

放射性废物热等离子体处理熔融炉温度分布 数值模拟及熔渣玻璃化配方初步研究

林 鹏¹, 秦余新², 吕永红¹, 向文元¹, 陈明周¹, 刘夏杰¹

(1. 中国广东核电集团中科华核电技术研究院有限公司, 广东 深圳 518124;

2. 中国广东核电集团大亚湾核电运营管理有限公司, 广东 深圳 518124)

摘 要: 目前核电厂放射性废物处理工艺具有高增容性的特点, 为最终废物处置带来很大的压力。针对高增容的处理现状, 介绍了放射性废物减容处理技术的研究重点——热等离子体技术; 通过数值模拟分析热等离子体熔融炉内的温度分布, 给出固定床熔融炉关键部位的最高可能温度约为 1 445 °C, 结合可选耐火材料探讨了炉体建造的可实现性。选取核电站 3 种典型的放射性技术废物进行模拟玻璃化配方实验, 在限定的熔融温度条件下, 得到符合我国核行业标准要求的玻璃固化体。

关键词: 放射性废物处理; 热等离子体; 数值模拟

中图分类号: TL941⁺. 32

文献标识码: A

核电厂在运行及维修过程中不可避免地会产生一定量的放射性废物, 这些放射性废物必需经过放射性核素稳定包容处理之后方可最终处置。目前, 对于固体放射性废物, 国内核电厂通用的处理工艺为水泥固化技术, 但其增容性过大, 给放射性废物处置带来很大的压力。对于有机废液等液体废物, 国内只能暂存于核电厂内部, 这样也带来很大暂存风险。随着核电厂运行数量的增加, 每年产生的放射性废物量将成倍增加, 势必会造成更大的处置压力, 增加最终处置费用和电站运行成本, 甚至影响到公众的安全。因此, 进行放射性废物减容处理技术的研究将越来越迫切和具有现实意义。

热等离子体处理技术具有减容、无机化、稳定包容放射性等优点, 且具有广泛的适用性, 几乎可熔融处理各种放射性废物, 成为放射性废物处理技术的研究重点^[1]。但由于热等离子体运行温度较高, 对熔融炉材料要求较为苛刻, 且由于需要水冷装置而降低了能量利用率。因此如何降低处理温度, 使其在无需水冷条件下运行成为等离子体处理技术应用的关键。本文通过数值模拟分析了等离子体熔

融炉内的运行温度, 并选取压水堆核电站 3 种常见的技术废物进行玻璃化配方实验, 通过组分调节, 降低了熔融温度, 保证了温度达到熔融要求, 从而为放射性废物处理中的广泛应用提供依据, 并为后续的最终处置提供参考。

1 放射性废物等离子体处理技术

热等离子体处理技术适用于大多数中低放射性废物处理, 尤其是不可燃废物的处理。对于有机废物, 热等离子体可使其有机成分分解, 分解后的小分子气体在有氧的环境下进一步燃烧。对于无机废物, 热等离子体产生的高温也可使无机成分熔融, 从而包容放射性核素, 冷却后形成固化体, 便于进行最终处置。热等离子体技术与其他热处理技术相比具有以下优点: (1) 具有高温和高能量密度; (2) 可处理高熔点的废物; (3) 烟气量较少; (4) 可处理混合废物, 降低处理前对废物的分类要求^[2]。热等离子体处理放射性废物的可靠性已得到实验验证, 图 1 为 3 种炉型的结构简图, 表 1 为已发展的 3 种炉型的主要技术特点。

收稿日期: 2012-07-15

作者简介: 林鹏(1983—), 男, 2008年毕业于上海交通大学机械与动力工程学院, 获硕士学位, 工程师。E-mail: lin_peng@cgnpc.com.cn

