



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103606385 A

(43) 申请公布日 2014.02.26

(21) 申请号 201310608979.6

(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 孙晓刚 王荣荣
孙加宏 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 刘真真

(51) Int. Cl.

G21C 15/28 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种高纯度的氟锂铍熔盐及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制备氟锂铍熔盐的方法,所述方法包括以下步骤:(i)提供一氟化锂(LiF)-氟铍酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$)混合物;(ii)加热熔融所述氟化锂-氟铍酸铵混合物,从而形成高纯度氟化盐混合物熔体;和(iii)冷却所述的高纯度氟化盐混合物熔体,从而获得氟锂铍熔盐。本发明采用一步法制得氟锂铍熔盐,无需额外添加氟化剂除杂,且操作简单、方便、安全,制备时间短,有利于大批量工业生产。

1. 一种制备氟锂铍熔盐的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
 - (i) 提供一氟化锂(LiF) - 氟铍酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$) 混合物;
 - (ii) 加热熔融所述氟化锂 - 氟铍酸铵混合物,从而形成高纯度氟化盐混合物熔体;和
 - (iii) 冷却所述的高纯度氟化盐混合物熔体,从而获得氟锂铍熔盐。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(i)中所述的氟化锂与氟铍酸铵的摩尔百分比为 $\text{LiF} : (\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 = 60-70 : 30-40\text{mol}\%$ 。
3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(i)中所述的氟铍酸铵是通过以下方法制备:
 - (a) 将氟铍酸铵原料溶于水,从而获得氟铍酸铵水溶液;
 - (b) 将所述的氟铍酸铵水溶液冷却,从而析出氟铍酸铵晶体;
 - (c) 使用水和无水乙醇对所述的氟铍酸铵晶体进行洗涤,从而获得经洗涤的氟铍酸铵晶体;
 - (d) 对经洗涤的氟铍酸铵晶体进行干燥。
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,加热熔融是在惰气保护条件下进行。
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 4-8 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;和 / 或
步骤(iii)中,所述的冷却为冷却至 600°C 以下,较佳地,冷却至 $500-550^\circ\text{C}$ 。
8. 一种氟锂铍熔盐,其特征在于,所述的氟锂铍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:
 - (8a) 所述熔盐中的氧含量小于 500ppm(part per million, ppm);
 - (8b) 所述熔盐的酸根离子含量小于 80ppm;
 - (8c) 所述熔盐的杂质金属离子含量小于 5ppm。
9. 如权利要求8所述的熔盐,其特征在于,所述熔盐所含氟化锂及氟化铍的摩尔百分比含量为 $\text{LiF} : \text{BeF}_2 = 60-70 : 30-40\text{mol}\%$ 。
10. 一种权利要求8所述的氟锂铍熔盐的用途,其特征在于,用于制备热转移介质。

一种高纯度的氟锂铍熔盐及其制备方法

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锂铍熔盐及其制备方法。

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将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、可增殖性等诸多优点,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 组成的低共融氟盐,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剂和冷却剂的熔盐,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 FLiBe 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] 传统氟锂铍熔盐制备技术中,通常熔盐除氧的主要方法是通过高纯无水氟化氢(或者氟化氢铵)与金属氧化物、氢氧化物及碳酸盐进行反应。但是此类方法的制备周期长,并且原料的高纯度要求使制备成本很高,制备步骤和仪器操作均有一定的复杂性。因此,在工业化制备高纯度 FLiBe 熔盐的生产领域中,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。

[0007] 综上所述,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 FLiBe 熔盐,以缩短制备处理时间,并能有效地制备较高纯度 FLiBe 熔盐的方法。

发明内容

[0008] 本发明的第一方面,提供了一种制备氟锂铍熔盐的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

