



学术文库

自蔓延 高温合成技术 处理放射性废物

张瑞珠 著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

燕园科技学术文库

《名家·科技》出版基金资助

自蔓延高温合成技术处理 放射性废物

张瑞珠 著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书主要介绍了放射性废物的处理和处置技术、自蔓延高温合成的理论及应用,重点是在处理放射性废物方面的研究。内容分三部分。

第一部分:比较全面地介绍了放射性废物的特征、危害、安全处理的重要性和紧迫性;国内外研究形势;处理和处置技术及未来发展动向。

第二部分:介绍了自蔓延高温合成技术的发展历史、现状,燃烧理论及工业应用。

第三部分:介绍了利用自蔓延高温合成技术处理放射性废物的性能研究。

本书可供核工业相关单位,研究院所及高校相关领域的研究人员、教师、研究生等参考。

图书在版编目(CIP)数据

自蔓延高温合成技术处理放射性废物/张瑞珠著. —北京:北京大学出版社, 2009.5
(燕园科技学术文库)

ISBN 978-7-301-14981-2

I. 自… II. 张… III. 放射性废物处置—研究 IV. TL941

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 027121 号

书 名: 自蔓延高温合成技术处理放射性废物

著作责任者: 张瑞珠 著

责任编辑: 王显超

标准书号: ISBN 978-7-301-14981-2/TL · 0002

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> <http://www.pup6.com>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电子邮箱: pup_6@163.com

印刷者: 北京宏伟双华印刷有限公司

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

650 毫米×980 毫米 16 开本 14.25 印张 210 千字

2009 年 5 月第 1 版 2009 年 5 月第 1 次印刷

定 价: 40.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024

电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

序

随着核工业的发展，所产生的放射性废物也愈来愈多。放射性废物特别是高放废物的放射性较高，危害性极大，其危害可持续几万到几十万年。因此对放射性废物的安全处理问题成为实现核能可持续发展的关键。目前处理放射性废物比较成熟的方法是玻璃固化，但玻璃体的稳定性较差，在地下水和热的作用下易破坏。对于能耗更高的动力堆乏燃料后处理所产生的高放废液，需要一种比玻璃固化体耐热性能更好、更稳定、更经济，包容性更大的固化体。人造岩石具有卓越的化学稳定性及良好的工艺性能，能很好地满足固化体的性能要求。而自蔓延高温合成技术是一项利用化学放热反应使反应持续进行以合成新材料的新技术，它具有设备简单、投资少、固化率高、固化费用低等优点。能长期、稳定的处理核废物，是比较理想废物载体。

结合作者在该领域的研究成果，本书对自蔓延技术处理放射性废物做了比较全面的阐述，具有重要的理论意义和实用价值。本书可供从事核工业技术研究的人员参考；也可供研究院所及高校相关领域的研究人员、教师、研究生等参考。希望本书的出版能有利于放射性废物治理事业的发展，有利于提高公众对放射性废物的正确认识，促进核工业技术的发展。

(荆选辉

2008年9月

前 言

放射性废物是当今社会公众关心的热点问题。

放射性废物的安全处理与处置,不仅关系人类健康、环境安全,而且是影响核能可持续发展的重要因素之一。

常用的处理核废物的方法是先固化,然后再进行深地质处置。目前比较成熟的方法是玻璃固化高放废物。但玻璃固化最明显的缺陷是在高温高压环境中易受水或水蒸气的影响,产生组织结构的变化,最终导致材料的整体破坏,因而需要一种比玻璃固化体更稳定、更经济、包容量更大的固化体。

众所周知,铀钍矿物在自然界虽已存在了亿万年,但并没有污染我们繁衍生息的地球,由此可见,放射性元素可以牢固地包容进天然矿物的晶相结构中。澳大利亚地质学家 Ringwood 发明了人造岩石固化法,利用矿物学上类质同象替代,把放射性核素包容进人造岩石矿物的晶相结构中获得安全处置。人造岩石作为第二代固化体,具有卓越的化学稳定性及良好的产品性能,能很好地满足要求,可将高放废物(HLW)中几乎全部放射性核素固定在其晶格中。但是,人造岩石固化有两个关键问题:一是把放射性核素包容进人造岩石的结晶相中,二是人造岩石致密化固结。

