

放射性废物蒸汽重整技术国内外研究现状

杨超, 耿忠林, 李万利, 任力, 廖能斌

国电投核安科技(重庆)有限公司, 重庆

收稿日期: 2022年9月8日; 录用日期: 2022年10月14日; 发布日期: 2022年10月21日

摘要

核电运行产生了大量废树脂、可燃干废物等放射性废物, 以上废物的高效减容和稳定化处理对核电发展至关重要。蒸汽重整技术可有效地将放射性废树脂、可燃干废物等多种放射性废物进行高效减容处理, 产物稳定可靠, 在放射性废物处理领域具有光明应用前景。本文对国内外放射性废物蒸汽重整技术研究应用现状进行调研分析, 以期后续放射性废物蒸汽重整技术研究提供参考。

关键词

蒸汽重整技术, 放射性废物, 减容

A Review about Steam Reforming Technology Used for the Treatment of Radioactive Waste at Home and Abroad

Chao Yang, Zhonglin Geng, Wanli Li, Li Ren, Nengbin Liao

SPIC HE-AN Technology (Chongqing) CO., LTD., Chongqing

Received: Sep. 8th, 2022; accepted: Oct. 14th, 2022; published: Oct. 21st, 2022

Abstract

Along with the operation of nuclear power plants, a large number of waste resins and the combustible dry waste and other radioactive waste have been generated, and the volume reduction and stabilization of these waste is of great importance to the development of nuclear power industry. The steam reforming technology can effectively reduce the volume of many kinds of radioactive waste such as waste resins and the combustible dry waste; also the products are remarkable stable. Therefore, the steam reforming technology has been a potential good way in the field of radioactive waste treatment. In this paper, the steam reforming technology used for the treatment of radioactive waste at home and abroad is investigated and analyzed, which provides a

reference for the subsequent research on this technology.

Keywords

Steam Reforming Technology, Radioactive Waste, Volume Reduction

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

核电厂运行会产生大量的放射性废物，其中有机放射性废物占有较大比重，主要包括废树脂和可燃干废物。废树脂和可燃干废物如能得到高效减容和稳定化处理，将会极大减少废物量、节约处置成本，符合国家核电废物最小化战略，同时对核电核能产业的安全稳定和可持续发展影响深远。针对废树脂及可燃干废物的处理，国内外采用了多种技术方法[1] [2] [3] [4] [5]，目前主要包括水泥固化、热态超压、装填高整体容器(HIC)、高温焚烧、等离子熔融、蒸汽重整、湿法氧化等。目前水泥固化、热态超压、装填高整体容器(HIC)、高温焚烧、蒸汽重整等获得了一定的工程应用，但由于技术经济等多种因素，其应用程度不一。其中的蒸汽重整工艺可有效地将放射性废树脂、可燃技术废物，特别是硫酸盐、氯化物、氟化物和挥发性重金属等多种有害废物进行高效减容处理，且其运行温度比高温焚烧、等离子熔融等工艺低，设备及容器的耐高温耐腐蚀要求也相对较低。同时，蒸汽重整技术还具有稳定可靠的固体产物、技术相对成熟等诸多优点。

鉴于国内放射性废物处理技术发展需求，以及蒸汽重整技术的以上特点。本文对国内外放射性废物蒸汽重整技术研究应用现状进行调研分析，总结本技术目前的发展现状，以期对后续放射性废物蒸汽重整技术研究提供参考。

2. 放射性废物蒸汽重整技术原理

放射性废物蒸汽重整工艺中主要涉及两个过程，分别是有机物蒸汽重整反应与反应残渣矿化反应。典型的蒸汽重整过程是在高温蒸汽的作用下，有机物与水蒸气发生重整反应产生无机产物的过程[6]。通过重整反应，有机氮在蒸汽重整反应中转化为氮气，有机物中的氧气被还原为一氧化碳和二氧化碳，有机物中的氢被还原为氢气，硝酸盐及亚硝酸盐在还原氛围中转换为氮气。在重整过程中，废物中的碱金属元素如钠、钾、铯与粘土添加剂中含有的不稳定铝离子进行碱化反应，形成新的矿化相。废物中的其他阳离子和阴离子被包容在铝硅酸盐矿化物的笼式结构中，达到封闭放射性的目的。通过矿化反应，蒸汽重整反应的残渣被固定和稳定化，蒸汽重整及矿化反应化学反应分别见表1、表2所示：

