



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103219052 A

(43) 申请公布日 2013.07.24

(21) 申请号 201310148929.4

(22) 申请日 2013.04.25

(71) 申请人 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 王荣荣 董群安  
陈博 张龙 陈伟

(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.

G21C 15/28 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种高纯度的氟化物熔盐及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高纯度的氟化物熔盐及其制备方法。具体地,所述方法包括以下步骤:(i) 提供氟化氢铵-氟化盐混合物,其中所述混合物含有氟化盐 LiF、NaF 和 KF 以及氟化氢铵,其中所述的氟化氢铵纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$ ;(ii) 加热熔融所述氟化氢铵-氟化盐混合物,从而形成高纯度氟化盐熔体;和(iii) 冷却所述的高纯度氟化盐熔体,从而获得氟化物熔盐。本发明熔盐杂质少,纯度高,理化性质稳定,适用于核工业的广泛制备和应用。

1. 一种制备氟化物熔盐的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
  - (i) 提供氟化氢铵-氟化盐混合物,其中所述混合物含有氟化盐 LiF、NaF 和 KF 以及氟化氢铵,其中所述的氟化氢铵纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$ ;
  - (ii) 加热熔融所述氟化氢铵-氟化盐混合物,从而形成高纯度氟化盐熔体;和
  - (iii) 冷却所述的高纯度氟化盐熔体,从而获得氟化物熔盐。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (i) 中所述的氟化盐的摩尔比为 LiF : NaF : KF=40-57 : 8-25 : 35-52。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (i) 中所述的氟化氢铵通过以下方法制备:
  - (a) 将氟化氢铵原料溶于水,从而获得氟化氢铵水溶液;
  - (b) 将所述的氟化氢铵水溶液冷却,从而析出氟化氢铵晶体;
  - (c) 使用水和无水乙醇对所述的氟化氢铵晶体进行洗涤,从而获得经洗涤的氟化氢铵晶体;和 / 或
  - (d) 对经洗涤的氟化氢铵晶体进行干燥。
4. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 (ii) 中,所述加热熔融在密闭容器中进行。
5. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述的步骤 (ii) 中,加热熔融是在惰性气体保护条件下进行。
6. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 (ii) 中,所述的加热熔融的温度为加热至  $500-750^{\circ}\text{C}$ ;和 / 或加热熔融的过程时间为 4-24 小时。
7. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 (ii) 中,加热熔融的加热方式是梯度加温或非梯度加温方式。
8. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 (iii) 中,所述的冷却为冷却至  $600^{\circ}\text{C}$  以下。
9. 一种氟化物熔盐,其特征在于,所述的氟化物熔盐是通过权利要求 1 所述的方法制备的,且所述熔盐具有以下一种或多种特征:
  - (i) 所述熔盐中的氧含量小于 200ppm;
  - (ii) 所述熔盐的酸根离子含量小于 80ppm;
  - (iii) 所述熔盐的杂质金属离子含量小于 5ppm。
10. 如权利要求 9 所述的熔盐,其特征在于,所述熔盐所含 LiF、NaF 及 KF 的摩尔比含量为 LiF : NaF : KF=40-57 : 8-25 : 35-52。
11. 一种权利要求 9 所述的氟化物熔盐的用途,其特征在于,用于制备热转移介质。
12. 一种高纯度氟化氢铵,其特征在于,所述氟化氢铵的纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$ 。
13. 如权利要求 12 所述的高纯度氟化氢铵的用途,其特征在于,用于制备高纯度氟化物熔盐的氟化剂。

## 一种高纯度的氟化物熔盐及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于核能工业技术和化工技术领域,具体地涉及一种高纯度的氟化物熔盐及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 熔盐核反应堆是一种目前常用的核能发电技术的反应堆。熔盐核反应堆是直接将核燃料溶解入熔融状态的熔盐中,制得的液态核燃料,比如液体氟化钍反应堆、四氟化铀反应堆等。由于熔盐核反应堆具有极高的经济性,其燃料的直接热交换方式使其具备可以小型化的优势,从而具有为舰船和航空器上提供动力的光明前景。

