

氟化物熔盐冷冻壁形成工艺研究

周金豪^{1,2,3}, 孙波^{2,3}, 窦强^{2,3*}, 林良程^{2,3}, 解明强^{2,3}, 傅远^{2,3}, 李晴暖^{2,3}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院上海应用物理研究所嘉定园区, 上海 201800;
3. 中国科学院核辐射与核能技术重点实验室, 上海 201800)

摘要:采用空气冷却的方式, 在 FLiNaK 熔盐体系中开展了熔盐冷冻壁的形成工艺实验, 考察了冷冻壁形成状态、温度分布及传热规律等。结果表明, 冷冻壁形成过程中熔盐凝固界面沿逆热流方向逐渐推进, 厚度增长速率与冷却热流量正相关, 径向温度分布及传热规律均符合理论预期, 但不同高度上换热不均导致轴向上冷冻壁厚度有一定差异, 需考虑熔盐自然对流的影响并优化容器外壁换热方式。研究结果可为配置冷冻壁功能设备的设计尤其是换热器结构的优化提供数据支撑。

关键词:熔盐; 干法处理; 冷冻壁; 传热

中图分类号: TL244

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2018)01-0149-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.035

Experimental research on formation of fluoride molten salt frozen-wall

ZHOU Jin-hao^{1,2,3}, SUN Bo^{2,3}, DOU Qiang^{2,3*}, LIN Liang-cheng^{2,3}, XIE Ming-qiang^{2,3},
FU Yuan^{2,3}, LI Qing-nuan^{2,3}

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 3. Key Lab of Nuclear Radiation and Nuclear Energy Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The experiment on the formation of molten salt frozen wall is conducted in FLiNaK molten salt system by means of air cooling. The forming status of frozen wall, temperature distribution and heat transfer law are investigated. The results show that the solidifying interface in molten salt has gradually been moving along the inverse heat flow direction during the formation of frozen wall. The growth rate of thickness of frozen wall is positively related to the cooling efficiency. The radial temperature distribution and heat transfer law are both in line with theoretical expectations. But the thicknesses of frozen wall are not axial uniform because the heat transfer is not uniform at different heights. So the effect of natural convection of molten salt shall be considered and the heat exchange method of vessel outer wall needs to be optimized. The research results can provide data supports for the design of the frozen wall functional equipment, especially for the optimization of heat exchanger structure.

Key words: molten salt; pyroprocessing; frozen-wall; heat transfer

熔盐反应堆是国际上推荐的 6 种先进四代堆中唯一的液态燃料反应堆, 熔盐堆中氟化物燃料均匀溶解在同为氟化物的冷却剂中, 构成燃料盐, 并在反应堆的第一回路内循环流动, 乏燃料可采用干法处理技术^[1-2] 以实现燃料的有效利用和核电的经济性。干法处理技术是在高温、无水状态下进行乏燃料分离的工艺过程, 具有耐辐照、低临界风险、放射性废物少等优点, 主流工艺包括铀氟化挥发、减压蒸馏及熔盐电化学等, 然而高温熔融氟化物的热腐蚀及化学腐蚀对设备材料带来了极大挑战, 尤其在铀氟化挥发分离工艺中, 因为有强氧化剂(F_2)参与反应, 腐蚀问题更加严重。美国橡树岭国家实验室(ORNL)曾经采用氟化挥发法回收 MSRE (molten salt reactor experiment, 熔盐反应堆实验) 燃料盐中

的铀, 在氟化反应过程中, 由于 F_2 和熔融的燃料盐双重作用, 燃料处理罐的腐蚀速率达到 $2.54 \mu\text{m/h}$ ^[3]。中国科学院先导专项钍基熔盐堆核能系统项目(TMSR)干法分离技术课题组前期在小型氟化反应实验研究结果也表明, 即便采用耐腐蚀性较好的哈氏 C-276 材料的反应釜, 实验结束后反应器内壁有明显腐蚀脱落, 熔盐中的 Cr、Fe、Ni、Mo 等元素含量也明显升高^[4]。由于大量腐蚀产物的产生, 还会造成载体盐污染, 增加后续分离工艺难度, 影响载体盐回堆使用。

