

放射性废物处理丛书(4)

72.325
WBZ
4

放射性废物的沥青固化

原子能出版社

放射性废物的沥青固化

王 宝 贞 译
邵 刚

原 子 能 出 版 社

1976

放射性废物的沥青固化

王宝贞、邵 刚译

原子能出版社出版

2108 印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(限国内发行)

☆

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ ·印张 $5 \frac{3}{8}$ ·字数 119 千字

1977 年 5 月北京第一版 · 1977 年 5 月北京第一次印刷

统一书号: 15175·079 ·定价: 0.47 元

内 容 简 介

本书译自国际原子能机构的技术报告丛书No. 116。是一本普及性的技术读物。

书中介绍了在十二个国家内，使用沥青固化法处理放射性废物的发展现状和存在的问题。同时还介绍了适用此法的沥青和废物的类型、性质；它们的沥青固化产品的性质；影响它们长期贮存的各种因素——辐射效应、硝酸盐的含量、添加剂以及工艺设备和流程等。

本书可供从事放射性废物处理工作的工人和技术人员参考，也可供有关专业的师生参考。

原 书 前 言

核工业产生出固体、液体或气体状态的放射性废物，在其排入周围环境之前，必须从大量的废液和废气中除去放射性组分。通常将回收的放射性浓缩物转化成固体形式，并且使其在贮存情况下向周围环境释放的放射性核素的量最少。

有关放射性浓缩物的处理曾在《放射性废物的处置》(IAEA, 维也纳, 1960 年)和《低放、中放废物处理实践》(IAEA, 维也纳, 1966 年)两本论文集集中进行了讨论。详细结果列于《低放、中放废物浓缩物的处理》(技术报告丛书 №. 82, IAEA, 维也纳, 1968 年)。当时认为放射性废物并入沥青的方法, 对低放废物是有希望的, 但它的工艺并没有得到全面的发展。

为了评论在许多国家中进行的研究和发展工作, 国际原子能机构于 1968 年 12 月 9 日到 13 日在苏联杜布纳组织了一次放射性废物沥青固化会议, 参加会议的有来自 14 个国家的 22 名专家。本报告共分十五章。其中有六章是由参加杜布纳会议的专家们写成的, 其余部分是由国际原子能机构保健、安全与废物管理部的马拉索克(Mr, Malásek)编写的。

在该机构的技术报告丛书有关放射性废物处理的其他书籍有:

技术报告丛书 №. 78: 放射性废液的离子交换处理 (1967 年)

技术报告丛书 №. 82: 低放、中放废物浓缩物的处理 (1968 年)

技术报告丛书 №. 83: 放射性废物处置中的经济问题

(1968 年)

技术报告丛书 №. 87: 放射性废液蒸发器的设计和运行

(1968 年)

技术报告丛书 №. 89: 放射性废液的化学处理(1968 年)

希望本报告收集的关于废物沥青固化处理方面的一些经验, 将对于进一步的研究和发展这个问题有所帮助。

目 录

第一章	序言	1
第二章	沥青的性质	4
第三章	适于并入沥青中的废物的类型	8
§ 3.1	化学沉淀泥浆	9
§ 3.2	离子交换剂	12
§ 3.3	再生剂和浓缩的盐溶液	12
§ 3.4	有机溶剂	14
§ 3.5	焚烧炉灰分	14
§ 3.6	塑料废物	15
§ 3.7	其它固体废物	15
第四章	辐射效应	17
§ 4.1	沥青类型的影响	18
§ 4.2	沥青中固体含量的影响	21
§ 4.3	比放射性的影响	25
§ 4.4	辐射对浸出率的影响	26
§ 4.5	辐射热	30
第五章	改进产品的添加剂	32
第六章	废物中硝酸盐的含量对固化产品的物理化学性质的影响	39
第七章	乳化剂	45
§ 7.1	化学泥浆的沥青固化	45
§ 7.2	蒸发浓缩液的沥青固化	48
第八章	在沥青-泥浆混合物中的热传导	51
第九章	废气净化	53
§ 9.1	完全蒸发	53

