



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 204841649 U

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201520614732. X

(22) 申请日 2015. 08. 14

(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 张志兵 孙晓刚
孙加宏 张龙

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
代理人 薛琦 杨东明

(51) Int. Cl.

B01J 19/00(2006. 01)

B01J 19/02(2006. 01)

B01J 4/00(2006. 01)

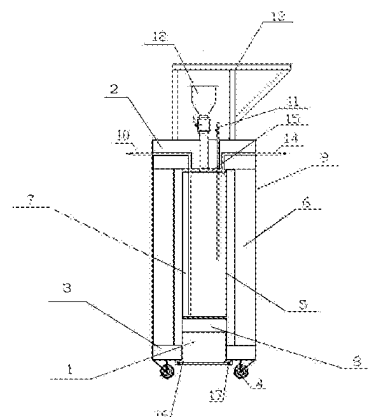
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 实用新型名称

一种用于制备氟化物熔盐的反应罐

(57) 摘要

本实用新型公开了一种用于制备氟化物熔盐的反应罐,所述反应罐包括一罐体和一坩埚,所述罐体包括一顶盖、一罐壁和一底座,所述顶盖、所述罐壁和所述底座围合形成一密闭腔室,所述坩埚设于所述密闭腔室内,并贴设于所述罐壁的内壁面上,所述坩埚由碳-碳复合材料制成,所述底座的下方还设有一连接法兰和一卡销,所述连接法兰和所述卡销用于将所述底座可拆卸地固定于所述罐壁的底部,所述反应罐还包括一绝缘垫圈,所述绝缘垫圈用于将所述坩埚密封于所述顶盖的下方。所述反应罐具有耐高温、耐腐蚀、密闭性好等特点,特别适用于高纯度氟化物熔盐的制备;所述反应罐实现了罐体与坩埚的可拆卸连接,能极其方便地更换坩埚,大大降低了设备的使用成本。



1. 一种用于制备氟化物熔盐的反应罐,所述反应罐包括一罐体和一坩埚,其特征在于,所述罐体包括一顶盖、一罐壁和一底座,所述顶盖、所述罐壁和所述底座围合形成一密闭腔室,所述坩埚设于所述密闭腔室内,并贴设于所述罐壁的内壁面上,所述坩埚由碳-碳复合材料制成,所述底座的下方还设有一连接法兰和一卡销,所述连接法兰和所述卡销用于将所述底座可拆卸地固定于所述罐壁的底部,所述反应罐还包括一绝缘垫圈,所述绝缘垫圈用于将所述坩埚密封于所述顶盖的下方。

2. 如权利要求1所述的反应罐,其特征在于,所述坩埚的底部和所述底座之间还设有一弹性缓冲垫。

3. 如权利要求1所述的反应罐,其特征在于,所述反应罐还包括一加料装置、一物料支架、一取样装置、一进气管和一出气管,所述加料装置、所述取样装置、所述进气管和所述出气管均穿设所述顶盖,并伸入所述坩埚内,所述物料支架通过4个支撑脚固设于所述顶盖的上方。

4. 如权利要求3所述的反应罐,其特征在于,所述加料装置的进料口和所述出气管均伸入所述坩埚的顶部空间内,所述取样装置的取样口伸入所述坩埚的中下段空间内,所述进气管伸入所述坩埚的底部空间内,所述进气管和所述出气管的内径均为10-15mm。

5. 如权利要求3或4所述的反应罐,其特征在于,所述加料装置为一加料料斗,所述加料料斗具有一加料口,所述加料口的上端为内径为30-35cm的圆柱状,所述加料口的下端为锥底直径为30-35cm的锥状,所述加料口的下端还通过一阀门与一下料管道连接,所述加料料斗的材质为纯镍。

6. 如权利要求1所述的反应罐,其特征在于,所述罐体与所述坩埚均为圆柱形。

7. 如权利要求1所述的反应罐,其特征在于,所述罐壁包括由外至内设置的一保温皮层、一绝缘材料保温层和一加热电阻丝层,所述加热电阻丝层缠绕设置于所述坩埚的外壁面上。