充分利用熔盐体系的特点及现有技术, 以凝固盐作为保护层的熔盐冷冻壁技术是一种解决工艺容器腐蚀问题非常可行的方案^[5], 其原理是通过对容器外部强制冷却, 使工艺容器内壁上产生一定厚度

收稿日期: 2017-06-27; 修回日期: 2017-10-29

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA02030000)

作者简介: 周金豪(1986-), 男, 博士生, 研究方向为核燃料干法分离技术; 窦强(1982-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为核燃料干法分离技术, 通讯联系人, douqiang@sinap.ac.cn。

的熔盐冷冻层并维持稳定,实现金属器壁与腐蚀源的隔离,从而降低设备材料的腐蚀,提高设备使用寿命。熔盐冷冻壁涉及热传导、对流传热及气液流场等工艺问题,为开展相关技术研究,课题组自行设计建造了高温熔盐回路实验装置,前期利用低熔点硝酸盐开展了系列实验研究,积累了许多实验经验及数据^[6-9]。对于熔盐堆中所使用的更高熔点的氟化物熔盐,其温度更高,操作难度增大,冷冻壁形成过程的控制工艺及质量有必要进一步考察。本文中在 FLiNaK 体系中开展了氟化物熔盐冷冻壁的形成工艺实验,研究了冷冻壁形成速率、温度分布及传热规律等重要工艺参数,为干法后处理工艺中冷冻壁技术的应用积累经验。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验研究在自行设计的氟化物熔盐冷冻壁技术研究装置上开展,该装置主要由冷冻壁试验容器、高温氟盐回路及压缩空气供应系统组成,可满足多种工况的实验需求,系统如图 1 所示。

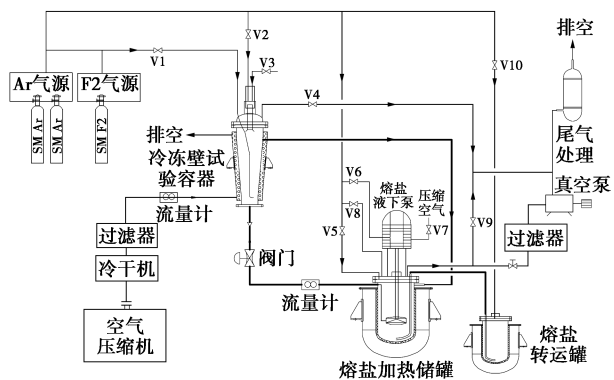


图 1 氟化物熔盐冷冻壁研究实验装置

1.1.1 冷冻壁试验容器

冷冻壁试验容器为材质 316L 不锈钢的锥形罐 [图 2(a)],壁厚 6 mm,底部入口内径 200 mm,锥形角度 5°,有效高度 620 mm,有效体积约 40 L。在入

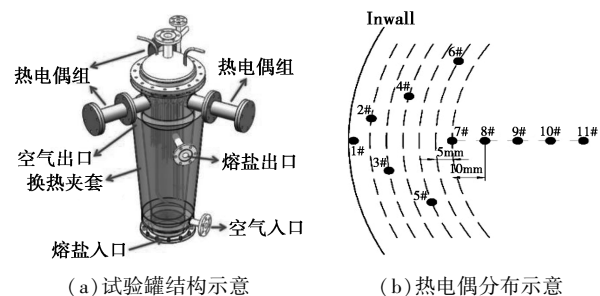


图 2 冷冻壁试验容器及热电偶分布

口之上 100、300、500 mm 3 个截面的径向上分别布置了 11 支热电偶(精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$),用于测量试验罐内的温度场分布。从壁面至中心的前 7 根热电偶分布在相互间隔 5 mm 的同心圆环上,后 4 根热电偶分布在相互间隔 10 mm 的同心圆环上,其中起始热电偶紧贴金属内壁,热电偶分布如图 2(b)所示。试验容器内壁点焊螺旋钢丝拉结筋,用于提高冷冻壁的附着性。

