

放射性固体废物处理技术

郭志敏 主编

原子能出版社

第 1 章 综 述

利用核的活动产生的放射性废物的形式和种类繁多,物理性质和化学性质差异很大。放射性废物按物理形态可分为放射性气态废物、放射性液体废物和放射性固体废物。放射性气态废物有操作放射性物质的设施的通风排放气体;液体废物种类很多,从研究设施的闪烁液到乏燃料后处理的高放废液;固体废物来自医院、医疗研究设施和放射性药物试验室的废弃物到后处理废物的玻璃固化体或核电厂的乏燃料(把乏燃料作为废物看待时)。所产生放射性废物的放射性可能微弱也可能很强,前者如医疗诊断过程产生的废物,后者如后处理废物固化体或放射性照相术、放射线治疗和其他应用的废辐射源。放射性废物的体积可能很小,如废辐射源;放射性废物的体积也可能非常大而分散,如铀矿开采和冶炼的尾矿或环境恢复产生的废物。

人们对放射性气态废物、放射性液体废物和放射性固体废物这三种物理形态不同的废物的处理在认识上存在一些差异。放射性气态废物的处理主要是去除废物中的放射性核素,把排入环境的放射性气态废物的核素浓度和放射性气态废物的数量控制在批准限值之内。人们对排入环境的液体流出物(经过处理而达到批准排放限值的条件下)的核素浓度和流出物数量予以高度关注。由于放射性气态废物和放射性液体废物的流动性,与放射性固体废物相比,人们对放射性气态废物和放射性液体废物对环境的潜在风险更为担心,尤其对高放废液更是如此。而对放射性固体废物,由于其物理形态相对稳定,人们倾向于认为放射性固体废物的处理不是那样急迫。与放射性气态废物和放射性液体废物的处理相比,放射性固体废物的处理也有其自身的特点(或者说难点):历史遗留的放射性固体废物数量大;核设施退役产生大量放射性固体废物;放射性气态废物和放射性液体废物处理过程中还产生一定数量的放射性固体废物(是二次废物);放射性液体废物固化后可能还需要贮存和整备等。

对以往国防计划下的生产堆和后处理设施的运行而言,放射性固体废物处理滞后于生产运行的情况更为严重,国内和国外均存在这种情况。因此,因国防计划遗留下的放射性固体废物(当然也有放射性废液,特别是高放废液)在数量上不少。由于历史的原因,按照现行的标准来衡量,贮存这些废物的暂存库可能在技术措施上是不完备的,遗留下来的固体废物可能还存在超库容存放的问题。核设施的退役将产生大量的退役废物,要保证退役工作正常开展,必须具备足够的放射性固体废物处理能力。

放射性气态废物和放射性液体废物的处理过程中将产生二次废物,其中一部分是放射性固体废物,如污染的过滤器、废离子交换树脂和泥浆等。

沥青固化体、水泥固化体和玻璃固化体等是放射性废液固化后形成的固体,在最终送处置库处置前,需要在一段时间内对这些固化体进行有效管理,可能涉及整备、包装、贮存和运输等废物管理步骤。

对放射性固体废物的处理,不同的步骤采用适合各自步骤的处理方法。在放射性固体废物的预处理中,主要采用的技术有收集、分拣和去污等。在放射性固体废物产生之际就应对废物进行收集。接下来对放射性固体废物进行分拣:把非放射性物质或成分从放射性物质中分离出来,根据废物的产地、物理形态和放射性水平等项目对废物进行恰当分类,并形成记录。放射性固体废物的预处理中,去污通过去除放射性核素而减少放射性废物的质量和体积,降低废物贮存、运输、处置和费用的负担。去污的方法有机械-物理法、化学法、电化学法和熔炼法等。机械-物理法主要有吸尘法、机械擦拭法、高压水-蒸汽喷射法、低温研磨喷洗和氟利昂超声波清洗等。化学去污就是用化学清洗剂溶解带有放射性核素的污腻物、油漆涂层或氧化膜层,达到去污目的。电化学法就是电解或电抛光,将去污部件作为阳极,电解槽作为阴极,使污染表面层均匀地溶解,污染核素进入电解液中而对金属部件去污。熔炼法是一种冶金法,依靠熔融金属进行去污。

在放射性固体的处理步骤中,常用的技术有焚烧和压实。焚烧是一种处理可燃放射性固体废物的有吸引力的技术,传统形式的焚烧炉在工程上的运用已相当成熟,当前,许多国家使用焚烧炉处理可燃性固体废物,诸如澳大利亚、德国、比利时、加拿大、法国、荷兰、俄罗斯、斯洛伐克、英国和美国。焚烧的主要目的是,使废物的有机成分完全燃烧,转化成无机产物。在整个焚烧过程中,放射性废物焚烧系统必须提供放射性核素的密封。焚烧能够达到较高的减容比,并将废物转化成一种适合随后固定和处置的形态。现在的焚烧炉能焚烧固体、废树脂、有机废液等多种废物。除传统形式的焚烧炉外,还有等离子体焚烧和热解焚烧。放射性固体废物等离子体处理是利用电弧产生超过20 000 °C 的温度,高温支持废物有机成分的燃烧和惰性废物组分的熔化。热解焚烧主要适用于处理液体和固体有机放射性废物。热解与燃烧有联系,但它是基于有机物质在惰性空气或者氧气不足条件下的热分解,以摧毁废物并将废物转化成一种无机物质的原理。压实是一项比较成熟的技术,应用广泛。在国外,放射性固体废物的压实减容处理技术已经普遍地应用在核电站、核研究中心和核燃料循环各级设施中。压实分为低压力压实和超级压实。压实减容的优点是:技术成熟;可压实的固体废物范围宽;减小体积,自由液体被挤压出来,空隙被消除;如果需要,可利用移动式设备;过程简单、可靠,不易出问题,不需要昂贵的设备;废物压实花费相对较低。压实减容的不足是:减容倍数小,不减轻质量;未免除废物着火、热解、腐烂的可能。