8. 如权利要求7所述的反应罐,其特征在于,所述保温皮层由SUS314不锈钢材料制成,所述绝缘材料保温层由石棉、硅酸铝针刺毯或多晶氧化铝纤维制成。

9. 如权利要求1所述的反应罐,其特征在于,所述绝缘垫圈由高纯石墨制成。

10. 如权利要求1所述的反应罐,其特征在于,所述罐壁的底部还设有至少两个脚轮,用于所述反应罐的移动。

11. 如权利要求1所述的反应罐,其特征在于,所述反应罐还包括一第一热电偶测温装置和一第二热电偶测温装置,所述第一热电偶设于所述坩埚的上段空间内,所述第二热电偶设于所述坩埚的下段空间内。

一种用于制备氟化物熔盐的反应罐

技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种化工设备,特别涉及一种用于制备氟化物熔盐的反应罐。

背景技术

[0002] 能源和资源的稳定供应是保障我国长期可持续发展的必要基础,核能是一种能量密度高、洁净、低碳的能源,是保障国家能源安全、促进节能减排的重要手段。钍基熔盐堆核能系统(TMSR)是全球第四代核反应堆技术之一,是以钍铀作为核燃料、熔盐作为冷却剂的先进高温堆,在保障国家能源安全、促进节能减排、推动经济发展方面具有重要意义,也是具有国际影响力、国家亟需填补空白的世界前沿科技。

[0003] 高温氟化物熔盐以其优异的性能,如宽广的工作温度、热容量大、流动性好、可实现常压下的高温运行等,既充当着反应堆冷却剂,又是核燃料的载体盐,是钍基熔盐堆的关键材料之一。高温氟化物熔盐的热物性、腐蚀性、中子学等性质不但影响反应堆的效率,更与其安全运行息息相关。因此对进堆熔盐有着非常严格的要求,如高温下冷却剂氟盐对合金材料的腐蚀性很大程度上取决于水、氧、硫等氧化性杂质含量,熔盐堆使用苛刻的要求对熔盐的制备、纯化等工艺来说是很大的挑战。

[0004] 由于对结构材料的腐蚀使熔盐又引入了其它的金属杂质离子及含氧阴离子,进一步加剧了熔盐除杂体系的复杂性,大大影响了杂质去除的程度与效果。而在氟化物熔盐的制备过程中氟化物熔盐对设备结构材料的腐蚀几乎是无法回避的,是熔盐净化除杂方面极其关键的技术难题。

[0005] 例如美国橡树岭实验室(ORNL)上世纪60年代采用镍基材质坩埚来进行氟化物熔盐的制备,熔盐对合金材料的腐蚀较为严重,制备熔盐的过程中会还原生成大量的金属杂质。虽然该工艺后续采用了高温过滤措施,但由于熔盐的腐蚀性强,且还原反应产生的Ni、Cr、Fe粉末很细,600℃高温条件下过滤操作难度大、效果差。所得的熔盐产品镍含量及氧等杂质元素含量仍然非常高(参考文献James H. Shaffer, Preparation and handling of salt mixtures for the molten salt reactor experiment, ORNL-4616, P28)。同时中国专利CN204275955U所公开的熔盐制备设备采用纯镍质坩埚,在实际生产过程中也会产生较大腐蚀来污染熔盐。在目前氟化物熔盐的生产制备实践中仍然未找到较为合适的坩埚材质来完全避免熔盐及强腐蚀介质的腐蚀,是目前氟化物熔盐制备发展亟需解决的一道难题。

[0006] 总的来说,现有的高温氟化物熔盐制备设备,其坩埚一般采用的是石墨、316不锈钢、纯镍等材质,都比较容易遭受到高温强腐蚀介质的攻击,一方面引入大量的腐蚀杂质污染熔盐,加剧了熔盐除杂体系的复杂性,大大影响了杂质去除的程度与效果,熔盐的外观洁净度较差,同时由于腐蚀的作用坩埚的使命寿命也均较短;另一方面现有的熔盐制备设备一般是坩埚及罐体完全焊接为一个整体,坩埚报废时无法对其进行拆卸更换,罐体无法再利用,只能与坩埚一同报废,设备的更换维护费用较高。

