

高放废液玻璃固化中配合料的玻璃化过程与建模

徐冬青^{1,2}, 李路瑶^{1,2}, 贾子强^{1,2}, 徐 凯^{1,2}

(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 中国核电工程有限公司-武汉理工大学玻璃固化技术联合实验室, 北京 100840)

摘 要: 高放废液玻璃配合料在冷帽层向玻璃态的转化过程及模型构建是准确仿真模拟高放废液玻璃固化熔炉的重要依据。为澄清高放废液玻璃固化过程中配合料向玻璃态的转化过程, 分析了配合料在冷帽层的物相转变与结构特征。结果表明: 冷帽包括上部反应层(100~700 °C)与下部泡沫层(700~1 000 °C), 其中脱水及硝酸盐的分解集中在反应层, 而连续熔体出现、中间物相生成与溶解发生在泡沫层。基于质量守恒方程和实验结果, 将反应层简化为一维传质模型并建立了配合料向玻璃态转变的转化率方程, 定量描述了配合料结晶水脱去(100~400 °C)、硝酸盐熔融(200~300 °C)和硝酸盐分解(400~700 °C) 3 大主要反应随温度变化的反应速率, 为后续熔炉仿真模型提供了数值依据。

关键词: 高放废液; 玻璃固化; 配合料; 物相转变; 冷帽; 转化率模型

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-2009-08

网络出版时间: 2023-05-05



Feed-to-Glass Conversion and Modeling During High-Level Liquid Waste Vitrification

XU Dongqing^{1,2}, LI Luyao^{1,2}, JIA Ziqiang^{1,2}, XU Kai^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. CNPE-WHUT Joint Laboratory of Nuclear Waste Vitrification Technology, Beijing 100840, China)

Abstract: The feed-to-glass conversion within the cold cap and the mathematical modeling of the process are of great concern for the accurate simulation of the melter for vitrification of high-level liquid waste (HLLW). To figure out the feed-to-glass conversion during the HLLW vitrification, the phase transitions and structural features within the cold cap were investigated. The results show that the cold cap consists of the upper reaction layer (at 100–700 °C) and the lower foam layer (at 700–1 000 °C). The dehydration and nitrate decomposition occur in the reaction layer, while the continuous melt as well as the formation and dissolution of intermediate phases appear in the foam layer. The reaction layer can be simplified into a one-dimensional mass transfer model based on the mass conservation equation and experimental results. Subsequently, the kinetic equation of feed-to-glass conversion is proposed to quantitatively describe the three reaction rates of dehydration (at 100–400 °C), and melting (at 200–300 °C) and decomposition (at 400–700 °C) of nitrates as functions of temperature in the reaction layer, providing some crucial parameters for melter simulation.

Keywords: high-level liquid waste; vitrification; feed; phase transformation; cold cap; conversion kinetics model

核能是一种高效清洁能源, 具有能量密度高、发电量稳定、长期运行成本低等优势, 可有效降低碳排放, 助力中国实现“双碳”目标^[1]。为保障核能可持续性发展, 中国已经确立了核燃料闭式循环

路线, 但不可避免产生高放废液(HLLW), 其具有放射性比活度高、放射性核素半衰期长、生物毒性高等特点, 若不能安全妥善处理, 将会严重制约我国核电发展^[2]。玻璃固化技术是目前全球唯一工业应

收稿日期: 2022-12-13。 修订日期: 2023-03-14。

基金项目: 国家自然科学基金(U2241290 和 21876138)。

第一作者: 徐冬青(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 徐 凯(1982—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-12-13. Revised date: 2023-03-14.

First author: XU Dongqing (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 791627638@qq.com

Correspondent author: XU Kai (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: kaixu@whut.edu.cn

用且发展最为成熟的高放废液处理手段, 其中第 3 代玻璃固化技术—Joule 加热陶瓷电熔炉(JHCM)技术, 由于处理能力大、操纵便捷, 已成为工业化应用最为广泛的高放废液固化处理技术^[3-4]。在 Joule 加热陶瓷电熔炉中, 一般将废液与基础玻璃从顶部注入熔炉, 在玻璃熔池顶部形成 1 个约 90% 覆盖率的未熔物反应层, 即冷帽^[5-6]。高放废液组成复杂, 一般包含 20 种以上组分, 当其与基础玻璃(或玻璃添加剂)从冷帽顶部向下迁移时, 将在十几到几十厘米范围内经历近千摄氏度的温度变化, 发生复杂的物理化学反应与物相转变, 实现从高放废液玻璃配合料(高放废液与基础玻璃的混合物)向玻璃态的转化^[7-12]。仿真模拟冷帽层配合料向玻璃态转化过程是安全、高效运行玻璃固化熔炉的理论依据。

