

FLiNaK 熔盐中微量氧的测定

宗国强 陈博 高敏 肖吉昌*

(中国科学院 上海有机化学研究所, 中国科学院 有机氟化学重点实验室, 上海 200032)

摘要 FLiNaK 熔盐作为一种比较成熟的高温热载体, 价格便宜、热稳定性好, 可用作高温熔盐堆二回路冷却剂及太阳能传热蓄热介质。氧的存在对于熔盐堆安全运行存在多方面威胁, 如降低核燃料的溶解度、氧化铀缓慢地发生沉淀进而造成燃料回路局部过热。然而, 对于熔盐中氧含量的测定, 目前还没有一个统一、通用的测定方法。基于氧分析仪(惰气熔融红外光谱法)在钢、铁、氧含量测定中的应用, 建立了一个测定 FLiNaK 熔盐中氧含量的方法。针对 FLiNaK 熔盐的特性, 选择了合适的包裹容器, 确定了测定的裂解功率为 2 800 W, 方法测定熔盐中氧含量相对标准偏差为 3.1%, 加标回收率为 85%~101%。

关键词 FLiNaK 熔盐; 氧分析仪; 裂解功率

中图分类号: O659 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2015)01-0045-04

Determination of Trace Oxygen in FLiNaK Molten Salt

ZONG Guoqiang, CHEN Bo, GAO Min, XIAO Jichang*

(Key Laboratory of Organofluorine Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract As a well-developed high-temperature heat carrier, FLiNaK molten salt is cheap and thermodynamically stable. It can be used as the second coolant in high-temperature molten salt reactor and solar heat transfer medium. The presence of oxygen greatly influenced the function of the molten salt reactor such as reducing the solubility of nuclear fuel, the precipitation of uranium oxide which would further lead to local overheating of the fuel circuit. However, there are still no general methods for the analysis of trace oxygen in the molten salt now. Based on the application of oxygen analyzer in the determination of trace oxygen in steel industry, we developed a practical method for the measurement of trace oxygen in FLiNaK molten salt. Optimal test conditions including suitable package container and the cracking power 2 800 W were established. The relative standard deviations of oxygen were 3.1% and the recoveries were 85%~101%.

Keywords FLiNaK molten salt; oxygen analyzer; cracking power

0 前言

氟化物熔盐在上世纪中叶即被考虑作为反应堆的冷却剂, 主要由于其具有较高的热容、良好的流动

性和热导率、宽的液态工作范围、良好的化学稳定性等出色的热化学性能及材料相容性^[1-5]。氟锂钠钾熔盐(FLiNaK)是由氟化锂(LiF)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)三种氟化物按一定比例混合, 在高温下熔融

收稿日期: 2014-10-16 修回日期: 2014-12-01

基金项目: 中国科学院战略性先导专项子课题(XDA02070106)资助

作者简介: 宗国强, 男, 副研究员, 主要从事熔盐的制备与纯化工艺研究。E-mail: gqzong@sioc.ac.cn

* 通信作者: 肖吉昌, 男, 研究员, 主要从事熔盐的制备与纯化工艺研究。E-mail: jchxiao@sioc.ac.cn

而形成的低熔点共晶体混合熔盐体系。它作为一种比较成熟的高温热载体,价格便宜、热稳定性好,可用作高温熔盐堆二回路冷却剂及太阳能传热蓄热介质^[6]。应用于熔盐堆的氟化物熔盐对质量有着非常高的纯度要求,其中氧元素含量是熔盐产品最重要的内在质量指标之一。主要是因为氧的存在会对熔盐堆存在以下几方面威胁:(1)降低核燃料的溶解度,氟化铀缓慢地发生沉淀进而造成燃料回路局部过热;(2)影响熔盐热传导和其它热物理性质,造成异常的试验结果;(3)导致石墨和金属材料性能下降;(4)影响裂变产物和部分腐蚀产物的化学行为,生成不溶性氧化物颗粒,存在堵塞管道等潜在的安全威胁^[7]。据美国橡树岭国家实验室(ORNL)资料显示,熔盐堆所用熔盐中的氧含量要求小于 30 $\mu\text{g/g}$ 。因此,为了保证反应堆正常运行,必须监测与控制熔盐含氧量。

氧分析仪广泛用于无机材料中微量氧元素的定量测定,如用于钢材^[8-9]、金属粉末^[10-12]中氧含量的常规测试。然而,熔盐与普通粉末样品的性质有诸多不同,在建立方法时需要根据熔盐的特点来设置条件。如氟化物腐蚀性强,在高温下可能挥发而损坏仪器的检测系统,需要在裂解炉后加装卤素捕集器来消除氟化物挥发带来的污染。另外,熔盐熔点低,所以在考虑裂解功率时应该设定适当的功率,且包裹样品的容器不宜选择钢材样品常用的熔点较高的镍囊(同时作为钢材样品的助熔剂)。针对熔盐吸水性强的特点,取样必须在绝对干燥的惰性手套箱内进行,且取样后迅速检测,尽量避免水分和空气对氧测定的干扰。

