

FKZr 的热物性及热稳定性研究

程进辉^{1,2} 安学会¹ 张鹏¹ 王坤¹ 左勇¹ 唐忠锋¹ 黎忠¹

1 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

2 (中国科学院大学 北京 100049)

摘要 熔盐堆冷却剂的热物性是熔盐堆物理、热工水力学设计以及安全分析的重要参数。KF-ZrF₄ (58-42 mol%) (FKZr)是熔盐堆中的一个具有潜在应用价值的冷却剂。该组成熔盐的热物性在文献中鲜有报道,这为其实际应用带来困难。分别采用差示扫描量热(Differential Scanning Calorimetry, DSC)、阿基米德和热重分析等方法测量和表征了FKZr熔盐的熔点、熔化焓、密度等重要热物性参数和热稳定性。实验结果表明FKZr的熔点为693.6 K,与文献报道结果一致,符合熔盐堆中冷却剂的要求;熔化焓为71.8 J·g⁻¹;密度为 $\rho=3.384 1-0.895 4 \times 10^{-3} T$ (753-923 K);热重分析表明FKZr在873 K下性质稳定,不发生明显的挥发现象。

关键词 FKZr, 热物性, 热稳定性

中图分类号 TL343

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.090602

液态高温氟化物熔盐在液态燃料熔盐堆(Molten Salt Reactor, MSR)中充当着燃料载体和冷却剂的功能,既维持反应堆中裂变反应的安全进行,也保证热量的高效传输^[1-4]。近年来提出的固态燃料熔盐堆如Forsberg等提出的先进高温堆(Advance High Temperature Reactor, AHTR)^[3-4]、超高温堆(Very-High-Temperature Reactor System, VHTR)^[3]概念中,氟化物熔盐也被提出作为一回路冷却剂和传热介质。

研究表明用于熔盐堆中的氟化物熔盐可分为三类^[3],碱金属(Li、Na、K、Rb)氟化物及其混合物组成的熔盐体系,含BeF₂的熔盐体系以及含ZrF₄的熔盐体系。在熔盐实验堆(Molten Salt Reactor Experiment, MSRE)和熔盐增殖堆(Molten Salt Breeder Reactor, MSBR)以及后续研究中^[1-2],对典型的熔盐体系如LiF-NaF-KF (46.5-11.5-42 mol%) (FLiNaK)、LiF-BeF₂ (66-34 mol%) (FLiBe)、LiF-NaF-BeF₂ (15-58-27 mol%)、NaF-ZrF₄ (59.5-40.5 mol%) (FNaZr)等进行了较为深入的研究。虽然这些熔盐具有良好的中子学效应和传热特性,但也存在一些局限性。如一般含有LiF的熔盐,由于Li的同位素⁶Li会与中子发生反应产生具有较强的渗透力的氚^[5],因此这类熔盐在用于一回路时,考虑堆芯中子学特性,要求⁷Li的丰度达到99.99%

以上,这必然增加了熔盐的使用成本。在含有BeF₂的熔盐中,由于BeF₂具有类似SiO₂的结构^[6-7],粘度较大,降低了熔盐的流动性,因此该类熔盐中一般要求BeF₂的含量不能高于40 mol%,且由于BeF₂具有一定的毒性,使用中的安全防护是一个重要问题,也使得含BeF₂熔盐体系难以得到广泛的应用。文献报道FNaZr的熔点为773 K,与FLiBe、FLiNaK相比,相对较高,使用受到一定限制。

KF-ZrF₄ (58-42 mol%) (FKZr)具有类似FLiBe和FLiNaK的熔点、初晶温度^[8-9],该体系不含LiF,因此不涉及同位素的分离,熔盐成本较为经济,同时该熔盐体系也不涉及BeF₂的安全防护问题。文献报道该体系粘度低,流动性好,是熔盐堆中备选的良好传热介质^[2-3,8],在不考虑中子经济性时,FKZr还可以应用在AHTR和VHTR的一回路中作为冷却剂^[3]。熔盐的热物性参数是传热系统设计和安全分析中的基本参数,文献报道的FKZr的热物性研究较少,且不同研究者测得的FKZr的蒸汽压结果差异较大^[3,10],该体系的热稳定性还需进一步研究。

