

黑龙江省精品图书出版工程项目

放射性废物 固化 / 固定处理技术

郭喜良 徐春艳 杨卫兵 编著

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

放射性废物固化/固定处理技术

郭喜良 徐春艳 杨卫兵 编著
范智文 崔安熙 主审

内 容 简 介

本书充分考虑了国内放射性废物治理科研人员和基层技术人员的实际需求,详细介绍了放射性废物的固化和固定技术,包括水泥固化基料的类型和作用,固化处理的方法和技术特点,固化处理产生废物体的安全性能要求和表征方法;概述了固化技术的发展历史和技术类型,以及水泥固化的机理。

本书可供从事放射性废物固化处理和安全处置的技术和管理人员阅读和参考,也可用作放射性废物固化处理和废物固化体安全表征技术人员的培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

放射性废物固化/固定处理技术/郭喜良,徐春艳,杨卫兵
编著. —哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2016.3

ISBN 978 - 7 - 5661 - 1234 - 7

I. ①放… II. ①郭… ②徐… ③杨 III. ①放射性废物
处理 IV. ①TL941

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 060138 号

选题策划 石 岭

责任编辑 石 岭

封面设计 语墨弘源

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787 mm × 960 mm 1/16
印 张 10.25
字 数 221 千字
版 次 2016 年 4 月第 1 版
印 次 2016 年 4 月第 1 次印刷
定 价 28.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

核能和核技术利用已成为社会经济不可缺少的重要组成部分。核能发展和核技术利用过程中,不可避免地产生各类放射性废物,对放射性废物安全管理是核能可持续发展的重要前提和保障。放射性废物管理的最终出路是实施长期安全处置。废物处置和长期安全储存要求对废物进行稳定化处理,实现对放射性废物的包封,降低放射性污染和污染扩散的风险,并制备满足废物处置接收要求的废物体。本书从放射性废物最终处置安全角度出发,系统地介绍了放射性废物水泥固化处理的方法、技术特点和废物固化体安全性能表征现状,希望能够为从事有关放射性废物处理和废物管理的同行提供技术参考。

本书共分5章,第1章为概述,包括废物固化/固定的基本定义,固化/固定技术的起源以及在国内的发展,固化/固定处理技术概况。第2章为水泥固化材料,包括水泥固化基本原理,不同的水泥固化基料,详细介绍了放射性废物固化采用的外加剂类型和外加剂对固化过程的影响。第3章为水泥固化技术,包括传统的水泥固化工艺和技术,水泥固化技术研究的关键表征参数,以及国际上已开发/采用的先进固化技术等。第4章和第5章为放射性废物固化体的性能要求、表征参数测量方法,表征实践和经验。

本书由郭喜良、徐春艳、杨卫兵编著而成。在此特别感谢中国辐射防护研究院放射性废物安全表征工作组的李洪辉、高超、柳兆峰、贾梅兰、王建伟、郭宵斌等同志。本书编写过程中,得到了中国辐射防护研究院安鸿翔、孙庆红、王辉、张彩虹、程金茹等老师的精心指导,对本书提出了很多宝贵意见。中国辐射防护研究院郝建中老师和程伟对书稿编写过程涉及的英文文献进行了翻译和校对。本书编写和出版过程中,得到了清华大学成徐州老师和云桂春老师,哈尔滨工程大学出版社石岭老师的多次帮助和指导。在此对大家表示衷心感谢。水泥固化/固定处理技术是最传统,也是目前工程应用最为广泛的放射性废物处理技术之一,该技术涉及的处理对象多,专业领域广泛。本书编写过程中可能存在资料不够全面,理解不够透彻之处,加之作者知识水平有限,难免有不足、不当之处,欢迎同行和各位读者批评指正。(通讯地址:中国辐射防护研究院;联系电话:0351-2203186;Email:guoxl214@126.com)

编著者

2015年10月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 固化和固定的概念	2
1.2 固化/固定技术的起源和发展	3
1.3 固化/固定处理技术简介	14
参考文献	25
第2章 水泥固化材料	28
2.1 水泥凝结和硬化原理	28
2.2 水泥与废物的作用机理	30
2.3 固化/固定用水泥基料	36
2.4 固化/固定用外加剂	40
参考文献	45
第3章 水泥固化技术	47
3.1 水泥固化关键表征参数	47
3.2 国内水泥固化技术	58
3.3 高效固化处理技术	72
3.4 其他水泥固化/固定技术	80
参考文献	84
第4章 固化/固定产物性能要求及表征	88
4.1 废物体性能安全概述	88
4.2 国外低中放废物体监测实践	89
4.3 国内废物体/废物包性能检测	102
4.4 固化/固定后废物体性能要求	113
参考文献	124

第5章 固化产物抗浸出性检测	126
5.1 废物体的抗浸出性概述	126
5.2 浸出影响因素和浸出机理	126
5.3 浸出试验方法	128
5.4 短期浸出试验方法研究	143
5.5 累积浸出分数研究	150
参考文献	155