[0003] 熔融状态的熔盐在熔盐核反应堆中作为溶解和冷却剂使用。常用于此类核反应堆的熔盐是一种氟化盐混合物的熔盐。由于氟化盐混合物的熔盐在熔融状态下具有很低的蒸汽压力,传热性能好,无辐射,与空气、水都不发生剧烈反应,故此类氟化物熔盐在商用发电堆领域已得到广泛的应用。

[0004] 应用于熔盐核反应堆中作为溶解和冷却剂的熔盐,对熔盐纯度的要求非常高。熔盐的物理化学性质,如熔点、粘度、辐照稳定性、对燃料盐的溶解能力等,在很大程度上取决于其纯度。由于部分氧化物通常会与核燃料反应,在反应堆内形成浆状物或产生沉淀,造成反应堆运行不稳定,甚至会出现事故,因此在熔盐的制备过程中,除氧过程显得尤为关键。此外,对于一些中子吸收截面大的元素,如锂-6、硼、铬、铁、镍、稀土等杂质,以及一些腐蚀性强的含氧酸根离子,其含量在熔盐中都有非常严格的限制。

[0005] 目前,常用的制备熔盐的方法中,所需的氟化盐一般都在水溶液中制备,或通过水溶液中的重结晶工艺进行纯化,所以或多或少带有一定的水份。尽管在熔盐的制备过程中,氟化盐中的水份可以采用高温加热的方式部分除去,但高温条件下,氟化盐也更易水解而生成金属氧化物。所以,在制备熔盐的过程中,为了去除杂质氧化物,还需要进行氟化处理。

[0006] 传统氟化物熔盐制备技术中,通常用高纯无水 HF 和 H<sub>2</sub> 进行交替处理方法,将杂质氧化物氟化为易挥发产物、或者转化为固体过滤去除。然而,该方法制备周期很长,需将熔融的熔盐以高纯无水 HF 和 H<sub>2</sub> 交替处理 48 小时以上,并且高纯无水 HF (水含量小于 15ppm) 很难制备得到, HF 和 H<sub>2</sub> 的使用也有较高危险性。

[0007] 因此,本领域迫切需要开发出一种适用于熔盐核反应堆的高纯度氟化盐混合物的熔盐,以及能够替代 HF 和 H<sub>2</sub> 交替处理的制备方法,缩短制备处理时间,并能有效地制备高纯度氟化盐混合物熔盐的方法。

### 发明内容

[0008] 综上所述,本发明提供了一种高纯度氟化物熔盐,及其制备方法。

[0009] 本发明的第一方面,提供了一种制备氟化物熔盐的方法,所述方法包括以下步骤:

[0010] (i) 提供氟化氢铵-氟化盐混合物,其中所述混合物含有氟化盐 LiF、NaF 和 KF 以

及氟化氢铵,其中所述的氟化氢铵纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$ ;

[0011] (ii) 加热熔融所述氟化氢铵-氟化盐混合物,从而形成高纯度氟化盐熔体;和

[0012] (iii) 冷却所述的高纯度氟化盐熔体,从而获得氟化物熔盐。

[0013] 在另一优选例中,步骤(i)包括:提供一氟化盐混合物,其中所述氟化盐包括LiF、NaF和KF;以及向所述的氟化盐混合物中加入纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$ 的氟化氢铵,从而获得氟化氢铵-氟化盐混合物;和/或

[0014] 提供一定摩尔百分比的氟化盐以及氟化氢铵,其中所述氟化盐包括LiF、NaF和KF,所述的氟化氢铵纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$ ,并将所述的氟化盐及氟化氢铵混合,从而获得氟化氢铵-氟化盐混合物。

[0015] 在另一优选例中,步骤(ii)中所述氟化氢铵分解为氟化氢,氟化盐中的氧化物与氟化氢反应生成水,高温下以水蒸汽形式排出。

[0016] 在另一优选例中,步骤(i)中所述的氟化盐的摩尔比为LiF:NaF:KF=40-57:8-25:35-52。

[0017] 在另一优选例中,所述熔盐所含LiF、NaF及KF的摩尔百分比为LiF:NaF:KF=46.5 $\pm$ 1:11.5 $\pm$ 0.5:42 $\pm$ 1。