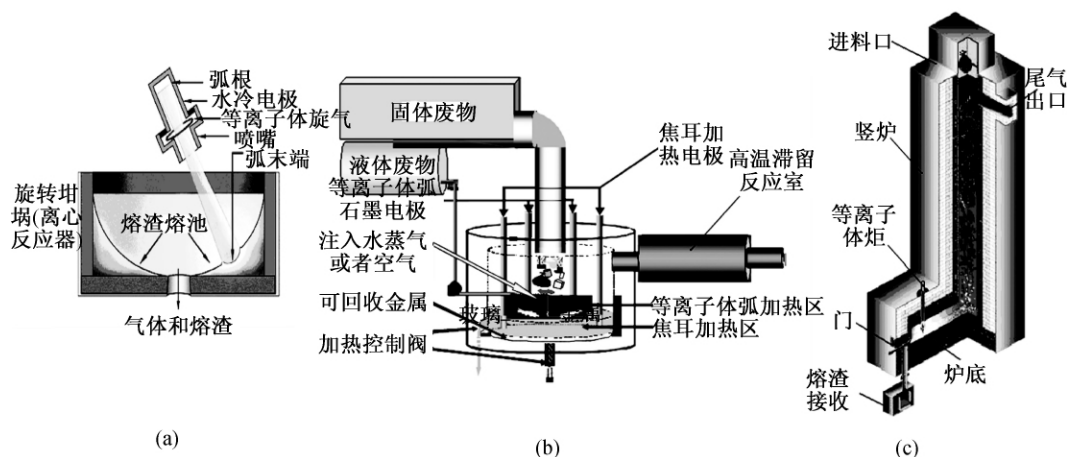


图1 典型等离子体炉示意图

Fig. 1 Sketch of typical plasma furnace

表1 国外主要热等离子体炉的技术特点

Tab. 1 Technical characteristics of main thermal plasma furnaces

研究机构	炉型	炉型介绍	炉型特点
美国 Retech 公司 ^[3]	等离子体离心处理炉	炉体为旋转坩埚(外壁水冷),非转移弧等离子体,炉内温度可达1 200 ℃~1 600 ℃,坩埚底部形成熔融体作为处理废物的熔池,并控制转速排放尾气和熔体,见图1(a)	炉体旋转使加热均匀,提高处理效率
美国西北太平洋国家实验室—麻省理工大学—电热解公司 ^[4]	等离子体增强熔炉	融合等离子体弧加热和电阻加热,3根直流石墨电极,使其中一根与另外两根极性相反,产生稳定等离子体弧;3根交流石墨电极,形成电阻加热;见图1(b)	(1)等离子弧产生所需高温; (2)电阻加热保持温度均匀
俄罗斯库尔恰托夫研究院—莫斯科科学和工业联合体 ^[5]	等离子体气化熔融炉	采用非转移弧等离子体加热,以空气作为工作气体,炉体采用竖炉设计,外壁无水冷却装置,见图1(c)	(1)进料与烟气走向相反,热量利用充分; (2)熔融区与尾气排出口温度梯度大,抑制放射性核素挥发

2 热等离子体熔融炉温度模拟

2.1 熔融炉结构

图2为热等离子体熔融炉结构简图,炉膛形状为圆柱形,炉膛高度约为1.6 m,炉膛熔融区内径为0.4 m,喉口区内径为0.3 m,烟气区内径为0.5 m;废物在炉膛底部受热熔融,3个等离子枪沿圆周方向三等布置在炉膛四周;等离子体熔融炉采用液态排渣的方法,出渣口设置在炉膛底部,采用上排烟的出烟方式,进料口设置在炉体的上部,炉墙采用4层耐火及隔热材料组成,由内至外依次为高铝砖、氧化铝空心球砖、粘土质隔热耐火砖和硅酸铝耐火纤维,熔融区在最内层额外敷设一层刚玉浇注料,以提高炉墙的耐火度。

2.2 计算模型

在热等离子体熔融炉结构基础上进行三

维实体建模。采用非结构网格进行网格划分,并对局部区域进行网格加密,提高计算精度,网格数为2 071 964。

对于炉体及炉膛内的温度场的计算主要包括:炉墙与炉膛内烟气的对流换热、炉墙自身的热传导、各层炉墙之间的热传导以及炉墙与外界空气的对流换热。对于流动与传热的耦合计算,将同时求解湍流流动方程和能量方程,以确定固体与流体交界面的表面换热系数。湍流模型采用标准 $k-\varepsilon$ 模型,速度压力修正采用 SIMPLEC (压力纠偏法) 算法,对流项按照二阶迎风格式处理,迭代计算中各返程的残余量不大于 10^{-4} 。

根据熔融炉的运行要求和设计要求设置以下边界条件,并进行相应简化处理:

(1) 入口条件:熔融炉的热源主要来源于沿炉膛圆周均匀分布的3个等离子枪,根据等

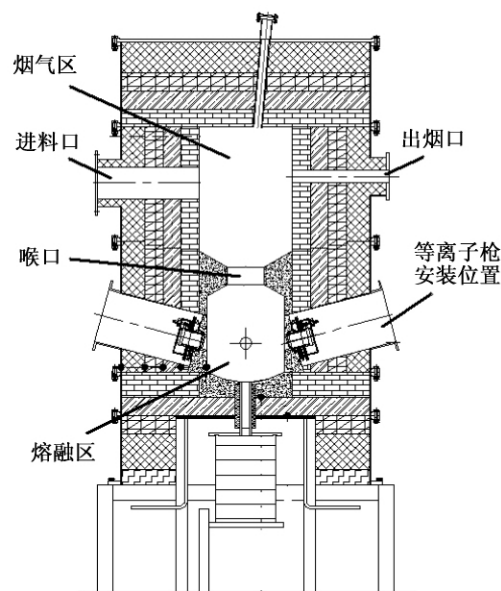


图2 热等离子体熔融炉结构简图

Fig. 2 Structure sketch of thermal plasma melting furnace

离子枪的设计参数,其外焰载气(N_2)的温度为 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$,每支枪的载气流量为 $20\text{ m}^3/\text{h}$;

(2) 出口条件: 出口条件为烟气出口,对于以可压流体为工作介质的出口条件均可选用压力出口,根据整个熔融炉的设计要求,选择其负压作为出口条件,为 -50 Pa ;

(3) 壁面条件: 采用流动与传热的耦合计算,炉墙与烟气的壁面边界选用 coupled 热边界条件,各层炉墙之间的壁面边界条件选用 coupled 热边界条件,炉墙与外界空气的壁面边界条件选用 convection 热边界条件,表面换热系数为 $13.966\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$,外界空气温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$;

(4) 简化条件: 为了模拟废物熔融消耗的热量,以典型焚烧灰为处理对象,处理量为 50 kg/h 。根据焚烧灰熔融焓^[6],在炉膛底部固体区域设置吸热内热源 $26.953\text{ kW}/\text{m}^3$,炉墙传热主要由热传导和对流换热完成,壁面条件见(3),采用批量处理方式,故不考虑排渣导出的热量,同时不考虑“冷帽”运行方式对炉膛温度分布的影响。

2.3 炉膛内温度分布

经过计算得出炉膛及炉墙的温度分布如图3、4、5所示,其中图3为等离子体熔融炉温度分布图;图4为炉膛内沿高度方向截面平均

温度分布曲线;图5为各层炉墙的最高温度和平均温度分布曲线。

由图3、4可知,熔融区在距炉底 0.2 m 高处截面平均温度最高,可达到 $1445\text{ }^{\circ}\text{C}$,随着高度的增加熔融区内温度降低至 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$,而由于喉口的存在,使温度进一步升高,可达到 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$,进入烟气区后,温度逐渐降低,烟气出口温度可降低至 $1013\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可以看出,熔融区温度完全可以满足各种配方的熔制温度要求,而喉口区的引入可以有效的提高熔融区温度,但烟气出口温度过高,易导致铯等核素挥发,不利于放射性核素包容。