第 1 章 绪 论

由于核能具有低碳、清洁、经济等优势,因此它已成为我国能源结构的重要组成部分。核能在优化能源结构,促进节能减排,保证国民经济平稳发展等方面具有重要的战略意义。放射性废物是核能利用的必然产物,是指含有放射性物质或被放射性物质所污染,活度或活度浓度大于规定的清洁解控水平,且所引起的照射未被排除的废弃物。生产、使用及操作放射性物料的实践和活动均可能产生放射性废物,其来源涉及铀矿冶、铀浓缩和燃料加工,核动力堆和研究堆的运行,乏燃料后处理,核技术利用,核武器的研究、生产和试验,以及核设施退役等^[1]。我国的放射性废物主要来源于核电厂和核燃料循环设施。放射性废物对人体和环境的主要危害是辐射危害。辐射危害只能通过放射性物质本身的衰变逐渐降低放射性水平,最终达到豁免或清洁解控。因此,放射性废物安全管理的首要环节,是实现废物的稳定化处理,防止废物的扩散、弥散和失控。

《中华人民共和国放射性污染防治法》是我国放射性废物管理的总纲,对保障核电可持续发展,促进核技术安全利用,保证人类和环境安全具有重要意义。该法规定了放射性废物产生、处理、储存、处置和排放的总原则,明确了放射性废液产生单位应按照相关要求,对不能向环境排放的废液进行处理或储存。

《放射性废物安全管理条例》(以下简称《放废条例》)规定,核设施营运单位应对其产生的放射性固体废物(不包括废旧放射源)和无法排放的放射性废液进行处理,使其转变为稳定、标准化的固体废物;明确要求在放射性废物处理环节,要采用先进的固化工艺和减容技术,保证放射性废物的安全,减小废物体积。

与《放废条例》配套的《放射性废物安全监督管理办法》(报批稿)规定,产生放射性废物的单位,应对其放射性进行处理,确保放射性固体废物满足储存、运输和处置的要求。

上述法律法规以及与废物固化体性能安全要求和检测方法相关的国家标准,为放射性废物固化处理技术的研究及推广应用提供了直接的法律依据和保障。

20 世纪 80 年代初,我国开始关注和启动有关放射性废物水泥固化处理研究和应用。早期的研究内容,主要包括实验室水泥固化配方、固化工艺、简单固化装置的开发以及大体积水泥浇注技术等。在已有研究基础上,20 世纪 90 年代中期,国内对水泥固化处理技术的研究日趋成熟,并在秦山核电厂和大亚湾核电厂配套建设了低中水平放射性废物水泥固化系统。同期也编制并颁布实施了废物固化体性能要求和检验方法的相关标准。随着国内核电事业的快速发展,国内绝大多数核电厂配套建设了放射性废物水泥固化生产线,主要用于低中水平放射性浓缩液和废树脂的固化处理,以及其他固体废物的固定处理。水泥固

化作为一种传统的废物处理技术,在我国已积累了较好的研究基础和应用实践。但在实践中也发现该技术尚有需要改进之处,比如设施运行的安全性、稳定性和兼容性,设施本身的经济性和固化体(固定体)的性能等方面,都有待于改进和提高。

本书详细阐述了放射性废物的几种固化处理方法;废物固化技术在国内的技术发展、良好实践、应用现状和有待改进之处;努力从机理角度探讨了影响水泥固化效果的因素;突出介绍了与放射性废物最终处置安全相关的废物固化体性能要求和表征实践等。前述内容对提高国内放射性废物固化处理技术,促进先进固化技术的国产化,以及改善放射性废物的长期安全是必要的。

1.1 固化和固定的概念

放射性废物的固化/固定处理,就是将废物加工成能满足废物储存、运输、处置要求的,具有一定机械性能且结构稳定的废物体。不同的国家或组织对固化和固定的定义是有差别的。

1.1.1 我国对固化/固定的定义

废物的固化和固定均属于废物整备技术,其包括将废物转变为固体形态,封装在容器内及必要时的外包装。

《核科学技术术语 第8部分:放射性废物管理》(GB/T 4960.8—2008)对固化和固定有明确的定义。固化(Solidification),是指一种使液态或类似于液体的物质转变为固体的方法,通常形成一种易于搬运和加工,物理性能稳定,且不易弥散的物体。固定(Immobilization),是指通过固化、埋置或封装等手段,把废物转化为在搬运、运输、储存和处置时,放射性核素迁移或弥散可能性小的废物体的一种方法。根据定义理解,固化是固定的一种形式。固化和固定后形成的废物体,分别被称为废物固化体和固定废物体。核行业标准《放射性废物体和废物包的特性鉴定》(EJ 1186—2005)明确指出:废物固化体是用水泥、沥青、塑料或玻璃等固化基料,把液体、泥浆、焚烧灰或离子交换树脂等废物固结成的均匀废物体;固定废物体是用水泥砂浆、细石混凝土或环氧树脂等固定介质,把放射性固体废物固结成整体的废物体。