[0018] 在另一优选例中,所称量的原料LiF、NaF和KF的摩尔百分比为LiF:NaF:KF=46.5:11.5:42。

[0019] 在另一优选例中,所述的LiF、NaF和KF是经真空干燥的。

[0020] 在另一优选例中,所述的真空干燥条件是真空干燥温度为300-400 $^{\circ}\text{C}$ ;干燥时间为2-6小时。

[0021] 在另一优选例中,步骤(i)中所述的氟化氢铵通过以下方法制备:

[0022] (a) 将氟化氢铵原料溶于水,从而获得氟化氢铵水溶液;

[0023] (b) 将所述的氟化氢铵水溶液冷却,从而析出氟化氢铵晶体;

[0024] (c) 使用水和无水乙醇对所述的氟化氢铵晶体进行洗涤,从而获得经洗涤的氟化氢铵晶体;

[0025] (d) 对经洗涤的氟化氢铵晶体进行干燥。

[0026] 在另一优选例中,步骤(a)中所述的氟化氢铵原料的纯度为99 $\pm$ 0.5%。

[0027] 在另一优选例中,步骤(a)还包括加热的步骤。

[0028] 在另一优选例中,步骤(a)或(c)中所述的水包括去离子水。

[0029] 在另一优选例中,步骤(c)中所述洗涤的次数为2-10次。

[0030] 在另一优选例中,步骤(d)中所述的干燥为真空干燥,所述干燥的温度为80 $^{\circ}\text{C}$ -110 $^{\circ}\text{C}$ ,优选的,为90 $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0031] 在另一优选例中,步骤(ii)中,所述加热熔融在密闭容器中进行。

[0032] 在另一优选例中,所述的密闭容器经过提前抽真空除水处理。

[0033] 在另一优选例中,所述的密闭容器为真空感应熔炼炉。

[0034] 在另一优选例中,所述的抽真空压力至 $\leq 10-100\text{Pa}$ 。

[0035] 在另一优选例中,所述的步骤(ii)中,加热熔融是在惰性气体保护条件下进行。

[0036] 在另一优选例中,所述的惰性气体包括氮气、氦气、氩气。

[0037] 在另一优选例中,步骤(ii)中,所述的加热熔融的温度为加热至500-750 $^{\circ}\text{C}$ ;和/

或加热熔融的过程时间为 4-24 小时。

[0038] 在另一优选例中,加热熔融的温度为加热至 650℃;和或加热熔融过程的时间为 6-8 小时。

[0039] 在另一优选例中,步骤(ii)中,加热熔融的加热方式是梯度加温或非梯度加温方式。

[0040] 在另一优选例中,所述的梯度加温包括步骤:

[0041] (3a) 将所述氟化氢铵-氟化盐混合物升温至第一温度区间 T1,所需的升温时间为 P1,从而获得 T1 温度下的混合物,其中,所述第一温度区间 T1 为室温至 300℃,P1 为 1-2 小时;

[0042] (3b) 将所述 T1 温度下的混合物升温至第二温度区间 T2,所需的升温时间为 P2,从而获得 T2 温度下的混合物,其中,所述第二温度区间 T2 为 300℃-450℃,P2 为 1-3 小时;

[0043] (3c) 将所述 T2 温度下的混合物升温至第三温度区间 T3,所需的升温时间为 P3,从而获得 T3 温度下的混合物,其中,所述第三温度区间 T3 为 450℃-650℃,P3 为 1-3 小时;

[0044] (3d) 将所述 T3 温度下的混合物保持温度在温度区间 T4,所需的升温时间为 P4,其中,所述的第四温度区间为 650℃-700℃,P4 为 1-3 小时。

[0045] 在另一优选例中,步骤(iii)中,所述的冷却为冷却至 600℃以下。

[0046] 在另一优选例中,步骤(iii)还包括将熔融状态的熔盐转移至储存容器中。

[0047] 本发明第二方面,提供了一种氟化物熔盐,所述的氟化物熔盐是通过本发明第一方面所述的方法制备的,且所述熔盐具有以下一种或多种特征:

[0048] (i) 所述熔盐中的氧含量小于 200ppm(part per million, ppm);