§ 9.2	用盐析法分离水, 在 140°C 时烘干	55
§ 9.3	将干燥固体分散于沥青中	57
第十章	沥青混合物及其性质	58
§ 10.1	盐类在沥青中的不溶性	58
§ 10.2	核燃料后处理溶壳废液的沥青混合物	60
§ 10.3	各种同位素的浸出	60
§ 10.4	水和水蒸气对沥青和沥青-泥浆混合物的渗透性 的测定	63
第十一章	操作技术	65
§ 11.1	比利时	66
§ 11.2	英国沥青固化设备	74
§ 11.3	法国	81
第十二章	沥青固化产品的处置	85
§ 12.1	沥青的类别对浸出率的影响	86
§ 12.2	沥青中废物含量的影响	87
§ 12.3	废物中化学成分的影响	89
§ 12.4	沥青固化处理条件的影响	91
§ 12.5	水泥和沥青产品浸出率的比较	92
§ 12.6	沥青中剩余水分的影响	95
§ 12.7	浸出剂的影响	100
§ 12.8	沥青产品贮存时的特性	107
第十三章	沥青固化处理过程的安全问题	111
第十四章	沥青固化过程的经济问题	116
第十五章	沥青固化方法的最近研究	125
§ 15.1	比利时	125
§ 15.2	法国	125
§ 15.3	西德	130
§ 15.4	匈牙利	137
§ 15.5	印度	139

§ 15.6	日本.....	140
§ 15.7	巴基斯坦.....	141
§ 15.8	波兰.....	142
§ 15.9	埃及.....	143
§ 15.10	美国.....	144
§ 15.11	苏联.....	154
参考文献		159

第一章 序 言

在最近五年里,特别是近三年来,放射性废物的沥青固化技术获得了较大规模的应用。1965年在比利时安装了当时规模最大的沥青固化设备,但是具有工业意义的同类设备是1967年在法国马库尔建成的,同年九月英国也建成了一套新的沥青固化装置并投入运行。

对于中放废物(IAEA 第四类废物)的沥青固化感兴趣是由于许多因素形成的,最重要的是放射性的安全和工艺方面的可接受的经济性。

如果我们将最普通的放射性废物固化方法——水泥固化与正在普遍发展的沥青固化和玻璃固化法相比较,从工艺操作方面来讲,沥青固化还处于发展之中。实际上水泥固化是最简便易行的,即使在美国和法国也以稍微复杂的方式使用这种方法。为了将废物合并到水泥块中,他们首先制成混凝土圆筒,然后往其中装水泥混合物,这样的水泥固化方法仍然是相当简单的。它不需要任何加热,因为所有操作都在常温下进行,而且也不需要任何特殊的设备,因此可以使用普通的混凝土搅拌机来掺合拌料。

苏联放射性废物埋藏站所采用的放射性废物水泥固化法的技术甚至更简单。采用这种方法埋藏废物不需要预制特殊的混凝土圆筒,不过这种方法也相当费工,即将废液与水泥混合并灌入预制的混凝土沟槽中,亦可以加入固体放射性废物。当填满沟槽时,即用混凝土盖板封好。因为每一个沟槽的容积相当大(400—600 米³),所以建造这样整体形式的水泥埋藏放射性废物的劳力已减到最少了。

但是,水泥固化法仅限于埋藏放射性水平较低的废物,许多科学家的研究证明,不宜将大于 10^{-1} — 10^{-2} 居里/米³的废物合并到水泥中埋藏。因为水泥块会随着时间的延长而丧失其稳定性,并容易浸出其中的放射性。其次,用水泥固化后的废物的体积增大,至少比废物原有体积增加1.2倍。第三,对某些国家来说,用水泥做固化的原料可能比较贵。

放射性废物的玻璃固化方法,就固定放射性来说,能产生更可靠的效果。在合并放射性的固体材料中,用玻璃材料固化后的废物具有最好的抵抗水浸出放射性的性能。它的另一个优点是能够固化高放废物(IAEA第五类废物)。但是,操作时需要1000°C左右的高温和昂贵的助溶剂,因而费用很大,这自然就限制了它的应用。

沥青固化没有上述两种固化方法的那些缺点。

(1) 原材料——沥青——相当便宜。

(2) 在处理过程中应用的温度适当,不超过150—230°C,这就是该法较玻璃固化简单的原因。

(3) 可处理的放射性的范围很广,并且在任何情况下几乎都比水泥固化较广,甚至延伸到通常用玻璃固化技术处理的废物的放射性水平的下限部分(IAEA第三、四类废物)。

(4) 沥青物质对于水浸出放射性的抵御能力是非常高的,并且符合所有必需的要求。这样就使其随后的贮存比较便宜。

另一方面,沥青固化方法有一定的局限性:

(1) 辐射影响使合并到沥青中的最大放射性减小。

(2) 对最终产品性质的要求(耐浸出,均匀性等),限制了在沥青中的固体数量。

(3) 对于含有硝酸盐和亚硝酸盐的废物的处理是有问题

的。

到将来能够将更高水平(显著大于 10^3 居里/米³)的放射性废物合并于沥青时,可以设想,所有国家将会对这种固化方法表现出更大的兴趣。

由于这些原因,国际原子能机构于1968年12月在苏联杜布纳组织了一次沥青固化会议,对下列问题进行了详细的讨论:用于合并废物的最适宜的沥青材料的性质;从是否能并入沥青的观点来看废物本身的性质;沥青合并过程所允许的放射性水平;为改进沥青材料的特性所需要的添加剂;通过添加乳化剂以改进工艺过程;还考虑了设计主要的沥青固化设备以及产生的与沥青合并物的埋葬有关的问题等。

国际原子能机构根据杜布纳会议的记录以及其他的一些报告和刊物向各成员国提供了一分评论报告。本评论归纳了一些国家使用不同材料和在不同条件下所进行的许多研究和发展工作,这就导致了許多明显的矛盾。本报道的一些结论不一定在各种情况下都适用,但可做为进一步研究改进工艺过程的借鉴。

第二章 沥青的性质

沥青是脂肪烃和芳香烃的高分子化合物的混合物^[1-3]。沥青可用溶剂分离成两个组分：一是沥青烯，它以黑焦油状沉淀下来；二是石油脂，它以暗色粘性油的形式保留在溶液中。这两种组分的性质仅取决于选用的溶剂(往往是使用正庚烷)。在两相之间没有明显的界限，石油脂具有粘性液体的性质，在沥青中含有沥青烯使其具有胶体的性质。沥青烯在与石油脂的芳香组分混合在一起时，具有在石油脂相中形成悬浮的络合胶粒的倾向。如果有足够的芳香族化合物来饱和沥青烯的吸附容量，那么胶粒在石油脂相中便是移动的，从而使胶体溶液呈溶胶状态。如果芳香族化合物数量不足，则胶粒互相吸引而形成网络；从而使沥青具有弹性(于是溶液呈凝胶状态)。

沥青在物理状态方面，既可能成为弹性固体，又可能成为粘滞的液体，还可能处于这两种状态之间。

根据沥青的制造方法，可将其分为下列几类：

(i) 由直接蒸馏得到的沥青——重石油蒸馏后的残余物：

软化点	34—65°C
针入度(25°C 时)	22—2 毫米
密度	1.0—1.1 克/厘米 ³
加热后重量的损失	<2%
闪点	>230—250°C
弹性(25°C 时)	<100 到 >25 毫米

(ii) 液化沥青——加入溶剂使沥青液化而成；按 25°C 时 S. T. V 粘度特性分类：

密度	0.92—1.04 克/厘米 ³
动力粘度(25°C)	10—15 沱(液体沥青) 400—600 沱(粘滞沥青)
孔径	10 毫米

(iii) 氧化沥青——这是一种将空气吹入一定的石油中而形成的高度胶体化的沥青产品。因为它的特性使得在工业中需在静止条件下使用,温度的变化通常对它们影响很小。

针入度(25°C)	0.7—4.5 毫米
密度(25°C)	1.02—1.04 克/厘米 ³
软化点	70—140°C

(iv) 裂化沥青——重分子化合物热裂产物。温度的变化对这种沥青有很重要的影响。它们主要用在那些在高温下需要有良好的流动性而随后冷却又能很快硬化的场合。

软化点	77—85°C
针入度	<0.5 毫米
流动温度	150°C
最低喷洒温度	200°C

(v) 乳化沥青——使沥青在肥皂水中乳化而成。有两种类型的乳化沥青:阴离子型(乳化剂为碱性肥皂)和阳离子型(乳化剂为胺盐)。

乳化沥青不用预热就能使用。一旦与一制品的表面接触,乳化沥青便在其上扩散,然后蒸发掉水分,便形成一个硬的涂层。

用沥青合并放射性污染的固体颗粒特别有意义,因为沥青可与高标号水泥相媲美,易于胶结,防水性能强,而且耐久。它是一种可塑性的物质,能够给予那些往往与它合并的矿物掺料以可控制的柔韧性。