1.1.2 美国对固化/固定的定义

美国采用稳定化和固化(Stabilization/Solidification,简称S/S)来定义放射性废物固化处理技术。相关理论指出,固化处理技术是S/S一种典型的废物处理工艺。该工艺把废物与黏合剂通过物理方法或化学方法进行混合,从而将废物转化为满足处置要求或建筑使用要求的废物体,以达到减少污染物浸出的目的。相关文献给出了稳定化和固化的定义:稳定

化(Stabilization)是指采用化学方法将污染物转变为不易溶解,流动性小,或毒性较小的废物的处理技术,稳定化不要求改变废物的物理特性^[2];固化(Solidification)是指将废物封装为固体的处理技术,固化可不涉及污染物与固化外加剂间的化学反应,固化产物废物体可能是一个固结的整体,或黏土状物质,或具有一定粒径的颗粒状物质,或其他通常意义上的“固体”形式。稳定化和固化的科学定义虽然有差异,但在实际应用中,往往将这两个专业词语交叉使用,或统一为稳定化/固化(S/S)。另外,一些早期通用的术语如固定(Fixation)和化学固定(Chemical fixation)已基本由S/S代替。

1.1.3 国际原子能机构对固化/固定的定义

国际原子能机构(IAEA)放射性废物管理术语对放射性废物固化和固定进行了规定。固化(Solidification)是通过固定将气态、液态或类液态物质转变为固化体的一种处理技术,其目的是生成易搬运和不易弥散的结构稳定的物质。焚烧、干燥、水泥固化、沥青固化和玻璃固化是一些典型的液体废物固化方法。固定(Immobilization)是指通过固化、埋置或封装将废物转化为废物体的一种处理技术,其目的是降低搬运、运输、储存或处置过程中放射性核素向外迁移或弥散的可能性^[3]。

综合分析可以看出,国内对废物固化和固定的定义基本参照了2003年IAEA出版的《放射性废物管理术语》中的定义,对固化进行了缩小范围的界定,即固化不包含气态废物的处理,焚烧和干燥技术也没有纳入固化。

1.2 固化/固定技术的起源和发展

1.2.1 技术的起源

Jesse Conner最早于1990年在其专著中描述了固化/固定的起源和发展,书中指出固化/固定技术最早应用于放射性废物处理是在20世纪50年代^[2]。早在1954—1959年,美国布鲁克海文国家实验室(BNL)开发并采用水泥固化技术固化低中水平放射性废物,其中包括对废树脂的固化^[4]。早期是采用波特兰水泥将放射性液体废物固化在桶内或其他容器中,为了吸收废液中的水分,需要加入大量的水泥,实践中也曾加入矿物质吸附剂(如蛭石)来吸收水分,以降低水泥的使用量和避免泌出水的产生。由于固化基料的引入,固化/固定是增容的,导致废物处置成本提高。为了弥补该缺陷,减少废液的水分,后期提出了废物煅烧和玻璃化处理技术。

1970年以前,有关废物固化/固定处理的公开报告或文件不多。1970年到1976年间,美国一些公司组织对工业废水的固化/固定技术进行了调研。同一时期,与废物固化/固定处理有关的研究有:采用石灰-飞灰体系和炉渣来处理电厂淤泥;采用水泥-飞灰体系来

固化处理无机废物;对危险废物固化/固定处理技术进行评价。尽管缺少相关的监管要求,该时期也有大量的废物被固化处理。1974年,美国将约 47 000 t 含汞的淤泥固化后,处置在海洋里^[2]。

1.2.2 固化技术在国内的发展

1. 塑性材料固化

(1) 沥青固化

我国于 20 世纪 60 年代开始有关放射性废物沥青固化处理的研究^[5]。中国原子能科学研究院、核工业第二研究设计院和废物产生单位围绕该技术开展了广泛研究,包括固化用沥青特性研究,固化配方、工艺研究,沥青固化体安全性能研究,中间规模冷试、热试研究,以及工程规模冷试、热试研究。

郑瑞堂、张铁松、刘秀春等于 20 世纪七八十年代围绕沥青固化开展了很多研究,主要内容涉及沥青特性研究,固化配方、固化体特性研究,实验室沥青固化设备研发,双螺杆台架试验研究,以及沥青固化装置研究。于 1976 年开始沥青固化蒸残液的装置设计,经多次单体、串级实验和补充完善后,建成了一套沥青固化装置。该装置采用双螺杆挤出蒸发工艺,可用于试验和中低放蒸残液的固化处理^[6]。图 1-1 给出了沥青固化装置示意图。该装置的核心构件为双螺杆挤出蒸发器,螺杆长 3 m,由两根平行的螺杆组成,采用梯形与矩形不等距螺纹,两根螺杆同向旋转,互相咬合,将固化产品推出^[7]。该装置于 1985 年采用中放废液完成了热试车,装置设计的日处理量为 1.5 t 蒸残液,处理产生 2.5 桶沥青固化体^[6]。热试期间,蒸发器热运行 191 h,共计处理 20.5 t 中放蒸残液,产生 45 桶沥青固化体,主要技术指标基本符合设计要求^[8]。装置热试过程中,对设施运行的辐射防护安全和沥青固化产物的燃爆危险进行了安全评价。安全评价结果指出:工作人员受照和放射性物质向环境的释放均满足相关限值要求;沥青固化出口温度应严格控制在 170 ℃ 以下,以避免固化产物的燃爆危险^[9]。