[0049] (ii) 所述熔盐的酸根离子含量小于 80ppm;

[0050] (iii) 所述熔盐的杂质金属离子含量小于 5ppm。

[0051] 在另一优选例中,所述的酸根离子包括硫酸根离子、磷酸根离子、硝酸根离子、和氯离子。

[0052] 在另一优选例中,所述熔盐的硫酸根离子含量小于 80ppm。

[0053] 在另一优选例中,所述熔盐的磷酸根离子含量小于 30ppm。

[0054] 在另一优选例中,所述熔盐的硝酸根离子含量小于 30ppm。

[0055] 在另一优选例中,所述熔盐的氯离子含量小于 30ppm。

[0056] 在另一优选例中,所述的金属离子包括 Fe 离子,Co 离子,Ni 离子,Mn 离子,Cr 离子,Ti 离子,Mo 离子,Al 离子,W 离子。

[0057] 在另一优选例中,所述熔盐所含 LiF、NaF 及 KF 的摩尔比含量为 LiF:NaF:KF=40-57:8-25:35-52。

[0058] 在另一优选例中,所述熔盐所含 LiF、NaF 及 KF 的摩尔百分比为 LiF:NaF:KF=46.5±1:11.5±0.5:42±1。

[0059] 在另一优选例中,所述熔盐所含 LiF、NaF 及 KF 的摩尔百分比为 LiF:NaF:KF=46.5:11.5:42。

[0060] 在另一优选例中,所述熔盐的熔点小于 600℃;较佳地,小于 550℃;更佳地,所述熔盐的熔点小于 500℃。

[0061] 在另一优选例中,所述熔盐的熔点为 454-460℃。

[0062] 在另一优选例中,小于表示“ $\leq$ ”。

[0063] 本发明第三方面,提供了一种本发明第二方面所述的氟化物熔盐的用途,用于制备热转移介质。

[0064] 在另一优选例中,所述的热转移介质包括核反应堆冷却剂、高能电池电解质、或太阳能蓄热介质。

[0065] 本发明的第四方面,提供了一种高纯度氟化氢铵,所述氟化氢铵的纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$ 。

[0066] 在另一优选例中,所述的高纯度氟化氢铵用于制备本发明第二方面的氟化物熔盐。

[0067] 本发明的第五方面,提供了本发明第四方面所述的高纯度氟化氢铵的用途,用于制备高纯度氟化物熔盐的氟化剂。

[0068] 在另一优选例中,所述的熔盐是通过权利要求 1 所述的方法制备的。

[0069] 应理解,在本发明范围内中,本发明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。

## 具体实施方式

[0070] 本发明人经过广泛而深入的研究,首次意外地发现,以高纯氟化氢铵为氟化剂,替代传统的 HF 和  $\text{H}_2$  交替处理的制备方法,制备时间大大缩短,所制得的熔盐纯度高,适用于核工业应用。本发明制备的熔盐杂质少,理化性质稳定。在此基础上完成了本发明。

[0071] 术语

[0072] 术语“FLiNaK 熔盐”、“氟化锂、氟化钠、氟化钾混合物熔盐”、“氟化物熔盐”、“本发明熔盐”均指主要成分由 LiF-NaF-KF 三元系的共晶体系制备的熔盐,且所述的熔盐中氧含量小于 200ppm 和 / 或酸根离子含量小于 80ppm。

[0073] 熔盐

[0074] 可用于本发明的熔盐的原料为熔融后的氟化盐混合物。可用于本发明熔盐的氟化盐混合物包括碱金属氟化物,所述的碱金属氟化物包括氟化锂、氟化钠、氟化钾、氟化铍、氟化锶。优选的碱金属氟化物包括氟化锂、氟化钠、氟化钾。

[0075] 在本发明中, LiF-NaF-KF 三元系为共晶体系,其中各种氟化物原料的摩尔比没有特别限制,可以为任意的在加热熔融状态下形成共晶体系的比例。

[0076] 通常,可用于本发明熔盐所含 LiF、NaF 及 KF 原料的摩尔比为 40-57 : 8-25 : 35-52 ; 较佳地,其摩尔百分比为 LiF : NaF : KF =  $46.5 \pm 1$  :  $11.5 \pm 0.5$  :  $42 \pm 1$ ,更佳地,其摩尔百分比为 LiF : NaF : KF = 46.5 : 11.5 : 42。

