

ThO₂ 在 HNO₃ 中的回流溶解

卢宗慧, 于 婷, 李 斌, 何 辉*, 张 烨

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 为了寻求一种替代目前依赖氟离子的溶解方法, 从而避免对不锈钢溶解器造成腐蚀并影响后续处理的问题, 探索研究了 ThO₂ 在 HNO₃ 中的回流溶解过程。通过使用回流溶解装置并采用 HNO₃ 作为溶解剂, 研究了 HNO₃ 浓度、温度和初始 Th⁴⁺ 浓度对 ThO₂ 溶解效果的影响。结果表明: ThO₂ 在 HNO₃ 中的溶解过程的表观活化能为 41.47 kJ/mol; 在 HNO₃ 初始浓度为 9~12 mol/L 时, 随着 HNO₃ 初始浓度的增加, ThO₂ 的溶解速率也随之增加, 表现出约为 3 的表观级数; 然而, 当 HNO₃ 初始浓度超过 12 mol/L 后, ThO₂ 溶解速率开始下降。此外, 实验还发现初始 Th⁴⁺ 浓度对溶解速率的影响较小。进一步的动力学研究采用缩芯模型, 揭示了 ThO₂ 的溶解过程可能主要受到界面化学反应的控制。通过数据拟合, 得到了表观反应速率常数 $k=(0.132\pm 0.007) \text{ min}^{-1}$ 。这一发现为优化钍基燃料循环的溶解过程和改进后续处理工艺提供了重要的理论依据。通过系统地研究不同因素对 ThO₂ 溶解的影响, 为钍基燃料循环的溶解过程提供了新的视角和解决方案。通过优化 HNO₃ 浓度和控制溶解温度, 可以在不使用氟离子的情况下实现 ThO₂ 的有效溶解, 这对于钍基核燃料的后续处理和利用具有重要意义。

关键词: ThO₂; 回流溶解; 动力学

中图分类号: TL249

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)03-0235-07

doi: 10.7538/hhx.2025.47.03.0235

Reflux Dissolution of Thorium Dioxide in Nitric Acid

LU Zong-hui, YU Ting, LI Bin, HE Hui*, ZHANG Ye

Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: This study aims to investigate the reflux dissolution process of thorium dioxide in nitric acid, seeking an alternative to the current fluoride ion-dependent dissolution methods to prevent corrosion of stainless steel dissolvers and subsequent processing issues. By employing a reflux dissolution apparatus and utilizing nitric acid as the solvent, the effects of initial nitric acid concentration, temperature, and initial thorium ion concentration on the dissolution efficiency of thorium dioxide were systematically studied. The experimental results reveal that the apparent activation energy for the dissolution process of thorium dioxide in nitric acid is 41.47 kJ/mol. An increase in initial nitric acid concentration from 9 mol/L to 12 mol/L corresponded with an increased dissolution rate of thorium dioxide, exhibiting an apparent order of about 3. However, a decline in the dissolution rate was observed when the initial nitric acid concentration surpassed 12 mol/L. Additionally, the initial thorium ion concentration was found to have a minimal impact on the dissolution rate. Further kinetic studies employing the shrinking core model indicate that the dissolution process of thorium dioxide is predominantly controlled by interfacial chemical reactions. Data fitting yield

收稿日期: 2024-04-09; 修订日期: 2025-03-28

* 通信联系人: 何 辉

an apparent reaction rate constant k of $(0.132 \pm 0.007) \text{ min}^{-1}$. These findings provide significant theoretical support for optimizing the dissolution process in thorium-based fuel cycles and improving subsequent processing techniques. By systematically examining the impact of various factors on the dissolution of thorium dioxide, this research offers new insights and solutions for the dissolution process within thorium-based fuel cycles. Effective dissolution of thorium dioxide can be achieved without the use of fluoride ions by optimizing nitric acid concentration and controlling dissolution temperature, which is of considerable importance for the subsequent processing and application of thorium-based nuclear fuels.