本文在制备合格的FKZr熔盐基础上,分别采用差示扫描量热(Differential Scanning Calorimetry, DSC)、阿基米德与热重分析等方法对FKZr熔盐的熔点、熔化焓、密度等重要热物性参数和热稳定性进行实验测量与表征。

中国科学院战略先导科技专项(No.XD02002400)资助

第一作者:程进辉,男,1987年出生,2009年毕业于郑州大学,现为中国科学院上海应用物理研究所博士研究生,核技术及应用专业

通讯作者:黎忠, E-mail: lizhong@sinap.ac.cn

收稿日期:2014-04-02, 修回日期:2014-05-05

1 实验部分

1.1 样品的处理与制备

实验中使用的 KF 与 ZrF₄ 样品均来自国药化学试剂有限公司, KF 由于吸湿性较强, 使用前经过一次熔化再结晶, 除去水分, 并在手套箱中研碎。ZrF₄ 置于真空烘箱中在 180 °C 下烘干 20 h。在手套箱中, 按组分比例称取适量的 KF、ZrF₄, 放入石墨坩埚中搅拌均匀后, 迅速将样品置于井式高温炉中, 在 Ar 气氛, 500 °C 下恒温 10 h, 使样品熔化、充分混匀, 冷却形成共晶。制备的 FKZr 样品再转移至手套箱中研碎, 取出少量做电感耦合等离子体原子发射光谱 (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) 分析, 结果表明主要元素 K 与 Zr 的摩尔比为 58.6:41.4, 杂质含量不超过 800×10^{-6} 。样品的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析结果如图 1, 可见制备的 KF-ZrF₄ (58-42 mol%) 样品中的主要组分为 KZrF₅ 与 K₂ZrF₆, 虽然还存在其他未知的一些杂相, 但没有单独的 KF 与 ZrF₄ 存在, 这与文献[8,11]报道的 KF-ZrF₄ 体系的相图一致, 也表明制备的样品均匀充分混合。

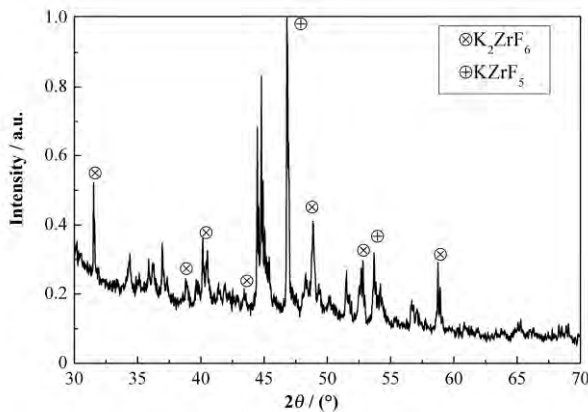


图 1 室温下 FKZr 熔盐样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of FKZr salt at room temperature.

1.2 实验装置

熔点与熔化焓的测量采用 Netzsch DSC 404F3 型高精度差示扫描量热仪。该仪器主要参数的测试精度为: 温度 (<1 K); 热焓 ($\pm 2\%$); DSC 灵敏度 ($1 \mu\text{W}$); 基线重复性 ($\pm 2.5 \text{ mW}$)。测试前首先用 Au、Al、Zn、Sn、Bi 和 In 6 个标样进行温度和热焓的灵敏度校正。由于氟化盐的腐蚀性, 实验中用的坩埚均为石墨坩埚, 并经过高温恒重处理。所有测试均维持相同的实验条件: 升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; Ar 气氛; 气流量 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

密度测试装置的详细介绍见文献[12]。密度的测试采用阿基米德法, 重锤和悬丝均为铂金材质, 悬丝直径 0.2 mm, 电子天平称重精度为 0.1 mg。密度实验中采用 S 型铂铑热电偶, 测温精度 $\pm 1 \text{ K}$, 外套一 SiC 保护套管, 直接插入熔盐样品中, 以精确测定样品温度。