- [0009] (i) 提供一氟化锂(LiF) - 氟铍酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$) 混合物;
- [0010] (ii) 加热熔融所述氟化锂 - 氟铍酸铵混合物, 从而形成高纯度氟化盐混合物熔体; 和
- [0011] (iii) 冷却所述的高纯度氟化盐混合物熔体, 从而获得氟铍熔盐。
- [0012] 在另一优选例中, 其中所述的氟铍酸铵的纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$
- [0013] 在另一优选例中, 所述的氟化锂的纯度 $\geq 99.99\text{wt}\%$ 。
- [0014] 在另一优选例中, 步骤 (i) 包括: 提供一纯度 $\geq 99.99\text{wt}\%$ 的氟化锂, 以及向所述的氟化锂中加入纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$ 的氟铍酸铵, 从而获得氟化锂 - 氟铍酸铵混合物; 和 / 或
- [0015] 提供以一定摩尔百分比配制的氟化锂与氟铍酸铵的混合物, 其中所述的氟化锂纯度 $\geq 99.99\text{wt}\%$, 所述的氟铍酸铵纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$ 。
- [0016] 在另一优选例中, 步骤 (ii) 中所述的氟铍酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$) 受热分解为氟化铍(BeF_2)、氨气(NH_3) 与氟化氢(HF); 氟化盐中的杂质氧化物与分解所产生的氟化氢反应生成水, 高温下以水蒸汽形式排出。
- [0017] 在另一优选例中, 步骤 (i) 中所述的氟化锂与氟铍酸铵的摩尔百分比为 $\text{LiF} : (\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 = 60-70 : 30-40\text{mol}\%$ 。
- [0018] 在另一优选例中, 所述的氟化锂与氟铍酸铵的摩尔百分比为 $\text{LiF} : (\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 = 66.7 \pm 1 : 33.3 \pm 1\text{mol}\%$ 。
- [0019] 在另一优选例中, 所述的氟化锂与氟铍酸铵的摩尔百分比为 $\text{LiF} : (\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4 = 66.7 : 33.3\text{mol}\%$ 。
- [0020] 在另一优选例中, 所述的氟化锂与氟铍酸铵是经真空干燥的。
- [0021] 在另一优选例中, 所述的氟化锂进行真空干燥的温度为 $300-400^\circ\text{C}$ 。
- [0022] 在另一优选例中, 所述的氟铍酸铵进行真空干燥的温度为 120°C 。
- [0023] 在另一优选例中, 所述的真空干燥时间为 2-6 小时, 较佳地, 为 4 小时。
- [0024] 在另一优选例中, 步骤 (i) 中所述的氟铍酸铵是通过以下方法制备:
- [0025] (a) 将氟铍酸铵原料溶于水, 从而获得氟铍酸铵水溶液;
- [0026] (b) 将所述的氟铍酸铵水溶液冷却, 从而析出氟铍酸铵晶体;
- [0027] (c) 使用水和无水乙醇对所述的氟铍酸铵晶体进行洗涤, 从而获得经洗涤的氟铍酸铵晶体;
- [0028] (d) 对经洗涤的氟铍酸铵晶体进行干燥。
- [0029] 在另一优选例中, 步骤 (a) 中所述的氟铍酸铵原料的纯度为 $99 \pm 0.5\%$ 。
- [0030] 在另一优选例中, 步骤 (a) 还包括加热的步骤。
- [0031] 在另一优选例中, 步骤 (a) 加热至 80°C 。
- [0032] 在另一优选例中, 步骤 (a) 或 (c) 中所述的水包括去离子水。
- [0033] 在另一优选例中, 步骤 (c) 中所述洗涤的次数为 2-10 次。
- [0034] 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 $100^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$, 优选的, 为 $120 \pm 5^\circ\text{C}$ 。
- [0035] 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。
- [0036] 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。
- [0037] 在另一优选例中, 所述的密闭容器为真空感应熔炼炉。

