

锆英石

固化锆系核素特性及机理

卢喜瑞 崔春龙 易发成 袁 勋 张 东 伍建军 著



Gao Ying Shi

Gu Hua A Xi He Su Te Xing Ji Ji Li



科学出版社

锆英石固化钢系核素 特性及机理

卢喜瑞 崔春龙 易发成 著
袁 勋 张 东 伍建军

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统地介绍了高放废物固化处理现状、锆英石的结构及性质、岩浆成因锆英石特性及 γ 射线辐照效应、变质成因锆英石特性及 γ 射线辐照效应、人造锆英石的制备及 γ 射线辐照效应、锆英石基三价锕系模拟核素固化体特性及稳定性、锆英石基四价锕系模拟核素固化体特性及稳定性等。本书步骤描述具体细致,实验过程系统完整,全书图文并茂、数据详尽,具有较强的指导性和可操作性。本书理论论证科学、实践性强,及时、准确地反映了国内外在该领域的最新研究成果。

本书适合环境工程、矿物学、材料科学、地质类的本科生和研究生学习,也可供相关专业的教学与科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

锆英石固化锕系核素特性及机理/卢喜瑞等著. —北京:科学出版社, 2017.9

ISBN 978-7-03-054293-9

I. ①锆… II. ①卢… III. ①锆铅矿物-锕系化合物-放射性废物处理-研究 IV. ①TL942

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 213423 号

责任编辑:张 展 黄 桥/责任校对:韩雨舟

责任印制:罗 科/封面设计:墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

成都锦瑞印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年9月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2017年9月第一次印刷 印张:8

字数:200千字

定价:58.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



序

20 世纪以来,能源短缺和环境污染已成为人类面临的两大难题。核能作为一种经济高效、清洁安全的能源在解决了能源危机的同时极大地推动了社会进步,被认为是人类最伟大的成就之一。核能的成功利用标志着一个新能源时代的到来,也成为衡量一个国家综合实力的重要标志之一。大力发展核技术也具有重大战略意义,其在军事、科研、医疗、农业等领域也扮演着越来越重要的角色。如同其他科学技术一样,核技术的高速发展也随之产生一些带有放射性的废物,这些放射性废物具有放射性强、毒性大、半衰期长、释热率高等特点,不能通过简单的物理化学方法进行消除,大大增加了其处理难度。但如果这些放射性废物得不到安全有效地处理,将会对人类赖以生存的自然环境构成潜在的威胁。如何妥善安全地将这些放射性废物与人类生存环境隔离成为全世界高度关注的话题。

将高放废物固化进入稳定的惰性基材是目前国际上普遍认同的高放废物安全处理途径之一。天然锆英石含有一定放射元素 U 和 Th,能在自然界中稳定存在数亿年甚至更长的时间,被认为是固化高放废物的理想载体之一,对于高放废物的锆英石固化成为目前高放废物固化处理研究的热点之一。卢喜瑞博士等在《锆英石固化铀系核素特性及机理》一书中,主要介绍了高放废物特性、固化处理研究现状及锆英石相关内容,基于多项课题研究工作,以天然和人工锆英石基模拟核素固化体为研究对象,对锆英石矿物固化铀系核素的特性及机理进行了深入研究。全书观点鲜明、逻辑清晰、结构严谨,涉及高放废物固化处理现状、锆英石的结构及性质、岩浆及变质成因锆英石的结构演变及 γ 射线辐照效应、锆英石及其人造铀系模拟核素固化体特性及稳定性等。

《锆英石固化铀系核素特性及机理》一书是作者和他的团队在多年深入系统研究中形成的,集成了天然锆英石及人造锆英石固化铀系模拟核素多年以来的研究成果,数据可靠、信息详尽。同时,该专著内容丰富、资料翔实、图文并茂、实用性强,有利于从事放射性废物处理处置相关业内人士、广大同行的相互学习交流。这本专著的出版,将会对相关领域人士提供有益帮助,我十分乐意向广大同行和读者推荐这本专著。



2017 年 8 月 21 日

前 言

根据我国《能源发展战略行动计划(2014—2020)》，预计到2020年我国在运行核电机组将达到5800万千瓦，在建3000万千瓦，在建规模占世界总量的40%。核技术应用的快速发展对高放废物的后处理提出了较高要求，但我国后处理能力相对比较滞后，与法、俄等世界核大国相比具有明显差距。在世界核大国中，法国拥有完整且全面的后处理产业体系，俄罗斯正在进行后处理示范工程的建设与大厂规划，日本六个厂即将热运行，英国所有气冷堆的乏燃料均能自己处理，即使是印度也在不断增强其后处理能力。美国实行的虽是一次通过策略，对乏燃料进行长期暂存，但美国一直保持着强大的后处理科研能力。后处理能力的相对滞后，不仅与我国的核大国地位不符，而且还会在一定程度上制约核电的发展。