在放射性固体废物管理的整备步骤中,常用的技术有沥青固化、水泥固化和聚合物固化等。沥青固化是将加热的沥青与放射性废物一起混合,然后在处置桶里冷却,形成硬的固化体,将放射性废物转化成稳定的状态,以便于废物管理和适合最终处置。沥青固化放射性废物在核工业已经有很多年,经过不断的改进和发展成为了一门成熟的放射性废物处理技术。沥青固化技术可用来固化放射性废液和放射性固体废物,适合沥青固化的放射性固体废物包括淤泥和泥浆、离子交换树脂和焚烧炉灰等。沥青处理固化工艺主要的优点是工艺简单,固化体浸出率较低,成本低廉,废物包容量大。其主要缺点是热传导性、辐照稳定性和热稳定性差,不耐高温,能与硝酸盐发生反应,易燃,易爆。由于沥青熔化温度低和发生事故性火灾的可能性,在一些国家已经限制使用沥青作为一种固化放射性废物的基质。水泥固化技术将放射性固体废物与水泥在搅拌机中搅拌成糊状,开始水化反应,产生凝结后失去流动性逐渐硬化成为固化体,再进行贮存或处置。可用水泥固化的固体废物有离子交换树脂和灰烬等。水泥固化工艺具有工艺温度低、固化基质材料容易获取、固化体化学性质和生化性质

稳定、固化体不可燃烧且具有良好的热稳定性和成本相对较低的特点。一种特殊的水泥固化是大体积浇注水泥固化,该工艺将包容有废物的水泥直接灌注入处置沟槽中,合废物固化与处置为一体。与普通水泥固化法相比,大体积浇注具有处理量大,无需包装,工序简单,成本较低,固化体的比表面积较小因而浸出率较低等优点。美国已在萨凡纳运用该工艺对高放废液玻璃固化预处理过程中分离出的低放废液和泥浆进行固化处理(和处置)。中国也在开展大体积浇注处置低中放废物(低中放废液和泥浆)的研究和工程应用。聚合物基质用来固化来自核电站、后处理厂和其他来源的低放、中放废物。聚合物基质固化的湿固体废物有泥浆、废物离子交换树脂、蒸发器浓缩物、过滤介质等,干燥的固体废物有过滤器芯,来自干燥器或者焚烧炉灰以及燃料元件碎片的裂变产物等等。该工艺广泛地应用于美国、日本和一些欧洲国家。

放射性固体的其他处理方法还有熔融盐氧化法、微波处理、先进热化学处理工艺、湿法氧化、超临界水氧化和生物处理等。美国和中国还用水力压裂法处置中放废液和中放泥浆。

值得一提的是几个核工业发达国家都在研究发展 α 废物处理方法,诸如湿燃烧法、控制空气焚烧法、流化床焚烧法、热解法、熔融盐焚烧法、高温熔渣法等等。这些处理方法的少数已进入工程应用阶段,而大部分还在研究发展或试验阶段。其中湿燃烧法普遍认为是一种处理 α 废物的优良方法。对包壳废物的处理整备,压缩法和熔融法经证实都具有可行性,热平衡法处理得到的烧结实体产物,体积和表面积都得到了充分的减小,是一种有希望的包壳废物整体固化处理方法。

在放射性固体废物管理的基本步骤之内或之间可能需要放射性固体废物的特性分析、贮存和运输等操作。放射性固体废物特性分析是有效管理放射性废物所必需的。放射性固体废物的贮存是放射性固体废物管理的一个环节,在废物管理的基本步骤之内或之间起缓冲作用。放射性废物从产生地运到处理或整备场所再运至处置场所,在整个放射性废物的管理中起着关键的作用。它在处理、整备、处置设施的优化过程中也处于中心地位。世界各国对运输放射性废物都给予高度的重视。IAEA 是制定放射性物质运输安全标准最权威、最主要的国际组织。其制定的《放射性物质运输安全条例》及其他安全标准是有关国际组织和各个国家制定放射性物质运输管理法规和安全标准的准则和基础。

在核燃料的生产和后处理过程中,以及在核燃料循环各环节的研究和开发活动中会产生大量的放射性废物。其中,有相当部分的废物为放射性活度极低、对人类危害很小的放射性废物。如果将这类废物采用低、中放废物的处置方法,需要大量的处置费用。这部分放射性废物称为极低放废物,可把它们从放射性低中放废物中分离出来单独进行管理与处置。

放射性固体废物的处置,通用的做法是用浅地层陆地处置方式和地表下处置方式处置短寿命低放废物和短寿命中放废物,用地质处置方式处置高放废物和 α 废物。不过,在许多情况下,在地下深处的地表下处置库也能接收不同类别的长寿命废物。目前已有不少国家开展了低放废物和中放废物的处置。在高放废物处置方面的研究工作已取得了很多进展,但还没有进入工程应用。极低放固体废物采用近地表(一种浅地层陆地处置方式)处置库处置,但可能有别于处置低放和中放废物的近地表处置库。

