

强放废液玻璃固化技术

(赴法考察报告)

强放废液玻璃固化技术赴法考察组

原子能出版社

强放废液玻璃 固化技术

(赴法考察报告)

强放废液玻璃固化技术赴法考察组

原 子 能 出 版 社

内 容 简 介

本报告详细地介绍了法国强放废液玻璃固化技术。内容包括：1. 概述；2. 基础玻璃的研究；3. 玻璃固化的小型试验；4. 玻璃固化中间工厂（PIVER）；5. 连续玻璃固化；6. 放射性操作专用设备。重点介绍了玻璃固化工艺、气体净化、设备和材料。此外，还介绍了放射性溶液运输容器、放射性固体物品的密闭转运容器、装配式热室、装配式手套箱、机械手等专用设备，并附有详细插图。

本报告可供从事原子能工业的科研、设计、操作人员和高等院校有关专业师生及有关人员参考。

强放废液玻璃固化技术

（赴法考察报告）

强放废液玻璃固化技术赴法考察组

原子能出版社出版

（北京2108信箱）

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

（限国内发行）

☆

开本787×1092¹/₁₆·印张15·字数353千字 插图2张

1979年11月北京第一版·1979年11月北京第一次印刷

印数001—1900·定价2.10元

统一书号：15175·176

前 言

强放废液玻璃固化技术考察组应法国原子能委员会的邀请，于1976年9月21日至10月21日在法国参观了四个核研究中心、一个生产基地、一个设计公司和两个设备制造公司。重点考察了法国强放废液玻璃固化技术。同时，对弱放废液的处理、中放废液的沥青固化和水泥固化、固体废物的压缩包装和焚烧、放射性废液的运输以及各种类型的专用设备也进行了参观。

本考察组根据参观考察的结果，并参考有关资料写成本报告，重点介绍法国强放废液玻璃固化工艺、气体净化、设备和材料。此外，还介绍了放射性溶液运输容器、放射性固体物品的密闭转运容器、装配式热室、装配式手套箱、机械手等专用设备，并附有详细插图。

本报告由易文章、王文祥、田义杰(以上三位同志为考察组成员)、阎鸿邦、周定义编写。在编写过程中，顾毓俊、布占领协助做了许多工作；此外，还得到了有关单位及一些同志的大力协助，谨此一并致谢。

本报告可供从事原子能工业的科研、设计、操作人员和高等院校有关专业师生及有关人员参考。由于水平有限，缺点、错误在所难免，欢迎批评指正。

强放废液玻璃固化技术赴法考察组

1978年9月

目 录

第一部分 概 述

一、法国强放废液主要来源及其贮量	(3)
二、强放废液玻璃固化的发展概况	(3)
三、强放废液的处理及处置方针	(4)
四、其它国家强放废液玻璃固化发展情况简介	(5)

第二部分 基础玻璃的研究

一、强放废液的特性以及废液中各组分对玻璃性能的影响	(9)
二、适合于强放废液固化的两种类型的玻璃	(12)
三、玻璃的热稳定性研究	(16)
四、玻璃辐照稳定性的研究	(22)
五、测定玻璃性能的主要仪器和设备	(24)

第三部分 玻璃固化的小型试验

一、小试验的工艺流程	(27)
二、非放射性的试验研究	(28)
三、小型热试验	(32)
四、放射性玻璃块浸出率的测定	(38)
五、Vulcain 热室及主要设备介绍	(48)

第四部分 玻璃固化中间工厂 (PIVER)

一、建立 PIVER 的目的与它的任务	(61)
二、工艺流程介绍	(61)
三、工艺流程的主要设备	(71)
四、PIVER 的厂房布置	(92)

第五部分 连续玻璃固化

一、简介	(101)
二、工艺流程及工艺条件	(102)

三、运行经验	(107)
四、连续玻璃固化的主要设备	(109)
五、AVM 厂房布置	(115)
六、煅烧物的玻璃包覆	(118)