热稳定性测试采用 Netzsch STA 449F3 型同步热分析仪。测试中的坩埚与 DSC 测试坩埚相同。天平灵敏度 ($< 1 \mu\text{g}$), 测试条件为: 升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; Ar 气氛; 气流量 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 实验结果与讨论

FKZr 样品的三次 DSC 测试结果如图 2 所示。对于熔盐的固液转变温度, 一般取 DSC 曲线的外推起始温度作为该样品的熔点。从图 2 中可以看出, 第一次测试的 DSC 峰不稳定, 出现多个小峰, 外推起始温度为 687.6 K, 比后两次的结果偏低, 可能是样品含有少量结晶水, 在样品熔化时放出的缘故。第二次与第三次的结果非常稳定, 样品的熔点测试结果取后两次结果的平均值为 693.6 K。后两次测试的熔化焓的平均值为 $71.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

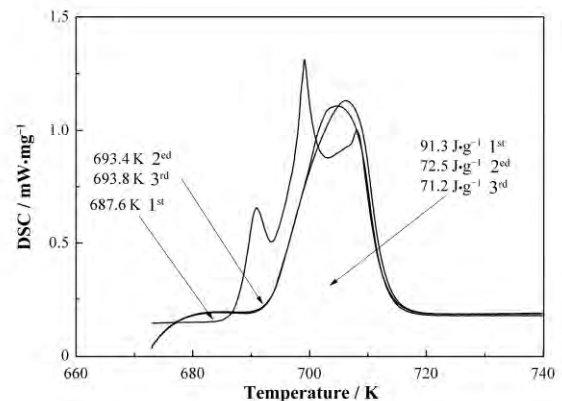


图 2 FKZr 的 DSC 测试结果
Fig.2 Measured DSC profiles of FKZr.

文献[8,11]报道, Barton 等先后测得 KF-ZrF₄ 体系在 58-42 mol% 共晶处的熔点为 663 K 和 703 K, 差别较大。后文献[9]报道 Evstyukhin 测得在该组成的熔点为 693 K, 与本文的实验结果一致。FKZr 的熔化焓尚未见文献报道。

FKZr 密度测试结果如图 3。实验中的误差来源主要有: 铂金锤的体积误差; 天平称重精度 ($\pm 0.1 \text{ mg}$); 样品的温度测量精度 ($\pm 1 \text{ K}$) 等。考虑这些误差来源, 实验结果的不确定度小于 $0.005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。液态熔盐的密度与温度一般呈线性关系, 实验结果采用最小二乘法线性拟合为:

$$\rho = 3.3841 - 0.8954 \times 10^{-3} T (753 - 923 \text{ K}) \quad (1)$$

拟合度为 99.99%，可见 FKZr 的密度与温度呈现良好的线性关系。

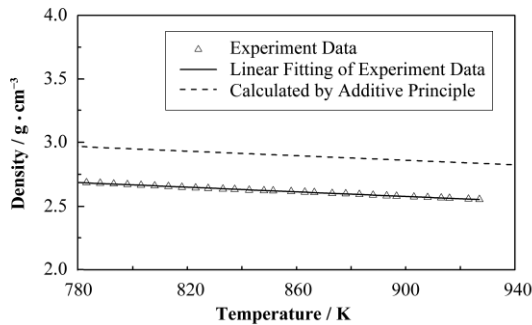


图3 FKZr 的密度测试结果

Fig.3 Temperature dependence of the measured FKZr density.

FKZr 密度的实验测量结果尚未见文献报道。根据热力学原理，理想溶液的摩尔体积为各组元摩尔体积的按相应摩尔分数的加和，即加和规则^[13]。由加和规则，液态熔盐的密度可由纯组分的液态密度式(2)计算得到：

$$\rho_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i V_i(T)} \quad (2)$$