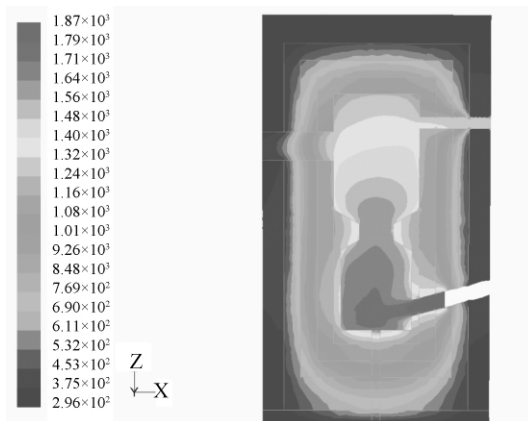


图3 熔融炉温度分布图

Fig. 3 Temperature field sketch of melting furnace

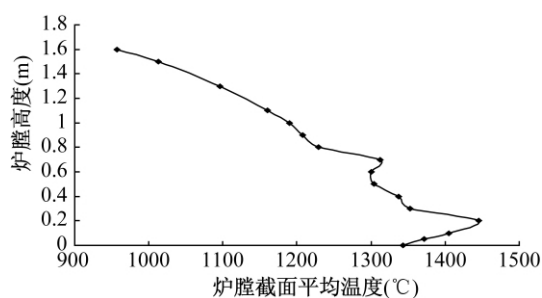


图4 炉膛截面平均温度分布曲线

Fig. 4 Average temperature distribution curve of hearth section

由图5可以看出,由内至外各层炉墙(分别对应为刚玉浇注料、高铝砖、氧化铝空心球砖、粘土质隔热耐火砖和硅酸铝耐火纤维)的最高温度依次为 $1230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $976\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $883\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $173\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。经查设计手册,各种耐火和隔热材料耐火度均能满足要求^[6]。

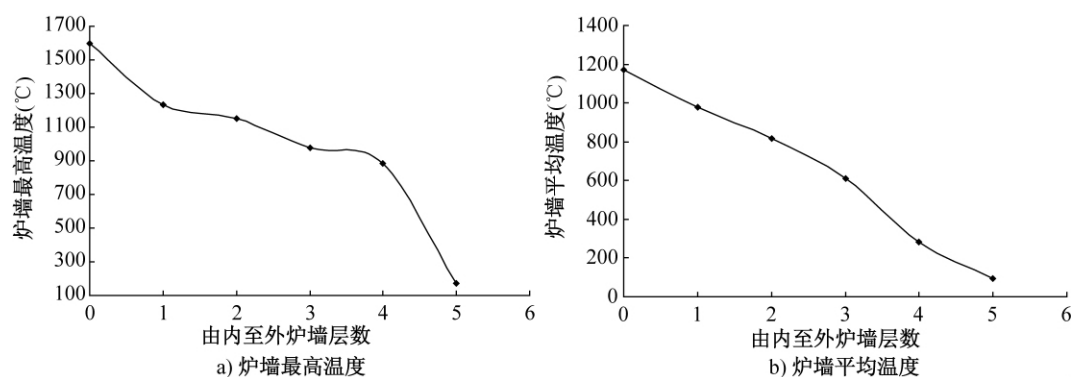


图5 炉墙温度分布曲线

Fig. 5 Temperature distribution of furnace wall

3 典型放射性废物玻璃固化配方实验

3.1 实验设备

SX2-8-16 电阻炉; F0110C 高温炉; 100 mL 刚玉坩埚; $\phi 10$ 石墨管; AG245 型电子天平; ICS 3000 离子色谱仪; IRIS-HR-DUO 型电感耦合等离子体发射光谱仪; 原子吸收光谱仪; 重锤自由落体冲击试验装置; NYL-30 型压力测试

机等。

3.2 材料、试剂

材料: 选取压水堆核电站 3 种常见技术废物(岩棉、玻璃纤维和棉制品焚烧灰), 其元素分析结果如表 2 所示。试剂: 硝酸、盐酸、氢氟酸、硼酸、氧化铝、碳酸钠、碳酸锶、氯化铯、三氧化二钴等。

表2 压水堆核电站 3 种常见技术废物灰化后成分

Tab. 2 Composition of three typical radioactive wastes of nuclear power station

材料	氧化物质量分数(%)									
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	CuO	TiO ₂	ZnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
岩棉(YM)	84.5	4.48	1.20	4.08	0.407	0.052	0.079	3.02	—	—
玻璃纤维(BX)	71.7	2.27	15.68	7.88	2.0	—	—	—	0.486	—
棉制品焚烧灰(MZ)	14.9	4.07	1.01	74.6	—	—	—	—	3.01	2.38

3.3 实验方法

称取适量模拟废物的化学试剂, 装入 100 mL 刚玉坩埚; 再按设计好的配方比例称取所需的基础玻璃添加剂以及示踪剂, 放置于研钵中研细, 仔细混匀后, 装入已装有废物样品的 100 mL 刚玉坩埚中。最后将坩埚送入厢式电阻炉内融制, 温度在 1 250 °C 左右, 融制时间为 3 h, 融制完成后将玻璃液倒入石墨管中定型, 在 500 °C 下退火 1 h, 在炉内自然冷却到室温。玻璃固化体制备完成后, 对其各种相关性指标进行测试, 测量的主要性能指标包括: 密度、化学稳定性以及机械稳定性等。

