass pool surface/m^2
DWPF	Defense waste	200	100	2.50
WVDP	Commercial waste	90	45	2.10
Pamela	Commercial waste	40	25	0.74
VEK	Commercial waste	10	7	0.44
EP-500	Defense waste	500	100	10.70

3.2.2 加热子系统 熔炉加热通过加热子系统实现。加热子系统包括熔炉启动电加热元件和加热电极。启动电加热元件为一组硅碳棒，利用其产生的热辐射烘烤熔池和上部炉腔，使熔池温度缓慢升到 900～1 000 ℃，然后方可投入启动玻璃料，待其熔融后才能将熔池电极通电投入使用。启动加热元件采用插入组件的形式，元件本身非加热段套有绝缘陶瓷护套，整个元件连带护套装在底端封死的 Inconel 690 合金外套管中，元件通过陶瓷护套、插在合金外套中的支撑销悬起支撑在外套管中，以避免脆弱易断的元件在装拆时损坏[7]。

加热电极通常选用 Inconel 690 合金或钼用作电极材料。其形状有圆形电极和板状电极 2 种。板式电极与圆形电极除电极头形状不同之外，其余部分基本相同。电极有空气冷却腔和热电偶测温点。整个电极包括支座结构十分紧凑，同时实现了定位固定、各管件独立定向补偿热变形、供电、冷却、测温、气密和绝缘要求。

德国 VEK 加热子系统包括 5 个 SiC 启动加热元件(含 Inconel 690 套)，1 对空气冷却 Inconel 690 电极和 1 对小的圆柱形辅助加热 Inconel 690 电极[67]。日本 K2MOC 熔炉加热子系统包括 1 对空气冷却 Inconel 690 主电极、1 对空气冷却 Inconel 690 辅助电极、1 对 Inconel 690 附加电极和 1 个底部电极，启动加热元件为金属包裹的 SiC 加热器[31]。俄罗斯 EP-500 的钼电极插在熔炉底部，在熔化区有 2 组呈横向排列，在溢流区也有相应的钼电极加热。美国 WTP 新型熔炉的电极为安装在侧壁的 3 组 Inconel 690 合金电极[63]。

3.2.3 温度测量 温度测量是为运行人员提供熔炉各部位运行情况的温度数据。根据熔池内和上部炉腔温度测量点的温度数据间接判断熔池液位，是决定进料出料操作的最重要手段。温度测量用的热电偶使用铂–铂铑合金热电偶，所有测温部位都设置了 Inconel 690 合金保护套管，封闭的套管顶端外壁与被测点接触，尾端伸出至适当的部位，并焊有专用可远距离操作插接热电偶的热电偶插头，热电偶由此插头插入保护套管，顶端测温部位与保护套管顶端内壁接触。全部热电偶都可以远距离操作拆装[7]。

主要测温点包括：1) 熔池电极温度。热电偶从电极尾端的专用热电偶接头插入，电极尾部与热电偶保护套管的连接结构考虑二者热变形量的差别，具有分别进行热变形补偿的功能；2) 熔融玻璃液中和上部炉腔空间温度；3) 底部出料法兰和出料浇注玻璃液温度；4) 熔池底部熔融玻璃温度；5) 出料底部电极温度；6) 熔池启动电加热元件温度；7) 尾气温度；8) 熔池顶盖温度。

3.2.4 液位测量 玻璃液面是玻璃熔炉的主要热工参数。保持玻璃液面稳定就是保持熔炉加料与出料的平衡，它直接关系到玻璃熔化质量即温度设置的稳定性。在高放废液玻璃固化生产过程中，玻璃液位探测技术有铊铯式液位计和空气吹扫压差液位计。

1) 铊铯式液位计。德国 VEK 采用的是空气吹扫铊铯式液位计直接测量液位方法[22, 69]。其原理是基于 1 种特殊的汲取管测量，当玻璃出料时开始传送压力信号。VEK 熔炉初始出料时的压力为 500 Pa，随着玻璃液位的降低，铊铯内压力减小，当铊铯式液位计从玻璃液面完全出来后，压力信号消失。当停止出料后，液位会缓慢上升，铊铯内的压力逐渐增大。其测量原理如图 8[22]。

2) 空气吹扫压差液位计。我国中核四川环保工

程有限公司 VPC 玻璃固化装置采用空气吹扫压差液位计。空气吹扫压差液位计将液面高度的测量转化为压差的测量，其原理如图 9 所示。净化后的压缩空气经过减压阀后，进入恒流器，再经转子流量计后，以一定流量均匀地送入吹气测量管，当长吹气测量管内气体压力高于其下端到液面的液柱静压时，该吹气测量管下端便连续不断地吹出气泡。由于吹气量很小，在忽略管道阻力等其它影响因素的情况下，可以认为压差变送器的高压腔所受的压力等于长吹气测量管内的压力[7, 70]。

