

# 煅烧温度和蔗糖添加量对模拟高放废液 煅烧物性能的影响

贺 诚, 张 华\*, 李 争, 孙惠琳, 张克乾, 李 扬

中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 在两步法冷坩埚玻璃固化工艺中, 高放废液在回转煅烧炉内蒸发、脱硝、煅烧成金属氧化物后掉落到冷坩埚内和基础玻璃珠一起熔融成玻璃固化体。冷坩埚对煅烧物的含水率、堆积密度、硝酸盐分解率等性能有一定的接收要求。本工作研究了蔗糖和煅烧温度对煅烧物性能的影响, 试验结果表明: 蔗糖添加过多会导致煅烧物平均粒径和堆积密度变小, 夹带现象加剧; 蔗糖添加过少会使煅烧物中硝酸盐的分解率略低; 在现有的煅烧温度下, 蔗糖添加量为 10~30 g/L 适宜。当蔗糖添加量为 20 g/L 时, 降低煅烧温度会增加煅烧物的堆积密度, 减少煅烧过程中的夹带, 但也会导致含水率增加, 硝酸盐分解不完全。从煅烧物的含水率、堆积密度、粒径、夹带、硝酸盐分解等性能综合考虑, 推荐的回转煅烧炉煅烧段 3 区工艺温度为 750~800 °C, 蔗糖添加量为 10~30 g/L。本研究优化了煅烧工艺条件, 为推动两步法冷坩埚玻璃固化技术推向工程化具有一定的意义, 同时降低煅烧温度能节约运行成本。

**关键词:** 模拟废液; 分解; 回转煅烧; 蔗糖; 温度

中图分类号: TL941.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)01-0068-10

doi: 10.7538/hhx.2025.47.01.0068

## Effects of Calcination Temperature and Sucrose Additive Amount on Properties of Simulated High Level Liquid Waste Calcinate

HE Cheng, ZHANG Hua\*, LI Zheng, SUN Hui-lin, ZHANG Ke-qian, LI Yang

Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

**Abstract:** In the two-step cold crucible induction melting vitrification process, high-level radioactive waste is evaporated, denitration, and calcined in the calcination furnace firstly, ultimately becoming a metal oxide calcined material with a certain size. Then the calcined material falls into the cold crucible induction melting, it will form a glass solidified product together with the basic-glass beads through the transfer device at the tail of the furnace. It has certain acceptance requirements for the moisture content and nitrate decomposition rate of calcined materials during melting process, and in order to facilitate calcinated product transportation and reduce material loss, the particle size, packing density, and entrainment amount of the calcined material also need to be controlled within a certain range. This work focuses on the calcination process of simulated high-level radioactive waste(HLW) in a power reactor with a fuel

收稿日期: 2023-12-13; 修订日期: 2024-06-07

基金项目: 后处理专项科研项目(BG202312100403)

\* 通信联系人: 张 华

consumption of 55 GWd/tU. Some process parameters have been confirmed based on the previous laboratory research results. However, it was found that the calcinate particles were too fine and the bulk density was too low, which could lead to blockage of the calcination furnace head during long-term operation in engineering applications. In order to solve this problem, the research group conducted a study on the effects of sucrose additive amount and calcination temperature on the properties of calcined materials. The moisture content, bulk density, and particle size distribution of the calcined material were measured, the XRD, XRF, and free nitrate concentration of the calcined material were analyzed. The experimental results show that excessive sucrose addition can lead to a decrease in the average particle size and bulk density of calcined materials, exacerbating the entrainment phenomenon. Too little sucrose will slightly lower the decomposition rate of nitrate in calcined materials. At the current calcination temperature, the sucrose addition amount is appropriate at 10-30 g/L. When the amount of sucrose added is 20 g/L, reducing the calcination temperature will increase the bulk density of the calcined material and reduce the entrainment during the calcination process, but it will also lead to an increase in water content and incomplete decomposition of nitrate. Taking into account the properties of the calcined material such as moisture content, bulk density, particle size, entrainment, and nitrate decomposition, the recommended process temperature for the rotary furnace calcination section zone-3 is 750-800 °C, with a sucrose addition amount of 10-30 g/L. This study optimizes the calcination process conditions, which has certain significance for promoting the engineering of two-step cold crucible glass curing technology, and reducing the calcination temperature can save operating costs.

**Key words:** simulated waste liquid; decomposition; rotary calcination; sucrose; temperature

在两步法冷坩埚玻璃固化工艺中, 高放废液从回转煅烧炉的炉头进料, 经过蒸发、脱硝、煅烧后变成具有一定颗粒度的金属氧化物<sup>[1-2]</sup>, 然后和冷坩埚内的基础玻璃珠熔融为玻璃固化体。因为高放废液处于硝酸体系中, 酸度为 2~2.5 mol/L, 硝酸在蒸发的过程中对设备有较大的腐蚀, 同时在蒸发过程中, 硝酸的沸点随着硝酸浓度的增加而逐渐增加<sup>[3-5]</sup>, 所以为了增加硝酸的蒸发效率, 同时减少硝酸对设备的腐蚀, 高放废液在回转煅烧过程中需要添加脱硝剂以促进硝酸的分解。同时为了减少冷坩埚内玻璃和煅烧物的熔制时间, 在煅烧过程中需要使煅烧物中的硝酸盐尽量分解, 虽然大部分硝酸盐在设定的煅烧温度下能实现完全分解, 但有部分硝酸盐的分解温度较高, 若其在回转煅烧炉内的停留时间过短, 则无法实现硝酸盐的完全分解, 影响煅烧物的产品质量。

常用的脱硝剂为甲酸、甲醛和蔗糖<sup>[6-9]</sup>。甲酸和甲醛脱硝能减缓硝酸挥发对设备的腐蚀, 同时也能增加废液的蒸发效率, 但由于它们是液态脱硝剂, 在炉内停留时间短, 无法在回转煅烧炉的后段与硝酸盐反应。而蔗糖是固态脱硝剂, 一方面能与硝酸反应, 另一方面其分解产物(葡萄糖

和果糖)有助于硝酸盐的分解, 而且蔗糖作为一种还原剂能抑制 Ru、Cs 等易挥发元素的挥发<sup>[10-12]</sup>。所以相对于甲酸、甲醛等液态脱硝剂, 在回转煅烧炉工艺上用蔗糖作为脱硝剂是更合适的选择。