[0077] 在本发明中,氟化物原料的摩尔比的不同对其混合物的影响在于共晶物熔融温度的不同。其中,当摩尔百分比为 LiF : NaF : KF = 46.5 : 11.5 : 42 时,其熔点为  $454^\circ\text{C}$ ; 当改变其摩尔比或摩尔百分比时,混合物的熔点为  $454^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ ,更佳地,  $454^\circ\text{C} - 470^\circ\text{C}$ 。

[0078] 此外,由于氟化物原料的纯度会影响最终熔盐的理化性质,适用于核工业的本发明熔盐原料优选纯度高于分析纯以上的原料。较佳地,所使用的 LiF、NaF 纯度为 99.9%,所使用的 KF 的纯度为 99.97%,原料的纯度、杂质金属离子含量及酸根离子含量经分析均

符合核纯级 FLiNaK 熔盐制备的要求。为了尽可能少地含有水或其它易挥发杂质,可以对上述原料进行真空干燥箱处理。真空干燥箱的处理条件没有特殊的限制,较佳地,可以在 300-400℃ 条件下处理 4 小时。

[0079] 高纯度氟化氢铵

[0080] 本发明中,还提供了一种高纯度的氟化氢铵以及其在核工业熔盐制备中的应用。

[0081] 可用于本发明的“高纯度的氟化氢铵”即纯度大等于 99.9% 的氟化氢铵。下述方法可以用作制备高纯度的氟化氢铵:

[0082] (a) 将氟化氢铵原料溶于水,从而获得氟化氢铵水溶液;

[0083] (b) 将所述的氟化氢铵水溶液冷却,从而析出氟化氢铵晶体;

[0084] (c) 使用水和无水乙醇对所述的氟化氢铵晶体进行洗涤,从而获得经洗涤的氟化氢铵晶体;

[0085] (d) 对经洗涤的氟化氢铵晶体进行干燥。

[0086] 在步骤 (a) 中,可使用市售的氟化氢铵原料作为制备原料,更佳地,所述的氟化氢铵原料的纯度为  $99 \pm 0.5\%$ 。

[0087] 此外,为了减少可能引入的杂质,制备高纯度氟化氢铵时所需的水优选为去离子水或其他不含杂质离子水。

[0088] 在本发明中,可用于提纯氟化氢铵的洗涤剂包括各种不与氟化氢铵反应的、水溶性的无水有机溶剂,优选的,所述的无水有机溶剂包括醇类,如无水乙醇等。此外,为了提纯氟化氢铵,可用于本发明的洗涤次数为 2-10 次,优选地,水与无水乙醇的洗涤过程可交错反复进行。

[0089] 在洗涤后,可对提纯的氟化氢铵进行干燥,所述的干燥优选为真空干燥,条件如下:所述干燥的温度设定  $80^\circ\text{C} - 110^\circ\text{C}$ ,优选的,为  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ ;干燥的时间为 2h-6h。

[0090] 熔盐的制法

[0091] 在本发明中,优选的熔盐的制备方法步骤如下:

[0092] (i) 提供氟化氢铵-氟化盐混合物,其中所述混合物含有氟化盐 LiF、NaF 和 KF 以及氟化氢铵,其中所述的氟化氢铵纯度  $\geq 99.9\text{wt}\%$ ;

[0093] (ii) 加热熔融所述氟化氢铵-氟化盐混合物,从而形成高纯度氟化盐熔体;其中,所述氟化盐中的氧化物经氟化氢铵分解放出的氟化氢反应生成水,高温下随水蒸汽排出;和

[0094] (iii) 冷却所述的高纯度氟化盐熔体,从而氟化物的熔盐。

[0095] 其中,步骤 (i) 包括:提供一氟化盐混合物,其中所述氟化盐包括 LiF、NaF 和 KF;以及向所述的氟化盐混合物中加入纯度  $\geq 99.9\text{wt}\%$  的氟化氢铵,从而获得氟化氢铵-氟化盐混合物;和/或