氧分析仪测定 FLiNaK 熔盐中氧含量的原理是:熔盐在高温下熔融,含氧物质与还原性的炭粉反应,生成的 CO 和 CO₂ 被高纯氦气带入 IR 检测器检测,可能对仪器造成损害的含卤素裂解物或挥发物被卤素捕集器捕获(卤素捕集器安装在裂解炉的出口处)。将准确称重且密封包裹的试样置于特制的石墨坩埚中,在惰性气体保护下,将脉冲电极炉加热到设定功率,高温下试样中各种元素以气态离子的形式挥发出来,其中氧元素与石墨坩埚内表面的碳发生反应,生成一氧化碳和二氧化碳。所生成的气态化合物由惰性气体带入红外检测单元进行检测。通过定量检测一氧化碳和二氧化碳气体的总量,即可获知试样中氧元素的含量^[13]。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

O836 型氧分析仪(美国 Leco 公司);BSA124S

电子天平(德国 Sartorius 公司,分度值 0.1 mg);德国布劳恩手套箱,Unilab(1200/780)。

还原铜丝;氧化铜;卤素捕集器;氧水纯化管;石墨坩埚(Leco 公司,货号 776-247);铜中氧标准参考物质:Leco($w(\text{O})=0.000\ 27\%$),1 g/粒;Leco($w(\text{O})=0.015\%$),1 g/粒;Leco($w(\text{O})=0.034\ 6\%$),1 g/粒;镍囊(上海宝英公司);锡囊(Leco 公司,货号 501-059);氦气($>99.995\%$);压缩空气或普氮。

1.2 仪器工作参数

石墨坩埚净化功率:4 800 W;样品裂解功率:2 800 W(对应温度 1 650 $^{\circ}\text{C}$);载气流速:450 mL/min;积分时间:41 s。

1.3 样品处理

标准参考物质是 1 g 左右的棒状样品,可直接投入坩埚使用,不需进一步处理。

熔盐样品需要在手套箱内(手套箱内氧不超过 0.1 $\mu\text{L/L}$,水不超过 0.1 $\mu\text{L/L}$)进行处理,具体方法为:首先把熔盐分为上、中、下三个部分分别进行取样,之后将三部分样品放在一起并使用球磨机进行研磨,制成粉末状样品后放入自封袋内进行保存。取样时将粉末状样品装入锡囊内,称重,用密封钳进行密封。

1.4 实验方法

检查仪器和天平的电源、载气和动力气体压力,仪器预热 1 h,使恒温箱温度稳定为 50 $^{\circ}\text{C}$,入口催化剂加热器温度为 650 $^{\circ}\text{C}$,测量催化剂温度为 650 $^{\circ}\text{C}$ 。检查排气时间、比较水平、最短分析时间和分析功率等参数。仪器开机预热后平行三次测定系统中气路、助熔剂和石墨坩埚的空白,进行空白校正。用标准参考物质绘制标准曲线,也可平行三次测量标准参考物质,利用已有的标准曲线进行仪器当日校正。然后将制好的 FLiNaK 熔盐样品从加料口投入石墨坩埚。氦气氛围中,样品在脉冲炉里被加热熔融,样品中不同形式的氧在高温条件下与石墨坩埚反应生成 CO 和 CO₂,然后混合气流进入红外检测池,对样品中的氧元素含量进行检测^[14]。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线的绘制

因为 FLiNaK 熔盐的标准物质不可得,我们使用熔融温度较低的铜中氧标准参考物质(注:铜的熔融温度为 1 083 $^{\circ}\text{C}$)。用铜中氧标准参考物质绘制标准曲线,标准参考物质的质量为 1.000 0 g,氧含量值分别为 2.7,150,346 mg/kg,每个点重复测 3 次,得出的标准曲线方程为 $y = 3.15 \times 10^{-6} x -$

7.12×10^{-4} , 线性相关系数为 $r=0.999\ 3$, 对应的峰面积分别为 127, 1892, 4821, 即峰面积在 127 到 4821 之间的线性关系良好, 对应的氧的绝对质量分别为 $2.7 \times 10^{-6}\ \text{g}$ 和 $3.46 \times 10^{-4}\ \text{g}$ 。

