



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 203440069 U

(45) 授权公告日 2014.02.19

(21) 申请号 201320216709.6

(22) 申请日 2013.04.25

(73) 专利权人 中国科学院上海有机化学研究所
地址 200032 上海市徐汇区零陵路 345 号

(72) 发明人 肖吉昌 宗国强 孙加宏 孙晓刚
李晓东 叶新艳

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限
公司 31266

代理人 祝莲君 雷芳

(51) Int. Cl.

C01B 9/08(2006.01)

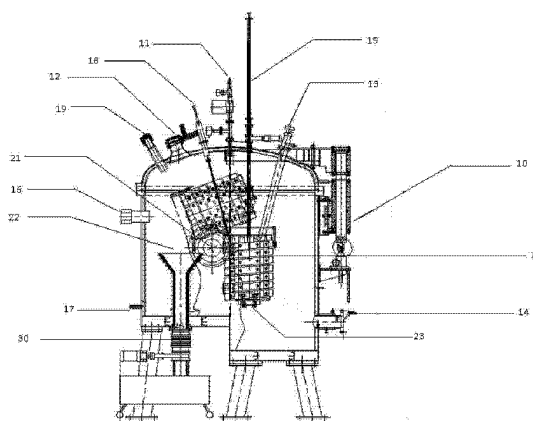
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 实用新型名称

一种用于制备熔盐的熔炼炉

(57) 摘要

本实用新型公开了一种用于制备熔盐的熔炼炉。具体地,所述的熔炼炉包括可密封闭合的炉盖和炉本体,还包括设于炉本体内部的加热容器和产物收集器。本实用新型提供的熔炼炉结合熔盐转移技术、真空感应加热熔炼技术、防腐性技术、除水除氧技术,在一套真空系统、一个熔炼室以及产物收集器内实现上述诸多功能,从而制备出高纯度核能用氟化物熔盐。



1. 一种用于制备熔盐的熔炼炉,其特征在于,所述熔炼炉包括可密封闭合的炉盖和炉本体,还包括设于炉本体内部的加热容器和产物收集器,其中,所述的产物收集器设于炉本体底部。

2. 如权利要求 1 所述的熔炼炉,其特征在于,所述的炉盖和炉本体壁由外向内设有外壁层、冷却液流动层、内壁层和防腐层。

3. 如权利要求 1 所述的熔炼炉,其特征在于,所述的炉本体的还设有真空抽气口。

4. 如权利要求 1 所述的熔炼炉,其特征在于,所述的加热容器包括坩锅和加热装置。

5. 如权利要求 4 所述的熔炼炉,其特征在于,所述的坩锅和加热装置之间还设有保温层。

6. 如权利要求 1 所述的熔炼炉,其特征在于,所述的加热容器还设有将加热容器旋转、抬升、或倾倒的电动旋转倾倒装置。

7. 如权利要求 1 所述的熔炼炉,其特征在于,所述的炉盖还包括在炉盖关闭状态下用于向炉本体内添加原料的加料口,和 / 或用于取样的真空取样装置。

8. 如权利要求 1 所述的熔炼炉,其特征在于,所述的产物收集器还与可拆卸的产物储存容器相连通。

9. 如权利要求 8 所述的熔炼炉,其特征在于,所述的产物收集器包括浇料漏斗和注液管,浇料漏斗与注液管相连通。

10. 如权利要求 9 所述的熔炼炉,其特征在于,所述的产物储存容器包括防溅罩,和 / 或注液管所述产物储存容器外围的加热装置。

一种用于制备熔盐的熔炼炉

技术领域

[0001] 本实用新型属于真空熔炼设备领域，具体地，涉及一种用于可提供真空条件下制备、收集熔盐的熔炼炉。

背景技术

[0002] 熔盐核反应堆的冷却剂为一种熔融盐氟化物，其物理化学性质，如熔点、粘度、辐照稳定性、对燃料盐的溶解能力等，在很大程度上受其纯度的影响。且一些中子吸收截面大的金属杂质以及一些腐蚀性很强的酸根离子在熔盐中都有非常严格的限制。因此，适用于熔盐堆的熔盐对质量有着非常高的纯度要求。熔盐的制备条件非常苛刻，整个操作过程要求在水、无氧、无污染条件下进行。然而，氟化物熔盐的高温强腐蚀性与防腐材料局限性之间的矛盾，一直制约着熔盐的制备与使用，也对熔盐熔炼制备炉的设计制作构成很大挑战。