Key words: thorium dioxide; reflux dissolution; kinetic

^{232}Th 是一种弱放射性元素,在自然界中的储量约为铀的 3~4 倍,是国际上公认的潜在核资源。基于钍的燃料确实可以减少燃烧过程中微量次锕系元素的产生,并且是减少长寿命同位素比例的一个替代方案^[1]。在钍基燃料循环中,芯块的溶解是必不可少的步骤, ThO_2 的结构与其他四价锕系氧化物(如二氧化铀、二氧化钍)相似,晶格完整的 ThO_2 很难溶解于纯 HNO_3 中,因为溶解过程中固液界面不存在氧化还原反应。尽管现有的研究已经提出了多种提高钍燃料溶解速率的方法^[2-7],如研磨、添加氧化剂和提高温度等,但这些方法通常需要使用氟化氢(HF)作为添加剂。然而,氟离子的使用会带来一系列问题,尤其是对不锈钢溶解器的严重腐蚀,这不仅影响设备的寿命,还可能对后续的处理步骤造成影响。因此,研究一种不依赖氟离子的 ThO_2 溶解方法具有重要的实际意义。Singh 等^[8]的研究中提到, ThO_2 和基于 ThO_2 的 MOX 燃料相对惰性和难熔,因为钍只有 +4 的氧化态,在热力学上, ThO_2 和 $(\text{Th-U})\text{O}_2$ MOX 燃料在纯 HNO_3 中溶解速率非常缓慢。罗宁等^[9]尝试了不添加氟离子,使用三氟甲烷磺酸和 HNO_3 的混合溶液进行 ThO_2 的溶解,但溶解速率十分缓慢,31 h 仅溶解了 7.1 mg ThO_2 。

针对 ThO_2 的溶解,不同的研究者给出的活化能数值相差较大,添加剂多为 HF。Moore^[10]、Hyder^[3]、Takeuchi^[11] 等的研究均表明,在溶剂中加入氟离子作为催化剂,可加快溶解的过程。溶解速率随 HF 浓度增加线性增加,直到 HF 浓度达到 0.1 mol/L。HF 浓度在 0.1 mol/L 以上, ThO_2 表面出现白色涂层,产生了 ThF_4 沉淀,溶解速率在高浓度 HF 下降低。Hyder 等^[3]还观察到 HNO_3 浓度在 13 mol/L 以下时, ThO_2 溶解速率随 HNO_3 浓度的增加而增加; HNO_3 浓度在 13 mol/L 以上时,溶解速率随 HNO_3 浓度的增加而降低。表明高浓度

的 HNO_3 会对 ThO_2 溶解过程产生抑制作用。Shying 等^[12]研究了结晶钍颗粒在 HNO_3 -HF 体系中溶解的机理和动力学,提出的反应机制与 Takeuchi 等^[11]提出的机制相似,并在搅拌的状态下进行了溶解实验,发现搅拌速率从低到快的增加并未显著增加溶解速率,认为扩散不是 ThO_2 溶解的控速步骤。

ThO_2 在 HNO_3 中溶解是一个典型的固-液两相反应,反应产物是液体,无固体产物。对于这样的反应一般采用缩芯模型来模拟计算其反应情况,这一模型的特征是化学反应发生在两相接触界面,即固体表面,随着反应的进行,固体颗粒不断收缩,未反应芯不断缩小。溶解反应按照反应物外扩散、界面化学反应、生成物外部扩散的步骤逐一进行,最慢的步骤决定溶解的总反应速率,这一步骤称为控制步骤或限制性步骤^[6-7,10]。

为避免氟化物带来的设备腐蚀与放射性废物处理难题,本工作拟开发一种环境友好型钍基燃料处理工艺,提出以 HNO_3 为单一溶剂的无催化溶解体系,突破传统工艺依赖氟离子催化剂的局限性。通过系统研究 HNO_3 浓度、温度及初始 Th^{4+} 浓度对 ThO_2 溶解动力学的影响,首次建立该无催化体系的溶解动力学方程,定量揭示溶解过程的控制机制,为钍资源高效回收及核燃料闭式循环提供新的技术路径。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

ThO_2 粉末、 HNO_3 、硝酸钍,分析纯,0.01 mol/L 标准 NaOH 溶液,国药集团试剂厂。

98-I-CN 数显恒温电热套,控温 ± 2 °C,天津泰勒斯;HX-205 循环水浴槽,控温 ± 0.05 °C,北京中教金源;XS205DU 分析天平,精度 0.1 mg,梅特勒托利多公司;7700 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),中高浓度($\mu\text{g/L}$ ~ mg/L 级)相对标准偏差