2.2 方法检出限

连续测定 10 次空白坩埚, 计算出峰面积的平均值及标准偏差, 以 3 倍标准偏差确定氧的检出限, 以 10 倍标准偏差确定氧的定量限(见表 1)。

表 1 方法检出限和定量限
Table 1 LOD and LOQ

元素	空白平均值 (面积)	SD(面积)	检出限/ μg	定量限/ μg
O	0.07074	0.002046	2.04×10^{-4}	6.8×10^{-4}

2.3 助熔剂的选择

由于熔盐中的氧为微量级的, 所以为了准确定量, 必须控制样品包裹容器中的氧含量, 即控制空白对定量测定的影响。最常见容器的材质为锡(Sn)和镍(Ni), 因为它们的含氧量较低且常被用来作为助熔剂^[15]。另外, 银(Ag)和铝(Al)也常用来包裹样品。各种材质的熔融温度、沸点和密度见表 2。为了选择适合的包裹容器, 在 2 800 W 的裂解功率下对各种不同材质容器中的氧含量进行了测定(表 3)。结果表明, 镍与银的含氧量均较低, 但镍熔点接近于 FLiNaK 熔盐的沸点, 用其包裹熔盐进行熔融时需要较高的温度, 会导致熔盐飞溅, 从而影响测试的重复性和准确性。银质容器因为较贵, 所以不作为首选考虑。铝的含氧量虽然较锡和镍高, 但是因为其密度仅为锡和镍的四分之一到三分之一, 即实际的使用量较少, 所以理论上也是可以使用的, 但因为铝质容器市面上较少见, 所以也暂不考虑使用。锡质容器因为来源不同, 其含氧量差异较大, 其中 Leco 公司锡囊含氧量较低且稳定, 可以使用。

表 2 几种金属与熔盐的性质

Table 2 Properties of several metals and molten salt

金属或熔盐	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
Ni	1 455	2 730	8.9
Sn	232	2 260	7.32
Ag	962	2 212	10.53
Al	660	2 467	2.7
Cu	1 083	2 595	8.89
Fe	1 534	2 750	7.9
FLiNaK 熔盐	460	1 570	2.02

表 3 几种常见包裹容器的氧含量测定值

Table 3 Oxygen contents in several wrapping container

包裹容器名称	供应商	$w_{\text{o}}/\%$
镍囊	Leco(美国)	0.0005~0.0008
镍囊	国产	0.0080~0.0150
锡囊	Leco	0.0006~0.0009
锡囊(固体试样用)	国产	0.0455
锡囊(液体试样用)	国产	0.0105
银舟	Elementar(德国)	0.0009~0.0019
铝箔	Elementar(德国)	0.0043

2.4 裂解功率的选择

在用氧分析仪测定熔盐中氧含量时, 裂解功率是最重要的参数, 裂解功率应该保证熔盐样品中的氧完全释放。根据对熔盐的组成、性质、原料中杂质的成分分析, 熔盐中氧的存在形式可能有水、金属氧化物、无机盐类(如碳酸盐、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐)等。无机盐类在高温下会分解或与水反应生成金属氧化物和 CO_x , NO_x , SO_x , PO_x , 这些氧化物在高温下被炭粉还原而转化为可以检测的 CO 或 CO_2 。因为 FLiNaK 熔盐有较低的熔融温度和沸点(见表 2), 采用过高的温度会导致熔盐飞溅, 造成对系统的污染。我们采用制备熔盐所用的单一原料盐氟化锂、氟化钠和氟化钾, 在 2 000~3 200 W(对应的温度在 1 350~1 780 $^{\circ}\text{C}$)的区间内考察了裂解功率对氧释放率的影响, 得到氧含量与裂解功率的关系, 见图 1。从图 1 中可知, 当裂解功率达到 2 800 W(1 650 $^{\circ}\text{C}$)时, 各氟化盐中的氧已得到了最大程度的转化, 另外, 实验证明铜中氧标准参考物质在 2 800 W 下得到完全释放, 所以, 实验选择 2 800 W 作为裂解功率。

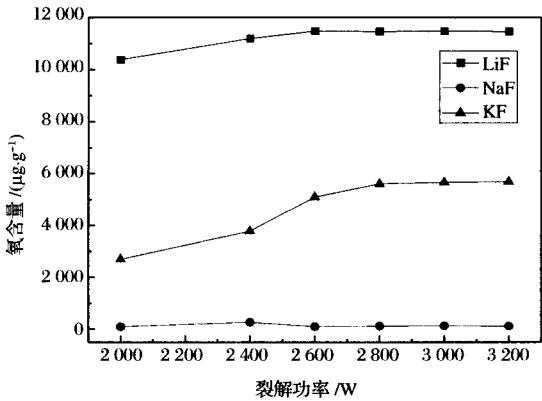


图 1 金属氟化物氧含量与裂解功率关系图

Figure 1 Relationship between oxygen content and cleavage power in metal fluorides.

