

冷指结晶法去除 LiCl 熔盐中的碱土金属 Sr、Ba

林 钦^{1,2} 王玉娇^{2,5} 程 明^{2,4} 孙 波³ 付海英^{2,4} 窦 强^{2,4} 周金豪²
周再春¹ 刘秋华¹

1(理论有机化学与功能分子教育部重点实验室和化学化工学院 湖南科技大学 湘潭 411201)

2(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

3(东方电气成都氢燃料电池科技有限公司 成都 610000)

4(中国科学院大学 北京 100049)

5(上海科技大学 上海 201200)

摘要 快堆乏燃料干法后处理中会产生含多种金属元素的 LiCl 废盐,分离废盐中的金属杂质既可净化熔盐,有利于盐的循环利用,又可减小废盐量,实现废物最小化。利用自行研制的冷指结晶装置,探索了 LiCl 熔盐中 Sr、Ba 两种碱土金属的分离和分离中的影响因素,并结合 Fluent 软件模拟确定较佳的分离工艺,进一步明确 LiCl 分离碱土金属的规律。研究表明,影响冷指结晶法分离效果的主要因素为熔盐初始温度,当熔盐温度高于 660 °C 时, Sr、Ba 去除率较佳;同时发现熔盐中 Sr、Ba 含量低于 0.55%(w/w)时,其去除效率均可超过 80%。进一步研究发现熔盐晶体不同部位的 Sr、Ba 去除效果不同,其中结晶盐顶部的杂质分离效果最佳,底部及内层的熔盐分离效果较差。含有 Sr、Ba 的 LiCl 熔盐较佳分离条件为温度 660~670 °C,气体流速 10 L·min⁻¹,生长时间 20 min,此时 LiCl 盐中 Sr、Ba 的去除率可达 90%。实验结果证实了冷指结晶法从电解质废熔盐中纯化溶剂盐的可行性,可为纯化废盐、实现熔盐的重复利用提供参考。

关键词 LiCl 熔盐, 冷指, 碱土金属, 分离

中图分类号 TL426

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.030302

Removal of Sr and Ba from molten LiCl salt using cold finger crystallization method

LIN Qin^{1,2} WANG Yujiao^{2,5} CHENG Ming^{2,4} SUN Bo³ FU Haiying^{2,4} DOU Qiang^{2,4} ZHOU Jinhao²
ZHOU Zaichun¹ LIU Qiuhua¹

1(Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Functional Molecule of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

2(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

3(Hydrogen Fuel Cell Technology Company, Dongfang Electric Co., Ltd., Chengdu 610000, China)

国家自然科学基金(No.12275349)、湖南省自然科学基金(No.2023JJ30225)、中国科学院上海应用物理研究所重点项目(No.SINAP-QYJS-202201)、中国科学院青年创新促进会(No.2022256)、中国科学院上海应用物理研究所育新计划项目(No.E1550310)资助

第一作者: 林钦, 男, 1997 年出生, 2019 年毕业于福建工程学院, 现为硕士研究生, 研究领域为无机-有机复合材料

通信作者: 付海英, E-mail: fuhaiying@sinap.ac.cn; 刘秋华, E-mail: liuqiuhua@hnust.edu.cn

收稿日期: 2023-09-19, 修回日期: 2023-12-15

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 12275349), Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (No. 2023JJ30225), the Key Program of Shanghai Institute of Applied Physics, CAS (No. SINAP-QYJS-202201), Youth Innovation Promotion Association, CAS(No.2022256) and Yuxin Program of Shanghai Institute of Applied Physics, CAS (No.E1550310)

First author: LIN Qin, male, born in 1997, graduated from Fujian University of Technology in 2019, master student, focusing on inorganic-organic hybrid

Corresponding author: FU Haiying, E-mail: fuhaiying@sinap.ac.cn; LIU Qiuhua, E-mail: liuqiuhua@hnust.edu.cn

Received date: 2023-09-19, revised date: 2023-12-15

4(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

5(ShanghaiTech University, Shanghai 201200, China)

Abstract [Background] An electrolyte waste salt containing LiCl and various products is generated during the pyroprocessing of spent nuclear fuel in metal fast reactors. Separating metal impurities from waste salt can purify molten salt, facilitate salt recycling, and reduce the amount of waste salt, achieving waste minimization. [Purpose] This study aims to investigate the effects of key factors on the application of the cold finger crystallization method used for removal of Sr and Ba from molten LiCl salt. [Methods] A homemade cold finger experimental apparatus was applied to the experimental removal of two alkaline earth metals, Sr and Ba, from molten LiCl salt, and Fluent software was employed to simulate the application of cold finger crystallization equipment during dry reprocessing. The effects of crystal growth time, initial crystallization temperature, and initial SrCl₂/BaCl₂ concentrations on the removal ratio of the crystalline salt during the process were analyzed. [Results] The initial temperature of molten salt is a critical factor that influences cold finger separation efficiency. When the initial temperature reaches 660 °C, the removal efficiency improves. Moreover, when the impurity contents of Sr and Ba in molten salt are lower than 0.55% (w/w), the removal efficiency of the cold finger crystallization method can exceed 80%. Further analysis shows that the removal effects of different parts of molten salt crystals differ. The solvent salt at the top of the molten salt crystal is better, and the removal ratio of the bottom and inner salts is lower. Therefore, the optimal conditions for removing Sr and Ba from LiCl crystalline salt require an initial temperatures of 660~670 °C, an airflow intensity of 10 L·min⁻¹, and a growth time of 20 min. Under these optimal conditions, the removal ratio can reach 90%. [Conclusions] The proposed approach is feasible for purifying solvent salts from electrolyte waste molten salt *via* cold finger crystallization. This study provides a reference for purifying waste salt and reusing molten salt.

