

十年来低、中水平放射性废液处理 技术的研究和发展

王显德 孙明生

(北京核工程研究设计院)

本文扼要地回顾了近十年来低、中放废液处理技术的研究和发展情况。目前,蒸发、离子交换和过滤等方法已广泛地用于处理废液。研究工作的重点是节能与提高效率。由于水泥和沥青固化方法的不足,废液固化研究是针对那些减容比高和固化物性能好的方法。在地质条件许可的情况下,操作简便和价格低廉的固化处置一体化方案已引起某些国家的关注。

关键词 处理, 固化, 处置。

随着核电的发展,80年代对核废物的处理和处置提出了一系列新的研究课题。由于放射性废物处理后的排放目标从“近零排放”改变为“可合理达到的尽可能低”原则^[1],因此在保证环境及公众安全的同时,如何减少废物的处理、处置费用,如何在废物的处理、处置工作中进行代价利益分析,成为80年代废物处理、处置所必须考虑的因素。其次,由于不少国家在建造新的废物处置场所面临的困难,以及废物处置费用的急剧增长,对废物管理体系提出了新的要求,即改变过去只重处理的状况,而把放射性废物的产生、处理、处置等作为一个系统来考虑^[2,3],着重研究如何减少放射性废物的产生量,并从废物的发生源上下功夫。例如我国台湾电力公司所运营几座核电厂从加强维修、消除设备缺陷、分类收集废水防止交叉污染、加强行政管理等几方面着手使工艺废水和地面污染水量分别减少了12%和43%,既节省了处理费用,又减少了向环境排放的放射性核素量。在处理方面不少国家针对废物的不同类型和水平实行分别处理并开发高效节能的技术。对于浓缩废液的固化,则是研究减容比高、适应性强的新工艺,以及改善固化产物的性能。在处置方面,在地质和地理条件允许的情况下,将处理和处置作为一体化来考虑,例如美国汉福特厂的盐石固化处置工艺,由于其操作简单、费用低,已经引起了不少国家的注意。

本文对近十年来放射性废液处理技术的研究和发展情况进行简要的综述和评价。

一、蒸发仍是废水处理的主要手段

由于蒸发处理对绝大多数废水具有良好的适应性,故当前仍不失为放射性废水处理的主

1989年6月28日收到,1989年8月5日收到修改稿。

要手段^[4]。

西德核化学冶金公司开发的双级蒸发器，它的第二级蒸发器没有加热器，只有废水强制循环系统，废水流经喷射器时和一级蒸发器所产生的二次蒸汽直接混合进入蒸发室内蒸发，该系统能源消耗低，但总净化系数达到 10^8 — 10^9 ^[5]。

在降低蒸汽消耗节省能源方面，许多国家进行了不少的研究，其中研究比较多的是蒸汽喷射压缩蒸发。北京核工程研究设计院进行了单效喷射压缩蒸发处理废水的研究工作，蒸汽耗量由1.1—1.2吨蒸汽/吨水降低到0.733吨蒸汽/吨水。中国原子能科学研究院也进行了相类似的研究工作。

蒸发器运行中，随着废水的浓缩将不可避免地会造成各种离子浓度和悬浮固体量的增加，从而有可能带来加热器的管道堵塞以及腐蚀等问题。针对这种情况，不少核电厂研究并采用了强制循环蒸发器，提高废液在蒸发器内的循环速度，以抑制蒸发器内壁和加热器管道内表面的局部浓缩和晶核的形成^[6]。

由于滨海建造的核电厂的废水中可能有氯离子，即使用超低碳含钼不锈钢制造蒸发器也有较严重的腐蚀，因此有些国家研究用钛材和因科镍合金代替不锈钢。蒸发器接触液体部分的表面加工得很光滑（镜面加工），控制微小的局部密度变化，以减少腐蚀。

二、离子交换法处理废水的广泛应用

在核电厂中离子交换法依然被广泛应用于废水处理，特别是水质较为纯净、放射性水平较低的废水。近十年来离子交换法处理废水倾向失效后的树脂不要再生，暂存后再作进一步处理，因为树脂再生会产生大量的酸碱再生废液，需要蒸发和进一步固化处理，从而增加了处理和处置费用^[6]。但也有不少国家的核电厂由于现有的固化装置还不能处理废树脂（沥青固化）或固化后的产物性能不理想（水泥固化）等原因，所以仍然对失效的树脂进行再生及再生废液浓缩后固化。