李争等<sup>[8]</sup>在实验室阶段研究了蔗糖脱硝的机理和其对高放废液煅烧物的性能影响, 贺诚等<sup>[13]</sup>在实验室阶段研究了煅烧温度对高放废液煅烧物的性能影响, 得出了较为合适的煅烧温度和蔗糖添加量, 在工程放大阶段, 本课题组采用 1 : 8 的糖硝比(蔗糖添加量 80 g/L)和 850 °C 的煅烧温度作为工艺参数, 但是在实际工程应用时发现煅烧物颗粒过细, 堆积密度过小, 长时间运行会导致回转煅烧炉炉头堵塞。这是因为煅烧温度和蔗糖添加量都是影响高放废液中硝酸盐分解、煅烧物性能的主要影响因素。通常来说, 煅烧温度越高, 硝酸盐分解越完全, 但温度越高能耗越大; 蔗糖添加量越多, 更能促进硝酸盐分解, 但添加量过高会导致煅烧物堆积密度过小, 颗粒过细, 影响其顺利输送。所以在现阶段, 迫切需要探究蔗糖用量和煅烧温度对硝酸盐分解、煅烧物性能的综合影响, 选取最合适的蔗糖添加量和回转煅烧炉后两区温度, 以优化工艺运行参数, 同时减

少运行能耗,降低运行成本。

## 1 试验过程

### 1.1 主要仪器与装置

HC103型水分测定仪,梅特勒-托利多(上海)有限公司;10目、18目、35目不锈钢标准筛,北京祥宇伟业仪器设备有限公司;ARL ADVANT XP型X射线荧光光谱仪,美国热电公司;D8 Venture型X射线衍射仪(XRD),Bruker公司。

图1为回转煅烧炉装置示意图,回转煅烧炉分为四区加热,一到四区加热温度分别为600、640、850、880℃,回转煅烧炉转速为30 r/min,高放废液从炉头进料口进料,经过蒸发煅烧后煅烧物从炉尾出料口出料,产生的氮氧化物和水蒸气通过风机从炉头尾气管抽走。

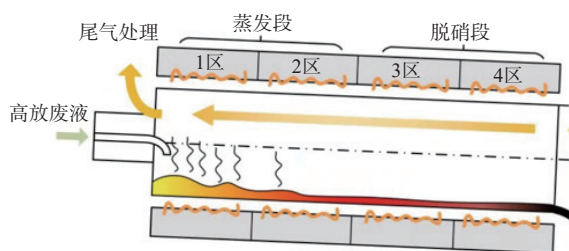


图1 回转煅烧炉装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of calciner

### 1.2 模拟废液和渣水组分

废液源项为我国后处理大厂运行过程产生的高放废液。工艺试验用燃料为55 GWd/t(以U计)的动力堆含渣水模拟高放废液,其中渣水的主要成分为Zr,来自于乏燃料切割过程产生的不溶性残渣。

渣水与高放废液的体积比为3.6:1,经过计算后得出含渣水的模拟高放废液组分列于表1。

### 1.3 试验流程

试验流程:模拟高放废液暂存于模拟废液储罐,试验前通过液体进料单元将废液注入供液罐。试验开始后,开启回转煅烧炉加热,调到设定的转速,待达到设定温度且回转煅烧炉内温度平衡后,向回转煅烧炉通入去离子水(目的是为了缓解进液后炉内的压力变化),待炉内温度和压力稳定后停止通水,液体进料单元通过供液罐和添加剂罐向炉内分别进模拟废液和蔗糖,产生的煅烧物进入煅烧物暂存罐。

表1 含渣水的模拟高放废液组成

Table 1 Composition of simulated high-level radioactive waste containing slag water

组分	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	组分	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
NaNO <sub>3</sub>	13.99	SeO <sub>2</sub>	0.29
AgNO <sub>3</sub>	0.16	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.41
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.54	SnO <sub>2</sub>	0.22
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.29	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.39
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.38	TeO <sub>3</sub>	1.85
CsNO <sub>3</sub>	4.82	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1.80
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.41	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	17.67
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.46	NaMnO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1.72
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5.32	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.41
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	22.11	RbNO <sub>3</sub>	0.79
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	13.62	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9.53
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.50	Ag	0.001
ZrO <sub>2</sub>	5.84	Σ	125

注:模拟高放废液为燃料为55 GWd/t(以U计)的动力堆含渣水模拟高放废液;其中La代替U, Ce代替Pu, Nd代替Np、Am和Cm, Co代替Ru和Rh, Ni代替Pd, Mn代替Tc, Ru/Rh/Pd用银粉替代,锆用氧化锆替代;废液中硝酸浓度为2 mol/L

#### 1) 回转煅烧炉启动

首先将回转煅烧炉的转速调至5~10 r/min,同时将回转煅烧炉各加热段按预先设定的程序升温,待达到目标温度后调节转速至设定转速,进料系统以80 L/h的速率通入纯水,借由水受热蒸发吸热来尽可能将炉内温度分布接近通入高放废液时的温度分布,同时开启尾气系统的循环泵和风机,调节补气阀使负压维持在-1000~-200 Pa之间,待温度重新稳定后开始以额定流量进模拟废液。

#### 2) 回转煅烧炉运行

进料后继续调节补气阀使回转煅烧炉头炉尾压差保持稳定在-500~-300 Pa内。

#### 3) 回转煅烧炉停炉

试验达到预定时长后关闭进料系统;停止进料30 min后,关闭压空冷却、风机、尾气系统循环泵,关闭回转煅烧炉加热系统,调节回转煅烧炉转速在5~10 r/min使炉管缓慢降温。

### 1.4 试验条件及分析

试验条件列于表2。每次试验从开始进料后1 h进行第一次取样,此后每隔2 h进行一次取样。

#### 1) 堆积密度的测量

称取质量为 $m$ 的煅烧物置于量筒内,稍微振

表2 试验条件  
Table 2 Test conditions

No.	后两区煅烧温度/°C	蔗糖添加量/(g·L <sup>-1</sup> )
1	850, 880	0
2	850, 880	10
3	850, 880	20
4	850, 880	30
5	850, 880	40
6	850, 880	50
7	850, 880	60
8	800, 830	20
9	750, 780	20
10	700, 730	20

荡后读取其体积  $V$ , 此时煅烧物的堆积密度  $\rho = m/V$ , 此处值得注意的是, 对于粒径较为分散的煅烧物, 尽量使细颗粒充分的填充于粗颗粒的缝隙内以减小误差。