[0096] 提供一定摩尔百分比的氟化盐以及氟化氢铵,其中所述氟化盐包括 LiF、NaF 和 KF,所述的氟化氢铵纯度  $\geq 99.9\text{wt}\%$ ,并将所述的氟化盐及氟化氢铵混合,从而获得氟化氢铵-氟化盐混合物。

[0097] 步骤 (ii) 中所述氟化氢铵分解为氟化氢,氟化盐中的氧化物与氟化氢反应生成水,高温下以水蒸汽形式排出。

[0098] 在步骤 (i) 中,氟化氢铵-氟化盐混合物的中原料的添加顺序没有特别限制,可以

在获得一定摩尔比的氟化盐混合物后加入本发明高纯度( $\geq 99.9\text{wt}\%$ )的氟化氢铵,也可以在称取一定量的各种氟化盐原料以及氟化氢铵后将所有原料混合,从而获得氟化氢铵-氟化盐混合物。

[0099] 在步骤(ii)中,所述的加热熔融的容器没可以为设有密封盖的密闭容器。在另一优选例中,所述的密闭容器可经过提前抽真空除水预处理,较佳地,抽真空压力可至10Pa以下。更佳地,所述的经提前抽真空除水处理的密闭容器为真空感应熔炼炉炉体。

[0100] 此外,在本发明的步骤(ii)中,优选在惰性气体氛围内进行加热熔融。其中,所述的惰性气体包括氮气、氩气、氦气

[0101] 可应用于本发明加热熔融的温度为300-800 $^{\circ}\text{C}$ ,加热熔融时间为6-8小时。其中,加热熔融的升温方式可以是梯度或非梯度加温,较佳地,为梯度加温。所述的梯度加温包括步骤:

[0102] (3a) 将所述氟化氢铵-氟化盐混合物升温至第一温度区间T1,所需的升温时间为P1,从而获得T1温度下的混合物,其中,所述第一温度区间T1为室温至300 $^{\circ}\text{C}$ ,P1为1-2小时;

[0103] (3b) 将所述T1温度下的混合物升温至第二温度区间T2,所需的升温时间为P2,从而获得T2温度下的混合物,其中,所述第二温度区间T2为300 $^{\circ}\text{C}$ -450 $^{\circ}\text{C}$ ,P2为1-3小时;

[0104] (3c) 将所述T2温度下的混合物升温至第三温度区间T3,所需的升温时间为P3,从而获得T3温度下的混合物,其中,所述第三温度区间T3为450 $^{\circ}\text{C}$ -650 $^{\circ}\text{C}$ ,P3为1-3小时;

[0105] (3d) 将所述T3温度下的混合物保持温度在温度区间T4,所需的升温时间为P4,其中,所述的第四温度区间为650 $^{\circ}\text{C}$ -750 $^{\circ}\text{C}$ ,P4为1-3小时。

[0106] 在另一优选例中,梯度加温包括以下方式:由室温加热至300 $^{\circ}\text{C}$ ,耗时1小时;由300 $^{\circ}\text{C}$ 加热至450 $^{\circ}\text{C}$ ,耗时2小时;由450 $^{\circ}\text{C}$ 加热至700 $^{\circ}\text{C}$ ,耗时1小时;700 $^{\circ}\text{C}$ 保温2小时。由于所使用的氟化剂为氟化氢铵,其熔点为125 $^{\circ}\text{C}$ ,其沸点为230 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0107] 在本发明中,梯度加温的方式有利于氟化氢铵由固态转为液态至气态,能够充分地氟化盐混合物相混融,并且更利于氟化氢铵与杂质氧化物发生反应,从而有效地除去含氧物质。氧化物与氟化氢铵发生反应,生成氟化物,并在高温下释放汽化的氟化氢、氨气和水,以利于汽化产物以抽除、冷凝或其他多种方式从熔盐中去除。

[0108] 在步骤(iii)中,制备获得的FLiNaK熔盐经冷却,转移至保存容器中。FLiNaK熔盐宜以常温惰性气体保护下保存。

[0109] 用途

[0110] 本发明制备熔盐的方法以及本发明熔盐可用于制备热转换介质。

[0111] 在熔盐核反应堆中,裂变产生的能量大部分以热的形式出现,必须具有适当的冷却系统以阻止反应堆达到不该有的高温,并将堆芯产生的热量转移出来加以利用(如发电、制氢等)。