高放废物(high level waste, HLW)是现存核废物中最难处理的废物形式之一，主要以高放废液(废水)的形式存在。高放废物的体积虽不足核燃料循环所产生放射性废物体积的1%，但其所含放射性超过核燃料循环放射性总量的99%。放射性强(如冷却后生产堆高放废液： β - γ 放射性 $10^{11} \sim 10^{13}$ Bq/L、 α 放射性 $10^{10} \sim 10^{11}$ Bq/L；冷却后动力堆高放废液： β - γ 放射性 $10^{13} \sim 10^{15}$ Bq/L、 α 放射性 $10^{12} \sim 10^{13}$ Bq/L)、半衰期长(如 ^{237}Np 为 2.14×10^6 a、 ^{239}Pu 为 2.4×10^4 a、 ^{243}Am 为 7.4×10^3 a、 ^{247}Cm 为 1.67×10^7 a)、生物毒性大(如 ^{237}Np 属高毒性、 ^{239}Pu 属毒性、 ^{241}Am 属极毒性等)和释热率高(早期发热率可达20W/L)的锕系核素(actinides, $^{233} \sim ^{235}, ^{238}\text{U}$ 、 ^{237}Np 、 $^{239} \sim ^{241}\text{Pu}$ 、 $^{241}, ^{243}\text{Am}$ 、 ^{242}Cm 等)是高放废液的主要成分。多数锕系核素本身不稳定，可衰变释放出高能粒子(如 α 粒子为4~6MeV)，生成次锕系核素(minor actinides, ^{237}Np 、 ^{241}Am 、 ^{243}Am 、 ^{247}Cm)。虽然所生成的次锕系核素种类较少，但由于其具有较长的半衰期，大多数次锕系核素又是 α 辐射体，成为核废物处理处置中需要重点考虑的关键核素。同时，高放废液存在核素种类多、波动性大等特点，这对高放废液玻璃固化或人造矿物(岩石、陶瓷)固化候选基材的包容性(固溶度高)、适应性(多核素、多组分)与长期安全稳定性(机械、化学与辐照稳定性等)提出了苛刻的要求，如何对高放废物进行安全处理处置也成了世界性难题。

在过去几十年中，研究学者将硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和硅酸盐玻璃等作为高放废物固化载体进行了大量研究，并在工程上取得了较大的成功。然而，玻璃在承受一段时间辐照后会出现气泡(He)；同时，玻璃属于介稳相，在数百摄氏度高温和潮湿环境下，将变得不稳定、浸出率迅速上升，这要求对处置库做降温 and 去湿处理以保证固化体的安全，但处理成本无疑会大大增加；玻璃固化体在一些偶然因素下碎裂或粉化，也将导致浸出率的大幅升高；因此其稳定性倍受质疑。人造岩石(矿物)(synthetic rock,

SYNROC)被认为是第二代固化高放废物的理想介质材料,寻找机械与化学长期稳定性好、抗辐照能力强、固容量大的介质材料,成为近年来高放废物处理处置研究的前沿和热点问题之一。其中,锆英石因其独特的结构、理化等性能,被认为是较有潜力的固化基材之一。

本书以天然和人工锆英石基模拟核素固化体为研究对象,以锆英石固化锕系核素的特性及机理为研究重点,采集并从岩浆岩 $[(11.01 \pm 0.24) \sim (2256 \pm 35) \text{ Ma}]$ 和变质岩 $[(776 \pm 10) \sim (2515 \pm 6) \text{ Ma}]$ 中分选出天然锆英石矿物,采用高温固相反应法制备了锆英石及其模拟核素固化体样品,利用 ^{60}Co 源 γ 射线辐射装置分别对以上天然和人工固化体开展 γ 射线辐照研究。借助偏反多功能显微镜、阴极发光、背散射电子、电子探针、粉末X射线衍射、激光拉曼光谱、红外光谱、扫描电镜、电感耦合等离子质谱等多种表征手段对天然样品产出的地质背景进行了研究,并对 γ 射线辐照前后样品的物相结构、微观形貌、化学成分进行观察与分析,对固化体中的模拟核素浸出行为进行了讨论和研究。

本书的研究是在国家自然科学基金委员会—中国工程物理研究院联合基金(含核素天然矿物材料的晶格畸变及其稳定性研究,10676030)、核废物与环境安全国防重点学科实验室专职科研创新团队建设基金重点项目(放射性核废物处理材料研究,14tdhk01)、核废物与环境安全国防重点学科实验室开放基金(锆石基含Pu废物固化体的微波固核机理研究,11zxnk09)的资助下开展的一系列研究工作。卢喜瑞负责全书的统稿,袁勋、卢喜瑞、伍建军撰写第1、2章,崔春龙、卢喜瑞撰写第3章,易发成、卢喜瑞撰写第4章,张东、卢喜瑞撰写第5章,卢喜瑞、崔春龙、袁勋撰写第6、7章。伍建军、杨景贤负责本书中所有图、表的加工和整理,并对全书的统编、编排做了大量的加工工作。