试验容器外壁复合有宽度为 50 mm 的换热夹套,用于通入压缩空气冷却外壁,换热夹套内带有螺旋式翅片以提高热交换效果,总换热面积约 2 m^2 。夹套外部用保温棉进行绝热。冷冻壁试验容器盖子法兰上设置高温摄像装置,用于在封闭状况下监测试验容器内部状况及冷冻壁形成过程。

1.1.2 熔盐回路

氟盐回路主要包括熔盐加热储罐、熔盐液下泵、超声波流量计、阀门等。熔盐加热储罐采用电阻式。熔盐液下泵为悬臂离心泵,扬程 5 m,额定流量 120 L/h,最高工作温度 650°C 。超声波流量计用于测量熔盐流量,量程 50~500 L/h。熔盐管路设置电伴热带及保温层。

1.1.3 冷却换热系统(压缩空气)

压缩空气供应系统由空气压缩机、冷冻干燥机、过滤器及流量计等组成,管路主要由 316L 金属管及耐高压的软管组成,管路上安装涡街流量计用于测量气体流量。压缩空气进入夹套换热后直接排空。

1.1.4 控制系统

实验过程所有操作采用 DCS 系统远程控制,如加热器、泵、阀门等的开启,装置运行参数及实验所需数据如温度、流量、压力等均可实时采集并记录,数据记录间隔为 1 s,根据需要选取。

1.2 试剂

实验中使用的熔盐(40.0% LiF-7.0% NaF-53.0% KF)由市场购得,物性^[10]见表 1 所示。

表 1 LiF-NaF-KF 熔盐物性

熔盐组分	LiF-NaF-KF (46.5%-11.5%-42%)
熔点/ $^\circ\text{C}$	454
沸点/ $^\circ\text{C}$	1570
密度/ $(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	2.02
热容/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1})$	1.88
黏度/ $(\text{Pa}\cdot\text{s})$	2.9×10^{-3}
热导率/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	0.92
相变潜热/ $(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$	489.4

1.3 冷冻壁形成实验方法

首先将熔盐加热至 550°C 并保温 $4\sim 6\text{ h}$,将管路全部预热至 500°C ,开启所有辅助设备(覆盖气、摄像头冷却、熔盐泵轴承冷却等);然后启动熔盐液下泵,将熔盐缓慢输送至冷冻壁试验容器,通过高温摄像头观察试验容器中液面情况,当试验容器中熔盐充满后,关闭阀门,熔盐静止保持在容器中。开启冷却系统,冷却介质进入试验容器夹套进行换热,观察空气进出口温度及试验容器内热电偶温度变化,同时观察高温摄像头画面。当冷冻壁达到一定厚度后,打开阀门,将熔盐排回至储罐,利用高温摄像头及内窥镜进一步观察冷冻壁形态。实验结束后,关闭冷却系统,利用循环的高温熔盐冲刷冷冻盐层,最后关闭熔盐泵及加热设备,实验系统自然冷却至室温。

2 结果与讨论

2.1 冷冻壁形态

冷冻壁形成时,试验容器充满高温熔盐,外夹套内有压缩空气持续冷却,金属壁温度降低,高温熔盐在容器内壁凝固而形成冷冻盐,即通过维持热流一维传导使凝固界面向逆热流方向推进^[11],如图3所示,随着时间推移,固液界面逐渐向中心移动,固液界面温度约等于熔盐相变温度 T_f ,冷冻层内出现温度梯度。