第六部分 放射性操作专用设备

一、“CENDRILLON”型放射性溶液运输容器	(121)
二、PADICA 固体废物转运装置	(142)
三、装配式手套箱	(151)
四、装配式热室	(177)
五、机械手	(217)

第 一 部 分

概 述

一、法国强放废液主要来源及其贮量

原子能工业和其它工业一样，也产生大量的废液。这种废液根据放射性水平，可分为：弱放废液、中放废液和强放废液。强放废液主要产生于核燃料后处理厂。

1958年法国建起了第一座后处理厂，即马尔库尔后处理厂。该厂主要是处理生产堆的燃料元件，处理能力为450吨/年。后来，经过技术改进，该厂现已能处理高燃耗的动力堆元件。

在六十年代，法国又在阿格建起了第二座后处理厂。该厂主要用于处理动力堆金属铀元件、核潜艇动力堆的铀-锆合金元件、材料试验堆的铀-铝合金元件以及快中子堆的 $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ 元件。

上述两座后处理厂是法国强放废液的主要来源。此外，马尔库尔还有一座核燃料后处理中间试验厂，阿格还有一座快堆元件后处理中间试验厂，它们也产生少量的强放废液。

当前，由于各国工业迅猛向前发展，能源的需求量越来越大，所以近年来核动力的发展，也是十分迅速的。这样，世界上强放废液的年贮量也就日益增多。据统计，到本世纪末，全世界的强放废液中累积的放射性可达500,000兆居里，其中美国占有270,000兆居里。据资料报道，法国在1970年已贮存有数百立方米的强放废液，含放射性达50兆居里。据估计到1980年，法国的强放废液贮量将超过数千立方米。

同其它国家一样，至今，法国的强放废液还是贮存于不锈钢大罐之中。由于大罐寿命有限，用它来贮存强放废液，仅是一项临时措施，而不是永久处理的办法，所以强放废液的固化的研究，已成为原子能工业发展中的一个重要环节。为了适应原子能工业发展的需要，法国进行了强放废液的玻璃固化的研究，做了大量的工作，有了大的进展。

二、强放废液玻璃固化的发展概况

法国从1945年开始着手原子能方面的研究，到1957年就开始了强放废液玻璃固化的研究工作。最初的工作是在萨克莱核研究中心进行的，后来又转到封特耐欧罗兹核研究中心。重点在于研究对含铝和含钼量较高的几种强放废液进行玻璃固化的可能性，以及寻找浸出率低、熔点不太高（小于1150℃）和适当粘度（在1100℃时小于600泊）的玻璃配方。

1961年，封特耐欧罗兹核研究中心制出了重量为100—150克、含放射性为几十到几百居里的玻璃块。

1962年，在马尔库尔核中心建起了称为Vulcain的热室。它的主要任务是：对用一定组成的玻璃来固化强放废液的可能性、工艺流程等进行小型热验证；对玻璃固化块的浸出率、导热率、耐辐照性能进行测定；对钆及其它裂变产物的挥发性进行研究。Vulcain是属于研究性的热室，侧重于基础研究。目前这里正在进行动力堆元件的强放废液玻璃固化的研究。该热室的操作水平可达1万居里，每次可处理4—5升的料液，产生1升、比放约为1000居里/升的玻璃块。

为了对小试验进行扩大验证，对工艺设备进行考验，对玻璃块的贮存条件进行摸索，法

国于1969年建起了中间工厂即 PIVER。该工厂的工艺流程是间歇式的罐式玻璃固化法。到1973年,共用四年的时间,进行了167次热试验,共处理了相当于900吨辐照燃料元件的高放废液,产生了12吨的放射性玻璃块。玻璃块的最大比放为3000居里/升。经过四年的热运行,取得了一定的经验,法国认为:PIVER是安全可靠的。