大于1%~2%, Agilent公司; T50自动电位滴定仪, 电位测量精度±0.1%, 梅特勒托利多公司。

1.2 实验方法

实验装置示于图1, 三口烧瓶中加入100 mL HNO₃溶液, 设定电加热套温度开始加热。每隔15 min读取一次温度计示数, 温度稳定在100℃后, 称取ThO₂粉末0.5 g, 加入三口烧瓶中, 计时。初始2 h每隔15 min取出上清液1 mL, 后面每隔1 h取一次样, 采用ICP-MS对样品中钍质量浓度进行分析, 并测量酸度、记录实验过程温度。

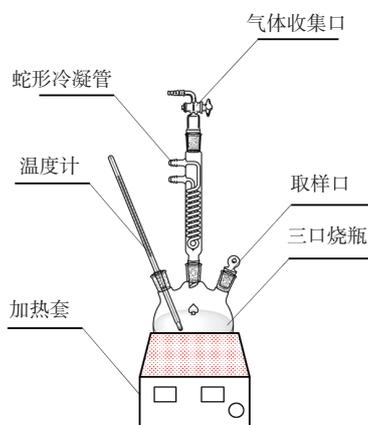


图1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

1.3 分析方法

钍浓度分析: 取20 μL溶液至离心管中, 使用0.1 mol/L HNO₃溶液稀释至10 mL, 使用ICP-MS进行浓度分析。

HNO₃浓度分析: 采用自动电位滴定仪, 将样品稀释十倍后, 使用0.01 mol/L标准NaOH溶液进行浓度分析。

1.4 数据处理方法

ThO₂的溶解率(X)通过式(1)进行计算。

$$X = \frac{c(\text{Th}^{4+})V}{\frac{M(\text{Th})}{M(\text{ThO}_2)}m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $c(\text{Th}^{4+})$, Th⁴⁺浓度; V , 溶液体积; $M(\text{Th})$, 钍的摩尔质量; $M(\text{ThO}_2)$, ThO₂的摩尔质量; m , ThO₂粉末初始质量。

当溶解过程受界面化学反应控制时, ThO₂的溶解率与溶解时间(t)关系可用式(2)表示^[7]。

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = K_r t \quad (2)$$

其中: K_r 为界面化学反应控制速率常数。当溶解

反应以扩散为主时, ThO₂的溶解率与溶解时间关系可用式(3)表示。

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = kt \quad (3)$$

$$k = k_0 c^n(\text{HNO}_3) c^m(\text{Th}^{4+}) e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

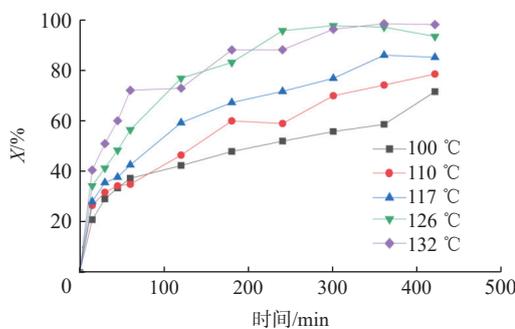
其中: $c(\text{HNO}_3)$, HNO₃浓度, mol/L; $c(\text{Th}^{4+})$, 溶液中Th⁴⁺浓度, mol/L; E_a , 反应活化能, kJ/mol; R , 摩尔气体常数, J/(mol·K); T , 热力学温度, K; k_0 , 反应速率常数, min⁻¹; k , 动力学参数, min⁻¹。

ThO₂在HNO₃中的溶解速率可以定义为单位时间内ThO₂转化为可溶性硝酸钍化合物的质量变化率。具体来说, 它是指在特定条件下, ThO₂与HNO₃反应生成可溶性硝酸钍化合物的过程中, 溶解的ThO₂质量与时间的比值。这个比值通常通过监测一定时间内溶液中Th⁴⁺浓度的增加来确定, 即溶解率与时间的斜率。

2 结果与讨论

2.1 温度对溶解动力学的影响以及表观反应活化能

在HNO₃初始浓度为13 mol/L、Th⁴⁺的初始浓度为0的条件下, 设置温度为100、110、117、126、132℃进行实验, 结果示于图2。由图2可知: ThO₂总的溶解速率随着温度的上升而加快, 开始溶解后60 min内ThO₂溶解速率较快, 随着溶解时间的增加, ThO₂溶解速率减缓, 132℃和126℃下ThO₂的溶解速率最快, 420 min后溶解率接近98%。与文献[13]中加入氟离子的溶解实验对比, HNO₃作为溶解剂的效率可能不如加入氟离子的方法, 但HNO₃的使用避免了对不锈钢溶解器的腐蚀问题, 这使得该法在实际应用中具有潜在的优势。



