

硝酸钠-沥青固化物热稳定性研究

徐远超 汪书卷 罗上庚

(原子能研究所)

本文利用热分析、气相色谱、红外光谱多种技术,测定了九种国产纯沥青的热性质,比较了沥青辐照前后热性能的变化,揭示了沥青和硝酸钠在稍高于220°C就开始相互作用,发生氧化还原反应,提出了安全操作的工艺温度。此外,还试验了影响硝酸钠-沥青固化物燃烧的某些因素。

一、前言

沥青固化法处理中,低放废物是目前世界上某些国家采用的方法。由于沥青是可燃性有机物而硝酸钠又是强氧化剂,因此硝酸钠-沥青固化物的热稳定性是人们所关注的问题。沥青固化物的热稳定性不仅影响到工艺生产的安全,而且还影响到以后运输、贮存和处置的安全性和稳定性。对于硝酸钠-沥青固化工艺的安全性,目前世界上有两种对立的看法。各国报道的硝酸钠-沥青固化物热稳定性研究的结果列于表1。从表1看出,他们都没有提到在250°C以前存在放热反应。虽然多数国家规定的工艺操作温度比较低,但为什么作如此规定,没有见到理论解释,并且也有一些国家规定操作温度可高达250°C。到底什么温度是安全的工艺操作温度?我们运用热分析、气相色谱和红外光谱多种技术,揭示了硝酸钠-沥青固化物加热到稍高于220°C温度就开始相互作用,发生氧化还原反应,放出热量。因为沥青导热系数比较小,容易出现局部过热,所以我们建议工艺操作温度应该低于200°C。此外,本文还给出了九种国产沥青和一种混合沥青的热性质,比较了三种沥青辐照前后热性能的变化,并且还初步研究了影响燃烧的一些因素。

二、实验仪器设备

- (1) DT-20B 差热分析仪 (日本岛津公司);
- (2) 热重-示差扫描量热分析仪 (日本理学公司);
- (3) 100型气相层析仪 (上海分析仪器厂);
- (4) PERKIN-ELMER 377 光栅红外光谱仪 (英国);
- (5) IR-S 型红外光谱仪 (日本分光工业株式会社)。

1979年6月14日收到。

表1 各国 NaNO_3 -沥青固化物热稳定性研究结果和规定的工艺操作温度

国 家	NaNO_3 -沥青固化物热稳定性研究结果	规定的工艺操作温度	参考文献
西 德	沥青产品差热分析270—300℃出现吸热峰, 400℃ 左右出现放热峰。沥青着火温度在 400℃ 以上, 含硝酸盐或过渡金属硝酸盐的样品着火温度为360—380℃。	通常操作温度180℃, 不得超过200℃	[1]
欧化公司 (比利时)	差热分析和热重分析表明, 沥青固化物390—430℃出现显著放热, 295℃ 以下没有放热反应。如果盐份分布均匀, 混合物任何一点温度若不超过 280℃, 这样没有自发放热的危险, 如果盐份分布不均匀, 沥青中至少含有50%盐份时, 任何一点温度不应该超过230℃。	低于200℃	[2]
奥 地 利	沥青-盐混合物燃烧范围总是在 380—420℃, 仅当外部加热到400℃以上迅速燃烧。沥青和硝酸盐或亚硝酸盐混合物低于300℃时, 没有发现放热反应。	不超过200℃	[3,4]
法 国	固化块自燃温度在350℃以上	低于225℃	[5]
日 本	NaNO_3 -沥青固化物在320℃燃烧。差热分析表明, NaNO_3 -沥青猛烈放热反应在~400℃	低于230℃	[6]
苏 联	各种沥青- NaNO_3 (20—80%); 混合物起始放热反应在400℃ 以上。强碱性时 (NaNO_3 : NaOH = 9: 1), 临界温度降到230—280℃, 在沥青- NaNO_3 (25—70%) 混合物中存在干扰物时, 燃点从390℃降低到270℃	低于200℃	[7]
匈 牙 利		低于250℃ (N_2 气氛中进行)	[7]
东德波兰		200—230℃	[7]
美 国	含硝酸盐的沥青样品在 330℃ 左右着火, 含亚硝酸盐的沥青样品在 275℃ 着火 ⁽⁹⁾ 。当盐含量为45.8%时, 高于250℃即自燃和爆炸 ⁽¹⁰⁾ 。		[8,9]

三、实 验 方 法

1. 样品制备 用下述三种方法制备:

(1) 手搅制备, 即把沥青加热到 110℃, 在不断搅拌下, 按计算量加入煮沸的硝酸钠溶液, 不断搅拌加热到180℃蒸发除去水份, 然后冷却得到固化样品。

(2) 双螺杆挤压机制备

(3) 刮膜蒸发器制备

采用南京60#沥青制成 40% NaNO_3 (重量) 的固化物。

2. 热分析方法 取样量 6—60毫克不等, 根据实验项目而定, 参考物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 为使基线平直 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的用量为样品量的1.6倍。一般情况, 升温速度10℃/分, 纸速 5 毫米/分, 加热范围: 室温—600℃, TG 范围: 20 毫克或 50 毫克, DTA 范围: ± 100 毫伏, DSC 范围: ± 8 毫卡/秒。(TG 为热重曲线, DTA 为差热曲线, DSC 为示差扫描量热曲线)。为

消除空气的影响,先抽真空,然后通入高纯氮或高纯氩,在稳定的惰性气流下(50毫升/分)进行测定。

3. 色谱分析 检测器:热导池;载气:氦气或氮气;柱填充物:GDX-104 和13X分子筛。

进样方法有两种:

①热分析仪和气相色谱仪相连(自己改装),进样时旋转定量取样阀,热分析仪程序升温,加热样品产生的气体定量进入气相色谱仪。不进样时直接排入空气中。

②称取2克固化物样品放在密封的不锈钢罐内(内径35毫米,高度55毫米),抽真空后放在烘箱内恒温一定时间,用针筒采样进行色谱分析。

4. 红外光谱分析 把上述烘箱中恒温过的样品压片进行红外光谱分析。称取6毫克样品,加入溴化钾200毫克,研磨均匀(若样品过粘无法研磨时,将样品放在小表面皿中,用少量乙醚将样品溶解,然后加入溴化钾,红外灯下烤干除去乙醚,再研磨均匀),压成小片,进行测定。

四、实验结果

1. 纯沥青热性能的测定 用岛津微量差热分析仪和理学微量热重——示差扫描量热分析仪测定了九种纯沥青、一种混合沥青、三种辐照沥青的 DTA 曲线、DSC 曲线和 TG 曲线。所得的热数据列于表2,从表2看出:

- ①纯沥青在空气中起始放热温度(缓慢氧化)一般在120—150℃;
- ②在340℃左右有一个比较小的放热峰;
- ③在380—395℃发生激烈的氧化放热(燃点);
- ④在燃点之前放出热量大致为1000—1400卡/克*,占沥青燃烧总放热量的1/5;
- ⑤起始失重温度在210—250℃;
- ⑥最大失重温度在370—390℃,和燃点基本一致;
- ⑦从试验过的九种沥青来看,大致趋向是:沥青标号越高,燃点越低,起始失重温度越低,燃点前放出的热量越多。

为了比较不同标号的沥青在燃点之前的放热行为,图1给出了4种沥青的部分 DSC 曲线。从图1清楚看出燃点之前放出的热量规律为:

东炼200#沥青>南京60#沥青>兰州30#沥青>兰州10#沥青。

图2给出了南京60#纯沥青在空气中加热的 DSC 曲线,在氦气氛中加热的 DSC 曲线和 TG 曲线。由此图看出,南京60#沥青在空气中加热至150℃就缓慢氧化放热,在342℃出现一个小放热峰,在381℃发生激烈氧化放热,开始燃烧,经过多次燃烧,在580℃基本烧完。可是在高纯氮或氦气氛中加热,情况完全不同,看不到放热峰,只是在接近400℃时出现吸热,在470—480℃时出现最大吸热。由此可见,沥青的燃烧、放热必须依靠氧的供给。

2. 辐照对沥青热性能的影响 将兰州10#、茂名60#、东炼200#沥青在钴源上照射 0.76×10^7 伦琴、 1.82×10^8 伦琴剂量,在 N₂ 气氛下测定了他们的失重曲线,见表3和图3。

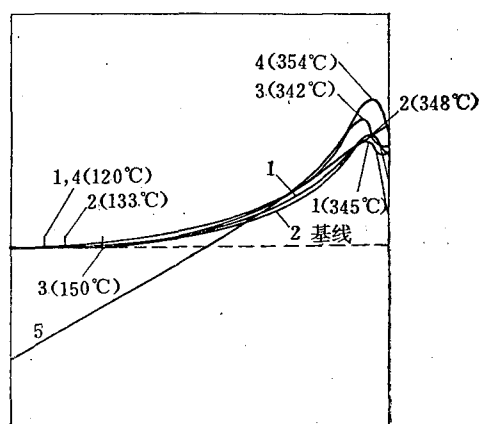
从表3数据看出,南京60#沥青即使照射 10^8 伦琴的剂量,热性能也没有重大的变化,