自蔓延高温合成技术(SHS)是一项利用化学放热反应使反应持续进行以合成新材料的新技术,它具有设备简单、能耗少、反应速度快、操作方便等特点。Muthuraman 曾经提出用自蔓延高温合成技术固化高放废物。

本研究采用自蔓延高温合成技术和致密化技术相结合制备钙钛矿人造岩石固化高放废物,钙钛矿是自然界中稳定存在的矿相,化学稳定性好,此外,钙钛矿人造岩石固化体和玻璃固化体相比,还有热稳定好,导热率高等优点,是固化核废物的理想固化体。

锶 90 是高放废物中重要核素,因此本研究采用 Sr 模拟核素元素进行研究。选取 CrO_3 作为氧化剂,以提高反应绝热温度,促使合成反应完全在液相下进行,生成密度高、孔隙小、组织均匀的废物固化体,提高固化效果。

作者多年来一直从事自蔓延高温合成技术的研究,其中对放射性废物

的固化处理研究是一个前沿性的课题，作者提出了一些新的研究思路，取得了突破性的进展，填补了我国利用自蔓延技术处理放射性废物的空白。目前作者正在做进一步的深入研究和拓展应用领域的研究工作，为实现工业应用打下良好的基础，为我国的国民经济建设做出自己的一份努力。

放射性废物的处理既迫切又重要，由于本人知识水平有限，书中难免存在一些缺点和不足，敬请读者批评指正。

本书的出版得到了北大出版社的大力支持和专著资金的资助，在此表示衷心的感谢！同时对出版社王显超等老师以及为此书的出版付出了辛勤努力的朋友们表示感谢！

张瑞珠

2008年9月

目 录

第一篇 放射性核废物概论

第 1 章 核废物概述	1
1.1 核废物的基本特征	1
1.1.1 核废物及其危害	1
1.1.2 核废物的分类	2
1.1.3 核废物的来源	2
1.1.4 我国的固体废物与放射性废物	3
1.2 核废物的管理	4
1.2.1 国际原子能机构(IAEA)的废物管理安全标准	4
1.2.2 放射性废物的最少化管理	10
1.2.3 核废物对环境的影响及治理	16
1.3 核能和核工业的发展需求	18
1.3.1 核能发现和利用	18
1.3.2 国外核能发展现状	19
1.3.3 我国核能的现状和发展	21
1.3.4 核能的优点	22
1.3.5 21 世纪人类将进入核能时代	26
1.3.6 中国发展核电的必要性	28
1.3.7 未来发展战略	30
1.3.8 亟待解决的关键问题	31
1.3.9 任务艰巨, 道路漫长	32
第 2 章 核废物的处理及固化技术	36
2.1 核废物的处理	36
2.1.1 废气的处理	36
2.1.2 废液的处理	37
2.1.3 固体废物的处理	38
2.1.4 废物的包装、贮存和处置	40
2.2 核废物的固化技术	43

2.2.1 低、中放废物的固化技术	43
2.2.2 高放废物的处理技术	45
2.2.3 自蔓延高温合成技术固化技术	48
第 3 章 核废物的减容技术	49
3.1 核废物的压缩减容	49
3.1.1 压缩减容的特征	49
3.1.2 发展前景	51
3.2 核废物的焚烧处理	51
3.2.1 焚烧处理的对象和意义	51
3.2.2 核废物的焚烧处理工艺	53
3.2.3 焚烧设施及维护管理	56
3.3 核废物焚烧处理的未来发展	59
第 4 章 核废物的处置技术	61
4.1 低中放废物的处置	61
4.1.1 目前处置现状	62
4.1.2 关键问题	65
4.1.3 采取的措施	66
4.2 高放废物的处置	67
4.2.1 高放废物的处置目标	67
4.2.2 目前处置现状	67
4.2.3 技术难点	69
4.2.4 学科攻关的系统工程	70
4.2.5 展望	71
第二篇 自蔓延高温合成技术概论	
第 5 章 自蔓延高温合成 (SHS) 技术发展及应用概述	73
5.1 SHS 技术发展的概况及趋势	73
5.1.1 国外发展概况	73
5.1.2 国内发展概况	75
5.1.3 SHS 的基础研究发展趋势	75