Key words Molten LiCl salt, Cold finger, Alkaline earth metal, Separation

核能作为一种清洁、高效的能源,在化石燃料短缺的今天成为能源发展的重要方向。21世纪初第四代国际核能论坛(Gen IV)提出金属快堆是第四代先进核能系统的6种反应堆型之一^[1],拟采用闭式燃料循环,可在常压、高温条件下运行,能有效地提高铀、钍资源利用率,极大提高燃料的可持续性,也可以用来焚烧现有轻水堆乏燃料中的长寿命次锕系元素。后处理对锕系元素的分离和利用决定了快堆核能系统的优势发挥,因此后处理是先进快堆燃料循环的关键环节^[2]。快堆乏燃料具有能耗高、超铀含量高、放射性强等特点,基于溶剂萃取的传统水法后处理方式难以处理。近年来,以熔盐电化学为代表的干法处理技术用于处理快堆燃料正受到广泛的关注^[3-4],干法工艺采用无机盐为介质,具有较高的辐照稳定性,适合处理高能耗的快堆乏燃料,尤其是金属乏燃料。其中,最具代表性的有俄罗斯核反应堆研究所开发的氧化物电解沉积和美国阿贡实验室开发的氧化物电解还原和金属电解精炼技术^[5]。

电解还原流程中以LiCl-Li₂O熔盐体系为电解介质,在高温下将处于阴极的氧化物乏燃料还原为金属乏燃料,碱金属、碱土金属、部分稀土元素及腐蚀产物则溶解至熔盐中^[6]。随着电解的进行,裂变元素逐步累积,影响电解过程及电流效率^[7],因此,

需要定期更换部分熔盐。而排出的废熔盐成分复杂,地质处置前需进一步处理。目前传统的处理方式将废盐与沸石或玻璃材料混合变为稳定的陶瓷或玻璃,进行固化处理^[8],这产生了大量废盐固化物。为减少废物量和回收废熔盐,各国开发了多种熔盐净化手段,如沸石离子交换法^[9]、沉淀法^[10-11]、熔盐蒸馏法^[12-14]等。然而,纯LiCl熔盐的熔点温度为610 °C,沸石在此温度下结构易被破坏,稳定性不高^[15];沉淀法中Sr、Ba等碱土金属难以与沉淀剂发生反应^[16]。蒸馏法可以回收大部分的载体盐且盐的纯净度高,但熔盐蒸馏条件苛刻,既需要真空环境,又要求温度达1 000 °C左右;而且碱土金属SrCl₂、BaCl₂与LiCl存在共蒸发现象,导致收集盐中锶、钡的去除率较低^[17]。熔融结晶法因其无须发生化学反应,不引入新杂质,近年来逐渐受到关注^[18-21]。Lee等^[18]先开发了Czochralski法,采用旋转的金属棒以提拉的方式,将LiCl熔盐在金属棒表面结晶,从而将LiCl与CsCl和SrCl₂分离。Choi等^[19]开发了层析结晶工艺,LiCl先在加热器中熔融,再将冷却板浸入熔盐中,使LiCl在冷却板表面生长,从而分离SrCl₂、CsCl和BaCl₂,该方法对熔融结晶的过程进行了演示,但未对工艺参数进行进一步探究。Shim等^[20]采用区域精炼熔融/结晶的方法,通过从LiCl-CsCl-

SrCl₂盐混合物中生长纯LiCl盐锭中分析Sr和Cs的浓度,发现盐锭初始区域的Sr和Cs浓度较低,在盐锭的最终冻结区域达到峰值。另外,Versey等^[21]提出了一种冷指分离CsCl和LiCl-CsCl熔盐的技术。在不同的CsCl浓度、冷却气体流量和分离时间等参数下开展实验,获得了较好的效果,表明冷指分离实验的可行性。冷指结晶法是一种周期短、操作简单的熔盐净化方法,但目前尚未有更多的报道。

本文提出冷指结晶法分离LiCl熔盐中碱土金属Sr、Ba元素的工艺方法。通过建立Fluent模型,计算熔盐的结晶析出与不同气体流速、晶体生长时间及本体熔盐温度等参数之间的关系,探索不同条件下LiCl熔盐的析出规律。同时开展含有碱土金属SrCl₂、BaCl₂的LiCl熔盐的结晶分离实验,探索析出熔盐各部位纯度的变化规律,为LiCl的纯化与重复利用提供依据。

1 实验装置及方法

1.1 试剂与仪器

试剂:LiCl(纯度99.9%),sigma-Aldrich;SrCl₂、BaCl₂(纯度99.9%),国药集团化学试剂有限公司;氩气,纯度99.999%,上海祥莛气体有限公司。

仪器:电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES):Optima 8000,美国PerkinElmer公司。

1.2 实验装置

冷指结晶实验采用自主研发的小型冷指结晶装置,如图1所示,包括进气管、冷指、电阻炉、镍坩埚、法兰盖、出气管、热电偶等主要部件。电阻炉可分段控温,最高温度800℃。所有实验实际温度均进行温度校正,误差±1℃。实验装置安装在惰性气氛的手套箱内,手套箱保持氩气气氛(99.99%),H₂O和O₂含量均低于1.0×10⁻⁵g·mL⁻¹。

1.3 实验方法

1.3.1 LiCl盐及混合盐的熔融

选择半径 r 为3cm的镍坩埚,熔融状态下纯LiCl的密度 ρ 为1.502g·cm⁻³,预计熔融盐高度 h 为4cm,计算所需盐的质量为169.87g。在氩气气氛的手套箱内称量所需的LiCl,将LiCl置于纯镍坩埚中,以10℃·min⁻¹的速度升温至500℃,保温5h,除去原料中的水氧,以此LiCl开展后续实验。

1.3.2 纯LiCl盐实验

镍坩埚内加入一定质量的熔盐,安装在电阻炉

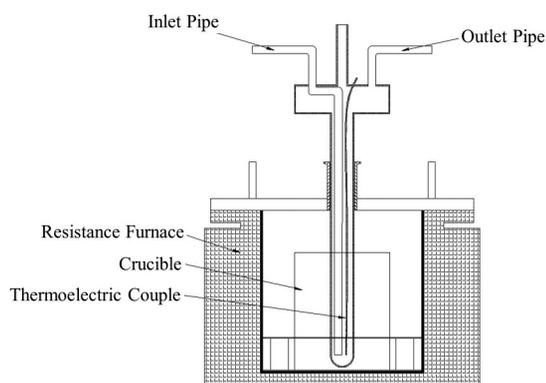


图1 实验装置示意图

Fig.1 Diagram of experimental setup

炉膛中。设定电阻炉升温程序,使盐充分熔融。开启升降机,调节冷指高度和位置,保持在液面以上约1cm。加热冷指,约20min冷指温度保持稳定。继而往冷指中通入压缩空气,压缩气体流量调节范围0~30L·min⁻¹。进一步降低冷指高度,使冷指浸入熔盐液面以下。生长时间结束后,提升冷指使之脱离液面。待冷指冷却至室温,收集结晶盐,进行后续的分析。