* 该值和实验测定条件、仪器精度、样品重量等很多因素有关。

表 2

国青纯沥青的一些热性能

沥青型号	空气中加 热起始放 热温度, °C	燃点之前放热 峰温度, °C		燃点, °C		燃点前 放出热 量, 卡/克	燃烧完 毕温度 (理学 仪), °C	起始失 重温度 °C	最大失 重温度 °C	备 注
		理学仪 测定值	岛津仪 测定值	理学仪 测定值	岛津仪 测定值					
兰 州 10*	120	345	342	396	383	1044	591	255		
胜 利 10*	125	340	336	395	382	1013	590	253		
玉 门 10*	164	344	335	383	376	1022	588	253	377	总放热量 5302卡/克
兰 州 30*	133	348	342	392	380	1112	596	286	385	
锦 西 30*	150	350	345	390	386	1262	530			
锦 西 55*	120	340	335	385	376	1084	585	230	370	
茂 名 60*	150	339	332	379	373	1159	570	210	372	总放热量 5202卡/克
南 京 60*	150	342	337	381	380	1271	580	215	367	
东 炼 200*	120	354	353	388	382	1435	580			
东炼200*/玉门10*=1:1	130	348	343	382	372	1285	570			
兰州10*	辐照剂量 0.64×10^7	154	343	340	387	379	1050	581	285	384
锦西55*		140	338	335	388	380		578	240	362
茂名60*		130	343	338	383	378	1072	570	215	

图 1 四种沥青的部分 DSC 曲线
(空气中程序升温加热)

1——兰州10*沥青; 2——兰州30*沥青; 3——南京60*沥青; 4——东炼200*沥青; 5——程序升温曲线。

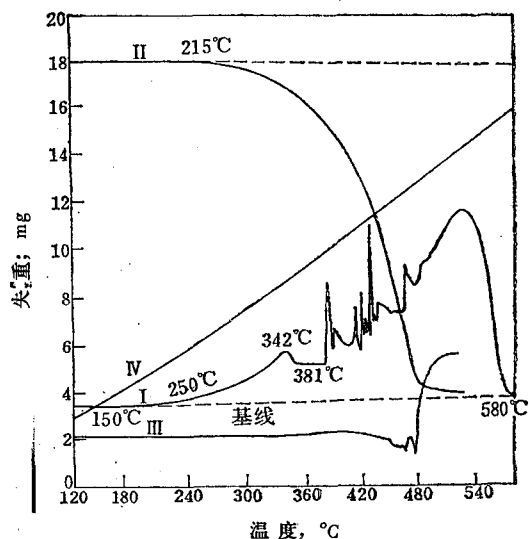


图 2 南京60*沥青的 DSC 曲线及 TG 曲线

I——南京60*沥青 DSC 曲线 (空气气氛); II——南京60*沥青 TG 曲线 (He 气氛); III——南京60*沥青 DSC 曲线 (He 气氛); IV——程序升温曲线。

表 3

沥青辐照前后热性能的变化

沥 青	辐照剂量, 伦	样品重量, 毫克	测定气氛	起始失重温 度, °C	激烈失重温 度, °C	终止失重 温度, °C	失重, %
兰州10*	—	19.18	N ₂	238	426	487	82.8
	0.76×10^7 *	19.21	N ₂	246	423	483	77.7
东炼200*	—	15.93	N ₂	214	427	491	90.1
	1.82×10^8 **	15.98	N ₂	225	423	489	87.7
茂名60*	—	16.02	N ₂	232	414	485	83.4
	0.76×10^7 *	16.03	N ₂	218	420	492	82.7

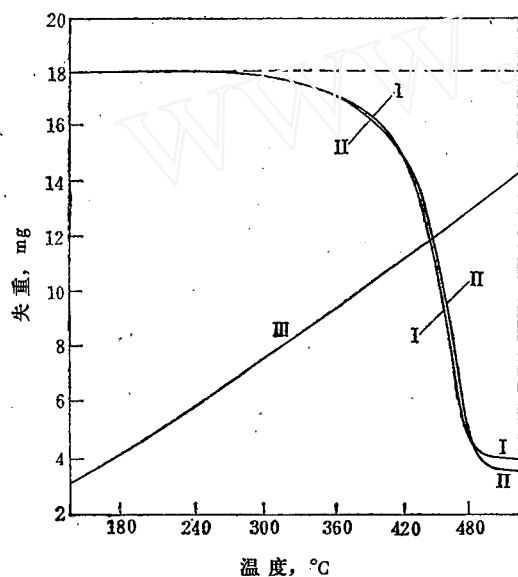
* 钴源剂量率 1.25×10^5 伦/小时, 辐照时间60.8小时;** 钴源剂量率 8.56×10^5 伦/小时, 辐照时间212.5小时。