冷帽层高放废液玻璃配合料的熔化过程由配合料传热和转化动力学控制^[13-14], 通过明晰配合料的物相转变信息及冷帽结构特征, 可建立有效的配合料转化动力学方程, 即转化率方程, 进而准确计算冷帽层配合料的熔化速率。由于高放废液玻璃配合料组分繁多, 熔制过程发生的物理化学反应极其复杂, 建模时需对配合料向玻璃态转化过程进行简化, 故配合料转化率方程的准确性直接影响高放废液玻璃固化熔炉数值模型的可靠性。为了建立更加精确的转化率方程, 各国学者利用不同方法尝试对配合料转化过程进行建模。例如: 日本东京工业大学的 Ueda^[15]和美国太平洋西北国家实验室的 Ferkl^[16-17]根据不同温度下添加剂 SiO_2 在配合料中的溶解度建立了冷帽层转化率方程; 捷克布拉格化工学院的 Pokorny^[18]和美国太平洋西北国家实验室的 Rodriguez^[19]与 Pierce^[20]等使用 Kissinger 法, 基于配合料的热失重(TGA)数据建立了冷帽反应层气体逸出反应转化率方程。

然而, 国外高放废液组成与国内废液化学成分差别较大, 且国外玻璃形成剂均以矿物原料或化学试剂的形式引入, 导致国内外高放废液玻璃配合料组成差异大, 因此现有转化率方程不能准确描述我国高放废液玻璃配合料向玻璃态的转化过程。基于此, 本工作针对玻璃固化项目公开的高硫高钠玻璃配方^[21]拟建立冷帽层配合料转化率方程, 为最终高放废液玻璃固化熔炉仿真模拟奠定基础。

为了对转化率方程建立提供详细的配合料物相转变与结构特征信息($T > 100\text{ }^\circ\text{C}$), 运用综合热分析仪—质谱联用仪分析模拟高放废液玻璃配合料在升温过程中的质量变化、吸放热及气体逸出规律, 使

用 X 射线衍射分析仪确定不同温度的生成物物相, 采用 X 射线断层扫描仪和扫描电子显微镜分别表征不同温度段配合料的三维结构和表面微观形貌, 基于以上实验结果, 构建冷帽层配合料一维传质模型, 并建立配合料向玻璃态转化的转化率方程。

1 实验

1.1 样品制备

参照玻璃固化项目高硫高钠高放废液公开的玻璃配方制备模拟高放废液^[21], 成分见表 1, 实验所用药品均为市售分析纯。参考 Henager^[22]所述的模拟废液配制步骤, 按照溶解度顺序将各试剂依次溶于稀硝酸溶液中, 最终得到 H^+ 浓度为 1.5 mol/L 的模拟高放废液。模拟废液用电动搅拌器以 1.7 r/s 的转速搅拌, 于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的加热台上恒温加热约 4 h , 待废液完全蒸干后, 在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 环境中干燥 24 h , 随后在玛瑙研钵中破碎并研磨均匀, 得到模拟高放废液干燥物粉末。

表 1 模拟高放废液(HLLW)与基础玻璃原料组成
Table 1 Compositions of simulated high level liquid waste (HLLW) and glass frit feed

Simulated HLLW	$c/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Glass frit feed	Mass fraction w/%
NaNO_3	113.95	SiO_2	42.32
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.68	H_3BO_3	20.52
$\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39.87	CaCO_3	11.31
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.02	Na_2CO_3	7.07
$\text{Al}(\text{OH})_3$	13.49	Li_2CO_3	5.08
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	9.53	BaCO_3	4.21
Na_2SO_4	8.15	MgO	4.12
V_2O_5	5.00	Al_2O_3	3.49
H_2MoO_4	1.33	V_2O_5	1.41
KNO_3	1.14	Sb_2O_5	0.47
CsNO_3	1.01		
TiO_2	0.91		
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.82		
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.54		
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.33		
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.22		
KMnO_4	0.15		
Total	310.12	Total	100.00
$\text{HNO}_3(\text{mol/L})$	1.5		

c is component concentration in HLLW, and w is mass fraction.

依据表 1 中基础玻璃所需原料, 称取试剂并混合均匀后置于刚玉坩埚中, 在 $1\text{ }300\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中熔融 1.5 h , 熔制均匀的玻璃液在钢板上淬冷, 随后经破碎、研磨, 得到粒径小于 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的基础玻璃粉末。

按表 2 所设计的模拟高放废物玻璃目标组成(废物氧化物包容率为 16% , 质量分数), 分别称取

模拟高放废液干燥物粉末和基础玻璃粉末, 混合均匀后作为模拟废物玻璃配合料。

为研究配合料在冷帽层不同温度段的物相反应与结构变化, 分别对模拟高放废液干燥物和模拟废物玻璃配合料进行热处理实验。称取 10 g 样品于 75 mL 刚玉坩埚中, 待处理样品在马弗炉中以 10 °C/min 的升温速率从 100 °C 升温至 1 100 °C, 每隔 100 °C 取出 1 个样品, 在空气中自然冷却, 获得热处理样品。

表 2 模拟 HLLW 玻璃目标组成
Table 2 Target compositions of the simulated HLLW waste glass w/%

Component	Simulated HLLW	Glass frit	Waste glass
SiO ₂		44.91	44.91
B ₂ O ₃		12.26	12.26
CaO		6.72	6.72
Na ₂ O	6.68	4.39	11.07
MgO		4.37	4.37
Al ₂ O ₃	1.31	3.70	5.01
BaO	0.02	3.47	3.49
Li ₂ O		2.18	2.18
V ₂ O ₅	0.74	1.50	2.24
Sb ₂ O ₅		0.50	0.50
TiO ₂	0.13		0.13
Fe ₂ O ₃	2.92		2.92
La ₂ O ₃	2.22		2.22
SO ₃	0.68		0.68
NiO	0.53		0.53
Cr ₂ O ₃	0.27		0.27
MoO ₃	0.17		0.17
Cs ₂ O	0.11		0.11
K ₂ O	0.08		0.08
P ₂ O ₅	0.06		0.06
SrO	0.04		0.04
Y ₂ O ₃	0.01		0.01
MnO ₂	0.01		0.01
SUM	16.00	84.00	100.00

La₂O₃ is instead of UO₂.