本书的出版恰逢核废物与环境安全国防重点学科实验室成立十周年,谨以此书感谢实验室对研究工作的支持。同时,本书的很多工作获得了环境友好能源材料国家重点实验室(筹)、四川省军民融合研究院、中国工程物理研究院核物理与化学研究所、中国地质科学院矿产资源研究所矿物学与微束分析实验室、川西北地质队、天津地质矿产研究所和河北区域地质矿产调查研究所的支持,作者对给予书中研究提供过帮助的相关单位和同仁表示最衷心的感谢。

核废物固化处理的相关知识体系繁杂庞大,由于作者的水平及知识有限,书中难免存在疏漏,恳请读者批评指正。

作者

2017年5月

目 录

第 1 章 高放废物固化处理概述	1
1.1 放射性废物简介	2
1.1.1 放射性废物的特点	2
1.1.2 放射性废物的分类	3
1.1.3 放射性废物的来源	6
1.2 放射性废物的管理原则及内容	9
1.2.1 放射性废物的管理原则	9
1.2.2 放射性废物的管理内容	12
1.3 高放废物的处理策略及方法	12
1.3.1 高放废物的安全处理策略	12
1.3.2 高放废物的处理方法	13
1.4 高放废物矿物固化基材的研究概况	18
1.4.1 高放废物矿物固化基材的选取原则	18
1.4.2 高放废物矿物固化基材的研究现状	19
参考文献	22
第 2 章 锆英石的结构及性质	25
2.1 锆英石的结构	25
2.2 锆英石的性质	26
2.2.1 锆英石的分类	26
2.2.2 锆英石的化学成分	26
2.2.3 锆英石的理化性质	27
2.3 锆英石作为高放废物固化基材的特点	28
参考文献	28
第 3 章 岩浆成因锆英石特性及 γ 射线辐照效应	29
3.1 样品的采集与分选	29
3.1.1 样品的采集	29
3.1.2 样品的分选	35
3.2 锆英石母岩的岩石学特征	36
3.3 锆英石的矿物学特征	39
3.4 γ 射线辐照效应	58

3.4.1 辐照后样品的物相变化	59
3.4.2 辐照后样品的微观结构变化	61
参考文献	66
第4章 变质成因锆英石特性及γ射线辐照效应	67
4.1 样品的采集与分选	67
4.1.1 北祁连牛心山变质杂岩的采集	67
4.1.2 琼中高级变质杂岩的采集	67
4.1.3 辽宁清原地区角闪变粒岩的采集	68
4.1.4 样品的分选	69
4.2 锆英石母岩的岩石学特征	69
4.3 锆英石的矿物学特征	70
4.4 γ 射线辐照效应	78
4.4.1 辐照后样品的物相变化	78
4.4.2 辐照后样品的微观结构变化	79
参考文献	82
第5章 人造锆英石的制备及γ射线辐照效应	84
5.1 人造锆英石的制备	84
5.1.1 人造锆英石的配方设计	84
5.1.2 人造锆英石的高温固相烧结	84
5.2 人造锆英石的特性及固核机理	85
5.2.1 人造锆英石的物相	85
5.2.2 人造锆英石的微观结构	86
5.2.3 人造锆英石的微观形貌	88
5.3 人造锆英石的 γ 射线辐照效应	88
5.3.1 人造锆英石的物相变化	88
5.3.2 人造锆英石的微观结构变化	89
5.3.3 人造锆英石的微观形貌变化	91
参考文献	91
第6章 锆英石基三价铀系模拟核素固化体特性及固核机理	92
6.1 三价模拟核素固化体的设计与制备	92
6.1.1 固化体的配方设计	92
6.1.2 固化体的高温固相烧结	93
6.2 三价铀系模拟核素固化体特性及固核机理	94
6.2.1 固化体的物相	94
6.2.2 固化体的微观结构	95
6.2.3 固化体的微观形貌	97
6.3 三价铀系模拟核素固化体的抗浸出行为	98
6.3.1 固化体的抗浸出实验	98

6.3.2 固化体的抗浸出行为	99
6.4 固化体的 γ 射线辐照效应	100
6.4.1 固化体的物相变化	100
6.4.2 固化体的微观结构变化	101
6.4.3 固化体的微观形貌变化	103
参考文献	104
第7章 锆英石基四价铀系模拟核素固化体特性及固核机理	106
7.1 四价模拟核素固化体的设计与制备	106
7.1.1 固化体的配方设计	106
7.1.2 固化体的高温固相烧结	107
7.2 四价铀系模拟核素固化体特性及固核机理	107
7.2.1 固化体的物相	107
7.2.2 固化体的微观结构	108
7.2.3 固化体的微观形貌	110
7.3 四价铀系模拟核素固化体的抗浸出行为	112
7.3.1 固化体的抗浸出实验	112
7.3.2 固化体的抗浸出行为	112
7.4 固化体的 γ 射线辐照效应	113
7.4.1 固化体的物相变化	113
7.4.2 固化体的微观结构变化	114
7.4.3 固化体的微观形貌变化	116
参考文献	117