图 3 (a) 东炼200*沥青辐照前后加热失重情况比较

I——东炼200*沥青(辐照)TG曲线; II——东炼200*沥青(未辐照)TG曲线; III——程序升温曲线。

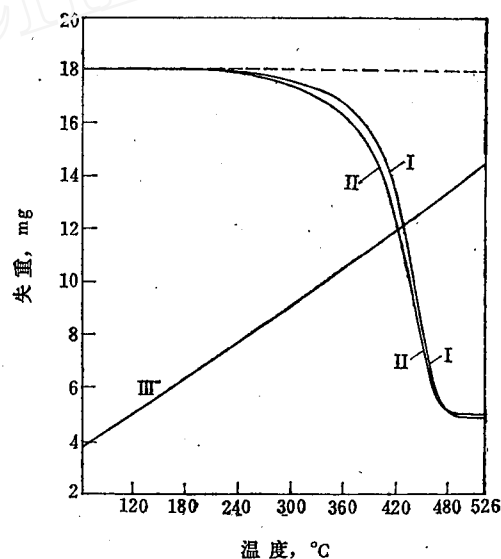


图 3 (b) 茂名60*沥青辐照前后加热失重情况比较

I——茂名60*沥青(辐照)TG曲线; II——茂名60*沥青(未辐照)TG曲线; III——程序升温曲线。

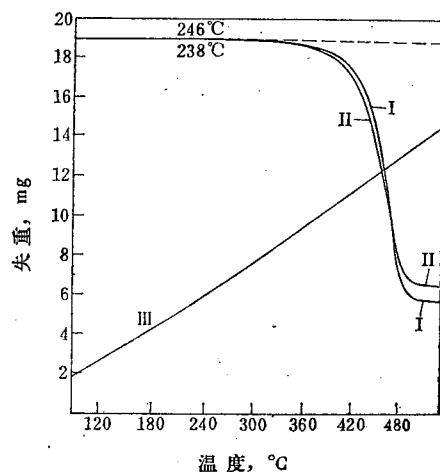


图 3 (c)
情况比较
I——兰州10*沥青(未辐照)TG曲线;
II——兰州10*沥青(辐照)TG曲线;
III——程序升温曲线。

图 3 (c) 兰州10*沥青辐照前后失重情况比较

只是辐照过的沥青起始失重温度稍推迟, 终止失重温度稍提前, 失重百分数稍降低, 这可能因为辐照期间沥青的某些组份已经挥发、分解或裂解所致。从沥青的外观来看, 辐照沥青确实变得松脆多孔。茂名60*沥青和兰州10*、东炼200沥青变化规律不太一致, 这可能茂名60*沥青有不同组份。

兰州10*、茂名60*、东炼200*三种沥青辐照前后的红外光谱图进行比较也证明, 辐照剂量达 10^8 伦, 沥青的分子结构没有明显的变化。

3. 硝酸钠的差热、热重特性 硝酸钠在空气中和惰性气氛中测定结果相同。图4给出了硝酸钠的DSC曲线和TG曲线。从DSC曲线看出, 硝酸钠在225℃左右开始吸热, 在274℃出现第一个吸热峰, 这是硝酸钠的相变温度。在308℃出现第二个吸热峰, 这是硝酸钠的熔化温度。随着样品中杂质含量的增加, 峰温稍有降低。把硝酸钠加热到700℃也没有见到放热反应, 而是加热到420℃后开始吸热。从TG曲线看出, 硝酸钠要加热到420℃才开始分解失重, ~650℃开始激烈失重。

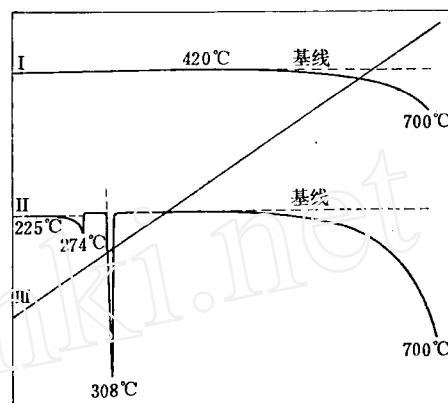


图4 硝酸钠 TG 曲线、DSC 曲线

I — NaNO_3 TG 曲线 (He 气氛);
II — NaNO_3 DSC 曲线 (He 气氛);
III — 程序升温曲线。

4. 40%硝酸钠-沥青固化物的研究

(1) 加热后样品外观的变化。将纯沥青和 40% NaNO_3 -沥青固化物分放在两个不锈钢罐中, 在220℃下恒温15小时, 恒温后, 纯沥青表面光滑均匀, 内部仍呈粘滞状, 而40% NaNO_3 -沥青固化物的表面则呈蜂窝状(见图5), 表明已有气体放出, 前面实验已经证明单纯 NaNO_3 加热到这样温度是不会放出气体的, 显然这种气体的释出是沥青和硝酸钠相互作用的结果。并且还看到样品失去粘性, 变干、变脆。恒温温度越高, 恒温时间越长, 这种变化越甚。

(2) 加热过程酸碱度的变化。40% NaNO_3 -沥青固化物在热分析仪上程序升温加热, 尾气从偏酸性变到碱性, pH 从6上升到9 (在加热到285℃时, $\text{pH} \approx 7$, 加热到410℃, pH