式中， N_i 、 M_i 和 $V_i(T)$ 分别为组成熔盐的纯组分的摩尔分数、摩尔质量和某一温度下的摩尔体积。FKZr 的密度计算结果如图 3 所示，计算中 KF 与 ZrF_4 的摩尔体积取自文献[3,14]，即 KF 与 ZrF_4 在 773 K 与 973 K 的摩尔体积分别为 27.2 cm^3 、 46 cm^3 和 29 cm^3 、 48 cm^3 。对于没有中间化合物形成的熔盐体系，加和规则的计算结果与实验结果偏差在 5% 以内^[13]。从图 2 可以看出，实验测得的 FKZr 密度比计算的结果偏小 10% 左右，表明 FKZr 的摩尔体积与理想混合相比呈现较大的正偏差。文献[10]报道 FKZr 的液态下达到平衡时，蒸汽中不仅含有 ZrF_4 ，还含有 $KZrF_5$ 、 K_2ZrF_6 等化合物，这些化合物的形成必然导致理想加和的计算结果与实测结果偏差较大。

FKZr 的热重曲线两次测试结果如图 4。氟化盐性质稳定，高温下不会发生分解，因此 FKZr 的热稳定性主要由 FKZr 的挥发性决定。为评估 FKZr 熔盐的热稳定性，采用性质较为稳定的 FLiNaK 作为参比物。实验中使用的 FLiNaK 熔盐来自中国科学院上海有机化学研究所，样品的分析测试结果见文献[12]。

FKZr 的两次热重分析结果基本相同，在 883 K 左右 FKZr 会有明显的失重出现，973 K 时的失重比为 0.1%，在 1 053 K 失重加剧，1 173 K 时的失重比

为 3%。而 FLiNaK 在 1 173 K 才会有失重现象发生，1 403 K 失重加剧；可见，FKZr 挥发性在高温下明显比 FLiNaK 高，因此在使用 FKZr 熔盐作为反应堆中的传热介质时需要考虑使用温度的问题，可以确定使用温度在 873 K 以下，FKZr 性质稳定，不会发生挥发现象，但在较高的使用温度（873 K 以上）时，有待进一步研究。

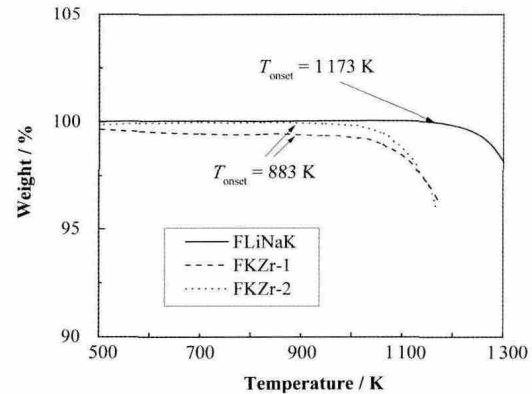


图4 FKZr 与 FLiNaK 的热重曲线

Fig.4 TG curves for volatility of FKZr and FLiNaK.

3 结语

在制备合格的 FKZr 熔盐的基础上，采用 DSC、阿基米德方法分别测量了 FKZr 的熔点、熔化焓、密度等重要热物性参数。实验测得 FKZr 的熔点为 693.6 K，与文献报道结果一致，熔化焓为 $71.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，密度为 $\rho = 3.3841 - 0.8954 \times 10^{-3} T (753 - 923 \text{ K})$ ，测量结果的不确定度不超过 $0.005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。密度测量结果与理想加和规则计算结果相比偏小 10% 左右，表明 FKZr 体系的摩尔体积呈现一定的正偏差。FKZr 的热重分析表明 FKZr 在 883 K 会有明显的失重现象，1 053 K 失重加剧，表明 FKZr 在 873 K 以下使用，性质稳定，不会有蒸汽压带来的问题。FKZr 的粘度、热容和导热系数等参数的测量有待进一步研究。

参考文献

- 1 Forsberg C W. Reactors with molten salts: options and missions[R]. Frederic Joliot & Otto Han Summer School on Nuclear Reactors "Physics, Fuels, and Systems", Cadarache: KIT, 2004
- 2 Benes O, Cabet C. Assessment of liquid salts for innovative applications: review report on liquid salts for various applications[R]. Germany: Institute for Trans Uranium Elements, Joint Research Centre, European Commission, 2009