5.2 SHS 的特征	78
5.2.1 SHS 技术特征	78
5.2.2 SHS 的组织特征	79
5.2.3 SHS 和传统技术的结合	81
5.3 SHS 技术在工业和高技术中的应用	83
5.3.1 高氮铁合金	83
5.3.2 碳化物	84
5.3.3 硅化物	86
5.3.4 氮化物	87
5.3.5 硼化物和氢化物	88
5.3.6 氧化物	89
5.3.7 金属间化合物	90
5.3.8 耐火材料	91
5.3.9 复合材料和功能梯度材料	92
5.4 SHS 技术的最新发展动态	93
5.4.1 纳米材料的制备	93
5.4.2 有机化合物的合成	94
5.4.3 环保材料	95
第 6 章 SHS 燃烧理论	97
6.1 燃烧模式	97
6.1.1 固体火焰	98
6.1.2 渗透燃烧	100
6.2 点火理论	101
6.2.1 着火条件	102
6.2.2 SHS 点火方法	102
6.3 SHS 燃烧波特征	103
6.3.1 燃烧波特征	103
6.3.2 SHS 燃烧波方程	105
6.3.3 SHS 图	105
第 7 章 SHS 热力学和 SHS 动力学	109
7.1 概述	109

7.1.1	热力学概述.....	109
7.1.2	动力学概述.....	110
7.2	燃烧热力学	110
7.2.1	绝热燃烧温度.....	110
7.2.2	SHS 反应产物的平衡成分	112
7.2.3	温度-时间-状态图.....	113
7.2.4	致密化判据与加压参数的确定	115
7.3	燃烧动力学	115
7.3.1	燃烧波速率.....	116
7.3.2	反应控制模式.....	117
7.4	结构宏观动力学	118
7.4.1	结构宏观动力学的发展历史.....	119
7.4.2	结构宏观动力学理论范畴.....	119
7.4.3	结构宏观动力学理论基础.....	121
7.4.4	结构静力学和结构动力学.....	122
7.4.5	结构宏观动力学研究方法.....	124
7.4.6	结构宏观动力学的发展趋势.....	125
7.5	燃烧化学和化学合成.....	127
7.5.1	燃烧化学	127
7.5.2	元素间的直接合成.....	128
7.5.3	无机化合物的合成.....	129
7.5.4	有机物的合成.....	130
第 8 章	SHS 技术.....	133
8.1	SHS 粉末技术	133
8.1.1	SHS 制粉工艺	133
8.1.2	难熔化合物.....	135
8.2	SHS 致密化技术	136
8.2.1	SHS 烧结技术	136
8.2.2	SHS 加压技术	138
8.3	SHS 冶金	142
8.3.1	概述	142