1.3.3 含有SrCl₂/BaCl₂-LiCl分离

将含有一定质量的SrCl₂/BaCl₂与LiCl熔盐混合,参照§1.3.2开展实验。待混合盐完全熔融后,用镍棒搅拌熔盐,并蘸取少量作为实验前熔盐。实验结束后,收集结晶盐质量,取不同部位样品,手套箱内研磨,取约0.1g溶解于2%的HNO₃中,进行ICP-OES分析。相同条件的实验均重复三次,每次实验取3个平行样品,且每个样品平行测定3次,相对误差在5%以下,Sr/Ba含量取测试结果的平均值。

1.3.4 数值模拟计算模型

为建立一个有效、实用的冷指熔盐结晶温度场及固液情况分布模型,基于计算流体力学(Computational Fluid Dynamics, CFD)软件进行数值模拟。通过参数设置模拟实验条件,获得的计算结果用于实验结果的预测。

物理模型:基于Fluent软件建立相应模型,如图2所示。其中冷指直径为20mm,釜体直径60mm,模型釜体高度60mm,冷指浸入深度10mm。模型侧面以及底部为釜体传热界面,顶部凹陷部分为冷指浸入部分的传热界面,模型网格孔径2mm。

数学模型:参考文献[22-23]获得控制方程,其中连续性方程如下:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} = 0 \quad (1)$$

式中: ρ 熔盐密度(kg·m⁻³); u 、 v 分别为 x 、 y 轴速度

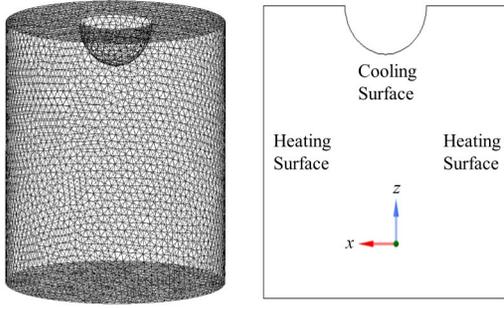


图2 Fluent模型的建立
Fig.2 Schematic of the modeling in Fluent

($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)。x、y 轴方向的动量方程分别如式(2)和式(3):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u)}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho u u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho u v)}{\partial y} \\ = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) + S_x \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho v)}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho u v)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v v)}{\partial y} \\ = -\frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \\ \rho g \beta (T - T_m) + S_y \end{aligned} \quad (3)$$

式中: τ 为时间(s); μ 为熔盐动力黏度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); P 为压力(Pa); β 为热膨胀系数(K^{-1}); T_m 为熔盐熔点(K); S_x 和 S_y 为动量消耗项(m)。

$$S_x = -\frac{(1-f_L)^2}{f_L^3 + \epsilon} A_m (u - u_p) \quad (4)$$

$$S_y = -\frac{(1-f_L)^2}{f_L^3 + \epsilon} A_m (v - v_p) \quad (5)$$

式中: A_m 为糊状区常数, 为 2.5×10^6 ; f_L 为熔盐液相体积分, 主要由熔盐温度决定。

$$f_L = 0 \quad (T - T_s) \quad (6)$$

$$f_L = 1 \quad (T > T_1) \quad (7)$$

$$f_L = \frac{T - T_s}{T_1 - T_s} \quad (T_s < T < T_1) \quad (8)$$

式中: T_s 和 T_1 分别为熔盐固相温度和熔盐液相温度。

能量方程如式(9):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho H)}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho u H)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v H)}{\partial y} \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

式中: k 为熔盐的导热系数($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); H 为熔盐的焓($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)。参照文献[24-25]确定 LiCl 熔盐的相关物性参数, 用于模型计算。

参数设置: 选择 3D(压力基)瞬态求解器, 采用 Soildification&Melting 模型(凝固-熔化模型), 釜底及釜壁为加热面, 根据加热器的恒温加热模式设置加热面为恒温边界条件。熔盐与冷指接触的界面为换热冷却界面, 冷却空气与冷指内壁(材质 316L)间的对流换热系数设定为 $16.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, 空气入口温度设定为常温 25°C 。在求解器控制参数的设置面板中设定压力和速度的耦合采用 Coupled。

2 结果与讨论

2.1 纯 LiCl 熔盐结晶条件及模拟

2.1.1 生长时间的影响

为探究生长时间对冷指上结晶盐质量的影响, 设定熔盐本体温度 640°C , 压缩空气气体流速为 $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 冷却气体温度为室温。改变冷指浸入熔盐时间分别为 5 min、10 min、15 min、20 min, 比较冷指上结晶盐的质量。同时通过 Fluent 模型模拟计算, 得到冷凝周围温度场分布如图 3。可以认为温度低于 610°C 时, LiCl 由熔融态转化为固态, 对应于图 3 中蓝色区域。随着生长时间的增加, 蓝色凝固部分逐渐增加, 说明熔盐凝固的体积逐渐增大。通过测量模拟结果中蓝色部分的尺寸, 计算其最大尺寸的圆柱体体积, 将多余部分近似为三角锥形, 减去冷指部分体积与三角锥形得到结晶盐体积近似值。该值与 LiCl 密度相乘得到凝固熔盐的质量, 与实验中获得冷凝盐质量对比, 如表 1 和图 4。可以看出: 在熔盐初始温度、冷却气体流量恒定时, 结晶盐