另外，沥青能很有效地抵抗大多数酸、碱和盐的作用，虽然沥青在常温下是固体或半固体物质，但是应用加热的办法容易使其液化。

沥青的粘滞性随应用的温度的升高而降低。由于沥青来源的类型和品级不同，沥青的加热温度与其粘滞度之间的关系表现得很不相同。

通常根据沥青的具体用途来规定其应用温度。但是由于粘度的变化，单规定温度不能满足对沥青的最充分的使用。

最适用的粘度将由如下因素来决定：(1)搅拌器的类型；(2)放射性浓缩物(溶液、泥浆等)的性质；(3)贮存条件等等。由于这些被考虑的因素是变化的，因此在一些具体应用中必须试验选择合适的粘度。

任一种既定的沥青的两批货，其物理性质和成分都会有很大的波动，甚至由同一个来源加工的产品也不能例外。每一种沥青物质有一预定的稠度和某些固定的明确规定的物理性质，其余的条件没有控制。

在谈到沥青物质的“可控制的”硬度和熔点时，往往是件简单的事情，即对沥青连续蒸馏，吹送空气，直到得到的产品具有需要的物理特性。

在条件允许的情况下，直接生产完全符合标准的产品要比将不合要求的产品再进行熔化和硬化处理更方便和经济。

沥青满足下列条件时，能否更抗老化仍在争论之中：

- (1) 它们不含有分子量小于 400 的组分。
- (2) 它们经蒸馏处理使其针入度小于 10。
- (3) 它们含有细分散状态的矿质填料以使孔隙率达到最小值，其中以不透光的填料最有效。

在使用一确定的方法时，要预先确定用那种类型的沥青

能保证最好的结果。为此要考虑如下的因素:

针入度: 在已知的温度、负荷和时间的条件下测定已知沥青的相对硬度和稠度。

粘度: 粘度试验的目的是测定沥青在应用的温度范围内的流动性。

闪点: 沥青的闪点可以指出它在明火上加热的安全温度。

为了避免使用高熔点沥青所产生的一些困难(针入度 10/20), 试验了一种粘度在 100°C 为 25° (恩式粘度) 的低粘度产品^[1], 发现这种沥青适于在 130°C 合并固体。

在合并固体的过程中, 既没有发现沥青分解, 也没发现裂化气体。在上述温度下制成了沥青固体混合物, 其固体含量可达 45% (重量)。

含有 40% (重量) 固体物质的沥青固体混合物虽然具有比纯沥青更高的粘度, 仍然会在环境温度下发生“流动”。

上述混合物的软化点只为 40°C (环球仪), 发现往其中加入硫能使其硬化, 在观测了具有不同软化点的硬质沥青之后, 人们选择了 70°C (环球仪) 软化点做为适于贮存的沥青的最小值。

第三章 适于并入沥青中的废物的类型

操作放射性物质产生的废物是多种多样的，但是概括地说可以分为两大类：一是高放废物，往往是固态或液态，其中有很大的放射性含于小体积的废物中（IAEA 第五类）；二是低放废物，其中的放射性可能仅仅稍高于在自然环境中发现的放射性（IAEA 第一到四类）。

为了贮存高放废物（IAEA 第五类），例如处理辐照核燃料一循环中得到的裂变产物溶液，许多工作者认为将其转变成不溶的固体能保障最大限度的安全。因此，把主要注意力放在生产高质量的“玻璃”上是不足为奇的。

对中、低放废物（IAEA 第二至四类）的处理所普遍采用的两个步骤是：首先将大部分放射性浓集到小体积的废物中，将其与大体积的废水分离后，废水便可排于环境中。废物体积减小后，使贮存或最终处置更为经济。

这些在处理中、低放废物时产生的放射性浓缩物，虽然与高放废物相比它的比放较低，但仍需要控制。对这种类型材料人们正在或将考虑并入沥青中。用这种方法将放射性物质固定到相对地不溶于水的基质中。已证明沥青固化法对在核研究和生产设施中产生的所有类型的中、低放废物（IAEA 第二至四类）都是有效的^[5]。将它们并入廉价的不溶的物质中，使之固定不能移动，然后再进行贮存、埋藏或处置，能够减少对环境的污染。在某些情况下，废物的体积可缩小到一半甚至更小些，因此相应的废物处理的总费用也会有所降低。