在放射性固体废物的处理中要做好辐射防护,包括对工作人员和公众的防护。放射性固体废物处理中的辐射防护要针对固体废物处理所采用的具体工艺,制定适合的防护措施。放射性固体废物处理中要严格执行辐射防护的3条基本原则。放射性废物处理设施有的是

在原有核设施区域内(或其附近)建造。在进行放射性固体废物的辐射防护评价和环境影响评价时要充分考虑已有核设施对环境的影响,辐射防护评价和环境影响评价报告要充分反映整个核设施对辐射防护和环境的影响作用。

随着人们环境保护意识的增强,人们对放射性废物的潜在危害表现出极大的关注甚至担忧。特别是前苏联切尔诺贝利核电站事故后,人们对核科学和技术的应用表示担忧,尤其对发展核电表现出排斥倾向。对放射性固体废物进行有效管理,把放射性固体废物对人类健康和环境的影响降至最低,有助于消除人们对放射性废物的危害的过度担忧,有助于缓解人们对核科学和核技术的运用的排斥心理。我国经济的持续发展对能源增长的需求很大,这将促进核电的发展。开展好放射性固体废物处理及处置工作,有助于公众对放射性废物的危害的正确认识,促进核行业的顺利发展。

本书详细阐述了放射性固体废物的处理技术,这些技术对放射性固体废物的有效管理是必需的。在实际的工程运用中可根据放射性固体废物的种类和性质,结合其他因素选用适合特定的放射性固体废物的处理技术。

第 2 章 放射性 固体废物来源及分类

为了科学、合理、方便地进行放射性固体废物处理、处置、贮存以及运输等相关活动，通常要对放射性固体废物进行分类。

废物特性鉴定和分类是放射性固体废物从产生到最终处置过程中所有步骤的一个基本环节。特性鉴定能够用于不同目的，例如确定与特定类别废物相关的潜在危险，选定适合于作衰变贮存的废物，规定具体的处理、贮存或处置方案，以及规划和设计废物管理设施。分类有助于制定废物管理策略；有助于规划和设计废物管理设施；有助于为放射性废物选定合适的整备技术和处置设施；有助于确定运行活动和组织废物操作；有助于显示不同类型放射性废物有关的潜在危害；有助于保存记录；有助于废物的安全处理、处置；有助于实现废物最小化；有助于增进专家、废物生产者、管理者、管理机构及公众间的相互交流。

2.1 放射性固体废物的来源

固体废物是放射性废物的一种物理形态。它主要包括工艺废物、运行和检修时的污染物。另外，核设施退役过程中将产生大量固体废物。

核电厂产生的固体废物主要包括：核电厂运行和检修过程中所产生的湿废物和干废物。湿废物包括泥浆和废过滤器芯，泥浆主要是一回路冷却剂净化系统与废液处理系统产生的废离子交换树脂和过滤淤渣；废过滤器芯主要是一回路冷却剂净化系统与废液处理系统所产生的废过滤器芯。核电厂检修过程中废弃的设备、工具和材料以及被放射性污染的废弃的工作服、手套、纸张、擦拭材料等属于干固体废物，更换下来的排风过滤器、活性炭过滤器等也属于干固体废物。

核燃料后处理厂在运行和检修过程中会产生乏燃料组件、废过滤器、废树脂、放射性废物固化体和其他固体废物。乏燃料组件包括燃料组件端头和燃料隔架、清洗过的燃料包壳；废树脂由废水处理系统产生；废过滤器是检修更换下来的料液过滤器和废气处理系统的过滤器；放射性废物固化体包括放射性废液的固化产物和经过固定处理的固体废物。其他固体废物包括放射性污染后废弃的工作服、手脚套、口罩、擦拭材料、更换下来的排风过滤器、在检修过程中废弃的放射性设备、仪表、工具和材料。表 2-1 为后处理运行产生的固体废物，该表摘自 IAEA 技术报告丛书第 223 号《低中放固体废物的处理》，表中的中放/低放的分界值和超铀/非超铀的分界值是基于废物处理目的而提出的。

表 2-1 后处理厂的放射性固体废物

种类	类型	成分	分类 ¹⁾	数量	
				每吨重金属	每年 ²⁾
				体积/m ³	体积/m ³
湿固体	K ₂ UO ₄ 泥浆	K ₂ UO ₄ (1 kg U/MTHM ³⁾), KOH, H ₂ O	低放非超铀	0.05	75
	离子交换树脂、硅胶	有机树脂、硅胶、100 Ci/m ³ 混合裂变产物、Pu 含量不超过 15%	中放非超铀	0.05	75
	助滤料、淤渣	自由水、沙、硅藻、泥土、絮凝剂等	中放超铀	0.01	15
干固体	氟化器细粒氟化器 灰烬	CaF ₂ , UF ₄ (6 g U/MTHM), PuF ₄ (10 mg/MTHM), 裂变产物的氟化物 (0.6 Ci/MTHM)	低放超铀	0.1	150
	燃烧室灰烬	混合裂变产物	低放超铀	0.01	15
	银沸石	沸石、裂变产物(碘)	中放非超铀	0.005	7.5
可燃废弃物	纤维制品、衣服、橡胶、溶剂等	杂项无机物、混合裂变产物、锕系元素(中放超铀废物 80 mg Pu/m ³)	中放超铀 ⁴⁾	0.7	1 050
			低放超铀 ⁴⁾	0.3	450
			低放超铀 ⁴⁾	0.7	1 050
不可燃废弃物	小件设备、工具、玻璃	金属、陶瓷	中放超铀	0.7	1 050
			低放超铀	0.2	300
			低放非超铀	0.1	150
设备	工艺容器、器械	金属、无机物、材料	中放超铀	0.1	150
			低放非超铀	0.1	150
过滤器	高效微粒空气过滤器、粗糙过滤器	金属、玻璃、有机物	中放超铀	0.06	90
			低放超铀	0.1	150
			低放非超铀	0.01	15