由于罐式玻璃固化法处理能力有限,所以,法国同时又对连续玻璃固化的流程进行了研究。1972年,回转炉煅烧过程的研究工作就开始了,1976年10月冷试验已基本结束。工业规模的连续玻璃固化工厂(AVM)正在马尔库尔兴建,辅助部分已基本安装完毕,主体部分正在安装,他们当时预计1977年7月AVM可以投产。该工厂每天可处理7吨燃料元件所产生的强放废液。法国还计划1982—1983年在阿格后处理厂建起另一个玻璃固化厂房(AVH),负责处理阿格本厂及附近研究所的强放废液。它的生产能力比AVM大三倍。该厂房的设计已于1976年开始了。

AVM与PIVER相比,前者的处理能力要大、成本低,而且对强放废液的适应性强,所以,法国选用回转炉煅烧连续玻璃固化法来处理本国的强放废液。但是,连续玻璃固化法也有一定缺点,例如它的工艺比较复杂,气体夹带的粉尘较多。

除了上述的两种工艺过程以外,法国还在研究一种直接感应加热玻璃熔融过程。前述的罐式过程是用感应炉将不锈钢制熔融罐加热,经过这个受热的罐子而使里面的物料熔制成玻璃。而直接感应熔融炉则是靠玻璃体中产生电流来直接加热,这样熔融罐就可以采用耐高温的陶瓷材料。如果熔融罐的直径、加热电源的频率选择适当的话,就有可能直接在玻璃中产生感应电流。这种工艺过程可增大设备的处理能力。

经过大量的基础研究和热试验,法国已决定对生产堆燃料元件所产生的强放废液采用硼硅酸盐玻璃进行固化;而对含钼量较高的废液,用磷硅酸盐玻璃进行固化。

强放废液玻璃固化工程是一项很复杂的技术。有些国家在这方面花费了二十多年的时间,法国也不例外。它的进展速度还算是快的,共经历基础研究、小型试验、中间扩大试验、大型工业生产这几个阶段。从法国这项工程的发展过程来看,有如下几个特点:

1. 基础研究和工程技术研究同时进行,小型热试验和大型冷试验交叉进行。马尔库尔玻璃固化研究室设有一个冷试验组和一个热试验组。工艺流程的试验和设备仪表的考验都是在冷试验阶段完成的。热试验是用以验证冷试验工艺条件并研究一些放射性元素的挥发性能。半工业生产装置的冷试验完成以后,连续玻璃固化的冷试验和半工业生产装置的热试验也就同时开始了。

2. 强放废液玻璃固化的整个工作由法国原子能委员会统一安排。工艺的研究与设备和仪表的研制配合较好。设备制造厂还在研究中心建立相应的试验室,对研制的设备进行可靠性试验。设计单位也参加科研单位的研究工作。

3. 注意引进新技术。法国玻璃固化这项工程的大部分设备是本国生产的,但也引进了国外的一些先进的技术和设备。例如他们所用的变频器、特种泵等就是从其它国家引进的。

三、强放废液的处理及处置方针

在强放废液中含有很多长寿命核素,例如 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{237}Np 、 ^{235}U

等。若使它们衰变到无害水平，需要相当长的时间，所以，有的国家打算提取超铀元素后，把废液贮存于大罐中，让其自然衰变。有的国家打算提取 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 等主要同位素后，对废液采取沥青固化。法国早在1957年就进行了强放废液的玻璃固化研究，当时它们仅有后处理的中间工厂，这说明对强放废液进行玻璃固化是法国早就确定了方针。

法国根据自己原子能工业的布局，对强放废液采取集中处理的原则。在马尔库尔建造的连续玻璃固化工厂（AVM），除处理本厂的强放废液以外，还负责处理格勒诺布尔、卡拉希等南方各研究中心的强放废液。法国还有一个后处理中心即阿格后处理厂，法国计划于1982年在该厂再建一个连续玻璃固化工厂（AVH），它除处理阿格本厂的强放废液以外，阿格后处理厂周围（包括巴黎）几百公里以内的北方各研究中心的强放废液，均用运输容器送往这里集中处理。该玻璃固化工厂的初步设计，1976年就开始了。