$c_0(\text{HNO}_3)=13 \text{ mol/L}$, $c_0(\text{Th}^{4+})=0$

图2 温度对ThO₂溶解率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on dissolution rate of thorium dioxide

此外,通过优化 HNO_3 浓度和控制溶解温度,可以在不使用氟离子的情况下实现 ThO_2 的有效溶解。

分别采用化学反应控制模型和扩散控制模型对实验数据进行拟合,结果示于图3、4。由图3、图4可知:不同温度下两种模型的拟合度接近,均具有良好的线性关系,为判断控速步骤,分别使用两种模型的 k 值计算表观活化能,化学反应控制模型计算得到的活化能为 41.47 kJ/mol ,扩散控制模型计算得到的活化能为 56.65 kJ/mol 。当表观活化能大于 40 kJ/mol 时,受限步骤为界面化学反应过程;当表观活化能为 $4 \sim 13 \text{ kJ/mol}$ 时,受限步骤为扩散过程^[14]。界面化学反应控制的溶解过程假设反应发生在固液界面处,其速率取决于界面

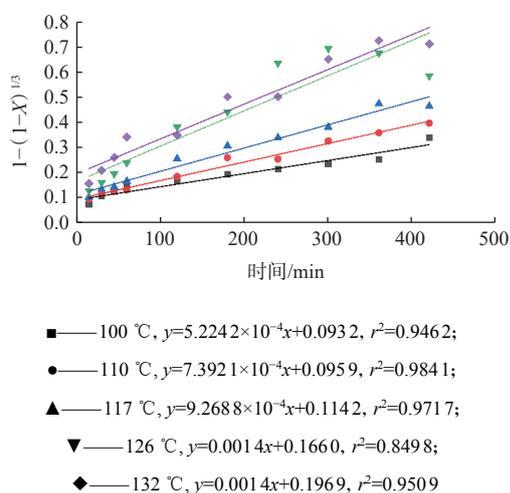


图3 温度对化学反应控制模型拟合结果的影响

Fig. 3 Effect of temperature on fitting results of chemical reaction control model

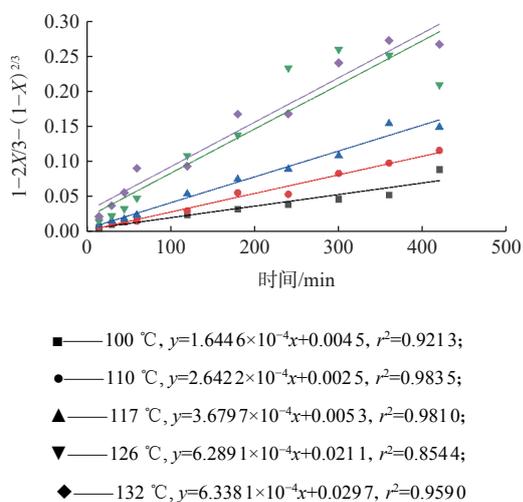


图4 温度对扩散控制模型拟合结果的影响

Fig. 4 Effect of temperature on fitting results of diffusion control model

反应的活化能。相较之下,扩散控制过程假设反应速率主要受到溶质从液体相扩散至界面的限制,其活化能通常较低。可判断 ThO_2 溶解的受限步骤为界面化学反应过程,活化能为 41.47 kJ/mol 。

2.2 HNO_3 浓度对溶解动力学的影响

在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 Th^{4+} 初始浓度为 0 时,通过调节 HNO_3 初始浓度 (9、10、11、12、13 mol/L) 进行实验,结果示于图5。由图5可知:当 HNO_3 初始浓度在 $9 \sim 12 \text{ mol/L}$ 时,曲线斜率随 HNO_3 初始浓度增加而逐渐增大,表明 ThO_2 的总溶解速率随 HNO_3 初始浓度升高而提升;当 HNO_3 初始浓度增至 13 mol/L 时,斜率反而降低,溶解速率下降至与 $9 \sim 10 \text{ mol/L}$ 浓度区间相当的水平。值得注意的是, 12 mol/L HNO_3 对应的斜率达到最大值,此时溶解速率最高, 300 min 后溶解率稳定在 93% 左右。