Table 1. Chemical equation of steam reforming

表 1. 蒸汽重整化学反应式

$C_xH_yO_z \rightarrow$	$C + CH_4 + CO + H_2$
$C + H_2O \rightarrow$	$CO + H_2$
$CO + H_2O \rightarrow$	$CO_2 + H_2$
$C + O_2 \rightarrow$	CO_2
$C + 1/2O_2 \rightarrow$	CO

Continued

$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow$	CO_2
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$	$2\text{H}_2\text{O}$
$2\text{NO}_3 + 4\text{C} \rightarrow$	$\text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{CO}$
$2\text{NO}_2 + 3\text{C} \rightarrow$	$\text{N}_2 + 2\text{CO} + \text{CO}_2$

Table 2. Chemical equation of mineralization
表 2. 矿化反应化学反应式

$2\text{NaOH} + \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 \rightarrow$	$2\text{NaAlSiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$8\text{NaOH} + 2\text{Cl} + 3(\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2) \rightarrow$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} (2\text{NaCl}) + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$
$8\text{NaOH} + \text{SO}_4 + 3(\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2) \rightarrow$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} (\text{Na}_2\text{SO}_4) + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$
$8\text{NaOH} + 2\text{ReO}_4 + 3(\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2) \rightarrow$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} (2\text{NaReO}_4) + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$
$6\text{NaAlSiO}_4 + 2\text{NaReO}_4 \rightarrow$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} (2\text{NaReO}_4)$

3. 放射性废物蒸汽重整技术研发应用现状

3.1. 国外研究应用概况

Studsvik 公司最早将蒸汽重整技术实际应用于放射性废物处理——于 1999 年采用 THOR 蒸汽重整技术在美国田纳西州埃尔文(Erwin)厂处理美国多个核电站运行产生的放射性废树脂、废机油、废过滤器芯等有机废物(Studsvik's Processing Facility in Erwin, SPFE)。其工艺流程见图 1, 使用两台蒸汽重整炉[7][8], 主要蒸汽重整反应在两台炉中的第一台中进行, 第二台蒸汽重整炉进一步完成重整, 同时也可以精确调整最终废物形态, 废物重整后产生的矿化残渣和废盐均采用混凝土 HIC 包装。本系统成功稳定运行超过 11 年, 为后续 THOR 蒸汽重整技术发展积累了实际经验。

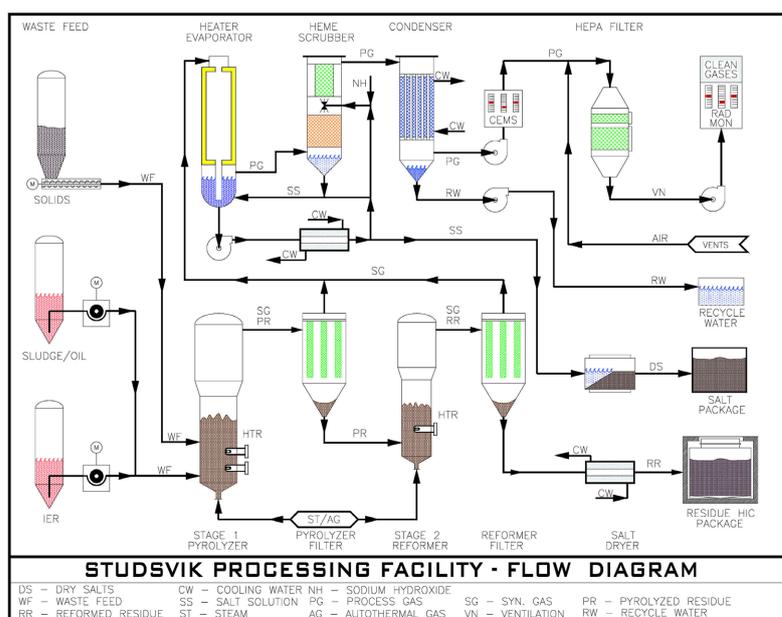


Figure 1. Process flow diagram of steam reforming technology in SPFE [7][8]

图 1. SPFE 蒸汽重整工艺流程图[7][8]