[0003] 目前，熔盐的制备与纯化包括熔炼、通气除氧除杂、转移储存等一系列工艺过程，现有技术中，通常是将上述工艺过程在不同的真空系统和熔炼室进行，这增加了设备的部件数量、增大了结构的复杂程度。且熔盐的转移是在高温条件下靠气体压注的方式，危险系数高。管路通常为纯镍或镍基合金制成，长期高温使用容易腐蚀、变形、泄露等，造成熔盐污染变质。

[0004] 因此，本领域需要开发并设计一种系统结构简单、安全，并能充分符合核工业熔盐熔炼要求的熔炼装置。

实用新型内容

[0005] 本实用新型提供了一种用于熔炼核工业用熔盐的、集真空系统、熔炼系统、和熔盐收集、转移系统为一体的熔炼装置。

[0006] 本实用新型的第一方面，提供了一种用于制备熔盐的熔炼炉，所述熔炼炉包括可密封闭合的炉盖和炉本体，还包括设于炉本体内部的加热容器和产物收集器。

[0007] 在另一优选例中所述的炉盖和炉本体壁由外向内设有外壁层、冷却液流动层、内壁层和防腐层。

[0008] 在另一优选例中，所述的内壁层和外壁层均为不锈钢材质。

[0009] 在另一优选例中，所述冷却液流动层为内壁层与外壁层之间形成的空腔。

[0010] 在另一优选例中，所述的冷却液包括水。

[0011] 在另一优选例中，所述的防腐层为氟聚合物涂层。

[0012] 在另一优选例中，所述的氟聚合物涂层为聚四氟乙烯涂层。

[0013] 在另一优选例中，所述的炉本体的还设有真空抽气口。

[0014] 在另一优选例中，所述的真空抽气口的数量为 2-4 个，较佳地，为 2 个。

[0015] 在另一优选例中，所述的真空抽气口包括高真空大孔抽气口和低真空小孔抽气口。

- [0016] 在另一优选例中,所述的炉本体的炉盖还设有充气口;较佳地,所述的充气口与充气装置相连通。
- [0017] 在另一优选例中,所述的充气装置为充惰性气体装置,较佳地,为充氮气装置。
- [0018] 在另一优选例中,所述的加热容器包括坩锅和加热装置。
- [0019] 在另一优选例中,所述的加热装置为感应加热装置。
- [0020] 在另一优选例中,所述的加热装置包括缠绕于坩锅外围的发热电线圈。
- [0021] 在另一优选例中,所述的坩锅为石墨坩锅;较佳地,为炭含量大于 99.99% 的石墨坩锅。
- [0022] 在另一优选例中,所述的发热电线圈为紫铜管、黄铜管、绕制而成。
- [0023] 在另一优选例中,所述的发热电线圈内还包括冷却水通路,且所述的冷却水通路还包括与炉外冷却水相连通的联接装置。
- [0024] 在另一优选例中,所述的坩锅和加热装置之间还设有保温层。
- [0025] 在另一优选例中,所述的保温层为氧化铝板、石棉板、或耐火水泥保温层;较佳地,为杂质含量低于 5% 的氧化铝板保温层。
- [0026] 在另一优选例中,所述的加热容器还设有将加热容器旋转、抬升、或倾倒的电动旋转倾倒装置。
- [0027] 在另一优选例中,所述的电动旋转倾倒装置以轴向转动方式运作。
- [0028] 在另一优选例中,所述的炉盖还包括在炉盖关闭状态下用于向炉本体内添加原料的加料口,和 / 或用于取样的真空取样装置。
- [0029] 在另一优选例中,所述的真空取样装置包括真空取样室,和 / 或真空翻板阀。
- [0030] 在另一优选例中,所述的真空取样装置还包括取液管。
- [0031] 在另一优选例中,所述的炉盖还包括观察窗;较佳地,所述观察窗为氟化钙玻璃观察窗、氟化镁玻璃、石英玻璃。
- [0032] 在另一优选例中,所述的炉盖还包括防爆阀。
- [0033] 在另一优选例中,所述的炉盖还包括充气管;较佳地,所述的充气管设于炉内的端部为铂金管或高纯石墨管。
- [0034] 在另一优选例中,所述的产物收集器与可拆卸的产物储存容器相连通。
- [0035] 在另一优选例中,所述的产物储存容器设于炉本体内部或外部。
- [0036] 在另一优选例中,所述的产物储存容器与产物收集器之间设有可开启 / 闭合的密封连接装置。
- [0037] 在另一优选例中,所述的产物储存容器与产物收集器均通过抽真空处理。
- [0038] 在另一优选例中,所述的产物收集器包括浇料漏斗和注液管,浇料漏斗与注液管相连通。
- [0039] 在另一优选例中,所述的浇料漏斗还设有可密闭的漏斗盖。
- [0040] 在另一优选例中,所述的注液管的一端与浇料漏斗相连通,另一端设于炉本体外部,注液管由炉本体内部伸向炉本体外部。
- [0041] 在另一优选例中,注液管的设于炉本体外部的端部伸入产物储存容器以内。
- [0042] 在另一优选例中,所述的产物储存容器包括防溅罩,和 / 或注液管所述产物储存容器外围的加热装置。