第 1 章 高放废物固化处理概述

人类在对核技术的开发和利用过程中,不可避免地要产生一定的放射性废物,如果这些放射性废物得不到安全而有效的处理和处置,不仅会影响和制约整个核工业的健康发展,甚至会对人类的生存环境和生命健康构成潜在威胁。尤其在 2011 年的日本福岛核事故以后,核技术的安全应用与核废物的安全处理处置等已成为全世界高度关注的话题。根据我国《能源发展战略行动计划(2014—2020)》,预计到 2020 年我国在运行核电机组将达到 5800 万千瓦,在建 3000 万千瓦,届时在建规模约占世界总量的 40%。因此,对于核废物的安全处理处置成为我们当前和今后面临的一项艰巨任务。

高放废物是现存核废物中最难处理的废物形式之一,它主要以废液(废水)的形式存在。虽然高放废物的体积不足核燃料循环所产生放射性废物总体积的 1%,但其所含放射性超过核燃料循环放射性总量的 99%^[1]。放射性强、半衰期长、生物毒性大和释热率高的锕系核素是高放废液的主要成分,而多数锕系核素本身不稳定,可衰变释放出高能粒子生成次锕系核素。虽然生成的次锕系核素种类相对较少,但由于其具有很长的半衰期,并且大多数次锕系核素又是 α 辐射体,对人类与生态环境构成了较大的威胁,因此而成为核废物处理与处置中需要重点考虑的关键核素。同时,高放废物存在核素种类多、核素组分波动大等特点,这些对高放废物玻璃固化或人造矿物(岩石、陶瓷)固化候选基材的包容性(固溶度高)、适应性(多核素、多组分)与长期安全稳定性(机械与化学、辐照稳定)提出了较高的要求^[2]。

在过去几十年中,硼硅酸盐等玻璃固化高放废物虽然在工程上取得了较大的成功,但由于玻璃自身的缺陷(亚稳相)以及玻璃固化体在自然界中尚未发现包容放射性核素的类似矿物,无法对其稳定性进行天然类比研究,缺乏其长期辐照稳定性等佐证,因此对其长期稳定性产生了质疑^[3]。人造矿物被认为是第二代固化高放废物的理想介质材料^[2,4],是锕系核素固化处理较理想的介质材料。因此,寻找机械与化学长期稳定性好、抗辐照能力强、固容量大、适应多核素的固化介质材料,成为近年来高放废物处理处置研究的前沿和热点之一。

本章对放射性废物的特点、分类及来源,放射性废物的管理原则及内容,高放废物的处理策略及方法,高放废物矿物固化基材的研究概况进行了简要介绍。

1.1 放射性废物简介

1.1.1 放射性废物的特点

放射性废物为含有放射性核素或被放射性核素所污染，其放射性核素的浓度或活度大于审管机构确定的清洁解控水平，并且预期不再使用的物质。放射性废物与其他有害物质或一般废物不同，它的危害作用不能通过化学、物理或生物的方法消除，而只能通过自身衰变或核反应嬗变等方法来降低其放射性水平，最后实现无害化。尽管放射性废物有多种存在形式，但却拥有一些共同的特点，如：

(1)含有放射性物质：它们的放射性不能用一般的物理、化学和生物方法消除，只能靠放射性核素自身的衰变而减少。

(2)射线危害：放射性核素释放出的射线通过物质时将会发生电离和激发作用，进而对生物体造成辐射损伤。

(3)热能释放：放射性核素通过衰变释放出能量，当废物中放射性核素含量较高时，这种能量的释放会导致废物的温度不断上升。

放射性废物除拥有放射性、放射毒性和化学毒性等主要特点外，部分放射性废物还具有发热性、易燃性、易爆性和释放有害气体等特点。

1. 放射性废物中核素的组成

根据反应堆中放射性核素的生成方式，可将放射性废物中的核素分为裂变产物、活化产物和铀系核素三类^[5]：①裂变产物：是核燃料中的元素原子核受中子轰击后而产生的裂变碎片。②活化产物：由堆内的结构材料、冷却剂或燃料包壳俘获中子而产生。③铀系核素：由铀俘获中子而产生。

2. 放射性废物的放射性

放射性废物的放射性主要来自以下两类核素：

(1)由反应堆中的裂变、俘获、活化等反应生成的裂变产物、超铀核素和放射性同位素而产生的放射性。该类核素的放射性活度约占核废物总放射性活度的 99%。

(2)铀及其衰变子体的天然放射性。其活度相对较小，尤其当铀经过纯化、精制后，已将所含的钍、镤(γ 放射体)大量去除，核废物的放射性活度将随时间的推移而逐渐减小。

3. 放射性废物的放射毒性

当放射性物质进入人或动物体内，由于辐射生物效应而产生的毒害特性称为放射毒性。它主要取决于放射性活度和射线辐射种类。根据我国国家标准《辐射防护规定》

(GB8703—1988)的辐射防护规定,按照各种放射性核素的辐射种类和能量、物理化学性质、沉积的器官和部位、半衰期及在器官内停留的时间等因素,把它们分为:极高放射性核素、高放射性核素、中等放射性核素和低放射性核素四组,详细分组信息见表 1-1 所示。