注：1) 分类的基础是：低放/中放以 200 mrem/h^① 为分界点，超铀/非超铀以 10 nCi Pu/g 为分界点。中放废物通常含混合裂变产物，除贮存池树脂外，中放也是一种超铀废物；

2) 以 1 500 MTHM/a 的工厂生产能力为基础；

3) MTHM=吨重金属(U+Pu)；

4) 未经压实也未经燃烧的形式。

其他核活动过程也会有大量的固体废物产生、包括医疗中用放射性物质进行诊断、治疗和研究，工业中用放射性物质进行工艺过程控制和测量，以及放射性物质在农业、地质勘探、建筑和其他领域中的许多应用。固体废物包括废密封源或闲置密封源，被污染的设备、玻璃

① 1 rem=10⁻² Sv。

器皿、手套和纸,以及动物尸体、排泄物和其他生物废物。

2.2 放射性废物分类原则

放射性废物分类因目的不同而有差异,理想的放射性废物分类系统应满足一系列目标,包括:

- 覆盖全部放射性废物;
- 适用于废物管理的各阶段;
- 把放射性废物类别和相应的潜在危害联系起来;
- 满足特定要求的灵活性;
- 尽量少改变已经为人们接受的术语;
- 简单、易于理解;
- 尽量广泛适用。

放射性废物分类通常表现出以下特点:

- 规定有放射性浓度(或比活度)的下限值,用以确定该种废物属于哪类废物;
- 按物理性状分为气态废物、液体废物和固体废物三类;
- 放射性气态废物按其放射性浓度水平分为不同的等级,放射性浓度以 Bq/m³表示;
- 放射性液体废物按其放射性浓度水平分为不同的等级,放射性浓度以 Bq/L 表示;
- 放射性固体废物按其所含核素的半衰期长短和放射性比活度水平分为不同的等级,

放射性比活度以 Bq/kg 表示。

2.3 基于处置要求的分类(IAEA 采用的分类)

1995 年,IAEA 按废物处置要求提出一种分类系统(见表 2-2)。该系统将固体废物区分为 3 大类,即免管废物、低中放废物(再细分为短寿命低中放废物和长寿命低中放废物)和高放废物。

表 2-2 国际原子能机构固体废物分类标准

废物级别		典型特性	处置方案选择
免管废物(EW)		对公众成员年剂量低于 0.01 mSv	无需放射学限制
低中放废物	短寿命低中放废物	限制长寿命 α 核素的比活度(长寿命放射性核素在单个货包中不超过 4 000 Bq/g,平均每个货包不超过 400 Bq/g)	近地表处置或地质处置
	长寿命低中放废物	长寿命放射性核素比活度高于对短寿命低中放废物的限值	地质处置
高放废物(HLW)		释热率高于 2 kW/m ³ ,且长寿命放射性核素的比活度高于短寿命废物的限值	地质处置

用硫酸和氢氧化钠可以使废树脂再生。树脂再生产生的硫酸钠溶液作为废液处理。

2.4.1.2 过滤器泥浆

为了延长过滤筒的寿命及增加使用效率,过滤器上可预先涂上助滤剂。滤料泥浆废物是由这层涂料产生的,包括一薄层的混合阳离子粉末硅藻土和离子交换树脂及纤维材料。这种预涂助滤剂可除去悬浮的固体物和溶解性固体物。当预涂助滤剂过滤器的过滤容量耗尽时,预涂助滤剂材料被作为湿固体废物处理。

2.4.1.3 筒式过滤器

废筒式过滤器含一个或多个滤芯,是一种普通湿固体废物,处置前需要固化。

2.4.2 干固体废物

干固体废物(DAW)可以用压缩、焚烧或粉碎来使其体积减小。DAW 可以分成可压缩废物和不可压缩废物两大类,可压缩废物和不可压缩废物的密度差别很大。

2.4.2.1 可压缩废物

典型的可压缩废物是由沾污放射性布、纸、塑料、橡胶、木材以及少量金属物组成的。一般情况下,可压缩废物也是可燃的,因此,可以对他们进行焚烧。不可燃的压缩废物包括废物金属,如薄金属片和小金属工具。

2.4.2.2 不可压缩废物

不可压缩废物包括放射性建筑材料和金属组件,例如阀门、管道、金属网丝、金属工具、设备部件等。大多数不可压缩废物切割后被装进大桶或者大箱中,其空间用水泥沙浆固定。

2.5 英国放射性固体废物的分类

各国参照 IAEA 的原则和遵循本国的废物管理的法规也相应制定了适合本国的固体废物分类原则。例如,英国将放射性固体废物分为极低放废物、低放废物、中放废物和高放废物(见表 2-3),各类废物描述如下:

- 1) 极低放废物(VLLW):能够和普通废物一起处置,每 0.1 m^3 中含有的 β/γ 放射性小于 400 kBq 或单项放射性小于 40 kBq ;
- 2) 低放废物(LLW):含有不适合与普通废物一起处置的放射性材料,但是 α 放射性不超过 4 GBq/t 或 β 放射性不超过 12 GBq/t (见图 2-1);
- 3) 中放废物(ILW):放射性水平超过 LLW 的上限(见图 2-1),但是在设计贮存或处置设施时不需要考虑废物的释热问题;
- 4) 高放废物(HLW):废物中长寿核素比活度高,释热率大,设计贮存或处置设施要考虑废物的释热问题。

表 2-3 英国放射性固体废物的分类

	高放废物	中放废物	低放废物	极低放废物
分类(Cm2919)	热量释放	释热大于低放废物但小于高放废物	α 核素比活度不大于 4 kBq/g, 或 β, γ 核素比活度不大于 12 kBq/g	α, β 和 γ 核素比活度小于 0.4 Bq/g

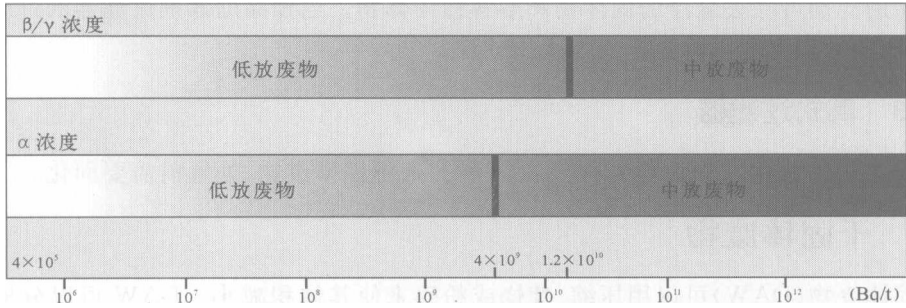


图 2-1 英国放射性固体废物的 α 及 β/γ 分类

2.6 我国对放射性固体废物的分类

我国的放射性废物分类标准是建立在 IAEA 建议的废物分类基础上。目前,我国对放射性固体废物的分类仍然沿用 GB9133—1995(放射性废物的分类)标准。被钚和(或)其他超铀元素所沾污的各种不同材料组成一大类固体废物,这类废物通常称为“α”废物(美国称其为“超铀”废物)。

放射性固体废物中半衰期大于 30 a 的 α 发射体核素的放射性比活度在单个包装中大于 4×10⁶ Bq/kg(对近地表处置设施,多个包装的平均 α 比活度大于 4×10⁵ Bq/kg)的为 α 废物。

除 α 废物外,放射性固体废物按其所含寿命最长的放射性核素的半衰期长短分为四种。

(1) 含有半衰期小于或等于 60 d(包括核素碘-125)的放射性核素的废物,按其放射性比活度水平分为二级。

第Ⅰ级(低放废物):比活度小于或等于 4×10⁶ Bq/kg。

第Ⅱ级(中放废物):比活度大于 4×10⁶ Bq/kg。

(2) 含有半衰期大于 60 d、小于或等于 5 a(包括核素钴-60)的放射性核素的废物,按其放射性比活度水平分为二级。

第Ⅰ级(低放废物):比活度小于或等于 4×10⁶ Bq/kg。

第Ⅱ级(中放废物):比活度大于 4×10⁶ Bq/kg。

(3) 含有半衰期大于 5 a、小于或等于 30 a(包括核素铯-137)的放射性核素的废物,按其放射性比活度水平分为三级。

第Ⅰ级(低放废物):比活度小于或等于 4×10⁶ Bq/kg。

第Ⅱ级(中放废物):比活度大于 4×10⁶ Bq/kg、小于或等于 4×10¹¹ Bq/kg,且释热率小于或等于 2 kW/m³。

第Ⅲ级(高放废物):释热率大于 2 kW/m^3 ,或比活度大于 $4\times 10^{11}\text{ Bq/kg}$ 。

(4) 含有半衰期大于 30 a 的放射性核素的废物(不包括 α 废物),按其放射性比活度水平分为三级。

第Ⅰ级(低放废物):比活度小于或等于 $4\times 10^6\text{ Bq/kg}$ 。

第Ⅱ级(中放废物):比活度大于 $4\times 10^6\text{ Bq/kg}$,且释热率小于或等于 2 kW/m^3 。

第Ⅲ级(高放废物):比活度大于 $4\times 10^{10}\text{ Bq/kg}$,且释热率大于 2 kW/m^3 。

参 考 文 献

- 1 [苏]捷姆利亚努欣 B N,伊利延科 E N,康德拉季耶夫 A H. 核电站燃料后处理[M]. 北京:原子能出版社,1996
- 2 IAEA. Treatment of Low-and Intermediate-Level Solid Radioactive Wastes[M]. IAEA Technical Reports Series No. 223, Vienna(1983)
- 3 IAEA. Classification of Radioactive Waste[S]. Safety Series No. 111-G-1.1, 1994
- 4 Radioactive Waste Management Status and Trends[R]. International Atomic Energy Agency, 2001
- 5 GB-9133-1995. 放射性废物的分类[S]

第 3 章 放射性固体废物的 预处理及中间贮存

放射性废物的处理主要包括预处理、处理和整备这些步骤,这些步骤涉及若干改变废物特性的作业。预处理包括废物的收集、分拣、化学调制和去污之类的作业。实施这样一些作业之前,需要对废物进行适当的特性分析,特性分析有助于使处理和整备方法得到适当的配置。放射性废物预处理的一个目的是,减小有待进一步加工处理和处置的放射性废物的量。预处理的另一个目的是,调整需要处理、整备和处置的放射性废物的性质,使其更易再加工处理和处置。

