

一种干燥后沥青固化处理放射性废树脂的方法

严沧生

(中国核电工程有限公司, 北京 100840)

摘要: 介绍了放射性废树脂采用干燥后沥青固化的处理方法。该处理方法是首先对放射性废树脂进行干燥减容, 然后再将干燥减容后的残留物与热沥青混合, 冷却后形成符合我国现行标准的、具有良好特性的沥青固化体。该处理方法具有工艺流程和设备简单、易于操作、减容系数大、废物体性能好、安全性强、经济效益明显的优点, 不失为处理放射性废树脂的一种好选择。

关键词: 放射性废树脂; 干燥; 沥青固化

中图分类号: TL941

文献标志码: A

文章编号: 2095-8676(2017)01-0102-03

A Treatment Method of Dried and Bituminization for Radioactive Spent Resin

YAN Cangsheng

(China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Beijing 100840, China)

Abstract: Introduce a treatment method of dried and bituminization for radioactive spent resin. Radioactive spent resin is dried and reduced volume firstly, then mixed with heated bitumen, when cooled to get a bitumen product according national standards and with good quality. This method have benefit with simplification of process and equipment, facile operation, high factor of reducing volume, good quality of product, safety, and good for economy, which is a good treatment method for radioactive spent resin.

Key words: radioactive spent resin; dry; bituminization

放射性废树脂是核电厂运行产生的主要废物之一。一个 1 000 MW 的压水堆核电机组每年大约产生 5~10 m³ 的废树脂。一般情况下, 这些废树脂都含有较高浓度的放射性核素(属于中等放射性水平的废物), 需要进行处理和整备, 将其转化为能够满足处置要求的废物体和废物包^[1]。在我国, 核电厂运行产生的废树脂一般采用水泥固化处理。废树脂采用水泥固化处理, 废物体积增容大(一般增容约 3 倍或更多)、废物体浸出率高、长期贮存稳定性差(环境湿度变化易造成固化体破碎)。

即使沥干的废树脂通常也含有较多的水(主要是占总重量大约 50% 的结构水)。传统的沥青固化

方法处理废树脂是首先将废树脂研磨成浆液, 然后与蒸残液一起送入刮板薄膜蒸发器或其他蒸发设备与热沥青混合并将水分蒸发。蒸发后的残留物装入废物容器, 冷却凝固后形成沥青固化体。本文介绍的废树脂沥青固化处理方法是先将废树脂进行干燥, 干燥后残留物与热沥青混合, 混合物冷却后形成沥青固化体。该处理方法具有工艺流程简单、易于操作、减容系数大、废物体性能好、安全性强、经济效益明显的优点。该处理方法已经在斯洛伐克的 Jaslovské Bohunice 核电厂和 Mochovce 核电厂的废物处理中心成功地进行了工程运行^[2]。根据相关信息, 该废物处理中心用于处理废树脂的沥青固化装置至今仍在正常运行使用。

1 工艺流程和描述

斯洛伐克 Mochovce 核电厂废物处理中心采用采用对颗粒状废树脂干燥后, 再与熔化沥青在

收稿日期: 2015-10-28

作者简介: 严沧生(1950), 男, 研究员级高级工程师, 1977 年毕业于清华大学放射化工专业, 主要从事放射性废物管理设计和研究工作(e-mail)yancs@cnpe.cc。

120~130℃混合和固化，其工艺流程如图1所示。

该处理方法工艺流程和设备简单，不涉及复杂、危险的化学反应。沥青混合操作温度低，安全性强。废物减容系数大，最终废物体比水泥固化明显减少。

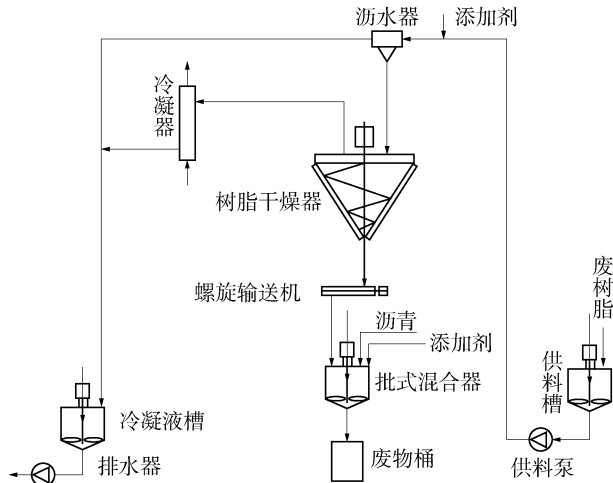


图1 斯洛伐克 Mochovce 核电厂的废树脂干燥后沥青固化流程示意图

Fig. 1 Simplified flow chart of spent resin and sludge bituminization for Mochovce NPP in Slovakia

