

放射性废物的沥青固化

325
Z 2

原子能出版社

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，其中有很大量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^[6]。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。

3.1 化学沉淀泥浆

化学沉淀法是低、中放废液(IAEA 第二至四类)的最普遍的处理方法之一。处理的目的是使放射性核素转变成不溶的盐分沉淀,或者在液体中生成能吸附或吸收放射性离子的沉淀物。往往需要往废水中加入“加重剂”或絮凝剂以产生沉淀物,从而可以通过沉淀、过滤或离心等方法使处理后的水跟放射性沉淀物分离而被澄清和净化。在化学沉淀泥浆中能够含有原废水中放射性的 90—98%。化学沉淀泥浆大多数是在高的 pH 值下产生的,否则沉淀不好而且过滤困难。通常为了改善絮凝和过滤,还加入助凝剂象高分子电解质、多糖类或硅藻土等。但是使用量小,因而不会根本改变泥浆的物理和化学性质。藻类和细菌粘液的存在可能成为一个更重要的因素。上述的许多泥浆含有营养物例如磷酸盐,这会促进藻类和微生物的繁殖。被这样污染了的泥浆是胶状的,流动不畅,并可引起往沥青混合设备中输送的困难。

产生的沉淀往往含有 5%(重量)固体物质,经过滤后固体含量可以上升到 50%。但是对于那些难于过滤的沉淀物,含水量仍可高达 85%。将泥浆并入沥青中,涉及除去泥浆中的这些水分或除去在表面活性物质加入沥青和泥浆时形成乳液而释出大部水分以后的残余水分(10—20%)。残余水分的去除,是在升高的温度下进行的。但是因为沥青混合物具有导热性差的特性,所以通常在沥青合并步骤以前,要尽可能多地除去水分。使用的方法包括过滤(压力或真空)和离心分离。在某些核设施中,在过滤前实行冻-融处理。

在法国马库尔使用的另外一种除去剩余水分的方法是有代表性的。该法是将泥浆、沥青和乳化剂三者在 90°C 左右混

合,随着乳胶的破坏,分离出的水便被除去。但是产品仍含原水量的 10—20%,将温度升高到 130°C 便可将它们除去。因为渗出水含有大部分可溶的放射性核素,所以这种方法主要适用于处理那些放射性核素结合在泥浆固体上的废物。硝酸钠等可溶性盐也将留在分离出的水中。

在英国哈威尔已经试验了一种新方法:泥浆在转动的圆筒中预热。在固体含量为 50—60% 时,泥浆便形成直径为 5—10 毫米的球粒。这样的球粒容易被传送到沥青固化设备中去。如果预先干燥得过分,泥浆便会形成很轻的粉末,于是会产生灰尘危害。并且往往浮在沥青表面,从而难以有效地混合。

处理废水产生许多种化学成分不同的泥浆。应用的具体方法决定于废水的放射性水平、存在的放射性核素和要求的去污系数。其中最简单的处理方法,就是在最佳 pH 值下往废水中加入铝盐或铁盐,以产生氢氧化铝或氢氧化铁沉淀。

在澳大利亚的卢卡斯高地核研究所(Lucas Heilght),低放废水(IAEA 第二类)首先用碳酸钠处理使 pH 值升到 6.0—6.5,然后加入硫酸铝。从澄清池中排出的泥浆的固体含量为 3.5—5.0% (重量),通过压力或真空过滤使泥浆体积减少 70—75%,并且正在考虑把这种最后产物并入沥青中。其放射性水平为: α 辐射体 10^{-5} — 10^{-3} 居里/米³, β 辐射体为 10^{-3} — 10^{-1} 居里/米³,另一成分是铍盐,其含量为 5—10 毫克/升。

在英国哈威尔原子能科学研究中心,现在往低放废水中(IAEA 第二类)加入 NaOH 使 pH 值达到 10.0—10.5,然后加入硫酸铁以得到 25 毫克/升的 Fe^{3+} 。在澄清池中分离出氢氧化物沉淀,经过冻-融处理,真空过滤,最后并入沥青中。在哈威尔应用的另一种化学处理方法是:

(1) 加入 80—100 毫克/升的磷酸盐(PO_4^{3-})如磷酸三钠

和硫酸铁以产生 15 毫克/升 Fe^{3+} 。

(2) 在废水中有放射性铯明显存在时, 则使用磷酸盐-亚铁氰化铜复合沉淀法。

在后一种情况下, 先将废水中和, 随后加入 Cu^{2+} (25 毫克/升)、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (40 毫克/升)、 Fe^{3+} (16 毫克/升)、 PO_4^{3-} (80 毫克/升) 和 Ca^{2+} (50 毫克/升), 然后加入 NaOH 溶液使废液的 pH 值达到 9.5—10.0。在这种最新处理方法中, 钙只是在未处理的废水中的含钙量小于 50 毫克/升时才加入。观测到的另外条件是磷酸盐的投加量必须要使 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ca}^{2+}$ 的比例最低为 1.6/1。

在比利时莫尔核子研究中心, 从废水的氢氧化铁和磷酸盐-亚铁氰化铜二级处理中产生了很相似的泥浆, 把经过冻-融处理和真空过滤的混合泥浆供到沥青混合器中。

在马库尔产生两种泥浆: 一种是来自中放废水的处理, 二是来自较高水平废水的处理。在前一种情况下, 先往水中加氢氧化钠将 pH 调到 9.0, 然后加入石灰 (5 克/升) 和碳酸钠 (10 克/升), 形成碳酸钙。经过滤或离心后, 泥浆含有 50—55% 的水, 而比放射性为 1—10 居里/吨数量级, 其中主要是放射性铯。

对于该中心较高的高放废水处理的主要要求是除去稀土、锆-铌、钨和铯。废水用 NaOH 调节 pH 至 9, 随后加入硫酸铁。滤出形成的氢氧化铁, 并且先后用亚铁氢化钾和硫酸镍溶液处理滤出液, 在将亚铁氰化镍沉淀滤出后, 将两种沉淀物的余渣混合且合并到沥青中。该混合物含水量高 (78—82%), 而比放射性为 10—300 居里/吨。

中放泥浆并入沥青中的最后产品由 45 份沥青和 100 份干泥浆组成。对于高放泥浆则需要更高的沥青含量, 即 150

份沥青对 100 份干泥浆。

3.2 离子交换剂

离子交换法是处理放射性废水的另一种常用方法。离子交换剂可以是有机合成的，无机合成的或天然存在的。当离子交换容量达到饱和后，离子交换剂既可以贮存或处置，也可以再生。如果采用前一种方法，从理论上讲，放射性离子被固定，因而交换剂的贮存或处置处于安全的状态。但是，在贮存中或排放于环境时，如果和含盐溶液等接触则可能发生预料不到的再生，也可能发生物理扩散，从而导致其中放射性的释出。

天然离子交换剂由于其价格便宜，通常在失效后不予再生而作为废物处理。将这些废交换剂并入沥青中是一种防止放射性离子移动和保障安全贮存和处置的方法。

在这方面报道的研究工作很少，但是好象没有什么预见到的困难。合成离子交换树脂，如果不是全部，至少大多数将在 130°C 的温度下分解，因此将会在沥青浴中分裂。无机合成交换剂和天然存在的交换剂并入沥青后问题不大。例如，在哈佛威尔已经发现能够不困难地将 30%（重量）的天然蛭石并入沥青中。

3.3 再生剂和浓缩的盐溶液

离子交换剂的再生导致产生浓缩液，其缺点是它存在着贮存和处置的问题。在莫尔核研究中心已证明可将这些再生废液与沥青混合，并加热逐出水分。在该研究中心也用沥青固化方法合并蒸发浓缩液和硼酸盐溶液。后者是中和用于控制反应堆的硼酸溶液而产生的。看来使用碳酸钙做中和剂是

一种满意的方法,因为硼酸的挥发性由此降低到允许限度,而且最后的沥青混合物的浸出率显著下降。

在用沥青合并浓缩废液方面报道的研究工作大部分是美国橡树岭国立研究所完成的,戈德比(Godbe)、古德(Goode)和布兰科(Blanco)^[6]等人介绍了三种废液即蒸发浓缩液或中放废液(ILW);铝包壳溶液(ACS)和普雷克斯流程二循环的萃残液(2CW)(IAEA 第四类)的试验工作。

第一种废水是从热室和设备去污,溶剂净化和废气淋洗器等产生的多种废水的混合物蒸发而形成的碱性浓缩液。这种浓缩物主要是含有钠、钾、铝和铁的硝酸盐溶液,并且往往含有硫酸盐、氯化物、氟化物和磷酸盐。