3.1 收集

所有放射性废物必须分类收集。而进一步预处理(分拣、去污和化学调制)的决定则基于废物的性质和后续步骤(处理、整备、运输、贮存和处置)的要求。

如果可能,应根据本底辐射水平,在废物产生之际用普查监测仪(survey meters)监测固体废物中的放射性含量。否则,应将废物装入袋子或箱子之中送到中心监测站进行监测。

应使用合适的容器收集废物,容器应作恰当的标记,表明用于装容何种类型废物。分拣废物可能需要使用夹钳或机械手,以便将操作人员受照剂量降至最低。当产生的废物为不同类型、不同污染水平的混杂废物时,则必须设计安全经济的废物分拣系统。

3.2 分拣

放射性废物分拣活动可能包括:

1. 把非放射性物质或成分从放射性废物中分拣出来;
2. 根据以下要求对废物进行恰当的分类:

产地(废物产生的地方)

物理形态

放射性水平

长、短寿命核素量

核素活度

辐射类型

是否存在其他危险物质或组分

生物特性(如有机质含量)

3. 有用物质回收再利用或再循环

分拣工艺与废物分类密切相关,而废物分类又是废物搬运、处理、运输和处置的必然要求。各个设施都应建立自己的放射性废物收集和分类系统,以便尽可能降低成本,并符合现行的废物搬运、运输和处置国家法规标准。

原生废物最好在废物产生之际由废物产生单位进行分拣,这样可避免将来对废物进行重新包装。这对于小型设施来说可能比较容易做到(废物由研究或诊疗活动所产生),但对于大型设施,要由经过培训的工作人员在辐射防护条件下对废物进行分拣。

3.3 废物收集与分拣实例

3.3.1 洛斯阿拉莫斯国立实验室超铀废物的收集与分拣

洛斯阿拉莫斯国立实验室有许多在手套箱中进行的工艺,这些工艺要产生超铀废物。按照美国能源部的规定,超铀废物是受到浓度大于 $3\,700\text{ Bq/g}$ 、半衰期长于20年、原子序数大于92,发射 α 射线的超铀核素污染的废物。洛斯阿拉莫斯国立实验室产生35种超铀废物,经过将一些类型废物合在一起,实际上只分成了几类超铀废物(如可燃物、金属、石墨、回收工艺产生的盐类、高效微粒空气过滤器以及铅手套等)。

废物产生单位负责进行初步废物分拣和特性调查工作。超铀废物收集在金属罐中,每次金属罐装满时,废物管理人员填写一份“废物简易档案表”,对废物的特性进行描述。初步的特性调查活动完成后,超铀废物罐转移到废物管理室,然后把废物种类相同的超铀废物罐装入聚氯乙烯塑料袋中,相同种类废物归入同一废物项。同一物项的废物放入指定的专用容器中。当容器装满后,再转移到一个房间,使用分段 γ 扫描仪或中子计数器进行核素测量。使用高准确度的方法和设备测量核素含量,这是处置场接收废物的要求。只有精确地测定出废物中放射性物质的数量后,才能确定桶中所装之物能否被称为“废物”。该程序的依据是“废弃限值”,不同废物种类的“废弃限值”是不同的。按照洛斯阿拉莫斯国立实验室贮存设施的“废物接收准则”对超铀废物容器进行包装。“废物简易档案表”所包含的所有信息必须输入到贮存设施废物管理数据库。内部运输文件填好后,就可将超铀废物运往洛斯阿拉莫斯国立实验室的贮存设施。

3.3.2 洛斯阿拉莫斯国立实验室低放废物的收集与分拣

洛斯阿拉莫斯国立实验室的低放废物是由实验活动产生的,其低放废物分为:

混合低放废物;

非混合低放废物;

可压实低放废物;

不可压实低放废物。

低放废物是美国原子能法定义的,美国环保署将混合低放废物定义为危险废物,而原子能法则将其定义为放射性废物。

各种低放废物的收集工艺是不同的。所有低放废物在转移到恰当的设施之前必须进行放射性含量的测量。固体废物在废物分析设施处使用分段 γ 扫描仪进行测量。计算出放射

性含量后,将此信息填入废物简易档案表,然后和废物一起移交贮存设施。贮存人员将此信息输入设施废物管理数据库。

(1) 非混合可压实废物

对于非混合废物,废物产生单位按照《废物分拣指南》,将非混合废物分为可压实和不可压实两类进行分拣。有些物项如纸板、纸张、破旧织物、空心塑料、橡胶以及防护服等可视作可压实废物,而不可压实废物则可能包括玻璃、木料、混凝土以及金属零部件等。可压实废物收集在有塑料衬里的 57 L 的小纸箱中。将装满废物的纸箱装入运送非混合低放废物的废物罐中,在深沟中进行处置。

(2) 非混合不可压实废物

对于非混合不可压实废物,每个废物块都要用塑料包裹起来,然后收集在没有衬里的 2 717 L 的金属容器中。

废物容器首先进行测量,然后运往洛斯阿拉莫斯国立实验室处置设施。非混合不可压实废物在深沟中进行处置。

(3) 混合可压实(固体)废物

混合可压实废物与非混合废物分开包装,装入有塑料衬里的 208 L 钢桶中。测量废物容器中的放射性含量。废物产生单位根据工艺确定废物中的危险成分。混合可压实废物贮存在洛斯阿拉莫斯国立实验室贮存库中,然后运往外部的处置设施。