目前，法国对玻璃固化块的最终处置方针并没确定。鉴于玻璃固化块现在已不断产生，所以，法国暂时采取就地贮存的办法，即AVM和AVH产生的玻璃固化块，分别就地贮存在当地的贮库里。

四、其它国家强放废液玻璃固化发展情况简介

除法国以外，其它一些国家对强放废液玻璃固化也做了不少工作，现简述如下：

美国 在研究工作的早期，美国分别在汉福特、橡树岭试验室、布鲁克海汶试验室做了罐式、喷雾和磷酸盐过程三种工艺的研究。1962年进入热试验阶段。1970年10月，用真实强放废液对升液面玻璃固化法做了验证，为工业规模的处理装置提供了设计依据和操作经验。1977年，开始动工兴建玻璃固化中间试验工厂。

英国 1958年，英国开始了强放废液玻璃固化的研究工作。英国把选定的工艺流程称为FINGAL过程，它是属于罐式玻璃固化法。1962年建成了中间试验工厂，到1966年止，共进行72次试验，其中非放射性实验有25次，放射性试验47次，最后一次试验处理了52升含14500居里的强放废液，制得了42公斤的玻璃块。试验证明，FINGAL过程可用于工业规模的处理工厂。英国核燃料有限公司已拨款5400万美元在温茨凯尔建造一座强放废液玻璃固化中间工厂。

西德 西德在设计VERA强放废液固化工厂以前，做了许多冷试验和小型热试验。采用的方法是：废液经喷雾煅烧器而制得煅烧物，然后在固化罐内再将它熔制成玻璃。1973年春，开始建造工程原型装置VERA-2，1976年开始运行，每天可处理500升的强放废液。

印度 他的强放废液玻璃固化工厂于1977年投产，该厂整个是从美国引进的，选用的是美国WSEP的罐式固化过程。

意大利 由于意大利强放废液量不大，所以，采用了与美国相似的升液面玻璃固化法。到1972年为止，他们利用实验室规模的固化装置做了33次试验，为中间工厂的设计提供了资料。

此外，苏联、比利时、日本等国也都做了一定的工作。现将一些国家的强放废液玻璃固化工程的发展情况列于表1.1。

尽管许多国家对强放废液固化做了很多工作，但目前还处于发展阶段，工艺和设备都还

未最后定型，关于强放废液固化方法的分类也不尽一致，现据各国情况，我们将玻璃固化方法分类如下：

(1) 间歇式玻璃固化 亦称罐式玻璃固化，是一罐一罐地间歇操作。蒸发、干燥、煅烧、熔融几步过程均在罐内完成。熔融成玻璃之后，有的采用浇注法把熔融玻璃注入贮存容器中，然后把贮存容器送贮存库贮存，固化罐继续使用，这是一种非弃罐方式。法国的PIVER装置即属于这种方式。有的把固化罐本身兼作为贮存容器使用，熔融玻璃就在固化罐内凝固，然后运走贮存，这是一种弃罐方式。美国的升液面玻璃固化装置即属于这种方式。

(2) 连续式玻璃固化 这种方法是把蒸发、煅烧过程与熔融过程分别在两个设备内完成。蒸发、煅烧操作是连续进料连续排料的过程。熔融操作既可连续进料连续排料，亦可连续进料间歇排料。按蒸发、煅烧方式的不同可分为回转煅烧、喷雾煅烧，流化床煅烧等。法国的AVM装置和AVH装置，美国的BNL磷盐玻璃固化和BNW喷雾固化均属于连续玻璃固化。

