

放射性废物蒸汽重整处理技术初步探讨

李万利, 耿忠林, 杨超, 李虹羽, 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10月2日; 录用日期: 2022年11月1日; 发布日期: 2022年11月8日

摘要

核电厂运行会产生大量的放射性废物, 目前我国核电废物产量距离国际先进水平还有较大差距, 蒸汽重整处理技术作为一种先进、高效减容技术, 可以极大减少废物量, 节约处置成本, 符合国家废物最小化战略。本文对蒸汽重整处理技术原理、工艺流程、关键设备进行初步分析探讨, 为国内后续开展蒸汽重整工程应用、建设提供参考。

关键词

放射性废物, 蒸汽重整, 技术原理, 工艺流程, 关键设备

Preliminary Discussion on Steam Reforming Treatment Technology of Radioactive Waste

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

SPIC HE-AN Technology (Chongqing) Co., Ltd., Chongqing

Received: Oct. 2nd, 2022; accepted: Nov. 1st, 2022; published: Nov. 8th, 2022

Abstract

The operation of nuclear power plants will produce a large amount of radioactive waste. At present, the output of nuclear power waste in China is still far from the international advanced level. As an advanced and efficient volume reduction technology, steam reforming treatment technology can greatly reduce the amount of waste and save disposal costs, which is in line with the national waste minimization strategy. This paper preliminary analyzes and discusses the principle, process flow and key equipment of steam reforming technology, providing reference for the subsequent application and construction of steam reforming projects in China.

Keywords

Radioactive Waste, Steam Reforming, Technical Principles, Technological Process, Key Equipment

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

核电放射性废物中有机放射性废物占有较大比重, 主要包括废树脂和有机干废物。废树脂主要特点是放射性水平较高、处理难度极大; 有机干废物(包括废通风过滤器芯、衣物、鞋帽、手套、木材、塑料等)虽然放射性水平较低、但产生量占比大。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。

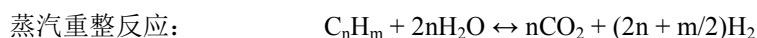
目前我国运行核电废物的平均产生量, 距离国际先进水平还有较大差距, 放射性废物最小化工作仍有较大提升空间。在此目标推动下, 放射性废物的处理技术工艺需要不断迭代升级, 逐步采用更为先进、高效的减容技术手段。

作为当前被广为关注、最具潜力的放射性废物高效减容技术之一, 采用蒸汽重整处理技术工艺对核电废物进行高效的无机化处理, 减容效果将十分明显, 且二次废物的稳定性更高, 处置安全性更好, 特别是针对目前缺乏适宜处理手段的放射性废树脂, 将极大地改变核电厂废树脂长期暂存的现实困境, 所以积极开展蒸汽重整处理技术的研究应用, 是实现废物最小化目标的现实需求。本文对蒸汽重整处理技术原理、工艺流程、关键设备进行初步分析探讨, 为国内后续开展蒸汽重整工程应用、建设提供参考。

2. 放射性废物蒸汽重整处理技术原理

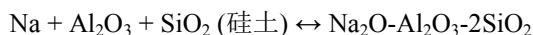
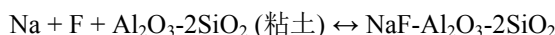
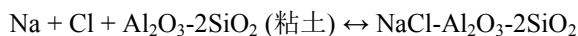
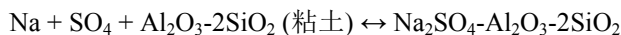
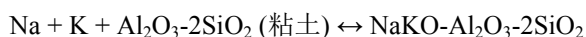
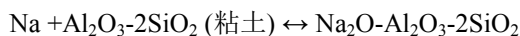
放射性废物蒸汽重整处理工艺分为有机物蒸汽重整反应与反应残渣矿化反应两部分。典型的蒸汽重整过程是在高温蒸汽的作用下, 有机物与水蒸气发生重整反应分解产生无机产物的过程。通过重整反应, 有机氮在蒸汽重整反应中转化为氮气, 有机物中的氧被还原为一氧化碳和二氧化碳, 有机物中的氢被还原为氢气。在重整过程中, 废物中的碱金属元素如钠、钾、铯与粘土添加剂中含有的不稳定铝离子进行碱化反应, 形成新的矿化相。废物中的其他阳离子和阴离子被包容在铝硅铝酸盐矿化物的笼式结构中, 达到封闭放射性的目的。蒸汽重整及矿化反应化学反应分别如下所示[1]。