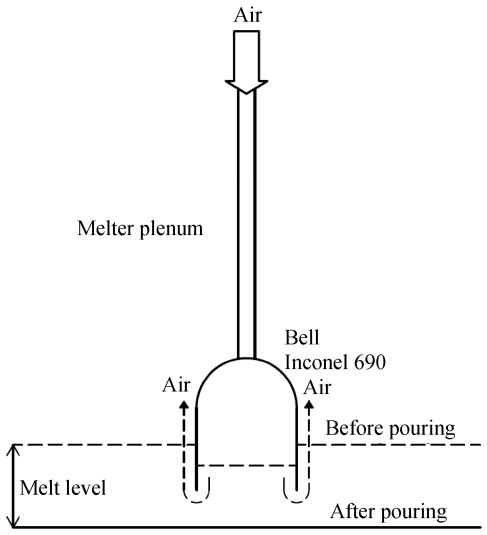


图 8　铃铛式玻璃液位计[22]

Fig. 8　Schematic diagram of the bell melt level detection system[22]

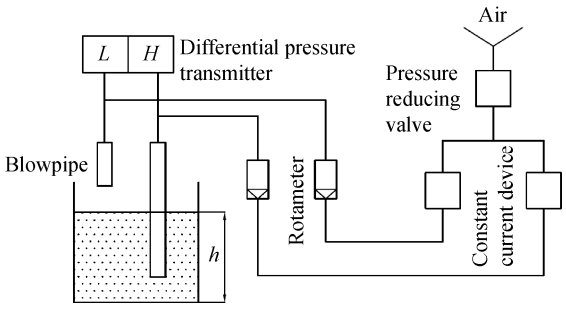


图 9　空气吹扫压差液位计[71]

Fig. 9　Schematic diagram of Air Purge Set of Liquid Level Measurement[71]

由于另外一个吹气测量管插入较浅且不和液体接触，虽然有一定流量的气体通过，但在忽略了管道阻力等影响因素的情况下，差压变送器低压腔所受的压力就等于炉腔内压力(炉内压力可通过压力计测得)，即不受压力。因此，差压变送器所测量的差压值 ΔP 就等于长吹气测量管下端到液面的液柱静压值[71]。压差 ΔP 和液位 h 有以下关系：

$$h = \Delta P / \rho g \tag{1}$$

式中：ρ 为液体密度；g 为重力加速度。

3.2.5　出料　　当玻璃熔炉中的玻璃液位达到设定出料液位高度时，开始进行出料。Joule 加热陶瓷炉常用出料方式为空气提升溢流出料和底部冻融阀出料。底部冻融阀出料分为单区感应加热冻融阀出料和双区冻融阀感应加热出料。美国采用空气提升溢流出料技术，德国和日本采用底部冻融阀出料技术。其中，德国采用单区感应加热冻融阀出料，日本采用双区冻融阀感应加热出料[31, 66, 72]。

1) 炉底底部冻融阀出料技术。底部出料系统如图 10 所示[59]，主要由炉底砖、出料法兰管及其支撑件、出料管、出料口、中频感应线圈、中频电源及冷却系统、电/冷空供给及测温等辅助件等部件组成。炉底砖为高铬刚玉电熔砖，Inconel 690 出料法兰管紧贴砖下表面。带中频感应加热线圈的底部出料套是一个可以整体拆装的装置，可以利用专用拆装装置远距离操作该装置，其作用为在底部出料时提供中频感应加热，以熔化封堵出料管的玻璃，并使温度波动大，冷热循环频繁的加热感应圈可以远距离操作维修更换，与产品容器相接形成密封出料，防止出料时的挥发气体四处逸散，并用管道排出至尾气处理系统[7, 59]。

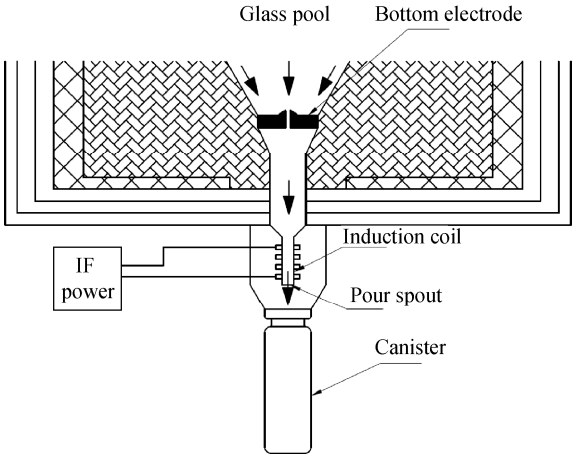


图 10　底部出料原理图[59]

Fig. 10　Schematic diagram of Glass Pouring from the Bottom of the Melter[59]

为了解决出料时的玻璃拉丝影响下一次出料时的玻璃流向偏向问题，日本 Joule 加热陶瓷炉出料系统采用双区感应线圈加热的出料方式。在开始出料时，开启出料管上端感应加热线圈开始出料。在停止出料时，出料管上端冷却，开启下端感应线圈，将出料管下端玻璃排尽，防止玻璃在出料口形成拉