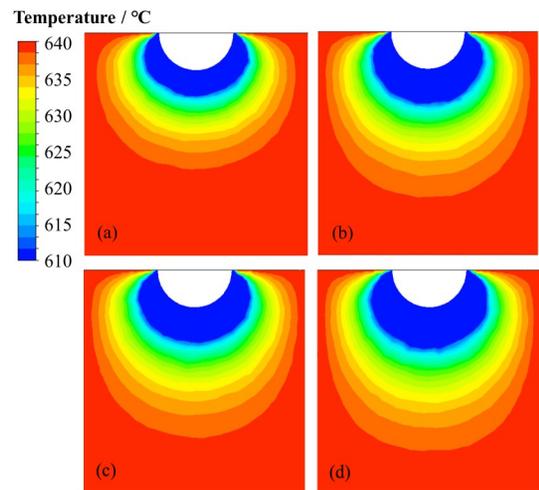


图3 Fluent模拟不同生长时间的温度场分布图(彩图见网络版)

(a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min

Fig.3 Temperature field distribution using Fluent simulation under different crystal growth times (color online)

(a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min

的质量随生长时间的增加而增加,结晶盐的生长速率在15 min时开始减小。模拟与实验结果对比发现,在生长时间较短时,结晶盐的质量小,计算值与实际值的偏差较大;当生长时间在15~20 min时,结

晶盐质量较大,计算值能够较为合理地预测实验结果,因此后续实验的生长时间选择在15~20 min范围内。

表1 晶体生长时间对晶体质量的影响(气体流速 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,初始温度 $640\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Table 1 Effect of crystal growth time on crystal mass (airflow intensity $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, initial temperature $640\text{ }^{\circ}\text{C}$)

时间 Time / min	实验#1 晶体质量 Experiment #1 crystal mass / g	实验#2 晶体质量 Experiment #2 crystal mass / g	模拟计算晶体质量 Calculation crystal mass / g
5	3.67	6.21	8.18
10	7.79	7.79	11.37
15	12.58	13.01	14.37
20	13.62	16.99	15.55

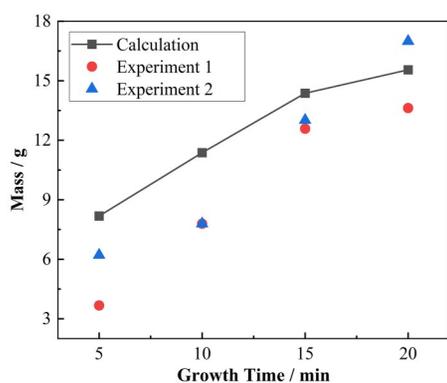


图4 晶体生长时间与盐结晶质量的关联图

Fig.4 Correlation diagram of crystal growth time and crystal mass

表2 初始温度对晶体质量的影响(气体流速 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,生长时间20 min)
Table 2 Effect of initial temperature on crystal mass (airflow intensity $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, growth time 20 min)

初始温度 Initial temperature / $^{\circ}\text{C}$	晶体质量计算值 Calculation crystal mass / g	晶体质量实验值 Experiment crystal mass / g	生长速率 Growth rate / $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	
			计算值 Calculation	实验值 Experiment
640	19.83	15.61	0.99	0.77
650	13.61	13.54	0.68	0.68
660	9.70	11.29	0.49	0.56
670	7.01	6.19	0.35	0.31

640 $^{\circ}\text{C}$ 时,冷凝盐质量计算值19.83 g,实验值15.61 g,相差4.22 g。温度升高至670 $^{\circ}\text{C}$ 时,理论值与实验值相差0.82 g,同时盐的生长速率也明显降低。当热的LiCl盐与冷的冷指壁面的接触时,同时存在凝固和熔融两个过程。理论模拟认为生长时间20 min时,盐的凝固和熔融达到平衡,实际实验中因熔盐温度不同,凝固和熔融的平衡所需时间不同,导致结晶盐的质量可能高于或低于理论值,但总体差值低于20%。

2.2 LiCl中SrCl₂的分离

2.2.1 生长时间的影响

探究生长时间对LiCl盐中SrCl₂的分离的影响,

2.1.2 熔盐初始温度的影响

熔盐温度是影响冷指上结晶盐质量的主要因素之一。在压缩空气气体流速为 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,通气20 min条件下,改变熔盐的初始温度分别为640 $^{\circ}\text{C}$ 、650 $^{\circ}\text{C}$ 、660 $^{\circ}\text{C}$ 、670 $^{\circ}\text{C}$ 时,比较冷指上冷凝结晶盐的质量。同时Fluent模型得到冷凝周围温度场分布如图5,随着熔盐温度的升高,图5中蓝色部分的面积逐渐减小,说明冷指上结晶盐体积逐渐减小。计算模拟结果中蓝色部分的面积,估算熔盐凝固部分的质量,并与实验中获得的熔盐晶体质量对比,如表2和图5。

在初始温度640 $^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下进行不同生长时间的冷指分离实验。采用1%(w/w) SrCl₂-LiCl盐进行实验。

结晶盐样品如图7所示,呈现半透明的晶体。生长时间10 min时,冷凝结晶盐底部呈半圆弧形,不光滑。继续延长生长时间,结晶盐表面呈现光滑。手套箱内研磨收集到的结晶盐,取样分析计算Sr的去除率,结果如表3。

依据分析数据可知,在初始温度640 $^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 气体流速下,结晶盐中SrCl₂去除率均可以达到60%以上,晶体生长时间对结晶盐中SrCl₂的含量无明显影响。