实用新型内容

[0007] 本实用新型要解决的技术问题是为了克服现有技术的高温氟化物熔盐制备设备易降低熔盐洁净度、坩埚使用寿命短,以及坩埚与罐体一体设计而使得坩埚报废时更换成本高的缺陷,而提供了一种用于制备氟化物熔盐的反应罐。本实用新型提供的反应罐集加料工序、熔盐熔炼工序、熔盐净化工序、取样工序、熔盐转移工序于一体,具有耐高温、耐强腐蚀介质腐蚀、密闭性好等显著特点,利用效率高,特别适用于高纯度氟化物熔盐的制备;所述反应罐实现了罐体与坩埚的可拆卸连接,能极其方便地更换坩埚,大大降低了设备的使用成本;所述反应罐能承受 $-0.5\text{Mpa} \sim 0.5\text{Mpa}$ 的操作压力,而且可以利用压差原理进行出料转移操作。

[0008] 本实用新型是通过下述技术方案来解决上述技术问题:

[0009] 本实用新型提供了一种用于制备氟化物熔盐的反应罐,所述反应罐包括一罐体和一坩埚,所述罐体包括一顶盖、一罐壁和一底座,所述顶盖、所述罐壁和所述底座围合形成一密闭腔室,所述坩埚设于所述密闭腔室内,并贴设于所述罐壁的内壁面上,所述坩埚由碳-碳复合材料制成,所述底座的下方还设有一连接法兰和一卡销,所述连接法兰和所述卡销用于将所述底座可拆卸地固定于所述罐壁的底部,所述反应罐还包括一绝缘垫圈,所述绝缘垫圈用于将所述坩埚密封于所述顶盖的下方。

[0010] 较佳地,所述坩埚的底部和所述底座之间还设有一弹性缓冲垫。

[0011] 较佳地,所述反应罐还包括一加料装置、一物料支架、一取样装置、一进气管和一出气管,所述加料装置、所述取样装置、所述进气管和所述出气管均穿设所述顶盖,并伸入所述坩埚内,所述物料支架通过 4 个支撑脚固设于所述顶盖的上方。

[0012] 其中,所述加料装置的进料口和所述出气管均伸入所述坩埚的顶部空间内,所述取样装置的取样口伸入所述坩埚的中下段空间内,所述进气管伸入所述坩埚的底部空间内,所述进气管和所述出气管的内径均为 10-15mm。

[0013] 其中,所述加料装置为一加料料斗,所述加料料斗具有一加料口,所述加料口的上端为内径为 30-35cm 的圆柱状,所述加料口的下端为锥底直径为 30-35cm 的锥状,所述加料口的下端还通过一阀门与一下料管道连接,所述加料料斗的材质为纯镍。

[0014] 较佳地,所述罐体与所述坩埚均为圆柱形。

[0015] 较佳地,所述罐壁包括由外至内设置的一保温皮层、一绝缘材料保温层和一加热电阻丝层,所述加热电阻丝层缠绕设置于所述坩埚的外壁面上。

[0016] 其中,所述保温皮层由 SUS314 不锈钢材料制成,所述绝缘材料保温层由石棉、硅酸铝针刺毯或多晶氧化铝纤维制成。

[0017] 较佳地,所述绝缘垫圈由高纯石墨制成。采用高纯石墨制成的绝缘垫圈具有耐高温、耐腐蚀的优点。

[0018] 较佳地,所述罐壁的底部还设有至少两个脚轮,用于所述反应罐的移动。

[0019] 较佳地,所述反应罐还包括一第一热电偶测温装置和一第二热电偶测温装置,所述第一热电偶设于所述坩埚的上段空间内,所述第二热电偶设于所述坩埚的下段空间内。