丝[31–32, 72]。

2) 空气提升溢流出料技术。溢流出料采用了连通管的原理(如图 11 所示)[7, 73]。在出料时，用供气管向提升道内注入气体，该处的玻璃液密度比熔池内的小，使得提升道内熔融玻璃液位上升至溢流道处，然后利用自身的重力沿溢流道流出熔炉进入产品容器中。溢流出料系统一般由出料室、供气管、提升道、溢流道、加热器、出料管等部件组成。溢流出料的耐火材料类似于熔炉炉体，从内至外保温性能增强，耐腐蚀性减弱[7,59]。美国 WVDP 装置溢流出料部分耐火材料为高铬熔铸耐火材料 Monofrax E[37, 40]。

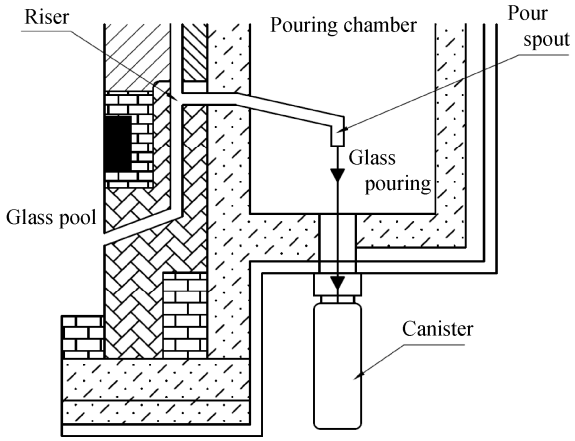


图 11 空气提升溢流出料原理图[7, 73]

Fig. 11 Schematic diagram of Air-lift Overflow Glass Pouring[7, 73]

溢流出料区域有出料启动加热元件，其作用为将溢流区水平流道的温度加热至 900 ℃左右，随后将 Inconel 690 合金电极投入运行，以维持合适的出料温度。

Joule 加热陶瓷炉的 2 种出料方式各有优缺点，选择何种出料方式与高放废液成分和熔炉的运行工艺密切相关。底部冻融阀出料具有排料耗时短、不受熔池液位限制、有利于铂族元素及时排出、便于熔炉排空玻璃液等优点。其缺点为熔池内玻璃液位变化大、上部电极参数变化大造成电极腐蚀不均匀、不适合易结晶玻璃的出料，且如果在熔炉运行的过程中有耐火材料破损掉落，会堵塞漏料管造成漏料困难。空气提升溢流出料具有熔池内液位稳定、电极参数变化小等优点。其缺点为熔炉体积大、漏料时间长、玻璃液提升通道腐蚀严重、漏料受玻璃液位控制且玻璃液排空不完全等[7]。根据这 2 种出料方式的特点，铂族金属含量高的动力堆高放废液适合用底部冻融阀出料，铂族金属含量低的生产堆高放废液适合用空气提升溢流出料。

3.2.6 鼓泡 高放废液玻璃固化鼓泡搅拌技术在 20 世纪 90 年代被 Duratek 发明[74]，用来提升熔炉的熔化率。实验证明在鼓泡搅拌的作用下，Joule 加热陶瓷炉的熔化率可以提高 2～4 倍[11, 15, 74–79]。

鼓泡搅拌的目的是均化玻璃液，阻止铂族金属和晶相沉淀，防止熔炉底部温度下降。在鼓泡器的设计上要尽量增加鼓泡器的寿命，另一方面要防止鼓泡器堵塞。为实现这 2 个目的，鼓泡器选材使用 Inconel 690 合金，形状如图 12 所示为“J”形[80]，在鼓泡器的孔口处，外包一层铂金防止孔口腐蚀导致孔口变大。为防止孔口之间互相影响导致部分孔口堵塞，每个孔口应独立供气，所供气体为空气、氮气或者氩气。鼓泡器在液位线的上端部分是抗腐蚀的薄弱环节，在此部分焊接一个加强筋，材质为 Inconel 690，上端和下端均焊接在供气管上，中间填充氧化镁粉或莫来石耐火材料。鼓泡器在焊接加强筋后大大提高了其使用寿命[73, 80]。

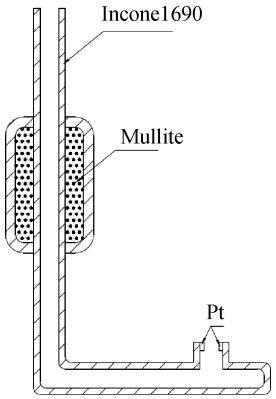


图 12 鼓泡器[80]

Fig. 12 Air bubbler[80]

3.3 尾气净化

Joule 加热陶瓷炉的尾气净化通过尾气处理系统实现。其主要功能是去除熔炉中工艺尾气的放射性物质、颗粒物、气溶胶、冷凝尾气中的水蒸气和控制熔炉系统的压力。

尾气处理系统的首要功能是尾气净化。在熔炉和尾气处理系统的连接段，熔炉尾气通过气膜冷却器流出熔炉进入尾气系统，气膜冷却器通有空气，在其管壁上形成一种气膜，从而达到使尾气降温，减少尾气中颗粒物烧结后附着在管壁上的目的。德国玻璃固化装置还在气膜冷却器上安装一种压力装置，可定期向气膜冷却器及尾气管中吹出高压气流，

