

放射性废物处置技术综述

薛红民, 廉国斌, 贺鑫, 张霞

(中国人民解放军 73921 部队 南京 210028)

摘要: 本文综述了固化技术作为放射性废物处置的常用技术, 在此基础上, 对自蔓延高温合成固化技术和焚烧技术进行了较详细的描述, 最后对放射性废物的最终处置技术进行了介绍。

关键词: 放射性废物, 处置, 固化, 焚烧

0 引言

放射性废物, 也称核废物, 是指含有放射性核素或被放射性核素污染, 其放射性浓度或放射性比活度超过国家规定限值的废弃物, 且不再进一步利用的任何物质。与其它化学或生物等废物不同, 放射性物质的毒性不能利用现有化学、物理和生物的方法消除, 只能按其固有的规律衰变到无毒水平。初步计算, 经过 10 个半衰期后放射性水平可降到原来的 1%, 20 个半衰期后降到原来的 1×10^{-6} 。如含有 ^{137}Cs ($T_{1/2}=30.2$ a) 和 ^{90}Sr ($T_{1/2}=28$ a) 等长寿命核素的废物, 需要安全隔离 300~600 年; 含有超铀核素的废物, 则需要几万年到几十万年^[1]。如何保证这样长时间内, 放射性核素不进入或仅以有限量进入生物圈, 不危害公众健康和环境安全, 是世界上许多国家面临的集政治、经济、国防、能源、科技、环境和生态建设等诸多因素于一体的重大问题。

对放射性废物的处置, 目前人们普遍认为最合理的措施是首先将放射性废物进行固化处理, 然后再进行最终的地质处置。也有采用焚烧技术进行减容后再进行后续处理的。

1 固化技术

1.1 放射性废物的常用固化方法

针对不同类型的放射废物可采用不同的固化方法, 其中比较常用的是水泥固化、玻璃固化及人造岩石固化。

水泥固化以硅酸盐水泥基材作为核废料的固化体材料, 它通过机械固化、吸附固化和化学固化对核废料中核素离子起到固化作用。水泥固化中低放废液作为一种比较成熟的方法, 已被很多国家广泛采用, 并在德国、法国、美国、日本、印度等进行了大规模工程化应用。水泥固化具有工艺简单、设备和运行投资少、耗能低、操作安全等优点。但其存在两个重要缺点: 放射性核素浸出率高, 比沥青固化高 2 个量级, 比玻璃固化高 4~5 个量级; 固化后废物体积增大较多, 这在处理厂地紧张、处理费用高的国家和地区是不可忽视的问题^[2,3]。

玻璃固化主要是针对高放废物处理而开发研究的一种放射性废物处理技术。玻璃固化体包容废物的性能优良, 放射性核素、重金属元素和其它有毒物的浸出率低, 特别是减容效果明显, 且辐照稳定性和导热性较好, 因此其应用范围广^[4]。近年来, 玻璃固化的应用已经从固化高放废液扩展到处理长寿命低中放废物、超铀废物、核电站废液和污染场地的整治, 从用来处理放射性废物扩展到处理其他毒物及环境整治^[5]。但高放废物玻璃固化后, 固化体不能立即进行地质处理, 需要中间储存 40~50 a, 延长了处理周期。玻璃固化需要远距离遥控操作和维修, 需要有较高的尾气净化系统, 因此, 技术非常复杂, 建设和运行投资极大, 目前世界上只有少数国家实现工业化运行。

人造岩石是通过高温固相反应制备的一种热力学稳定的多相矿物体。作为第二代核废物固化体, 它可使大部分废物元素直接进入矿相的晶格位置, 一部分废物元素被还原成金属单质, 包容于合金相中。澳大利亚核科学和技术组织 (ANSTO) 于 1987 年率先在世界上建成第一套人造岩石冷试工厂, 生产能力为 10kg/h。近年来, 美国、俄罗斯、日本、法国、英国、意大利、德国、加拿大和中国都在开发研究人造岩石

固化高放废物。澳大利亚 ANSTO 和美国劳伦斯—利弗莫尔实验室合作研究人造岩石固化武器级钚 (PuO_2) [6]; 1993 年中国原子能科学研究院建成了人造岩石固化实验室, 并研究了包括高钠高放废物和锕系元素的人造岩石[7,8]。人造岩石固化体的特点是: 稳定性好、抗浸出性、辐照稳定性和热稳定性高, 其 Cs、Sr 的浸出率比硼硅酸盐玻璃低 2~3 个数量级; 废物容量大、密度大 ($4.25\sim 4.30\text{ g/cm}^3$)、体积小, 孤立隔离放射性核素的能力较强。但人造岩石固化不仅要把放射性核素包容进人造岩石矿物的晶格结构中, 还要进行致密化固结。而致密化固结相当困难, 只能采取热压、热等静压等强化致密化技术, 这些技术设备复杂, 实施环境受限制。