2.5 方法精密度实验

使用最佳实验条件对 FLiNaK 熔盐中的氧含量

平行测定 8 次,称样量为 0.28 g(接近标准曲线的定量上限),测定结果如表 4 所示,分析的相对标准偏差(RSD)为 3.1%,满足测试需求。

表 4 精密度实验结果
Table 4 The result of precision test

实验批次	称样量/g	氧含量/%
1	0.287 3	0.012 5
2	0.287 7	0.012 3
3	0.283 1	0.013 4
4	0.281 3	0.013 1
5	0.282 1	0.012 9
6	0.282 3	0.012 9
7	0.283 9	0.012 9
8	0.281 9	0.013 0
氧含量平均值/%	0.012 9	
标准偏差/%	0.000 4	
相对标准偏差/%	3.1	

2.6 加标回收实验

为了确定方法的准确性,向 FLiNaK 熔盐中加入原料盐 NaF(上海昭远, $\omega_{(O)}=0.012\ 64\%$, $n=10$, $RSD=2.8\%$),在上述优化的实验条件下测定方法加标回收率,结果见表 5,得出此方法的加标回收率范围在 85%~101%,满足测试需求。

表 5 FLiNaK 熔盐中氧的回收率
Table 5 Oxygen recovery in FLiNaK molten salt /%

FLiNaK 熔盐量/g	含氧量	加入含氧 物质	含氧物质 的质量/g	加标后测 出氧量	回收率
0.102 3	0.024 8	NaF	0.341 3	0.014 7	92
0.118 3	0.026 7		0.375 3	0.014 6	85
0.103 4	0.027 3		0.268 4	0.016 8	101

3 样品分析

采用本方法对三个批次不同氧含量的 FLiNaK 熔盐样品平行测定 5 次,结果见表 6,从表中可以看出实测结果平行性较好,相对标准偏差不大于 6%。

表 6 FLiNaK 熔盐中氧的测定
Table 6 Analytical results of oxygen content in
FLiNaK molten salt /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

待测样品	测定值					平均值	标准偏差 SD	相对标准偏 差 RSD/%
FLiNaK-1	245	253	267	266	258	257.8	9.203 3	3.6
FLiNaK-2	101	97	88	93	95	94.8	4.816 6	5.1
FLiNaK-3	73	75	69	72	74	72.6	2.302 1	3.2

4 结论

针对氟化熔盐的特性,探索了包裹容器、取样方

式和裂解功率等对熔盐中氧含量测定的影响,在此基础上建立了一种熔盐中氧含量的测定方法。该方法的氧加标回收率为 85%~101%,熔盐多次测定的相对标准偏差为 3.1%,满足熔盐中微量氧的测试要求。

参考文献

[1] Delpech S, Cabet C, Slim C, et al. Molten fluorides for nuclear applications[J]. Materials Today, 2010, 13(5): 34-41.

[2] Waldrop M M. Nuclear energy: radical reactors[J]. Nature, 492(7427): 26-29.

[3] Khokhlov V, Ignatiev V, Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2009, 130(1): 30-37.

[4] Salanne M, Simon C, Turq P, et al. Heat-transport properties of molten fluorides: determination from first-principles[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2009, 130(1): 38-44.

[5] Liu M, Saman W, Bruno F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(4): 2118-2132.

[6] Benes O, Konings R J M. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2009, 130(1): 22-29.

[7] Morel B, Duperret B. Uranium and fluorine cycles in the nuclear industry[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2009, 130(1): 7-10.

[8] 国家标准化委员会. GB/T 20124—2006 钢铁 氮含量的测定 惰性气体熔融热导法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[9] 罗永杰. 脉冲加热气相色谱法测定钢铁中氢、氧、氮[J]. 钢铁钒钛, 1983(1): 75-791.

[10] 方卫, 刘伟, 杨玉芳. 高温态合金粉中氧氮的同时测定[J]. 分析试验室, 2001, 20(6): 94-95.

[11] 王峰, 杨红忠. 脉冲红外法测定钨粉中氧含量及其分量研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 205-206.

[12] 耿小颖, 张克顺, 杨春晟, 等. 脉冲加热-红外吸收热导法测定粉末高温合金中氧、氮[J]. 分析试验室, 2009, 28(增): 303-306.

[13] 杨倩倩, 张长均, 赵雷, 等. 惰气熔融—红外光谱法测定锆铈中的氧[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(2): 60-62.

[14] 王宽, 李波, 孙宝莲, 等. 惰气熔融—红外法测定镍钛合金中的氧含量[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(4): 47-49.

[15] 宋忠训. 惰气脉冲熔化法测定钛及钛合金中气体所用溶料及助熔剂探讨[J]. 冶金分析与测试: 冶金分析分册, 1985(3): 31-34.