[0043] 在另一优选例中,所述的注液管伸入产物储存容器以内且伸入产物储存容器的防溅罩以内部分。

[0044] 应理解,在本实用新型范围内中,本实用新型的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合,从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅,在此不再一一累述。

附图说明

[0045] 图 1 显示了本实用新型熔炼炉的结构示意图。

[0046] 图 2 显示了本实用新型熔炼炉产物储存容器结构示意图。

[0047] 其中图示为:11 真空取样装置,10 炉盖启闭结构,20 高纯石墨坩埚及保温层,12 观察窗,13 加料口,14 充气口,15 充气管,16 高真空大孔抽气口,17 低真空小孔抽气口,18 热电偶 1,19 上排气口,21 电动倾炉机构,22 浇料漏斗,23 热电偶,30 注液管组件及升降装置,40 加热装置,41 防溅罩,42 保温材料,43 热电偶 2,44 压料出口,45 倒料口。

具体实施方式

[0048] 本发明人经过广泛而深入的研究,首次设计、制造了一种将真空系统、熔炼系统、产物收集转移系统合为一体的真空感应熔炼炉。本实用新型提供的熔炼炉结合防腐蚀性技术、除水除氧技术、熔盐转移技术、真空感应加热熔炼技术,在一套真空系统和一个熔炼室和产物收集器内实现上述诸多功能,本实用新型熔炼炉可以严格控制熔盐杂质,从而制备出高纯度核能用氟化物熔盐。在此基础上,完成了本实用新型。

[0049] 炉盖

[0050] 在本实用新型中,所述的炉盖可分离地连接于炉本体上部,且当炉盖闭合时,能与炉本体形成密闭的熔炼炉。

[0051] 本实用新型炉盖上可任选地设有各种熔炼领域常用的组件,包括观察窗、取样装置、充气管等。

[0052] 其中,所述的观察窗可用于观察炉内反应情况,观察窗的材质优选耐高温、耐腐蚀且不与炉内反应物反应的透明介质。通常,所述的观察窗材质为氟化钙玻璃。此外,所述的观察窗优选为可旋转式。

[0053] 所述的取样装置用于炉盖关闭状态下,向炉本体内取出高温熔融状态下的熔盐样品;更佳地,所述的取样装置为真空取样装置,且包括真空取样室,和/或真空翻板阀,所述的真空翻板阀用于分隔并密封真空取样室,所述的真空取样室内装抽吸取液紫铜或黄铜长管,采用真空吸铸法吸取液

[0054] 体用于取样检测。由于熔盐不能接触空气或水分,真空取样室需先抽真空后,充入惰气保护,从石墨坩埚抽取上来的熔融盐样品在真空取样室冷却后,取出到手套箱保存。

[0055] 本实用新型的炉盖还包括手动或自动升降的充气管,用于向液体内部注入氮气、氟化氢、氢气等气体进行除氧除杂;用于所述的充气管的材料上段为不锈钢管,插入液体内的下段为铂金管或高纯石墨管。

[0056] 此外,本实用新型炉盖还可设有氢气回收管路、安全防爆阀、电子点火器和放气阀。其中,所述的氢气回收管路由不锈钢材质制成,其管径没有特别限制,可以为 1/4-1/2