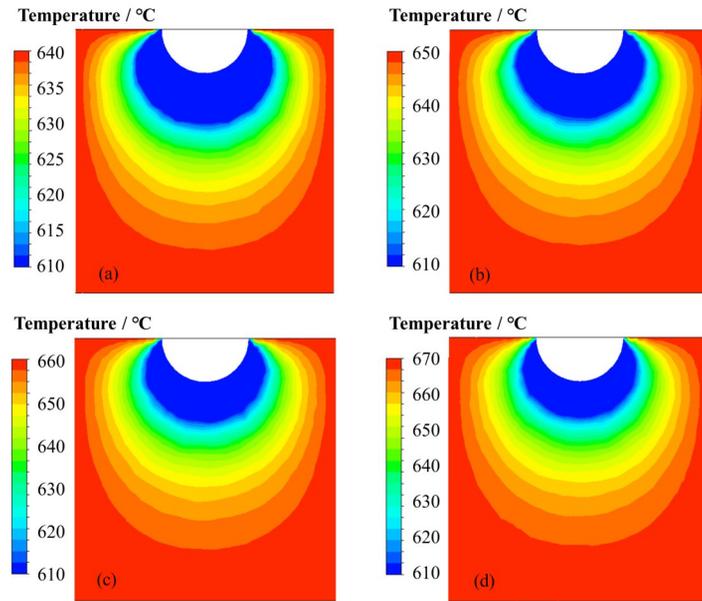


图5 Fluent模拟不同初始温度-温度场分布图(彩图见网络版) (a) 640 °C, (b) 650 °C, (c) 660 °C, (d) 670 °C
Fig.5 Cold finger temperature field distributions using Fluent simulation under different initial temperatures (color online) (a) 640 °C, (b) 650 °C, (c) 660 °C, (d) 670 °C

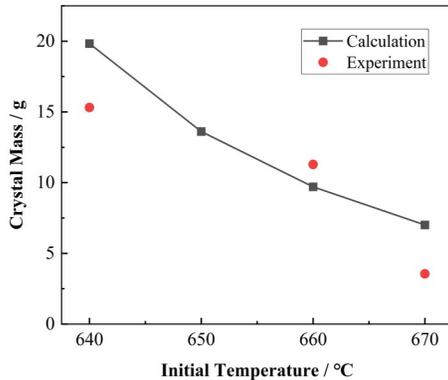


图6 熔盐初始温度与结晶盐质量的关联图
Fig.6 Correlation diagram of molten salt initial temperature and crystal mass

表3 生长时间对SrCl₂去除率的影响(温度640 °C)
Table 3 Effect of growth time on SrCl₂ removal ratio (temperature 640 °C)

生长时间 Growth time / min	质量分数平均值 Mean mass fraction / %	去除率 Removal ratio / %
0*	1.32	—
10	0.47	64.30
15	0.50	62.16
20	0.48	63.66

注*: 0 min时本体盐中SrCl₂含量

Note*: SrCl₂ content in bulk salt at 0 min

2.2.2 熔盐初始温度的影响

探究不同初始温度对结晶盐中SrCl₂含量的影响,在气体流速8 L·min⁻¹,生长时间20 min的条件下,

进行不同初始温度的冷指分离实验。采用1% (w/w) SrCl₂-LiCl盐进行实验。

表4数据可以看出在不同初始温度其余参数不变的情况下,结晶盐中SrCl₂的去除率随保温温度的升高而降低,10 °C的温差能造成较大的SrCl₂去除率差异,由此可以看出,熔盐温度是影响结晶盐中SrCl₂含量的重要因素。

2.2.3 不同初始浓度SrCl₂的影响

初始温度660 °C、气体流速10 L·min⁻¹、生长时间20 min条件下,探索初始盐中不同含量的SrCl₂ (0.05%、0.55%、1.22%、3.44% SrCl₂ (w/w))对冷指结晶法去除SrCl₂的影响。

实验结果如表5,根据数据可看出在气体流速10 L·min⁻¹、660 °C时,冷指结晶法对LiCl-SrCl₂的净化效果在SrCl₂含量低时较好。SrCl₂含量低于0.55% (w/w)时,去除率达到80%以上,继续升高SrCl₂含量,净化效果下降。LiCl-SrCl₂熔融盐中存在SrCl₄⁻形式^[26]。且Sr²⁺的离子半径0.066 nm,与Li⁺的离子半径0.076 nm接近,故推测当SrCl₂浓度升高至一定范围时,熔盐中形成了Li₂SrCl₄配合物。SrCl₂含量升高,越容易形成配合物。冷却过程中, Li₂SrCl₄配合物发生冷凝,导致结晶盐中SrCl₂的含量较高,锶的去除率降低。故实验条件下,本体盐中不同SrCl₂含量影响结晶盐的净化效果。

2.2.4 结晶盐不同部位的SrCl₂去除率

实验中发现结晶盐全部研磨后,取3个平行样分析时, SrCl₂去除率存在较大差异,说明冷指上不

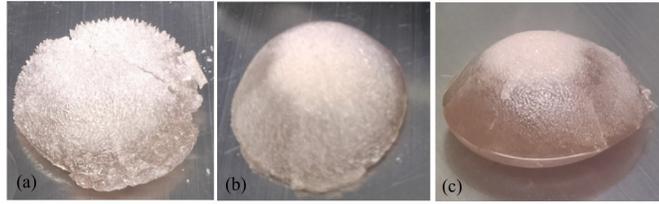


图7 气体流速 $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、结晶温度 $640 \text{ }^\circ\text{C}$ 时不同晶体生长时间的结晶盐 (a) 10 min, (b) 15 min, (c) 20 min
Fig.7 Crystalline salt at flow rate of $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ and crystallization temperature of $640 \text{ }^\circ\text{C}$ under varying growth time (a) 10 min, (b) 15 min, (c) 20 min

表4 不同熔盐温度时结晶盐中 SrCl_2 去除率
Table 4 Removal ratios of SrCl_2 in crystalline salt at varying initial crystallization temperatures

温度 Temperature / $^\circ\text{C}$	平均质量分数 Mean mass fraction / %	去除率 Removal ratio / %
初始盐 Initial salt	1.08	—
640	0.71	18.60
650	0.63	27.33
660	0.27	68.60

表5 不同 SrCl_2 初始浓度结晶盐中的 SrCl_2 的去除率
Table 5 Removal ratios at varying initial concentrations of SrCl_2

初始 SrCl_2 浓度 Initial concentrations of SrCl_2 / % (w/w)	质量分数 Mean mass fraction / %	去除率 Removal ratio / %
0.05	8.2×10^{-3}	83.31
0.55	0.09	84.16
1.22	0.50	58.92
3.44	2.04	40.68