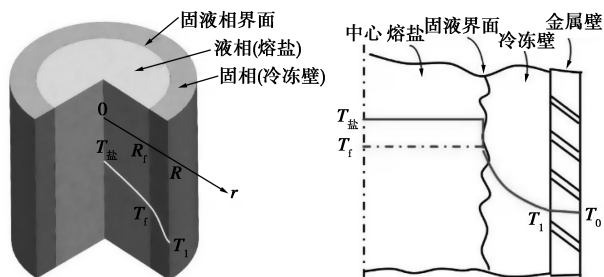
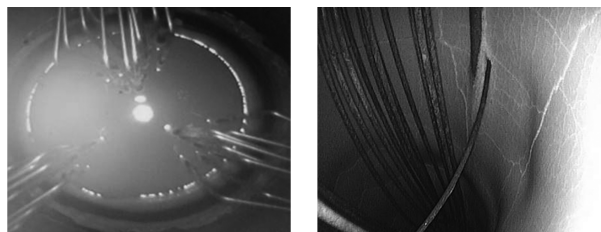


图3 冷冻壁界面示意图

图4(a)为FLiNaK熔盐冷冻壁形成过程中的图片,对应的实验条件为:初始熔盐温度为 500°C ,冷却夹套内空气由下至上通入,入口温度为 20°C ,流量为 $102\text{ m}^3/\text{h}$ 。冷冻壁刚开始形成时,边缘处逐渐出现亮圈,即为固液相交界面,随着时间推移,光圈更加明显,产生了熔盐凝固层,最后排放掉液态熔盐后,容器内壁上有明显的白色冷冻壁。由于容器内光线所限,易出现反光,影响了高温摄像清晰度。

为更清楚观察冷冻壁形态,待系统冷却后,利用内窥镜对试验容器内冷冻壁进行观察,如图4(b)所示。可以看出,冷冻壁呈白色块状紧贴内壁,表面比

较光滑,平均厚度约 7.5 mm 。但在不同高度上厚度有一定差异,下半部分更厚,这可能是由于冷却气体流动方向是从下至上,热交换量在轴向上不均匀,下部分冷却量更大,对冷冻壁厚度的均匀性产生了一定影响,容器外壁换热结构设计及冷却介质通入方式有待进一步优化。另外,图中冷冻壁表面裂纹是因为系统冷却过程中热胀冷缩造成,在实际运行工况中不会存在。



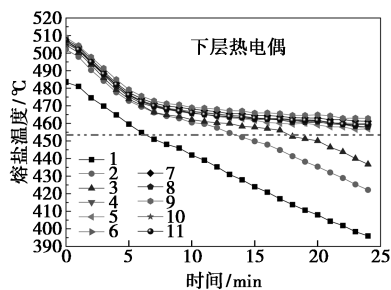
(a) 形成中(高温摄像)

(b) 排掉熔盐(内窥镜)

图4 熔盐冷冻壁形态

2.2 冷冻壁形成过程温度分布变化

图5为冷冻壁形成过程中试验容器下层径向温度变化情况,对应的实验条件为:初始熔盐的温度为 500°C ,冷却夹套内空气由下至上通入,入口温度为 20°C ,流量为 $102\text{ m}^3/\text{h}$ 。从图中可以看出,随着空气持续冷却,试验容器内熔盐温度逐渐降低,产生温度梯度。由壁面向中心方向热电偶的温度依次降低至熔点以下,表明有凝固盐形成,热电偶逐渐被凝固层包裹。

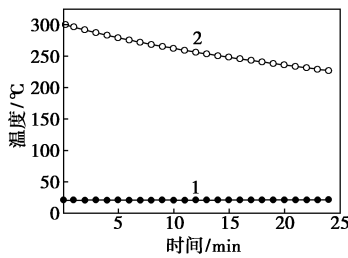


1—23[#]; 2—24[#]; 3—25[#]; 4—26[#]; 5—27[#]; 6—28[#];
7—29[#]; 8—30[#]; 9—31[#]; 10—32[#]; 11—33[#]