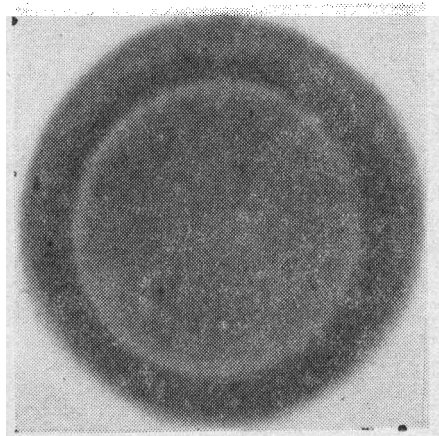


图5(a) 纯沥青真空235℃恒温
15小时后表面状况

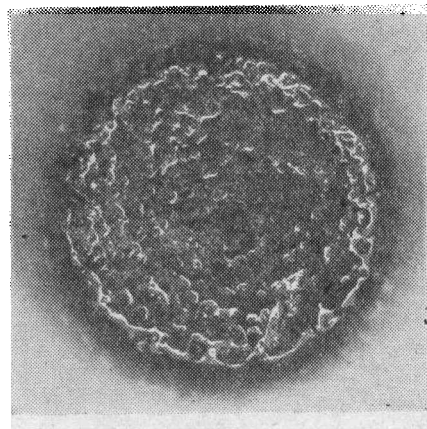


图5(b) 40% NaNO_3 -沥青固化物真空
220℃恒温15小时后表面状况

(≈ 9)。这因为 NaNO_3 是一种强氧化剂, 容易被还原, 随着还原程度不同, 产生多种气体产物。加热温度越高, 恒温时间越长, 还原程度越深, 氮的价态变得越低, 尾气从酸性变到碱性。

	NO_2	N_2O_3	NO	N_2O	N_2	NH_3
氮的价态	+4	+3	+2	+1	0	-3
酸碱性	酸性		中性		碱性	

对于 NaNO_3 -沥青固化物样品, 未恒温时呈中性, 但是在 245°C 恒温 14.5 小时后, 样品的 pH 值上升至 13 (pH 试纸测定)。这表明 NaNO_3 和沥青已经发生了化学反应, 生成了呈碱性的 NaNO_2 、 Na_2O 、 Na_2CO_3 和 NaOH 等 (后面二者是 Na_2O 进一步反应产物), 红外光谱分析证明了这一点。

(3) 气体色谱法测定。将等量的纯沥青和硝酸钠-沥青固化物分别装在两个同样体积的不锈钢罐中, 抽真空后在同样条件下恒温, 然后用针筒采样进行色谱分析。实验发现含 40% NaNO_3 的沥青固化物在一定温度下恒温一段时间会产生 H_2 、 CH_4 、 NO_x , 而沥青却不产生 H_2 、 CH_4 、 NO_x (见表 4)。

表 4 40% NaNO_3 -沥青固化物恒温后气体色谱分析的结果

样 品	样品重量, 克	恒温温度, $^\circ\text{C}$	恒温时间, 小时	H_2	CH_4	NO_x
挤压机样	2	217	15	-	-	-
"	2	220	15	+	+	+
"	2	223	15	+	+	+
"	2	230	3	-	-	-
"	2	230	6	+	+	+
"	2	230	9	+	+	+
"	2	230	15	+	+	+
"	2	246	4	+	+	+

实验表明沥青和硝酸钠一起存在时, 相互影响, 相互作用, 在 220°C 恒温 15 小时就发生了化学反应。

将热分析尾气导入气相色谱仪, 差热曲线出现第一放热峰时, 气相色谱鉴定尾气中有 N_2 、 NO_x 、 CH_4 、 CO_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 H_2O 等。对应第二放热峰, 气相色谱鉴定尾气中有 N_2 、 NO_x 、 NH_3 、 CH_4 、 CO_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 H_2O 等。第一放热峰 NO_x 量大, 第二放热峰 NO_x 量少, 并有较多 NH_3 产生 (见图 6), 这表明加热温度越高, NaNO_3 还原越深。

(4) 红外光谱鉴定。对各种沥青、 NaNO_3 、 NaNO_2 和 NaNO_3 -沥青固化物样品进行红外光谱分析发现:

未作恒温处理的南京 60# 沥青和 285°C 恒温 40 分钟的南京 60# 沥青, 红外光谱图完全相同, 表明恒温处理纯沥青分子结构不发生变化。

将未经恒温处理的 NaNO_3 和在 250°C 恒温 6 小时, 350°C 恒温半小时的 NaNO_3 的红外光谱图进行比较, 证明恒温处理纯 NaNO_3 , 分子结构也不发生变化。