蒸汽重整反应化学式:





矿化物反应如下:



以放射性废物中的废树脂为例, 废树脂是苯乙烯及二乙烯苯交联聚合物为骨架的交联聚苯乙烯离子交换树脂[2]。其分子结构形式如图 1 所示:

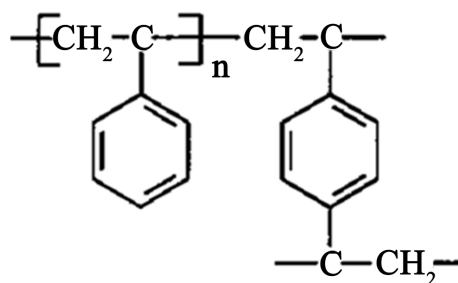


Figure 1. Cross linked polyethylene structure

图 1. 交联聚乙烯结构

交联聚苯乙烯的蒸汽重整过程按照工程上的工艺流程可分为两步: 第一步, 在反应器的低温区(500℃以下), 交联聚苯乙烯在缺氧的条件下首先发生热降解反应, 主要的产物包括单体苯乙烯、甲苯、乙苯、 α -甲基苯乙烯产物及二聚体等。第二步, 在反应器的高温区(500℃~750℃), 这些热降解产物在高温水蒸气的作用下发生蒸汽重整反应。除了主要产物 H_2 及 CO_2 , 蒸汽重整的其他产物还包括 CH_4 、 CO 以及极少数的 C_2H_2 、 C_2H_4 等小分子有机物。

同时在重整过程中, 废树脂中的碱金属元素如 Na、K、Cs 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。废树脂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。

蒸汽重整矿化反应完成后矿化残渣中形成了矿化晶体, 放射性核素被稳定地包容在这些矿化晶体中。核素矿化包容率与矿化温度、核素含量、矿化时间、矿化配方有关, 矿化剂的增加有利于矿化反应发生。因此, 核素矿化包容率研究也是蒸汽重整处理技术研究的重点之一。

在蒸汽重整反应过程中, 催化剂是有机物水蒸汽催化重整反应的研究重点[3], 高效的催化剂能有效降低积碳的产生, 并吸收产生的 CO_2 , 提高 H_2 产生率。同时催化剂的积碳、结焦、活性稳定性是制约反应的关键因素。因此, 为提高重整反应活性, 需对催化剂的分类、催化机理和催化效果进行研究。

3. 蒸汽重整处理装置工艺流程描述

放射性废物蒸汽重整技术主要来源于 Studsvik (斯塔德斯维克)公司, 其在 20 世纪末就开始对蒸汽重

整技术的在核电领域商业化进行了相关研究, 并成功开发出 THOR 蒸汽重整技术应用于放射性有机废物处理。其蒸汽重整技术核心为一份关于蒸汽重整用于有机物热解的专利(专利号 99811428.6)。

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)。田纳西州欧文(Erwin)已有超过 11 年安全运行, 处理废物超过 1 万 m^3 。

在田纳西州欧文(Erwin)蒸汽重整处理厂 SPFE 后续系统工艺升级中, Studsvik 公司将第二级蒸汽重整炉替换成了热氧化器完成第二级处理任务, 形成了简化的放射性有机废物蒸汽重整系统[4] [5] [6]。

放射性有机废物蒸汽重整系统与废物源项、技术指标、工艺路线选择等息息相关, 尤其在进料设备配置会有一定不同, 蒸汽重整技术处理放射性废树脂工艺流程图如图 2 所示。