清扫管壁上的积尘和结垢[59]。法国 R7/T7 装置的熔炉和尾气处理系统的连接段，在垂直部分有机械振动装置，使管内的沉积物进入煅烧炉。在水平段，安装有水喷射装置使可能的沉积物在水的冲刷下流向湿法除尘器[81]。

德国 VEK 尾气处理系统包括湿法部分和干法部分。由气膜冷却器出来的尾气首先进入湿法尾气净化部分。湿法尾气净化部分包括湿法除尘器、冷凝器、喷射洗涤器、氮氧化物吸收塔和高效除雾器(HEME)。湿法除尘器和冷凝器在湿法尾气净化部分的前端，靠近熔炉，为了承受尾气高温和腐蚀，湿法除尘器和冷凝器均由 Incoloy 825 制造。湿法除尘器洗涤液中含有尾气中夹带的颗粒物要定期返回到熔炉中进行玻璃固化，是尾气系统中最容易发生堵塞、最易腐蚀的设备。该设备(装置)应设计成通过跨接管和快接头与其他设备相连，以便于整体进行远距离更换。冷凝器的后端是喷射洗涤器和氮氧化物吸收柱。湿法除尘器的废液直接循环进入工艺流程，冷凝液和其他 2 次废液在经过蒸发浓缩后再循环进入固化工艺流程。干法尾气净化部分包括玻璃纤维过滤器、加热器、碘过滤器(如果需要)、高效过滤器(HEPA)和引风机[58]。

尾气的脱硝是一个重要环节，德国 VEK 的脱硝是通过氮氧化物吸收柱来实现的。用水吸收氮氧化物的过程主要包括以下几点[7]：

对二氧化氮：

$$NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g) \quad (2)$$

$$N_2O_4(g) \rightarrow N_2O_4(l) \quad (3)$$

$$N_2O_4(l) + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \quad (4)$$

因为 HNO_2 不稳定：

$$2HNO_2 \rightarrow NO_2(g) + NO(g) + H_2O \quad (5)$$

对一氧化氮 NO：

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \quad (6)$$

随后的氮氧化物处理按照二氧化氮过程进行。

美国汉福特 WTP 玻璃固化装置包括浸没床湿法除尘器、湿法静电除尘器高效过滤器、高效除雾器(HEME)、高效过滤器(HEPA)、汞吸收器、热催化氧化单元(TCO)、SCR 脱硝、苛性碱床洗涤器，最后经烟囱排放[82–83]。WTP 和 VEK 尾气处理系统的最大区别在于脱硝方案不同，WTP 采用选择性催化还原法(SCR)脱硝。SCR 脱硝是用还原剂(NH_3)在金属催化剂的作用下，将氮氧化物还原为对大气无害的氮气和水。

尾气净化系统的另一项重要功能是维持熔炉内压力。通常在系统设计中，设计为负压控制，并考虑系统负压的自调，尤其是以熔炉压力作为调节对象，熔炉压力对系统补气阀实行调节，以稳定系统压力[84–85]。

3.4 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化关键技术分析

在 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化关键技术中，进料技术和尾气净化技术可以参考其他行业的相关工艺技术，技术难度相对较低。熔炉工艺技术是 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术中技术难度最大的环节，其核心技术为熔炉结构设计和玻璃熔体出料方式。熔炉结构由所需要处理的高放废液成分确定，对于燃耗高、贵金属含量高的动力堆乏燃料后处理高放废液需采用锥底设计以利于沉积的贵金属排出；对于燃耗低、贵金属含量低的生产堆高放废液可采用平底设计，以增大熔池面积提高单位时间玻璃产率。在玻璃熔体出料方式的选择上，一般锥底熔炉对应底部冻融阀出料，而平底熔炉则对应溢流出料。底部冻融阀出料的技术难点在于玻璃熔体能漏的出还要能及时关住，否则将会发生出料管堵塞或玻璃固化体罐冒顶，玻璃液溢出。溢流出料的难点为出料室温度控制以防止玻璃液结晶堵塞出料通道和出料通道的腐蚀控制。

4 总结与展望

Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术经过 40 多年的发展，是全球范围内应用最广泛的玻璃固化技术。随着经济社会的不断发展，能源需求旺盛使得运行的核电站数目不断增加，随之而来的是乏燃料后处理高放废液的处理与处置问题，亟需发展单位时间内玻璃产率大、能有效解决贵金属沉积问题的玻璃固化技术，以满足核电技术可持续发展的要求。Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术的优点为熔炉尺寸不受限制，可以设计熔池表面积大的熔炉实现高的单位时间玻璃产率，也可通过设计锥形熔池底(锥度 45°～75°)达到在生产过程中排出沉积贵金属的目的。综合 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术在美、德、日、俄等国的工程应用，结合 Joule 加热陶瓷炉的特点和高放废液的成分，我国未来 Joule 加热陶瓷炉玻璃固化技术的研发重点建议为以下 2 个方面：