沥青固化产物为含有机质固化体,在长期储存和处置条件下的辐照稳定性在早期研究中引起关注。张积舜、陈竹英等在沥青固化产品的辐照稳定性研究中,采用⁶⁰Co 源对产品进行辐照。当总累积受照剂量为 1.0×10^6 Gy 时,固化体体积发生膨胀,产生气孔,辐解气体产物为 H₂,每千克固化体的 H₂ 产生量为 0.305 L;当总累积受照剂量为 1.0×10^7 Gy 时,固化体物理化学特性发生明显变化,辐解气体 H₂ 的产生量增加为每千克固化体 3.69 L^[10]。

我国某厂于 1984 年建成沥青固化生产厂房和配套设施,该设施用于沥青固化处理该单位的放射性硝酸钠废液。1992 年开始热投料运行^[11,12]。该设施采用刮板薄膜蒸发工艺,沥青固化工艺流程如图 1-2 所示,主要工艺过程包括供料、计量、沥青固化、尾气处理。该流程涉及六个主要处理单元,即废液供给系统、沥青供给系统、蒸汽蓄热器及供给系统、刮板

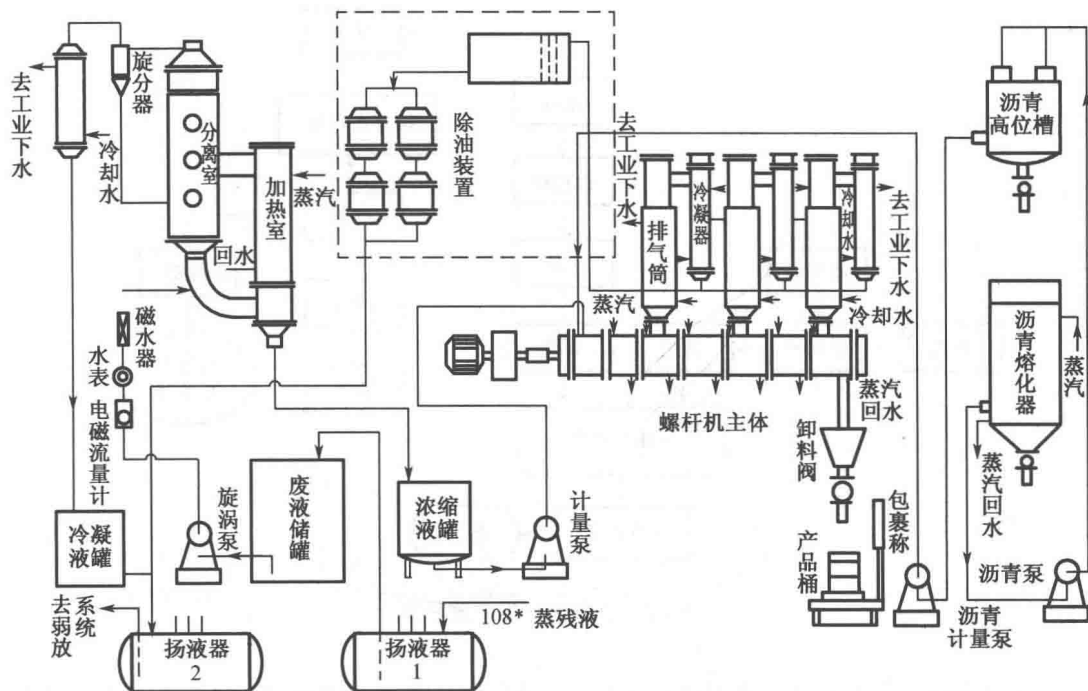


图 1-1 双螺杆挤出蒸发沥青固化装置

薄膜蒸发器系统、尾气处理系统和装桶及吊运系统^[12]。

该沥青固化生产线也是截至目前,国内建立的唯一一个工程规模的沥青固化处理装置,该装置运行十几年期间处理了该公司大量的低放浓缩废液。2006年,该沥青固化生产线因工作箱发生沥青燃爆事故而停运,自此以后,国内也不再考虑放射性废物的沥青固化。由郭志敏主编的《沥青固化处理放射性废液的工程运用》一书,系统地介绍了我国某厂沥青固化放射性废液的工程实施概况,包括固化用沥青的种类和特性,沥青固化体特性,国内唯一沥青固化生产线的建立和运行概况,固化设施和工艺,沥青固化事故及原因分析等^[11]。

(2) 其他塑性材料固化

20 世纪 70 年代至 90 年代,中国原子能科学研究所和中国辐射防护研究所开展了较多其他类型塑性材料固化放射性废物的研究^[13-15]。

中国原子能科学研究院曾在 IAEA 资助下,于 1989 年建成了苯乙烯固化处理废树脂和废溶剂的试验装置。装置由六部分组成:废树脂水力输送系统,废树脂脱水干燥和计量系统,聚合物加料搅拌和掺和混匀系统,聚合物固化养护系统,封盖和转运吊装系统,固化桶运载传输系统^[16]。该装置的固化工艺流程如图 1-3 所示。固化工艺过程是:将废树脂水