采用模拟放射性核素进行同位素示踪, 主要考虑模拟反应堆运行、维护期间产生的放射性核素, 包括裂变产物¹³⁷Cs、⁹⁰Sr 和活化产物

⁵⁸Co、⁶⁰Co, 故示踪元素暂定为用非放射性的 Sr、Co、Cs, 它们分别占固化体配方氧化物质量的约 0.2%。示踪元素的添加量确保示踪核素在达到或接近规定的浸出率上限时被检出, 且不会引起实验对象化学组成的显著变化。

示踪剂采用 Co₂O₃、SrCO₃ 和 CsCl, 其中 Co₂O₃、SrCO₃ 在高温下会分解产生 CoO(熔点为 1 795 °C)、SrO(熔点为 2 430 °C), 而 CsCl 沸点约为 1 290 °C, 故可保证在固化体熔制温度 1 250 °C 下示踪核素 Co、Sr 挥发很少, Cs 不会大量挥发。

3.4 玻璃化配方研究

玻璃固化配方的确定主要综合考虑三个方面: 1) 废物的化学成分分析结果; 2) 优化基础玻璃配方; 3) 在满足固化体性能的前提

下,充分考虑经济性,提高废物包容率,减少添加剂种类与数量。根据以上三个方面因素,拟定相应配方方案,再通过后续的性能实验进行检验与反馈,对配方进行相应的调整与优化。实验主要考察的因素包括硅硼比、钠含量。基础玻璃化配方如表 3 所示。表 4 为得到的 9 种玻璃固化配方,表 5 为相

应配方的性能参数,其中的浸出性能试验采用美国材料与试验协会 ASTM 的标准 ASTM C1220—2010 进行。

表 3 基础玻璃配方中氧化物成分

Tab. 3 Typical oxides in basic vitrification prescription

氧化物	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O
质量分数(%)	59.5	11.0	9.0	11.0	2.5	5.0	2.0

表 4 玻璃固化配方

Tab. 4 Prescription of vitrification

样品编号	玻璃固化体配方(%)				示踪剂添加量(%)			
	模拟废物	H ₃ BO ₃	Na ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Co ₂ O ₃	SrCO ₃	CsCl
YM-01	64.681	11.643	17.697	5.174	—	0.254	0.274	0.277
YM-02	61.487	15.987	16.823	4.919	—	0.241	0.246	0.298
YM-03	59.320	18.983	16.230	4.746	—	0.242	0.247	0.233
BX-01	86.767	12.472	—	—	—	0.242	0.252	0.267
BX-02	82.762	16.518	—	—	—	0.245	0.238	0.237
BX-03	77.156	22.062	—	—	—	0.260	0.269	0.253
MZ-01	44.974	12.121	14.325	—	27.971	0.183	0.238	0.188
MZ-02	33.980	12.950	14.101	—	38.275	0.206	0.275	0.212
MZ-03	22.731	13.773	14.372	—	48.505	0.186	0.243	0.190

表 5 玻璃固化体性能参数

Tab. 5 Properties of vitrified samples

性能参数	玻璃固化体样品								
	YM-01	YM-02	YM-03	BX-01	BX-02	BX-03	MZ-01	MZ-02	MZ-03
熔制温度(℃)	1 250	1 250	1 250	1 250	1 250	1 250	1 250	1 250	1 250
废物包容率 ¹⁾ (%)	187	163	148	694	376	350	96.6	58.5	32.5
密度(g/cm ³)	2.56	2.54	2.59	2.69	2.51	2.57	2.71	2.50	2.31
抗压强度(MPa)	48.0	57.6	52.8	81.7	72.1	85.6	82.5	87.4	88.2
抗冲击强度 (cm ² /J)	8.12	7.65	7.96	8.01	8.12	8.29	8.46	8.94	9.93
元素 Co 浸出率 (g·m ⁻² ·d ⁻¹)	1.89×10 ⁻⁴	1.60×10 ⁻⁴	1.30×10 ⁻⁴	5.30×10 ⁻⁴	4.60×10 ⁻⁴	2.00×10 ⁻⁴	8.0×10 ⁻⁶	5.61×10 ⁻⁶	2.96×10 ⁻⁵
元素 Cs 浸出率 (g·m ⁻² ·d ⁻¹)	— ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—
元素 Sr 浸出率 (g·m ⁻² ·d ⁻¹)	—	—	—	—	—	—	7.89×10 ⁻⁴	1.20×10 ⁻³	2.32×10 ⁻³
失重率(g·m ⁻²)	6.28	5.38	4.80	7.48	7.06	6.45	7.66	9.25	10.4