1) 熔炉结构设计

熔炉结构设计应结合本国高放废液的实际情况选择合适的熔炉结构。通过分析美、德、俄罗斯 3 国的 Joule 加热陶瓷炉可以发现，虽然均使用电极加热技术，但是这 3 国的熔炉结构差别很大。美国

和俄罗斯的高放废液处理量很大，为了增加高放废液的处理效率，设计了平底、侧面溢流出料的熔炉。而德国的高放废液量相对较少，但是贵金属问题比较突出，故使用的是锥底底部漏料的玻璃固化熔炉设计。另一方面，核电技术及乏燃料后处理技术的不断深化发展使得核燃料的利用率上升，有些废物玻璃固化温度上升，目前熔池设计温度 1 150 ℃已经不能满足应用需求，需要设计高温熔池以实现特殊成分玻璃固化，并提升玻璃产率[42]。高温熔池设计则对 Joule 加热陶瓷玻璃玻璃固化技术的另一个研发重点——关键材料提出了更高的要求。

2) 关键材料研究

熔炉寿命是 Joule 加热陶瓷炉的一个关键指标，其受限于熔炉使用的耐火材料和合金材料。在耐火材料方面，各国的实验及工程应用经验证明高铬的熔铸耐火材料具有更高的抗腐蚀性。在俄罗斯，接触玻璃液的耐火材料已经由熔铸锆刚玉耐火材料推荐为高铬的熔铸铬锆刚玉耐火材料。在美国，高铬的熔铸铬刚玉耐火材料被应用于腐蚀更严重的溢流出料部位(见表 1)。电极用合金材料的选择则与玻璃的成分和工艺温度相关，当处理难熔废物熔池温度较高时，需研究开发较耐高温的合金材料(如 Inconel MA758)[42]。当固化玻璃基质为腐蚀性更强的磷酸盐玻璃时，需研究开发更耐腐蚀的合金材料(如 Inconel 693)[86]。

参考文献:

[1] 徐凯. 核废料玻璃固化国际研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(7): 481–488.
XU Kai. Mater China (in Chinese), 2016, 35(7): 481–488.

[2] 钱敏, 凡思军,薛天锋 等. 高放废液硼硅酸盐玻璃固化配方研究进展[J]. 硅酸盐学报，2021, 49(10): 1–15.
QIAN Min, FAN Sijun, XUE Tianfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(10): 1–15.

[3] 李忠镝. 大型后处理厂高放废液玻璃固化工艺研究[C]//射性废物处理处置技术经验交流会, 黄山, 2005: 53–57.
LI Zhongdi，Study on glass immobilization for high level waste in large scale reprocessing Plant[C]//Radioactive Waste Treatment and Disposal Technology Experience Exchange Proceedings, Huangshan, 2005: 53–57.

[4] 陈亚君, 陆燕. 国外高放废液玻璃固化技术概览[J]. 国外核新闻, 2018(2) : 27–31.
CHEN Yajun, LU Yan, Foreign Nuclear News (in Chinese), 2018(2): 27–31.

[5] 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.

[6] OJOVAN M I. Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011: 230–292.

[7] 孙东辉, 浦永宁, 于喜来等. 高放废液玻璃固化电熔炉技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1995: 1–397.

[8] VIENNA John D. Nuclear waste vitrification in the US: Recent developments and future options[J]. Inter J Appl Glass Sci, 2010, 1 (3): 309–321.

[9] PEREZ J M, BARNES S M, KELLY S, et al. Vitrification testing and demonstration for the Hanford Waste Treatment and Immobilization Plant[C]//CHANDLER G T, FENG X ed. Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries V. Westerville: The American Ceramic Society. 2000: 1–19.

[10] KRUGER Albert A, PEGG IL, KOT WK, et al. Report-melter testing of new high Bismuth HLW formulations VSL-13R2770-1[R]. ORP-56288 Revision 0, Richland: ORP, 2013: 1–96.

[11] KRUGER Albert A, PEGG IL, CALLOW RA, et al. Testing of optimized bubbler configuration for HLW melter VSL-13R2950-1[R]. ORP-56287 Revision 0, Richland: ORP, 2013: 11–37.

[12] KRUGER A A, WANG C, GAN H, et al. Final report-crystal settling, redox, and high temperature properties of ORP HLW and LAW Glasses, VSL-09R1510-1[R]. ORP-56295 Revision 0, Richland: ORP, 2013: 8–59.

[13] GUILLEN D P, ABBOUD A W, POKORNY R, et al. Development of a validation approach for an integrated waste glass melter model[J]. Nucl Techn, 2018, 203(3): 244–260.

[14] LEE S, 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.

[15] LEE SeungMin, HRMA Pavel, POKORNY Richard, et al. Glass production rate in electric furnaces for radioactive waste vitrification[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(10): 5828–5842.

[16] KRUGER A A, Matlack K S, Jossph I, et al. Melt rate enhancement for high aluminum HLW (high level waste) glass formulation final report 08R1360-1[R]. ORP-44236 Revision 0, Richland: ORP, 2010: 13–69.

[17] OJOVAN M I, LEE W E, LEE W E. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation[M]. Oxford, 2010: 245–282.