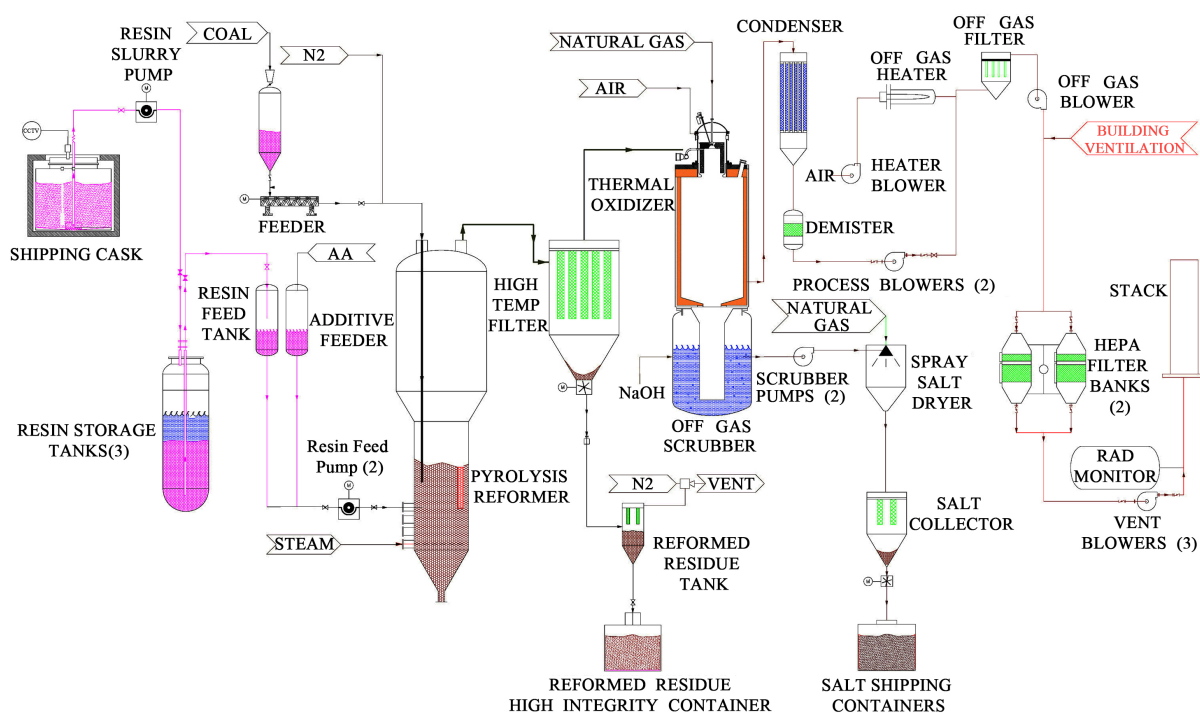


Figure 2. Process flow chart of treating radioactive waste resin by steam reforming technology [4]

图 2. 蒸汽重整技术处理放射性废树脂工艺流程图[4]

放射性废树脂首先进入废树脂暂存罐, 经废树脂添加箱后通过废树脂输送泵将废树脂输送到蒸汽重整反应器中, 废树脂在反应器内发生重整反应, 反应温度 750°C 左右, 废树脂在高温下气化、热裂解, 并与过热蒸汽反应重整为小分子气体, 反应器内的添加剂将废物中的放射性核素捕集矿化, 形成稳定矿化物残渣, 矿化物残渣从重整反应器底部分离出来。重整反应器尾气进入高温过滤器, 高温过滤器用于去除尾气中的残渣, 重整反应器和高温过滤器产生的残渣均收集到放射性废物收集箱, 经 HIC 再次包装后送至处置场厂处置。重整反应中, 过热蒸汽由蒸汽发生器和蒸汽过热器提供, 蒸汽发生器出口饱和蒸汽温度约 150°C , 蒸汽过热器则用于对饱和蒸汽进一步加热至 600°C 以上。

经高温过滤器处理后的尾气进行热氧化器, 与空气和燃气混合燃烧, 是所有的 CO 、挥发性有机物和氢气全部氧化为 CO_2 、 H_2O 等无机气体, 热氧化器的运行温度至少为 850°C 。

从热氧化器中出来的高温气体进入尾气处理装置,尾气处理装置将热氧化产生的高温烟气迅速冷却,并将其中的 SO_2 、 NO_x 等污染气体去除,使气态流出物满足国家相关标准排放要求,尾气过滤装置包括洗涤器、喷雾干燥器、HAPE 高效过滤器等设备,一般工程化装置还需要在排气管上配置烟气排放辐射监测控制设备(CEMS),确保排放烟气污染情况可控[7]。