在离子交换法处理废水方面，如何延长树脂的使用寿命和减少再生废液量已成为两个重要研究课题。西德KfK核研究中心近几年所开发的 CO_2 再生离子交换树脂工艺，不再引入酸碱再生试剂，是一种很有吸引力的方案^[7]。用 CO_2 再生离子交换树脂，所依据的是离子交换反应的可逆平衡原理，利用在一定分压作用下， CO_2 溶于水后所生成碳酸的电离产物 H^+ 和 HCO_3^- 来代替再生时酸或碱电离提供的 H^+ 和 OH^- 离子的置换反应，使树脂恢复到初始状态。这种工艺能再生弱酸阳离子交换树脂，也能再生弱碱和强碱阴离子交换树脂，其优越性对混床树脂的再生尤为明显。近年来，我国清华大学核能技术研究所这一领域也进行了不少的研究。

三、过滤技术进一步应用

过滤技术是从废水中去除沉淀和颗粒物质的常用方法，以往核电厂冷却剂净化和废水处理所用的过滤装置，多数为预涂助剂型过滤器，其缺点是产生大量的二次废物，不能保证稳定的处理效果，而且过滤效率会随处理废液性质的不同而明显地变化。因而在过去10年中，美国、西德、法国、日本都积极研制了非助剂型过滤器^[8]。国外研究开发的可处置滤芯的筒

式过滤器有缠绕式、编织纤维式、多孔烧结体和折叠纸式等几种型式,它们已在核电厂中被广泛应用。我国为秦山核电厂研制的折叠纸式过滤器经试验表明,可去除 5μ 以上颗粒。

由于核电厂一回路水的过滤属于超纯过滤范围,废水中悬浮物的浓度极低,因而过滤时难以在一般过滤介质上形成滤饼,只能用超细过滤材料来完成过滤操作。近几年来,日本在采用改性聚乙烯醇微管薄膜过滤器处理核电厂排出的一回路水方面进行了大量试验,过滤孔径 $\sim 0.04\mu$,最高使用温度 60°C ,最大允许压差为 $2.94 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。由于过滤面积大,易于反洗,处理后的水能满足复用要求,因而具有很大的吸引力,目前正在进一步考验其使用寿命^[8]。

四、水泥固化工艺进一步改进

80年代建造的核电厂仍然多数倾向采用工艺简单、常温操作的水泥固化工艺。为了克服水泥固化增容和固化产物浸出率高的缺点,日本和法国研究开发了改性水泥固化和造粒水泥玻璃固化工艺。目前已经完成了工程条件试验。

改性水泥固化主要用来改善压水堆含硼废液的固化,具体工艺过程可分为下列四个部分:(1)在废液中添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,使其中的硼酸转化为不溶于水的偏硼酸钙。若处理得当,偏硼酸钙将呈颗粒晶体状,反之则形成胶体,给进一步处理带来困难。(2)用离心法使偏硼酸钙和清液分离。(3)清液在蒸发器中浓缩到与水泥混合所需要的体积。(4)偏硼酸钙、浓缩清液与水泥充分混合后浇注到200l桶中固化。与常规水泥固化相比,其固化体积可以减少5—7倍,固化产物性能好,抗压强度可达 $>1.96 \times 10^7 \text{ Pa}$,浸出率对 ^{60}Co , $<10^{-6} \text{ cm/d}$,对 ^{137}Cs , $<10^{-4} \text{ cm/d}$ ^[9]。

日本的造粒——水泥玻璃固化工艺已经成功地用来处理核电厂废物,该工艺的主要特点是通过离心式薄膜干燥器,将浓缩废液和废树脂脱水干燥成为粉末,然后用造粒机造粒,造出小粒装在200l桶中,添加水泥和水玻璃的混合浆体进行固化处理,该工艺固化后的体积只有常规水泥固化的 $1/7$ ^[10]。