[18] REMIZOV M B, Kozlov P V, BELANOVA E A, et al. Immobilization of Be-containing HLW in the aluminophosphate glass matrix: The results of the investigation and experience of its industrial introduction on an EP-500/5 vitrification furnace[J]. Glass Phys Chem, 2020, 46(1): 26–34.

[19] BORISOV GB, POLYAKOV AS, MANSOUROV OA: Safety issues of Russian EP-500 ceramic melter and the feasibility of its usage to vitrify Pu-containing materials[C]//LESLIE J ed. Nuclear Materials Safety Management Volume II. St. Petersburg: Springer, 1999: 85–94.

[20] 杨祖辉. 德国VEK玻璃固化厂的概貌与进展[C]//放射性废物处理处置学术交流会论文集, 厦门, 2007: 28–33.

[21] GRüNEWALD W, ROTH G, TOBIE W, et al. Cold demonstration of the VEK vitrification technology in a full-scale mock-up facility[C]// Waste Management Conference, Tucson, USA, 2000: 1–14.

[22] FLEISCH J, SCHWAAB E, WEISHAUPT M, et al. Cold test operation of the German VEK vitrification plant[C]//Waste Management Conference, Phoenix, USA, 2008: 1–7.

[23] ROTH G, WEISENBURGER S, FLEISCH J, et al. Process technique and safety features of the German VEK vitrification plant currently under commissioning[C]//International conference on nuclear energy systems for future generation and global sustainability; Tsukuba, Japan,

2005: 1–6.

[24] GRüNEWALD W, ROTH G, TOBIE W, et al. Commissioning and cold test operation of the German HLLW Vitrification Plant VEK[C]//Waste Management Conference, Tucson, USA, 2007: 1–9.

[25] FLEISCH J, GRUENEWALD W, PFEIFER W, et al. Radioactive start-up of the German VEK vitrification plant-10089[C]//Waste Management Conference, Phoenix, USA, 2010: 1–5.

[26] FLEISCH J, GRüNEWALD W, ROTH G, et al. Successful hot operation of the German vitrification plant VEK–results and experiences–11277[C]//Waste Management Conference, Phoenix, USA, 2011: 1–7.

[27] AOSHIMA A, UENO T, SHIOTSUKI M. New melter technology development in Tokai vitrification facility[C]//16th International Conference on Nuclear Engineering, Orlando, USA, 2008: 121–129.

[28] 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. Radiat Protect (in Chinese), 2020(1): 67–77.

[29] TSUBOYA T. The Japanese vitrification program[C]//Waste Management Conference, Tucson, USA，1988: 181–188.

[30] AOSHIMA A, TANAKA K. Vitrification technology development plan in Tokai reprocessing plant[C]//International Conference on Nuclear Engineering, Miami, USA, 2006 (42428): 913–921.

[31] SAKAI A, KOIKEGAMI H, MIURA N, et al. Development of glass melter technology for HLLW vitrification in Japan[C]//22nd International Conference on Nuclear Engineering, Prague, Czech Republic, 2014: 1–12.

[32] SAKAI A, KOIKEGAMI H, WEISENBURGER S, et al. Comparison of advanced melting process for HLW vitrification, Joule-Heated Ceramic-Lined Melter (JHCM) and Cold-Crucible Induction Melter (CCIM)[C]//International Conference on Nuclear Engineering, Shanghai, China, 2017: 1–11.

[33] BINGHAM P, CONNELLY A, HYATT N, et al. Corrosion of glass contact refractories for the vitrification of radioactive wastes: a review[J]. Inter Mater Rev, 2011, 56(4): 226–242.

[34] 武丽华, 陈福, 李慧勤. 玻璃熔窑耐火材料[M]. 北京：化学工业出版社, 2009: 112–188.

[35] SOKOLOV V A, GASPARYAN M D, REMIZOV M B, et al. Corrosion resistance of refractories in melts of glasses used to immobilize radioactive wastes[J]. Refract Ind Cerm, 2016, 57(2): 160–163.

[36] SOKOLOV V A, GASPARYAN M D. Refractory materials for the melters of plants used in vitrification of radioactive wastes[J]. Refract Ind Ceram, 2010, 51(3): 183–186.

[37] SELLKREGG K. Refractories role of containment[C]//Proceedings of the 4th ICG Wuhan Winter School Wuhan, Wuhan, China, 2018: 1–44.

[38] JANTZEN C M, IMRICH K J, BROWN K G, et al. High chrome refractory characterization: part I. Impact of melt reduction/oxidation on the corrosion mechanism[J]. Inter J Appl Glass Sci, 2015, 6(2): 137–57.

[39] JANTZEN C M, IMRICH K J, PICKETT J B, et al. High chrome refractory characterization: part II. Accumulation of spinel corrosion deposits in radioactive waste glass melters[J]. Int J Appl Glass Sci, 2015, 6(2): 158–171.

[40] SELKREGG K. Fusion cast refractories: Roles of containment[J]. Am Ceram Soc Bull, 2018, 97: 21–28.

[41] ELMORE M R, JENSEN G A. Materials selection for process equipment in the Hanford waste vitrification plant[R]. PNL-7729, Richland: PNNL, 1991: 17–76.

