



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103601222 A

(43) 申请公布日 2014.02.26

(21) 申请号 201310608980.9

(22) 申请日 2013.11.25

(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 陈伟 李晓东  
陈博 张龙 王正能

(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 刘真真

(51) Int. Cl.

C01F 3/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种高纯度氟铍酸铵的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明提供了一种高纯度氟铍酸铵的制备方法及其应用。具体地,本发明涉及了一种制备高纯度氟铍酸铵的方法,所述的高纯度氟铍酸铵的纯度大于 99.95%,所述的方法包括以下步骤:(i) 提供一氢氧化铍和水的混合物 a;(ii) 向所述的混合物 a 中加入氢氟酸,从而形成透明混合物 b;(iii) 向所述的透明混合物 b 中加入氨水,从而形成含有沉淀的混合物 c;(iv) 将所述沉淀进行至少二次重结晶,从而获得重结晶产物即所述高纯度氟铍酸铵。本发明方法原料要求低,仅需工业级氢氧化铍即可满足制备需要,且所得产物杂质极少,能够方便应用于高纯度氟化铍的制备。

1. 一种制备高纯度氟铍酸铵的方法,其特征在于,所述的高纯度氟铍酸铵的纯度大于99.95%,所述的方法包括以下步骤:

- (i) 提供一氢氧化铍和水的混合物 a;
- (ii) 向所述的混合物 a 中加入氢氟酸,从而形成透明混合物 b;
- (iii) 向所述的透明混合物 b 中加入氨水,从而形成含有沉淀的混合物 c;
- (iv) 将所述沉淀进行至少二次重结晶,从而获得重结晶产物即所述高纯度氟铍酸铵。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (i) 的所述混合物 a 中,所述的氢氧化铍与去离子水的质量比为 1:2 ~ 1:20;较佳地,为 1:2.5 ~ 1:5;更佳地,为 1:4。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (ii) 中,所述氢氟酸通过滴加加入;和/或所述透明混合物 b 的 pH 值为 2 ~ 3。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的步骤 (iii) 中,所述氨水通过滴加加入;和/或所述混合物 c 的 pH 值为 8 ~ 9。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (iv) 中,所述的重结晶还包括步骤:

- (a) 将所述沉淀作为重结晶原料溶于重结晶溶剂,从而获得饱和重结晶溶液;
- (b) 从重结晶溶液中析出重结晶产物;
- (c) 将所述的重结晶产物作为重结晶原料,重复步骤 (a) 和 (b) 进行重结晶至少一次;较佳地,为两次。

6. 如权利要求 5 所述的制备氟铍酸铵的方法,其特征在于,所述的重结晶步骤还包括,向过滤沉淀后所得的滤液中再加入无水乙醇,滤液中析出沉淀,再次过滤所得沉淀,即为回收的用于重结晶原料的沉淀物。

7. 一种高纯度氟铍酸铵,其特征在于,所述的氟铍酸铵是通过权利要求 1 所述的方法制备的,且所述的氟铍酸铵具有以下一种或多种特征:

- (a) 所述的氟铍酸铵中的硫酸根离子含量小于 48ppm(part per million, ppm);
- (b) 所述的氟铍酸铵中除硫酸根离子以外的杂质酸根离子总含量小于 10ppm;
- (c) 所述的氟铍酸铵中的杂质金属离子含量小于 5ppm。

8. 如权利要求 1 的方法所制备的氟铍酸铵的用途,其特征在于,所述的氟铍酸铵用于制备氟化铍。

9. 一种高纯度氟化铍的制备方法,所述的高纯度氟化铍的纯度大于 99.9%,其特征在于,提供如权利要求 7 所述的高纯度氟铍酸铵,在 250℃ 以上温度下煅烧,从而制备得高纯度氟化铍。

10. 一种高纯度氟化铍,其特征在于,所述的氟化铍是通过权利要求 9 所述的方法制备的,且所述的氟化铍具有以下一种或多种特征:

- (a) 所述氟化铍中的硫酸根离子含量小于 100ppm(part per million, ppm);
- (b) 所述氟化铍中除硫酸根离子以外的杂质酸根离子总含量小于 30ppm。