NaNO_3 -沥青固化物兼有硝酸钠和沥青两者的特征峰, 见图 7。在不同温度下进行不同时间恒温处理的固化样品作红外光谱图, 发现在 220°C 长时间恒温, 在 250°C 附近较短时间恒温, 300°C 以上瞬间加热的样品, 其红外光谱图在 1240 cm^{-1} 、 1120 cm^{-1} 、 840 cm^{-1} 处出现了三

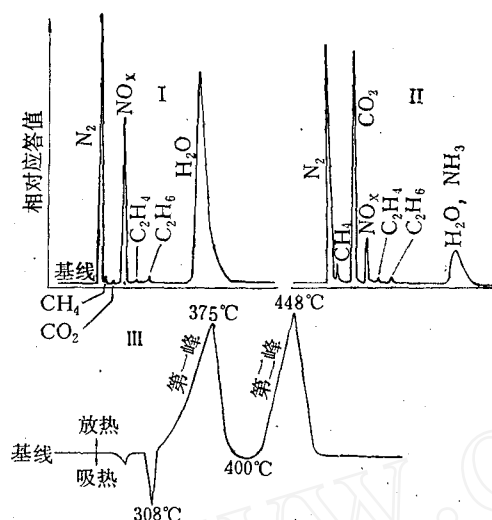


图6 NaNO_3 -沥青固化物程序升温加热第一、第二放热峰温时的气相色谱图

I、第一放热峰温时气相色谱图；II、第二放热峰温时气相色谱图；III、 NaNO_3 -沥青固化物的 DSC 曲线。

5. 硝酸钠-沥青固化物的燃烧 将恒温过的 NaNO_3 -沥青样品在热分析仪上程序升温加热，发现加热到某个温度后出现燃烧强烈冒烟，产生很浓的难闻的味道，在热分析图上出现骤然升温和骤然失重（见图9）。我们采用改变单项参数进行实验（见表5、表6和表7）发现：

① 沥青固化物的燃烧与固化物恒温温度有关，恒温温度越高，燃烧越激烈，跃升温度度数越多，产生的气体越多；

② 沥青固化物的燃烧与固化物恒温时间有关，恒温时间越长，燃烧越激烈，跃升温度度数越多，产生的气体越多；

③ 沥青固化物的燃烧与样品量有关，被恒温的样品量越多，燃烧越激烈，跃升温度度数越多，产生的气体越多；

④ 燃烧起始温度随着恒温温度的提高，恒温时间的增长，被恒温样品量的增多而下降。

一个新吸收峰，并且 $1500\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ 和 $1400\text{--}1500\text{cm}^{-1}$ 两个吸收峰的峰位有了移动（向波数小的方向移动），但是，与燃烧完毕的固化样品（加热到 500°C 以上）的红外光谱图作比较，发现只有 1240cm^{-1} 这一吸收峰是恒温处理过程出现的新吸收峰。再与 NaNO_2 的红外光谱图作比较，看到这个新吸收峰的峰位和亚硝酸钠的亚硝基峰相近，因此，红外光谱分析又证明 40% 硝酸钠-沥青固化物在稍高于 220°C 的温度下长期加热，沥青就和硝酸钠发生了氧化还原反应，产生了亚硝基化合物。

大量实验表明，这种亚硝基化合物的生成和恒温温度、恒温时间有关，见图8曲线。从曲线看出，在 220°C 附近，反应生成亚硝基化合物诱导期很长，在 250°C 已经比较短，到 300°C 时是瞬时的。

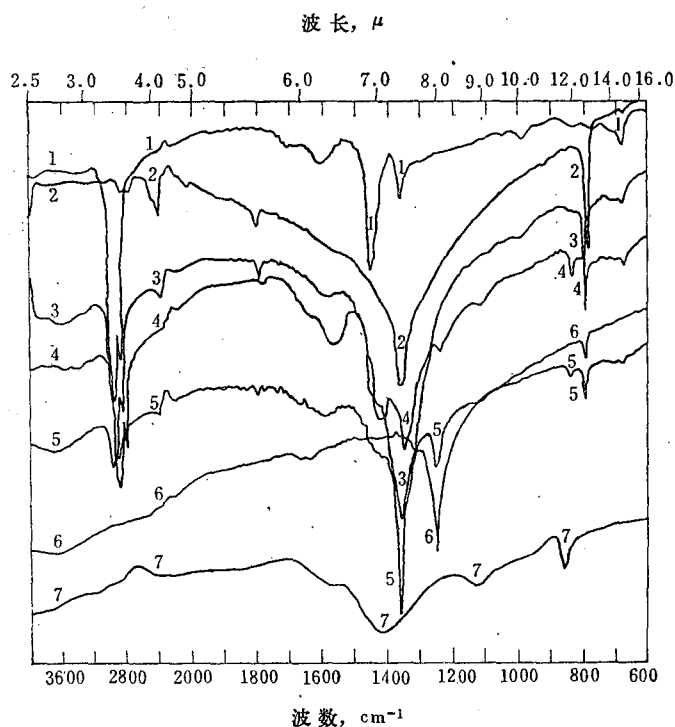


图7 沥青、 NaNO_3 、 NaNO_2 和 40% NaNO_3 -沥青固化物（经过恒温和未经恒温以及燃烧完毕）的红外光谱图

1) 纯沥青；2) NaNO_3 ；3) NaNO_3 -沥青固化物；4) 235°C 恒温 14.5 小时的 NaNO_3 -沥青固化物；5) 285°C 恒温 40 分钟的 NaNO_3 -沥青固化物；6) NaNO_2 ；7) 燃烧完毕的 NaNO_3 -沥青固化物。