1.1 废树脂干燥

废树脂用泵送到废物处理中心的废树脂供料槽。供料槽设有搅拌器，可以将废树脂在供料槽中进行混合。

废树脂用供料泵送到沥水器。在沥水器的入口管有一个在线混合器，用于向悬浮液中添加1号添加剂。

废树脂以重力形式从沥水器进入树脂干燥器。沥干残留物固体含量40%。树脂干燥器是一个容积400 L的锥形容器，设有搅拌器，采用蒸汽加热。干燥过程通过干燥物的重量减少进行控制。每批物料干燥时间是12~15 h。干燥废物残留水含量低于5%。

1.2 沥青固化

干燥后的废树脂在混合器中与热沥青进行混合。批式混合器采用蒸汽加热并设有搅拌器。沥青在沥青供料槽中预热到120~130℃，并将所需量的沥青加入到批式混合器中，沥青的重量占最终固化产物的60%。再加入少量2号添加剂（每批料20~30 kg）目的是提高最终产物的粘稠度。干燥的废树脂逐步加入批式混合器并与沥青

混合均匀。

混合均匀的混合物从批式混合器排出装入200 L废物桶，冷却后在贮存间贮存。

干燥过程排出的水蒸气通过冷凝器冷凝，冷凝液收集在冷凝液槽。

1.3 技术指标

每批干燥的废树脂量为400 L。废树脂的主要污染物为 ^{60}Co （最大活度 $2 \times 10^7 \text{ Bq/l}$ ）和 ^{137}Cs （最大活度 $2 \times 10^9 \text{ Bq/l}$ ）。

废树脂干燥后含水量少于5%。根据该废物处理中心的设计方案，每次运行处理的废树脂40 m³，会产生155个装有沥青固化物的200 L废物桶（约31 m³）。减容系数大约为1.3。

处理一批废物的总持续时间（从开始干燥至沥青固化装桶）大约是20 h。

2 沥青固化的安全性

2.1 火灾风险

因为沥青是可燃物（纯沥青燃点 $\geq 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ），沥青固化过程具有一定的火灾风险，因此沥青产物的装桶站设有自动灭火系统。

经查，全世界采用沥青固化处理放射性废物的几次火灾事故均发生在处理乏燃料后处理产生的放射性废液过程中，没有发生在处理核电厂放射性废物的过程中。这主要是因为乏燃料后处理废液中含有大量的硝酸钠。硝酸钠是一种强氧化剂，沥青和硝酸钠的混合物在温度较高时（一般大于180℃）有可能发生不可控制的放热反应，并在温度升高到一定程度时引发火灾。

本文介绍的废树脂处理方法中沥青的操作温度仅120~130℃，且废树脂不含硝酸钠等氧化剂，因此采用沥青固化处理核电厂产生的废树脂不大可能发生火灾。实际上，在全世界用于处理核电厂放射性废物的沥青固化处理运行还没有发生过火灾事故。

在国际原子能机构发布的技术报告《放射性废物离子交换处理的应用及废树脂的管理》（No. 408, 2002年）指出：“因为核电厂的废树脂不含硝酸盐，或者仅含有来自实验室的少量硝酸盐，因此由于硝酸盐引发的自燃不大可能由于核电厂沥青固化树脂而发生。即使在沥青固化期间发生沥青-树脂物料的失火，这种失火可以很容易扑灭。”

2.2 耐辐照性

沥青固化用于处理放射性废物已有几十年, 沥青固化体的耐辐照性很早就得到过试验验证和结论。经大量研究, 通常认为用于处理放射性废物的沥青固化体的累积剂量在 10^7 Gy (10^9 rad) 以下时, 其耐辐照性能是安全的。而通常处理放射性比活度小于 3.7×10^{10} Bq/L (1 Ci/L) 的放射性废物时的沥青固化废物体都达不到这一累积剂量。因此现在还有许多国家仍然在使用沥青固化处理放射性废物。