英寸；所述的安全防爆阀用于连接排气装置（上排气口），以排出反应后产生的废气；和 / 或所述的电子点火器和放气阀用于排出并点燃反应后排出的氢气。

[0057] 本实用新型的炉盖还可以采用蝶形封头结构与不锈钢法兰组焊成整体，内壁层为不锈钢，优选 SUS316L 不锈钢材质；内壁与外壁之间设有冷却液流动层；外壁层为不锈钢材质，较佳地外壁层经过不锈钢亚光处理，优选为 SUS304 不锈钢；防腐层优选为特氟龙防腐材料。

[0058] 本实用新型的炉盖自动启闭炉盖，优选采用气动顶升机构启闭炉盖，顶起炉盖一段距离可手动平移打开进行装料，反之为炉盖关闭。

[0059] 炉本体

[0060] 本实用新型的炉本体采用不锈钢法兰组焊成整体，优选为筒形结构，所述炉本体的内壁层为不锈钢，优选 SUS316L 不锈钢材质；内壁与外壁之间设有冷却液流动层；外壁层同样为不锈钢材质，较佳地外壁层经过不锈钢亚光处理，优选为 SUS304 不锈钢材质；防腐层优选为特氟龙防腐材料。其中，所述的法兰平面开设密封槽，所述密封槽中采用“O”圈真空密封，且设水冷装置，用于防止因温度过高“O”圈老化。

[0061] 本实用新型的炉本体内部设有加热容器和产物收集器。其中，所述的加热容器包括坩埚和加热装置。所述的坩埚为石墨坩埚，其炭含量优选为大于 99.99%；所述的加热装置包括缠绕于坩埚外围的发热电圈。

[0062] 通常，所述的发热电圈还可包括冷却水通路，并与炉外冷却水相连通。

[0063] 在另一优选例中，所述的发热电圈为紫铜管或黄铜管绕制而成。

[0064] 本实用新型的加热容器优选连接设有电动旋转倾倒装置，由电极、弯电极等与感应线圈联为一整体，用于将所述的加热容器旋转、抬升或倾倒。

[0065] 此外，本实用新型的炉本体上还设有测温装置，通过热电偶连续测温配合数显程序仪表自动控制，测控石墨坩埚底部温度。本实用新型的坩埚和加热装置之间还优选设有保温层；所述的保温层为氧化铝板、石棉板、或耐火水泥保温层；较佳地，为杂质含量低于 5% 的氧化铝板保温层。

[0066] 为防止抽真空时物料被抽出，本实用新型炉本体还设有真空抽气口。所述的真空抽气口的数量为 2-4 个，较佳地，在炉颈及近炉底处靠炉口处各设有一个所述的真空抽气口。优选的，所述的在炉颈处的真空抽气口为大孔，所述的在近炉底处的真空抽气口为小孔，其中，所述大孔在连接扩散泵，用于抽高真空，所述小孔连接罗茨泵-水环泵机组，用于抽低真空。

[0067] 本实用新型炉本体还设有充气口，且所述的充气口与充气装置相连通。通常，所述的充气装置可以包括各种充惰性气体的装置。所述的惰性气体包括氮气、氦气、氩气，且所述的惰性气体用于保护熔盐反应物，以防止掺入杂质。

[0068] 产物收集器和储存容器

[0069] 在所述的炉本体底部，还设有产物收集器和产物储存容器。其中，所述的产物收集器和产物储存容器可嵌合并共同构成所述炉本体底部，且通过可拆卸连接互相连通；较佳地，所述的可拆卸连接为快卸法兰和 / 或纯镍接管。所述的法兰平面开设密封槽，采用“O”圈真空密封并设水冷装置，快卸法兰下端面连接 SUS316L 不锈钢真空插板阀及产物储存容器，优选地，为真空熔盐储液罐。

[0070] 本实用新型的坩埚与产物收集器之间设有浇料漏斗以及注液管,所述的浇料漏斗优选为高纯石墨漏斗,用于接液并传送熔盐;所述漏斗的外侧卷设有加热带,加热温度保持在 400 度防止熔液凝固,所述漏斗内侧设有哈氏合金过滤筛网(网孔约 0.5-5 微米)。

[0071] 为防止熔炼过程中气体挥发物凝结在产品储存容器内壁污染熔盐,浇料漏斗上优选安装漏斗盖以改善其密封性。熔炼过程中漏斗盖关闭,浇料时漏斗盖打开。从而隔断“污染源”(即原料粉尘、水分、或氟化氢铵凝结物)进入“成品熔盐”产品储存容器的通道。漏斗(头部呈尖形)长度应深入产品储存容器密封圈以下,优选的深入 5 厘米以上,防止浇料时流出的熔盐接触烧坏密封圈,也利于浇料时产品储存容器中的气体排出。