1.2 自蔓延高温合成固化技术

近几年来, 在上述固化技术的研究基础上, 自蔓延高温合成固化作为一种工艺简便、能耗低的固化新技术得到了重视和发展。

自蔓延高温合成 (SHS) 是指利用化学反应放出的大量热使反应持续进行, 以获得具有指定成分与结构的新材料的一种合成方法[9]。SHS 固化即利用自蔓延高温反应将放射性物质“合成”到固化体中, 达到分闭、隔离的目的, 得到的固化体可能是类矿物晶体, 也可能是类玻璃体。SHS 原材料可以是金属、非金属及其化合物的粉末。在一定能量的激发下, 原材料开始反应, 在自蔓延燃烧过程中反应本身放出大量的热能, 不需要外界提供能量而能维持自身反应的持续进行, 并且在绝热条件下, 可将产物加热至 $3000\sim 4000\text{K}$, 使产物处于熔融流动状态, 冷凝后得到固化体, 实现放射性废物的固化。同时可在 SHS 体系中掺入一些矿物成分, 构成多组元反应体系, 提高合成产物的性能。通过筛选适当的 SHS 体系, 可以生成在自然界中非常稳定而且对有害物质具有很强包容能力的凝固体。

目前, 已有俄罗斯、美国、法国、印度、中国等国家开展了自蔓延高温合成法固结放射性废物的研究工作。1994 年 M Muthuraman 第一次提出用燃烧合成的产物固化放射性废物的思路。1998 年俄国学者 Borovinskaya 等提出用 Fe_2O_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 作为氧化剂, 利用 SHS 制取钙钛矿及钙钛锆石 ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) 来固化 Sr、Cs。1999 年 G lagovskii 等研究了利用自蔓延技术合成 Ti-Zr-Nb 系列人造岩石固化体固化锕系核素。2001 年 O.K.Karlina 等通过 SHS 技术对放射性废料或燃烧放射性废料的燃灰和砂土进行固化处理, 得到了类玻璃态产物, 固化效果显著。2003 年 M.I.Ojovan 等将 SHS 技术拓展到固化包括放射性废物和有害化学物质 (如 Pb、Hg、Cd、Zn) 的应用领域, 提出“粉末金属燃料” (PMF) 的概念, 将废物元素结合到固化体的微结构中, 形成玻璃固化体, 同时建议尽量用商用、传统材料。实验表明, 这种固化可以将很多元素结合到微结构中, 并且浸出率小, 耐久性高。2007 年 VINO-KUROV 利用 SHS 技术制备了含 10% (质量分数) U、Np、Pu、Am 氧化物的烧绿石基固化体, 结果表明, 锕系元素进入了烧绿石的相结构中, 在 90°C 热水中其浸出率低于 $1\times 10^{-7}\text{ g}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$ 。我国对放射性废物的固化处理技术历来非常重视, 但利用 SHS 进行放射性废物固化的研究才刚刚开始。北京科技大学的张瑞珠等[10-12]采用自蔓延高温合成技术与致密化技术相结合制备钙钛矿 (CaTiO_3), 进行放射性核素 Sr 的固化研究。研究发现, 利用自蔓延高温合成技术制备的钙钛矿废物固化体, 密度高, 孔隙率小, 浸出率低, 容量大, 是固化核废物和进行最终地质处置的理想固化体。

采用自蔓延高温合成固化核废料技术, 可获得近似人造岩石合成的温度、压力条件来固化放射性废物。与传统的热处理固化方式, 如玻璃固化、人造岩石固化相比, SHS 固化的主要优点体现在: (1) 不需要任何大型电力设备供应能量、固化过程不需要大型昂贵设备、不需要高成本的投入; (2) 可直接应用到废物处置点或进行就地处置; (3) 可根据放射性核素类型, 选择合适的反应体系, 进行产物设计, 固化产物可以是玻璃和陶瓷组成的混合相, 也可以是人造岩石; (4) 合成温度高, 最高可达 $3000\sim 4000\text{K}$, 能够熔融很多有害物质; (5) 反应速度快, 处理效率高。

2 焚烧技术

焚烧技术作为一种有效的放射性废物减容方法, 深受各国重视。早在 20 世纪 50 年代初, 国外就开发了放射性废物焚烧技术。1965 年, 法国在格勒诺布尔建立了第一座焚烧试验厂, 确立了法国圣戈班新技术