3.4 去污

固体废物中有很多种 α 废物,这些废物包括工艺废物、混合固体废物及退役拆除废物。 α 污染的固体废物的多样性需要开发不同的技术,以适应不同的实际情况。去污是把放射性核素从不希望其存在的部位全部或部分除去。去污的目的是:

- 降低放射性水平,减少操作人员辐照;
- 降低屏蔽和远距离操作的要求,方便设备检修;
- 方便事故处理;
- 便于退役工作;
- 使废弃物和污染场地可以再利用;
- 减少放射性废物的质量和体积;
- 降低废物贮存、运输、处置的费用和负担。

去污的方法很多,可分为机械-物理法、化学法、电化学法、熔炼法等。

3.4.1 机械-物理法

3.4.1.1 吸尘法

用真空吸尘器吸除降落在物件表面上的污染物。吸尘法简单易行,可以手提操作,但去除固定性污染效果差。

3.4.1.2 机械擦拭法

机械擦拭法简单易行,适于去除不复杂的物体表面结合疏松的污染物。这种去污方法会产生气溶胶,需要有排气净化系统。由于人工操作劳动强度大,受照剂量大,已逐步改为远程操作。一种特殊设计的旋转刷可以伸入管道内擦刷放射性污染物。

3.4.1.3 高压水-蒸汽喷射法

利用流体冲击作用去除污染物,如喷射蒸汽还可以提高去污效果。水压范围 2~60 MPa,喷水量 0.5~4 L/s,喷射距离一般为 1~5 m,喷射水与去污物面的交角为 30°~45° 时去污效果较好。提高水压或添加化学试剂,去污效果更好。超高压喷射去污技术对大表面物件的去污效果很好,但二次废物量大。

3.4.1.4 低温磨料喷射

在大多数情况下,磨料喷射会产生大量的难于转形和再循环的二次废物。使用低温磨料,将自然地生成易于处理的液态或气态流出物,从而降低二次废物的体积。另外,低温磨料有助于清除油脂或涂漆层。

法国原子能委员会研制了一种喷射冰丸的工艺,该工艺通过在反向的冷气态氮中喷水,随后让水(冰)滴在液氮中硬化,最后冰丸通过利用氮作动力的气枪喷出。为获得合适的冰丸尺寸(1~2.5 mm),对冰丸发生器的运行参数进行了优化。在从沾污的钢上清除油脂和在处理复合材料及铝合金中,冰丸去污工艺已取得非常好的效果。

3.4.1.5 氟利昂超声波清洗

超声波清洗是在浸泡废物的槽中进行的,在第二个槽内用氟利昂处理,氟利昂在经蒸发和冷凝后再循环。氟利昂连续地在孔隙度为 1 mm 的过滤器中过滤,该过滤器是惟一的二次废物。利用该工艺对氧化钪的不锈钢运输容器进行去污,工艺中选用氟利昂(常用三氟三氯乙烷)是因其具有低沸点和所需的溶剂性质,在去污过程中获得的平均去污系数为 20。

法国 VALDUC 核研究中心在对许多产生于手套箱的低放 α 废物的去污时使用了该技术。该技术的去污因子在 10 以上,将 α 污染降低,改变废物的类别。

3.4.2 化学法

化学去污就是用化学清洗剂溶解带有放射性核素的污腻物、油漆涂层或氧化膜层,达到去污目的。

去污剂作用包括氧化、还原、螯合、缓蚀、表面活性等。用这种去污剂直接进行浸泡或配置成发泡剂、乳胶或膏糊涂在待去污的物体表面。良好的化学去污剂应具备以下条件:良好的表面湿润作用;溶解力强;对基体无显著腐蚀;良好的热稳定性和辐照稳定性;不易产生沉淀物;去污废液容易处理或回收再用;价格低廉等。

3.4.3 电化学法

电化学法就是电解或电抛光,将去污部件作为阳极,电解槽作为阴极,使污染表面层均

匀地溶解,污染核素进入电解液中。常用电流密度为 $1\,000\sim 2\,000\text{ A/m}^2$ 。电解液通常为 H_3PO_4 ,如果物件不准备重复使用,也可用 HNO_3 作电解质和采用低电流密度。

电解法优点在于去污效率高,电解液经处理可重复使用,二次废物量少,可用于结构复杂部件的去污,可远程操作,去污后部件表面光滑均匀。电解法缺点是费用大,需严格控制操作,不能对非金属部件去污。

3.4.4 熔炼法

熔炼法是一种冶金法,依靠熔融金属进行去污。低水平污染的金属经熔炼处理后,大部分污染核素进入小体积炉渣中,少部分核素均匀地分布在基体金属中,去污后的金属有的可以重复使用。熔炼要求有适当的熔炉,尾气需要净化处理,炉渣也要作适当处理。