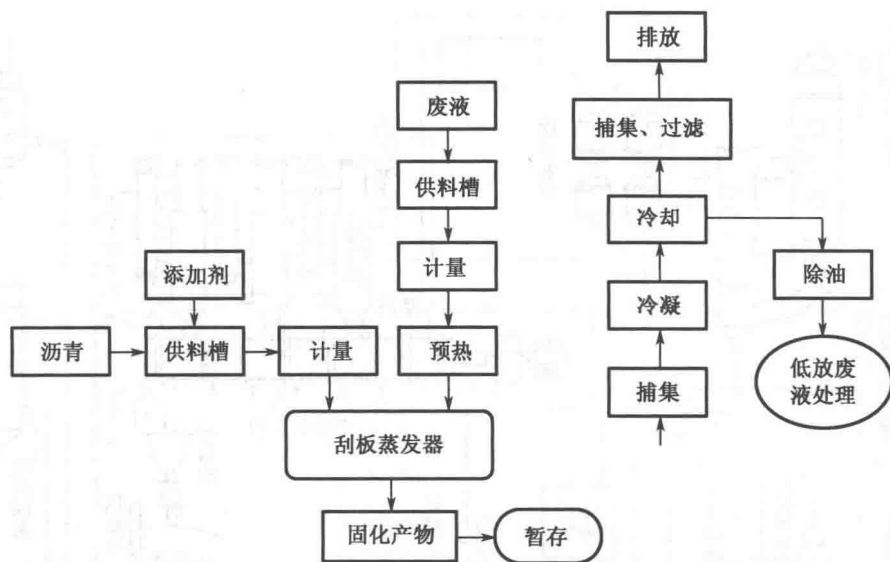


图 1-2 沥青固化工艺流程图

力输送至干燥器,真空抽滤后升温进行干燥,不同类型树脂干燥温度不同;干燥树脂经计量后加入到混合均匀的固化剂中,搅拌均匀后转移到恒温养护箱内聚合固化,固化温度为 37 ~ 38 ℃,约 24 h 后可硬化。

杜大海、程理、谢建勋等开展了不同类型塑性材料固化配方和工艺研究,用于放射性废物固化研究的塑性材料有不饱和聚酯、脲醛树脂和聚氯乙烯等。固化对象涉及含硼废液和离子交换树脂、硝酸钠蒸残液、有机废液和泥浆等^[17,18]。不饱和聚酯固化模拟硝酸钠、偏硼酸钠干盐粉和离子交换树脂的可行性研究结果表明,在满足固化体性能要求的条件下,上述三类废物的质量包容量达到 50% ~ 60%^[18]。研究指出,不饱和聚酯树脂固化工艺相对简单,硝酸钠、离子交换树脂的固化可在室温下进行,有机废液的固化可在 60 ℃ 下进行。在有机废液的质量包容量为 30% ~ 40% 时,磷酸三丁酯与聚酯有很好的相容性^[19]。脲醛树脂除了可用于固化上述废物外,也可用于固化酸性去污液。脲醛树脂与废液的相容性较好,固化工艺流程简单,便于实施。研究中采用的脲醛树脂固化工艺流程如图 1-4 所示。

不饱和聚酯固化核电站废树脂的可行性研究表明,采用合适的固化配方和工艺,可获得废树脂质量包容量约 40% 的固化体,固化体抗压强度大于 10 MPa,耐辐照、抗冻融、抗水性良好。与苯乙烯固化相比,聚酯固化所得配方的废物包容量较低,但该固化工艺简单,可在室温下进行,固化剂不需要预聚合处理。研究中提出的固化工艺过程为(如图 1-5 所示):在固化桶中按照配方加入不饱和聚酯和外加剂(酮),充分搅拌;之后,加入经脱水处理