1) “废物包容率”是指被固化废物的质量与添加剂的质量之比; 2) “—”代表未检出, 其中 Cs 元素未检出可能与固化体融制过程中 Cs 部分挥发造成含量降低有关, 将在后续研究中进一步确定。

由表 4 可以看出, 3 种材料均可在 1 250 ℃ 温度下熔制成均匀的玻璃固化体, 但由于材料本身化学成分的差异, 需要添加不同的玻璃添加剂。SiO₂ 和 B₂O₃ 为玻璃网络形成剂, 3 种材料均需添加硼, 以达到玻璃体所需的 SiO₂/B₂O₃ 比; 而棉制品(MZ) 中 SiO₂ 含量明显不足, 因此还需要添加 SiO₂; Na₂O 是玻璃体的重要配料之一, 可降低玻璃的熔融温度, 岩棉

(YM) 和棉制品(MZ) 中添加了 Na₂O 以保证熔制温度; 在岩棉(YM) 样品中添加了 Al₂O₃, 以增强其化学稳定性及机械稳定性。

由表 5 可以看出, 由于玻璃纤维(BX) 样品中的添加剂最少, 故其废物包容率最大, 可高达 694%; 棉制品(MZ) 样品废物包容率最低; 除 MZ-03 外, 其余玻璃体密度都在 2.5 g/cm³ 以上; 3 种材料所制备的玻璃固化体的抗压强

度和抗冲击强度均满足了 EJ 1186—2005^[7] 的处置要求(抗压强度 ≥ 7 MPa,抗冲击强度 ≤ 12 cm²/J), Al₂O₃ 和 CaO 成分可提高玻璃固化体的机械性能,但实验结果并未得到体现;岩棉(YM)样品核素浸出率和失重率最小,化学稳定性最好,主要原因可能是由于 TiO₂ 的存在使玻璃表面形成富钛层提高了玻璃固化体的化学稳定性。

3 种材料的 9 种配方均可在 1 250 °C 温度下熔制成均匀的玻璃固化体,根据性能比较可选取 YM-03、BX-03 和 MZ-01 配方样品作为放射性废物热等离子体处理技术的配方进行相关实验。

4 结论及展望

根据热等离子体熔融炉温度场模拟分析以及压水堆核电站 3 种典型放射性模拟废物的玻璃固化体配方实验,可得到以下结论:

(1) 经数值模拟可知,在无水冷装置条件下,固定床式熔融炉内最高温度为 1 445 °C;熔融炉各层炉墙耐火度均可满足相应的温度要求,具有工业化的可能性。但烟气出口温度过高,易导致铯等核素的挥发,在技术应用中需采取进一步的保护措施,如“冷帽”运行操作方式等。

(2) 通过分析放射性废物焚烧灰成分,并调整玻璃化配方 SiO₂/B₂O₃ 比和 Na₂O 添加量,其性能基本满足 EJ 1186—2005 规定的最终处置要求,可在 1 250 °C 温度下熔制出均匀的玻

璃固化体,无水冷装置等离子体熔融炉温度满足其熔融条件。

(3) TiO₂ 的存在可在玻璃表面形成富钛层,提高了玻璃固化体的化学稳定性;但 Al₂O₃ 和 CaO 的添加并未达到提高玻璃固化体机械稳定性的效果,将在下一步的配方研究中重点分析研究。

参考文献:

- [1] IAEA. Application of thermal technologies for processing of radioactive waste [R]. Vienna: IAEA, 2006: 6–7.
- [2] 陈明周,吕永红,向文元,等. 核电厂中低放热等离子体处理研究进展[J]. 辐射防护, 2011, 31(5): 282–289.
- [3] Shuey MW, Ottmer PP. LLW Processing and operational experience using a plasma arc centrifugal treatment system [C]. Tucson, AZ: WM'06 Conference, 2006.
- [4] Environmental Technology Evaluation Center. Environmental technology verification report for the plasma enhanced melter [R]. Virginia, America Society of Civil Engineers, 2002: 1–62.
- [5] Sobolev IA, Dmitriev SA, Lifanov FA, et al. High temperature treatment of intermediate-level radioactive waste via radon experience [C]. Tucson, AZ: WM'03 Conference, 2003.
- [6] 王秉铨,高仲龙,谭忠良,等. 工业炉设计手册[M]. 北京:机械工业出版社, 2008: 105–106.
- [7] 核工业标准化研究所. EJ 1186—2005 放射性废物体和废物包的特性鉴定[S]. 北京:核工业标准化研究所, 2005–04–11.

Temperature Simulation of Thermal Plasma Melting Furnace for Disposal of Radioactive Waste and Preliminary Research of Vitrification Formula

Lin Peng¹, Qin Yuxin², Lv Yonghong¹, Xiang Wenyan¹, Chen Mingzhou¹, Liu Xiajie¹

(1. China Nuclear Power Technology Research Institute, Guangdong Shenzhen 518124;

2. Daya Bay Nuclear Power Operations and Management Co., Ltd, Guangdong Shenzhen 518124)

Abstract: Radioactive waste treatment techniques currently used in nuclear power plant increase the volume

(下转第 219 页, Continued on page 219)

9.961 min、20.39 min 和 2.03 min) 因此,其气溶胶样品中未检出人工放射性 γ 核素(^{13}N 、 ^{11}C 和 ^{15}O 核素活度浓度均低于仪器探测下限)。

4 结论

BEPC II 的束流能量高,但是束流强度较低,在 高能加速器中属于低功率装置,经过适当的防护和管理,在正常运行条件下,对环境的辐射水平影响很小。

非常感谢中国科学院高能物理研究所李建平、李铁辉、张清江和郭新明等同志的大力协助,并提供大量参考资料。

参考文献:

- [1] 吴靖民. 北京正负电子对撞机运行对环境辐射影响的实测分析[G]//全国辐射环境管理学术研讨会论文集. 天津,1994.

Radiation Survey for Final Acceptance of Beijing Electron-Positron Collider II Project

Jiang Jing¹, Que Ji¹, Du Juan², Hu Xiang², Ma Guoxue², Song Fuxiang², Gu Hongkun²

(1. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100082;

2. Beijing Radiation Safety Technology Center, Beijing 100089)

Abstract: The project of Beijing Electron-Positron Collider II (BEPC II) was successfully completed in May 2009 and Beijing Radiation Safety Technology Center carried out the radiation survey for the final acceptance of BEPC II. The results showed that, in normal operation, the maximum annual effective dose for the occupational staff was 2.03 mSv and 11.7 μSv for the public, both were less than the specified limits. The power density values measured at sensitive points in the electromagnetic environment inside and outside of the experimental area were lower than the national standard limit of 0.4 W/m². The activity density of natural radionuclide in the soil samples fell in the range of natural activity density. For the secondary loop cooling water from BEPC II electron linac the total alpha activity concentration was 0.03 Bq/L and the total beta activity concentration was less than 0.014 Bq/L, both were below the standard limit. The total alpha and the total beta activity concentrations in the groundwater were both less than 0.1 Bq/L as class I groundwater.

Key words: collider; radioactive level; environmental monitoring

(上接第 211 页,Continued from page 211)

greatly and bring much pressure on final disposal; Thermal plasma treatment as a crucial technique to reduce the waste volume is introduced. How to improve the efficiency of the plasma energy is the limiting factor of concern. In this paper, the temperature field of thermal plasma melting furnace is simulated, the maximal temperature of fixed bed melting furnace is calculated (about 1445 °C). According to the optional fire-resistant materials, the feasibility of furnace fabrication is discussed. Vittrification formulas for three typical radioactive wastes are tested with their feasibilities being analyzed then. Finally, the prospect of thermal plasma techniques of radioactive waste is discussed, and issues for future study are raised.

Key words: radioactive waste treatment; thermal plasma; numerical simulation