

高放废液煅烧工艺的研究现状

李江波^{1,2}, 张生栋^{1,*}

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;
2. 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010

摘要: 高放废液安全有效的处理与处置是世界各国关注的重要课题。常采用煅烧技术对高放废液进行预处理, 达到实现减少高放废物的产生量、降低高放废物处置的风险的目的。本文主要以常见的几种预处理煅烧工艺技术(罐式煅烧法、喷雾煅烧法、流化床煅烧法和回转煅烧法等)为研究对象, 分别从煅烧机理、研究现状及优缺点等多个方面进行较系统的分析探讨。

中图分类号: TL941.19 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2014)S0-0001-05
doi: 10.7538/hhx.2014.36.S0.0001

Present Situation of Research on Calcine Technology of High-Level Liquid Waste

LI Jiang-bo^{1,2}, ZHANG Sheng-dong^{1,*}

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413, China;
2. Key Laboratory for Radioactive Waste and Environmental Security, Mianyang 621010, China

Abstract: Safe treatment and disposal of high level liquid radioactive waste (HLLW) is an important topic. The HLLW calcination technology method is normally used to decrease the production of high level radioactive waste and reduce the risk of its disposal. This paper analyzed and discussed the calcination mechanism, research status and the advantages and disadvantages of several HLLW calcination technology methods, including pot calcination, spray calcination, fluidized-bed calcination, and rotary kiln calcination.

Key words: HLLW; pot calcination; spray calcination; fluidized-bed calcination; rotary kiln calcination

乏燃料后处理产生的高放废液具有比活度高、释热率高、含核素半衰期长和化学成分复杂等特点, 如何安全有效地处理与处置高放废液, 使其最大限度地与生物圈隔离, 是影响核事业可持续健康发展的关键因素之一^[1-2]。国内外学者经过几十年的研究, 认为玻璃固化技术是实

现高放废液“固化处理—深地质处置”方案的最佳固化技术^[3]。最新一代的玻璃固化技术是先以高温煅烧的方式对高放废液进行预处理, 使其转化为氧化物, 再与玻璃基材以一定的配比在熔炉中混合, 在高温下熔融、浇注, 经退火后使放射性核素固定在玻璃网络中形成稳定的玻

收稿日期: 2014-09-25; 修订日期: 2014-11-25

作者简介: 李江波(1982—), 男, 重庆人, 硕士, 助理研究员, 核燃料循环与材料专业

* 通信联系人: 张生栋(1966—), 男, 甘肃景泰人, 博士, 研究员, 核燃料循环与材料专业, E-mail: zhangsd@ciae.ac.cn

璃固化体^[4-5]。

高放废液在预处理过程中,采取不同的煅烧工艺得到的煅烧产物性能不一样,而煅烧产物质量的优劣是影响玻璃固化体性能的重要因素之一。为了得到满足深地质处置要求的优良玻璃固化体,选择合适的煅烧工艺方法尤为重要,因此高放废液煅烧工艺技术一直是预处理研究的热点之一。目前煅烧工艺方法有很多,如罐式煅烧法、喷雾煅烧法、流化床煅烧法和回转炉煅烧法等已应用在高放废液预处理工艺工作中^[6]。

本文根据高放废液煅烧工艺技术的特点,较全面地介绍了几种煅烧工艺技术在高放废液预处理中的作用机理、工艺流程及应用现状并探讨了各自的适用领域及优缺点,以期为我国自主研发煅烧-熔融两步法玻璃固化工艺提供一定的参考。

1 煅烧的机理及特点

煅烧工艺主要是一种将高放废液与添加剂按一定的配比在低温下进行的蒸发脱硝、干燥浓缩,除去挥发性组分(水和硝酸)得到的金属盐在高温条件下进行煅烧处理,而金属盐成分中不挥发氧化物进一步分解转变,得到非均质的含裂变产物、锕系元素和腐蚀产物的固相煅烧产物体系的方法。高放废液在煅烧过程中发生一系列的化学反应、热传递和晶形转变等复杂变化,得到的煅烧氧化物多为颗粒状,表面积很大,化学稳定性差,核素的浸出率高,导热性能较差,再在熔炉中进行玻璃固化以达到减容和稳定化的目的^[5,7]。

