



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106902526 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201510979818.7

(22)申请日 2015.12.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106902526 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 中国科学院上海应用物理研究所

地址 201800 上海市嘉定区宝嘉公路2019号

(72)发明人 贾昀澎 杨洋 付海英 窦强

李晴暖

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 薛琦 余化鹏

(51)Int.Cl.

B01D 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 103143184 B, 2014.12.24,

CN 104232913 A, 2014.12.24,

CN 104694763 A, 2015.06.10,

CN 104258584 A, 2015.01.07,

CN 1281823 A, 2001.01.31,

US 3856477 A, 1974.12.24,

KR 20130044537 A, 2013.05.03,

审查员 陈启

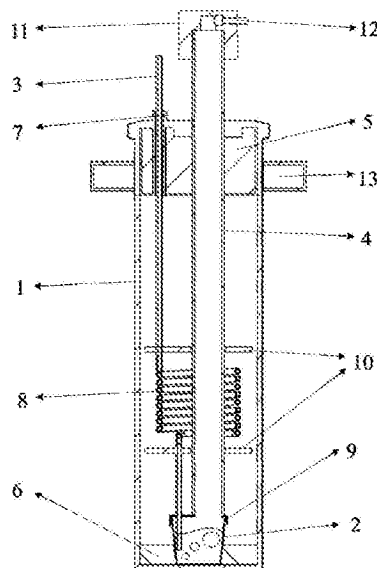
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

高温熔盐鼓泡蒸发分离装置、应用及分离CsF方法

(57)摘要

本发明公开了一种高温熔盐鼓泡蒸发分离装置、应用及分离CsF方法。该装置进气管包括提拉式进气管和盘管,所述提拉式进气管贯穿所述炉盖与所述盘管连通,所述盘管的下端贯穿所述坩埚盖、并伸入所述坩埚中。所述装置应用于高温熔盐鼓泡蒸发分离,包括如下步骤:装载熔盐固体,升温;打开进气管和出气管阀门并调节进气速率,待气流稳定后,将盘管的下端降至熔盐液面以下并固定;鼓泡分离,收集;将盘管下端提升至熔盐液面以上并固定,降温。本发明的方法首次实现了氟化物熔盐中铯的分离,并可通过控制蒸发温度和鼓泡速率控制易挥发组分的分离效果,操作环境为常压,安全性较高。



1. 一种高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,包括反应炉、坩埚、进气管、出气管、炉盖;其特征在于,所述坩埚设于所述反应炉底部,所述坩埚包括坩埚本体、以及与所述坩埚本体密封的坩埚盖,所述坩埚长径比为1.5~3;所述进气管包括提拉式进气管和盘管,所述提拉式进气管贯穿所述炉盖与所述盘管连通,所述盘管的下端贯穿所述坩埚盖、并伸入所述坩埚中;所述出气管的一端设于所述坩埚盖上,另一端贯穿所述炉盖。

2. 如权利要求1所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,其特征在于,所述高温熔盐鼓泡蒸发分离装置还包括一设于所述炉盖处的惰性气体保护装置,所述进气管、所述出气管均穿过所述惰性气体保护装置与所述反应炉连接。

3. 如权利要求2所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,其特征在于,所述惰性气体保护装置为氩气保护手套箱;所述的反应炉的底部还设有环形定位底座,用于固定坩埚;所述反应炉的炉口设有一水冷套。

4. 如权利要求1所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,其特征在于,所述高温熔盐鼓泡蒸发分离装置还包括一气体流量计,所述提拉式进气管在所述炉盖的上端与所述气体流量计相连。

5. 如权利要求1所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,其特征在于,所述盘管的长度为2.5~3.5m;所述盘管为蛇形盘管;所述出气管为冷凝管,所述冷凝管内径与坩埚口径比为0.6~0.7。

6. 如权利要求1所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,其特征在于,所述炉盖与所述提拉式进气管间设有定位部件。

7. 如权利要求6所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,其特征在于,所述定位部件为定位螺丝;所述盘管的上下侧均设有行程定位板,两块所述行程定位板之间的距离为5~10cm。