表1.1 各国玻璃固化装置

国名	名 称	主热室尺寸 (长×宽×高)，米	处理能力， 升/时	放射性操作 水平，居里	机 械 手	起 重 机	其 它
美 国	325 A(汉福特)	4.5×2.3×4.5	3.78	1000—10000	遥控机械手		
	WSEP(太平洋西北实验室)	7.5×6.6×9.1	15—20	420万	电随动机械手	3吨起重机 6吨起重机	固化罐 φ150×2400
英 国	FINGAL (哈威尔)	4.3×4.4×3.4	3	14500	气动动力手	5吨起重机	固化罐 φ150×1500
法 国	Vulcain (马尔库尔)	4.6×2.2×4	5.5	10000	BF机械手及 关节手	50公斤悬臂起重机	固化罐 φ120×350
	PIVER (马尔库尔)	9×3×10	10—20	100万以上	Q=50公斤的 遥控动力手	500公斤的单梁 滑轮起重机	固化罐 φ350×2000
	AVH(阿格)		50	100万以上			有两条生产线，预 计在1982年投产
	AVM (马尔库尔)	12.5×3.5×10.5	40	100万以上	BF机械手	2吨桥式起重机	固化罐 φ350×2000
西 德	VERA		10—25				喷雾煅烧器 φ600×2000
印 度	它勒浦的装置	10.6×10.6×11.9	10—20	100万以上	Q=150公斤 的遥控动力手	6吨起重机	
苏 联			15—20				

第 二 部 分

基 础 玻 璃 的 研 究

一、强放废液的特性以及废液中各组分 对玻璃性能的影响

1. 法国强放废液的特性

目前法国的强放废液主要分为两类：一类是含有大量铝的废液，另一类为含钼量较多的废液。前一类又包含两种：一种是马尔库尔石墨气冷堆的天然铀合金燃料（Sicral-G）经处理后产生的废液，含铝量为30—35克/升；另一种是处理浓缩铀合金燃料（如材料试验堆的U-Al/Pu-Al合金燃料）所产生的废液，含铝量高达50克/升。后一类是阿格中心处理动力堆的U-Mo合金燃料产生的废液，含钼量为100克/升。表2.1列出了强放废液的主要特性。

2. 强放废液各组分对玻璃性能的影响

强放废液的成分同许多因素有关，例如所处理的燃料元件种类、后处理的工艺、燃料元件的燃耗深度等等。就拿燃耗深度来说，法国生产堆元件的燃耗深度约为1000兆瓦日/吨，而动力堆元件的燃耗深度可高达33000兆瓦日/吨。强放废液中裂变产物的含量随着燃耗深度的增高而增高。当强放废液的比放增高时，最终玻璃固化块包含的放射性也增高，此时玻璃中心温度也就增高。为使中心温度低于玻璃的晶化温度，对玻璃固化块的冷却措施就要做相应的变化。

强放废液的成分不但同很多因素有关，而且还直接影响到玻璃固化的工艺过程和玻璃固化块的性能。例如强放废液的酸度对钎的挥发影响很大。当强放废液的酸度增高时，废液在固化罐中蒸发和煅烧时钎的挥发性也增高，虽然后面的冷凝器能冷凝下一部分的钎，但还是有相当一部分钎进入后面的净化系统，增加它们的负担。所以进入固化罐的强放废液的酸度应控制在2N以下。再如强放废液的浓缩度直接影响到料液的输送，如果浓缩度太高，废液中容易出现沉淀，这样输送就很不方便，通常废液中硝酸盐含量一般为1—3M为好。现就强放废液中的一些主要成分对玻璃性能的影响介绍如下：

1) 铝的影响 玻璃中含有一定量的铝会降低它的熔点，提高它的化学稳定性。但是，废液中铝含量过高，对废液的固化过程很不利，在煅烧时，会产生膨胀的煅烧物，使煅烧物的外表到芯部的热梯度增大，从而降低传热效率。因此，罐式玻璃固化法，要求废液中含铝量小于30克/升。