IAEA 技术报告《放射性废物的沥青固化》指出: “试验已证明, 辐射剂量不超过 10^9 拉德(rad) 时, 沥青能够成功地用于合并中放、低放废物。”^[3]

我国相关研究人员经过系列研究得到结论: “用沥青固化处理 1 Ci/L 的中放废液, 从辐照的角度来看是可行的。”^[4]

2.3 抗水性

沥青固化体抗浸出性能相对于水泥固化体要好得多。已有大量研究表明: 沥青固化体浸出率是水泥固化体的 $1/10 \sim 1/100$, 且具有良好的抗水性能^[4]。

2.4 抗冲击性能

沥青固化体在常温下为固体, 并具有一定的柔韧性, 因此其抗冲击和抗跌落性能明显优于水泥固化体。我国国家标准《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) 规定, 沥青固化体的软化点应大于 55°C 。沥青固化体在通常温度下呈稳定的固态, 在装卸、贮存和运输过程中能够较好地抗击事故造成的冲击破坏。

3 我国放射性废物沥青固化体的标准

我国的国家标准《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) 对放射性废物沥青固化体的各种性能做出了相应规定。

如该标准规定: 不均匀度—“废物在沥青固化体中的不均匀度不得大于 20%”; 含水率—“废树脂沥青固化体中的含水率不得超过 3%”; 废物包容量—“沥青固化体中废物包容量不得超过固化体重量的 50%”; 软化点—“沥青固化体的软化点不得低于 500°C ”; 抗水性—对沥青固化体试样的抗浸出率和抗浸泡性作出了具体的规定。为保证处理过程的安全, 该标准还规定了“沥青固化体的起始放热温度必须高于 240°C ”和“燃点必须高于

300°C ”, 为了保证固化体长期处置的安全该标准还规定了沥青固化体的耐 γ 辐照性。

如果要采用干燥后沥青固化方法处理废树脂, 其沥青固化体应能够满足该标准所有规定的要求。

4 采用类似方法处理其他放射性废物的可能性

采用类似的沥青固化方法还可以处理其他放射性废物。例如, 可以将可燃放射性废物经焚烧处理后产生的焚烧灰以及放射性泥浆干燥后形成的残留物与熔化沥青混合, 冷却后形成沥青固化体。斯洛伐克和澳大利亚用于处理过干燥的放射性泥浆。加拿大用于处理过焚烧灰。另外, 沥青材料还可以用于固体放射性废物的固定^[5-6]。

5 结论

干燥后沥青固化处理方法不失为处理放射性废树脂的一种比较好的选择。该方法还可能用于处理其他放射性废物。该处理方法的主要特点如下:

- 1) 工艺流程简单: 不涉及复杂、危险的化学反应, 通过一般加热就满足工艺要求, 易于操作。
- 2) 减容系数大: 减容系数可以达到 1.3 甚至更高, 最终废物体积大约仅为水泥固化处理的 $1/5$ 。
- 3) 废物体性能好: 沥青废物体的性能, 如浸出率、抗水性、抗冲击性和长期贮存和处置性能等均优于水泥固化废物体。
- 4) 安全性强: 废树脂干燥的操作通常小于 200°C , 沥青与干燥后树脂混合操作温度为 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ (传统沥青固化往往 $\geq 180^\circ\text{C}$), 被处理废物不含或少含有硝酸钠等氧化剂, 火灾风险性很小。

5) 经济效益好: 设备简单、建设费用低; 原材料来源方便、价廉, 运行费用低; 产生最终废物体积小, 贮存和处置费用低。

参考文献:

- [1] 郑文棠, 程小久. 我国低中放废物处置相关问题研究 [J]. 南方能源建设, 2014, 1(1): 75-82.
ZHENG W T, CHENG X J. Research on related problems of low and intermediate level radioactive waste disposal in China [J]. Southern Energy Construction, 2014, 1(1): 75-82.
- [2] KRAVARIK K, STUBNA M, PEKAR A, et al. Final treatment center project for liquid and wet radioactive waste in slovakia [C]. WM'06 Conference, Tucson, AZ, 2006: 75-80.