图5 试验容器径向温度随时间的变化关系

2.3 冷冻壁形成过程的传热规律

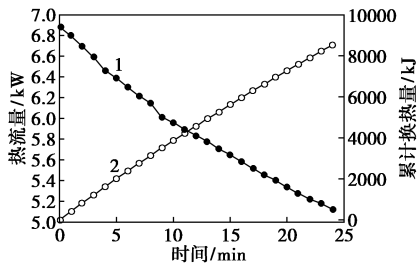
实验过程中对冷却空气进出口温度进行了记录,如图6所示,所对应的操作工况为:初始熔盐温度 500°C ,冷却夹套内空气由下至上通入,入口温度 20°C ,流量 $102\text{ m}^3/\text{h}$ 。从图6可以看出,入口空气温度基本稳定维持在 20°C ,实验初始阶段出口空气温度达 300°C ,随着冷冻壁形成,空气出口温度逐渐降低,实验结束时约为 227°C 。



1—进口空气温度;2—出口空气温度

图 6 空气进出口温度

根据空气侧对流换热工况,对冷冻壁形成过程中的瞬时热流量及累计传热量进行了计算,如图 7 所示。在实验初始阶段,熔盐处于高温,冷却热流量较大,约 6.9 kW,随着熔盐温度降低,冷冻壁厚度增加,固体盐层的导热性降低,冷却热流量也逐渐降低。冷冻壁形成过程中换热量逐渐累积,要获得越厚的冷冻壁,所需热量也越多。



1—热流量;2—累计换热量

图 7 冷冻壁形成中热流量与累计换热量

冷冻壁形成过程中依靠外壁的换热介质带走热量,采用无自身发热的熔盐进行冷冻壁形成时,对于最终的凝固盐冷冻壁层,在其形成过程中经历如下变化:高温熔盐逐渐降温至熔点、发生相变、凝固盐层继续降温。这个过程总换热量 Q_1 包括 3 部分,液相时降温热量 Q_a 、相变热 Q_b 、固相时的降温热量 Q_c ,根据图 3 的模型,将凝固盐层简化成圆环柱,有以下关系:

$$Q_1 = Q_a + Q_b + Q_c = c\rho\pi(R^2 - R_f^2)h\Delta T_1 + \rho\pi(R^2 - R_f^2)hH + c\rho\pi(R^2 - R_f^2)h\Delta T_2 = \rho\pi h(R^2 - R_f^2)(c\Delta T_1 + H + c\Delta T_2) \quad (1)$$

式中, c 为熔盐比热容, $J/(kg \cdot ^\circ C)$; ρ 为熔盐密度, kg/m^3 ; h 为容器高度, mm , H 为相变潜热, kJ/kg ; ΔT_1 与 ΔT_2 分别为液相降温及固相降温, $^\circ C$; R 为容器内壁与中心距离, mm ; R_f 为冷冻壁面与中心距离, mm 。

对于未凝固形成冷冻壁的熔盐,在整个过程中温度也会有所降低,温度降低 ΔT_3 ,热量损失为 Q_2 :

$$Q_2 = c_1 m' \Delta T_3 = c\rho\pi R_f^2 h \Delta T_3 \quad (2)$$

冷冻壁形成过程中总换热量为 $Q_{总}$,则:

$$Q_{总} = Q_1 + Q_2 =$$

$$\rho\pi h(R^2 - R_f^2)(c\Delta T_1 + H + c\Delta T_2) + c\rho\pi R_f^2 h \Delta T_3 \quad (3)$$

根据实验中实时记录的熔盐温度值及最终冷冻壁厚度(所选实验工况下冷冻壁厚度为 7.5 mm),将相关参数代入公式(1)~(3),计算得到冷冻壁形成过程中所需总换热量,并与空气侧换热量结果进行了对比,如表 2 所示。