- [0038] 在另一优选例中,所述的抽真空压力至 $\leq 10\text{Pa}$ 。
- [0039] 在另一优选例中,所述的步骤(ii)中,加热熔融是在惰气保护条件下进行。
- [0040] 在另一优选例中,所述的惰气包括氮气、氦气、氩气。
- [0041] 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 $500\text{--}750^\circ\text{C}$;和/或加热熔融的过程时间为4-8小时。
- [0042] 在另一优选例中,加热熔融的温度为加热至 650°C ;和/或加热熔融过程的时间为4.5小时。
- [0043] 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。
- [0044] 在另一优选例中,所述的梯度加温包括步骤:
- [0045] (7a) 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 $100\text{--}200^\circ\text{C}$,P1为0.5-1小时;
- [0046] (7b) 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 $200\text{--}300^\circ\text{C}$,P2为0.5-1小时;
- [0047] (7c) 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 $300\text{--}400^\circ\text{C}$,P3为0.5-1小时;
- [0048] (7d) 将所述T3温度下的混合物升温至第四温度区间T4,所需的升温时间为P4,从而获得T4温度下的混合物,其中,所述的第四温度区间T4为 $400\text{--}500^\circ\text{C}$,P4为0.5-1小时。
- [0049] (7e) 将所述T4温度下的混合物保持温度在温度区间T5,所需的升温时间为P5,从而获得T5温度下的混合物,其中,所述的第五温度区间T5为 $500\text{--}650^\circ\text{C}$,P5为0.5-1小时。
- [0050] (7f) 将所述T5温度下的混合物保持温度在温度区间T6,所需的保持温度时间为P6,其中,所述的第六温度区间T6为 $650^\circ\text{C}\text{--}700^\circ\text{C}$,P6为2-3小时。
- [0051] 在另一优选例中,步骤(iii)中,所述的冷却为冷却至 600°C 以下,较佳地,冷却至 $500\text{--}550^\circ\text{C}$ 。
- [0052] 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。
- [0053] 本发明第二方面,提供了一种氟锂铍熔盐,所述的氟锂铍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:
- [0054] (8a) 所述熔盐中的氧含量小于 500ppm (part per million, ppm);
- [0055] (8b) 所述熔盐的酸根离子含量小于 80ppm ;
- [0056] (8c) 所述熔盐的杂质金属离子含量小于 5ppm 。
- [0057] 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。
- [0058] 在另一优选例中,所述熔盐的硫酸根离子含量小于 80ppm 。
- [0059] 在另一优选例中,所述熔盐的磷酸根离子含量小于 30ppm 。
- [0060] 在另一优选例中,所述熔盐的硝酸根离子含量小于 30ppm 。
- [0061] 在另一优选例中,所述熔盐的氯离子含量小于 30ppm 。
- [0062] 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。

[0063] 在另一优选例中,所述熔盐所含氟化锂及氟化铍的摩尔百分比含量为 $\text{LiF}:\text{BeF}_2=60-70:30-40\text{mol}\%$ 。

[0064] 在另一优选例中,所述熔盐所含氟化锂及氟化铍的摩尔百分比含量为 $\text{LiF}:\text{BeF}_2=66.7\pm 1:33.3\pm 1\text{mol}\%$ 。

[0065] 在另一优选例中,所述熔盐所含氟化锂及氟化铍的摩尔百分比含量为 $\text{LiF}:\text{BeF}_2=66.7:33.3\text{mol}\%$ 。