## 一种高纯度氟铍酸铵的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于核能工业技术和化工技术领域,具体地涉及一种制备氟化铍中间体的高纯度氟铍酸铵及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 熔盐核反应堆(Molten Salt Reactor, MSR)是采用溶有易裂变材料且处于熔融状态下的熔盐作为核燃料的反应堆,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將核燃料溶解入熔融状态的熔盐中,制得的液态核燃料。熔盐核反应堆因其具有的极高的中子经济性、大功率密度、固有负载可控、负温度系数大、高转化比、高可靠性、燃料组合耗费低、可增值性等诸多优点,在 2002 年日本东京召开的第四代核反应堆国际研讨会上,被确定为优先发展的第四代核反应堆设计方案之一。

[0003] FLiBe 熔盐是目前常见的一类核反应堆采用的熔盐。FLiBe 熔盐是以氟化锂和氟化铍以摩尔比 2:1 组成的低共熔氟盐,其具有优良的物理和化学特性,特别是极低的中子吸收和活化特性,被誉为“中子透明”氟盐,因此而成为核反应堆一回路冷却剂的首选熔盐种类。

[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。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] 高纯度的氟化铍是制备核反应堆用 FLiBe 熔盐的最主要原料之一。在我国,铍及其化合物主要用于冶金、真空电子技术、核技术、微电子与光电子技术领域。在这些技术领域中主要是铍合金和氧化铍的应用,而高纯氟化铍的工业化生产很少涉及。通常,用于制备氟化铍的原料氢氧化铍是由铍矿石采用硫酸浸出的工艺制备得到的,不可避免含有大量的硫酸根离子(分析结果表明,工业用氢氧化铍中的硫酸根离子含量在 2000ppm 以上)、导致以工业用氢氧化铍作为原料的常规方法制备得的氟化铍也含有大量的硫酸根离子,且各种金属杂质离子含量也不符合熔盐制备的要求。由于熔盐堆的建设对氟化铍需求量较大且纯度要求较高,因此,在大批量高纯度氟化铍生产领域中,寻找开发出一种经济可行的制备方法一直是研究的热点所在。

[0006] 氟化铍与水易结合为四水合氟化铍,而四水合氟化铍在加热时会水解,所以无水氟化铍不能用湿法制备。在氟化铍的工业制备工艺中,常用的方法是由氟铍酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{BF}_4$ )经高温煅烧制备而成的。氟铍酸铵作为制备氟化铍的中间体,其纯度和杂质含量直接影响到最终产物即氟化铍的纯度和杂质含量。

[0007] 因此,本领域迫切需要开发一种简便制备氟化铍中间体的高纯度氟铍酸铵从而制得高纯度氟化铍的制备方法。

### 发明内容

[0008] 本发明的第一方面,提供了一种制备高纯度氟铍酸铵的方法,所述的高纯度氟铍酸铵的纯度大于 99.95%,所述的方法包括以下步骤:

[0009] (i) 提供一氢氧化铍和水的混合物 a;

[0010] (ii) 向所述的混合物 a 中加入氢氟酸,从而形成透明混合物 b;

[0011] (iii) 向所述的透明混合物 b 中加入氨水,从而形成含有沉淀的混合物 c;

[0012] (iv) 将所述沉淀进行至少二次重结晶,从而获得重结晶产物即所述高纯度氟铍酸铵。

[0013] 在另一优选例中,所述高纯度氟铍酸铵中硫酸根离子含量小于 50ppm。

[0014] 在另一优选例中,步骤 (ii) 中氢氟酸或步骤 (iii) 中的氨水通过逐滴滴加的方法加入。

[0015] 在另一优选例中,步骤 (iv) 还包括在重结晶之前对所述沉淀进行过滤。

[0016] 在另一优选例中,所述重结晶通过重结晶溶剂获得。

[0017] 在另一优选例中,所述重结晶溶剂包括水、醇类或其组合。

[0018] 在另一优选例中,所述的醇类包括乙醇、甲醇或其组合。

[0019] 在另一优选例中,所述的水包括去离子水、反渗透水、蒸馏水。

[0020] 在另一优选例中,步骤 (iv) 中还包括对沉淀和 / 或重结晶产物进行干燥处理。

[0021] 在另一优选例中,所述的干燥处理包括真空干燥。

[0022] 在另一优选例中,步骤 (i) 的所述混合物 a 中,所述的氢氧化铍与去离子水的质量比为 1:2 ~ 1:20;较佳地,为 1:2.5 ~ 1:5;更佳地,为 1:4。