我国清华大学核能技术研究所与北京核工程研究设计院联合研究了压水堆含硼废液及去污废液配方,并且为秦山核电厂设计了桶内搅拌水泥固化装置,目前正在建造中。

五、安全性是沥青固化研究主要课题

由于沥青固化具有废物包容量大,固化产物浸出率低等优点,在70年代得到比较迅速的发展,但是几次着火事故引起了不少国家的疑虑,80年代沥青固化研究的重点是评价其安全性以及寻找解决办法。随着废物处置费用的增长,以及对沥青固化安全性的逐步认识,沥青固化处理中、低放废液又在核电厂得到了应用。日本的全部压水堆核电厂和部分沸水堆核电厂采用了沥青固化工艺,原来一些对沥青固化持怀疑态度的国家,例如美国在新建的一些压水堆核电厂中也采用了该工艺。但是目前核电厂的废树脂沥青固化还存在一些问题。沥青固化通常操作温度在 $160\text{—}180^\circ\text{C}$,在这种条件下,阴树脂受热分解释放出胺,这种气体的存在普遍认为有爆炸的危险性,要解决这个问题就必须降低操作温度,而降低温度,固化产物会存在较多的水分,影响固化产物的性能,因此许多人认为废树脂应先进行煅烧处理后再将煅烧

灰进行固化^[11]。

目前国外对沥青固化还开展两方面的研究工作：一是研究盐分和沥青的相互反应和反应动力学，以改进固化产物性能和确保工艺过程的安全性；二是研究沥青固化产物的性能，特别是长期安全性^[12]。

北京核工程研究设计院在1m²擦膜式薄膜蒸发器沥青固化扩大试验的基础上为核燃料厂设计了2.5m²工业规模的擦膜式薄膜蒸发器沥青固化装置，用来处理 3.7×10^7 Bq/l 水平的硝酸钠废液。试运行过程中为了减轻盐分在蒸发器内壁的结疤现象，石油科学研究院对多种沥青及其固化物的性能和添加剂作用进行了研究，结果表明，同一型号，不同产地的沥青对废液和沥青的混合及对盐分的包容有着不同的效果。并发现在废液中加入少量石油磺酸钠能够提高沥青对废液的亲合力，从而改善沥青和废液的混合状况。加入少量硼酸钠，能和废液中的NaNO₃生成共晶盐，从而使生成的盐疤疏松，易于为蒸发器的旋转叶片刮下。中国原子能科学研究院还研制了双螺杆沥青固化装置，并且已经进行了热运行试验。

我国对沥青固化的安全性研究比较特出的是对沥青固化产物，尤其是对硝酸钠体系沥青固化产物的热稳定性试验。试验表明，在低于固化物着火点几十度的条件下就可能发生不可控制的放热反应。北京核工程研究设计院对添加阻燃剂以提高发生不可控放热反应的温度值方面进行了探索性试验，并且取得了一些有益的成果。

六、聚合物固化技术开始进入实用阶段

在80年代聚合物固化主要发展的是热固性树脂固化，其中不饱和聚酯、环氧树脂等固化工艺已经在核电领域中进入了实用阶段。在70年代脲醛固化曾一度得到迅速的发展，但由于聚合过程中会产生酸性游离水，对废物容器有腐蚀作用，目前已停止了这项技术的应用。

西德为了固化核电厂的废树脂，核燃料服务公司（GNS）开发了移动式苯乙烯固化工艺，此工艺已用来固化几个核电厂的废物^[11]。

日本和法国联合开发的聚酯固化所采用的是由顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐和二丙乙醇在室温下缩聚，再与苯乙烯共聚而得不饱和酯。固化时放射性浓缩废液、废树脂先经离心式薄膜干燥器脱水干燥成粉末，然后计量，与不饱和酯混合，在添加催化剂、促进剂情况下开始胶凝和硬化。不饱和聚酯固化产物具有很高的压缩强度（ $5.89—14.7 \times 10^7$ Pa），较低的浸出率（ $10^{-4}—10^{-7}$ cm/d），良好的辐照稳定性（ $>10^7$ Gy）和耐火性能，其减容比远比水泥固化的大，对浓缩废液减容比为1/6，对废树脂减容比为1/4^[13]。