[0066] 在另一优选例中,所述熔盐的熔点小于 600°C ;较佳地,小于 550°C ;更佳地,所述熔盐的熔点小于 500°C 。

[0067] 在另一优选例中,所述熔盐的熔点为 $458-460^\circ\text{C}$ 。

[0068] 在另一优选例中,小于表示“ \leq ”。

[0069] 本发明第三方面,提供了本发明第二方面所述的氟铍熔盐的用途,用于制备热转移介质。

[0070] 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。

[0071] 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

[0072] 本发明人经过广泛而深入的研究,首次意外地发现,采用氟化锂与氟铍酸铵直接混合后进行高温煅烧的方式来一步法制备 FLiBe 熔盐,替代传统的氟化氢或氟化氢铵作为氟化剂的制备方式。原料氟铍酸铵在高温下分解,既生成用来制备 FLiBe 熔盐的氟化铍,还生成氟化氢可作为氟化剂使用,起到除氧(金属氧化物、氢氧化物及碳酸盐)的作用。本发明的制备方法简便且成本较低,所制备熔盐纯度高,理化性质稳定,适用于核工业应用。在此基础上完成了本发明。

[0073] 术语

[0074] 术语“ FLiBe 熔盐”、“氟化锂-氟化铍混合物熔盐”、“氟化盐混合物”、“氟铍熔盐”、“本发明熔盐”均指主要成分由氟化锂和氟化铍的二元系的共晶体系制备的熔盐,且所述的熔盐中氧含量小于 500ppm 、和/或酸根离子含量小于 80ppm 、和/或杂质金属离子含量小于 5ppm 。

[0075] 熔盐

[0076] 可用于本发明的熔盐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和氟化铍的混合物,所述的碱金属氟化物包括氟化锂、氟化钠、氟化钾、氟化铯。优选的碱金属氟化物为氟化锂。

[0077] 在本发明中,氟化锂-氟化铍二元系为共晶体系,其中两种氟化物原料的摩尔百分比没有特别的限制,可以为任意的在加热熔融状态下形成共晶体系的比例。

[0078] 通常,可用于本发明熔盐所含氟化锂与氟化铍的摩尔百分比为 $\text{LiF}:\text{BeF}_2=60-70:30-40\text{mol}\%$;较佳地,为 $\text{LiF}:\text{BeF}_2=66.7\pm 1:33.3\pm 1\text{mol}\%$;更佳地,为 $\text{LiF}:\text{BeF}_2=66.7:33.3\text{mol}\%$ 。

[0079] 在本发明中,氟化锂与氟化铍之间摩尔百分比的不同对其混合物的影响在于共晶物熔融温度(熔点)的不同。其中,当摩尔百分比为 $\text{LiF}:\text{BeF}_2=66.7:33.3\text{mol}\%$ 时,其熔融温度(熔点)为 $458\text{--}460^\circ\text{C}$;当改变其摩尔比时,混合物的熔融温度(熔点)为 $458\text{--}600^\circ\text{C}$;较佳地,为 $458\text{--}550^\circ\text{C}$;更佳地,为 $458\text{--}500^\circ\text{C}$ 。

[0080] 此外,由于原料氟化锂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,所使用的氟化锂的纯度为 99.99% 以上,其纯度、杂质金属离子含量及酸根离子含量经分析均符合核纯级 FLiBe 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,可以对原料氟化锂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 $300\text{--}400^\circ\text{C}$ 条件下处理 4 小时。

[0081] 高纯度氟铍酸铵

[0082] 本发明中,还提供了一种高纯度的氟铍酸铵以及其在核工业熔盐制备中的应用。

[0083] 可用于本发明的“高纯度的氟铍酸铵”即纯度大等于 99.9% 的氟铍酸铵。下述方法可以用作制备高纯度的氟铍酸铵:

[0084] (a) 将氟铍酸铵原料溶于水,从而获得氟铍酸铵水溶液;

[0085] (b) 将所述的氟铍酸铵水溶液冷却,从而析出氟铍酸铵晶体;

[0086] (c) 使用水和无水乙醇对所述的氟铍酸铵晶体进行洗涤,从而获得经洗涤的氟铍酸铵晶体;