2) 含水率的测量

首先测量不同粒径煅烧物的含水率: 随机选取少量不同粒径的煅烧物密封研磨, 过 100 目标准筛, 然后准确称取适量 (0.6~0.7 g) 该粒径过 100 目标准筛后的煅烧物, 将其均匀铺在水分测定仪的托盘上, 合上盖子, 在 130 °C 下加热干燥, 随着水分的蒸发样品质量减少, 加热约 140 s, 样品质量减少量不超过 1 mg 后, 将样品的质量减少量除以样品干燥前的质量得到煅烧物的含水率 (%)。

该煅烧条件下得到的煅烧物的平均含水率  $A$  的计算公式为:

$$A = \sum (A_i \times X_i) \quad (1)$$

其中:  $A_i$  为不同粒径煅烧物的含水率,  $X_i$  为不同粒径煅烧物所占的质量百分数。

3) 粒径分布的测量

将煅烧物分别依次过 10 目、18 目和 35 目的标准筛, 然后分别称重, 得到粒径分别在 >2 mm、1~2 mm、0.5~1 mm、<0.5 mm 范围内的煅烧物质量百分数。同时根据粒径分布的数据计算一批煅烧物的平均粒径, 以便更加直观地描述煅烧物的粒径大小。根据经验, 将粒径 >2 mm 的煅烧物平均粒径定为 3 mm, 粒径在 1~2 mm 的煅烧物的平均粒径定为 1.5 mm, 依此类推, 定义煅烧物的平均粒径  $\Phi$  (mm):

$$\Phi = \sum \Phi_i \times x_i \quad (2)$$

其中:  $\Phi_i$  为不同粒径范围内的煅烧物的平均粒径,  $x_i$  为不同粒径范围内煅烧物所占的比例。

4) 夹带量分析

根据物料衡算计算各种煅烧条件下煅烧物的夹带量。

5) XRD 分析

煅烧物研磨过 200 目标准筛后进行 XRD 测量, 测量条件: Cu K $\alpha$  射线, 波长 0.154 18 nm, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描范围  $2\theta=10^\circ \sim 70^\circ$ , 步长 0.01°, 扫描速率每步 0.8 s。

6) 元素相对含量的测量

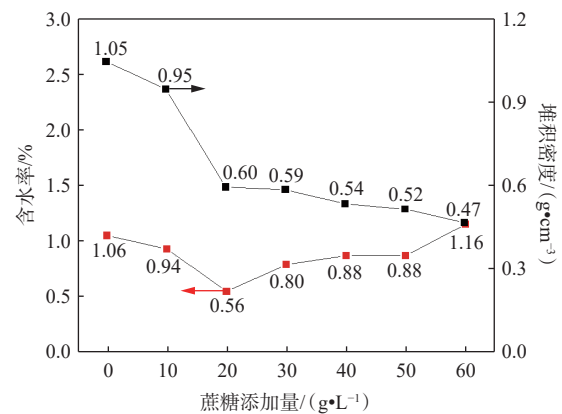
煅烧物经研磨过 200 目标准筛后用 X 射线荧光光谱法测量各元素在煅烧物中的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 蔗糖添加量对煅烧物含水率和堆积密度的影响

在回转煅烧炉与冷坩埚联动运行时, 冷坩埚内的气流通过回转煅烧炉的出料口进入回转煅烧炉, 其与回转煅烧炉内产生的尾气一起被抽到尾气系统。煅烧物密度的大小会影响煅烧物能否抵抗冷坩埚的尾气压力从而顺利进入到冷坩埚内, 但煅烧物密度的测量较难, 堆积密度可作为一个参考。

图 2 是蔗糖添加量对煅烧物含水率和堆积密度的影响。从图 2 可以明显看出, 随着蔗糖添加量的增加, 煅烧物的堆积密度逐渐下降。当蔗糖添加量为 0 时堆积密度最大为 1.05 g/cm<sup>3</sup>, 当蔗糖添



后两区煅烧温度分别为 850、880 °C, 回转煅烧炉转速 30 r/min

图 2 蔗糖添加量对煅烧物含水率和堆积密度的影响

Fig. 2 Effect of sucrose additive amount on moisture content and bulk density of calcinate



加量从 10 g/L 增加到 60 g/L 时, 堆积密度从 0.95 g/cm<sup>3</sup> 下降为 0.47 g/cm<sup>3</sup>。蔗糖在高放废液蒸发过程中与硝酸反应, 同时其自身在浓缩过程中会变得黏稠发泡使煅烧物极其疏松<sup>[8]</sup>。

从堆积密度的角度考虑, 过多蔗糖的添加会导致煅烧物堆积密度下降, 一方面会增加煅烧物体积, 有违废物最小化原则; 另一方面也会影响煅烧物的正常下料。

煅烧物经过高温煅烧后, 其中的自由水和结合水都已蒸发, 但煅烧物在炉内的停留时间较长, 水蒸气在炉管内的循环会将一部分的煅烧物重新润湿, 煅烧物中的水分经历被蒸发—被润湿—又被蒸发的循环过程, 使得出料时带着一部分的水气。影响含水率的主要因素是煅烧物在炉内的停留时间, 根据文献 [13-14], 高放废液在回转煅烧炉内从液体进料到固体出料所需的时间分为 3 段: 废液从进入炉管到被加热到沸腾温度所需的时间  $t_h$ , 液体蒸发所需的时间  $t_b$ , 固体物料在随后炉程里干燥煅烧所需的时间  $t_d$ 。

$$t_h = \frac{0.55(1+\beta)}{\chi} \left( \frac{Q}{\sqrt{R}} \cdot \frac{\nu}{g \sin \alpha} \right)^{3/7} \ln \frac{T_{r,s} - T_0}{T_{r,s} - T_g} \quad (3)$$

$$t_b = 1.28 \frac{\gamma \rho (1+\beta_1)}{A \Delta T^3} \left( \frac{Q}{\sqrt{R}} \cdot \frac{\nu}{g \sin \alpha} \right)^{2/7} \left[ 1 - \left( \frac{C_0}{\rho_s} \right)^{2/3} \right] \quad (4)$$

$$t_d = 1.77 \frac{L}{R} \cdot \frac{\sqrt{\theta}}{n \times \alpha} \quad (5)$$

式中:  $\beta$  为考虑到气液两相换热过程的热损失系数;  $\chi$  为热扩散系数;  $Q$  为液体进料速率;  $R$  为炉管内径;  $\nu$  为废液的运动黏度;  $g$  为重力加速度, 一般取 9.8 m/s<sup>2</sup>;  $\alpha$  为炉管的水平倾角;  $n$  为炉管转速;  $T_{r,s}$ 、 $T_0$ 、 $T_g$  分别为回转煅烧炉内表面温度、废液的进料温度和废液的沸腾温度;  $\gamma$  为蒸发热;  $\rho$  为蒸发废液的密度;  $C_0$  为废液中盐分的浓度;  $\rho_s$  为废液沉淀的密度;  $L$  为干燥煅烧段的炉程;  $\theta$  为煅烧物的运动休止角;  $\Delta T = T_{r,s} - T_g$ 。