1.2 测试表征

分别称量 20 mg 模拟高放废液干燥物和基础玻璃粉末, 使用综合热分析仪(TG-DSC)记录模拟高放废液干燥物和基础玻璃在升温过程中的吸放热行为及质量损失变化, 同时借助综合热分析仪—质谱联用系统(TG-DSC-MS, STA449 F3, 德国耐驰公司)分析模拟废物玻璃配合料在热处理过程中的析出气体成分。测试过程中利用氩气作为保护气氛, 以 10 °C/min 的升温速率从 100 °C 升至 800 °C。

利用 X 射线衍射分析仪(XRD, D8 Advance, 德国布鲁克公司)分析不同热处理温度下样品的物相转变。仪器运行过程中, 使用 Cu K_α 靶材辐射样

品, 额定电压 40 kV, 额定电流 40 mA, 入射波长 $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, 在 2θ 为 20°~70°范围内以 0.03°/s 的扫描速度进行测试。根据衍射峰的相对强度, 对反应过程中产生的物相进行半定量分析。

利用 X 射线断层扫描仪(X-CT, Xradia 510Versa, 德国蔡司公司)和场发射扫描电子显微镜(SEM, ULTRAPLUS, 德国蔡司公司)技术分析 400、600、700 °C 与 900 °C 时热处理模拟废物玻璃配合料样品的结构变化, 其中 X-CT 用于样品三维结构分析, SEM 用于样品表面微观形貌观察。

2 结果与讨论

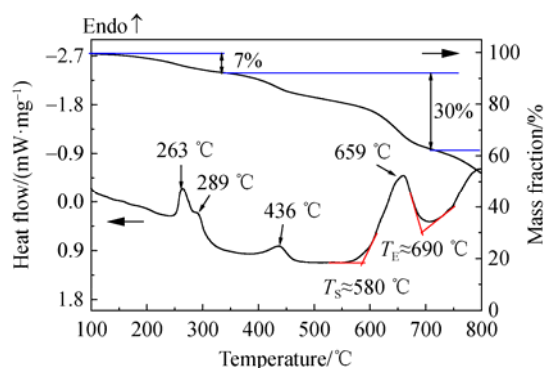
2.1 样品综合热分析

图 1a 和图 1b 分别为模拟高放废液干燥物和基础玻璃样品在 10 °C/min 升温速率下的 TG-DSC 曲线。由图 1a 可知, 模拟高放废液干燥物在整个升温过程中表现为连续的质量损失, 且质量损失过程中均出现明显的吸热现象。其中, 200~300 °C 间出现 2 个重叠的吸热峰, 分别对应结晶水的损失(263 °C)与硝酸盐的熔融(289 °C); 400~500 °C 间存在 1 个较弱的吸热峰, 对应硝酸盐的初步分解(436 °C); 600~700 °C 处出现最强吸热峰(659 °C), 并伴随较大的样品质量损失, 表明硝酸盐的分解反应主要在此温度范围进行, 分解反应起始温度 T_s 约为 580 °C, 反应结束温度 T_E 约为 690 °C; 700~800 °C 间, 模拟高放废液干燥物有一定的质量损失, 可能是由于未反应完全的硝酸盐的继续分解。基础玻璃在升温过程中无明显质量变化, 其玻璃转化温度 T_g 在 525 °C 左右(图 1b)。

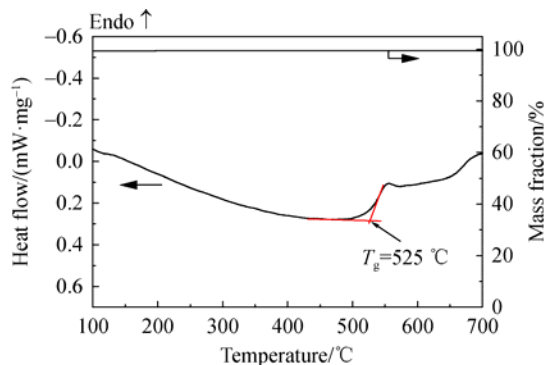
模拟废物玻璃配合料的 TG-DSC-MS 曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出, 配合料的 DSC 曲线与模拟高放废液干燥物相似(图 1a), 均存在伴随着质量损失的明显吸热现象, 其中 150 °C 处的吸热峰对应结晶水的损失, 300 °C 处的吸热峰对应硝酸盐的熔融, 405 °C 处的吸热峰对应硝酸盐的初步分解^[23]; 此外 450~650 °C 间出现最强吸热峰(617 °C), 且伴随明显的质量损失, NO 与 O₂ 随温度的逸出曲线进一步证实硝酸盐的分解主要发生在此温度段。相较于模拟高放废液干燥物, 配合料脱硝反应起止温度(T_s : 510 °C, T_E : 640 °C)均提前了约 50 °C, 表明基础玻璃的加入可促进硝酸盐的分解。脱硝反应结束后, 配合料质量基本保持不变。