[0020] 本实用新型的积极进步效果在于:

[0021] (1) 本实用新型提供的反应罐集加料工序、熔盐熔炼工序、熔盐净化工序、取样工序、熔盐转移工序于一体,具有耐高温、耐强腐蚀介质腐蚀、密闭性好等显著特点,利用效率

高,特别适用于高纯度氟化物熔盐的制备;利用此设备制备出来的氟化物熔盐产品洁白,无需经过专门的杂质过滤等处理手段即可使熔盐杂质含量降低至核纯级水平,完全能满足熔盐堆的使用要求;

[0022] (2) 坩埚采用碳-碳复合材料,解决了氟化物熔盐制备过程中一直困扰的高温腐蚀介质腐蚀合金材料的问题,大大延长了设备的使用寿命,而且实现了罐体与坩埚的可拆卸连接,能极其方便地更换坩埚,大大降低了设备的使用成本;

[0023] (3) 所述反应罐能承受 $-0.5\text{Mpa} \sim 0.5\text{Mpa}$ 的操作压力,可以使用的压力范围宽泛,而且可以利用压差原理进行出料转移操作,实现了高温高腐蚀性熔盐在完全密闭的环境中进行转移,安全性好。

附图说明

[0024] 图1为本实用新型实施例1的反应罐的结构示意图。

具体实施方式

[0025] 下面举个较佳实施例,并结合附图来更清楚完整地说明本实用新型。

[0026] 实施例1

[0027] 本实施例提供的用于制备氟化物熔盐的反应罐的结构示意图如图1所示。所述反应罐包括一罐体和一坩埚7,所述罐体包括一顶盖2、一罐壁3和一底座1,所述顶盖2、所述罐壁3和所述底座1围合形成一密闭腔室,所述坩埚7设于所述密闭腔室内,并贴设于所述罐壁3的内壁面上,所述坩埚7由碳-碳复合材料制成,所述底座1的下方还设有一连接法兰17和一卡销16,所述连接法兰17和所述卡销16用于将所述底座1可拆卸地固定于所述罐壁3的底部,所述反应罐还包括一绝缘垫圈15,所述绝缘垫圈15用于将所述坩埚7密封于所述顶盖2的下方。所述坩埚7的底部和所述底座1之间还设有一弹性缓冲垫8。

[0028] 所述反应罐还包括一加料装置12、一物料支架13、一取样装置11、一进气管10和一出气管14,所述加料装置12、所述取样装置11、所述进气管10和所述出气管14均穿设所述顶盖2,并伸入所述坩埚7内,所述物料支架13通过4个支撑脚固设于所述顶盖2的上方。其中,所述加料装置12的进料口和所述出气管14均伸入所述坩埚7的顶部空间内,所述取样装置11的取样口伸入所述坩埚7的中下段空间内,所述进气管10伸入所述坩埚7的底部空间内,所述进气管10用于通入氟化氢、氢气、氩气等气体。所述进气管10和所述出气管14的内径均为10-15mm。其中,所述加料装置12为一加料料斗,所述加料料斗具有一加料口,所述加料口的上端为内径为30-35cm的圆柱状,所述加料口的下端为锥底直径为30-35cm的锥状,所述加料口的下端还通过一阀门与一下料管道连接,所述加料料斗的材质为纯镍。

[0029] 所述罐体与所述坩埚7均为圆柱形。所述罐壁3包括由外至内设置的一保温皮层9、一绝缘材料保温层6和一加热电阻丝层5,所述加热电阻丝层5缠绕设置于所述坩埚7的外壁面上。其中,所述保温皮层9由SUS314不锈钢材料制成,所述绝缘材料保温层6由石棉、硅酸铝针刺毯或多晶氧化铝纤维制成。

[0030] 所述绝缘垫圈15由高纯石墨制成。所述罐壁3的底部还设有至少两个脚轮4,用于所述反应罐的移动。所述反应罐还包括一第一热电偶测温装置和一第二热电偶测温装

