

玻璃固化技术的新发展

New Development of Vitrification Technology

罗上庚
(中国原子能科学研究院, 研究员 北京 102413)

许多工业活动, 包括核电和核工业, 可能引起工作场址或地下水的污染。这种污染物可能是有毒重金属元素、化学有害物质或放射性核素。为了防止这些污染物向人类生活环境扩散, 进入人类生物链, 最好把这些有害物质牢固地固结起来, 不让它们以有害量释入大气、土壤和水体。现在人们掌握的有效方法之一是进行热处理, 把有毒重金属元素、放射性核素熔铸固定在玻璃或陶瓷、炉渣体物质中, 有害的有机物则受热解而被破坏。

玻璃固化是核工业熟悉的固化高水平放射性废物最佳措施, 50 年代开始研究, 70 年代法国率先进入工程应用。面临环保任务挑战, 具有优良稳定性及固结废物能力的玻璃固化技术赢得人们高度的重视。近年来, 玻璃固化技术得到很大发展, 人们不仅用它来固化处理高水平放射性废物, 而且用来处理中水平、低水平放射性废物, 超铀元素废物和混合废物(放射性废物中同时含有其它危险废物)。

核电厂产生的废物属于低、中水平放射性废物。目前, 世界上大多数核电厂采用水泥固化法处理, 少数核电厂也用沥青固化法处理。由于玻璃固化法的废物包容量高, 废物体固结放射性核素的能力强, 固化产品品质好, 玻璃固化法处理核电厂废物将是一种更经济、更合理的固化技术, 已经受到广泛的关注。

1995 年 11 月 13~15 日, 美国能源部在德克萨斯州召集了一个大型专家评审会, 对原有的和新开发的几十种玻璃固化技术的工艺过程、尾气处理、二次废物处理、固化配方和固化体性能测试等作了全面的评议, 13 种主要玻璃固化工艺的比较列于表 1。

另一种玻璃固化工艺是俄罗斯开发的冷坩埚技术, 采用高频感应加热, 炉体装有水冷套管, 不需耐火材料, 不用加热电极。优点是熔炉寿命长, 处理能力大, 可达到较高熔化温度(1 450 C)。俄罗斯已建立处理中水平放射性废液的装置, 高频发生器采用 1. 76MHz 和 160kW 电源。

焦尔加热炉适于处理熔点较低的物质, 等离子

焰和等离子弧适于处理熔点高的物质。高温熔融必须考虑汞、铅、铯、钼、砷、硒和硫酸盐、卤化物的挥发分解以及二噁烷的生成。高温熔融还必须考虑耐火材料更换、电极更换及其它维修问题, 从目前处理废物的情况来看, 焦尔加热熔炉和感应加热熔炉是最成熟的。流动式焦尔加热熔炉和现场焦尔加热玻璃固化是颇有应用前景的新开发的技术, 现详细介绍如下。

表 1 13 种玻璃固化工艺比较

熔炉工艺	成熟程度	可应用性	工艺复杂性和维修要求	尾气体积	要求投资
焦尔加热炉	高	中	中	低	低
流动式焦尔加热炉	中	中	中	低	中
直流等离子弧炉	中	高	中	中	高
交流等离子弧炉	中	低	高	中	低
等离子焰床炉	高	高	中	高	高
等离子焰回转炉	中	高	高	高	低
感应加热炉	高	中	低	低	低
感应加热/等离子体混合炉	低	中	中	中	中
焚烧炉	高	低	低	高	低
微波炉	低	低	低	低	低
金属熔炉	高	中	中	中	低
现场焦尔加热	高	低	中	中	低
现场等离子体加热	中	中	中	中	中

流动玻璃固化装置

玻璃固化处理低、中水平放射性废物和混合废物不仅已作过工程验证, 而且已设计建成流动固化装置。美国 EnVit Co 公司为萨凡那河西屋管理计划, 设计建造了一套流动固化装置(TVS, Transportable Vitrification System) WASTE-VIT No. EV-301, 将对美国橡树岭核基地的混合废物处理作工程验证。