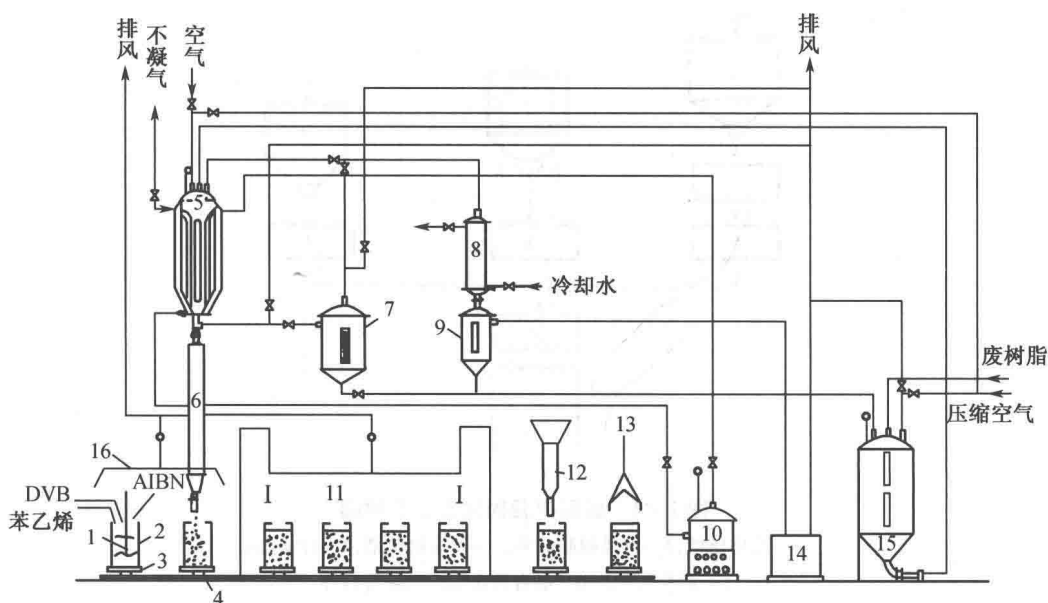


图 1-3 苯乙烯固化中间试验装置

- 1—机械搅拌器;2—固化桶;3—运输车;4—轨道;5—树脂烘干机;
6—树脂计量槽;7,9—气水分离器;8—冷却器;10—蒸汽发生器;11—养护箱;
12—水泥混合器;13—吊具;14—真空泵;15—废树脂桶;16—风罩

的废树脂(树脂含水量小于40%),搅拌均匀;然后,在室温下放置固化,约2 h后硬化^[20]。

采用聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)和聚苯乙烯(PS)三种热塑性材料固化焚烧灰和废树脂的对比研究表明,PVC和PE对废树脂有较好的包容性,PS对焚烧灰有很好的包容性,废物减容比约2.8,固化体抗压强度达到59 MPa。研究中采用的PS为放免测试用的废弃塑料管的破碎料,该物料用于焚烧灰的固化在实现废物减容的同时,可实现废物的再循环再利用。该固化研究采用的设备和工艺流程如图1-6所示。该固化工艺为螺杆挤压方式,固化过程中要求固化剂和包容物的粒径小于0.38 mm,并经干燥处理;固化剂与废物(焚烧灰或废树脂)的包容比为7:3;根据固化剂和废物类型的不同,需要控制不同的投料、软化、塑化和挤出温度^[21]。

为确保废物的最终处置安全,一些组织或个人对上述不同类型固化体的性能开展了广泛研究。脲醛树脂固化体性能测试结果表明,对同一类废物,脲醛树脂固化体的抗浸出性高于水泥固化体,低于沥青固化体;而脲醛树脂固化体的抗压强度高于沥青固化体,低于水泥固化体。研究指出,脲醛树脂固化的关键在于对固化体泌出水的控制。因为在固化体凝结硬化过程中,体积发生收缩,存在于固化介质中的游离液体将被挤压出固化体,生成泌出

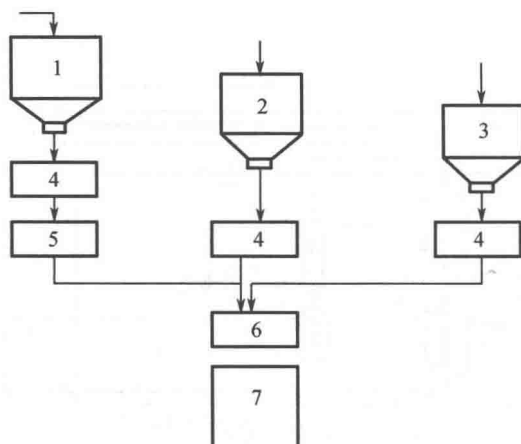


图 1-4 脲醛树脂固化工艺流程图

1—废物储槽;2—脲醛树脂储槽;3—硬化剂储槽;4—计量器;
5—调整 pH 值;6—混合固化器;7—处置容器

水。酸性泌出水将对废物容器造成腐蚀,这是限制该固化技术推广应用的主要原因^[22]。

以聚氯乙烯固化体为对象,研究了有机质固化体的热分解老化和辐照效应老化,建立了定量表征废物固化体抗热老化性能的测试方法。采用⁶⁰Co 源对聚氯乙烯塑料固化产物的辐照结果表明:累积受照剂量为 1.0×10^6 Gy 时,样品的外形、颜色、质量均没有明显变化;而累积受照剂量为 1.0×10^7 Gy 时,样品发生形变,表面有盐粉析出,样品颜色变深,带有有机脂类的气味,但是样品质量没有明显变化。分析指出,累积受照剂量大于 1.0×10^6 Gy 时,氯化氢形成共轭双键,与邻近的氯原子发生共轭效应,进而脱出 HCl^[23]。

2. 水泥固化

与塑性材料固化技术相比,水泥固化用于放射性废物处理有其明显的经济、安全和技术成熟度优势。我国于 20 世纪 80 年代开始关注和启动有关放射性废物水泥固化处理研究和应用^[24]。为了充分借鉴国外的实践经验,王锡林收集了包括美国、日本在内的 18 篇文献,经翻译后整理成书籍出版^[25]。该译文集介绍了水泥固化放射性废物的方法及废物固化体的包装、运输和处置。当时水泥固化方法应用于高、中、低三种水平放射性废物的处理,废物类型涉及离子交换树脂、废液和废泥浆等。该书籍在当时对放射性废物水泥固化技术的研究起到了很好的参考作用。