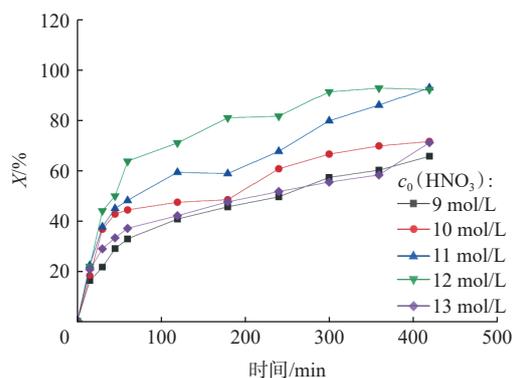
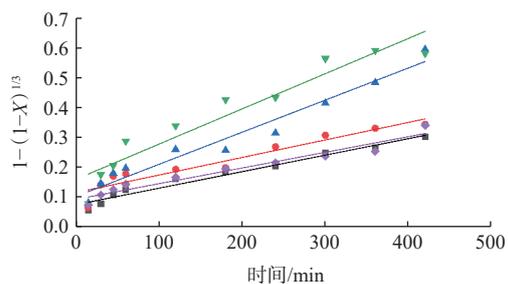


图5 HNO_3 初始浓度对 ThO_2 溶解率的影响

Fig. 5 Effect of initial nitric acid concentration on dissolution rate of thorium dioxide

采用缩芯模型化学反应过程表达式对实验数据进行处理,处理结果示于图6拟合直线。由图6可知:相关系数均在 0.91 以上,随着时间的增加,实验点多数处于拟合线上方,说明在实验过程中, HNO_3 浓度有一定程度的增加。对溶解过程 HNO_3 浓度的变化进行了分析,结果示于图7。溶解过程 HNO_3 浓度变化较小,浓度波动在 $\pm 0.4 \text{ mol/L}$ 内, HNO_3 浓度在 11 mol/L 以上时,实验初始时刻均出现了 HNO_3 浓度降低的情况,随后 HNO_3 浓度逐渐增加,与拟合结果一致。 HNO_3 浓度增加的原因分析为溶解过程中水蒸气的蒸发导致溶液体积减小, HNO_3 浓度略有上升。

绘制 $\ln k - \ln c(\text{HNO}_3)$ 关系图示于图8。如图8所示: HNO_3 初始浓度位于 $9 \sim 12 \text{ mol/L}$ 时,图中斜率为 3.0890 ,表观级数近似等于 3 ,与 Takeuchi



$c_0(\text{HNO}_3)$, mol/L: ■—9, $y=5.5045 \times 10^{-4}x+0.0754$, $r^2=0.9696$;
●—10, $y=5.8442 \times 10^{-4}x+0.1158$, $r^2=0.9119$; ▲—11,
 $y=0.0011x+0.1158$, $r^2=0.9590$; ▼—12, $y=0.0012x+0.1598$,
 $r^2=0.9119$; ◆—13, $y=5.2243 \times 10^{-4}x+0.0932$, $r^2=0.9462$

图6 HNO₃初始浓度对化学反应控制模型拟合结果的影响
Fig. 6 Effect of initial HNO₃ concentration on fitting results of chemical reaction control model