[0023] 在另一优选例中,所述的氢氧化铍为工业级氢氧化铍。

[0024] 在另一优选例中,所提供的氢氧化铍纯度大于 95%;较佳地,纯度大于 98%;更佳地,纯度大于 99%。

[0025] 在另一优选例中,步骤 (ii) 中,所述氢氟酸通过滴加加入;和 / 或所述透明混合物 b 的 pH 值为 2 ~ 3。

[0026] 在另一优选例中,步骤 (ii) 中加入氢氟酸后,能使氢氧化铍完全溶解并形成透明溶液。

[0027] 在另一优选例中,所述的氢氟酸浓度大于 35%;较佳地,氢氟酸浓度为 40% ~ 50%;更佳地,氢氟酸浓度为 42% ~ 45%。

[0028] 在另一优选例中,所述的步骤 (iii) 中,所述氨水通过滴加加入;和 / 或所述混合物 c 的 pH 值为 8 ~ 9。

[0029] 在另一优选例中,步骤 (iii) 中的沉淀为絮状沉淀。

[0030] 在另一优选例中,所述的氨水浓度大于 15%;较佳地,氨水浓度为 20% ~ 30%;更佳地,氨水浓度为 25%。

[0031] 在另一优选例中,步骤 (iv) 中,所述的重结晶包括步骤:

[0032] (a) 将所述沉淀作为重结晶原料溶于重结晶溶剂,从而获得饱和重结晶溶液;

[0033] (b) 从重结晶溶液中析出重结晶产物;

[0034] (c) 将所述的重结晶产物作为重结晶原料,重复步骤 (a) 和 (b) 进行重结晶至少一次;较佳地,为两次。

[0035] 在另一优选例中,所述步骤 (a) 中的重结晶溶剂为水。

- [0036] 在另一优选例中,所述步骤(a)中饱和重结晶溶液通过加热获得。
- [0037] 在另一优选例中,所述加热的温度为至少 60℃;更佳地,70-80℃;更佳地,为 85-90℃。
- [0038] 在另一优选例中,所述步骤(a)中还包括在重结晶溶液中加入醇类,至溶液浑浊,再加入去离子水,至溶液澄清。
- [0039] 在另一优选例中,所述醇类的加入与加热同时或不同时进行。
- [0040] 在另一优选例中,所述步骤(b)还包括通过降温析出所述的重结晶产物。
- [0041] 在另一优选例中,所述降温的方式包括手动设置降温或设备控制程序缓慢降温。
- [0042] 在另一优选例中,所述的降温为降至 10-30℃;更佳地,为 15-25℃。
- [0043] 在另一优选例中,所述步骤(b)还包括对重结晶产物进行洗涤。
- [0044] 在另一优选例中,所述的洗涤的洗涤剂包括醇类和水的混合洗涤剂。
- [0045] 在另一优选例中,所述步骤(c)还包括对所述高纯度氟铍酸铵进行烘干处理。
- [0046] 在另一优选例中,所述的烘干温度为 90℃~150℃,更佳地,为 100-130℃。
- [0047] 在另一优选例中,所述的烘干为真空烘干。
- [0048] 在另一优选例中,所述的烘干时间为 1-6 小时,更佳地为 2-4 小时。
- [0049] 在另一优选例中,所述的重结晶步骤还包括,过滤沉淀后所得的滤液中再加入无水乙醇,滤液中析出沉淀,再次过滤所得沉淀,即为回收的用于重结晶原料的沉淀物。
- [0050] 本发明第二方面,提供了一种高纯度氟铍酸铵,所述的氟铍酸铵是通过本发明第一方面所述的方法制备的,且所述的氟铍酸铵具有以下一种或多种特征:
- [0051] (a) 所述的氟铍酸铵中的硫酸根离子含量小于 48ppm(part per million, ppm);
- [0052] (b) 所述的氟铍酸铵中除硫酸根离子以外的杂质酸根离子总含量小于 10ppm;
- [0053] (c) 所述的氟铍酸铵中的杂质金属离子含量小于 5ppm。
- [0054] 在另一优选例中,所述除硫酸根离子以外的杂质酸根离子包括氯离子、硝酸根离子、磷酸根离子、溴离子。
- [0055] 在另一优选例中,所述的氟铍酸铵用于制备氟化铍。
- [0056] 本发明第三方面,提供了一种高纯度氟化铍的制备方法,所述的高纯度氟化铍的纯度大于 99.9%,提供如本发明第二方面所述的高纯度氟铍酸铵,在 250℃以上温度下煅烧,从而制备得高纯度氟化铍。
- [0057] 在另一优选例中,所述的煅烧温度为 300℃~450℃。
- [0058] 在另一优选例中,所述的煅烧在惰性气体保护下进行。
- [0059] 在另一优选例中,所述的惰性气体包括二氧化碳、氮气、氦气、氩气、氙气和其他常用惰性气体。
- [0060] 在另一优选例中,所述的煅烧在管式气氛炉中进行。
- [0061] 在另一优选例中,所述的煅烧时间为至少两小时,更佳地为 3 小时。
- [0062] 本发明第四方面,提供了一种高纯度氟化铍,所述的氟化铍是通过本发明第三方面所述的方法制备的,且所述的氟化铍具有以下一种或多种特征:
- [0063] (a) 所述氟化铍中的硫酸根离子含量小于 100ppm(part per million, ppm);
- [0064] (b) 所述氟化铍中除硫酸根离子以外的杂质酸根离子总含量小于 30ppm。
- [0065] 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