2.2 热处理样品物相转变

模拟高放废液干燥物在不同热处理温度下的 XRD 谱见图 3a。100 °C 时, 模拟高放废液干燥物中主



(a) TG-DSC curves of simulated HLLW dry powder



(b) TG-DSC curves of glass frit

T_s is reaction start temperature, T_E is reaction end temperature, T_g is glass transition temperature, and Endo is short for endothermic

图1 样品在 10 °C/min 升温速率下的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of samples at the heating rate of 10 °C/min

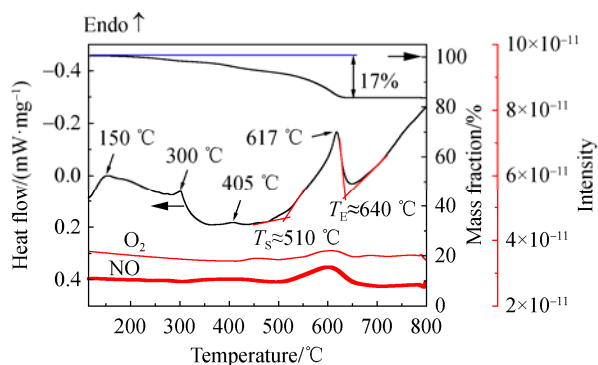


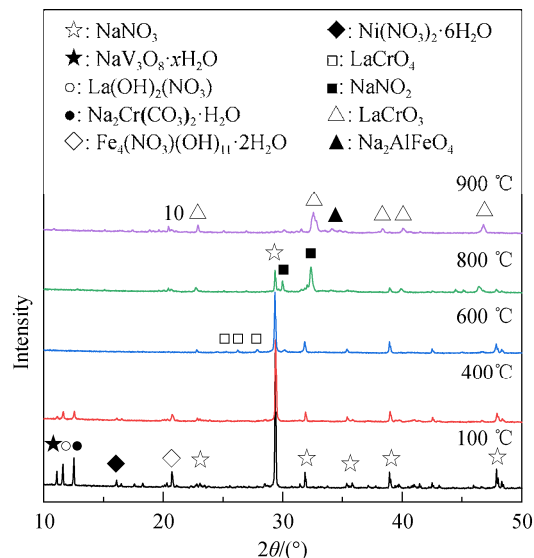
图2 模拟废物玻璃配合料在 10 °C/min 升温速率下的 TG-DSC-MS 曲线

Fig. 2 TG-DSC-MS curves of the feed at the heating rate of 10 °C/min

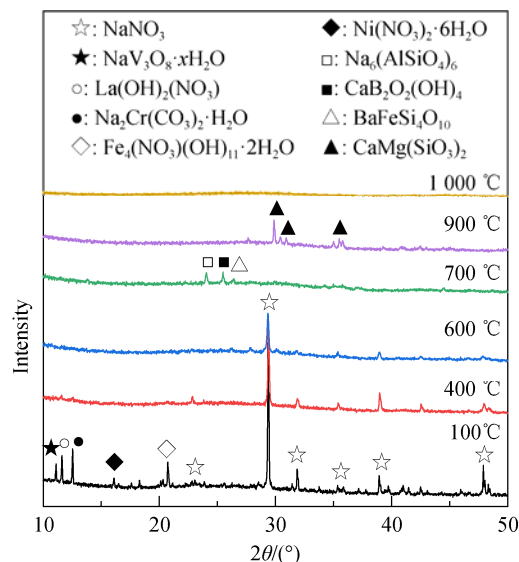
要由硝酸钠和含水化合物[主要包括 $\text{La}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$, $\text{Fe}_4\text{NO}_3(\text{OH})_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaV}_3\text{O}_8\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等]组成。随温度的升高, 含水化合物在 400 °C 左右基本消失; 硝酸盐衍射峰强度从 600 °C 到 800 °C 降低明显, 表明硝酸盐在该温度段大量分解; 至 900 °C 时, (亚)硝酸盐完全消失, 样品中出现铬酸盐(如 LaCrO_4 和 LaCrO_3)和铁酸盐

(如 $\text{Na}_2\text{AlFeO}_4$)等物相。

模拟废物玻璃配合料和模拟高放废液干燥物在 100 °C 时的 XRD 谱基本一致(图 3b), 主要晶相为硝酸钠和含水化合物; 而 400 °C 时, 配合料中的含水化合物完全消失; 600~700 °C 间, 硝酸钠完全分解, 且 700 °C 左右时, 配合料中出现硼/硅酸盐中间物相[如 $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6$, $\text{CaB}_2\text{O}_7(\text{OH})_4$ 和 $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ 等]; 随着温度的升高, 900 °C 时生成透辉石 [$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$], 最后在 1 000 °C 时, 所有晶相消失, 形成玻璃相。



(a) XRD patterns of simulated HLLW dry powder



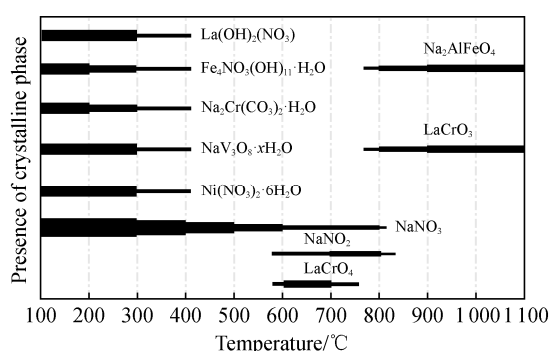
(b) XRD patterns of feed after heat-treatment