自1980年以来，中国原子能科学研究院、辐射防护研究院在热固性树脂固化方面也进行了不少的研究工作，前者目前正在IAEA的资助下建立一套处理能力50l/批的废树脂苯乙烯固化装置。后者主要进行不饱和聚酯固化的实验室配方研究。

七、综合处理流程的开发研究

日本三菱公司目前正在开发用流化床焚烧和干燥废物处理工艺。这实质上是一种对压水堆核电厂废物的综合处理方案，可燃性杂固体废物经过粉碎后和低放废树脂、废机油一起在流化床焚烧炉内焚烧（温度600—700℃），而浓缩废液则在流化床干燥炉中干燥并最终煅烧

成氧化物,所产生的灰分再进行固化处理^[14]。通过煅烧处理,对12% H_2BO_3 废液,减容比可以达到1/7,去污废液减容比为1/47,可燃性废物减容比为1/135,废树脂减容比为1/70。

对灰分的固化,他们最近研究了水热反应固化工艺,将煅烧灰分和天然固化剂(如火山灰)、碱、水及添加剂($Ca(OH)_2$ 和 Na_3PO_4)混合后,在“水热”反应条件下加热至300—350℃,加压大于20MPa,反应时间20min以上即生成一种长期稳定的类似于岩石的结构,灰分包容量可达30—50%^[15]。

八、水力压裂技术处理、处置中放废液

水力压裂技术处理、处置废液是在地下不渗透的页岩层中,通过钻孔下钢套管固井建成几百米深的注射井,利用石油工业压裂技术,在井底预定层位先用水力喷砂旋转切割,将套管和围岩切开一条水平切割缝,然后将掺合了水泥及其它添加剂的废液灰浆在大于岩石复盖层重力的压力下注入裂缝,灰浆沿水平(或层面)方向不断向四周扩展并延伸到一定的范围(直径可达200m),废液灰浆在压力下凝固,形成固化层并同页岩层凝固成一体。

美国橡树岭实验室采用水力压裂法处理、处置中放废液已有20多年历史,在1982年又建造了新的水力压裂设施。自1982年6月以来共进行了13次注射,处理、处置了28 PBq的放射性废液和泥浆,但是在1985年美国能源部决定不再批准使用新的压裂装置,其主要原因是:(1)橡树岭注射井钻井不合格,原规定每百米偏斜3°,但在300m内偏斜了17°18',直接影响了注射井的使用性能和安全性。(2)每个注射井注射量太大,每次注射时间间隔太短,地应力来不及消除,导致带有放射性的游离水滞留地下,不能回流到地面。(3)注射场地的水文特性基础数据不充分,而要进一步钻井以确定灰浆层的地下特性和放射性核素的迁移范围需要花费大量时间和金钱,并且还不能确保满意。(4)不少部门和官员把水力压裂处理、处置放射性废液视作为深井排放,使得在法律以及所遵循的法规上均很混乱。因此水力压裂技术处理、处置放射性废液在美国正处于停顿状态^[16]。

我国一核燃料厂地下有较厚的页岩层,自1980年就开始探索在该地区用水力压裂方法处理、处置中放废液的可能性。为了制得适合注入的废液水泥浆,在1981—1985年间进行了水泥浆组成、性能和固体料配比、固液比、废液成分对水泥浆性能影响的研究。对于低铝、低碱废液采用固体料基本配方(水泥:飞灰:白土:沸石=2.5:2.5:1:0.5,固液比0.71)可制得适合注入的废液水泥浆;而高铝、高碱废液采用调整的固体料配方(水泥:飞灰:白土:沸石=3.5:1.5:1:0.5)也可制得符合要求的废液水泥浆。为了改善水泥浆性能,必要时可以加入缓凝剂葡萄糖酸内酯,所得到的固化体抗浸出性能良好,达到美国橡树岭实际处置配方的水平。1985年以后用含有 ^{198}Au 示踪剂的水进行了注水试验,用含有 ^{134}Cs 示踪剂的膨润土模拟水泥浆进行了注浆试验,测定了压裂缝的走向和范围。注入近300m³水泥浆时,浆片的扩展范围不超过116m,场地表面无明显抬升,说明在所选定的注射区,采用水力压裂注浆方法处理、处置中放废液有可能性。