[0066] 本发明人经过广泛而深入的研究,首次开发出一种仅以工业用氢氧化铍为原料,经与氢氟酸和氨水进行反应,制备氟铍酸铵,并经过至少 2 次以上的重结晶过程,有效地提纯去除杂质,制得高纯度氟铍酸铵的方法,并以此为中间体进一步制备高纯度氟化铍的方法。本发明的方法利用工业级原料,降低了制备成本,制备工艺实用有效,操作简便且安全性高,本发明还包括对制备中产生的滤液等进行回收利用的方法,进一步提高产率和经济性。在此基础上完成了本发明。

#### [0067] 氟铍酸铵的制备

[0068] 本发明以工业级氢氧化铍为原料。首先,提供一氢氧化铍和水的混合悬浊液,向所述的混合悬浊液中缓慢滴加氢氟酸,混合悬浊液中的浑浊逐渐消失,形成透明的溶液。此时检测溶液的 pH 值约为 2 ~ 3,氢氧化铍反应完全。继而向所述的透明溶液中滴加氨水,直至所述的透明溶液中产生沉淀物,形成沉淀悬浊液。以上所述的沉淀物即非高纯度的氟铍酸铵,沉淀物作为提纯步骤中的重结晶原料。

[0069] 本发明中作为原料的氢氧化铍,可选用作常用化工原料的工业级氢氧化铍,其纯度应大于 95%;较佳地,纯度大于 98%;更佳地,纯度大于 99%。

[0070] 氢氧化铍在水中的溶解度较小,本发明所述的混合悬浊液对氢氧化铍和水的配制比例没有特别的限制,质量比可为 1:2 ~ 1:20;较佳地,为 1:2.5 ~ 1:5;更佳地,为 1:4。

[0071] 本发明所用的氢氟酸可采用分析纯氢氟酸,并可经与去离子水配制稀释使用,所配制的氢氟酸浓度可大于 35%;较佳地,氢氟酸浓度为 40% ~ 50%;更佳地,氢氟酸浓度为 42% ~ 45%。

[0072] 本发明所用的氨水可采用分析纯氨水,并可经与去离子水配制稀释使用,所配制的氨水浓度可大于 15%;较佳地,氨水浓度为 20% ~ 30%;更佳地,氨水浓度为 25%。

[0073] 在氟铍酸铵制备的步骤中,还可包括对所制得的沉淀物进行干燥处理,并可在抽真空条件下进行干燥处理。由于制备过程是在水溶液的环境下进行的,所制得的沉淀物不可避免地会含有一定的水份和杂质。对沉淀物进行干燥处理可以在一定程度上减少沉淀物中的水份含量。

[0074] 在氟铍酸铵制备的步骤中,所制得的沉淀物为非高纯度的氟铍酸铵,一般情况下,其纯度达不到制备核反应堆用熔盐的要求,杂质离子的含量偏高,且硫酸根离子的含量可能高达 480ppm 或以上。所制得的沉淀物需经重结晶纯化步骤,以制备高纯度的氟铍酸铵。

#### [0075] 氟铍酸铵的重结晶纯化

[0076] 以所述沉淀物的非高纯度氟铍酸铵为原料,进行重结晶步骤,进而制备高纯度氟铍酸铵。在重结晶步骤中,首先提供沉淀物作为重结晶原料溶于重结晶溶剂,获得一重结晶溶液;继而重结晶溶液在静置一段时间后会析出沉淀,过滤沉淀即为重结晶产物。以上重结晶步骤可重复,优选地为重复两次重结晶步骤,以使重结晶产物的纯度提高。