8. 如权利要求1所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,其特征在于,所述出气管在贯穿所述炉盖的一端与一过滤器相连,所述过滤器的下端与一出气阀相连。

9. 如权利要求1所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,其特征在于,所述反应炉、坩埚、提拉式进气管、出气管、炉盖的材质均为蒙奈尔合金、哈氏合金和纯镍中的一种或多种。

10. 一种如权利要求1~9任一项所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置在分离含CsF的氟化物熔盐中CsF的应用。

11. 一种高温熔盐鼓泡蒸发分离CsF的方法,其特征在于,使用如权利要求1~9任一项所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,其包括以下步骤:

(1) 装载载体熔盐固体于坩埚内,升温至操作温度800~900℃;所述的载体熔盐固体为含CsF的氟化物熔盐;

(2) 打开进气管和出气管阀门,调节进气速率为25~1000cc/min,待气流稳定后,调节定位部件使盘管的下端与坩埚底部的距离为2~10mm并固定;

(3) 鼓泡分离,收集;

(4) 调节定位部件将盘管的下端提升至熔盐液面以上并固定,降温。

12. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,

所述的氟化物熔盐为FLiNaK、KF-ZrF<sub>4</sub>、FLiBe共晶盐中的一种;所述的载体熔盐固体中CsF的初始含量为0.1~2wt%;

步骤(1)中,所述升温的速率为5~10℃/min;

步骤(1)中,所述操作温度为850℃;

步骤(1)中,所述载体熔盐固体熔化后的液位高度小于所述坩埚的高度的1/3;

步骤(2)中,所述进气速率为250cc/min;

步骤(2)中,所述盘管的下端与坩埚底部的距离为5mm;

步骤(3)中,所述鼓泡分离的时间为1~24h。

13.如权利要求12所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述鼓泡分离的时间为5h。

## 高温熔盐鼓泡蒸发分离装置、应用及分离CsF方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高温熔盐鼓泡蒸发分离装置、应用及分离CsF方法。

### 背景技术

[0002] 熔盐是盐类熔化形成的,由金属阳离子和非金属阴离子组成的高温熔体,具有热稳定性好、蒸汽气压低、粘度低、导电性好以及热容量大等性能特点。熔盐已作为干法后处理技术中的裂变核素载体、熔盐堆的燃料载体和传热介质被应用于核能领域中。随着快堆、熔盐堆等先进核能系统的提出和发展,与之密切相关的干法后处理技术也越来越受到各国的研究关注。熔盐堆选用干法处理工艺的原因是熔盐堆对熔盐有无氧无水的特殊要求,以及设计的在线处理乏燃料、分离裂变产物、回收纯净载体盐的要求,必然需要选用原理简单、且不会引入杂质的分离方法。

[0003] 熔盐堆乏燃料是一定浓度的核燃料和累积的裂变产物溶解在氟化物熔盐中并以液态的形式出堆。现有的干法处理工艺一般是在线将剩余的核燃料与裂变产物,根据各自在载体熔盐中不同的化学性质选择相应的工艺逐步和载体氟盐分离,而常见的工艺技术例如氟化挥发工艺、减压蒸馏工艺均可以分离核燃料铀、钍和绝大多数裂变产物;然而铯在载体氟盐中的存在形式和物理化学性质均与载体熔盐非常相近,若不将其分离,铯会几乎全部随载体盐一起回堆,长期积累对反应堆的正常运行不利,但目前没有任何成型的分离方案或工艺针对熔盐堆中铯的去除。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是现有的干法后处理技术难以实现高温多组分熔盐体系下易挥发组分铯的分离和去除的缺陷,提供了一种高温熔盐鼓泡蒸发分离装置、应用及分离CsF方法,该装置分离铯效果佳、安全性好。

[0005] 本发明通过下述技术方案来解决上述技术问题:

[0006] 本发明提供了一种高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,包括反应炉、坩埚、进气管、出气管、炉盖;所述坩埚设于所述反应炉底部,所述坩埚包括坩埚本体、以及与所述坩埚本体密封的坩埚盖,所述坩埚长径比为1.5~3;所述进气管包括提拉式进气管和盘管,所述提拉式进气管贯穿所述炉盖与所述盘管连通,所述盘管的下端贯穿所述坩埚盖、并伸入所述坩埚中;所述出气管的一端设于所述坩埚盖上,另一端贯穿所述炉盖。