置,所述第一热电偶设于所述坩埚 7 的上段空间内,所述第二热电偶设于所述坩埚 7 的下段空间内。

[0031] 效果实施例 1

[0032] 利用实施例 1 提供的反应罐进行高纯度氟化物熔盐的制备,操作步骤如下:

[0033] (1) 气密性检查:严格检查各气体管路、阀门及压力表件的气密性,预先充入 0.2Mpa 压力的氩气,保持 0.5h,看其压力是否出现变化,若压力维持不变,则证明系统的气密性良好。

[0034] (2) 原料称取:分别准确称取真空干燥后的 LiF 2.413Kg, NaF 0.964Kg, KF 4.876Kg, 进行充分混匀,同时务必做好密闭,尽量避免物料暴露在空气中,以免吸入较多的水份。

[0035] (3) 加料操作:使用无水乙醇将加料料斗清洗干净后,再将氟化物熔盐通过加料料斗小心加入反应罐中,尽量避免扬尘造成物料损失,进而导致物料配比发生改变。

[0036] (4) 真空除水:开启真空泵抽真空 2 小时,密切关注真空度变化情况。

[0037] (5) 升温熔融:设置好加热程序:0.5 小时升到 200℃,1 小时加热到 300℃,1 小时加热到 470℃,2 小时加热到 600℃熔融。

[0038] (6) 通入氢气/氟化氢除杂净化:先往罐体中通入氢气,再通入高纯无水氟化氢去除熔盐中的水分,控制氧化物的生成,降低熔盐的含氧量,通入 H₂/HF 混合气体 48 ~ 72 小时后,关闭 HF,继续通氢气将被氟化氢腐蚀的合金材料重新还原成金属单质留在罐体中,减少设备的腐蚀。最后再充氩气驱赶掉罐体中残余的氢气与氟化氢。

[0039] (7) 熔盐转移:提前 40min 左右开启管道加热至 600℃,控制好管道阀门,将熔盐转移至储罐中。转移完成后再往储罐中通入约 0.2Mpa 压力氩气进行保压冷却。待熔盐温度冷却至常温后取下储罐,将储罐中的熔盐迅速转移放置手套箱取样进行分析。

[0040] (8) 分析检测结果:所得熔盐的各项质量指标如下:

[0041] ①熔点:456 ~ 458℃。

[0042] ②氧含量:80 ~ 100ppm。

[0043] ③各金属杂质离子含量:均低于 5ppm 以下。

[0044] ④各阴离子含量:氯离子、磷酸根、硝酸根等离子均低于 25ppm 以下,硫酸根低于检测限。

[0045] 实施例 1 提供的反应罐采用碳-碳复合材料的坩埚作为本设备的内衬,坩埚与罐体不做焊接处理,并使用耐高温腐蚀绝缘垫圈进行密封,极好的密闭性保证了在熔盐制备过程中熔盐熔体、氟化氢等高温腐蚀介质只在坩埚中进行反应,且高温腐蚀介质对碳-碳复合坩埚的腐蚀极其微小,经过数十批次熔盐的生产制备后,坩埚几乎没有被腐蚀,制备的熔盐中金属杂质离子含量 <5ppm,完全不同于使用镍质坩埚熔炼时因腐蚀而引入金属杂质离子,不会出现熔盐表面漂浮大量镍粉、熔盐产品色泽较差、内部夹杂黑色镍斑的情况,采用碳-碳复合坩埚制备出的熔盐产品洁白,无需经过专门的杂质过滤等处理手段即可使熔盐杂质含量降低到核纯级水平,完全能满足熔盐堆的使用要求,表 1 为使用 Ni 坩埚和实施例 1 提供的碳-碳复合坩埚制备的熔盐金属杂质比较的结果。

[0046] 表 1 Ni 坩埚和实施例 1 的反应罐制备的熔盐金属的杂质比较

[0047]