表 2 冷冻壁形成过程换热量衡算(最终厚度 7.5 mm) kJ

参数	数值	参数	数值
固相盐热量 Q_1		液相盐热量 Q_2	3289
液相降温 Q_a	1641	计算总换热量 $Q_{总}$	7661
相变 Q_b	1442	空气侧换热量	8537
固相降温 Q_c	1289		

从表 2 可以看出,空气侧换热量比熔盐侧理论衡算值稍大,可能是冷却换热过程中有一部分散热量损失,未能全部作用于冷冻壁的形成。后续通过对换热夹套侧散热的控制,可基本做到热量的平衡。

3 结论

在自行设计的百升级高温氟化物熔盐回路实验装置上,开展了氟化物熔盐冷冻壁形成实验研究,采用空气对试验容器外壁冷却,冷冻壁形成过程进行实时摄像观察,记录熔盐径向温度分布的变化,并分别从熔盐侧凝固角度及空气侧换热角度对热量进行了对比衡算。

研究表明,冷冻壁形成过程中熔盐凝固界面沿逆热流方向逐渐推进,厚度增长速率与冷却热流量正相关,径向温度分布及传热规律均符合理论预期,但不同高度上换热不均导致轴向上冷冻壁厚度有一定差异,靠近换热较快部分的冷冻壁较厚,而在换热较慢部分的冷冻壁很薄,这可能受熔盐自然对流及外壁换热方式的双重影响。冷冻壁的形成工艺可控是该防护技术成功应用的前提,这需要在不断优化容器结构的基础上获得合理的操作工艺,本研究结果可为配置冷冻壁功能设备的设计尤其是换热结构的优化提供数据支撑。

参考文献

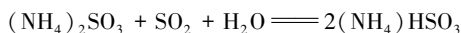
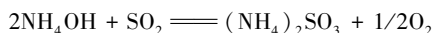
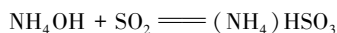
[1] 江绵恒,徐洪杰,戴志敏.未来先进核裂变能——TMSR 核能系统[J].中国科学院院刊,2012,27(3):366-374.
 [2] 戴志敏.中国钍基熔盐堆的发展现状[C].第四代核能系统国际论坛(GIF)第 18 届熔盐堆系统临时指导委员会(P-SSC)会议,2014.

2 氨法烟道气脱硫工艺原理及特点

氨法烟气脱硫技术是以焦化厂的氨水(剩余氨水等)为原料,回收烟气中的 SO_2 , 转化为硫酸铵化肥的湿法脱硫方法。它是一个十分典型的化工过程,基于碱性脱硫剂与酸性 SO_2 之间的化学反应, SO_2 首先被吸收生成为亚硫酸盐,然后亚硫酸盐氧化为硫酸盐。焦化企业生产系统有剩余氨水供应和硫酸铵干燥装置,烟气采用氨法脱硫,从投资和经济效益来看均有较大的优势。

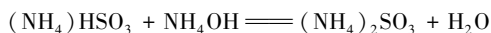
2.1 反应原理

吸收反应:

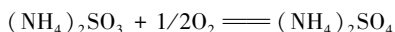


在通入氨量较少时,发生上面第一个反应;在通入氨量较多时发生上面第二个反应,而第三个反应表示的才是氨法中真正的吸收反应。在吸收过程中,所产生的酸式盐 $[(\text{NH}_4)\text{HSO}_3]$ 对二氧化硫 (SO_2) 不具备吸收能力。随着吸收过程的进行,吸收液中的 SO_2 数量增多,吸收液的吸收能力下降,需要向吸收液中补充氨,使部分酸式盐 $[(\text{NH}_4)\text{HSO}_3]$ 转变为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 以保持吸收液的吸收能力。

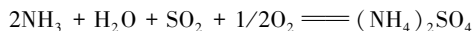
吸收液转换:



副产物氧化:



总反应:



因此,氨法吸收是利用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 - (\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ 溶液不断循环的过程来吸收烟气中的 SO_2 , 此过程中补充氨并非用来吸收 SO_2 , 只是保持吸收液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的一定浓度。