高放废液煅烧预处理方法的主要优点:(1)在煅烧过程中,将高放废液中水分最大限度的去除,避免在高温熔融玻璃时发生剧烈或爆炸性反应,减小对熔炉内工况的扰动,玻璃固化熔制温度高,使玻璃固化熔炉运行稳定;(2)在煅烧过程中,高放废液中几乎所有不挥发性的核素都包含固定在煅烧产物中,高放废液减容比较大,减少二次废物的产生量,能提高玻璃固化体的核素包容量;(3)在煅烧过程中,高放废液中的挥发性核素、溶液和其它杂质以气体的形式排出,减少了玻璃固化熔炉中的尾气产生量,降低了炉内反应压力,提升了操作安全性,提高了玻璃固化体性能。

2 罐式煅烧法

罐式煅烧法^[5,8-10]由美国太平洋西北实验室在 20 世纪 60 年代进行开发并用高放废液进行了

工程规模验证,起到废液减容的目的。罐式煅烧法的主要工艺设备是煅烧罐。高放废液按一定速率注入到多段加热炉的金属罐中进行加热,罐内温度达到 800~900 ℃。高放废液迅速蒸发浓缩在罐壁结垢形成一薄层的灰饼,饼层在高温下煅烧分解积聚于罐下部,同时逐渐加厚而降低了罐壁与沸腾渣泥之间的传热性能,随着加料继续,煅烧物和废液两相界面不断上升,当煅烧物装填到金属罐体积的 3/4 时停止进料(图 1)。此时饼层从罐壁向内生长,由罐底向上生长,继续加热将液体蒸干直至满罐完成高放废液的煅烧。

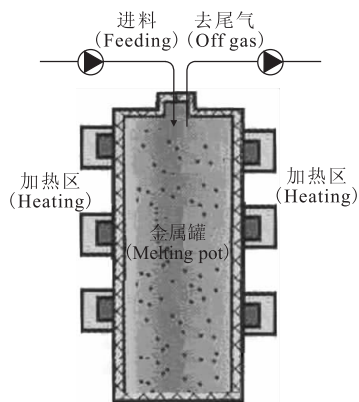


图 1 罐式煅烧法
Fig. 1 Pot calcination

罐式煅烧法工艺设备简单,高放废液在罐内加热时间长,受热充分,煅烧处理成本低,可适用于组分变化范围很大的高放废液,具有减容效果显著的优点,但因间歇式批式操作、单个罐体的生产能力低、水分的变化不均匀和煅烧产物质量差不易回取等缺点,在煅烧过程中煅烧物可能会出现熔胀冒顶的现象,引起高放废液跑冒事故。罐式煅烧法不适用于连续操作玻璃固化。

国内外根据罐式煅烧法特点进行了技术改进,将高放废液与玻璃基材一同在罐体内熔融形成玻璃固化体,开发了一步法罐式玻璃固化工艺。1969 年法国^[11]建成投产的中间规模工厂 PIVER,采用中频感应加热器 10 kHz 的罐式玻璃固化法,金属罐分为若干区,废液在罐中蒸发,与玻璃形成剂一起熔融、澄清,最后从下端冻融阀排出熔制好的玻璃。但在加热过程中罐体内的熔融程度不同,使各段温差较大,操作运行很难平稳,同时随着温度的升高,大量的挥发组分蒸汽溢出,如排放不及时会滞留在罐上部,导致温度降低,蒸汽冷凝

成液体,黏附在罐壁上,这都对玻璃固化体的质量有很大影响。20 世纪 70 年代,中国原子能科学研究院开发完成 1:1 冷装置液态加料罐式煅烧法玻璃固化工艺,开展了玻璃固化配方、钎行为、高放废液脱硝和基础玻璃料配制等多项研究,但在研究过程中发现罐式煅烧法工艺不连续生产、处理高放废液能力较小、生产成本高、对设备腐蚀性较强等缺点^[9]。