坩埚材质	熔盐组分	金属杂质含量 (ppm)		
		Cr	Fe	Ni
Ni 坩埚	LiF-BeF ₂	19	26	166
Ni 坩埚	LiF-BeF ₂	16	39	123
Ni 坩埚	LiF-BeF ₂ -ZrF ₄	21	15	77
实施例 1 (碳-碳复合坩埚)	LiF-NaF-KF	<5	<5	<5
实施例 1 (碳-碳复合坩埚)	LiF-BeF ₂	<5	<5	<5
实施例 1 (碳-碳复合坩埚)	KF-ZrF ₄	<5	<5	<5

[0048] 同时较小的腐蚀作用大大延长了坩埚的使用寿命,另外由于坩埚与罐体的活性结合,只需将连接法兰及卡销拆除即可实现坩埚与罐体的完全分离,非常方便于坩埚的报废与更换,避免出现目前常发生的罐体与坩埚焊接一体无法拆卸一同报废的情况,实现了罐体的再次利用,从而较大地降低了设备的更换维护费用。

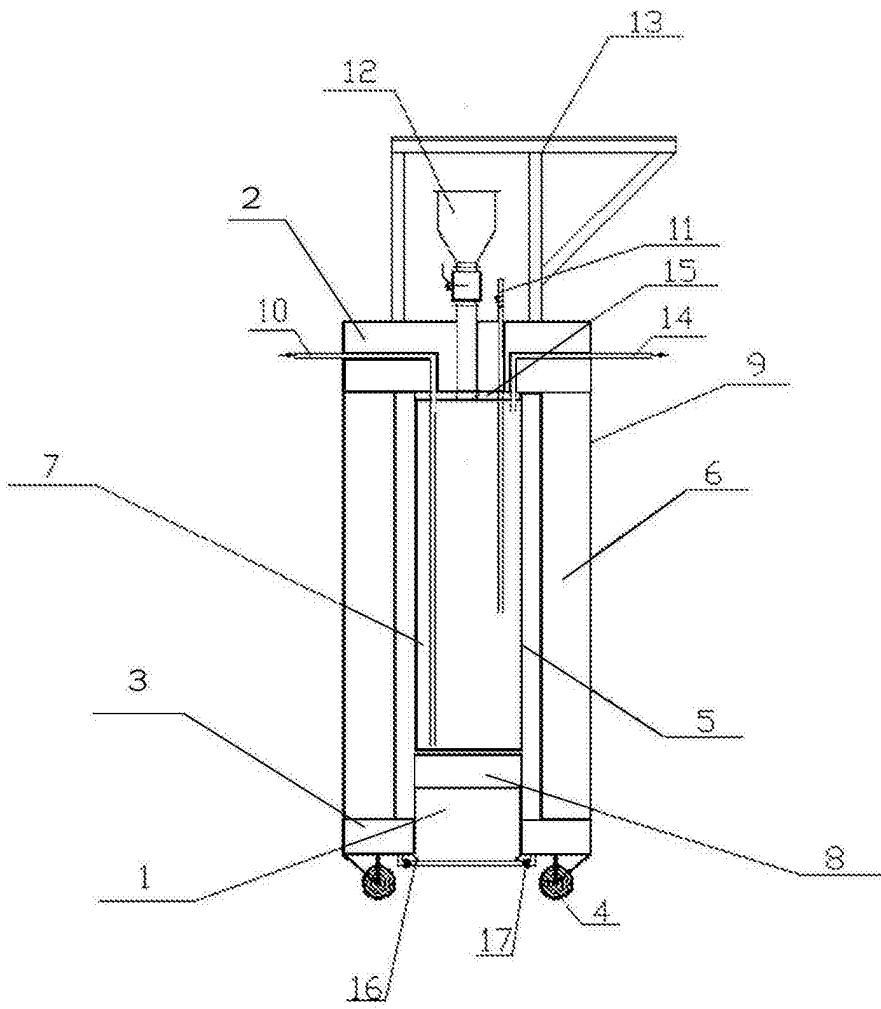


图 1