整套装置中还涉及除盐水、氮气、燃气的供应,除盐水用于产生蒸汽发生器产生蒸汽,氮气用于重整反应器和高温过滤器吹扫卸料等,燃气给热氧化器提供燃料等。

关于蒸汽重整技术处理其他放射性废物(如有机干废物等),国内公开报道资料较少。

4. 蒸汽重整处理技术关键设备

蒸汽重整处理技术的关键设备主要有蒸汽重整反应器、高温过滤器、热氧化器等,其中最核心的设备为蒸汽重整反应器。

废物蒸汽重整过程包括废物的热解和热解产物的蒸汽重整两部分,通过这两部分过程是否在同一反应器中完成,可以将蒸汽重整反应器分为单级式和两级式[8]。蒸汽重整反应器的形式多种多样,主要包括管式炉、固定床、流化床、喷射炉、回转窑和螺杆反应器等,每种反应器都有各自的优势、局限性、适用废物类型和应用情况。

蒸汽重整反应器是废物、添加剂、蒸汽、床料等多相混合反应的反应器。以流化床蒸汽重整反应器为例,反应器为立式圆柱形合金容器,其下部有粒状的流化床介质,在床层上方则有较大的扩展空间,设备的底部有用于分配流化蒸汽的进口,上部则用于进料,能够实现废物的连续处理。综合国内外研究反馈,针对放射性废树脂处理,流化床蒸汽重整反应器更为适合。鉴于篇幅,其他设备就不一一介绍。

虽然蒸汽重整技术的运行温度过程不存在热等静压或烧结,设备经受的环境不如焚烧恶劣,但有水蒸汽、氧气、硝酸盐、硫酸盐类的介入,长期运行会对设备存在一定的腐蚀。蒸汽重整反应器等关键设备的材料选型应重点关注,材料选型应能耐高温及耐腐蚀,从而延长设备的使用寿命。

5. 结论

放射性有机废物的蒸汽重整技术工艺较为成熟,在国外已实现工程应用,国内也受到积极关注,一些单位还陆续开展了技术研发,整体应用前景乐观。相比于其它废物减容技术(如焚烧、热态超压、湿法氧化等),该技术工艺操作温度适中,工艺过程微负压,二次废物量少,基本不产生二噁英,且通过矿化作用形成的最终产物稳定性高,有利于废物处置安全性,是当前针对有机废物特别是放射性废树脂的较为先进成熟的处理工艺。从目前研究看来,该技术基础研究工作趋于成熟,后续应重点关注设备耐高温耐腐蚀问题、核素矿化包容率问题、催化剂的选型问题,进一步聚焦工程应用。

参考文献

- [1] 林力, 马兴均, 陈先林, 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.
- [2] 宋琦. 放射性废树脂流化裂解和核素矿化包容技术研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [3] 李斗, 华伟, 廖能斌, 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.
- [4] Brad Mason, J. and Foster, A.L. (2011) THOR[®] Steam Reforming Technology for the Treatment of Complex and Problematic. *Proceedings of the ASME 2011 14th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management*, Reims, 25-29 September 2011, 755-763. <https://doi.org/10.1115/ICEM2011-59084>
- [5] Bradley Mason, J., Oliver, T.W., Carson, M.P., et al. (1999) Studsvik Processing Facility Pyrolysis Steam Reforming Technology for Volume and Weight Reduction and Stabilization of LLRW and Mixed Wastes. *WM'99 Conference*, Tucson, 28 February-4 March, 1999.
- [6] Bradley Mason, J., Oliver, T.W., Hill, G.M., et al. (2003) Studsvik Processing Facility Update. *WM'03 Conference*,

Tucson, 23-27 February 2003, 1-10.

- [7] 马若霞, 方祥洪, 杨彬, 邵新生. 蒸汽重整技术处理放射性废树脂[J]. 核科学与核技术, 2015, 3(4): 121-125.
- [8] 张禹, 阮佳晟, 郑博文, 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.