[0007] 本发明中,所述反应炉按照常规一般由电阻丝加热,其工作温度范围可为20~1000℃。所述反应炉在使用时体系一般为密闭体系。

[0008] 较佳地,所述反应炉还包括设于所述炉盖处的惰性气体保护装置;所述的惰性气体保护装置一般为氩气保护手套箱。所述进气管、所述出气管均穿过所述惰性气体保护装置与所述反应炉连接。

[0009] 较佳地,所述的反应炉的底部还设有环形定位底座,用于固定坩埚。

[0010] 较佳地,所述反应炉的炉口设有一水冷套。水冷套为本领域常规装置,一般套设在

反应炉的炉口处,水冷套通入冷却水可以更加有效的冷却反应炉口。

[0011] 较佳地,所述提拉式进气管在所述炉盖的上端还与气体流量计相连,以便实时观测气体流量。

[0012] 较佳地,所述盘管的长度为2.5~3.5m。本领域技术人员均知其长度具体可根据设备尺寸来调整。所述盘管较佳地为蛇形盘管。

[0013] 较佳地,所述炉盖与所述提拉式进气管间还设有定位部件,以控制进气管是否插入坩埚和插入坩埚的深度。所述定位部件可为定位螺丝。

[0014] 较佳地,所述盘管的上下侧均设有行程定位板,两块所述行程定位板之间的距离为5~10cm。具体在使用时,通常在熔盐熔化后将进气管降至熔盐液面以下,在熔盐冷却凝固前将进气管提拉至熔盐液面以上,防止进气管被熔盐固定和堵塞。

[0015] 较佳地,所述出气管为冷凝管,所述冷凝管内径与坩埚口径比为0.6~0.7,便于收集冷凝盐,例如冷凝管内径为3cm~3.5cm可对应坩埚口径为5cm。

[0016] 所述出气管在贯穿所述炉盖的一端与一过滤器相连,所述过滤器的下端与一出气阀相连。

[0017] 较佳地,所述反应炉、坩埚、提拉式进气管、出气管、炉盖的材质均为蒙奈尔合金、哈氏合金和纯镍中的一种或多种,可防止常规金属材料在高温氟盐体系下被腐蚀而污染熔盐。

[0018] 本发明还提供了一种如前所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置在分离含CsF的氟化物熔盐中CsF的应用。

[0019] 本发明还提供了一种高温熔盐鼓泡蒸发分离CsF的方法,其使用如前所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,其包括以下步骤:

[0020] (1) 装载载体熔盐固体于坩埚内,升温至操作温度800~900℃;所述的载体熔盐固体为含CsF的氟化物熔盐;

[0021] (2) 打开进气管和出气管阀门,调节进气速率为25~1000cc/min,待气流稳定后,调节定位部件使盘管的下端与坩埚底部的距离为2~10mm并固定;

[0022] (3) 鼓泡分离,收集;

[0023] (4) 调节定位部件将盘管的下端提升至熔盐液面以上并固定,降温。

[0024] 本发明中,所述的氟化物熔盐较佳地为FLiNaK、KF-ZrF<sub>4</sub>、FLiBe共晶盐中的一种。

[0025] 较佳地,所述的FLiNaK熔盐其摩尔比组成为:LiF:NaF:KF=46.5:11.5:42,该比例为最低共熔点处的组成比例。

[0026] 本发明中,所述的载体熔盐固体中CsF的初始含量一般为0.1~2wt%。

[0027] 较佳地,步骤(1)中,所述升温的速率为5~10℃/min。

[0028] 较佳地,步骤(1)中,所述操作温度为850℃。

[0029] 较佳地,步骤(1)中,所述载体熔盐固体熔化后的液位高度小于所述坩埚的高度的1/3。由于鼓泡针对的体系是高温熔盐体系,熔盐在熔融状态且易挥发组分蒸气压较高时对应的温度较高,例如温度在850℃以上时,高温熔盐中的气泡体积会成倍扩大,极易导致熔盐翻腾飞溅甚至从坩埚中溢出,本发明采用长径比1.5~3的坩埚,且熔盐液位高度不超过坩埚高度的1/3,有效地避免了熔盐的溢出。