同部位冷凝结晶盐的纯度有差异,同时也观察到熔盐底部出现不透明白色部分的冷凝盐。为避免将结晶盐全部粉碎,存在样品不均匀现象,参照 Versey 等^[20]分析 LiCl-CsCl 体系中盐锭各部分的 Cs 浓度的分析方法,结合冷指结构,认为本工作中冷凝结晶盐的形状如图 8(a)。此半球状的不同部位作分别标识,如顶部、中部、底部三段;外、中、内三层。

为探究结晶盐不同部位 SrCl_2 去除率的规律及影响因素,初始温度 $670 \text{ }^\circ\text{C}$ 、控制结晶盐质量为 $(9.5 \pm 0.5) \text{ g}$ 时,结晶盐的照片如图 8(b),在 $670 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温温度下的结晶盐整体呈半球状,盐样品颜色较深,推测为原料盐放置时间较长,导致盐的变质导致熔融后盐锭的颜色变化。盐锭底部有水滴状突起,为重力影响下的滴状晶体。

结晶盐不同部位取样 ICP-OES 分析结果如表 6,三次实验的重现性较好。顶部盐的去除率达 93.30%,中部为 88.94%,底部去除率稍低为 86.07%。三次重复实验,结晶盐平均去除率为 89.10%。

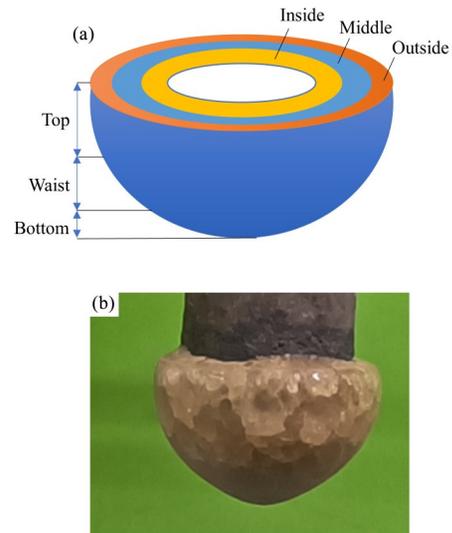


图8 结晶盐示意图(a)和结晶盐照片(b)
Fig.8 Diagram of different regions of crystalline salt (a), and the photograph of crystalline salt (b)

底部的滴状晶体 SrCl_2 浓度较整体部分高,底部因为重力因素和最后离开熔盐液面,导致底部的 SrCl_2 含量较高,顶部由于熔盐的爬升, SrCl_2 含量最低,净化效果最好,达到 90% 以上。 $670 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行冷指结晶可以得到 SrCl_2 去除率 90% 左右的晶体。

表6 控制结晶盐质量 $(9.5 \pm 0.5) \text{ g}$ 、初始温度 $670 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 SrCl_2 含量 1% (w/w) 的去除率

Table 6 Removal ratios of 1% (w/w) SrCl_2 in LiCl with crystalline salt mass of $(9.5 \pm 0.5) \text{ g}$ at $670 \text{ }^\circ\text{C}$

编号 No.	去除率 Removal ratio / %			
	顶部 Top	腰部 Waist	底部 Bottom	平均值 Average
1#	94.15	91.22	82.04	89.14
2#	91.84	88.68	88.12	89.55
3#	90.90	86.92	88.04	88.62
平均值 Average	93.30	88.94	86.07	89.10

2.3 LiCl 中 BaCl_2 的分离

2.3.1 温度对不同部位的 BaCl_2 去除率的影响

在 SrCl_2 实验中,探究了结晶盐不同部位的去除

率。为进一步探究冷指结晶法对结晶盐不同部位对碱土金属去除率的影响,且探索出净化效果好的工艺方案,设计 1%(w/w) BaCl₂-LiCl 熔盐开展通气 20 min、气体流速 10 L·min⁻¹,不同初始温度下不同部位的去除率实验。

ICP-OES 分析结果如表 7,结果表明,不同参数条件下,结晶盐顶部的去除率最高,底部的去除率最低;外层最高,内层最低。在初始温度为 650 °C、660 °C 时,除 660 °C 结晶盐内层部分,其余部分去除率均达到 90% 以上。当初始温度为 640 °C 时,结晶盐顶部的去除效率达到 96.19%,而内层出现了去除率大幅度降低的现象,仅有 34.91%。由于结晶盐生

长在冷指表面,在冷指与熔盐接触的瞬间,熔盐内部的 LiCl 与 BaCl₂ 共同结晶。在此情况下,将 LiCl 与 BaCl₂ 共同冷却,未能分离,当温度较低时此现象更加明显。底部受重力因素影响,导致去除率降低为 58.49%。随初始温度升高,晶体生长速率降低,LiCl 与 BaCl₂ 重新分布逐渐完全,底部 BaCl₂ 富集部分逐渐减小,底部去除率降低现象明显改善。由此可见,相同条件下,结晶盐不同部分 BaCl₂ 含量不同,顶部外层的结晶盐去除率最高,内层盐和底层盐的去除率低,尤其初始盐温度较低时,内层和底层盐去除率降低明显。

表 7 不同初始温度 1%(w/w) BaCl₂ 结晶盐各部位的去除率
Table 7 Removal ratios of 1%(w/w) BaCl₂ in LiCl at different regions and initial temperatures

温度 Temperature / °C	质量 Mass / g	去除率 Removal ratio / %					
		顶部 Top	腰部 Waist	底部 Bottom	外层 Outside	中层 Middle	内层 Inside
640	29.69	96.19	79.71	58.49	99.37	87.51	34.91
650	20.56	99.22	92.03	92.17	98.09	91.27	90.30
660	9.76	96.22	96.51	91.66	99.40	94.90	80.20

2.3.2 不同初始浓度 BaCl₂ 的影响

在 LiCl 中以初始浓度 0.5%(w/w)、1%(w/w)、2%(w/w) 和 4%(w/w) 的 BaCl₂ 进行实验,在 670 °C 下对不同 BaCl₂ 初始浓度的熔盐进行生长时间 20 min、气体流速 10 L·min⁻¹,探究初始 BaCl₂ 浓度对冷指上结晶盐杂质去除率的影响。观察到结晶盐,与前述实验一样均呈半圆状。收集结晶盐,取样进行 ICP-OES 分析。结果如表 8 所示,实验条件下 BaCl₂ 的去除率均达到 88% 以上,随 BaCl₂ 初始浓度逐渐增大,去除率变化趋势波动较小,可见 Ba 元素初始浓度对冷指分离法净化效果影响较小。