铀燃料的铝包壳溶解于 NaOH-NaNO_3 时产生了铝包壳溶液。第三种废液来自辐照核燃料中未燃耗的铀、钚或钍的回收。因为沥青不适应酸性溶液,因此在并入沥青之前中和酸性废水形成碱性泥浆。

对固体含量为 10—80% (重量) 的产品按增量 10% (重量) 进行了实验。对中放废液,含固体量为 60% (重量) 的产品具有良好的综合性质: 体积减小、均匀性、粘度、浸出率等。但是实验室试验证明,对于浓缩普雷克斯流程二循环含钎废液来说,50% (重量) 的固体含量是最大可行的废液浓度。

随后的实验证明,往中放废液中加入大约 2% (重量) 的伊利石粘土,能使铯的浸出率大约降低 10 倍,而且加入粘土后对于最终产品的其它性质是无害的。

往沥青中加入硝酸盐和亚硝酸盐等氧化剂预料会产生危害,但是由美国炸药局对中放废液产品[60% (重量) 的固体,包括 35% 硝酸盐在内]所做的试验证明,这种材料不在州际商务委员会规定的任何一种危险品的范围之内(见参考文献

[5])。

3.4 有机溶剂

除了对上述三种废水的研究以外，美国科学工作者研究了中放有机废液的沥青固化。这些废液包括核燃料处理工厂中使用的有机溶剂和在所有核装置中产生的各种各样的固体和液体的有机物质。这些废物的处理往往是个难题，因为它们不适合于为低放废水所设计的处置系统。发现需要加入稠化剂(表面积大的粘土)以得到满意的混合物，这是因为大多数有机液体有使沥青变稀的倾向。试验过的稠化剂将在第五章中介绍。

除了磷酸三丁酯以外，还对正十二烷、四氯化碳、四氯乙烯及其两种或更多的混合物进行了试验。一般地说，最后的混合物的燃烧速率比纯沥青慢，因为它含有高浓度的惰性填料。

3.5 焚烧炉灰分

许多核设施认为它需要或者愿意燃烧可燃的固体废物。由此可使废物的体积大大减小，从而大大减少了贮存和处置的问题，而且得到的产品是没有香味的，并且不招耗子。但是产生的灰分轻，能产生气体污染问题，并且容易扩散到环境中。因为这些灰分将含有固体废物中原有放射性的90%以上，所以将它们并入不溶的物质，如并入沥青中显然是有益的。

燃烧灰的化学成分取决于被燃烧的材料，但是通常含有钠、钙、铝、镁、铁等的硅酸盐、氧化物、碳酸盐和磷酸盐。因此，并入沥青没有不适宜的问题。主要的困难可能在于材料的比重小，这就难以同沥青有效地混合，在这方面使用乳化沥青

代替直馏沥青好象是优越的。在莫尔和马库尔已得到满意的结果，另外在其他一些核设施中所做的试验也表明是有希望的。

3.6 塑料废物

在所有的核设施中都产生大量的塑料废物，其中以聚乙烯和聚氯乙烯为主。它们虽然是有机物，但如果埋于土地中不能迅速降解，而且还有被任意回收的危险。聚乙烯能够燃烧，但是聚氯乙烯燃烧会产生腐蚀性气体而侵蚀废气净化系统的结构材料。在例行的废物分类过程中难于区别这两种材料，而且实际上也不可能将它们完全分开。并入沥青是这种废物处置问题的一种可能的解决方法，并且在西德、比利时和英国已经实行了这种处理方法。在聚氯乙烯与热沥青混合时，当然会产生酸性气体，但是，在这样的温度下产生的气体体积没有燃烧时那么大。

塑料废物可以与沥青直接混合，如果预先将其切成碎片则更便于混合。另一种可行的方法是让热沥青-泥浆混合物流入塑料废物中。哈威尔的经验认为这种方法最好。塑料废物由此而被熔化并失去其特性，而产生的腐蚀性气体最少。用这种方法能将 50%（体积）的塑料废物并入沥青-泥浆混合物中。

3.7 其它固体废物

另外有一些放射性固体废物不能用上述方法并入沥青中。如金属、玻璃器皿、建筑材料等，可能有大量的放射性或者被严重污染，从而需要有控制地贮存或处置。在许多情况下，把它们包装在不起反应的不溶的介质中显然是优越的，而

沥青显然是选择的对象。

在比利时、西德和美国已经实行或者正在计划将所有的固体废物封闭在沥青中。看来用含有泥浆、灰分或浓缩物等的沥青混合物来封闭固体废物似乎是可能的。