表 1-1 放射性核素毒性分组

毒性组别	核素例子	说明
极高放射性核素(极毒组)	^{210}Pb 、 ^{226}Ra 、 ^{233}U 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am 、 ^{243}Am 、Pu、Cm、Cf 等	都是高能量 α 放射体,多数具有长半衰期
高放射性核素(高毒组)	天然钍、 ^{60}Co 、 ^{90}Sr 、 ^{131}I 、 ^{134}Cs 、 ^{144}Ce 等	除钍外,几乎都是强 β 、 γ 放射体
中等放射性核素(中毒组)	^{24}Na 、 ^{32}P 、 ^{55}Fe 、 ^{58}Co 、 ^{63}Ni 、 ^{89}Sr 、 ^{137}Cs 等	—
低放射性核素(低毒组)	天然铀、 ^{235}U 、 ^{238}U 、 ^3H 、 ^{85}Kr 等	—

放射性废物与其他废物及其他有毒、有害物质主要有两大不同:一是放射性废物中放射性的危害作用不能通过化学、物理或生物的方法来消除,而只能通过其自身固有的衰变规律降低其放射性水平,最后达到无害化。通常,大约经过 10 个半衰期以后,其放射性水平可降至原有的 1/1000;经过 20 个半衰期后,可降至原有的 1/10⁶。二是放射性废物中的核素不断地发出各种放射线,可通过各种灵敏的仪器对其进行探测,所以容易发现它的存在和判断其危害程度,即可探测性^[6]。

1.1.2 放射性废物的分类

为了对放射性废物进行安全、经济、科学的管理,以实现废物的最小化,必须对放射性废物进行合理的分类。一个理想的放射性废物分类体系应该符合以下几个基本条件^[7]:

- (1)满足安全管理放射性废物的要求,保护当代和后代健康,保护环境。
- (2)符合国家法律和法规要求。
- (3)不对废物产生者和国家增加不适当的负担。
- (4)具有现实可行的技术基础。
- (5)适合有关部门的实施,具有可操作性。
- (6)为公众所接受。
- (7)与国际放射性废物分类体系相接轨。

目前,根据放射性废物性质的不同,如物理和化学形态、放射性水平、半衰期、放射性废物来源、辐射类型、处置方式、毒性、释热性等,都可以作为对放射性废物进行分类的依据,部分分类情况如下所述。

1. 按物理形态分类

根据物理状态的不同,可将放射性废物划分为放射性固体废物、放射性液体废物和放射性气载废物三类^[8],如表 1-2 所示。

表 1-2 按物理形态对放射性废物的分类^[6]

类别	举例
放射性固体废物	如可燃性废物、不可燃性废物；可压缩废物、不可压缩废物；干固体废物、湿固体废物等
放射性液体废物	如放射性废水、含氟废水、有机废液等
放射性气载废物	大气中放射性核素，如通风排气、工艺废气等

根据废物中的放射性浓度(或比活度)首先来确定是否属于放射性废物后，放射性固体废物、放射性液体废物和放射性气载废物可按放射性的浓度和水平划分成不同的等级，具体如下：

(1)放射性固体废物：对于放射性固体废物首先按废物中半衰期最长的核素来进行划分，然后再按照废物的放射性比活度来区分等级。对于比活度小于或等于 $7.4 \times 10^4 \text{ Bq/kg}$ 的废物划分为非放射性固体废物，而大于 $7.4 \times 10^4 \text{ Bq/kg}$ 时则划分为放射性固体废物(不包括放射性尾矿和污染废物)，在放射性固体废物这个分类体系下，按其所含寿命最长的放射性核素的半衰期进行分级分类，详见表 1-3~表 1-6 所示。

表 1-3 放射性固体废物的分级(寿命最长核素 $T_{1/2} \leq 60\text{d}$)

放射级别	半衰期($T_{1/2}$)	比活度(A_m)/(Bq/kg)
第Ⅰ级	$T_{1/2} \leq 60\text{d}$	$7.4 \times 10^4 < A_m \leq 3.7 \times 10^7$
第Ⅱ级	$T_{1/2} \leq 60\text{d}$	$3.7 \times 10^7 < A_m \leq 3.7 \times 10^{11}$
第Ⅲ级	$T_{1/2} \leq 60\text{d}$	$A_m > 3.7 \times 10^{11}$

表 1-4 放射性固体废物的分级(寿命最长核素 $60\text{d} < T_{1/2} \leq 5\text{a}$ ，包括⁶⁰Co)