根据废液中的含铝量，可计算它的减容比（ F ）。根据 F 的定义：

$$F = \frac{V_w}{V_g}$$

式中 V_w ——被固化的强放废液的体积，升；

V_g ——固化后所产生的放射性玻璃的体积，升。

表2.1 强放废液的特性

反应堆 类型	燃料类型	燃 耗, 兆瓦日/吨	废液浓缩度, 升/吨燃料	平 均 化 学 组 成										总氧化物, 克/升	
				H ⁺ , N	Al, 克/升	Na, 克/升	Mg, 克/升	Fe, 克/升	Mo, 克/升	Ni, 克/升	Cr, 克/升	F, 克/升	P, 克/升		U, 克/升
石墨气冷堆	Sicral-G	1000	30	1.5—2.30—35	19—23	4—5	15—17	1.2	1—2	2.5	8	1	3	15	140—150
	Sicral-EDF	4000	100	1.5	11	4	2	5		2		5	1	45	92
	U-Mo合金 (Mo1.1%)	2000—3000	110	1	2.5	5	2.4	2	100	0.2	0.6		17	25—30	236
材料试验堆	U-Al/Pu-Al	680	17升/公斤	0.8	50	2.2		1.8				4.3		微量	103
轻水堆	理想溶液	33000	500	1.5						0.2	0.4			76	77
	I 型	33000	378	1		13		53		0.2	0.5		1.7	26.4	103

假如强放废液中的铝完全转入到玻璃固化体内，而玻璃添加剂中又不含铝的话（或者将玻璃添加剂引入的铝扣除），则可由上式推导出下列计算公式：

$$F = 5.3 \frac{X}{Y} d$$

式中 X ——玻璃固化体中三氧化二铝的重量百分比数值；

Y ——强放废液中铝的含量，克/升；

d ——玻璃固化体的密度，克/厘米³；

5.3——铝转为三氧化二铝而引入的系数。

2) 镁的影响 镁的存在有利于玻璃的熔化，但是含镁量过大时，就会影响玻璃的质量。当废液中含镁为15克/升时，要想获得均质的硼硅酸盐玻璃，就必须用氧化铝代替一部分氧化镁，或者用磷酸盐玻璃进行固化。

3) 钼的影响 含有大量钼的强放废液，不能用硼硅酸盐玻璃进行固化。因为钼在这类玻璃中不易被消熔，而是以氧化物形式分相，所以对浸出率有严重的影响。在连续玻璃固化的煅烧过程中，钼使煅烧更加困难，因此这类废液必须用磷硅酸盐玻璃进行固化。

4) 汞的影响 废液中含有汞，会使玻璃固化更加困难。因为在工业生产过程中，它容易从固化罐中挥发出来，当温度降低时，它又冷凝下来，当遇上氧化性气体时，它就生成氧化汞颗粒，这样就会引起管道堵塞。因此，首先要使废液通过铜球柱除汞，这样大约有99%的汞被吸附在柱上。虽然一部分铜受到腐蚀而进入废液中，不过量少，影响不大。

5) 氟的影响 在后处理工艺中，为了提高共去污槽的去污系数，在料液中加入氟离子络合剂。氟离子最后都集中在萃残液中，浓缩以后氟离子浓度达到4.3—8克/升（见表2.1）。为了研究含氟废液对硼硅酸盐玻璃究竟有何影响，马尔库尔用表2.2上所说的溶液来考查两个问题：①某些玻璃中氟离子的挥发情况；②氟离子对玻璃性能的影响。

表2.2 含氟溶液的化学组成

组 成	Al	Na	Fe	Ni	Zr	Mg	F	HNO ₃
含量, 克/升	27	9	9	0.9	1	6	5.7	1.5N

表2.3 玻璃50-20的试验结果*

试 验 序 号	加 热 条 件	氟离子在玻璃中含 量, %		氟离子的分布, %			玻璃中氟离子 保留范围, %
		理论值	实际值 (分析后)	在玻璃中	在冷凝 液中	损 失	
1	供 料 用2小时加热到300℃, 再用1 小时加热到400℃, 又用1小时 加热到800℃, 在800℃下保温 半小时, 再用3小时加热到 1100℃	2.6	2.66	94.7	0.67	4.93	94.7—98.8
2		2.68	2.65	95.6	1.7	2.7	96.6—98.3
3		2.68	2.60	93.9	3.3	2.8	93.9—96.7

* 此表引自CEA-N-1555, p.5.