传统的蒸汽重整工艺一般采用两级蒸汽重整炉处理废物，随着 THOR 工艺的发展优化以及处理负荷的不同，第二级处理可选择性采用蒸汽重整炉、热氧化炉、催化氧化炉等进行废物处理[9]。图 2 为 Studsvik 公司单台炉蒸汽重整工艺的流程简图，已在埃尔文处理厂后续升级改造中得以运用。

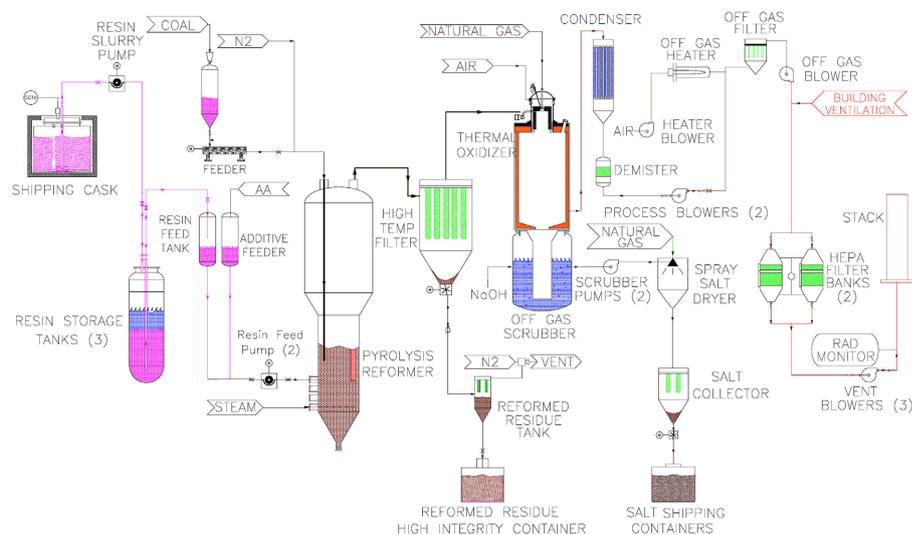


Figure 2. Simplified SPFE THOR process flow diagram [9]

图 2. 简化的 SPFE 蒸汽重整工艺流程图[9]

欧洲的法国电力集团(EDF: Electricite De France)与 Studsvik 公司合作制造了一套实验室规模的放射性石墨废料台式单级蒸汽重整器(图 3)，其反应器为竖立式管式炉结构[10]。测试时，将含有石墨颗粒样品的石英管插入管式炉中，石英管入口装有气体管线，用于计量蒸汽、氧气、氮气和其他气体，这些气体以不同速率气化或烘烤石墨样品。通过该反应器处理石墨样品，能够以令人满意的速率破坏石墨基质，最终残留率 < 6%，同时 ^{14}C 的清除率能够达到 80%。法国 Vihehm 公司利用类似原理，通过高温氧化系统的蒸发过程进行了废物处理，二噁英和氮氧化合物的产量极低。

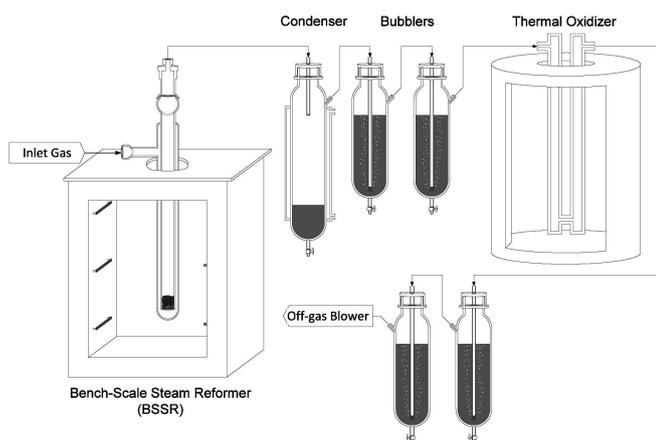


Figure 3. Bench-scale steam reformer apparatus [10]

图 3. 台式蒸汽重整器[10]