[42] MATLACK K S, PEGG I L. Advanced joule heated melter design to reduce Hanford Waste Treatment Plant operating costs-11131[C]//Waste Management Conference, Phoenix, USA, 2011: 1–9.

[43] EVANS G. Fusion cast refractories for the glass industry[J]. Glass Technol, 2005, 46(6): 355–363.

[44] BORISOV G, VOLCHOK Y Y, PASTUSHKOV V, et al. Tests of new refractories for the masonry of the ÉP-500 ceramic melter[J]. Atom Energy, 2007, 102(3): 211–216.

[45] SOKOLOV V, GASPARYAN M, REMIZOV M, et al. Selection of refractory materials for electric furnaces used for radioactive waste vitrification[J]. Refract Ind Ceram, 2019, 59(6): 612–615.

[46] SOKOLOV V, MALYSHEVA T Y. Structure and corrosion properties of fusion cast high-chromium refractories[J]. Novye Ogneupory, 2006, 6(1): 37–41.

[47] HAYWARD P J, GEORGE I, WOODS M, et al. An evaluation of electric melter refractories for contact with glass used for the immobilization of nuclear waste[J]. Glass Technol, 1987, 28(1): 43–49.

[48] LINNOT C, MOITRIER L, ROUX Y M L B, et al. Chromium oxide refractory material[P]. US Patent, 9061930B2, 2015–6–23.

[49] 沈观清. 玻璃窑内的电极应用[J]. 玻璃与搪瓷, 2004, 32(4): 34–37.
SHENG Guanqing. Glass Enamel(in Chinese), 2004, 32(4): 34–37.

[50] IVERSON D C, BICKFORD D F. Evaluation of materials performance in a large-scale glass melter after two years of vitrifying simulated SRP defense waste[J]. MRS Proc, 1985, 44: 839–845.

[51] IMRICH K. Metallurgical evaluation of an Inconel 690 insert from a radioactive waste glass melter pour spout[R]. WSRC-MS-98-00870, Aiken: Savannah River Site, 1999: 1–5.

[52] SPEARING D R, SMITH G L, SUNDARAM S K. Environmental issues and waste management technologies in the ceramic and nuclear industries VII[C]//Transportation Electrification Conference and Expo, Indiana, USA, 2002: 1–8.

[53] ZHU D, KIM C W, DAY D E. Corrosion behavior of inconel 690 and 693 in an iron phosphate melt[J]. J Nucl Mater, 2005, 336 (1): 47–53.

[54] DAY D E, RAY C S. A review of iron phosphate glasses and recommendations for vitrifying Hanford waste[R], INL/EXT-13-3089 Rev. 1, Idaho: INL, 2013: 1–59.

[55] REIGEL Marissa M, IMRICH Ken J, JANTZEN Carol M. Corrosion evaluation of melter materials for radioactive waste vitrification[C]// JOSEF M ed. Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies IV, Hoboken: Wiley, 2015: 83–96.

[56] GAN H, BUECHELE A, KIM C-W, et al. Corrosion of inconel-690 electrodes in waste glass melts[J]. MRS Online Proc Libr Arch, 1999, 556: 287–294.

[57] MERRILL R A, WHITTINGTON K F, PETERS R D. Vitrification of high sulfate wastes[R]. PNL-SA-24672, Richland: PNL, 1994: 1–6.

[58] FLEISCH J, KUTTRUF H, LUMPP W, et al. Vitrification facility Karlsruhe (VEK)–steps from planning to realization[C]//Waste Management Conference, Tucson, USA, 2000: 1–9.

[59] 张威. 高放废液玻璃固化陶瓷电熔炉工艺系统的设计与研究[C]//放射性废物处理处置学术交流会论文集, 厦门, 2007: 53–60.
ZHANG Wei, Design and research on process system of high-level liquid waste glass solidification ceramic electric furnace[C]// Radioactive Waste Treatment and Disposal Academic Exchange

Proceedings, Xiamen, 2007: 53–60.

[60] RAY JW, CULBERTSON BH, MARRA SL, et al. DWPF Glass Product Control Program[R]. WSRC-IM-91-116-6, Rev 5, Aiken: SRNL, 2004: 3–51.

[61] 颜迎春. 高放废液玻璃固化工艺中高放废液输送设备的选择[C]//放射性废物处理处置技术经验交流会, 黄山, 2005: 154–159.
Yan Yingchun, Selection of high-level waste liquid conveying equipment in high-level liquid waste glass vitrification process[C]//Radioactive Waste Treatment and Disposal Technology Experience Exchange Proceedings, Huangshan, 2005: 154–159.

[62] 樊燕芳, 徐聪, 景山. 可逆流体换向装置一些基本问题的试验研究[J]. 核科学与工程, 2008, 28(3): 280–288.
FAN Yanfang, XU Chong, JING Shan. Chin J Nucl Sci Eng (in Chinese), 2008, 28 (3): 280–288.

[63] SE Kelly. A Joule-heated melter technology for the treatment and immobilization of low-activity waste[R]. RPP-48935, Rev.0, Richland: RPP, 2011: 1–49.