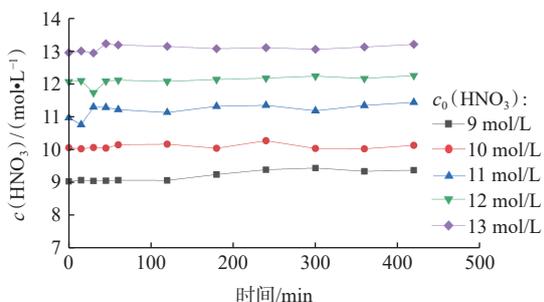


图7 溶解过程HNO₃浓度变化图

Fig. 7 HNO₃ concentration change diagram during dissolution

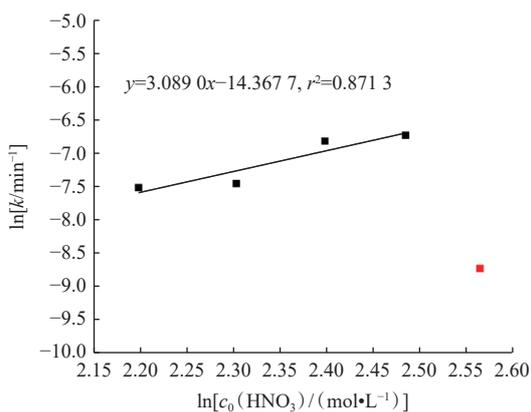


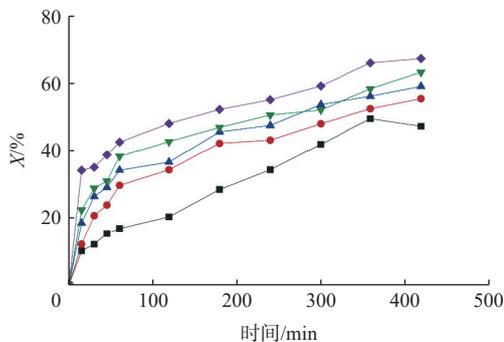
图8 溶解过程ln k与ln c₀(HNO₃)的关系

Fig. 8 Relationship between dissolution process ln k and ln c₀(HNO₃)

等^[11]在2~8 mol/L HNO₃浓度下进行的实验数据一致;而HNO₃初始浓度为13 mol/L时,速率降低,与Hyder等^[3]提出的动力学模型一致。这些发现不仅验证了现有理论,还扩展了对ThO₂在更宽HNO₃浓度范围内溶解行为的理解。

2.3 初始Th⁴⁺浓度对溶解动力学的影响

文献^[15]结果表明二氧化铀溶解过程硝酸铀酰的存在能够促进二氧化铀的溶解,基于这一发现,本工作扩展了研究范围,特别加入了初始Th⁴⁺浓度对ThO₂溶解动力学影响的研究。在100℃、初始HNO₃浓度为13 mol/L下,通过加入硝酸钍固体,改变Th⁴⁺的初始质量浓度分别为1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g/L,结果示于图9。由图9可知:溶解率与时间的斜率即ThO₂溶解速率随着初始Th⁴⁺浓度的增加而增加,分析溶解速率增加的原因是:加入硝酸钍后,总硝酸盐浓度增加,导致溶解动力学加速^[12]。第420 min溶解率远低于图2中HNO₃初始浓度为13 mol/L、100℃、Th⁴⁺初始浓度为0时ThO₂的溶解率。



100℃, $c_0(\text{HNO}_3)=13 \text{ mol/L}$
 $\rho_0(\text{Th}^{4+})$, g/L: ■—1.0, ●—1.5, ▲—2.0,
▼—2.5, ◆—3.0

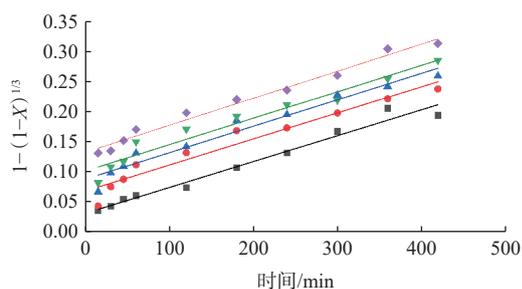
图9 不同Th⁴⁺初始浓度下ThO₂粉末溶解率

Fig. 9 Dissolution rate of ThO₂ powder under different initial concentration of Th⁴⁺

采用缩芯模型化学反应过程表达式对实验数据进行处理,结果示于图10。由图10可知:拟合直线相关系数均在0.94以上。绘制ln k-ln ρ₀(Th⁴⁺)关系图,示于图11。由图11可知:初始Th⁴⁺浓度对ThO₂溶解过程影响较小,斜率仅为0.0371。

根据上述实验结果,ThO₂的溶解过程属于界面化学反应控制,通过数据拟合得到表观反应速率常数k为(0.132±0.007) min⁻¹,活化能为41.47 kJ/mol,其中,误差来源于回归分析中残差的统计估计,反映了实验测量误差、拟合模型与实际数据的偏差以及多次实验的重复性。因此ThO₂溶解过程动力学方程如下:

$$1-(1-X)^{\frac{1}{3}}=(0.132 \pm 0.007) \times c^{3.0890}(\text{HNO}_3) \times c^{0.0371}(\text{Th}^{4+}) e^{\frac{-41470}{RT}} t$$