[0087] (d) 对经洗涤的氟铍酸铵晶体进行干燥。

[0088] 在步骤 (a) 中,可使用市售的工业级氟铍酸铵作为制备原料,更佳地,所述的氟铍酸铵原料的纯度为 $99\pm 0.5\%$ 。

[0089] 此外,为了减少可能引入的杂质,制备高纯度氟铍酸铵时所需的水优选为去离子水或其他不含杂质离子水。

[0090] 在本发明中,可用于提纯氟铍酸铵的洗涤剂包括各种不与氟铍酸铵反应的、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。

[0091] 在洗涤后,可对提纯的氟铍酸铵进行干燥,所述的干燥优选为真空干燥,条件如下:所述干燥的温度设为 $100^\circ\text{C}\text{--}150^\circ\text{C}$,优选的,为 $120\pm 5^\circ\text{C}$ 。真空干燥的时间为 2-4 小时。

[0092] 熔盐的制备方法

[0093] 在本发明中,优选的熔盐的制备方法步骤如下:

[0094] (i) 提供一氟化锂 (LiF) - 氟铍酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$) 混合物,其中所述的氟铍酸铵的纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$;

[0095] (ii) 加热熔融所述氟化锂 - 氟铍酸铵混合物,从而形成高纯度氟化盐混合物熔体;和

[0096] (iii) 冷却所述的高纯度氟化盐混合物熔体,从而获得氟铍酸铵熔盐。

[0097] 其中,步骤 (i) 包括:提供一纯度 $\geq 99.99\text{wt}\%$ 的氟化锂,以及向所述的氟化锂中加入纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$ 的氟铍酸铵,从而获得氟化锂 - 氟铍酸铵混合物;和 / 或

[0098] 提供以一定摩尔百分比配制的氟化锂与氟铍酸铵的混合物,其中所述的氟化锂纯度 $\geq 99.99\text{wt}\%$,所述的氟铍酸铵纯度 $\geq 99.9\text{wt}\%$ 。

[0099] 步骤(ii)中所述的氟铍酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$)受热分解为氟化铍(BeF_2)、氨气(NH_3)与氟化氢(HF)；氟化盐中的杂质氧化物与分解所产生的氟化氢反应生成水，高温下以水蒸汽形式排出。

[0100] 在步骤(i)中，氟化锂与氟铍酸铵混合物的加入配制顺序没有特别的限制，优选地氟化锂与氟铍酸铵可以以一定的摩尔百分比进行配制和混合。

[0101] 在步骤(ii)中，所述的加热熔融的容器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。

[0102] 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。

[0103] 可应用于本发明加热熔融的温度为 500-750℃；和 / 或加热熔融的过程时间为 4-8 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：

[0104] (7a) 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 100-200℃，P1 为 0.5-1 小时；

[0105] (7b) 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 200-300℃，P2 为 0.5-1 小时；

[0106] (7c) 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 300-400℃，P3 为 0.5-1 小时；

[0107] (7d) 将所述 T3 温度下的混合物升温至第四温度区间 T4，所需的升温时间为 P4，从而获得 T4 温度下的混合物，其中，所述的第四温度区间 T4 为 400-500℃，P4 为 0.5-1 小时。

[0108] (7e) 将所述 T4 温度下的混合物保持温度在温度区间 T5，所需的升温时间为 P5，从而获得 T5 温度下的混合物，其中，所述的第五温度区间 T5 为 500-650℃，P5 为 0.5-1 小时。

[0109] (7f) 将所述 T5 温度下的混合物保持温度在温度区间 T6，所需的保持温度时间为 P6，其中，所述的第六温度区间 T6 为 650℃-700℃，P6 为 2-3 小时。

[0110] 在另一优选例中，梯度加温包括以下方式：由室温加热至 100-200℃，耗时 0.5 小时；由 100-200℃加热至 300℃，耗时 0.5 小时；由 300℃加热至 400℃，耗时 0.5 小时；由 400℃加热至 500℃，耗时 0.5 小时；由 500℃加热至 600℃，耗时 0.5 小时；650℃保温 3 小时。