[0077] 本发明所选用的重结晶溶剂没有特别的限制,一般情况下可选用对氟铍酸铵有一定溶解度的溶剂,如水或乙醇 / 甲醇和水的混合溶剂;较佳地为水。

[0078] 在配制重结晶溶液时,重结晶原料与重结晶溶剂之间的比例以配制到重结晶溶液的溶解度饱和为宜。为了增加重结晶溶液中的溶解度,也可用加热的方法来增加溶液温度,可加热至至少 60℃;较佳地,70-80℃;更佳地,为 85℃~90℃。

[0079] 本发明的内容还包括,在配制重结晶溶液时,在所得的饱和重结晶溶液中,可滴加无水醇类,至溶液开始出现浑浊,此时再加入去离子水,至溶液中浑浊消失、呈澄清为止。这一方法可使重结晶溶液中的溶解度更加趋近于饱和状态;另外,醇类和水的混合溶剂与水作为单一溶剂相比,溶液的溶解度会下降,在静置降温的过程中可使生成重结晶产物的步骤加快。

[0080] 本发明所述的静置降温的方式可设为手动设置降温设备控制程序缓慢降温,降温步骤可由 60℃~90℃降至 10℃~30℃;更佳地,降至 15℃~25℃。

[0081] 所述的重结晶步骤还包括重结晶产物进行洗涤,洗涤剂设为醇类或醇类和水的混合洗涤剂。

[0082] 在制备得到重结晶产物后,还可对重结晶产物进行烘干处理,所述的烘干温度为 90℃~150℃,更佳地,为 100℃~130℃,烘干可设为真空烘干,烘干时间可为 1~6 小时,更佳地为 2~4 小时。

[0083] 本发明所述的重结晶步骤可重复进行,即以经过重结晶提纯的重结晶产物作为重结晶原料再进行一次或多次重结晶提纯,优选地为重复两次重结晶步骤。

[0084] 本发明所述的重结晶步骤还包括,将过滤沉淀后所得的滤液中再加入无水乙醇,滤液中析出沉淀,过滤所得沉淀,即为回收的用于重结晶原料的沉淀物。回收步骤可进一步提高重结晶产物的收率。

[0085] 高纯度氟铍酸铵

[0086] 本发明的制备和重结晶方法制得的高纯度氟铍酸铵,其纯度可达到 99.95%以上,达到制备核反应堆用熔盐的要求,硫酸根离子含量可小于 48ppm,和/或除硫酸根离子以外的杂质酸根离子含量小于 10ppm,和/或杂质金属离子含量小于 5ppm。

[0087] 高纯度氟铍酸铵的用途

[0088] 本发明所制备的高纯度氟铍酸铵可用于制备核反应堆用熔盐的纯度大于 99.9%的高纯度氟化铍。所述的高纯度氟化铍是以高纯度氟铍酸铵在 250℃以上温度条件下煅烧制备获得的,优选地,煅烧的温度可设为 300℃~450℃。煅烧的过程可在惰性气体流通保护条件下进行,以减少煅烧过程对产物的纯度产生影响,所述的惰性气体包括二氧化碳、氮气、氦气、氖气、氩气和其他常用惰性气体。应用于煅烧过程的设备可选用管式气氛炉或其他类似设备。煅烧的时间可设为 2 小时以上煅烧,更佳地,煅烧时间为 3 小时,以使反应充分。

[0089] 高纯度氟化铍

[0090] 应用本发明上述方法所制得的高纯度氟化铍,其纯度可达到 99.9%以上,达到制备核反应堆用熔盐的要求,硫酸根离子含量可小于 100ppm,和/或除硫酸根离子以外的杂质酸根离子含量小于 30ppm。

[0091] 本发明材料

[0092] 本发明所用的氢氧化铍为湖南水口山有色铍业有限公司所提供的工业级氢氧化铍,纯度为 98%。

[0093] 本发明所用的氢氟酸为电子级氢氟酸,纯度 42%。

[0094] 本发明所用的氨水为国药提供浓度 25%的氨水;无水乙醇和甲醇均为分析纯试剂。

[0095] 本发明的主要有益效果在于:

[0096] 1、本发明所使用的原料为工业级氢氧化铍,是一种常用的化工原料,其价格便宜。制备过程中使用的氢氟酸、氨水、去离子水和醇类均为化工常用的试剂,制备过程无需昂贵的大中型设备,实施本发明的成本较低。

[0097] 2、本发明的制备方法实用有效,处理效果好。制备得到的氟铍酸铵和氟化铍中的硫酸根离子和其他杂质的含量都比较低,这为制备高纯度的 FLiBe 熔盐奠定良好的基础,并从源头上杜绝各种杂质离子污染的可能性。

[0098] 3、本发明的制备方法操作简单方便,安全性较高。铍及其化合物均对人体具有很高的毒性,含铍粉尘吸入肺部极易引发肺部疾病,而本发明的方法所涉及的制备氟铍酸铵和重结晶提纯步骤均在溶液中进行,有效避免了粉尘污染,大大降低了对人体的危害。

[0099] 4、本发明的产物的产率和回收率高。在重结晶步骤中,过滤重结晶产物后所得的滤液中再加入无水乙醇,即可析出用于重结晶原料的沉淀物,重结晶原料的回收率可达 90%以上,可循环重复利用,进一步提高经济性。

[0100] 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。

[0101] 实施例 1 氟铍酸铵的制备

[0102] 以工业用氢氧化铍(98%)、氢氟酸(42%)、氨水(25%)为原料。取 100g 氢氧化铍置于 400mL 去离子水中,呈悬浊液状。向所述的悬浊液中缓慢滴加氢氟酸,调节 pH 值至 2~3,此时悬浊液逐渐呈透明溶液。缓慢向所述的透明溶液中滴加氨水,调节 pH 值至 8~9,此时发现溶液中出现白色絮状沉淀物。将沉淀物抽滤,乙醇洗涤,并以箱式气氛炉 120℃ 下烘干。所得的沉淀物称重得 158g。

[0103] 实施例 2 高纯度氟铍酸铵(No. 1)的制备

[0104] 称取沉淀物 50g,在加热水浴 90℃ 条件下,用 75mL 去离子水加以搅拌溶解,至沉淀物充分溶解后,停止搅拌。将溶液静置,手动设置降温设备控制程序缓慢降温。待冷却至室温后,有大量白色沉淀析出。继续置于冰水浴中冷却,析出沉淀增加。将析出的沉淀抽滤,乙醇洗涤,120℃ 下烘干,得一次重结晶产物。将一次重结晶产物在加热水浴 90℃ 条件下用 75mL 去离子水加以搅拌溶解,至沉淀物充分溶解后,停止搅拌。将溶液静置,手动设置降温设备控制程序缓慢降温。待冷却至室温后,有大量白色沉淀析出。继续置于冰水浴中冷却,析出沉淀增加。将析出的沉淀抽滤,乙醇洗涤,120℃ 下烘干,得二次重结晶产物。所得产物即高纯度氟铍酸铵称重得 15.6g。对所得产物进行离子色谱检测分析,结果如下:硫酸根离子含量为 40ppm,其它酸根离子总含量为 10ppm,杂质金属离子含量为 5ppm。

[0105] 实施例 3 高纯度氟铍酸铵(No. 2)的制备

[0106] 称取沉淀物 50g,在加热水浴 90℃ 条件下,用 75mL 去离子水加以搅拌溶解,至沉淀物充分溶解,向溶液中滴加乙醇,至出现浑浊,然后再加入去离子水,至溶液刚好澄清为止,



停止搅拌。将溶液静置,手动设置降温设备控制程序缓慢降温。待冷却至室温后,有大量白色沉淀析出。继续置于冰水浴中冷却,析出沉淀增加。将析出的沉淀抽滤,乙醇洗涤,120℃下烘干,得一次重结晶产物。将一次重结晶产物在加热水浴90℃条件下用75mL去离子水加以搅拌溶解,至沉淀物充分溶解,向溶液中滴加乙醇,至出现浑浊,然后再加入去离子水,至溶液刚好澄清为止,停止搅拌。将溶液静置,手动设置降温设备控制程序缓慢降温。待冷却至室温后,有大量白色沉淀析出。继续置于冰水浴中冷却,析出沉淀增加。将析出的沉淀抽滤,乙醇洗涤,120℃下烘干,得二次重结晶产物。所得产物即高纯度氟铍酸铵称重得21g。对所得产物进行离子色谱检测分析,结果如下:硫酸根离子含量为47ppm,其它酸根离子总含量为10ppm,杂质金属离子含量为5ppm。