[0112] 因此,本发明熔盐可用于核反应堆的冷却回路。冷却回路主要由一、二和三回路及相关辅助设备组成。一二回路的传热介质都是熔盐,但由于所处的环境不同,对熔盐性质的要求也不相同。其中,一回路的功能是将堆芯产生的热量传给二回路的冷却盐;二回路将冷却盐携带的热量传给三回路的氦气,通过三回路的布雷顿循环系统实现热-功转化或者其它用途。



[0113] 此外,本发明熔盐还可以用于高能电池电解质、或太阳能蓄热介质。

[0114] 本发明的主要有益效果在于:

[0115] 1、本发明提供了一种新的高纯度氟化盐混合物的 FLiNaK 熔盐的制备方法。该方法以氟化氢铵作为加热熔融过程中的氟化剂,与传统的 HF 和 H<sub>2</sub> 交替处理的制备方法相比,制备时间短,操作简单、方便、安全,且氟化氢铵是一种常见的化工原料,价格便宜,使制备过程的生产成本降低。

[0116] 2、本发明提供了一种适用于熔盐核反应堆的高纯度氟化盐混合物的 FLiNaK 熔盐。该产品的 FLiNaK 熔盐中杂质氧含量小于 200ppm,酸根离子含量小于 80ppm,杂质金属离子含量小于 5ppm。该产品的物理化学性质,如熔点、粘度、辐照稳定性、对燃料盐的溶解能力等,作为熔盐核反应堆的溶剂和冷却剂,有着优异的应用效果。

[0117] 3、本发明提供的方法能够制备得到纯度较高的 FLiNaK 熔盐产品,大幅度降低氧含量,降低了腐蚀介质的含量,且产品的质量稳定,有利于规模化制备。

[0118] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明,否则百分比和份数是重量百分比和重量份数。

[0119] 实施例 1 高纯度氟化氢铵的制备及检测

[0120] 原料:99% 氟化氢铵(购自上海五角星科技有限公司),其中,氯离子含量为 322ppm,硝酸根为 10ppm,磷酸根为 20ppm,硫酸根为 60ppm。经过自己处理过的去离子水,处理后的无水乙醇。

[0121] 2L 四氟反应釜中加入去离子水 1L,水浴加热至 80 度,缓慢加入氟化氢铵 1.2kg,完全溶解后,趁热迅速用四氟滤膜过滤后,待缓慢冷却结晶。将晶体滤出用乙醇清洗 5 次后碾碎,置于 80 度真空干燥箱干燥。

[0122] 此方法得到的氟化氢铵经离子色谱检测氟化氢铵含量大于 99.9%,氯离子含量低于 85ppm,硝酸根低于 10ppm,磷酸根低于 20ppm,硫酸根低于检测下限。

[0123] 实施例 2LiF-NaF-KF 熔盐(No. 1)的制备

[0124] 以 LiF、NaF、KF 为原料,其中 LiF、NaF 含量为 99.9%,KF 含量为 99.97%,上述原料均用真空干燥箱在 300-400℃ 下处理 4 小时,然后按摩尔百分比 LiF:NaF:KF=46.5:11.5:42 的比例称重,共计 20kg。添加质量比为 15% 的高纯氟化氢铵 3.0kg 作为氟化试剂,密封、混匀。将混匀的氟化盐混合物转移至真空感应熔炼炉的石墨坩埚内,密闭,抽真空至 10Pa 以下,高真空除水 1 小时。充高纯 N<sub>2</sub> 至常压,按照设置好的程序加热熔融:由室温加热至 300℃,耗时 1 小时;由 300℃ 加热至 450℃,耗时 2 小时;由 450℃ 加热至 700℃,耗时 1 小时;700℃ 保温 2 小时,共计 6 小时。然后冷却至 600℃ 左右,通过自动旋转装置旋转坩埚倒料至连接的熔盐储罐中。对制备的 FLiNaK 熔盐取样,在手套箱内研磨,混匀后进行分析表征。分析结果如下:熔点为 456℃;氧含量为 172ppm;各金属杂质离子均小于 5ppm。氯离子、磷酸根、硝酸根均低于 30ppm,硫酸根离子低于 80ppm。