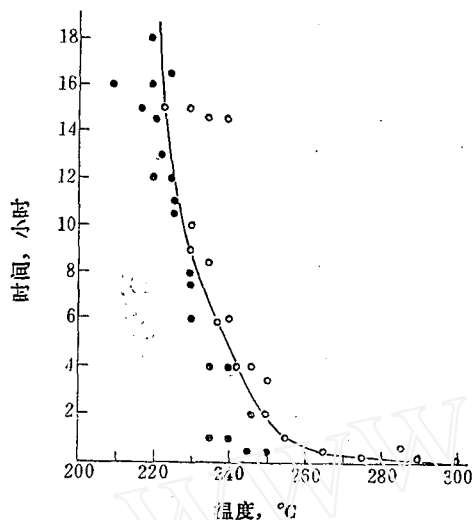


图 8 40%硝酸钠-沥青固化物产生亚硝基化合物与恒温温度、恒温时间的关系

●——没有亚硝基化合物产生;
○——产生亚硝基化合物。

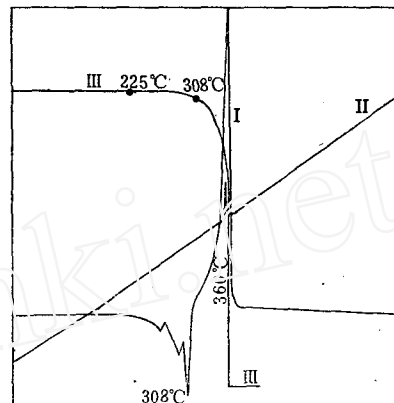


图 9 NaNO_3 -沥青固化物 DSC 曲线
燃烧时呈现的骤然升温和骤然失重

I——大连样 DSC 曲线; II——程序升温曲线;
III——TG 曲线。

表 5 NaNO_3 - 沥青固化物燃烧与温度的关系

样 品	样品重量, 毫克	测定气氛	恒 温*		骤然升温 范围, °C	跃升度数
			温度, °C	时间, 分		
刮膜蒸发器制样	50.71	He	262	32	420—445	35
刮膜蒸发器制样	49.50	He	282 162	14 12	420—448	28
刮膜蒸发器制样	50.45	He	292	7	423—468	45

* 热分析仪上恒温。

表 6 NaNO_3 - 沥青固化物燃烧与恒温时间的关系

样 品	样品重量, 毫克	测定气氛	恒 温**		骤然升温 范围, °C	跃升度数
			温度, °C	时间, 小时		
双螺杆挤压机制样	40.88	N_2	230	1.5	432—442	10
双螺杆挤压机制样	40.99	N_2	230	9	412—432	20
双螺杆挤压机制样	40.92	N_2	230	15	410—438	28

** 烘箱中恒温。

表 7

NaNO₃-沥青固化物燃烧与样品量的关系

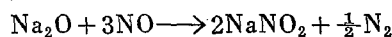
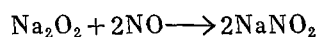
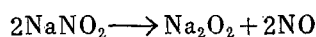
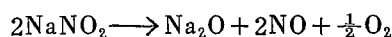
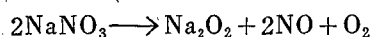
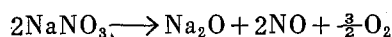
样 品	样品重量, 毫克	测 定 气 氛	恒 温**		骤然升温		骤然失重	
			温度, °C	时 间, 小时	升温范围, °C	跃升度数	失重范围	失重, %
双螺杆挤压机制样	10.06	N ₂	230	15	—	—	—	—
双螺杆挤压机制样	20.12	N ₂	230	15	417—440	23		27.3
双螺杆挤压机制样	40.92	N ₂	230	15	410—438	28	20.8—55.0%	34.2
双螺杆挤压机制样	61.12	N ₂	230	15	410—460	50	21.3—62.1%	40.8

* 烘箱中恒温。

五、讨 论

1. 从硝酸钠-沥青固化物加热过程酸碱度的变化, 外观的变化, 气相色谱、红外光谱和热分析一系列研究证明, 沥青和硝酸钠共存时与他们单独存在时的行为不一样。40% NaNO₃-沥青固化物加热到稍高于220°C, 就看出发生化学作用, 但是比较缓慢, 要加热较长时间才显出明显的结果, 可是加热到250°C, NaNO₃和沥青的相互作用就相当显著。