20 世纪 80 年代,国内对放射性废物水泥固化的早期研究包括实验室水泥固化配方研究、固化工艺研究、简单固化装置的开发和大体积水泥浇注技术的研究。中国原子能科学研究院于 1982 年初,建成了中规模桶内搅拌水泥固化实验装置,如图 1-7 所示。该装置主

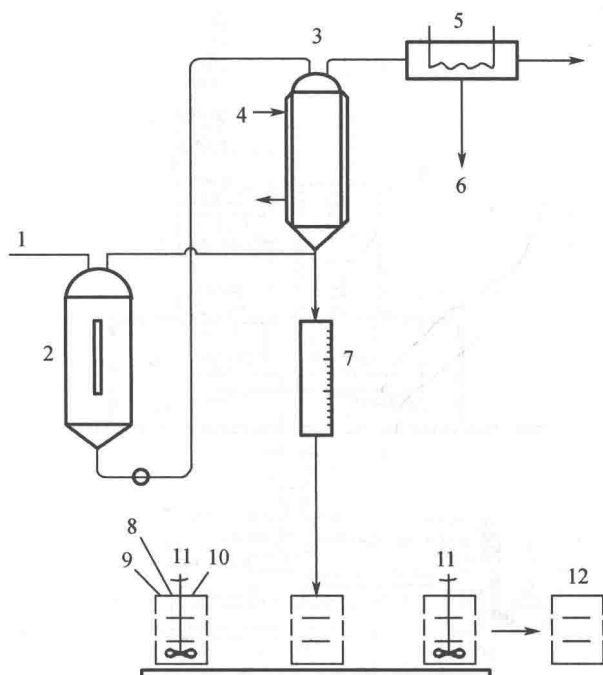


图 1-5 不饱和聚酯固化废树脂工艺流程

1—废树脂;2—料罐;3—干燥器;4—蒸汽;5—冷凝器;6—馏出物;
7—剂量计;8—聚酯;9—催化剂;10—促进剂;11—混合;12—废物体

要包括料液输送、水泥输送和废液水泥固化三个单元。装置主要由升降器、搅拌器、行走机构和混合容器四部分构成^[26]。

早期水泥固化处理放射性废物类型包括含硼废液、去污液、泥浆、含氚(^3H)废液和有机废液等。放射性化学沉淀水泥固化配方研究中,通过添加 20% 的斜发沸石提高固化体的抗压强度和降低 ^{137}Cs 的浸出率^[27]。压水堆核电站含硼废液和去污液水泥固化配方研究中,通过添加氢氧化钠等碱性物质来促进含硼废液的凝结,调节酸性去污液与水泥的兼容性;通过添加 30% 的斜发沸石来提高固化体的强度,减小核素浸出和提高废物的包容量^[28];采用聚合物浸渍混凝土(PIC)固化处理中放废物,可提高固化体的抗压强度,降低放射性核素的浸出^[29]。聚合物浸渍混凝土固化放射性废液的工艺流程如图 1-8 所示。

固化技术用于含氚废液的处理,其技术难点在于对氚的封装隔离。含氚废液的固化方法有聚合物固化、无机胶结剂固化、金属氢化物固化和无机-有机复合材料固化。国内早期对无机-有机复合材料固化含氚废液开展了研究,采用苯乙烯+甲基丙烯酸甲酯聚合物单体浸渍处理含氚水泥固化体,实现对氚水的固定和密封。聚合物浸渍水泥固化含氚废液

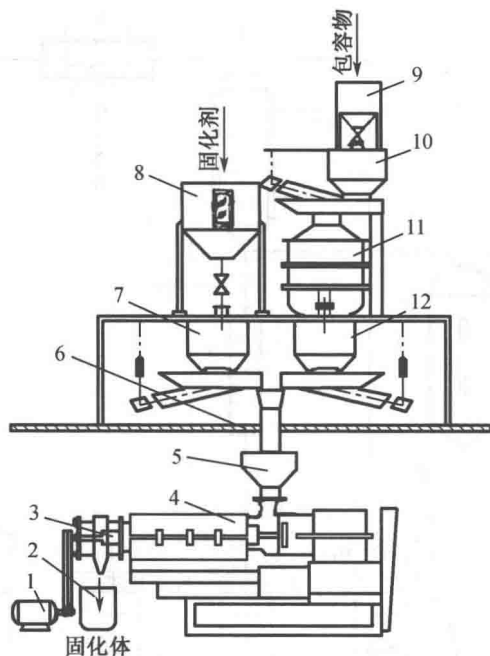


图 1-6 PVC、PE 和 PS 固化装置及流程示意图

- 1—电动机;2—储存容器;3—造粒机;4—螺杆挤出机;
5—挤出机料斗;6—混合器;7—1"振动输送机;8—塑料储槽;
9—炉灰转运;10—2"振动输送机;11—振动筛;12—3"振动输送机