煅烧物在炉管内被重新润湿主要发生在前两段, 所以影响煅烧物的含水率的因素为  $t_h$  和  $t_b$ , 换言之, 模拟料液加热、蒸发时间越长, 干燥煅烧时间就会越短, 导致煅烧物含水率越大。对于同一台设备来说, 炉管内径  $R$  是固定的, 对于相同的试验条件,  $\alpha$ 、 $Q$ 、 $\theta$ 、 $T_{r,s}$ 、 $T_0$ 、 $T_g$ 、 $\beta$ 、 $\chi$  固定, 每次处理的是模拟废液, 可以认为  $\gamma$  近似相等, 对于不同蔗糖添加量的高放废液来说, 蒸发废液的密度

$\rho$  和废液中盐分的浓度  $C_0$  变化不大, 近似相等, 试验的变量只有  $\nu$  和  $\rho_s$ 。蔗糖添加量越高, 显然会影响废液在蒸发过程中的黏度  $\nu$ , 添加量越大, 黏度越大。 $\rho_s$  为废液沉淀的密度, 可以认为是煅烧物的密度, 但煅烧物的密度较难测量。从堆积密度来看, 蔗糖添加量越高, 堆积密度越小。

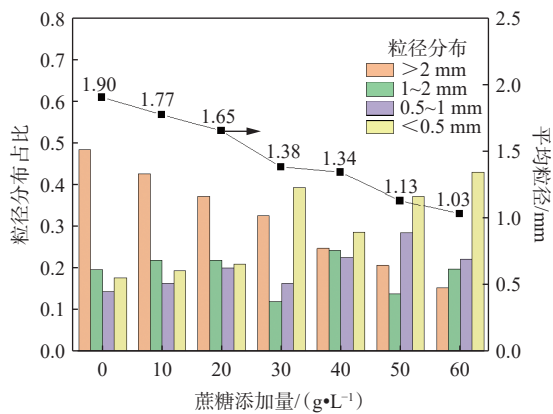
根据式(3), 随着蔗糖添加量的升高, 废液的运动黏度越大, 废液从进入炉管到被加热到沸腾温度所需的时间  $t_h$  越长。从式(4)可知,  $t_b$  既与废液的运动黏度有关, 还与煅烧物的密度有关, 黏度越大, 密度越大,  $t_b$  越长, 含水率越大。但是, 随着蔗糖添加量的升高, 废液的运动黏度增大而煅烧物密度变小, 图 2 中含水率随蔗糖添加量的升高先下降后升高就与这两个因素有关。当蔗糖添加量从 0 增加到 20 g/L 时, 煅烧物的密度变化较大, 其密度对  $t_b$  的影响大于黏度对  $t_b$  的影响, 导致含水率下降。而当蔗糖添加量从 20 g/L 增加到 60 g/L 时, 其黏度对  $t_b$  的影响大于密度对  $t_b$  的影响, 导致含水率上升。当蔗糖添加量为 20 g/L 时, 含水率最低仅为 0.56%。

从含水率的角度考虑, 过多蔗糖的添加并不会导致含水率的大幅增加, 对整体工艺来说影响不大。

## 2.2 蔗糖添加量对煅烧物粒径分布和夹带量的影响

粒径变化的主要原因可以解释为: 模拟高放废液在蒸发干燥的过程中黏度增加, 在炉管内壁逐渐生成沉淀, 其与刚进入炉管的液滴接触后会在原沉淀上留下额外的沉积物。随着持续的进料, 沉积物逐渐成块, 当沉积物中的水分逐渐蒸发后会粘在炉管壁上而形成大块的煅烧物。但是当沉积物受热后温度升高, 水分的蒸发速率加快, 沉积物中的硝酸盐逐渐分解, 产生的大量气体从缝隙中冲出将大块的煅烧物击碎。

蔗糖用量对煅烧物粒径分布的影响示于图 3。从图 3 可以看出, 蔗糖用量对煅烧物粒径分布的影响较大。> 2 mm 粒径的煅烧物占比随着蔗糖添加量的增加而减少, 这是因为加入蔗糖后, 废液蒸发时发泡严重, 蒸干后的沉淀变得更脆更蓬松, 沉淀在煅烧过程中经过气体的冲击、刮板的碾压导致煅烧物颗粒较细。当蔗糖添加量从 0 增加到 60 g/L 时, > 2 mm 粒径的煅烧物比例由 48% 下降到 15%, 而 < 0.5 mm 粒径的煅烧物比例从



后两区煅烧温度分别为 850、880 ℃, 回转煅烧炉转速 30 r/min

图3 蔗糖添加量对煅烧物粒径分布的影响

Fig. 3 Effect of sucrose additive amount on particle size distribution of calcinate

18% 增加到 43%。更直观地, 煅烧物的平均粒径从 1.9 mm 下降为 1 mm, 说明增加蔗糖用量会使煅烧物变得更细, 一方面导致煅烧物夹带量增加, 另一方面也会影响煅烧物的正常下料。

表 3 为不同蔗糖添加量时煅烧物的夹带量。从表 3 可以看出: 当蔗糖添加量从 0 增加到 40 g/L 时, 煅烧物的夹带量在 9%~12% 左右, 差别不大, 但是当蔗糖添加量达到 50 g/L 以上时, 夹带量突然增加到 17% 左右。

表 3 蔗糖添加量对煅烧物夹带量的影响

Table 3 Effect of sucrose additive amount on entrainment of calcinate

蔗糖添加量/(g·L <sup>-1</sup> )	夹带量/%	蔗糖添加量/(g·L <sup>-1</sup> )	夹带量/%
0	9.1	40	11.5
10	10.2	50	16.8
20	10.5	60	17.4
30	9.7		