九、大体积浇注“盐石”固化处置

美国汉福特和萨凡那河两座大型军用后处理厂总共积存了30多万米³碱性“高放废液”,

经过多年来的多方案的论证,在80年代中期决定将这些废液一部分经过预处理分为高放废液和低放废液,低放废液和水泥、飞灰、氢氧化钙和粘土混合形成水泥浆灌注到近地表、衬钢板的钢筋混凝土槽中固化,以“盐石”形式永久处置^[17]。废液的预处理是通过四苯基硼酸钠和钛酸钠床层去除放射性铯和锶,以降低废液的放射性水平。据报道^[18],预处理后的废液放射性水平能降低到大约 8.5×10^6 Bq/l。汉福特厂每个钢筋混凝土槽能够容纳水泥浆体积为 5300 m^3 。浇注一个混凝土槽大约需要一个月的时间,该设施在1988年初建成,并且在当年夏天已经用一种放射性水平非常低的废液进行了全规模的工艺验证试验,预计在1990财政年度投入常规运行。萨凡那河设施正在建造中,计划也是1990年度开始运行。

大体积浇注盐石固化处置方法把放射性废液的固化处理和处置结合为一个整体,操作简单,安全可靠,处理量大,省时省力,而且节省基建和运行费用,已经引起了许多国家的注意。当然,采用这种方法需要有特定的场址要求。我国兰州核燃料厂地处戈壁、干燥荒凉、人烟稀少,从1983年开始就致力于大体积浇注水泥固化处置中放废液的研究。为此,中国原子能科学研究院在1985年进行了有关的配方试验,重点研究了水泥浆流动性、泌水情况以及水化热引起的温升等问题。为了解决废液中 Na_2CO_3 成分造成水泥浆的假凝现象,筛选了减水剂。兰州核燃料厂在1986年建造了一套模拟工程实际情况的冷试验装置。废液和水泥在双叶轮搅拌槽中混合,采用连续进料和连续排浆方式,搅拌均匀的水泥浆用管夹阀控制流量,通过管道浇注到钢筋混凝土固化池中。实际试验过程中,双叶轮搅拌槽运转平稳,搅拌均匀,易于控制,固化块内部最高温度为 119°C 。固化物均匀、密实、无裂纹、抗压强度均大于 5 MPa 。在扩大工程试验的基础上,兰州核燃料厂和北京核工程研究设计院正积极开展工程可行性研究和设计前期工作,并准备在工程中采用尺寸为 $8 \times 8 \times 6 \text{ m}$ 的钢筋混凝土固化池。

十、废有机溶剂的热解焚烧和水泥固化

TBP有机溶剂在过量空气中焚烧时,磷转化为五氧化二磷,冷却时,五氧化二磷和水分很快结合成磷酸,给尾气净化系统带来严重的腐蚀。80年代各国为了解决这一问题进行了一系列的研究工作。

美国 Rocky Flat 工厂的中间规模试验是将废有机溶剂在有颗粒状碳酸钠的流化床中焚烧。试验表明99%的磷形成稳定的 Na_3PO_4 。西德核化学冶金公司开发了热解焚烧工艺,该工艺包括TBP分解,用氢氧化钙中和焚烧过程所产生的五氧化二磷,以及热解气在后燃烧室中完全燃烧等几个主要过程。他们已经建立了一个处理能力为 30 kg/h 的废有机溶剂热解焚烧装置^[19]。美国布鲁克海文试验室和英国哈威尔研究所的试验表明,如果废有机溶剂直接和水泥浆相混合,废有机溶剂的包容量只能达到6%左右。当使用乳化剂乳化后再和水泥混合,废有机溶剂的包容量可以增加到14%。如果先用吸附剂吸附废有机溶剂,然后再用普通的水泥固化方法处理,包容量可以提高到50%^[20]。

中国原子能科学研究院和辐射防护研究院对废有机溶剂的裂解焚烧和水泥固化正积极开展全面性研究工作。

参 考 文 献

- [1] IAEA, Principles for Establishing for the Release of Radioactive Materials into the Environ-