图3 样品在不同热处理温度下的 XRD 谱

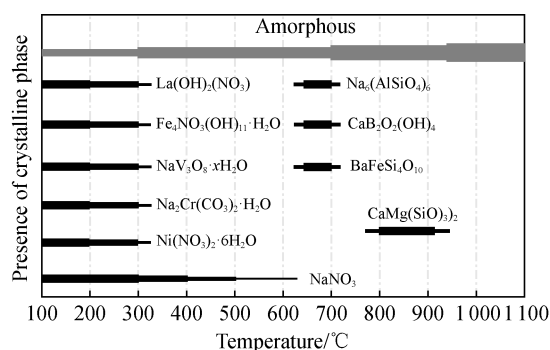
Fig. 3 XRD patterns of samples at different temperatures

模拟高放废液干燥物和模拟废物玻璃配合料在不同热处理温度下的物相转变总结见图 4。物相分析结果同样表明基础玻璃的加入促进模拟废液干燥

物中硝酸盐的分解, 可以看到模拟废物玻璃配合料在 700 °C 以下时, 样品中的硝酸盐已完全分解, 因基础玻璃的玻璃转化温度为 525 °C, 在 700 °C 时, 基础玻璃已开始与高放废液煅烧残余物发生反应, 产生中间相, 随着温度的升高, 这些中间相发生物相转变并溶解于玻璃熔体中^[24], 最终于 1 000 °C 时, 完全转化成玻璃态。因此, 结合综合热分析结果, 可知配合料在冷帽层中主要经历 4 个阶段: 1) 结晶水脱去(100~400 °C); 2) 硝酸盐熔融(200~300 °C); 3) 硝酸盐分解(400~700 °C)和 4) 中间相的形成与消失(700~1 000 °C)后, 在 1 000 °C 完全转化玻璃态。



(a) Phase transformations of simulated HLLW dry powder



(b) Phase transformations of feed

Thickness of the bar represents the mass fraction of the phase.

图 4 不同热处理温度下样品的物相转变总结

Fig. 4 Summary of phase transformations of samples after heat-treatment at different temperatures

2.3 配合料形貌变化

对经 400、600、700 °C 及 900 °C 热处理后的模拟废物玻璃配合料样品使用 X-CT 和 SEM 进行三维结构及表面微观形貌表征分析, 结果如图 5 所示, 图 5a~图 5d 为热处理样品 X-CT 三维结构图。图 5e~图 5h 为热处理样品 SEM 表面微观形貌图。配合料经 400 °C 热处理后, 其微观结构与未经热处理的样品相比, 无明显变化; 600 °C 时, 配合料样品宏观体积明显收缩, 内部出现大量裂隙。700 °C

时, 硼硅酸盐熔体已出现, 并伴随有大量气泡与空腔; 900 °C 时, 配合料基本完全转化为玻璃相, 但仍有大量大小不一的气泡。

当热处理温度低于 400 °C 时, 配合料中仅发生结晶水的脱去和硝酸盐的熔融与初步分解, 其微观结构并无明显变化。温度升高到 600 °C, 配合料中硝酸盐分解, 析出大量 NO 和 O₂ 等气体, 使得样品内部收缩, 并导致局部开裂。700 °C 时, 样品中出现连续液相, 且由于温度较低, 熔体黏度较高, 导致残余气体很难排出, 开始出现大量气泡。而气泡可以进行聚合, 生长成尺寸更大的空腔, 随着温度的进一步升高, 熔体黏度开始降低, 空腔破裂。如 900 °C 时, 样品中无空腔, 仅出现尺寸不一的气泡。

因此, 根据综合热分析、物相转变及微观结构形貌表征信息, 高硫高钠高放废液玻璃配合料冷帽示意结构如图 6 所示, 包括 2 个部分: 1) 冷帽反应层(100~700 °C), 主要发生结晶水的脱去、硝酸盐的熔融和分解; 2) 冷帽泡沫层(700~1 000 °C), 玻璃液相的出现、中间相的生成与溶解、气泡的形成与消失等均在此发生。

2.4 配合料向玻璃态转化率方程构建

本工作参考美国太平洋西北国家实验室 Hirma 团队^[14]的工作, 将冷帽模型简化并视为仅由凝聚相(包含固体和液体)和气相两相构成的一维稳态模型, 忽略冷帽在水平方向的运动(图 6)。同时假设冷帽中的凝聚相和气相处于局部热平衡中, 即两相在任意点处温度相同。最后不考虑泡沫层中的化学反应, 假设所有能量均在反应层中消耗^[7]。

配合料向玻璃转化过程中, 熔炉传递的大部分热量在冷帽的反应层中消耗, 因此反应层的熔化过程主要受配合料的转化动力学控制。通过建立合理的转化率方程, 可有效地评估配合料的熔化温度, 进而在熔炉数值模型中计算冷帽向熔池传质的过程。因此转化率方程的准确性直接决定了熔炉模型中冷帽层的传质速率与温度分布。

转化率方程的定义如下所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = F[\alpha(t), T(t)] \quad (1)$$