注: 后两区煅烧温度分别为 850、880 ℃, 回转煅烧炉转速 30 r/min

高放废液在煅烧过程中的夹带量受多方面因素的影响, 首先是煅烧温度、回转煅烧炉转速、炉头压力、蔗糖添加量等工艺条件, 然后是煅烧物的性质如堆积密度、粒径等, 而工艺条件的改变又是造成煅烧物性质变化的根本原因, 所以工艺条件是影响夹带量的主要因素。试验过程中煅烧温度和转速是固定的, 从煅烧物的堆积密度和粒径等数据分析来看, 随着蔗糖添加量的增加, 煅烧物夹带量应该增加, 然而当蔗糖添加量为 0~

40 g/L 时其夹带量变化不大, 这可能是因为试验运行过程中炉头压力不稳定, 在 -400~-100 Pa 内波动, 从之前的分析结果发现炉头压力对煅烧物夹带是有影响的, 而试验过程中维持负压稳定较为困难。当蔗糖添加量达到 50~60 g/L 时, 显然炉头压力的微小波动不再是影响夹带量的主要因素, 煅烧物的堆积密度和粒径等对夹带的影响更为重要, 从而导致煅烧物的夹带量突然增加到约 17% 左右。

从煅烧物的粒径分布和夹带量的角度考虑, 过多蔗糖的添加会使煅烧物的粒径更小, 导致夹带量增加。

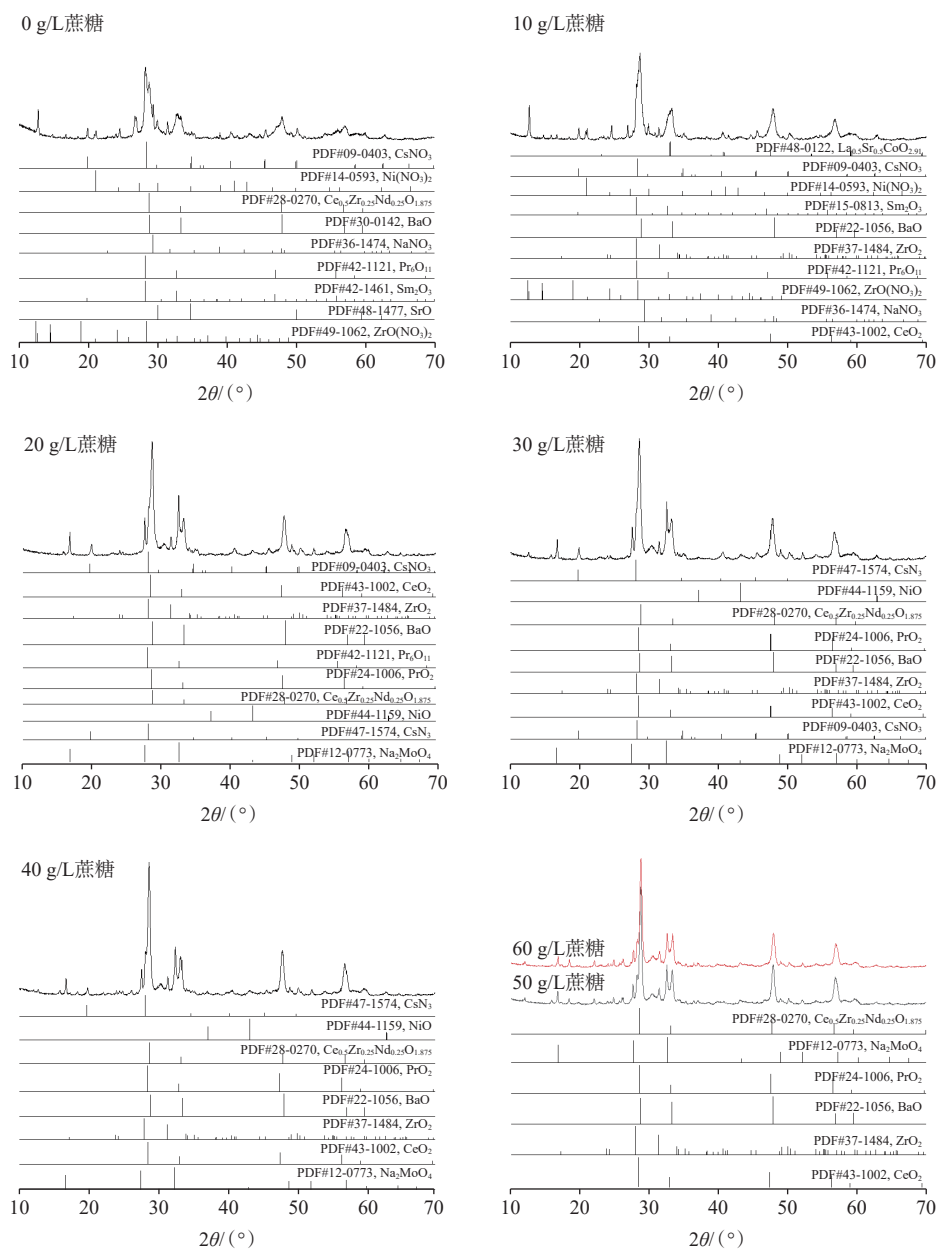
### 2.3 蔗糖添加量对煅烧物物相及硝酸盐分解率的影响

由表 1 可知, 废液中含有大量的硝酸盐, 大部分的硝酸盐分解后变成相应的氧化物。图 4 为不同蔗糖添加量时煅烧物的 XRD 图。从图 4 可以看出, 当不添加蔗糖时, 煅烧产物中仍存在部分硝酸铯、硝酸镍、硝酸钠和硝酸氧锆, 而当蔗糖添加量增加时, 煅烧物中硝酸盐种类逐渐减少, 当蔗糖添加量至 40 g/L 时煅烧物中基本没有硝酸盐的衍射峰, 说明煅烧过程中蔗糖能促进硝酸盐的分解。这是因为高放废液在回转煅烧炉内蒸发浓缩时, 蔗糖水解成葡萄糖和果糖后, 硝酸被葡萄糖链状分子中的羟基(-OH)和醛基(-CHO)还原生成氮氧化物从而实现脱硝<sup>[8]</sup>。同时没有分解完全的蔗糖会与废液中的强氧化剂如硝酸钠等反应, 能促进某些硝酸盐的分解, 当蔗糖添加量大于 20 g/L 时, 煅烧物中无硝酸钠、硝酸镍、硝酸氧锆的衍射峰, 当蔗糖添加量大于 40 g/L 时, 煅烧物中无硝酸铯的衍射峰。