[0030] 较佳地,步骤(2)中,所述进气速率为250cc/min;

[0031] 较佳地,步骤(2)中,所述盘管的下端与坩埚底部的距离为5mm。盘管下端距熔盐液面距离与所添加的熔盐多少有关,该条件是控制气泡能在熔盐中与熔盐充分接触,若离坩埚底部太近,容易堵塞气路,若太接近熔盐液面,则下端熔盐无法与气泡接触。

[0032] 较佳地,步骤(3)中,所述鼓泡分离的时间为1~24h;较佳地为5h,以保证熔盐损失率小于1%。鼓泡分离时间视需要的分离程度以及鼓泡温度来定,时间越长,目标分离物如CsF的分离程度越高,若在相同的分离程度下,更高的温度需要更短的时间。

[0033] 较佳地,步骤(4)中,调节定位部件将盘管的下端提升至熔盐液面以上并固定以防止进气管在熔盐内冻住;所述降温为常规的降温方式,降温结束后关闭装置电源。

[0034] 根据上述技术解决方案,所述高温熔盐鼓泡蒸发分离方法可以控制熔盐的温度和鼓泡的速率来达到不同程度分离易挥发组分的效果。

[0035] 本发明中,上述优选条件在符合本领域常识的基础上可任意组合,即得本发明的各较佳实施例。

[0036] 本发明的积极进步效果在于:本发明的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置应用于分离CsF,首次实现了氟化物熔盐中铯的分离,分离装置没有熔盐堵塞气路和鼓气过冷等问题,避免了分离过程中熔盐溢出或引入杂质,有效分离易挥发熔盐组分,防止了挥发熔盐冷凝堵塞管路,控制蒸发温度和鼓泡速率可实现易挥发组分的分离效果可控,且操作环境为常压,安全性较高。

#### 附图说明

[0037] 图1为本发明较佳实施例的结构示意图。

[0038] 附图标记说明:

[0039] 1:反应炉

[0040] 2:坩埚

[0041] 3:提拉式进气管

[0042] 4:出气管

[0043] 5:炉盖

[0044] 6:环形定位底座

[0045] 7:定位部件

[0046] 8:盘管

[0047] 9:坩埚盖

[0048] 10:行程定位板

[0049] 11:过滤器

[0050] 12:出气阀

[0051] 13:水冷套

#### 具体实施方式

[0052] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0053] 下面举出较佳实施例,并结合附图来更清楚完整地说明本发明。

[0054] 设备实施例1

[0055] 如图1所示,一种高温熔盐鼓泡蒸发分离装置,包括反应炉1、坩埚2、提拉式进气管3、出气管4,炉盖5;所述坩埚2置于所述反应炉1底部,内嵌于所述环形定位底座6内;所述提拉式进气管3由所述定位螺丝7固定提拉高度,所述提拉式进气管3贯穿所述炉盖5与所述蛇形盘管8(长度范围可为2.5~3.5m)连通,所述蛇形盘管8由所述行程定位板10控制提拉行程;所述出气管4与所述坩埚盖9焊为一体,并与所述坩埚2吻合;所述提拉式进气管3与所述出气管4通过所述绝热炉盖5贯通所述反应炉1内外,所述过滤器11位于所述出气管4在所述反应炉1外段并与所述出气阀12相连。所述高温熔盐鼓泡蒸发分离装置还包括气体流量计(图中未表示),用于计量进气流量。

[0056] 所述出气管4为冷凝管,所述冷凝管内径与坩埚口径比为0.7。

[0057] 本实施例所述反应炉内气压适用范围在 $10^5 \pm 300\text{Pa}$ ;所述反应炉加热装置加热范围为 $20 \sim 1000^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ;所述进气口转子流量计控制气体流速范围 $25 \sim 1000\text{cc}/\text{min}$ ;所述坩埚盛装熔盐质量范围 $20 \sim 100\text{g}$ 。