[0111] 本发明中，用来制备氟化铍的原料氟铍酸铵，在温度 270-280℃以上时，就开始分解反应，至 400-450℃以上时，可达反应完全，生成氟化铍、氨气和氟化氢。梯度加温的方式有利于分解反应的产物由固态转为液态至气态，能够充分地氟化盐混合物相混融，并且更利于氟化氢与杂质含氧化合物(金属氧化物、氢氧化物及碳酸盐)发生反应，从而有效地除去含氧物质。杂质含氧化合物与氟化氢发生反应，生成氟化物，并在高温下释放汽化的水、二氧化碳等产物，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。

[0112] 在步骤(iii)中，制备获得的 FLiBe 熔盐经冷却，转移至保存容器中。FLiBe 熔盐宜以常温惰气保护下保存。

[0113] 用途

[0114] 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。

[0115] 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)。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 本发明的主要有益效果在于:

[0119] 1、本发明提供了一种新的高纯度氟化盐混合物的FLiBe熔盐的制备方法。该方法以氟化锂与氟铍酸铵作为原料,在经高温煅烧后,氟铍酸铵不仅可分解形成氟化铍,还可分解形成氟化氢。氟化氢在制备FLiBe熔盐的过程中起到了氟化剂的除氧纯化作用。与传统的采用另外添加氟化剂(氟化氢或氟化氢铵)来去除杂质含氧化合物的方法相比,本发明的方法操作简单、方便、安全,制备时间短。

[0120] 2、本发明所提供的制备方法在无需额外添加氟化剂进行去除杂质含氧化合物的条件下,所达到的纯化效果好。本发明所述的方法制备的FLiBe熔盐中杂质氧含量小于500ppm(part per million, ppm),酸根离子含量小于80ppm,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。杂质金属离子含量小于5ppm。

[0121] 3、本发明提供的方法能够制备得到纯度较高的FLiBe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。

[0122] 4、本发明的制备方法所采用的原料氟铍酸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。

[0123] 5、本发明的制备过程可采用具有自动升温控温和旋转倒料功能的真空感应熔炼炉。在制备过程中产生的氟化氢和氨气会遇冷生成氟化铵(或氟化氢铵)凝结在真空感应炉的炉壁或炉底,可定期清除。炉体不会因压力过大而造成泄漏污染,操作安全简便。

[0124] 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并不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。

[0125] 实施例1 高纯度氟铍酸铵的制备及检测

[0126] 原料:工业级氟铍酸铵(购自成都麦卡希化工有限公司),纯度99%,硫酸根离子含量420ppm。经过自己处理过的去离子水,处理后的无水乙醇。

[0127] 2L四氟反应釜中加入去离子水750mL,水浴加热至80℃,缓慢加入氟铍酸铵500g,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120℃真空干燥箱干燥,制得高纯度氟铍酸铵180g,收率36%。

[0128] 制备所得的高纯度氟铍酸铵经离子色谱检测,纯度为99.9%以上,硫酸根离子含

量低于 80ppm

[0129] 实施例 2 FLiBe 熔盐 (No. 1) 的制备

[0130] 以氟化锂和高纯度氟铍酸铵为原料,其中氟化锂纯度为 99.99%,氟铍酸铵纯度为 99.9%。所述的氟化锂用真空干燥箱在 300-400℃下处理 4 小时,所述的氟铍酸铵用真空干燥箱在 120℃下处理 4 小时。经真空干燥处理后,按摩尔百分比 $\text{LiF}:(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4=66.7:33.3\text{mol}\%$ 的比例称重,共计 150g,进行密封、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。充高纯氮气至微正压,按照设置好的程序加热熔融:由室温加热至 100-200℃,耗时 0.5 小时;由 100-200℃加热至 300℃,耗时 0.5 小时;由 300℃加热至 400℃,耗时 0.5 小时;由 400℃加热至 500℃,耗时 0.5 小时;由 500℃加热至 650℃,耗时 0.5 小时;650℃保温 3 小时。整个加热熔融过程共计 5.5 小时。然后冷却至 550℃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。