放射级别	半衰期($T_{1/2}$)	比活度(A_m)/(Bq/kg)
第Ⅰ级	$60\text{d} < T_{1/2} \leq 5\text{a}$	$7.4 \times 10^4 < A_m \leq 3.7 \times 10^6$
第Ⅱ级	$60\text{d} < T_{1/2} \leq 5\text{a}$	$3.7 \times 10^6 < A_m \leq 3.7 \times 10^{11}$
第Ⅲ级	$60\text{d} < T_{1/2} \leq 5\text{a}$	$A_m > 3.7 \times 10^{11}$

表 1-5 放射性固体废物的分级(寿命最长核素 $5\text{a} < T_{1/2} \leq 30\text{a}$ ，包括¹³⁷Cs)

放射级别	半衰期/ $T_{1/2}$	比活度(A_m)/(Bq/kg)
第Ⅰ级	$5\text{a} < T_{1/2} \leq 30\text{a}$	$7.4 \times 10^4 < A_m \leq 3.7 \times 10^6$
第Ⅱ级	$5\text{a} < T_{1/2} \leq 30\text{a}$	$3.7 \times 10^6 < A_m \leq 3.7 \times 10^{10}$
第Ⅲ级	$5\text{a} < T_{1/2} \leq 30\text{a}$	$A_m > 3.7 \times 10^{11}$

表 1-6 放射性固体废物的分级(寿命最长核素 $30\text{a} < T_{1/2}$ ，包括¹³⁷Cs)

放射级别	半衰期/ $T_{1/2}$	比活度(A_m)/(Bq/kg)
第Ⅰ级	$30\text{a} < T_{1/2}$	$7.4 \times 10^4 < A_m \leq 3.7 \times 10^6$
第Ⅱ级	$30\text{a} < T_{1/2}$	$3.7 \times 10^6 < A_m \leq 3.7 \times 10^9$
第Ⅲ级	$30\text{a} < T_{1/2}$	$A_m > 3.7 \times 10^9$

(2)放射性液体废物：当废液的放射性浓度低于 $DIC_{公众}$ 的划分为非放射性液体废物，其详细分级如表 1-7 所示。

表 1-7 放射性液体废物的分级

级别	放射性浓度(A_v)/(Bq/L)
第Ⅰ级	$DIC_{公众} < A_v \leq 3.7 \times 10^2$
第Ⅱ级	$3.7 \times 10^2 < A_v \leq 3.7 \times 10^5$
第Ⅲ级	$3.7 \times 10^5 < A_v \leq 3.7 \times 10^9$
第Ⅳ级	$A_v > 3.7 \times 10^9$

(3)放射性气载废物：包括放射性气体、气溶胶等。当放射性浓度小于或等于 $DAC_{公众}$ 的划分为非放射性气载废物，其详细划分等级如表 1-8 所示。

表 1-8 放射性气载废物的分级

级别	放射性浓度(A_v)/(Bq/L)
第Ⅰ级	$DAC_{公众} < A_v \leq 1 \times 10^4 DAC_{公众}$
第Ⅱ级	$1 \times 10^4 DAC_{公众} < A_v \leq 1 \times 10^8 DAC_{公众}$
第Ⅲ级	$A_v > 1 \times 10^8 DAC_{公众}$

2. 按放射性水平分类

放射性物质的放射性水平可用比活度(固体废物)和放射性浓度(气载废物、液体废物)来表示，其物理意义为单位质量(固体)或单位体积(液体、气体)物体的放射性活度，度量单位为 Bq/kg、Bq/m³或 Bq/L。按放射性水平不同，可将放射性废物分为高放废物(HLW)、中放废物(ILW)和低放废物(LLW)三大类。高放废物是放射性核素的含量或浓度高、释热量大、操作和运输过程中需要特殊屏蔽的放射性废物。中放废物是指放射性核素的含量或浓度及释热量虽然低于高放废物，但在正常操作和运输过程中需要采取屏蔽措施的放射性废物。低放废物是指放射性核素的含量或浓度较低，在正常操作和运输过程中通常不需要屏蔽的放射性废物，其详细划分如表 1-9 所示。

表 1-9 按放射性水平对放射性废物的分类^[9]

类别	说明
低放废物	包括绝大部分退役废物，核反应堆中的去污水、循环冷却水，医疗和科研用被污染动物的尸体、器官、选矿水，核设施地面排水、洗涤水，放射性废气和气溶胶，污染的塑料、玻璃、劳保用品等
中放废物	主要来自核反应堆、乏燃料后处理第二次和第三次循环溶解萃取液、净化溶剂废液、洗涤废气的废液、去污泥浆和低放废液的浓缩液等
高放废物	包括不予处理的乏燃料，乏燃料后处理第一循环萃取废液，或随后萃取循环的浓缩废物等

3. 按处置方式分类

放射性废物按处置方式的不同可将其划分为免管废物、可清洁解控废物、近地表处

置废物以及地质处置废物，详细分类见表 1-10 所示。

表 1-10 按处置方式对放射性废物的分类^[9]