3 喷雾煅烧法

喷雾煅烧法由美国在 20 世纪 60 年代研究用于处理放射性废液,将它作为高放废液处理的中间过程与玻璃熔融炉相结合或者将喷雾煅烧后的产品暂存或待固化。

喷雾煅烧装置(见图 2)主要由进料系统、煅烧炉系统(包括雾化喷嘴、过滤器和振动器)、冷凝系统和气体净化系统等组成。该工艺流程首先将废液经泵提升通过管道过滤器过滤后由雾化机装置将料液以雾滴状态从煅烧室顶部中央喷入炉腔,液滴垂直通过煅烧室被依次蒸发、干燥和煅烧,同时通过安装在炉体外侧面振动器的间歇振动来减少物料在炉内表面的沉积和结垢,煅烧产物依靠重力和振动作用掉入排料斗,去贮存或者直接去熔炉^[12-13]。

喷雾煅烧法是一个连续的热化学反应过程,适用于组分变化范围大的高放废液,设备装置的结构简单,操作连续可控,自动化程度高,开车和停车快速简便,同时具有装置中煅烧物的滞留体积小、减容比大和生产能力大等优点。废液的雾化对于废液的煅烧处理是关键技术,因在长期使用过程中,加料会使喷嘴发生磨损和喷雾室结垢,

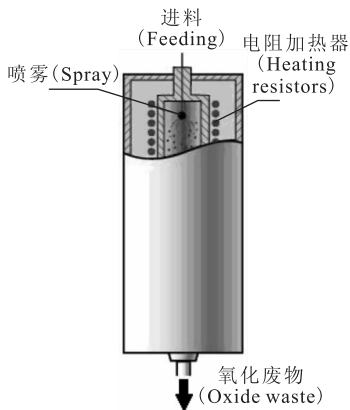


图 2 喷雾煅烧法
Fig. 2 Spray calcination

喷嘴头的磨损将影响喷雾效果,并导致喷雾室结垢,对有时难于操作的进料溶液需要很好的控制流速。

夏尔·富歇隆等^[14]采取移动式喷雾煅烧的方法处理低水平放射性废液,主要流程是在低水平放射性废液雾化前先调节 pH 值到中性(6~8),再通过喷雾干燥器从圆锥形的煅烧室顶部喷入,出口温度保持为 105~150 ℃ 之间,液体瞬时蒸发,形成相互不聚集在一起和不粘在室壁上的干燥颗粒,由加热温度为 400~500 ℃ 的热空气将干燥颗粒从底部带走,得到平均粒度大约为 26 μm、比重 0.57、湿度小于 0.05% 的固体颗粒。中国辐射防护研究院安鸿翔等^[15]在国内首次采用旋转式雾化并流喷雾干燥、气流式雾化并流喷雾干燥和气流式雾化混合流动喷雾干燥三种喷雾干燥方式处理 21 g/L 的国内核电站模拟含硼废液,这三种方式的减容系数为 0.22~0.27,均得到了流动性良好的粉体,其中气流式雾化并流喷雾干燥方式所得粉体的含水率最小。

4 流化床煅烧法

流化床煅烧法^[5,8](图 3)发展始于美国阿贡国家实验室,它是由固化硝酸铝及氟化锆-硝酸铝废液发展起来的,其工艺是采用压空喷雾喷嘴将高放废液连续、定量、均匀地喷洒到高温流态化的惰性粒子表面(800~900 ℃),使其连续搅动(即流化),废液与高温流化颗粒介质接触,瞬间被干燥并转化成金属氧化物覆盖在床粒层上,粒子有

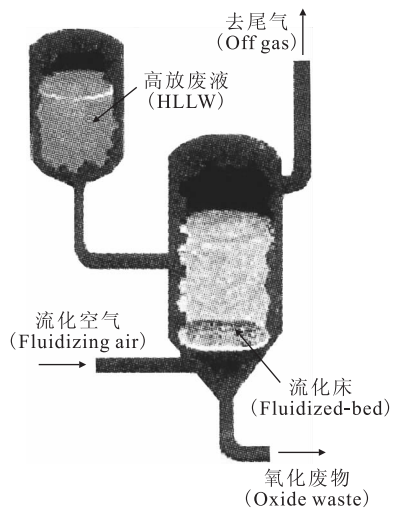


图 3 流化床煅烧法
Fig. 3 Fluidized-bed calcination

不断增大的趋势,但因颗粒间的相互碰撞和磨损,产生大量微小颗粒和粉尘,最后通过床面上的溢流管和床层下部气体分布板上的排料管排出,从煅烧器出来的气体中所带煅烧物用旋风分离器从气流中除去,再回到主流颗粒中。