[0125] 实施例 3LiF-NaF-KF 熔盐(No. 2)的制备

[0126] 以 LiF、NaF、KF 为原料,其中 LiF、NaF 含量为 99.9%,KF 含量为 99.97%,上述原料均用真空干燥箱在 300-400℃ 下处理 4 小时,然后按摩尔百分比 LiF:NaF:KF=46.5:11.5:

42的比例称重,共计30kg。添加质量比为10%的高纯氟化氢铵3.0kg作为氟化试剂,密封、混匀。将混匀的氟化盐混合物转移至真空感应熔炼炉的石墨坩埚内,密闭,抽真空至10Pa以下,高真空除水1小时。充高纯N<sub>2</sub>至常压,按照设置好的程序加热熔融:由室温加热至300℃,耗时1小时;由300℃加热至450℃,耗时2小时;由450℃加热至700℃,耗时1小时;700℃保温2小时,共计6小时。然后冷却至600℃左右,通过自动旋转装置旋转坩埚倒料至连接的熔盐储罐中。对制备的FLiNaK熔盐取样,在手套箱内研磨,混匀后进行分析表征。分析结果如下:熔点为458℃;氧含量为189ppm;各金属杂质离子均小于5ppm。氯离子、磷酸根、硝酸根均低于30ppm,硫酸根离子低于80ppm。

[0127] 实施例4LiF-NaF-KF熔盐(No.3)的制备

[0128] 以LiF、NaF、KF为原料,其中LiF、NaF含量为99.9%,KF含量为99.97%,上述原料均用真空干燥箱在300-400℃下处理4小时,然后按摩尔百分比LiF:NaF:KF=46.5:11.5:42的比例称重,共计40kg。添加质量比为10%的高纯氟化氢铵4.0kg作为氟化试剂,密封、混匀。将混匀的氟化盐混合物转移至真空感应熔炼炉的石墨坩埚内,密闭,抽真空至10Pa以下,高真空除水1小时。充高纯N<sub>2</sub>至常压,按照设置好的程序加热熔融:由室温加热至300℃,耗时1小时;由300℃加热至450℃,耗时2小时;由450℃加热至750℃,耗时1小时;750℃保温2小时,共计6小时。然后冷却至600℃左右,通过自动旋转装置旋转坩埚倒料至连接的熔盐储罐中。对制备的FLiNaK熔盐取样,在手套箱内研磨,混匀后进行分析表征。分析结果如下:熔点为460℃;氧含量为197ppm;各金属杂质离子均小于5ppm。氯离子、磷酸根、硝酸根均低于30ppm,硫酸根离子低于80ppm。

[0129] 实施例5制备产品的测定

[0130] 将实施例2-3所制得的产品(No.1-3),在手套箱内研磨,混匀后进行分析表征。包括热重分析、氧含量分析、离子色谱分析、ICP光谱分析。具体分析结果数据详见附表:

[0131] 表1金属杂质含量(ppm)

[0132]

元素 批次	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Ti	Al	Co	W
1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
2	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
4	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
6	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

[0133] 表2阴离子杂质含量(ppm)

阴离子 批次	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1	33.35	1.38	5.63	11.17	78.72
2	13.03	2.85	26.96	51.20	35.66
[0134] 3	16.86	1.65	28.46	23.51	73.66
4	10.05	20.71	19.05	24.37	76.30
5	5.74	54.12	28.25	13.70	72.91
6	18.67	7.93	35.38	14.02	78.16
7	22.67	7.21	37.42	19.08	79.71

[0135] 表 3 氧分析结果(ppm)

[0136]

批次	11	2	3	4	5	6	7
氧含量	1190	1177	1196	192	1178	1187	1190

[0137] 结论：由表 1-3 可见，该方法制备得到的熔盐中各种杂质金属离子及中子毒物低于 5ppm，酸根离子低于 80ppm，氧含量在 200ppm 以下。符合熔盐反应堆用熔盐冷却剂要求。

[0138] 在本发明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，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，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。