日本研究人员设计并测试了一套单级式蒸汽辅助热解系统，用于处理难以焚烧的放射性 TBP/OK (磷

酸三丁酯/煤油)溶液[11]。废气化室采用螺杆反应器的形式(图 4), 其反应器直径 0.12 m, 长度 2.2 m, 装在三区加热的管式电炉中, 温度保持在 650℃左右。气化室中设置有不锈钢螺旋送料器, 用于输送和搅动废物, 具有较高的传热和传质特性。废物从设备一侧进入, 加热至 400℃的蒸汽则从对侧送入。

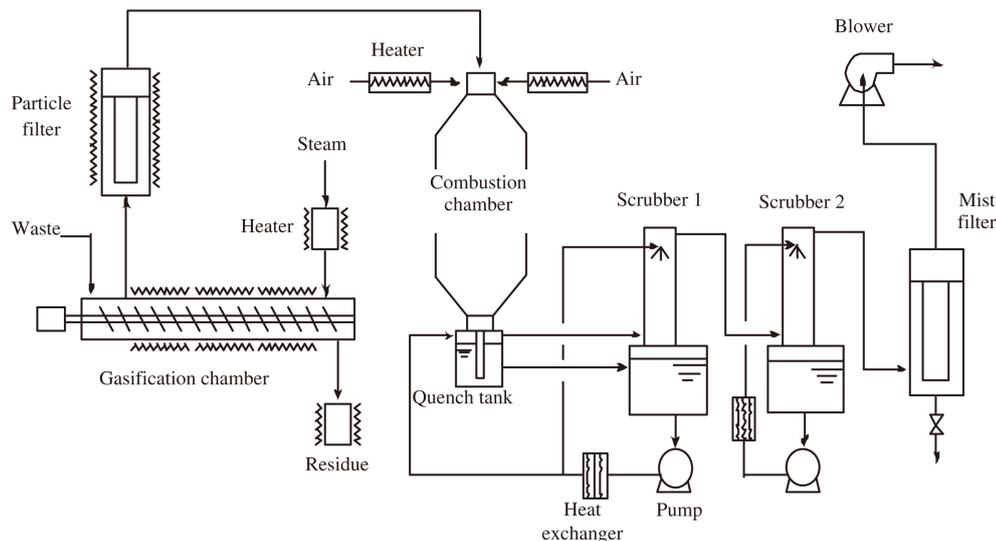


Figure 4. Schematic of steam reforming treatment system to treat TBP/OK
图 4. 放射性 TBP/OK 处理工艺系统图[11]

3.2. 国内研究现状

中国核动力研究设计院林力等[12] [13] [14] [15]通过数值模拟和试验样机对放射性有机废物蒸汽重整技术进行了较深入研究。林力等[13]采用流体体积模型(VOF)对废树脂颗粒在流化床内的流态化行为进行了模拟分析, 发现操作气速对树脂颗粒(粒径为 1.2 mm)的流化状态影响较大, 在 0.5~0.7 m/s 时, 树脂颗粒呈鼓泡流态化; 当气速增至 0.9 m/s 时, 树脂颗粒处于鼓泡流态化向湍动流态化的过渡状态。综合考虑气泡数量气泡大小、返混程度等因素, 认为气速为 0.7 m/s 时更利于树脂颗粒的流化反应; 并通过中试试验对结论进行了验证, 中试装置处理能力为 1 kg/h, 装置实物见图 5。



Figure 5. Spent resin steam reforming pilot test rig
图 5. 废树脂蒸汽重整中试试验台架[13]

上海核工程研究设计院通过与台海集团合作,完成了蒸汽重整示范工程项目流化床蒸汽重整工艺流程设计、关键设备详细设计和加工制造、试验台架的搭建。目前正在开展台架调试和模拟废物试验工作,相关研究对蒸汽重整技术运用于国内核电放射性废物建立了理论和实践基础。

浙江大学的杨勇等[16]对废树脂裂解流化床中多组分分布进行了研究,考察了不同气速对不同高度注入的树脂分散的影响。研究得出,优选的高岭土粒径为2 μm 和4 μm 、流化气速为大于3 umf (大约1.0 m/s),既可以保证较快地完成分散,又能保证较高的截留率。