流化床煅烧能连续生产,具有良好的传热特性、单位体积设备的处理能力较高、煅烧产物易于气动输送等优点。在高放废液煅烧过程中,除钌以 RuO_4 的形态随气体挥发外,大部分裂变产物都赋存于煅烧产物中,如普雷克斯废液用流化床煅烧时,99% 以上的硫酸根和 99% 氟化物留在煅烧物中,同时适当提高煅烧温度能降低或消除煅烧过程中的干扰因素,减小炉内温度波动,床内温度均匀稳定。但流化床内气体速率很高,对物料的均匀性要求较高,使得处理范围受到限制。此外在停工过程,为消除进料停止时流化床内因裂变产物衰变热的释放引起的过热而造成设备的损坏,需要将床内装料冷却或将床内装料倒出。

美国爱达华国家工程实验室建立了一套新废物煅烧设施(NWCF),采用流化床煅烧技术将军用后处理产生的高放废液(不含铀)蒸干并转化为氧化物固体颗粒,但不用于玻璃固化处理而是装入不锈钢筒内,密封后贮存在地下的混凝土窖内长期储存。

5 回转煅烧法

回转煅烧法^[5,16]在许多生产行业广泛应用于对物料进行机械、物理或化学处理,它是以一个微倾斜的转筒为主体部分,将高放废液由给料装置送入到回转炉的高端,物料在翻转的炉壁带动下,沿转轴缓慢地向低端流动,同时物料、炉内逆行的

高温烟气和炉壁三者之间以热传导、对流和热辐射方式相互进行着能量交换完成热传递、化学反应、结构变化等物理化学反应,实现高放废液的蒸发、干燥、煅烧等工艺过程的方法。回转煅烧炉的温度变化范围较大,物料温度在 1 000 ℃ 左右,整个系统运行始终处于负压状态,使放射性气体及灰分由低端向高端流动有组织地排放,煅烧产物从炉的低端排出。炉内空间既为热解反应提供了充分的空间又可同时作为生成的挥发物流出通道(图 4^[17])。

回转煅烧炉传热过程主要包括炉内、炉壁和炉外三部分。回转炉内的温度依次分几个不同温度逐渐升高的区域,物料在炉内高温状态下持续时间长,炉内气体湍流程度高,搅拌效果很好,气、固体接触良好,物料在回转炉高温状态下持续时间长,有利于物料煅烧处理,炉内无移动的机械组件,操作稳定,控制方便,能实现连续出料,产生的二次废物较少,同时煅烧后的氧化物比表面积大,易于后续固化处理,缺点是过量空气需求高,整个系统对气密性要求高,排气中粉尘含量高,热效率较低。

法国经过 20 年开发研究(1957—1978 年),世界上第 1 个玻璃固化设施马库尔 AVM(回转煅烧炉+感应加热金属熔炉)投入运行,煅烧炉的两端用滚珠轴承支撑,高放废液从回转煅烧炉上部不断地注入转化为煅烧物再由下密封端直接落入感应加热金属熔炉内,与玻璃形成剂一起熔制成玻璃,为了防止高放废液在煅烧炉内烧结,在废液进入煅烧炉之前,必须与添加剂混合均匀。截至 2012 年底,法国采用该项工艺处理的高放废液放射性活度占世界上已处理高放废液总放射性的 97% 以上^[8,18-19]。澳大利亚科

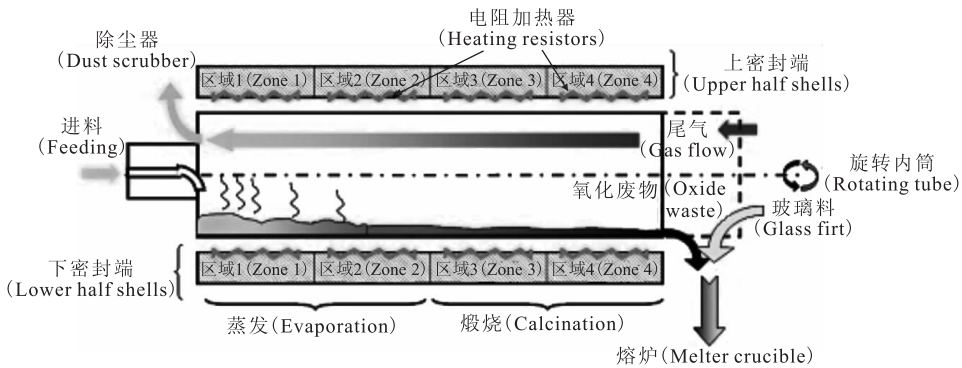


图 4 回转煅烧法^[17]
Fig. 4 Rotary kiln calcination^[17]