公司 (SGN) 在放射性废物焚烧领域的核心地位。为了适应废物管理的具体需要, SGN 开发了低放 β 、 γ 放射性废物焚烧技术以及钚污染废物处理技术等多项技术, 过量空气焚烧技术则属于 SGN 开发的首批焚烧技术之一。法国原子能委员会 (CEA) 在多年的实践过程中, 也开发了许多新技术, 如固体废物焚烧 (IRIS) 技术和冷坩埚 (CCM) 高温熔融技术, 并在 IRIS 工艺的基础上建立了 α 废物焚烧炉, 从而为放射性废物焚烧领域开创了新的前景。

2.1 过量空气焚烧技术

过量空气焚烧技术是 SGN 开发的首批技术之一, 主要用于处理 β 、 γ 放射性废物。其工艺流程包括废物前处理、焚烧和尾气处理。具有废物适应性强, 工艺简单灵活, 便于维修的特点。1992 年, 在西班牙建立了一座处理能力约 50kg/h 的固液 β 、 γ 废物焚烧炉; 1992 年, 日本建立了一座处理能力为 20-50 kg/h 的 α 、 β 、 γ 固体废物的焚烧炉。

2.2 IRIS 技术

IRIS 技术是 CEA 研发的一种新型的可以处理 PVC 含量高达 50% 的放射性废物焚烧技术。流程主要包括废物前处理、焚烧和尾气处理。相比过量空气焚烧技术, IRIS 技术通过在废物中添加磷 (TBP、ITAP), 使氯盐转化为磷酸盐, 从而减缓了易挥发的氯盐对设备的高温熔融腐蚀; 改变废物进料方式和系统参数值 (炉温等), 可提高焚烧废物中不同组分所占的比例; 所得的焚烧灰性质稳定, 含碳量低 (小于 1%), 便于特殊金属的回收; 实现了废物的热解与煅烧再焚烧, 使得焚烧产生的烟气比传统焚烧方式要少的多, 给尾气的处理和系统的安全性都带来很大的好处。

在 IRIS 技术的基础上, SGN 在 Valduc 建造了一座最大处理能力为 7 kg/h 的 (实际处理能力为 3~4 kg/h) α 废物焚烧处理设施, 该设施现已运行了 5 年, 处理了约 6 t 的 α 废物, 效果较好。

2.3 CCM 高温熔融技术

1980 年, CEA 和 SGN 开始 CCM 高温熔融技术的开发, 并不断发展和完善。冷坩埚玻璃固化装置由进料系统、冷坩埚熔炉 (CCM)、等离子体焰炬熔炉 (PTM) 和尾气处理系统 (OGTS) 组成 [13]。主要技术特点有废物适应性强; 炉体内壁为“冷”态, 炉体采用了水冷金属结构; 采用的凝壳熔炼技术, 使得水冷坩埚与玻璃熔体之间存在一层由玻璃熔体重新凝固而产生的固体壳层, 从而使坩埚内壁与玻璃熔体不接触, 一方面减少了坩埚被高温熔融物腐蚀的危险, 进而也减少了二次废物, 另一方面也减少了高温玻璃熔体的污染。

目前, 法国已成功应用冷坩埚技术处理了不同放射性水平的无机废物和有机废物, 并用这一成熟技术与意大利、韩国合作建立冷坩埚玻璃固化厂 [14]。1999 年, SGN 与韩国电力公司 (KEPCO) 共同出资, 在汉城大田建成一座冷坩埚玻璃固化中间试验装置, 原计划 2005 年投入核电站实际使用。

2.4 焚烧灰造粒技术

可燃性放射性废物焚烧处理后能得到较大幅度的减容, 但作为主要二次废物的焚烧灰既富集了绝大部分放射性, 又属于松散型固体粉、渣类废物, 因此, 需要进一步整备以后, 才能够送到放射性废物处置场进行最终处置。张晓斌等 [15] 借鉴国外整备新技术和国内其他行业的造粒实践, 用我国放射性废物焚烧系统 (冷) 试验产生的焚烧灰为原料, 进行了焚烧灰高压造粒实验。结果表明, 在焚烧灰热灼减率 < 5%、粒径 < 5mm、含水率 5%~8%, 造粒压力为 150 kN, 滑石粉添加量为 4%~5% 的工艺操作参数条件下, 焚烧灰可以制成满足造粒固化要求的颗粒。