类别	说明
免管废物	对公众成员年剂量低于 0.01mSv，对公众的年集体剂量不超过 1 人·Sv 的含极少放射性核素的废物
可清洁解控废物	审管部门规定的以活度浓度和(或)总活度表示的值，等于或低于该值时，辐射源可以不再受审管部门的管理控制
近地表处置废物	将低中放废物埋于地表面、近地表或地表下几十米的洞穴中
地质处置废物	在深几百米的稳定地层中，采用工程屏障和天然屏障相结合的多重屏障隔离体系将高放射性废物和废废物与人类生物圈长期、安全隔离的处置方式

此外，放射性废物按来源可将其划分为核燃料循环废物、核技术利用废物、退役废物、铀(钍)伴生矿废物等；按照半衰期分类可划分为长寿命废物、短寿命废物等；按照辐射类型可分为 β/γ 放射性废物、 α 废物等；按照释热性可分为高发热废物、低发热废物、微发热废物等。还有按剂量率、同位素组分分类等诸多分类方法。

1.1.3 放射性废物的来源

放射性废物产生于核工业运行的各个环节(图 1-1)，其来源主要有地质勘探、铀矿开采、选矿和矿石加工、铀的精制、转化、同位素分离和燃料元(组)件制造、核电厂和其他核反应堆的运行、核燃料后处理厂的运行、核设施的退役、放射性同位素的生产和应用等方面。若按放射性总活度计算，在核工业运行中所产生的放射性废物，其 99%来自核燃料后处理厂。

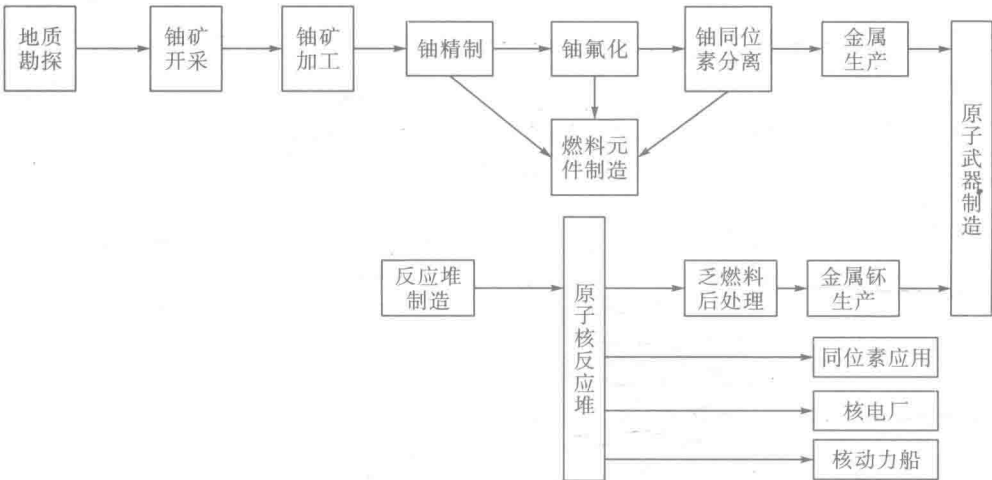


图 1-1 核工业主要工艺体系示意图

1. 地质勘探、铀矿开采、选矿和矿石加工

铀是最基本的核燃料，其化学性质比较活泼，它的氧化价态有 +3、+4、+5 和 +6

共四种,在自然界中比较稳定的氧化态是+4和+6。铀在自然界中不以单质和硫化物形式存在,通常以氧化物、磷酸盐、钒酸盐、硅酸盐和碳酸盐等矿物形式存在。目前,已知的铀矿物有200余种,其中具有工业开采价值的约20多种。据已探测资料,世界铀产量最多的国家是澳大利亚、加拿大和哈萨克斯坦,三国拥有的铀资源约占世界已探明的铀储量的60%。海水中也含有铀,其浓度随海水中盐的总浓度和海水深度而增加,平均浓度为 $3.3\mu\text{g/L}$,海水提铀目前尚处于研究开发阶段。

随着核能的开发和应用,富铀矿资源正不断减少,目前对四等和五等矿石也都开始进行了开采。我国开采的铀矿床一般都规模不大,品位不高,矿体小而分散。铀矿传统开采方式主要有地下开采和露天开采两种。其开采过程中主要辐射危害来自氡及其子体而导致的内照射、铀尘内照射和矿石的 γ/β 外照射,并且地下开采比露天开采内照射大。铀矿开采产生的废物主要是废石,其次是废气和废水。废石和尾矿中含铀和铀系衰变子体,其放射性核素的含量比本底高2~3个量级。铀矿冶废物中除存在放射性核素危害作用外,经常还存在非放射性(如酸、碱)危害作用,主要如下。

1) 废石

铀矿品位大多比较低,每吨铀矿含铀小于1kg,最多只含几千克铀,在对铀矿的采矿和选矿过程会产生大量的废石。露天采矿一般开采1t铀矿石会产生4~6t废石,有时高达6~8t。地下采掘的方法产生的废石相对要少得多,开采1t铀矿石,大概要产生0.5~1.2t废石。