- 3 Williams D F. Assessment of candidate molten salt coolants for the NNGNP/NHI heat-transfer loop[R]. ORNL/TM-2006/69, USA: ORNL, 2006
- 4 Williams D F, Toth L M, Clarno K T. Assessment of candidate molten salt coolants for the Advanced High-Temperature Reactor (AHTR)[R]. ORNL/TM-2006/12, USA: ORNL, 2006
- 5 Mays G T, Smith A N, Engle J R. Distribution and behavior of tritium in the coolant-salt technology facility[R]. ORNL/TM-5759, USA: ORNL, 1977
- 6 Cantor S, Ward W T, Moynihan C T. Viscosity and density in molten BeF₂-LiF solutions[J]. Journal of Chemical Physics, 1969, **50**(7): 2874–2879
- 7 van der Meer J P M, Konings R J M, Jacobs M H G, *et al.* A miscibility gap in LiF-BeF₂ and LiF-BeF₂-ThF₄[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, **344**(1–3): 94–99
- 8 Briant R C, Buck J H, Miller A J. Aircraft nuclear propulsion project quarterly progress report[R]. ORNL-1294, USA: ORNL, 1952
- 9 Janz G J, Allen C B, Bansal N P, *et al.* Physical properties data compilations relevant to energy storage[M]. New York: NSRDS-NBS, 1978
- 10 Sidorov L N, Karasev N M, Korenev Y M. Mass-spectrometric study of (potassium fluoride + zirconium tetrafluoride) and (caesium fluoride + zirconium tetrafluoride), molecular composition of vapour, activities, congruent and incongruent sublimation of 3KF·ZrF₄ crystal[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1981, **13**(10): 915–935
- 11 Thoma R E. Phase diagrams of nuclear reactor materials[R]. ORNL-2548, USA: ORNL, 1959
- 12 Cheng J H, Zhang P, An X H, *et al.* A device for measuring the density and liquidus temperature of molten fluorides for heat transfer and storage[J]. Chinese Physics Letters, 2013, **30**(12): 126501
- 13 Grimes W R, Bohlmann E G, McDuffie H F, *et al.* Reactor chemistry division annual progress report for period ending[R]. ORNL-3913, USA: ORNL, 1965
- 14 Hara S, Ogin K. The densities and the surface tensions of fluoride melts[J]. ISIJ International, 1989, **29**(6): 477–485

Experimental investigation on the thermal physical properties and thermal stability of FKZr

CHENG Jinhui^{1,2} AN Xuehui¹ ZHANG Peng¹ WANG Kun¹ ZUO Yong¹ TANG Zhongfeng¹ LI Zhong¹

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

²(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Background: Molten fluorides are used as a fuel carrier and coolant in the Molten Salt Reactor (MSR) and have been proposed to be the primary and secondary coolants for Advanced High Temperature Reactor (AHTR) and Very High Temperature Reactor (VHTR) in recent years. KF-ZrF₄ (58-42 mol%) (FKZr) is of great potential for the above applications. Thermophysical properties of FKZr such as density, liquidus temperature, viscosity, thermal conductivity have important influences on the reactor physics and thermal hydraulic design. Few reports can be found in literature, and obvious discrepancies exist among the data obtained by different researchers. **Purpose:** On the basis of preparation of qualified FKZr salt, thermophysical properties such as melting point, enthalpy of fusion, density and thermal stability were measured and characterized by experiments. **Methods:** Differential Scanning Calorimetry (DSC), Archimedes and thermal gravimetric (TG) were used to measure the melting point, enthalpy of fusion, density and thermal stability of FKZr. **Results:** The measured melting point of FKZr is 693.6 K which is identical with the results in literature; the enthalpy of fusion is 71.8 J·g⁻¹; the density is $\rho = 3.384 1 - 0.895 4 \times 10^{-3} T$ (753–923 K) with the uncertainty less than 0.005 g·cm⁻³; no apparent weightlessness appears below 883 K; at 973 K, the weight loss is about 0.1%, and increases dramatically at 1 053 K. **Conclusion:** The melting point of FKZr is appropriate as coolant in MSR. FKZr shows good stability and no obvious volatiles below 873 K; but at higher operating temperature, the problems caused by vapor pressure need to be investigated further.

Key words FKZr, Thermophysical properties, Thermal stability

CLC TL343