[64] RAMSEY William G, GRAY Michael F, CALMUS Ronald B, et al. Next generation melter (s) for vitrification of Hanford waste: Status and direction[C]//Waste Management Conference, Phoenix, USA, 2011: 1–10.

[65] POLYAKOV A, BORISOV G, MOISEENKO N, et al. Experience in operating the ÉP-500/1R ceramic melter for vitrification of liquid high-level wastes[J]. Atom Energy, 1994, 76(3): 181–185.

[66] 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.

[67] PEREZ JR J M, BICKFORD D F, DAY D E, et al. High-level waste melter study report[R]. PNNL-13582, Richland: PNNL, 2001: 13–210.

[68] GRÜNEWALD W, ROTH G, TOBIE W, et al. The role of the platinum group elements ruthenium, rhodium and palladium in the vitrification of radioactive high level liquid waste using joule heated ceramic lined waste glass melters[J]. Glass Technol, 2008, 49 (6): 266–278.

[69] WEISENBURGER S, GRUENEWALD W, ROTH G, et al. Overview and new developments concerning measurement methods of glass level in large-scale radioactive waste glass melters[C]//International Conference on Nuclear Energy Systems for Future Generation and Global Sustainability, Tsukuba, Japan, 2005: 1–4.

[70] DUIGNAN M R. Final report full-scale test of DWPF advanced liquid-level and density measurement bubblers[R]. WSRC-TR-97-0103, Aiken: SRTC, 1997: 1–84.

[71] 张平发. 液位测量吹气装置的研究[J]. 化工自动化及仪表, 2003, 30(1): 60–62.
ZHANG Faping. Control Instrum Chem Ind (in Chinese), 2003, 30(1): 60–62.

[72] SASAKI N. Freeze valve having multiple heating-cooling means[P]. US Patents, 4460398, 1984–7–17.

[73] KRUGER A A, JOSEPH I, MATLACK K S, et al. HLW melter control strategy without visual feedback VSL-12R2500-1 Rev 0[R]. ORP-53936 Revision 0, Richland: ORP, 2012: 9–44.

[74] BOWAN B W, MEIGS R, SMITH E C. Bubbling as a means to enhance Joule Heated Ceramic Melter production rates for vitrifying radioactive wastes[C]//Proceedings of the 106th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Indiana, USA, 2004: 21–30.

[75] GUILLEN D P. Bubbling behavior in a waste glass melter[C]//8th International Conference on Computational and Experimental Methods in Multiphase Flow, Donna Post Guillen, USA, 2015: 1–13.

[76] KRUGER, A A, JOSEPH, et al. Final report - engineering study for DWPF bubblers, VSL-10R1770-1, Rev. 0, dated 12/22/10[R]. ORP-56289 Revision 0, Richland: ORP,2013: 7–34.

[77] POKORNY R, HILLIARD Z J, DIXON D R, et al. One-dimensional cold cap model for melters with bubblers[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(10): 3112–3118.

[78] PEREZ J, CHAPMAN C, MOHR R, et al. Development and demonstration of an air bubbler design to meet high-level waste melter production rate requirements of the Hanford waste treatment and immobilization plant[C]//Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, Glasgow, Scotland, 2005: 1324–1331.

[79] MATLACK K S, PEGG I L. Advances in JHCM HLW vitrification technology at VSL through scaled melter testing[C]//Josef M ed. Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies II: Ceramic Transactions, Hoboken, Wiley, 2013, 241: 47–58.

[80] DE MACEDO P B, MOHR R K, HOJAJI H, et al. Air bubbler to increase glass production rate[P]. US Patent, 6334337. 2002–1–1.

[81] GIROLD C, DELAUNAY M, DUSSOSSOY J L, et al. Cold Crucible Induction Melter (CCIM) demonstration using a representative Savannah River Site sludge simulant on the large-size pilot platform at the CEA-Marcoule[C]//Waste Management Conference, Phoenix, USA, 2008: 1–11.

[82] COZZI A D, MCCABE D J. Phase 1 Testing results of immobilization of WTP effluent management facility evaporator bottoms core simulant[R]. SRNL-STI-2016-00675, Aiken: SRNL, 2017: 1–20.

[83] JOSEPH I, BOWAN Ii B W, GAN H, et al. High aluminum HLW glasses for Hanford's WTP[C]//Waste Management Conference, Phoenix, USA, 2010: 1–13.

[84] SMITH III F. Control loop tuning and surge response for Hanford WTP melter offgas systems[R]. WSRC-TR-2003-00434, Rev. 0, Aiken: SRNL, 2003: 1–63.

[85] PEGG IL. Basic considerations in the application of vitrification technologies[C]//MICHAEL G, CARLTON C ed. Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes: 3rd Volume, ASTM STP 1240, West Conshohocken, PA, USA, 1996: 1–16.

[86] HSU J H, NEWKIRK J W, KIM C W, et al. Corrosion of inconel 690 and inconel 693 in an iron phosphate glass melt[J]. Corros Sci, 2013, 75: 148–157.