[0058] 所述反应炉口处设有一水冷套13。水冷套通入冷却水可以更加有效的冷却反应炉口和炉盖。

[0059] 所述反应炉、坩埚、提拉式进气管、出气路、炉盖均由耐高温、耐腐蚀的蒙奈尔合金、哈氏合金和纯镍中的一种或多种制成。

[0060] 所述高温熔盐鼓泡蒸发分离装置还包括设于所述炉盖处的氩气保护手套箱(图中未表示)用于实施惰性气体保护,提拉式进气管、出气管4均穿过氩气保护手套箱与反应炉1连接。

[0061] 一种应用了如设备实施例1所述的高温熔盐鼓泡蒸发分离装置的方法,具体步骤如下:

[0062] 步骤100、装载含 $1\text{wt}\% \text{CsF}$ 的 $\text{FLiNaK}$ 熔盐固体 $50\text{g}$ 于坩埚2内,将坩埚2置于环形定位底座6内,反应炉1内,使坩埚2与坩埚盖9封合,提拉式进气管3连接供气装置,出气阀12连接排气管路。

[0063] 步骤101、将提拉式进气管3提升至熔盐以上并用定位螺丝7固定,关闭进气口和出气阀12。

[0064] 步骤102、开启水冷套13,打开加热电源,开启升温程序,加热待熔盐温度达到鼓泡操作温度。所述熔盐固体融化后的液位高度小于所述坩埚的高度的 $1/3$ 。

[0065] 步骤103、打开进气口和出气阀12,调节进气速率,待气流稳定,松开定位螺丝7,将提拉式进气管3下放至熔盐液面以下,距坩埚底部 $5\text{mm}$ ,用定位螺丝7固定。

[0066] 步骤104、持续鼓泡一定时间,松开定位螺丝7,将提拉式进气管3上提至熔盐液面以上,用定位螺丝7固定。

[0067] 步骤105、关闭进气口和出气阀12,进入降温程序,降温结束后关闭电源。

[0068] 步骤106、当反应炉冷却至室温后,关闭水冷套13,将提拉式进气管3与供气装置断开,将出气阀12与排气管路断开,取出整个通气装置部件及坩埚2。

[0069] 步骤107、收集坩埚2内剩余熔盐和出气管4内的蒸发冷凝熔盐,清洗坩埚2和出气管4。

[0070] 方法实施例1,进气速率100cc/min,操作温度850℃,鼓泡时间150min,CsF从1%降至0.92%,熔盐损失率0.3%;

[0071] 方法实施例2,进气速率750cc/min,操作温度850℃,鼓泡时间150min,CsF从1%降至0.85%,熔盐损失率1.2%;

[0072] 方法实施例3,进气速率250cc/min,操作温度850℃,鼓泡时间100min,CsF从1%降至0.88%,熔盐损失率0.4%;

[0073] 方法实施例4,进气速率250cc/min,操作温度850℃,鼓泡时间300min,CsF从1%降至0.79%,熔盐损失率1%;

[0074] 方法实施例5,进气速率25cc/min,操作温度850℃,鼓泡时间150min,CsF从1%降至0.94%,熔盐损失率0.2%;

[0075] 方法实施例6,进气速率1000cc/min,操作温度850℃,鼓泡时间150min,CsF从1%降至0.81%,熔盐损失率3%;

[0076] 方法实施例7,进气速率250cc/min,操作温度800℃,鼓泡时间150min,CsF从1%降至0.97%,熔盐损失率0.1%;

[0077] 方法实施例8,进气速率250cc/min,操作温度900℃,鼓泡时间50min,CsF从1%降至0.80%,熔盐损失率3%;

[0078] 以上实施例均采用GB/T 14506.30-2010(《硅酸盐岩石化学分析方法,第30部分:44个元素量测定》)中方法测定CsF的含量。

[0079] 由以上实施例可见,本发明基本满足了在尽量避免主体熔盐损失的情况下尽量多的分离裂变产物Cs的技术要求。熔盐损失率能够体现本发明重大成本优势:因为真实的载体盐中含有非常昂贵的7-Li核素,具体的载体盐的损失率和Cs的分离率的关系和所设计的反应堆经济性和反应堆的实际运行工况有关,但上述实验结果已经证明本发明的设备及方法的有效性。