[0072] 所述真空插板阀打开后接液管通过升降装置动作插入产物储存容器内开始浇液,完成后接液管返回炉内,插板阀关闭后,真空储液罐和插板阀一起取下移走。

[0073] 此外,整个炉本体底部外壁焊有立柱用于支撑炉本体。本实用新型炉本体的侧部还设有感应线圈主电极引出孔。

[0074] 其他组件

[0075] 可用于本实用新型的其他组件没有特别限制,可以为任何适用于工业熔融、铸铁的其他组件,优选的组件如下:

[0076] 电源:采用 120Kw IGBT 中频电源。

[0077] 真空系统:JZJS150-211 罗茨泵-水环泵机组(ZJP-150、ZJ-70 罗茨泵、2SK-3A 水环泵)、SUS316L 冷凝捕集器;SUS316L 真空过滤器、K-600 扩散泵配 SUS316L 冷阱(防止油蒸汽进入炉内)、 ϕ 600 气动真空挡板阀、气动真空小挡板阀、真空压力表、充气阀、放气阀、SUS316L 真空管道等,真空度测量由数显复合真空计执行。

[0078] 水冷系统:由各种阀、不锈钢管道等相关装置组成,并有声光报警切断加热电源功能。

[0079] 此外,本实用新型在使用时,还可以辅助配加工作平台,可由花纹钢板、型钢、上下扶梯、护栏等制造而成,方便人员操作。

[0080] 实施例 1 使用本实用新型熔炼炉进行氟化氢铵除杂

[0081] 1. 清炉:炉体内挥发物杂质太多时,要打开炉盖定期清理。两人分工合作,穿戴好防护服,换专用鞋。铲料时操作小心,用力均匀,以免划破损伤聚四氟乙烯层。盖上漏斗盖,漏斗盖固定在石墨材质漏斗上,应小心抽拉,防止断裂。

[0082] 2. 称料加料:称取高纯 LiF 7.538Kg;NaF 3.018Kg;KF 15.25Kg;氟化氢铵 2.5Kg。确保配料和称量的准确性。称量完毕,密闭、混匀。将氟盐混料通过加料漏斗小心倒入坩埚。

[0083] 3. 擦拭目镜:将三块目镜分别擦干净,方便观察炉内物料情况。关闭所有出气阀门,确保气震阀打开,N₂ 钢瓶压力足够。

[0084] 4. 安装熔盐储罐:不断调整储罐位置,保证储罐倒料口和熔炼炉内部接口平行对齐,然后对紧、密封、锁紧。

[0085] 5 抽真空除水:先打开水循环泵,当压力降至 3000Pa 后开罗茨泵,小心逐渐打开抽气阀门,以免造成喷料,影响熔盐比例。当压力降至 100Pa 后继续抽 1.0 小时。整个真空除水过程约 2.0 小时,须定时通过目镜观察检查,真空度应接近 20Pa。

[0086] 6 充惰气至常压加热熔融:设置好程序:30 分钟加热到 300℃,2.0 小时加热到

400℃, 30 分钟加热到 650℃, 保持 2.0 小时, 降温至 580℃, 准备倒料。

[0087] 7. 旋转倒料: 倒料前要擦净观察目镜, 切记打开漏斗盖, 查看取样坩埚位置, 缓慢旋转电极, 观察整个浇料过程, 确保熔盐完全倒入漏斗, 记录该批料浇入的储罐编号。倒完料后 5 分钟将坩埚回位。

[0088] 8. 取样检测: 冷却 2.5 小时后, 坩埚温度约降至 150℃, 打开炉盖, 操作台上备好自封袋(干燥器保存), 迅速将小坩埚内的样品取出密闭, 写上生产日期, 放入干燥瓶内。整个过程一定迅速, 减少样品接触空气的时间。

[0089] 9. 分析结果: 所制备得到的熔盐各项质量指标如下:

[0090] 熔点: 456-460℃。

[0091] 氧含量: 150-200ppm。

[0092] 金属离子含量: 各金属杂质离子均小于 5ppm。

[0093] 阴离子含量: 氯离子、磷酸根、硝酸根均低于 30ppm, 硫酸根离子低于 50ppm。

[0094] 实施例 2 使用本实用新型熔炼炉进行 HF 和 H₂ 除杂

[0095] 1. 清炉: 炉体内挥发物杂质太多时, 要打开炉盖定期清理。两人分工合作, 穿戴好防护服, 换专用鞋。铲料时操作小心, 用力均匀, 以免划破损伤聚四氟乙烯层。盖上漏斗盖, 漏斗盖固定在石墨材质漏斗上, 应小心抽拉, 防止断裂。