表 8 不同 BaCl₂ 初始浓度的结晶盐去除率
Table 8 Comparison of removal ratios with different initial concentrations of BaCl₂

初始 BaCl ₂ 浓度 Initial concentrations of BaCl ₂ / %(w/w)	结晶盐质量 Crystal mass / g	去除率 Removal ratio / %
0.54	6.03	88.24
0.82	6.35	88.99
2.33	7.30	91.38
4.43	6.39	91.77

2.3.3 SrCl₂、BaCl₂ 共存时的去除率

当 BaCl₂、SrCl₂ 同时存在于 LiCl 盐, BaCl₂ 与 SrCl₂ 含量相同,总含量为 1%(w/w) 时,熔盐温度 670 °C,气体流速 10 L·min⁻¹,收集冷指上结晶盐,研磨均匀后,取 3 个平行样品,进行 ICP-OES 分析。结

晶盐质量分别为 10.27 g 和 5.77 g 时, Sr/Ba 去除率比较如表 9。实验条件下 Sr 元素的去除率为 91%~95%、Ba 元素的去除率为 95%~98%。可见 Sr、Ba 共存时,冷指结晶法对 LiCl 仍保持较好的净化效果。

表 9 670 °C 杂质为 BaCl₂ 与 SrCl₂ 结晶盐的去除率
Table 9 Removal ratios of BaCl₂ and SrCl₂ in LiCl at 670 °C

编号 No.	结晶盐质量 Mass / g	种类 Species	去除率 Removal ratio / %
#1	10.27	SrCl ₂	91.55
		BaCl ₂	95.27
#2	5.77	SrCl ₂	95.95
		BaCl ₂	98.22

4 结语

本工作利用自行研制的冷指结晶装置,以 LiCl 体系为研究对象,开展了碱土金属元素 Sr、Ba 及 Sr、Ba 共存时分离探索实验。考察了生长时间、Sr/Ba 元素初始浓度、熔盐本体温度在冷指分离法中对碱土金属元素去除效果的影响。实验发现生长时间为 10~20 min 时, SrCl₂ 去除率为 63% 左右。SrCl₂ 浓度低于 0.55% 时,其去除率达到 83% 以上; BaCl₂ 在初始浓度在 0.54%~4.43% 时,去除率达 90% 左右。进一步将结晶盐分区域进行分析,发现顶部与外层部分去除率稍高,底部和内层部分去除率较低。同时验证了熔盐温度 670 °C, Sr、Ba 共存时,二者的去除

率均高于90%。同时采用Fluent软件建立数值模拟模型,模拟了熔盐在不同条件时的温度场和固液相分布情况,并与实验值比较,显示理论模型能较为准确地反映熔盐结晶的影响因素及规律。本工作证实了冷指结晶法在LiCl体系中进行Sr、Ba除杂的可行性,为实现LiCl熔盐的重复利用提供实验和理论支持。

作者贡献声明 林钦负责实验数据,理论模拟,文章的撰写;王玉娇负责文献收集和整理;程明负责数据分析;孙波负责理论模拟及文章各个版本的修订;付海英负责方案设计,文章修订;窦强负责实验指导及项目的管理;周金豪负责概念及模拟指导;周再春负责文章修订;刘秋华负责文章的整体规划和设计。

参考文献

- 1 Frois B. Advances in nuclear energy[J]. Nuclear Physics A, 2005, **752**: 611 - 622. DOI: [10.1016/j.nuclphysa.2005.02.064](https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2005.02.064).
- 2 张金宇,林如山,张磊,等.干法后处理流程中电解精炼设备研发进展[J].核化学与放射化学,2023,**45**(2): 93 - 101. DOI: [10.7538/hhx.2023.YX.2021035](https://doi.org/10.7538/hhx.2023.YX.2021035).
ZHANG Jinyu, LIN Rushan, ZHANG Lei, *et al.* Progress and development of electrorefiner in dry reprocessing process[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2023, **45**(2): 93 - 101. DOI: [10.7538/hhx.2023.YX.2021035](https://doi.org/10.7538/hhx.2023.YX.2021035).
- 3 Lafreniere P, Zhang C, Simpson M, *et al.* Lab scale electrochemical codeposition experiments for comparison to computational predictions[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2020, **52**(9): 2025 - 2033. DOI: [10.1016/j.net.2020.02.005](https://doi.org/10.1016/j.net.2020.02.005).
- 4 Baron P, Cornet S M, Collins E D, *et al.* A review of separation processes proposed for advanced fuel cycles based on technology readiness level assessments[J]. Progress in Nuclear Energy, 2019, **117**: 103091. DOI: [10.1016/j.pnucene.2019.103091](https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103091).
- 5 高贝贝,唐浩,邵浪,等.干法后处理中含氯放射性废熔盐固化方法研究进展[J].核化学与放射化学,2022,**44**(2): 159 - 169. DOI: [10.7538/hhx.2022.YX.2020039](https://doi.org/10.7538/hhx.2022.YX.2020039).
GAO Beibei, TANG Hao, SHAO Lang, *et al.* Review on solidification of chlorine-containing radioactive molten salt waste from dry reprocessing[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2022, **44**(2): 159 - 169. DOI: [10.7538/hhx.2022.YX.2020039](https://doi.org/10.7538/hhx.2022.YX.2020039).
- 6 Lee H S, Park G I, Kang K H, *et al.* Pyroprocessing technology development at KAERI[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2011, **43**(4): 317 - 328. DOI: [10.5516/nct.2011.43.4.317](https://doi.org/10.5516/nct.2011.43.4.317).
- 7 伍思达,林如山,张磊,等.干法后处理废盐中活泼裂变元素的净化工艺研究进展[J].无机盐工业,2022,**54**(4): 81 - 87. DOI: [10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0577](https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0577).
WU Sida, LIN Rushan, ZHANG Lei, *et al.* Research progress on purification process for active crack elements in waste salt by dry post-treatment[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, **54**(4): 81 - 87. DOI: [10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0577](https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0577).
- 8 刘雅兰,柴之芳,石伟群.干法后处理含盐废物陶瓷固化技术研究进展[J].无机材料学报,2020,**35**(3): 271 - 276. DOI: [10.15541/jim20190527](https://doi.org/10.15541/jim20190527).
LIU Yalan, CHAI Zhifang, SHI Weiqun. Ceramic solidification of salt-containing waste from pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, **35**(3): 271 - 276. DOI: [10.15541/jim20190527](https://doi.org/10.15541/jim20190527).
- 9 Lexa D, Johnson I. Occlusion and ion exchange in the molten (lithium chloride-potassium chloride-alkali metal chloride) salt + zeolite 4A system with alkali metal chlorides of sodium, rubidium, and cesium[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, **32**(3): 429 - 435. DOI: [10.1007/s11663-001-0028-4](https://doi.org/10.1007/s11663-001-0028-4).
- 10 Cho Y Z, Yang H C, Park G H, *et al.* Treatment of a waste salt delivered from an electrorefining process by an oxidative precipitation of the rare earth elements[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, **384**(3): 256 - 261. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2008.11.020](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.020).
- 11 Uozumi K, Iizuka M, Omori T. Removal of rare-earth fission products from molten chloride salt used in pyroprocessing by precipitation for consolidation into glass-bonded sodalite waste form[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, **547**: 152784. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2021.152784](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152784).
- 12 Eun H C, Cho Y Z, Lee T K, *et al.* An improvement study on the closed chamber distillation system for recovery of renewable salts from salt wastes containing radioactive rare earth compounds[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, **295**(1): 345 - 350. DOI: [10.1007/s10967-012-1856-1](https://doi.org/10.1007/s10967-012-1856-1).
- 13 Geng J X, Yang Y, Fu H Y, *et al.* Process optimization of a closed-chamber distillation system for the recovery of FLiNaK molten salt[J]. Nuclear Science and Techniques, 2021, **32**: 3. DOI: [10.1007/s41365-020-00843-1](https://doi.org/10.1007/s41365-020-00843-1).
- 14 付海英,耿俊霞,杨洋,等.乏燃料干法后处理中的熔盐减压蒸馏技术[J].核技术,2018,**41**(4): 040001. DOI: [10.1016/j.net.2020.02.005](https://doi.org/10.1016/j.net.2020.02.005).