- ment, Safety Series, No. 45, 1982.
- [2] IAEA, Management of Radioactive Waste from Nuclear Power Plants, Safety Series, No. 69, 1985.
 - [3] IAEA, Operational Management for Radioactive Effluents and Wastes Arising in Nuclear Power Plants, Safety Series, No. 50-SG-011, 1986.
 - [4] IAEA, Treatment of Low- and Intermediate- Level Liquid Radioactive Waste, Technical Report, No. 236, 1984.
 - [5] NUKEM, Volume Reduction and Solidification System for Radwaste, 1987.
 - [6] ALAN MOGHISSI, A. et al., Radioactive Waste Technology, ASME, New York, 1986, p. 223.
 - [7] 云桂春等, 离子交换部份除盐二氧化碳再生工艺实验报告, 清华大学核能技术研究所, 1989年。
 - [8] JGC-6729B, Technical Information on SF Filter, 1984.
 - [9] IAEA, Improved Cement Solidification of Low- and Intermediate- Level Radioactive Waste, Technical Report, 1987.
 - [10] HITACHI, Drying and Pelletizing System of Nuclear Power Plant Radioactive Waste, 1984.
 - [11] IAEA, Conditioning of Low- and Intermediate- Level Radioactive Wastes, Technical Reports, Series, No. 222, 1982.
 - [12] KOBRAN, M. J. et al., Proceedings of the 1987 International Waste Management Conference, ASME, New York, p. 133.
 - [13] JGC, JGC Information, Vol. 35, 1983, p. 10.
 - [14] Mitsubishi, PCW-60111, 1984, p. 16.
 - [15] Kinoshits, Koki et al., Proceedings of the 1987 International Waste Management Conference, ASME, New York, p. 155.
 - [16] DOE/DP/48010-T, The Management of Radioactive Waste at the Oak Ridge National Laboratory, A Technical Review, 1985.
 - [17] Garyj, Bracken et al., Nuclear and Hazardous Waste Management International Topical Meeting, PASCO, 1988, p. 471.
 - [18] Wilhite, Elmer L. et al., Nuclear and Hazardous Waste Management International Topical Meeting, PASCO, 1988, p. 99.
 - [19] IAEA, Options for the Treatment and Solidification Radioactive Wastes of Organic, Technical Report, 1986.
 - [20] BNL-51612, 1982.

RESEARCH AND DEVELOPMENT ON THE TECHNO- LOGY FOR THE TREATMENT OF LOW - AND INTERMEDIATE - LEVEL LIQUID RADIO- ACTIVE WASTES IN THE LAST TEN YEARS

WANG XIANDE SUN MINGSHENG

(Beijing Institute of Nuclear Engineering)

ABSTRACT

At present, the research development work is concentrated on saving energy

(下转第84页, Continued on p. 84)

RESEARCH AND DEVELOPMENT ON NDA IN SAFEGUARDS(I)

ZHU RONGBAO

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

The recent progress of research and development on NDA in safeguarding nuclear materials is described in this paper, including the general information about international cooperation in technique developments and some important research topics as follows: (1) plutonium isotopic measurements by gamma-ray spectrometry; (2) plutonium concentration measurements for solution samples; (3) hybrid K-edge densitometer/XRF; (4) spent fuel verification techniques; (5) segmented gamma-scanner; (6) passive neutron coincident counting for plutonium measurements; (7) neutron interrogation methods.

Key words Safeguards, Nuclear material accounting, Nondestructive assay.

(上接第71页, Continued from p.71)

and raising efficiency. It is important to reduce the amount of liquid wastes as much as possible, to collect and treat them separately in accordance with radioactivities and compositions of liquid wastes. Evaporation, ion-exchange and filtration have been widely used in the treatment of liquid wastes. In the field of solidification, research and development activities are focused on developing processes with high volume reduction and better performance. Cementation and bitumenization methods are being developed. Under favorable geological condition, the option integrating solidification with disposal, owing to its simplified operation and low cost has been given great attention in some countries.

Key words Treatment, Solidification, Disposal.