[0096] 2. 称料加料: 称取 LiF7.538Kg; NaF3.018Kg; KF15.25Kg; 确保配料和称量的准确性。称量完毕, 密闭、混匀。将氟盐混料通过加料漏斗小心倒入坩埚。

[0097] 3. 擦拭目镜: 将三块目镜分别擦干净, 方便观察炉内物料情况。关闭所有出气阀门, 确保气震阀打开, N₂ 钢瓶压力足够。

[0098] 4. 安装熔盐储罐: 不断调整储罐位置, 保证储罐倒料口和熔炼炉内部接口平行对齐, 然后对紧、密封、锁紧。

[0099] 5 抽真空除水: 先打开水循环泵, 当压力降至 3000Pa 后开罗茨泵, 小心逐渐打开抽气阀门, 以免造成喷料, 影响熔盐比例。当压力降至 100Pa 后继续抽 1.0 小时。整个真空除水过程约 2.0 小时, 须定时通过目镜观察检查, 真空度应接近 20Pa。

[0100] 6 充惰气至常压加热熔融: 设置好程序: 30 分钟加热到 300℃, 2.0 小时加热到 400℃, 30 分钟加热到 650℃熔融。

[0101] 7. 通 HF 和 H₂ 除杂: 通入高纯无水 HF 气体, 去除氟化盐当中的水分, 控制氧化物的生成。然后将温度升到 700-800℃, 用 H₂ 鼓泡处理 1 小时, 将硫化物还原为 S²⁻, 并将其其它氧化物如 Fe³⁺ 等还原到低价态。鼓泡速率参考值为 3L/min, 再用无水 HF 处理 2-3 小时, 温度控制在 800℃, 使 H₂S 和 HCl 挥发。在此过程中, HF 会将容器壁中的金属镍腐蚀产生 NiF₂, 进入熔盐中。最后在 700-800℃用 H₂ 处理 24-30 小时, 将 NiF₂ 和 FeF₂ 还原成金属。金属镍和铁留在制备罐中, 或经过滤除去。然后降温至 580℃, 准备倒料。

[0102] 8. 旋转倒料: 倒料前要擦净观察目镜, 切记打开漏斗盖, 查看取样坩埚位置, 缓慢旋转电极, 观察整个浇料过程, 确保熔盐完全倒入漏斗, 记录该批料浇入的储罐编号。倒完料后 5 分钟将坩埚回位。

[0103] 9. 取样检测: 冷却 2.5 小时后, 坩埚温度约降至 150℃, 打开炉盖, 操作台上备好自封袋(干燥器保存), 迅速将小坩埚内的样品取出密闭, 写上生产日期, 放入干燥瓶内。整个过程一定迅速, 减少样品接触空气的时间。

[0104] 10. 分析结果 :所制备得到的熔盐各项质量指标如下 :

[0105] 熔点 :456-460℃。

[0106] 氧含量 :80-100ppm。

[0107] 金属离子含量 :各金属杂质离子均小于 5ppm。

[0108] 阴离子含量 :氯离子、磷酸根、硝酸根均低于 30ppm,硫酸根离子低于 30ppm。

[0109] 在本实用新型提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本实用新型的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本实用新型作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