[0080] 另外,实际熔盐堆乏燃料中使用的是FLiBe共晶盐但BeF<sub>2</sub>具有剧毒,FLiNaK、KF-ZrF<sub>4</sub>和FLiBe在物化性质上非常相似,用FLiNaK、KF-ZrF<sub>4</sub>共晶盐模拟FLiBe得出的实验结论能够充分证明实验效果。



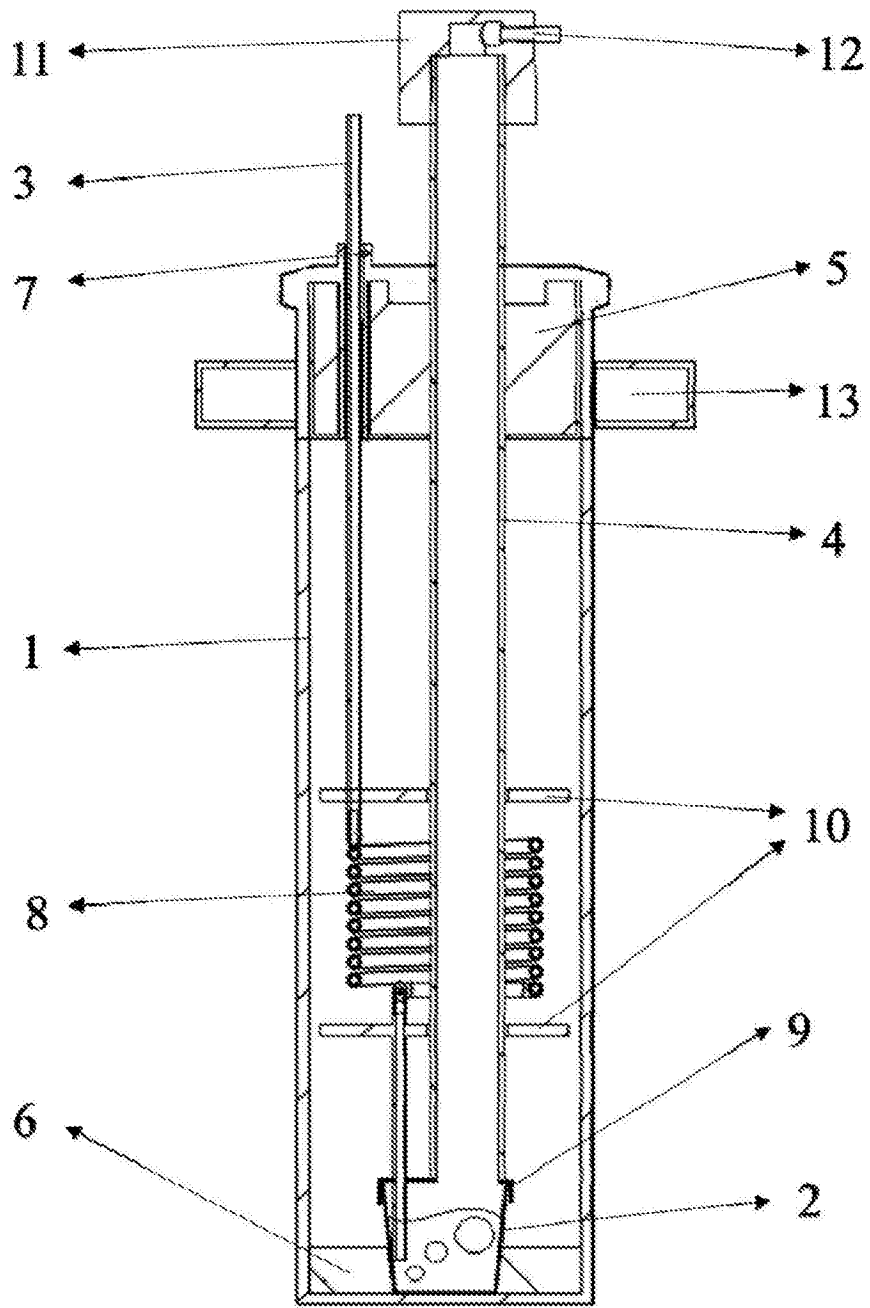


图1