[0107] 实施例4 高纯度氟铍酸铵(No. 3)的制备

[0108] 称取沉淀物50g,在加热水浴80℃条件下,用85mL去离子水加以搅拌溶解,至沉淀物充分溶解,向溶液中滴加甲醇,至出现浑浊,然后再加入去离子水,至溶液刚好澄清为止,停止搅拌。将溶液静置,手动设置降温设备控制程序缓慢降温。待冷却至室温后,有大量白色沉淀析出。继续置于冰水浴中冷却,析出沉淀增加。将析出的沉淀抽滤,乙醇洗涤,120℃下烘干,得一次重结晶产物。将一次重结晶产物在加热水浴80℃条件下用85mL去离子水加以搅拌溶解,至沉淀物充分溶解,向溶液中滴加甲醇,至出现浑浊,然后再加入去离子水,至溶液刚好澄清为止,停止搅拌。将溶液静置,手动设置降温设备控制程序缓慢降温。待冷却至室温后,有大量白色沉淀析出。继续置于冰水浴中冷却,析出沉淀增加。将析出的沉淀抽滤,乙醇洗涤,120℃下烘干,得二次重结晶产物。所得产物即高纯度氟铍酸铵称重得18.8g。对所得产物进行离子色谱检测分析,结果如下:硫酸根离子含量为48ppm,其它酸根离子总含量为10ppm,杂质金属离子含量为5ppm。

[0109] 实施例5 高纯度氟化铍(No. 1)的制备

[0110] 取实施例2所制备的高纯度氟铍酸铵15.6g,置于管式气氛炉中,在二氧化碳保护的条件下以420℃煅烧3小时。制备得高纯度氟化铍6.1g。经热重分析检测,其熔点为552.8℃,离子色谱检测,其硫酸根离子含量为75ppm,其它酸根离子总含量为18ppm。

[0111] 实施例6 高纯度氟化铍(No. 2)的制备

[0112] 取实施例3所制备的高纯度氟铍酸铵21g,置于管式气氛炉中,在氮气保护的条件下以450℃煅烧3小时。制备得高纯度氟化铍8.2g。经热重分析检测,其熔点为552.3℃,离子色谱检测,其硫酸根离子含量为96ppm,其它酸根离子总含量为25ppm。

[0113] 实施例7 高纯度氟化铍(No. 3)的制备

[0114] 取实施例4所制备的高纯度氟铍酸铵18.8g,置于管式气氛炉中,在氩气保护的条件下以400℃煅烧3小时。制备得高纯度氟化铍7.5g。经热重分析检测,其熔点为551.6℃,离子色谱检测,其硫酸根离子含量为94ppm,其它酸根离子总含量为25ppm。

[0115] 实施例8 重结晶废液再利用

[0116] 在实施例2、3、4中,过滤后得到的废液中约含24%氟铍酸铵,将废液收集。用废液:乙醇(体积比)=1:1.5混合均匀,有大量白色沉淀生成,静置3~5小时。将析出的沉淀抽滤,100℃下抽真空烘干,氟铍酸铵回收率在85%~90%。回收得到的氟铍酸铵经离子色谱检测,硫酸根含量247ppm,氯离子90.1ppm,硝酸根11.7ppm。回收氟铍酸铵可用于制备高纯氟铍酸铵。回收的氟铍酸铵采用实施例2的方法进行一次重结晶,即可得到较高纯度的氟铍

酸铵,经检测,硫酸根含量 90.7ppm,氯离子含量 11.7ppm,硝酸根低于检测下限,杂质金属离子含量为 5ppm。

[0117] 讨论

[0118] 氟化物熔盐中通常存在着各种杂质离子,而现有技术中去除离子的步骤多集中于成品阶段进行。而本发明仅需采用工业级原料,对中间产物进行至少两次重结晶,方法简单易操作,无需通入易燃气体,也无有毒有害气体产生,对环境 and 操作人员均无影响。另外,在本发明提纯原料中,存在着溶解度相似且化学性质稳定的盐,且当化合物纯度达到 99% 以上后再进行提纯是相当困难的,因此最佳的实施方式是需通过至少两次的重结晶以及特定配伍的重结晶溶剂才能达到优异的提纯效果。

[0119] 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。