其在能量守恒方程中的作用如式(2)所示, 表示配合料主要反应的温度区间以及能量消耗的速率。

$$(j_b c_{p,b} - j_g c_{p,g}) \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{dT}{dx} \right) - \rho \Delta H \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

式中: j 表示质量通量; $c_{p,b}$ 表示热容(其中 b 表示冷

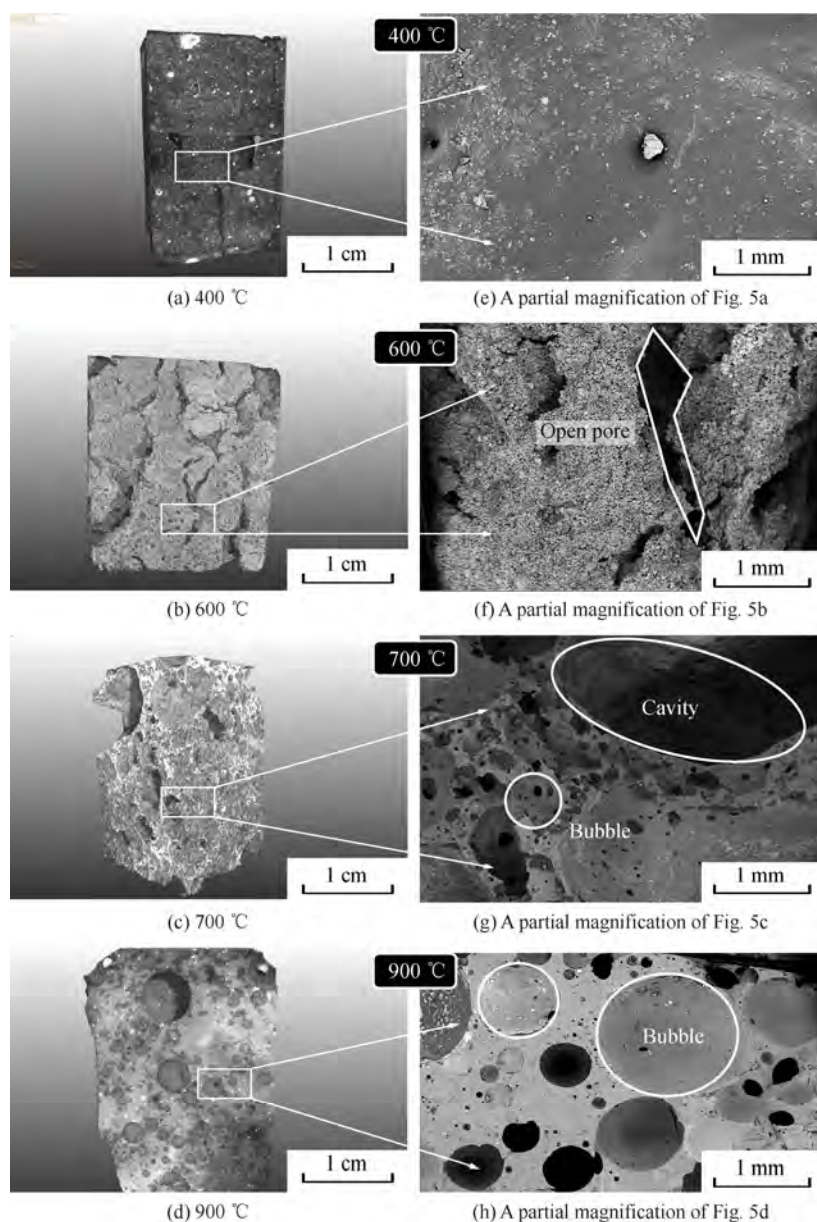
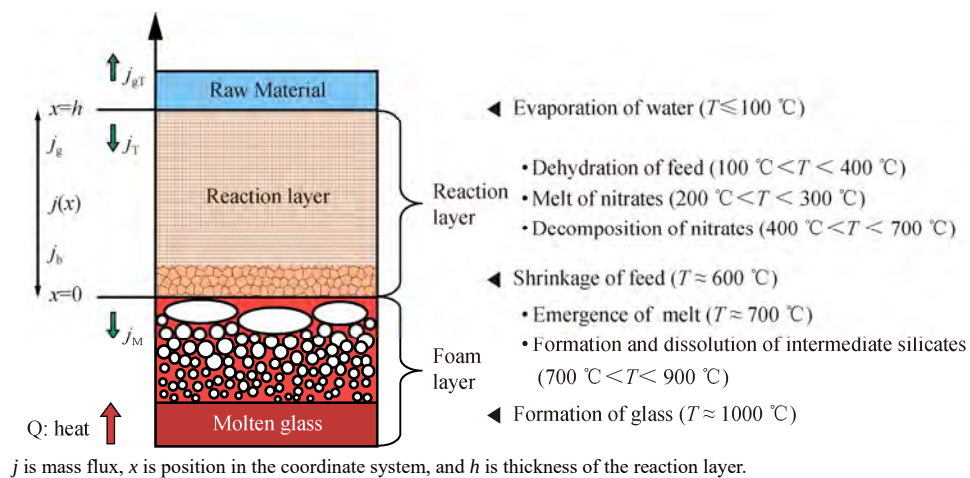


图 5 不同温度下冷帽层三维结构图和表面微观形貌图

Fig. 5 Cold cap layer diagrams of three-dimensional structure and surface micromorphology at different temperatures



j is mass flux, x is position in the coordinate system, and h is thickness of the reaction layer.