该流动玻璃固化装置共分为 5 大模块, 全套装置安装在 10 个封闭式标准拖车上。这 5 大模块包

括: 供料系统, 熔炉系统, 尾气处理系统, 电力供应和运行控制系统, 工艺控制实验室

供料系统 混料槽容积 0.91 立方米, 内装搅拌器。可以送进待处理的干料, 也可以泵进待处理的废液。在那里废物同玻璃形成剂一起混合后, 泵送到供料槽。供料槽也有搅拌器, 计量送入熔炉。

熔炉系统 熔炉是钨电极焦耳加热冷帽式电熔炉, 可加热到 1 100~1 400℃。熔炉分为三室, 均有耐火材料衬里。第一室为中央室(主室), 主室顶上有甲烷燃烧器, 为启动供热。冷帽限制元素的挥发, 不能包容进玻璃的元素进入主室的底部, 必要时可以排出。两个边室, 一个供排料用, 另一个边室装有撇乳器, 可除去熔融玻璃液面上的熔盐, 如氯化物和硫酸盐。熔炉系统维持负压 0.25~1.25 千帕。玻璃体产生能力为 50~150 公斤/小时, 取决于处理废物的类型。熔融玻璃注入方钢箱中(方钢箱尺寸为边长 610 毫米)。

尾气处理系统 尾气处理系统包括淬火器、填充床冷却器、可调狭口文丘里、除湿器、再加热器、HEPA 过滤器和烟囱(15 米高)等。尾气处理系统产生的二次废液是再循环的, 排出的气体用连续取样监测装置控制。

供电和控制系统 电力供应 480 伏, 三相, 1 600 安培。有变压器和可控硅整流器提供电熔炉的电极电源。供电和工艺过程用 486 计算机控制。

工艺控制实验室 装有 X 射线荧光分析仪、ICP、闪烁计数器、制样用微波炉等。实验室专作料液分析、玻璃产品分析和尾气控制分析。对烟囱尾气连续取样, 达到低于排放限值后排放。该实验室装有 HEPA 过滤器, 有独立的通风系统。

表 2 美国橡树岭核基地的两种待处理的废液组成(微克/克)

成 份	橡树岭 Y-12 场地	橡树岭 K-25
放射性核素	U 1 400(平均)	U, Th 和 Tc-99
Ba	510	90
Pb	240	110
Cd	45	3
Cr	410	95
Ag	25	4
Ca	257 000	58 000
Hg		1
	pH=8.9	pH=7.8
放射性(居里/克)	$\alpha=900 \text{ pCi/g}$, $\beta=1 000 \text{ pCi/g}$ $\gamma=250 \text{ pCi/g}$	总放射性 1 600 pCi/g

流动玻璃固化装置对服务场址有如下的要求: 有足够场地(4 000~8 000 平方米); 提供电力、水、压缩空气、氮气和丙烷(启动预热用); 道路适于车载装置通行; 可贮存固化产生的玻璃固化体。

流动玻璃固化装置可处理淤渣、土壤、焚烧炉灰、废液等低中放射性废物和混合废物, 可 24 小时/天和 5 天/周连续运行。本流动处理设施边界的实际有效剂量当量达到 $<0.1 \text{ m rem/a}$ (0.01 mSv/a)。

美国橡树岭核基地的两种废液成分如表 2。

现场(就地)玻璃固化

现场玻璃固化是处理被有机和/或无机的放射性废物、混合废物污染场地的一种热处理技术。高温热解作用将污染物和周围的土壤, 包括地下设备(槽罐、阀门、管道)一起熔融, 形成整体结构的玻璃体, 类似黑曜岩、火山岩的物质, 绝大多数重金属元素和放射性核素被熔铸在玻璃体中。