具体地, 当蔗糖添加量为 0~10 g/L 时, 废液中的部分硝酸盐在高温下并没有实现完全分解, 如硝酸铯、硝酸钠、硝酸镍等, 而一些硝酸盐分解生成的氧化物结晶度不高, 在 XRD 图上并没有显示。当蔗糖添加量为 20 g/L 时, 除了硝酸铯, 其余的硝酸盐均能实现全部的分解, 40 g/L 时硝酸铯才实现全部分解, 当蔗糖添加量为 50~60 g/L 时硝酸盐全部分解为氧化物。

从煅烧物的物相分析考虑, 过低的蔗糖添加量会使部分硝酸盐分解不完全, 蔗糖添加量大于 40 g/L 才能实现硝酸盐的全部分解。

根据试验过程中的物料衡算, 通过分析煅烧



后两区煅烧温度为 850、880 °C，回转煅烧炉转速 30 r/min

图 4 不同蔗糖添加量的煅烧物 XRD 图

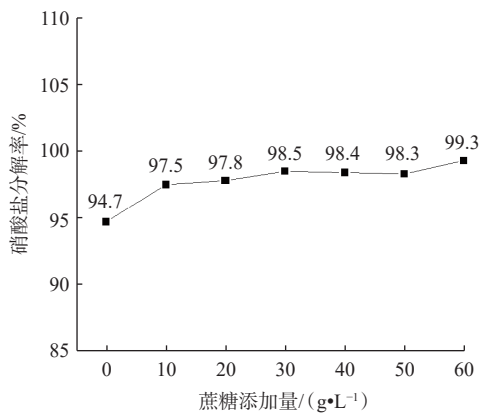
Fig. 4 XRD patterns of calcinate with different sucrose additive amount

物中的 N 含量或者分析煅烧物中游离硝酸根含量可以算出煅烧过程中硝酸盐的分解率。图 5 为不同蔗糖添加量时煅烧物中硝酸盐的分解率。从图 5 可以看出，在后两区煅烧温度分别为 850、880 °C 的高温煅烧下硝酸盐能够实现 94.7% 的分解率，根据 XRD 图可知剩余未分解的硝酸盐为硝酸钠、硝酸铯、硝酸氧锆和硝酸镍。蔗糖的加入能使分解率达到 97% 以上，且随着蔗糖添加量的增加，分解率可达到 99.3%，说明能够实现硝酸盐的完全分解。

但是从工艺上来说并不需要所有的硝酸盐全

部分解，而且添加蔗糖对煅烧物脱硝率的提升不是很显著。当后两区温度为 850 °C 和 880 °C 时，不添加蔗糖仅依靠高温分解也能实现大部分硝酸盐的分解，且煅烧物的堆积密度更大， $>2$  mm 粒径的煅烧物占比更高，夹带量更少，且含水率也满足物料输送的要求。但是蔗糖能显著降低易挥发元素（如 Ru）的挥发，减少硝酸直接挥发对设备的腐蚀，所以从优化工艺的角度需要往废液中添加一定量的蔗糖<sup>[10-12]</sup>。

综上，当回转煅烧炉后两区煅烧温度为



后两区煅烧温度分别为 850、880 °C, 回转煅烧炉转速 30 r/min

图5 不同蔗糖添加量的煅烧物硝酸盐分解率

Fig. 5 Nitrate decomposition rate of calcinate with different sucrose additive amount

850 °C 和 880 °C 时, 随着蔗糖添加量的增加, 煅烧物的平均粒径减少, 堆积密度下降, 导致夹带量增加, 不利于煅烧工艺, 但是其含水率降低、硝酸盐分解率增加, 有利于煅烧工艺。综合考虑, 选取 10~30 g/L 的蔗糖添加量是最合适的。

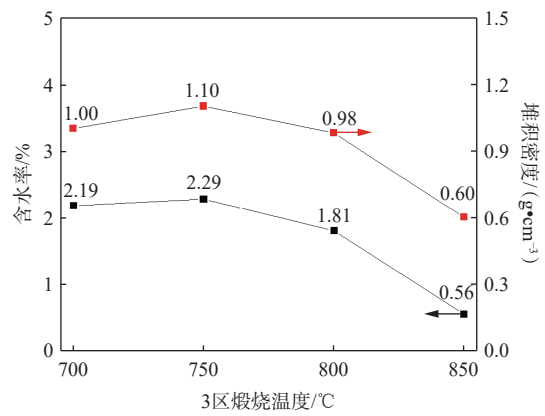
#### 2.4 煅烧温度对煅烧物含水率和堆积密度的影响

考虑到温度和蔗糖均对煅烧物的性能有显著的影响, 在较高温度时只需要很低的蔗糖添加量甚至不需添加蔗糖就能使煅烧物性能满足要求, 所以考虑降低后两区煅烧温度而添加一定量的蔗糖, 探究煅烧物的性能是否满足要求。同时降低后两区煅烧温度也能减少回转煅烧炉的能耗, 降低运行成本。为此, 研究了 4 种不同煅烧温度下煅烧物的性能, 选择的蔗糖添加量为 20 g/L。

煅烧温度对煅烧物含水率和堆积密度的影响示于图 6。从图 6 可以看出, 含水率随着煅烧温度的升高而降低, 当回转煅烧炉 3 区煅烧温度为 700 °C 时, 含水率为 2.19%; 但是当回转煅烧炉 3 区煅烧温度达到 850 °C 时含水率下降为 0.56%; 从工艺上来说, 以上煅烧温度下煅烧物的含水率均能满足煅烧物输送的要求。

煅烧物的堆积密度随着煅烧温度的增加而降低, 当 3 区煅烧温度为 700~800 °C 时煅烧物的堆积密度在 1 g/cm<sup>3</sup> 左右。显然降低后两区温度能明显增加煅烧物的堆积密度, 有利于煅烧物的输送。