图 6 冷帽结构示意图及不同部位发生的反应

Fig. 6 Schematic diagram of cold-cap structure and chemical reactions occurred in different layers

帽中的凝聚相; g 表示冷帽中的气相; λ_{eff} 表示有效热导率(包括辐射传热和导热); ρ 表示密度; ΔH 表示配合料在反应全过程中的反应热; α 表示配合料向玻璃转化过程的转化度; T 表示温度; ρ 表示密度; t 表示时间; x 表示坐标系中的位置。

忽略其它方向的传质, 冷帽在竖直方向上符合质量守恒定律:

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

式中: v 表示冷帽在竖直方向上的移动速度。假设冷帽为稳态, 时间导数 $\frac{d\rho}{dt} = 0$, 质量守恒方程可以改写为:

$$\frac{\partial(\rho_b v_b)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_g v_g)}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

设坐标系向上为正, 用质量通量 j 表示两相, 有下式:

$$j_b = \rho_b v_b \quad (5)$$

$$j_g = -\rho_g v_g \quad (6)$$

根据上述定义, 在稳态条件下, 质量通量随冷帽厚度变化的关系式表示为:

$$j_b(x) = \int_0^x \frac{\partial(\rho_b v_b)}{\partial x} dx \quad (7)$$

$$j_{gT} = -\int_0^h \frac{\partial(\rho_g v_g)}{\partial x} dx \quad (8)$$

式中: j_{gT} 表示从冷帽中完全逸出的气体通量; h 表示反应层的厚度。由于反应过程中一直伴随着气体的逸出, 以 $\alpha_g(x)$ 表示反应程度, 用气体通量表示反应的进程。

$$\alpha_g(x) = 1 - \frac{j_g(x)}{j_{gT}} \quad (9)$$

$$j_g(x) = j_{gT}(1 - \alpha_g(x)) \quad (10)$$

在反应开始时, 配合料吸收热量并分解产生气体, 记尚未反应配合料向下运动的质量通量为 j_T ; 配合料分解反应结束, 连续熔体出现并进入泡沫层, 这一过程的质量通量记为 j_M , 于是可以建立关系式如下:

$$j_T - j_M = j_{gT} \quad (11)$$

根据质量守恒方程, 可以将 $j_g(x)$ 转变为 $j_b(x)$ 的形式。

$$j_b(x) = j_T - j_{gT}\alpha_g(x) \quad (12)$$

$$\alpha_g(x) = \frac{j_b(x) - j_T}{j_M - j_T} \quad (13)$$

假设反应层厚度是关于温度的函数 $x=f(T)$, 式(13)变形为:

$$\alpha(T) = \frac{m(T) - m_0}{m_1 - m_0} \quad (14)$$

式中: $\alpha(T)$ 表示配合料在加热过程中的转化度; $m(T)$ 表示配合料随温度的质量变化, m_0 表示配合料初始质量; m_1 表示配合料分解后趋于稳定的质量。

升温速率恒定的条件下, 转化度 α 可视为温度和升温速率 Φ 的函数

$$\alpha = \alpha(T, \Phi) \quad (15)$$

$$\Phi = \frac{dT}{dt} \quad (16)$$

因此转化率方程可变形为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi \frac{d\alpha}{dT} \quad (17)$$

将模拟废物玻璃配合料热重数据带入式(17), 得到转化率曲线如图 7 所示。图 7 左坐标轴表示配合料的转化度, 右坐标轴表示配合料随温度的转化率。可以看出配合料转化率分别在 180 °C、260 °C、400 °C 和 600 °C 存在最大值, 依次对应着配合料结晶水的脱去(100~400 °C)、硝酸盐的熔融(200~300 °C)、硝酸盐分解(400~700 °C) 3 个主要反应温度区间, 同上述实验现象吻合。

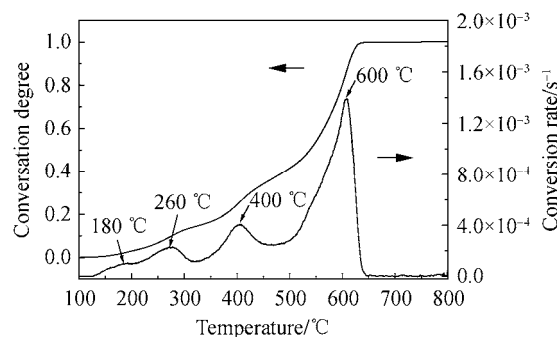


图 7 模拟废物玻璃配合料向玻璃转变过程中的转化曲线
Fig. 7 Two conversion curves of simulated nuclear waste glass feed transforming into glass

3 结论

1) 高放废液玻璃配合料在冷帽层主要形成反应层(100~700 °C)与泡沫层(700~900 °C), 其中密实的反应层随温度的升高出现裂隙与孔洞, 而泡沫层由于残余气体被连续熔体包裹不能排除, 形成大量气泡与空腔。

2) 配合料在冷帽反应层主要发生结晶水的脱去(100~400 °C)、硝酸盐的熔融(200~300 °C)以及硝酸盐的分解(400~700 °C)等反应, 其中 NO 和 O₂