现场玻璃固化技术是 1980 年美国太平洋西北实验室(PNNL)提交美国能源部的一种处理、处置一体化新技术。迄今已经进行了 200 多次实验性、验证性和实际应用活动。在许多场地, 包括汉福特、橡树岭等核基地作过小规模到全规模试验。不仅在美国, 而且在日本和澳大利亚也做过应用试验。在美国进行的三种污染场址大型试验有: 被农药和重金属污染的场地; 被聚氯联苯污染的场地; 被挥发性、半挥发性和非挥发性有机物, 包括二噁烷、除莠剂和农药污染的场地。

现场玻璃固化技术要求的电力供应: 4 兆瓦, 12.7~13.5 千伏三相交流电, 最大熔融速率达到 5 吨/小时, 耗电量 700~900 千瓦时/吨土壤。处理过程产生的气体收集后进入尾气处理系统, 经过处理达到标准后排入大气中。尾气处理系统包括: 淬火器、洗涤器、除雾器、再加热器、高效过滤器(HEPA)、活性炭吸附器和/或除氧化剂等。

现场玻璃固化将电压加到石墨电极上, 产生 1 600~2 000℃ 高温, 使土壤熔融成为导电物质, 熔融区向下和向周围发展。熔融速度和参数取决于土壤类型、土壤含水量、土壤中污染物、熔融过程产生的水蒸汽和其它气体量等许多因素。熔融体冷却之后, 形成物理和化学性质稳定、抗浸出的玻璃体。现场玻璃固化原理图示于图 1。

现场玻璃固化的优点: (1) 可同时处理被有机和无机混合废物(放射性废物和危险废物)污染的场地, 适应性强, 允许场地地下存在金属、混凝土、沥青、塑料、木材、卵石等物。(2) 有效降低毒性和毒物的流动性。(3) 减少污染物量, 可减少体积 20~50% (对土壤)。(4) 就地处理、处置了废物, 产生的玻璃体包容放射性核素和有毒重金属元素能力强, 浸出率远低于允许限值, 稳定性超过千年。(5) 处理成本 400~600 美元/吨土壤, 比焚烧法便宜。据美国现场试验结果报道, 有机物分解和除去率达到 99.99~99.99999%, 金属保留率达 98~99.9999% (对