从煅烧物的含水率和堆积密度考虑, 700~750 °C 的 3 区煅烧温度能满足工艺的要求, 同时还能增加煅烧物的堆积密度, 更有利于煅烧物的输送。



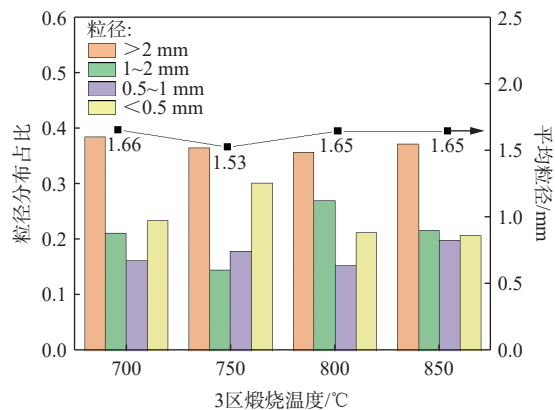
蔗糖添加量为 20 g/L

图6 煅烧温度对煅烧物含水率和堆积密度的影响

Fig. 6 Effect of calcination temperature on moisture content and bulk density of calcinate

#### 2.5 煅烧温度对煅烧物粒径分布和夹带量的影响

煅烧温度对煅烧物粒径分布的影响示于图 7。从图 7 可以看出, 在 3 区煅烧温度为 700~850 °C 范围内, 煅烧物的粒径分布和平均粒径变化很小。通常来说, 随着煅烧温度的升高, 废液中硝酸盐分解速率和水的蒸发速率升高, 废液蒸干后的沉淀煅烧后颗粒会变得更细, 但是当煅烧温度高到 700 °C 以上时, 煅烧温度对煅烧物粒径的影响变得很小。



蔗糖添加量为 20 g/L

图7 煅烧温度对煅烧物粒径分布的影响

Fig. 7 Effect of calcination temperature on particle size distribution of calcinate

表 4 为 4 种煅烧温度下煅烧物的夹带量, 当 3 区煅烧温度为 700~750 °C 时, 夹带量为 7.0%~8.0%, 当 3 区煅烧温度为 800~850 °C 时夹带量为 10% 左右。温度对夹带量的影响不是很显著, 但



表4 煅烧温度对煅烧物夹带量的影响

Table 4 Influence of calcination temperature on entrainment of calcinate

后两区煅烧温度/℃	夹带量/%	后两区煅烧温度/℃	夹带量/%
700, 730	8.0	800, 830	10.0
750, 780	7.0	850, 880	10.5

注: 蔗糖添加量为20 g/L

是降低煅烧温度对煅烧物的整体夹带是有利的。

从煅烧物的粒径和夹带量考虑, 降低回转煅烧炉后两区煅烧温度能减少夹带。

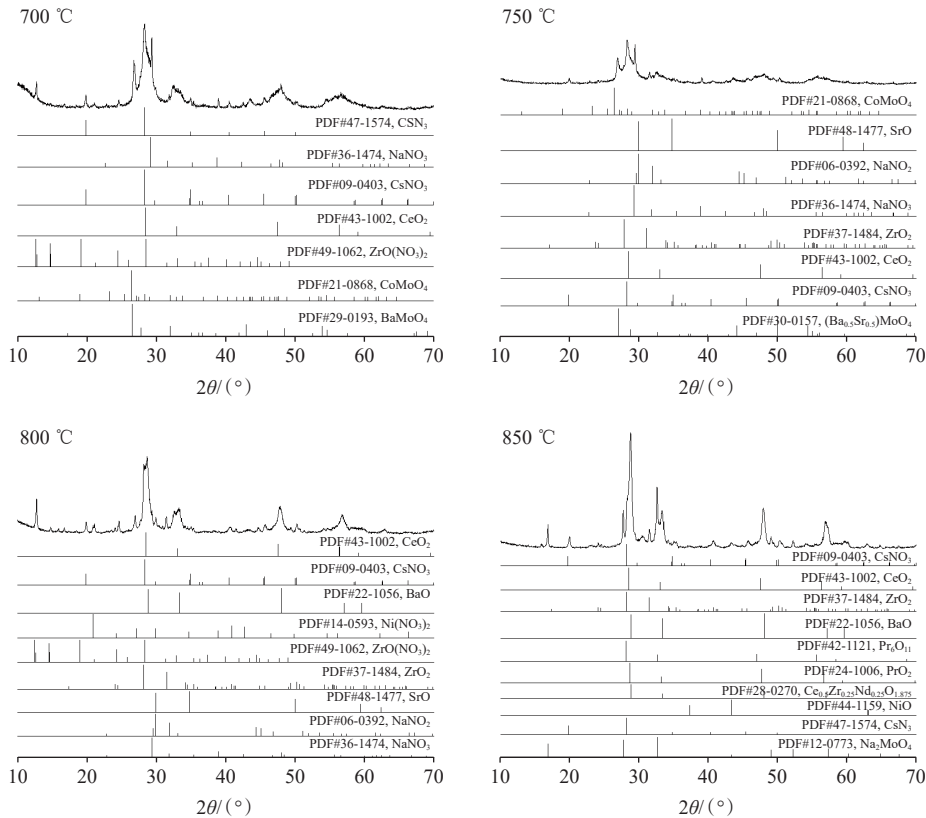
## 2.6 煅烧温度对煅烧物相及硝酸盐分解率的影响

图8为不同煅烧温度下煅烧物的XRD图。

根据之前的分析, 在后两区煅烧温度为850℃和

880℃时, 当蔗糖添加量大于20 g/L时, 煅烧物中无硝酸钠、硝酸镍、硝酸氧锆的衍射峰, 只存在硝酸铯的峰。当后两区温度下降为800℃和830℃以下时, 蔗糖添加量为20 g/L时仍然有部分硝酸盐, 主要为硝酸钠、硝酸铯、硝酸氧锆和硝酸镍。

具体地, 当3区煅烧温度为700℃时, 煅烧物中的硝酸铯、硝酸钠和硝酸锆尚未分解, 还有一些结晶度不高的氧化铈和钼酸盐。当3区煅烧温度为750℃时, 部分硝酸钠分解为亚硝酸钠, 硝酸锆分解成氧化锆。当3区煅烧温度为800℃时, 硝酸铯、硝酸钠和硝酸锆仍未分解完全。当3区煅烧温度为850℃时, 除了硝酸铯外其他硝酸盐均已分解完全。