的逸出主要集中在 500~600 °C 间; 由于 700 °C 左右已形成连续硼硅酸盐熔体, 且部分残余气体未排出, 导致泡沫层出现, 同时发生系列中间物相的生成 (~700 °C) 与溶解 (~900 °C), 最终于 1 000 °C 左右完全形成玻璃态。

3) 最后通过对冷帽反应层物相转变过程特征温度的提取与评估, 结合质量守恒方程, 建立冷帽反应层的转化率方程, 并定量描述配合料在反应层的主要反应温度区间及配合料转化率随温度变化的关系。然而, 该方程主要是基于配合料质量损失过程的实验数据而定, 不能描述与质量变化关系较小的物相反应, 如硼/硅酸盐中间物相的形成与消失。

参考文献:

- [1] 贾子强, 方广, 牛晨晨, 等. 玻璃材料对我国碳中和目标实现的贡献浅析[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(2): 367–375.
JIA Ziqiang, FANG Guang, NIU Chenchen, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2022, 41(2): 367–375.
- [2] 罗上庚. 放射性废物处理与处置[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [3] DONALD I W. Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts[M]. Wiley, 2010.
- [4] CAURANT D. Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes[M]. New York: Nova Science, 2007.
- [5] CHUN J, PIERCE D A, POKORNÝ R, et al. Cold-cap reactions in vitrification of nuclear waste glass: experiments and modeling[J]. Thermochemica Acta, 2013, 559: 32–39.
- [6] 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.
- [7] POKORNY R, HRMA P. Mathematical modeling of cold cap[J]. J Nucl Mater, 2012, 429(1–3): 245–256.
- [8] XU K, HRMA P, RICE J, et al. Melter feed reactions at $T \leq 700$ °C for nuclear waste vitrification[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(10): 3105–3111.
- [9] POKORNY R, KRUGER A A, HRMA P. Mathematical modeling of cold cap: effect of bubbling on melting rate[J]. Ceram Silik, 2014, 58(4): 296.
- [10] POKORNY R, HRMA P. Model for the conversion of nuclear waste melter feed to glass[J]. J Nucl Mater, 2014, 445(1–3): 190–199.
- [11] 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.
- [12] XU K, HRMA P, RICE J A, et al. Conversion of nuclear waste to molten glass: cold-cap reactions in CrucibleTests[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(9): 2964–2970.
- [13] HRMA P, KRUGER A A, POKORNY R. Nuclear waste vitrification efficiency: cold cap reactions[J]. J Non Cryst Solids, 2012, 358(24): 3559–3562.
- [14] HRMA P. Conversion of nuclear waste into nuclear waste glass: experimental investigation and mathematical modeling[J]. Procedia Mater Sci, 2014, 7: 117–123.
- [15] UEDA N, VERNEROVÁ M, KLOUŽEK J, et al. Conversion kinetics of container glass batch melting[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(1): 34–44.
- [16] FERKL P, HRMA P, KLOUŽEK J, et al. Model for batch-to-glass conversion: coupling the heat transfer with conversion kinetics[J]. J Asian Ceram Soc, 2021, 9(2): 652–664.
- [17] FERKL P, HRMA P, ABBOUD A, et al. Conversion kinetics during melting of simulated nuclear waste glass feeds measured by dissolution of silica[J]. J Non Cryst Solids, 2022, 579: 121363.
- [18] POKORNÝ R, PIERCE D A, HRMA P. Melting of glass batch: Model for multiple overlapping gas-evolving reactions[J]. Thermochemica Acta, 2012, 541: 8–14.
- [19] RODRIGUEZ C P, PIERCE D A, SCHWEIGER M J, et al. Kinetics of cold-cap reactions for vitrification of nuclear waste glass based on simultaneous differential scanning calorimetry-thermogravimetry (DSC-TGA) and evolved gas analysis (EGA)[C]//Waste Management Symposia 2014. Phoenix, Arizona, USA, 2014: 14517.
- [20] PIERCE D A, HRMA P, MARCIAL J. Thermal Analysis of Waste Glass Batches: Effect of Batch Makeup on Gas-Evolving Reactions[C]//ŠESTÁK J, ŠIMON P. Thermal analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials. Dordrecht: Springer, 2012: 429–440.
- [21] 王孝强, 庾先国, 周慧, 等. 高硫高钠高放废液玻璃固化配方研究[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(3): 180–192.
WANG Xiaoliang, TUO Xianguo, ZHOU Hui, et al. J Nucl Radiochem(in Chinese), 2013, 35(3): 180–192.
- [22] HENAGER S H, HRMA P, SWEARINGEN K J, et al. Conversion of batch to molten glass, I: Volume expansion[J]. J Non-Cryst Solids, 2011, 357(3): 829–835.
- [23] HUJOVA M, POKORNY R, KLOUZEK J, et al. Foaming during nuclear waste melter feeds conversion to glass: Application of evolved gas analysis[J]. Int J Appl Glass Sci, 2018, 9(4): 487–498.
- [24] 方广, 徐冬青, 谭盛恒, 等. 高放废液煅烧物与基础玻璃高温反应物相与结构转变研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(11): 4075–4080.
FANG Guang, XU Dongqing, TAN Shengheng, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2022, 41(11): 4075–4080.