的工艺流程如图 1-9 所示。其工艺过程为:按照比例称取定量普通硅酸盐水泥至固化容器内,通过缓慢注射的方式将含氚废液注入容器内,密封静置养护 7 d 后,向容器内缓慢注入聚合物单体;自然浸渍 24 h;40 ℃ 下预聚 5~7 h;升温至 45~50 ℃ 聚合 17~19 h 后,养护储存^[30]。

含氚废液水泥固化的另一处理方法是:以普通硅酸盐水泥为基料,以石膏为添加剂,对含氚废液进行水泥固化,固化中用沥青、苯乙烯作涂层材料。固化工艺流程包括沥青衬桶、加料封盖、混合搅拌、密封凝结硬化、沥青涂覆和密封养护等过程。具体操作步骤为:按照配方要求,将合适比例的水泥和含氚废液注入固化桶内,封盖;将固化桶置于滚动混合器上进行正反滚动,使水泥浆达到均匀;静置,密封养护 28 d 后,在固化体表面浇注热沥青;封盖后将固化桶转移到高整体性的密封容器内^[31,32]。

国内于 20 世纪 80 年代致力于大体积浇注水泥固化处置中放废液的研究,中放废液包括后处理厂产生的中放蒸残液和元件脱壳产生的偏铝酸钠废液^[13,33,34],以及后处理厂产生

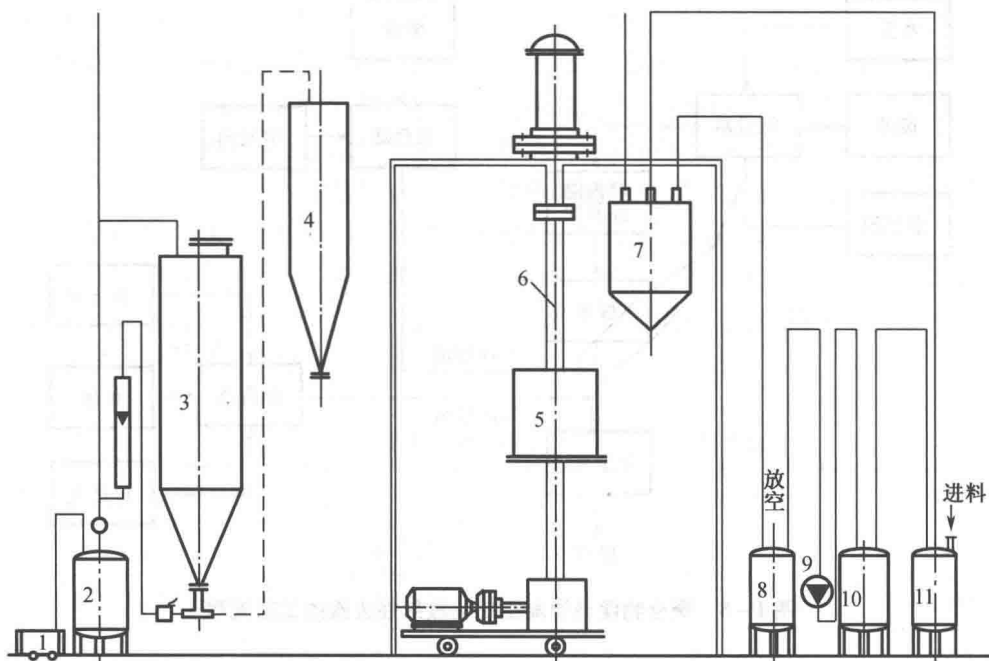


图 1-7 中间规模的桶内搅拌水泥固化装置

- 1—空气压缩机;2—空气缓冲罐;3—水泥储罐;4—水泥计量罐;5—混合桶;6—搅拌桨;
7—料液计量罐;8—真空缓冲罐;9—真空泵;10—空气缓冲器;11—料液储罐

的有机废液(30% 磷酸三丁酯 + 70% 煤油)^[35,36]。开展的主要研究包括大体积浇注水泥固化配方和固化体性能研究。

20 世纪 90 年代中期,在已有研究基础上,国内对放射性废物固化处理技术开展了进一步研究,并日趋成熟和规范。其内容涉及含硼浓缩液无砂配方以增加废物包容量的研究^[37,38],含硼废物固化促凝方法的研究^[39]和改善废物固化体性能的研究^[40],以及中核四川环保公司的低放废液沥青固化生产线的热试投料运行,秦山核电厂和大亚湾核电厂配套建设的中低水平放射性浓缩液和废树脂水泥固化系统。为确保固化产生最终废物的长期处置安全,我国相继颁布实施了《低中水平放射性废物固化体性能要求 水泥固化体》(GB 14569.1—1993)、《低中水平放射性废物固化体性能要求 塑料固化体》(GB 14569.2—1993)和《低中水平放射性废物固化体性能要求 沥青固化体》(GB 14569.3—1995)等系列的标准要求。这些标准明确了对三种不同处理技术产生的废物固化体的性能要求和检验方法。