[0131] 对制备的 FLiBe 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 454ppm;各金属杂质离子均小于 5ppm。氯离子、磷酸根、硝酸根均低于 25ppm,硫酸根离子低于 80ppm。

[0132] 实施例 3 FLiBe 熔盐 (No. 2) 的制备

[0133] 以氟化锂和高纯度氟铍酸铵为原料,其中氟化锂纯度为 99.99%,氟铍酸铵纯度为 99.9%。所述的氟化锂用真空干燥箱在 300-400℃下处理 4 小时,所述的氟铍酸铵用真空干燥箱在 120℃下处理 4 小时。经真空干燥处理后,按摩尔百分比 $\text{LiF}:(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4=66.7:33.3\text{mol}\%$ 的比例称重,共计 200g,进行密封、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。充高纯氮气至微正压,按照设置好的程序加热熔融:由室温加热至 100-200℃,耗时 0.5 小时;由 100-200℃加热至 300℃,耗时 0.5 小时;由 300℃加热至 400℃,耗时 0.5 小时;由 400℃加热至 500℃,耗时 0.5 小时;由 500℃加热至 650℃,耗时 0.5 小时;650℃保温 3 小时。整个加热熔融过程共计 5.5 小时。然后冷却至 550℃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。

[0134] 对制备的 FLiBe 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 423ppm;各金属杂质离子均小于 5ppm。氯离子、磷酸根、硝酸根均低于 20ppm,硫酸根离子低于 50ppm。

[0135] 实施例 4 FLiBe 熔盐 (No. 3) 的制备

[0136] 以氟化锂和高纯度氟铍酸铵为原料,其中氟化锂纯度为 99.99%,氟铍酸铵纯度为 99.9%。所述的氟化锂用真空干燥箱在 300-400℃下处理 4 小时,所述的氟铍酸铵用真空干燥箱在 120℃下处理 4 小时。经真空干燥处理后,按摩尔百分比 $\text{LiF}:(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4=66.7:33.3\text{mol}\%$ 的比例称重,共计 300g,进行密封、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。充高纯氮气至微正压,按照设置好的程序加热熔融:由室温加热至 100-200℃,耗时 0.5 小时;由 100-200℃加热至 300℃,耗时 0.5 小时;由 300℃加热至 400℃,耗时 0.5 小时;由 400℃加热至 500℃,耗时 0.5 小时;由 500℃加热至 700℃,耗时 0.5 小时;700℃保温 3 小时。整个加热熔融过程共计 5.5 小时。然后冷却至 550℃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。

[0137] 对制备的 FLiBe 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 476ppm;各金属杂质离子均小于 5ppm。氯离子、磷酸根、硝酸根均低于 25ppm,硫酸根离子低于 80ppm。

[0138] 实施例 5 制备产品的测定

[0139] 将实施例 2-4 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:

[0140] 表 1 金属杂质含量(ppm)

[0141]

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

[0142] 表 2 阴离子杂质含量(ppm)

阴离子 批次	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1	38	<5	11	22	56
2	16	<5	8.7	15	72
[0143] 3	14	<5	<5	21	43
4	22	<5	<5	12	56
5	36	<5	8.9	27	66
6	23	<5	<5	16	78
7	32	<5	<5	18	67

[0144] 表 3 氧分析结果(ppm)

[0145]

批次	1	2	3	4	5	6	7
氧含量	467	420	398	489	451	412	444

[0146] 结论:由表 1-3 可见,该方法制备得到的熔盐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 500ppm 以下。基本符合熔盐反应堆用熔盐冷却剂要求。

[0147] 上述实施例中所使用的带石墨坩埚的真空感应熔炼炉见中国专利申请 CN2013202167096。

[0148] 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。