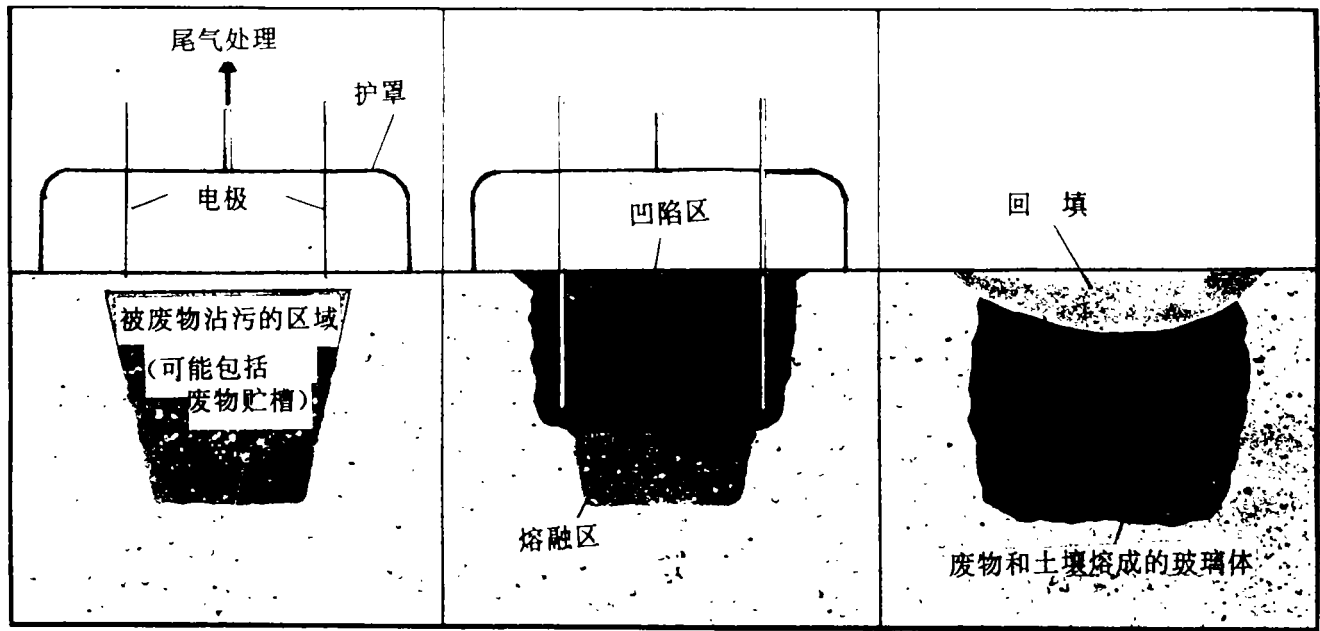


图1 现场玻璃固化原理图

表3 现场玻璃固化法处理前后有毒物浓度(ppb)比较

有毒物质	处理前	处理后	管理限值
Hg	24 160	36	12 000
氯丹	2 010	<80	1 000
狄氏剂	11 630	<16	80
4,4DDT	72 100	<16	80

对铀矿石加工产生的尾渣和铀沾污的土壤,用现场玻璃固化法处理后,氡释出率减少>100 倍,铀保留率>99.99%。玻璃固化体中铀的浸出率分别为 0.086 和 0.114 克/平方米·天,表明这种处理是十分满意的。

澳大利亚已签署了一项合同,准备设计和建造一个现场玻璃固化设施,处置南澳大利亚核试验场地污染的超铀废物。这里原是英国 50 年代和 60 年代初进行地面核试验的场址。

在美国国家环保局(EPA)的支持下,美国已开发建造流动式现场玻璃固化装置,全套装置安装在 5 辆拖车上,可按需要移动到需要处理的场址使用,

可充分利用人力和物力,安全要求满足法规和标准的规定。

现场玻璃固化需要适当的熔化温度、粘度和导电性。土壤中碱金属氧化物量影响导电性和粘度,氧化硅和氧化铝成为玻璃形成剂。通常,一般土壤能满足现场玻璃固化的要求,只是在少数情况下,需要加入添加剂。

现场玻璃固化技术尚需改进的问题:

1. 需扩展固化达到的深度,现在固化深度限值约 6 米(20 英尺)。解决办法是采用升降电极。
2. 有机物含量限值仅 25%。改进办法是增加尾气处理系统能力和热交换容量。
3. 不适于处理含有大量废液的地下贮槽。采取办法是对废液先作预处理,改进设备承受蒸汽压力、体积波动和更高温度的能力。因为过量液体的存在产生很多蒸汽,可能造成熔融物的溅逸,故必须控制蒸汽产生量和除去速率。美国在处理橡树岭实验室 WAG7 场地时,曾发生过熔融物溅出事件,但未发生人体受伤和环境污染。

(责任编辑 刘先曙)

(上接第 42 页)

了部分居民饮水和耕地用水问题,黄河已无更多的水资源来为改造北方沙漠发挥作用。如果本世纪末至下世纪初,乘着国家经济实力加速增强的东风,实施渤海海水西调工程,每年向西部沙漠地区输送 800 亿立方米的海水,提供相当黄河流量的第二水

资源,必将为彻底改变内蒙、陕西、甘肃、宁夏四省区境内沙漠生态环境带来无比光明的前景。北方沙漠地区增强的云气资源分布,形成当地或异地降雨,也会对黄河流域减轻用水压力带来积极影响。

(责任编辑 刘先曙)