3.4.5 大部件的去污

扬基原子电力公司(YAEC)在马塞诸塞州的波尔顿(Bolton),是位于马塞诸塞州鲁威(Rowe)的扬基核电站的经营者和退役实施者。YAEC和田纳西州孟菲斯的弗兰克·伍·海克联合公司(Frank W Hake Associates,下称海克)合作,对一个大部件实施去污,将其作为一个试验事例。该大部件是YAEC的反应堆压力容器封头(RPVH),重达 $35\,879.13\text{ kg}$,表面污染 $416.67\text{ }\mu\text{R/s}$,32年来处在 13.97 MPa , $276.67\text{ }^\circ\text{C}$ 的压水反应堆环境中。海克计划接收像蒸汽发生器这样的受污染大部件,进行最终减容。海克厂(the Hake facility)坐落在总统岛(President's Island)上,靠近主要的高速公路、铁路支线和泊船港口,便于接受这些最大的部件。该厂总面积 $44\,515.5\text{ m}^2$,包括 $22\,296.7\text{ m}^2$ 的室内空间和一辆 275 t 的吊车。厂里有ANSI(美国国家标准学会)A、B、C、D级动力设备贮存区、三个SAFESHOPS和一个 $4\,646.2\text{ m}^2$ 的去污操作区。

接收大部件后将进行一系列的试验,以调查适合各个部件的最好去污工艺。将应用各种最新工艺,以实现最大的减容和最小的工作人员剂量。这些部件将按照评定的最好方式进行机械切割和去污,以获得最有效的减容。

由试验得出的结果是成功的,将用来改进去污过程,并可表明:大部件去污既切实可行又经济合理。

3.4.5.1 试验事例:YAEC RPVH

1996年6月12日,YAEC RPVH在海克作为二号表面污染物体(SCO II)被接收。RPVH是一个直径 $3\,657.6\text{ mm}$ 由碳钢制成并内包覆304号不锈钢的拱顶。 177.8 mm 厚的拱顶部分用叠焊工艺包覆, 355.6 mm 厚的边缘部分的包覆层用锌铜合金焊接。只有RPVH的内表面即包覆层受到放射性污染。

部件通过滚轮移入海克厂的热室。根据各个部件的理化特点,海克厂制定了一套去污方法。考虑了两类操作,并进行了评价:1)去污;2)切割。

考虑的去污方法是:

1. 包覆层的物理去除;
2. 化学/电化学(C/E);
3. 磨料喷射(喷砂);

4. 水力喷射(高压喷水);
5. 二氧化碳喷射;
6. 冰喷射;
7. 超声波。

从 RPVH 上取样,进行化学去污和磨料去污工序的最优化试验。化学方法包括 HBF_4 (氟硼酸)受控淹没的盐酸浸泡,也使用了电解抛光工序。磨料方法包括干燥钢砂和氧化铝。化学方法都要求溶液温度、pH 值(酸碱度)和直流电处于受控状态。使用磨料法,磨料破坏表面材料的表层深度要求受控。

选择的去污方法应使去污系数(DF)至少达到 100。第一个去污选择是所有包覆层的物理去除。这在封头的一处得到成功实施,但对封头的剩余部分来说,成本太高。

化学/电化学方法得到的去污系数极高。化学药品能够达到其他方法不可接近的区域。但是,化学/电化学方法要产生混合废物。此外,化学/电化学方法在同时实施不同金属(即碳钢和不锈钢)的清洗时难以管理。有些大件物体奇形怪状,不便使用,也会引起搬运和浸入的种种困难。

在叠焊的包覆层中,放射性污染通过潜在的微观和宏观缺陷移动,因此可以得出这样的结论:超声波、水力喷射、二氧化碳喷射和冰喷射都不足以实现封头的去污。

磨料喷射被选作扬基 RPVH 特定的去污方法。使用的磨料是钢丸(钢砂),它有足够的硬度,可以有效地去污,而且不会像较小延展性的磨料(如氧化铝)那样很快损毁。

切割方法也得进行选择。为随后的去污而实施的部件切割通常都使用冷切割技术(即锯切)。冷切割不会像热切割(即火焰切割)那样产生烟雾和熔渣。烟雾会妨碍工作人员的工作,而且必须用一些介质收集起来,这就使得废物量增加。部件上掉下的熔渣是不可去污的,因为污染物夹带在熔化的金属内。黏附在部件块上的熔渣会降低去污工序的有效性。

冷切割虽避免了烟雾和熔渣,但其缺点是生产率低、灵活性差。以扬基 RPVH 这一特定事例来看,由于封头的冷切割生产效率低下这一主要原因,所以虽然考虑到热切割会产生烟雾和熔渣,仍选择了这一方法。选择的热切割工序是氧(乙)炔火焰切割(等离子切割和电弧刨削不会同样有效)。然后,封头将被分割成 907.2 kg 到 1 814.4 kg 的封头块,以使用钢丸磨料进行最终去污。

切割、去污及包装操作并行地进行。整个工序用了约 3 周的工作时间,但由于其他关联工程,时间延长到约 6 周。

3.4.5.2 技术评价

内表面受污染的 RPVH 的核素分布是钴-60:60%;铁-55:23%;镍-64:11%;铯-241:3%;铯-137:0.2%;其他:2.8%。表面污染放射性在 0.7 Ci 以下。RPVH 的活化产物通常为钴-60,其比活度为 2 pCi/g。

RPVH 被分成 24 块之多。每块用钢丸喷射去污然后进行包装,为处置作准备。法兰的外层部分和控制棒驱动组件盒各段进行去污,然后无限制解控。封头多达约 98% 的部分进行处置前去污,然后处置在犹他州的 Envirocare 处置场。RPVH 的材料没有运往南卡罗来纳州的巴威尔处置场。去污的封头块处置在犹他州的 Envirocare 处置场是一个经济的