蔗糖添加量为20 g/L

图8 不同3区煅烧温度的煅烧物XRD图

Fig. 8 XRD patterns of calcinate at different calcination temperatures of zone-3

根据试验过程中的物料衡算, 然后通过分析煅烧物中的N含量或者分析煅烧物中游离硝酸根含量可以算出煅烧过程中硝酸盐的分解率。图9为不同煅烧温度下煅烧物中硝酸盐的分解率。从图9可以看出, 当3区煅烧温度为700℃时, 硝酸盐的分解率仅为87.7%, 说明该温度下若

不继续增加蔗糖添加量无法保证硝酸盐的完全分解。3区煅烧温度为750℃时, 煅烧物中硝酸盐的分解率为95.1%。当3区煅烧温度达到800℃和850℃时硝酸盐的分解率在98%以上, 可以认为此时硝酸盐完全分解。

从煅烧物的物相和硝酸盐分解率考虑, 过低

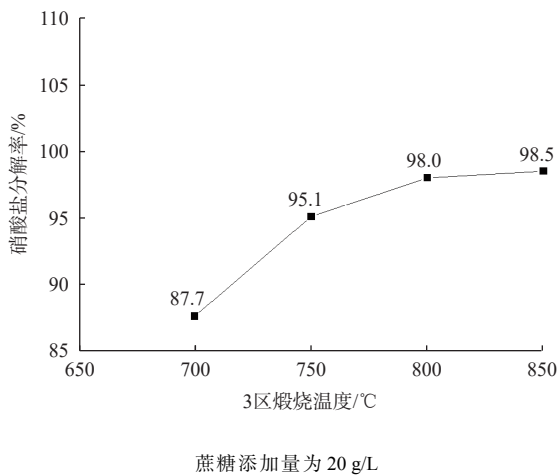


图9 不同煅烧温度时煅烧物硝酸盐的分解率

Fig. 9 Nitrate decomposition rate of calcinate at different calcination temperatures

的煅烧温度会使硝酸盐分解不完全,当3区煅烧温度在750 °C以上时煅烧物中硝酸盐的分解率能达到95%以上。

综上,当蔗糖添加量为20 g/L时,随着煅烧温度的下降,煅烧物的含水率增加,硝酸盐分解不完全,粒径几乎无变化,不会显著影响煅烧工艺,但是其堆积密度增加,煅烧物夹带减少,有利于煅烧工艺。综合考虑,选取750~800 °C的3区煅烧温度最合适。

### 3 结 论

研究了不同蔗糖添加量对煅烧物性能的影响,同时从降低能耗角度出发,探究了不同煅烧温度对煅烧物性能的影响,得出如下结论。

(1)当蔗糖添加量在0~60 g/L范围内时,随着蔗糖添加量增加,煅烧物的堆积密度逐渐减少,粒径>2 mm的煅烧物占比逐渐下降,平均粒径更细,导致煅烧过程中夹带量增加。但煅烧物中硝酸盐含量随蔗糖添加量的增加而减少,蔗糖添加量大于40 g/L时能实现硝酸盐的全部分解。煅烧物的含水率随蔗糖添加量的变化很小,均小于2%,能实现煅烧物的顺利输送。综合考虑,在回转煅烧炉后两区温度为850 °C和880 °C的情况下,蔗糖添加量为10~30 g/L比较合适。

(2)当蔗糖添加量为20 g/L时,降低回转煅烧炉后两区温度能增加煅烧物的堆积密度,减少煅烧过程中的夹带,但是也会导致含水率增加,硝酸盐分解不完全,对煅烧物粒径的影响很小。综合考虑,回转煅烧炉3区煅烧温度应在750~800 °C。

通过蔗糖添加量和煅烧温度对煅烧物性能影响的初步研究,优化了现有工艺参数,将蔗糖添加量由原来的80 g/L降低到20 g/L左右,3区煅烧温度由850 °C下降为750 °C左右。

### 参考文献:

- [1] 张华,李宝军,李扬,等.基于高斯克里金代理模型对模拟高放废液煅烧产物性能影响因素的研究[J].核化学与放射化学,2023,45(1):76-86.
- [2] 李江波,张生栋.高放废液煅烧工艺的研究现状[J].核化学与放射化学,2014,36(增刊1):1-5.
- [3] 吴俊宇,徐建平,刘后龙,等.合金元素对Ti-5Ta合金耐硝酸腐蚀性能的影响[J].钛工业进展,2023,40(4):13-18.
- [4] 顾忠茂.核废物处理技术[M].北京:原子能出版社,2009.
- [5] 宋凤丽,吕丹,阙骥,等.乏燃料后处理厂高放废液和废有机溶剂处理系统典型安全问题分析[J].核科学与工程,2015,35(2):320-327.
- [6] 巴伟伟,贺诚,张华.温度及甲硝比对模拟动力堆高放废液甲酸及甲醛脱硝的影响[C]/中国核学会2019年学术年会论文集.包头,2019:275-279.
- [7] 王长福,邵波波,关雅馨,等.动力堆模拟高放废液的甲醛脱硝及脱硝过程中的沉淀行为[J].核化学与放射化学,2023,45(1):32-40.
- [8] 李争,李泉鑫,张华,等.蔗糖脱硝对模拟动力堆高放废液煅烧产物性能及结构的影响[J].原子能科学技术,2022,56(3):434-442.
- [9] Coppinger E A. Pilot plant denitration of furex waste with sugar[R]. Richland, Washington: Hanford Atomic Products Operation, 1963.
- [10] Nerisson P, Barrachin M, Ohnet M N, et al. Behaviour of ruthenium in nitric media(HLLW) in reprocessing plants: a review and some perspectives[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2022, 331(9): 3365-3389.
- [11] Sawada K, Ueda Y, Enokida Y. Ruthenium release from thermally overheated nitric acid solution containing ruthenium nitrosyl nitrate and sodium nitrate to solidify[J]. Procedia Chem, 2016, 21: 82-86.
- [12] Ohnet M N, Boucault K, Nerisson P, et al. Experimental study of ruthenium volatilization from boiling nitric solution[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2022, 331(7): 2939-2953.
- [13] 贺诚,张华,李争,等.煅烧条件对模拟高放废液煅烧产物物理化学性质的影响[J].核化学与放射化学,2021,43(6):465-472.
- [14] Kascheev V A, Podymova T V. Modeling of the behavior of liquid radwastes in a rotary calcination furnace[J]. At Energy, 2012, 113(2): 106-111.