8.3.2 SHS 离心法制备陶瓷内衬钢管	143
8.4 SHS 焊接和涂层	147
8.4.1 SHS 焊接	147
8.4.2 SHS 涂层	149
第三篇 SHS 技术处理高放废物的最新研究进展	
第 9 章 SHS 技术固化高放废物的实验方法及设备	153
9.1 引言	153
9.2 SHS 固化方法	154
9.3 SHS 设备及实验	156
9.3.1 SHS 实验设备	156
9.3.2 实验方法	158
9.4 性能与表征	159
9.4.1 性能检测	159
9.4.2 显微结构表征	160
9.5 小结	162
第 10 章 钙钛矿型人造岩石固化体的 SHS 加压致密化研究	163
10.1 绝热燃烧温度 T_{ad} 计算	163
10.1.1 CaTiO_3 绝热燃烧温度 T_{ad} 的计算	163
10.1.2 SrTiO_3 绝热燃烧温度的 T_{ad} 的计算	166
10.2 工艺参数的确定	166
10.2.1 预制块相对密度的确定	167
10.2.2 预压力 P_1 的确定	167
10.2.3 加压时间 t_1 的确定	168
10.2.4 高压压力 P_2 的确定	170
10.2.5 高压保压时间 t_2 的确定	171
10.3 采取的致密化措施	172
10.4 小结	172
第 11 章 钙钛矿型人造岩石固化体的浸出性能研究	174
11.1 CaTiO_3 固化体浸出实验	174

11.1.1	浸出实验设备.....	174
11.1.2	样品的准备.....	175
11.1.3	容器的准备.....	175
11.1.4	浸泡实验方法.....	176
11.1.5	CaTiO ₃ 固化体的表面积计算.....	176
11.2	SrTiO ₃ 固化体浸出实验.....	178
11.2.1	样品和容器的准备.....	179
11.2.2	浸泡实验方法.....	179
11.2.3	SrTiO ₃ 的浸出率计算.....	180
11.3	浸出机理研究.....	181
11.3.1	浸出时间对浸出率的影响.....	181
11.3.2	浸出温度对浸出率的影响.....	182
11.3.3	浸出剂对浸出率的影响.....	183
11.3.4	pH 对浸出率的影响.....	184
11.4	小结.....	185
第 12 章	钙钛矿型人造岩石固化体的结构稳定性和物理、 化学性能及微观结构研究.....	186
12.1	钙钛矿型人造岩石固化体的结构稳定性.....	186
12.1.1	钙钛矿型人造岩石固化体的晶体结构.....	186
12.1.2	钙钛矿型人造岩石固化体的结构稳定性计算.....	187
12.2	钙钛矿型人造岩石固化体的物理、化学性能剖析.....	188
12.2.1	物理性能.....	188
12.2.2	化学性能.....	189
12.3	钙钛矿固化体的显微结构分析.....	190
12.3.1	物相组成.....	190
12.3.2	矿相显微组织结构.....	191
12.4	小结.....	195
第 13 章	钙钛矿型人造岩石固化体的包容量研究.....	196
13.1	CaTiO ₃ 固化体的最大包容量研究.....	196
13.1.1	CaTiO ₃ 固化体的最大包容量理论计算.....	196

13.1.2 固化体最大包容量的实验研究	197
13.2 CaTiO_3 固容体包容机理研究	201
13.3 SrTiO_3 的物理性能和显微结构性能分析	202
13.3.1 SrTiO_3 的物理性能	202
13.3.2 物相组成	203
13.3.3 矿相显微组织结构	204
13.4 小结	205
参考文献	207

第一篇 放射性核废物概论

第1章 核废物概述

今天,放射性废物(radioactive waste, RAW)是一个社会敏感问题,是否能安全地处理和处置 RAW 是影响核能可持续发展的关键因素之一。因此,放射性废物的管理问题已成为今天研究的热点,也受到世界各国的高度重视。本章重点介绍核废物的基本特征、核废物的管理以及核能和核工业的发展需求。

1.1 核废物的基本特征

核废物的基本特征主要包括核废物的危害、核废物的分类、核废物的来源以及我国核废物的现状。

1.1.1 核废物及其危害

放射性核废物是指含有放射性核素或被放射性核素所污染,其放射性核素的含量或比活度大于监管机构确定的清洁解控水平并且预期不再使用的物质^[1,2],又称核废物。

放射性废物进入环境后造成大气、水和土壤污染并可能通过多种途径进入人体。放射性元素产生的电离辐射能杀死生物体的细胞,妨碍正常的细胞分裂和再生,并且引起细胞内遗传信息的突变。受辐射的人在数年或数十年后,可能出现白血病、恶性肿瘤、白内障、生长发育迟缓、生育力降低等远期躯体效应;还可能出现胎儿性别比例变化、先天性畸形、流产、死产等遗传效应。