- 11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.040001.
- FU Haiying, GENG Junxia, YANG Yang, *et al.* Low pressure distillation technology of molten salt in spent fuel pyroprocessing field[J]. Nuclear Techniques, 2018, **41**(4): 1 - 8. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.040001.
- 15 Yoo T S, Frank S M, Simpson M F, *et al.* Salt-zeolite ion-exchange equilibrium studies for a complete set of fission products in molten LiCl-KCl[J]. Nuclear Technology, 2010, **171**(3): 306 - 315. DOI: 10.13182/nt10-a10866.
- 16 Eun H C, Cho Y Z, Park H S, *et al.* Study on a separation method of radionuclides (Ba, Sr) from LiCl salt wastes generated from the electroreduction process of spent nuclear fuel[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012, **292**(2): 531 - 535. DOI: 10.1007/s10967-011-1438-7.
- 17 Kim I S, Chung D Y, Park M S, *et al.* Evaporation of CsCl, BaCl₂, and SrCl₂ from the LiCl - Li₂O molten salt of the electrolytic reduction process[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, **303**(1): 223 - 227. DOI: 10.1007/s10967-014-3330-8.
- 18 Lee H S, Gyu-Hwan O H, Lee Y S, *et al.* Concentrations of CsCl and SrCl₂ from a simulated LiCl salt waste generated by pyroprocessing by using czochralski method [J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2009, **46**(4): 392 - 397. DOI: 10.3327/jnst.46.392.
- 19 Choi J H, Cho Y Z, Lee T K, *et al.* Inclusion behavior of Cs, Sr, and Ba impurities in LiCl crystal formed by layer-melt crystallization: combined first-principles calculation and experimental study[J]. Journal of Crystal Growth, 2013, **371**: 84 - 89. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.02.013.
- 20 Shim M, Choi H G, Yi K W, *et al.* Separation of CsCl and SrCl₂ from a ternary CsCl-SrCl₂-LiCl via a zone refining process for waste salt minimization of pyroprocessing[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, **480**: 403 - 410. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.09.003.
- 21 Versey J R, Phongikaroon S, Simpson M F. Separation of CsCl from LiCl-CsCl molten salt by cold finger melt crystallization[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2014, **46**(3): 395 - 406. DOI: 10.5516/net.06.2013.082.
- 22 Tiari S, Qiu S G, Mahdavi M. Numerical study of finned heat pipe-assisted thermal energy storage system with high temperature phase change material[J]. Energy Conversion and Management, 2015, **89**: 833 - 842. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.10.053.
- 23 孙波, 周金豪, 窦强, 等. 熔盐冷冻壁传热平衡数值模拟及实验研究[J]. 核技术, 2018, **41**(6): 060601. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.060601.
- SUN Bo, ZHOU Jinhao, DOU Qiang, *et al.* Numerical analysis and experimental research on heat transfer equilibrium state of molten salt frozen wall[J]. Nuclear Techniques, 2018, **41**(6): 060601. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.060601.
- 24 崔吉祥. 氯化熔融盐蓄热材料热物性模拟研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2021. DOI: 10.27139/d.cnki.ghbdu.2021.000311.
- CUI Jixiang. Simulation of the thermophysical properties of molten chloride salts for thermal energy storage[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2021. DOI: 10.27139/d.cnki.ghbdu.2021.000311.
- 25 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- YE Dalun. Handbook of practical inorganic thermodynamic data[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981.
- 26 Salyulev A, Potapov A. Electrical conductivity of (LiCl - KCl)_{eut} - SrCl₂ molten mixtures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2021, **66**(12): 4563 - 4571. DOI: 10.1021/acs.jced.1c00591.