2. 硝酸钠是一种强氧化剂, 还原反应放出氧。纽贝 (B. J. Newby) [10] 提出可能存在如下反应:



氧能提供燃烧用。沥青是一种碳、氢有机化合物, 和硝酸钠一起加热到220°C后产生氢气和低碳烃类 (如甲烷、乙烯、乙炔等), 这些都是燃爆性气体, 因此, 为产生燃烧和爆炸创造了条件。

3. 示差扫描量热分析DSC曲线反映出的热量是 ΣQ 。 $\Sigma Q = Q_{\text{吸}} + Q_{\text{放}} + Q_{\text{传导}} + Q_{\text{对流}}$

$Q_{\text{吸}}$ 代表固化物相变、熔化、化学反应等所吸收的热量;

$Q_{\text{放}}$ 代表固化物化学反应放出的热量;

$Q_{\text{传导}}$ 、 $Q_{\text{对流}}$ 代表热传导、气体对流损失的热量。

在308°C以前, 表现为硝酸钠的转化吸热、熔解吸热占优势, 因此 DTA 和 DSC 图上在300°C以前只看到吸热峰, 不呈现放热峰, 实际上是掩盖了放热现象。尤其是灵敏的热分析仪情况更是这样。但在大量样品条件下, 局部地方是可能会出现放热占优越的, 沥青是热的不良导体, 室温下它的导热系数是铝的1/290, 是铁的1/90, 因此容易出现局部过热, 可能达到燃烧温度。局部燃烧放出的热量提供给周围固化物, 由局部燃烧扩展为整体燃烧。如果在一个有限空间里, 蓄积了大量气体, 产生很大的压力, 就可能产生爆炸。

4. 鉴于220°C就看出硝酸钠和沥青发生化学作用, 所以工艺操作温度应该低于200°C。运输、贮存的环境应该远低于这个温度。

为了防止局部过热和燃爆性气体的积聚, 保证安全运行, 采用间歇装桶, 如西德采取转盘上6个桶轮流灌装, 每个桶灌装30分钟, 每个175升的铁皮桶分9—10次注满, 冷却24小时后送去贮存, 保证桶中心温度低于100°C。装桶时不要注满, 留下10—15%的空隙, 工艺间设有监测 H_2 、 CH_4 等燃爆气体装置和 CO_2 灭火装置等等安全措施都是非常必要的。

5. 从试验的九种国产沥青来看, 燃点、燃烧之前放热行为和起始失重温度等, 大致规律是型号低的沥青优于型号高的沥青。但是, 为固化中、低放废物进行沥青选型时, 还要考虑软化点、针入度、浸出率等因素。综合考虑诸条件, 选择60#沥青是比较合宜的。

6. 受实验设备限制, 本工作用的是微量或小量样品, 有一定局限性。干扰离子影响试验尚待以后继续做。

本工作曾得到于承泽付总工程师的指导和帮助, 陈柏松、钱养钊同志为我们提供了实验样品, 姜延林、童天真同志协助我们作了红外光谱分析, 金惠民同志参加过岛津热分析仪安装调试工作, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] W. Hild et al., Bituminization of Low and Medium Level Radioactive Wastes, Anvers, 1976, p.135.
- [2] H. Eschrich, *ibid.*, p. 187.
- [3] J. Zeger et al., SGAE BER. № 2557(1976).
- [4] J. Zeger et al., Kerntechnik, 19, 188(1977).
- [5] G. Liffillatre, Bituminization of Low and Medium Level Radioactive Wastes, Anvers, 1976, p.118.
- [6] T. Segawa et al., *ibid.*, p. 164.
- [7] V. V. Kulichenko, *ibid.*, p. 187.
- [8] ORNL-4422(1970).
- [9] CEA-R-3982(1970).
- [10] B. J. Newby, ICP-1008(1972).

A STUDY OF THE THERMAL STABILITY OF SODIUM NITRATE-BITUMENIZED WASTE SYSTEM

XU YUANCHAO WANG SHUJUAN LUO SHANGGENG

(Institute of Atomic Energy)

ABSTRACT

The behaviors on heating of 9 kinds of domestic bitumen with or without the addition of $NaNO_3$, before and after γ -irradiation, are studied by means of DTA (differential thermal analysis), TGA (thermogravimetric analysis), gas chromatography and IR-spectroscopy. It is shown that for the system $NaNO_3$ -bitumen, heat evolution begins at a little bit over 220°C, and it is believed that this is due to oxidation reaction that occurs in this system. Some other factors that influence the combustion of this system are studied and a margin of temperature is recommended for the safe handling and operation of this system.