(下转第 108 页 Continued on Page 108)

间只需延长至 30 min 就能达到同样的测试精度。考虑到现场测试时,受负荷调度的影响,测试时间越短越好,建议在采样仪能够保证足够的抽气速率的前提下,在低浓度烟尘采样时尽可能的选用大直径采样嘴,以提高测试精度。当抽气泵无法达到足够的抽气速率时,则需延长采样时间来保证测试精度。

4 结论

在我国目前尚无专门针对低浓度烟尘采样测试的标准的条件下,本文通过对原有烟尘采样方法进行优化来提高低浓度烟尘测试精度,取得了一定的成效,得到结论如下:

1)采用增大采样嘴直径和延长采样时间两种方法来优化低浓度烟尘采样,使烟气采样体积达到 2 m³ 以上时,可以保证采样结果的有效性,提高低浓度烟尘的测试精度。

2)对于高湿度的烟尘,当采用传统的滤筒式采样枪时,由于烟气中水分含量大,烟气采样体积也不宜无限增大,否则容易因滤筒过湿而破损,导致采样失败。

3)采样前,应对采样枪的滤筒腔进行充分擦拭,以免污染滤筒影响测试结果,同时也可以避免湿滤筒在腔壁上粘连。

参考文献:

[1] 国家环境保护总局. 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法: GB/T 16157—1996 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
State Environmental Protection Administration. The determination of particulates and sampling methods of gaseous pollutants from exhaust gas of stationary source: GB/T 16157—1996

[S]. Beijing: China Environment Science Press, 1996.

- [2] 邓学峰, 王卓, 王振. 低浓度采样枪与普通采样枪在低浓度烟尘采样中的比较 [J]. 环境研究与监测, 2013, 26(4): 64-65.
DENG X F, WANG Z, WANG Z. Comparison between low concentration sampling gun and normal sampling gun during low concentration dust sampling [J]. Environment Research and Test, 2013, 26(4): 64-65.
- [3] 宗叶平. 火电厂超低浓度烟尘监测方法探讨 [J]. 山东工业技术, 2014, 19(2): 198.
ZONG Y P. Study on dust testing method at super low concentration for power plant [J]. Shandong Industrial Technology, 2014, 19(2): 198.
- [4] 姚宇平, 刘含笑, 朱少平. 燃煤电厂低浓度烟尘测试方法探讨 [J]. 环境工程, 2015, 33(10): 139-142.
YAO Y P, LIU H X, ZHU S P. Study on particulate matter gravimetric method at low concentration for coal-fired power plant [J]. Environmental Engineering, 2015, 33(10): 139-142.
- [5] International Organization for Standardization. Stationary source emissions-determination of mass concentration of particulate matter(dust) at low concentrations-manual gravimetric method: ISO 12141—2002 [S]. Switzerland: International Organization for Andardization, 2002.
- [6] ASTM. Standard test method for determination of mass concentration of particulate matter from stationary sources at low concentrations(manual gravimetric method): D6331—2016 [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2016.
- [7] 胡蕴明, 孙艳娟. 预测流速法烟尘采样中采样嘴的选择及采样流量的计算 [J]. 四川环境, 1999, 18(2): 35-37.
HU Y M, SUN Y J. Sampling nozzle selection and sampling flow calculation of predicted flow velocity in fume Sampling [J]. Sichuan Environment, 1999, 18(2): 35-37.

(责任编辑 高春萌)

(上接第 104 页 Continued from Page 104)

[3] IAEA. IAEA 技术报告 No. 116: 放射性废物的沥青固化 [R]. 王宝贞, 邵刚, 译. 北京: 原子能出版社, 1976: 17.
[4] 郭志敏. 沥青固化处理放射性废液的过程应用 [M]. 北京: 原子能出版社, 2009: 24.
[5] 郭志敏. 放射性固体废物处理技术 [M]. 北京: 原子能出版

社, 2007: 202.

- [6] 顾忠茂. 核废物处理技术 [M]. 北京: 原子能出版社, 2009: 286.

(责任编辑 高春萌)