3. 最终处置技术

放射性废物一般分为高放射性废物、中放射性废物和低放射性废物, 根据放射性废物的分类, 通过代价利益分析, 采取不同的处置方法。

3.1 陆地处置。一般可分为近地表处置和地质处置。

3.1.1 近地表处置

近地表处置一般距离地面数十米以内, 安全监管一般在 300~500 a, 以处置中、低放射性废物为主。铀矿地勘、采冶废石和尾渣为天然放射性, 数量巨大, 采用地表覆盖填埋的方式完成处置; 对核燃料循环

其他环节产生的中、低放短寿命固体废物，采用长期暂存或集中地表覆盖填埋的方式；对中、低放长寿命废物，采用专用近地表处置场处置。

3.1.2 地质处置

地质处置是将放射性废物置于地下数百米甚至上千米的岩层中，通过适宜岩层对放射性物质的包容，使放射性废物与生物圈隔离，达到安全管理和处置的目的。地质处置主要处置高放和中放长寿命废物，这些废物共同的特点是半衰期长、毒性强，辐射危害性大。高、中放长寿命废物的地质处置在世界范围内还处在探索研究阶段。主要原因是处置库的选址是一项非常复杂的系统工程，需要水文、地质、气象、地震、地球物理、地球化学等多学科联合，并进行大量的模拟实验研究、环境论证等工作，使所存放的废物在数万年甚至数十万年期间，地球的正常演变以及可预期的破裂（如地震）释放的放射性核素是可接受的。欧美一些国家已经开展地质处置库的岩性论证和厂址选择的可行性研究工作。我国地质处置库建设尚处在研究论证和选址阶段，已经有了初选厂址，计划在本世纪中叶建成深地质处置库。

3.2 海洋处置

海洋处置是通过向选定的深海区域倾倒的方式实现。液体废物通过海洋的稀释和自我调节功能来完成，固体废物通过海水对放射性的屏蔽，实现废物的安全管理。该方式已经在 1982 年停止。

3.3 太空处置

太空处置是将放射性废物通过运载火箭将放射性废物运入太空处置，这种处置方式在目前情况下只是一种设想。

4 结束语

目前，放射性废物的安全处置已经成为国际共识，一些国家也逐渐实现了放射性废物的产业化管理，并取得了明显效果。近年来，我国在放射性废物处置取得了一定的成绩，但放射性废物的产业化管理方面还需要从业人员的共同努力及国家政策的大力支持。实现放射性废物的安全处置，保护人类赖以生存的环境还任重而道远。

参考文献：

- [1] 罗上庚. 核废物的安全和环境影响[J]. 安全与环境学报, 2001, 1 (2): 16
- [2] 车春霞, 滕元成, 桂强. 放射性废物固化处理的研究及应用现状[J]. 材料导报, 2006, 20 (2): 94
- [3] 金承黎, 易发成, 李玉香. 碱矿渣水泥固化核废物研究现状[J]. 核科学与工程, 2004,24 (1): 27
- [4] Sheng Jiawei,Luo Shangeng.Vitrification of borate waste generated by nuclear power plants [J].Nuclear Techn,1999,125(1):857
- [5] 罗上庚. 玻璃固化国际现状及发展前景 [J]. 硅酸盐通报, 2003(1): 42
- [6] Rodney C Ewing.Nuclear waste forms for actinides [J].Proc Natl Acad Sci USA,1999,96(3):3432
- [7] 罗上庚, 杨建文, 朱鑫璋. 人造岩石固化包容锕系核素废物[J]. 化学学报, 2000, 58 (12): 1608
- [8] 朱鑫璋, 罗上庚. 富钙钛锆石型人造岩石固化模拟锕系废物研究[J]. 核科学与工程, 1999,19(2):182
- [9] 殷声. 燃烧合成[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004:1
- [10] 张瑞珠. 利用自蔓延高温合成技术固化放射性废物[D]. 北京: 北京科技大学, 2005
- [11] 张瑞珠, 郭志猛, 高峰. 用 SHS 将核废物固定于类矿石[J]. 稀有金属. 2005, 29 (1): 25
- [12] 张瑞珠, 郭志猛. 自蔓延高温合成钙钛矿型人造岩石固化体[J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(5): 485
- [13] Song M J. 韩国放射性废物玻璃固化方案. 放射性废物管理与核设施退役, 2003, :27
- [14] 胡唐华,冯孝贵,鲍卫民,等.冷坩埚技术在核物理中的应用.核技术, 2001, 24 (6): 521
- [15] 张晓斌,王培义,等.放射性废物焚烧灰造粒技术实验研究[J]. 辐射防护通讯. 2009, 29 (3): 27-30