在选矿过程中也要产生一定的废石。为了减少远距离运输废石和减少废石的处理量,通常采用放射性选矿法(简称放选法)在矿场把废石挑拣出来,把精矿石送到水冶场进行加工处理,放选法选出的废石率通常为15%~30%。废石中含铀量通常为 $1\times 10^{-4}\sim 3\times 10^{-4}\text{g/g}$,比正常土壤天然本底高4~10倍。废石中含镭量为 $1.8\sim 54\text{kBq/kg}$,比正常土壤天然本底高1.5~25倍。废石表面 γ 辐照剂量率为 $77\times 10^{-8}\sim 200\times 10^{-8}\text{Gy/h}$,比正常地面天然本底高3~15倍。废石表面氡析出率为 $7\times 10^{-2}\sim 200\times 10^{-2}\text{Bq}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$,比正常地面平均氡析出率高5~70倍^[10]。废石会不断析出氡气,经过风化侵蚀作用,部分废石会形成放射性粉尘,通过雨水的浸渍会污染土壤甚至水体、空气。

2) 废气

在铀矿石的开采活动中,除了会释放出一般矿井所含有的有毒有害物质(如矿尘、 SiO_2 、 CO 、 H_2S 、 SO_2 、 NO_2 等)外,还会在铀矿的凿岩和爆破、矿石装卸和运输过程中产生铀矿尘,这些矿尘沉落在岩壁、巷道内,由于爆破、通风等原因再次飞扬起来,造成二次污染。从生产巷道、崩落岩石堆、矿井的水中、采空区的岩体和矿体中析出的氡及其子体的放射性危害也很大。

3) 废水

铀矿山在开采过程中也会产生大量的废水,主要有矿体渗出流水、凿岩作业水以及雨淋水等露天开采废水。有源于矿体的涌水、矿脉裂隙水、地标渗透水、洗壁水、除尘

降温水的地下采矿废水，还有露天堆放的铀矿石受雨淋和喷雾洒水形成的废水以及运矿车辆(汽车、火车)冲洗而产生的废水。由于铀矿山废水里可能含有一定量的放射性物质，尤其是酸性水质中会含有较多的铀、镭，经露天水源稀释后，有可能超过饮用水标准。

2. 铀的精制、转化、同位素分离和燃料元(组)件制造

铀水冶厂生产的粗产品“黄饼”或 U_3O_8 ，含有相当量的杂质，其中很多是中子毒物，因而不能直接用于制作反应堆燃料，必须进一步纯化以达到要求的核纯度。这个过程称为铀精制。铀精制过程产生的废物是含有天然放射性核素(主要是铀)的低放废物，数量不大。铀转化所产生的废物主要是固体 CaF_2 ，此外还有含 CaF_2 、 $Ca(OH)_2$ 和少量铀的泥浆废物。 CaF_2 含量很低，但体积较大，符合清洁解控者经省管部门批准可做一般工业废物处理。燃料原件制造厂的工业废气含有铀，可能还含有少量 NO_x 、氨气，经淋洗、吸收、过滤后通过排风中心排出。废液中除含铀外，还可能含 F^- 和 NH_4^+ ，通常采用硅胶吸附等净化后槽式排放。固体废物主要是含铀固渣、污染设备部件、废树脂、硅胶等，数量不大，放射性水平较低，污染核素主要为铀。固体废物中氟化钙渣量比较大，但含铀甚微，常在灰渣场存放处理。

3. 核电厂及其他核反应堆的运行

反应堆运行中产生大量的裂变产物，主要有含放射性的惰性气体、碘和气溶胶的废弃；含活化产物和裂变产物的中、低放射性废液和固体废物 $[100 \sim 500 m^3 / (GW \cdot a)]$ ；卸出的乏燃料(燃料卸出反应堆后放射性立即迅速衰减)等。裂变产物始终被严密地封闭在燃料元件包壳内，在正常情况下是不会进入环境中的。

4. 核燃料后处理厂的运行

核燃料后处理厂中，包含在燃料芯体内的裂变产物均在首段处理中被溶解出来，废物的体系复杂且放射性水平高。处理过程中会产生含裂变产物的中、低放射性废气；含裂变产物和显著量锕系元素的高放射性废液和固体废物；含显著量锕系元素的废液和固体废物；含裂变产物的中、低放射性废液和固体废物等。

5. 核设施的退役

退役是核设施试用期满或其他原因停止服役后，为了工作人员和公共的安全以及环境保护而采取的活动。不同核设施退役废物产生量差别很大，为了降低放射性水平和减少放射性废物的体积，去污是必不可少的环节。切割解体是退役工作的重点任务之一，拆下的设备、管道及构筑物形成大量不同水平的废物，其中很多是低放废物，大部分是一般工业废物，但需要分类收集，区别处理。通常，退役废物有固态、液态和气载放射性废物，其中固体废物中，以低污染的金属和混凝土碎块等固体废物为主。

6. 放射性同位素的生产和应用

放射性同位素生产所产生的放射性废物相对量较小，污染性核素半衰期短、毒性低，