学家^[20]在采用回转炉煅烧高放废液时,为了提高煅烧产物质量,防止形成可溶性铯相,降低固化体性能,煅烧过程在氦气的还原条件下,研究了不同含量 H_2 对煅烧产物的影响。

6 结束语

综上所述,几种常见的煅烧方法在高放废液预处理中都有各自的适应性和优缺点,为了实现高放废液固化处理的全流程工艺“液体进料—煅烧物—玻璃熔融—玻璃出料”的目的,结合我国高放废液的特点,在选择预处理煅烧工艺时,除考虑煅烧工艺技术的安全设计、材料允许腐蚀程度和二次废物处理等情况外,还应借鉴国外先进技术和已有工程应用的成功运行经验,因此目前选择回转煅烧法工艺技术预处理高放废液是较为现实可行的、安全的途径,同时为了提高煅烧产物的质量和产量,还应研究在回转炉中不同煅烧工艺条件下对高放废液煅烧过程的影响、放射性核素在煅烧产物中的分布以及高放废液的煅烧机理,为我国探索研究高放废液玻璃固化处理技术的工程应用提供理论指导和技术经验储备。

参考文献:

- [1] 罗上庚.放射性废物概论[M].北京:原子能出版社,2003:38.
- [2] Ugglä Y. Risk and safety analysis in long-term perspective[J]. Futures, 2004(36): 549.
- [3] 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(2):99-102.
- [4] 罗上庚.玻璃固化国际现状及发展前景[J].硅酸盐通报,2003(1):42-48.
- [5] 罗上庚.放射性废物处理与处置[M].北京:中国环境科学出版社,2007:130-140.
- [6] Larson D E, Bonner W F. High-level wastes vitrification by spray calcination/in-can melting: BNWL-2092[R]. Washington: Pacific Northwest Laboratories, 1976: 21-25.
- [7] 周书葵,娄涛,庞朝晖,等编.放射性废水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2012:136-138.
- [8] 孙东辉,浦永宁,于喜来,等.高放废液玻璃固化电熔炉技术[M].北京:原子能出版社,1995:326-327.
- [9] 顾忠茂.核废物处理技术[M].北京:原子能出版社,2009:368-370.
- [10] IAEA. Design and operation of high-level wastes vitrification and storage facilities: IAEA-Tecd-339[R]. Vienna: IAEA, 1992: 2-9.
- [11] Doquang R, Pluche E, Ladirat Ch, et al. Review of the French vitrification program[C]// The International Youth Nuclear Congress (IYNC), Toronto, Canada, May 9-13, 2004.
- [12] Gay R L, Grantham L F, Mckenzie D E. Volume reduction of reactor wastes by spray drying [J]. Proc of the Symposium on Waste Management, 1983(1): 347.
- [13] 许利华.放射性废液的喷雾煅烧[J].核动力工程,1990(4):81-84.
- [14] 夏尔·富歇隆,让·雅克·菲唐,埃尔韦·雅尼奥.放射性废液处理:中国 1986106420[P].1986-10-04.
- [15] 安鸿翔,周连泉,范智文,等.模拟含硼废液喷雾干燥试验[J].辐射防护,2007(5):43-47.
- [16] 肖国俊.石油焦煅烧回转窑综合传热数学模型与数值模拟[D].湖北:华中科技大学,2007.
- [17] Chauvin E, VeyerFrench C. HLW vitrification experience[R]. France: AREVA, 2012.
- [18] 柳伟平,高振,范承蓉,等.法国高放废液玻璃固化技术最新进展[J].辐射防护,2014(6):404-406.
- [19] Naline S, Gouyau F, Robineau V, et al. Cold crucible retrofit[J]. Nuclear Engineering International, 2010(4): 13-17.
- [20] Vance E R, Lumpkin G R, Carter M L, et al. Incorporation of uranium in zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002(7): 1853.