2.2 氨法烟道气脱硫的特点

(1) 溶解度。氨易溶于水,氨和水互溶,常见的

氨水溶液中氨的质量分数可以大于 25%;氨的这个性质常常使一般的研究者认为,氨法脱硫可以采用很低的循环吸收液用量,目前国内某些单位提供的氨法烟气脱硫吸收液用量甚至低到 $1 \sim 3 \text{ L/m}^3$ 。

(2) 挥发度。氨是易挥发的弱碱,常压常温下是气体,在水中溶解的气-液平衡特性表明,要使氨气在氨水溶液表面的分压小于 $20 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, 其在水中的质量分数应小于 10×10^{-6} , 也就是说如果要使氨法烟气脱硫中的尾气氨逃逸量小于 10 mg/L , 必须使循环吸收液中的氨溶解量很低。

(3) 产品的性质。氨法烟气脱硫的产品硫酸铵在水中的溶解度很大,且随温度变化不大, 20°C 时为 43.0%, 60°C 时为 46.8%。可见,结晶析出硫酸铵的方法一般采用蒸发结晶法,而不采用冷冻结晶法^[4]。

氨法脱硫是气液两相过程,烟气中的吸收质和吸收剂 2 项接触时发生气体向吸收剂转移。烟气脱硫反应过程中,烟气温度会影响吸收液的温度,从而影响硫酸铵的溶解度、氨逃逸,间接影响脱硫效率。氨水在温度较高时(一般是 60°C 以上)就逐步分解成为气体氨与水,形成氨逃逸,气体氨是不参与反应的,并且二氧化硫在温度较高时也很难被溶解吸收。因此氨法脱硫过程的适宜反应温度为 $60 \sim 70^\circ\text{C}$, 若烟道气温度太高,则循环脱硫液用量会增加。还有一个重要的原因,当烟气温度太高时,脱硫塔内壁防腐层易被破坏,设备腐蚀严重,影响使用寿命。

焦炉烟道气总烟道温度为 290°C 左右。烟道气进入氨法脱硫工序时必须要求温度降至 170°C 以下。

3 技术方案

3.1 工艺流程总说明

利用蒸氨后的浓氨水作为脱硫剂进入脱硫塔脱硫。

来自焦炉的含硫烟气经余热回收后温度为 170°C , 经引风机加压进入脱硫塔。在脱硫塔中烟道气自下

(上接第 152 页)

[3] Hightower J R Jr, Tung C P. Development of a frozen-wall fluorinator [R]. MSR Program Semiannual Progress Report, 1971.

[4] 孙理鑫, 牛永生, 张焕琦, 等. UF4 氟化反应及其反应动力学 [J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(2): 71-76.

[5] Takeuchi M, Arai Y, Kase T, et al. Corrosion study of a highly durable electrolyzer based on cold crucible technique for pyrochemical reprocessing of spent nuclear oxide fuel [J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 432: 35-41.

[6] 孙波, 周金豪, 余长锋, 等. 高温熔盐在层流区的传热特性 [J]. 核技术, 2015, 38(3): 030601.

[7] 周金豪, 孙波, 余长锋, 等. 熔盐冷冻壁形成及控制实验研究

[J]. 核技术, 2015, 38(7): 070602.

[8] 周金豪, 孙波, 余长锋, 等. 熔盐冷冻壁厚度测量方法 [J]. 化工进展, 2016, 35(8): 2373-2380.

[9] 孙波, 周金豪, 余长锋, 等. 熔盐冷冻壁应用中关键工艺影响因素研究 [J]. 核技术, 2016, 39(8): 57-63.

[10] Benes O, Konings R J M. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2009, 130: 22-29.

[11] Kalaiselvam S, Veerappan M, Arul A Aaron. Experimental and analytical investigation of solidification and melting characteristics of PCMs inside cylindrical encapsulation [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2008, 47: 858-874. ■