1.1.2 核废物的分类

各国对核废物的分类不尽相同,标准也互有出入。大致说来,可分以下几种类型(按英文首字母排列)^[3-5]。

锕系元素(actinides): 由铀元素俘获中子生成,其中最重要的有 ^{241}Pu 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am 和 ^{241}Cm 等。它们大多数是 α 辐射体并有较长的半衰期。

高放废物(high-level radioactive waste, HLW): 高水平放射性废物的简称,系指乏燃料后处理产生的高放废液及其固化体和准备直接处置(即一次通过式)的乏燃料。它的特点是放射性比活度高,释热率高,含有一些半衰期长、生物毒性大的核素,因此需要将其永久隔离。

中放废物(intermediate-level radioactive waste, ILW): 为某些国家所采用的一种放射性废物的类别,但是没有一致的定义。例如,它既可包括也可不包括超铀废物。

低放废物(low-level radioactive waste, LLW): 任何不是乏燃料、高放废物或超铀废物的总称。

混合废物(mixed waste): 既含有化学上危险的材料又含有放射性材料的废物。

乏燃料(spent nuclear fuel, SNF): 反应堆中的燃料元件和被辐照过的靶。美国核管理委员会(The U.S. Nuclear Regulatory Commission, NRC)将乏燃料包括在它的高放废物定义中,但美国能源部(Department of Energy, DOE)不将它包括在内。这与是否要求将它永久隔离有关。

超铀废物(transuranic waste, TRU): 含有发射 α 粒子、半衰期超过 20 年、每克废物中含有浓度高于 100nCi (即每秒 3.7×10^3 次衰变)超铀元素的废物。DOE 允许管理人员把含有其他放射性同位素如 ^{235}U 和 ^{90}Sr 的材料包括在 TRU 中。

1.1.3 核废物的来源

核废物主要来源于核燃料循环中和核设施退役中的各主要环节。核试验、核科学研究及应用也要产生一些核废物。核燃料循环包括铀矿开采、加工、燃料制造、使用、乏燃料的后处理等环节,核设施退役是指关闭不再使用的核设施(如燃料制造和加工厂、反应堆等)时所采取的措施。以下就简单介绍核废物在各个环节是怎样产生的。

(1) 铀矿开采和燃料加工。废物的产生从开采铀矿开始。据估计, 20 世纪 90 年代全世界铀的年产量在 $3 \times 10^4 \text{t}$ 以上。开采的铀矿石经选矿后要送到铀矿石加工厂, 从中提炼出少量的铀。由于加工厂中应用湿法冶金工艺, 故铀矿石加工厂又称铀水冶厂。一座 106kW 的核电站每年约需天然铀 150t; 矿石中铀的含量平均仅为 0.2%, 相应将遗留约 25 000t 的废矿渣, 即尾矿。尾矿中含有的铀约为原矿的 5%~20%, 含有的镭约为原矿的 93%~98%, 此外还含有氡。总的说来尾矿的放射性很低。1t 铀矿石生成的尾矿, 其湿体积约为 2m^3 。尾矿中粗砂部分常用于堆或矿山填充, 而细泥部分在尾矿内贮存, 经一定时间后沉淀于内^[6]。

水冶厂产生的放射性废水量很大, 用不同方法处理 1t 矿石, 少的约产生 $0.4 \sim 0.8\text{m}^3$ 废水, 多的达 $2.5 \sim 5.5\text{m}^3$ 。为了保护环境不受污染, 须对工艺废水进行治理。其治理措施包括改进工艺流程, 加强生产管理, 综合回收有用物质, 循环使用废水等。