国内其他单位如中广核研究院有限公司[3]、中国辐射防护研究院[17][18]、中国核电工程有限公司[4]、西南科技大学[1]、一重集团大连工程技术有限公司[2]、秦山核电[5]、国家电投集团远达环保工程有限公司[19][20]等通过资料调研的方式对放射性废物蒸汽重整技术表示关注并开展了技术跟踪,并发表了相关调研文献,未开展进一步实质性研究。

4. 结论

由前文调研可知,放射性废物蒸汽重整技术在国外已发展成熟,其中 Studsvik 公司在本领域研究最为深入,其拥有稳定运行多年的工程实例;国内对于放射性废物蒸汽重整技术研究起步较晚,目前处于引进国外技术消化吸收阶段,其中中国核动力研究设计院以及上海核工程研究设计院在本领域研究较为突出,已有成功运行的试验装置。由于本技术具有废物种类适应性广、减容比高、矿化产物稳定等优点,蒸汽重整技术在核电废物处理领域有着广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 李江博,等. 湿法氧化处理放射性废离子交换树脂的方法[J]. 同位素, 2019, 32(1): 45-52.
- [2] 赫玲波,等. 核废物减容处理新技术[J]. 一重技术, 2018(5): 1-6.
- [3] 郑伟,等. 核电站低放废物集中减容处理技术探讨[J]. 辐射防护, 2021, 41(4): 295-301.
- [4] 严沧生,等. 放射性废树脂处理技术工程应用的选择[J]. 辐射防护, 2016, 36(4): 232-264.
- [5] 余达万,等. 秦山核电基地放射性废物最小化技术实践与探讨[J]. 辐射防护, 2019, 39(3): 213-220.
- [6] Olson, A.L., et al. (2004) Fluidized Bed Steam Reforming of INEEL SBW Using THOR Mineralizing Technology. INEEL/EXT-04-02564. <https://doi.org/10.2172/911005>
- [7] Brad Mason, J., et al. (2000) Studsvik Processing Facility Pyrolysis Steam Reforming Technology for Volume and Weight Reduction and Stabilization of LLRW and Mixed Wastes. *WM'00 Conference*, Tucson, 27 February-2 March 2000.
- [8] Brad Mason, J., et al. (2003) Studsvik Processing Facility Update. *WM'03 Conference*, Tucson, 23-27 February 2003.
- [9] Brad Mason, J., et al. (2011) THOR® Steam Reforming Technology for the Treatment of Complex and Problematic Wastes. *Proceedings of the ASME 2011 14th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management ICEM2011*, Reims, 25-29 September 2011, 755-763. <https://doi.org/10.1115/ICEM2011-59084>
- [10] Howard, S., Gerard, L., et al. (2013) Treatment of Irradiated Graphite from French Bugey Reactor. *ASME 2013 15th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management*, Brussels, 8-12 September 2013.
- [11] Sasaki, T.S., et al. (2009) Steam-Assisted Pyrolysis System for Decontamination and Volume Reduction of Radioactive Organic Waste. *Journal of Nuclear Science & Technology*, **46**, 232-238. <https://doi.org/10.1080/18811248.2007.9711526>
- [12] 林力,等. 放射性废物蒸汽重整垂直管内流场反应耦合数值模拟研究[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(4): 200-204.
- [13] 林力,等. 基于流体体积模型的放射性废树脂蒸汽重整流态化数值模拟分析[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(30): 12657-12663.
- [14] 林力,等. 基于吉布斯自由能最小原理的废树脂蒸汽重整平衡产物分析[J]. 四川环境, 2020, 39(5): 170-174.
- [15] 林力,等. 放射性废物蒸汽重整处理及矿化技术发展现状及展望[J]. 科技创新导报, 2015(18): 6-10.
- [16] 杨勇. 废树脂裂解流化床中多组分颗粒的分散与混合[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2021.

- [17] 薛海龙, 等. 中国辐射防护研究院-放射性废树脂无机化减容处理技术[J]. 当代化工, 2020, 49(9): 1934-1940.
- [18] 张禹, 等. 蒸汽重整反应器调研与分析[J]. 辐射防护通讯, 2019, 39(4): 39-48.
- [19] 李斗, 等. 蒸汽重整处理核电厂放射性废树脂的探讨[J]. 广州化工, 2015, 43(15): 157-158.
- [20] 马若霞, 等. 蒸汽重整技术处理放射性废树脂[J]. 核科学与技术, 2015, 3(4): 121-125.