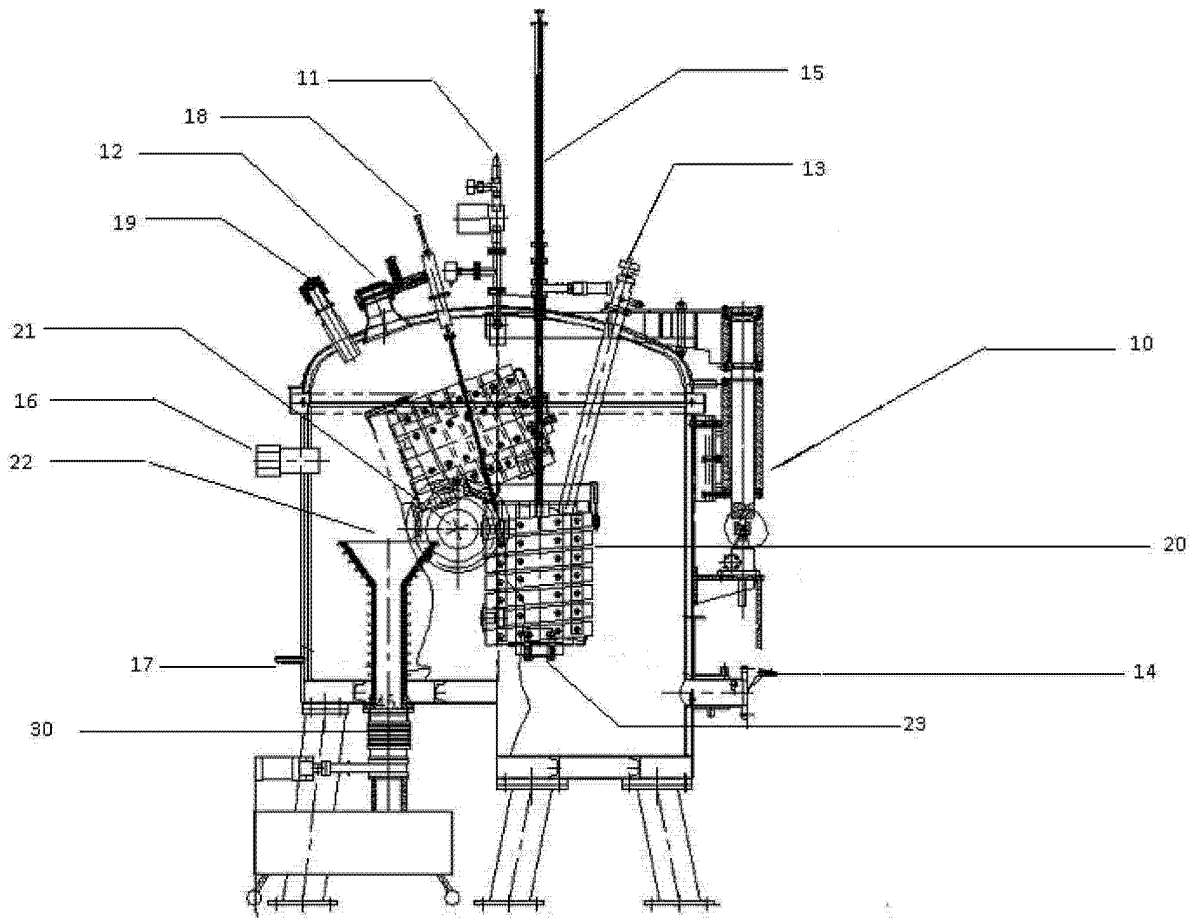


图 1

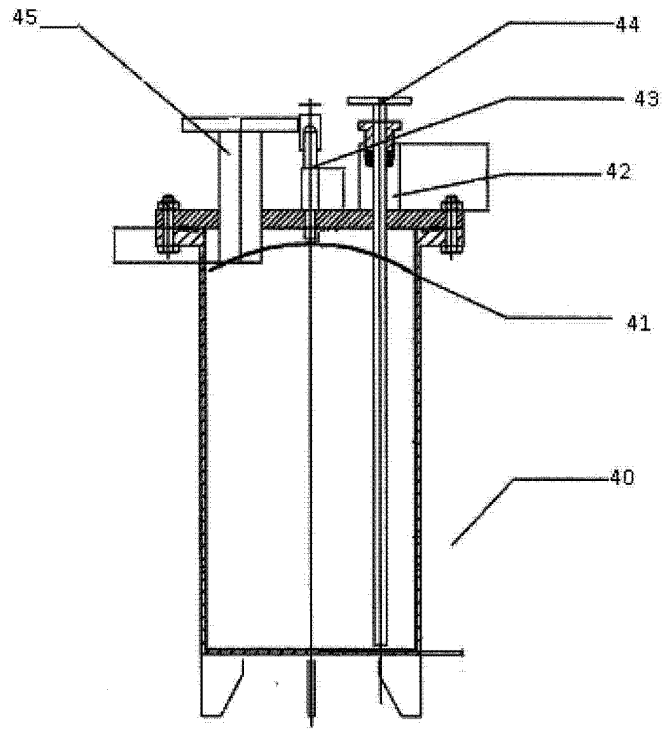


图 2