天然铀中含 99.3% 的 ^{238}U 和 0.7% 的 ^{235}U , 在浓缩铀(同位素分离)的工厂中铀被浓缩到含不同浓缩度的 ^{235}U , 浓缩程度视其用途而定, 低浓铀用于核反应堆, 高浓铀用于核武器装料。从浓缩铀的工厂中留下的成堆的贫化铀要贮存起来以备他用。

(2) 核电站。核电站排出的放射性污染物为人工放射性核素以及放射性废水。在正常情况下, 核电站对环境的污染很轻微, 但在发生事故的时候, 能对环境造成严重污染。

(3) 核燃料后处理厂。反应堆中已用过的燃料即乏燃料, 要送到后处理厂进行化学处理, 提取钚和铀再度使用。后处理厂产生的废物中含有裂变元素和超铀元素, 其中一些元素如 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 和 ^{239}Pu 的半衰期长, 毒性大, 所以后处理厂是核燃料生产循环中对环境的重要污染源。

(4) 核试验。核爆炸瞬间产生很强的中子和 γ 辐射, 同时产生大量放射性核素。核爆炸后留下的这些核素除了对人体产生外照射外, 还会通过空气、水和食物进入人体产生内照射。

除以上来源外, 在军事、科研、医疗和工业应用中也要产生一些放射性废物, 这些废物大部分要送回核企业, 与核燃料循环产生的废物一起处置。

1.1.4 我国的固体废物与放射性废物

固体废物一般指人类在生产、加工、流通、消费及生活等过程中提取

目的组分后,弃去的固状物质和泥浆状物质。随着工业生产的发展,工业固体废物的产生量越来越大,造成的环境污染也日益严重。目前,全世界每年排放的固体废物有 80 亿~100 亿吨,仅美国每年产生的固体废物就达 30 亿吨^[7,8]。据统计我国工业固体废物年产量从 20 世纪 70 年代的 3 亿多吨,增加到 20 世纪 80 年代的 4 亿多吨,到 20 世纪 90 年代已达 6 亿多吨。历年堆存量达 597 亿吨,堆存占地 52 万公顷。2000 年我国工业固体废物的年产量已达到 98 亿吨^[9,10]。工业固体废物的大量积存,不仅侵占了宝贵的国土资源,并且对生态环境与人类健康构成了严重威胁。

我国放射性废物的年产量约为全国工业固体废物总产量的 0.5%。以 1996 年为例,全国固体废物产量为 634 亿吨,放射性废物为 227 万吨。其中放射性废物按地区分,则山西 195 万吨、吉林 16 万吨、江苏 1 万吨、江西 3 万吨、山东 3 万吨、湖北 1 万吨、广东 1 万吨、陕西 7 万吨;按行业分,则采掘业 12 万吨、食品烟草及饮料制造业 1 万吨、化工原料及化学制品制造业 2 万吨、黑色金属冶炼及压延工业 194 万吨、机械电气电子设备制造业 1 万吨、其他行业 16 万吨。此外,我国正在运行的大亚湾和秦山核电站每年也产生废物(如浓缩液、废树脂、废过滤器芯子、固体废物等)几百立方米。21 世纪初,核电站累计产生的废物达到几千吨。

1.2 核废物的管理

RAW 的安全处理和处置直接影响核能的可持续发展,因此放射性废物必须安全管理。

1.2.1 国际原子能机构(IAEA)的废物管理安全标准

本节着重介绍废物的安全标准、基本管理原则和分类标准。

1. IAEA 安全标准委员会

放射性废物的管理目标是保护当代和后代人类健康,保护环境,并且不给后代造成不适当的负担。为此,必须有一套科学的、合理的、可操作的法规和标准来保证上述目标的实现。国际原子能机构(International Atomic Energy Agency, IAEA)高度重视安全标准的编制和实施,成立了安全标准委员会^[11],由其负责安全标准的编制评审工作(见图 1.1)。