$\rho_0(\text{Th}^{4+})$, g/L: ■——1.0, $y=4.2804 \times 10^{-4}x+0.0303$, $r^2=0.9760$;
●——1.5, $y=4.3147 \times 10^{-4}x+0.0671$, $r^2=0.9444$;
▲——2.0, $y=4.3821 \times 10^{-4}x+0.0868$, $r^2=0.9577$;
▼——2.5, $y=4.3753 \times 10^{-4}x+0.1003$, $r^2=0.9521$;
◆——3.0, $y=4.4768 \times 10^{-4}x+0.0131$, $r^2=0.9822$

图 10 初始 Th^{4+} 浓度对化学反应控制模型拟合结果的影响
Fig. 10 Effect of initial Th^{4+} concentration on fitting results of chemical reaction control model

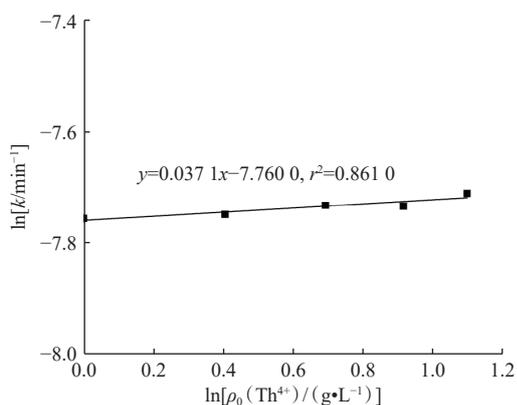


图 11 溶解过程 $\ln k$ 与初始 Th^{4+} 浓度的关系

Fig. 11 Relationship between dissolution process $\ln k$ and initial Th^{4+} concentration

3 结论

主要研究了温度、初始 HNO_3 浓度、初始 Th^{4+} 浓度等工艺参数对 ThO_2 在 HNO_3 中回流溶解的影响,通过参数与溶解率的关系,建立了 ThO_2 在 HNO_3 中回流溶解的动力学模型,得到的结论如下:

(1) 随着温度的增加, ThO_2 在 HNO_3 中溶解的速率逐渐增加, 132°C 和 126°C 下 ThO_2 的溶解速率最快, 420 min 后溶解率接近 98%, 表观活化能为 41.47 kJ/mol ;

(2) 初始 HNO_3 浓度小于 12 mol/L 时,随着 HNO_3 浓度的增加,溶解速率逐渐增加,表观级数约等于 3; 初始 HNO_3 浓度为 13 mol/L 时,溶解速率降低,仅高于 HNO_3 浓度为 9 mol/L 时的溶解

速率;

(3) 初始 Th^{4+} 浓度对 ThO_2 溶解速率的影响较小, ThO_2 溶解速率随着初始 Th^{4+} 浓度的增加而增加,但第 420 min 溶解率远低于初始时刻不含 Th^{4+} 的情况,分析速率增加的原因是加入硝酸钍后,总硝酸盐浓度增加,导致溶解动力学加速;

(4) 使用缩芯模型对实验数据进行处理,结果表明 ThO_2 在 HNO_3 中的溶解符合界面化学反应控制模型,表观反应速率常数 $k=(0.132 \pm 0.007) \text{ min}^{-1}$, 动力学方程为:

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = (0.132 \pm 0.007) \times c^{3.0890} (\text{HNO}_3) \times c^{0.0371} (\text{Th}^{4+}) e^{\frac{-41.470}{RT} - t}$$

以上结论不仅验证了现有理论,还扩展了对 ThO_2 在更宽 HNO_3 浓度范围内 HNO_3 溶解行为的理解。更重要的是,通过缩芯模型深入分析了 ThO_2 的溶解动力学,揭示了溶解过程主要受界面化学反应控制,并确定了表观反应速率常数和活化能,为优化钍基燃料循环的溶解步骤和改进后续处理工艺提供了重要的理论和实践依据。

参考文献:

- [1] Chaudhury S, Keskar M, Patil A V, et al. Studies on the dissolution behaviour of ThO_2 and $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ by a solid state reaction method[J]. *Radiochim Acta*, 2006, 94(6-7): 357-361.
- [2] Östholms E, Malmström M. Dissolution kinetics of ThO_2 in acid and carbonate media[J]. *Radiochim Acta*, 1995, 68(2): 113-120.
- [3] Hyder M L, Prout W E, Russell E R. Dissolution of thorium oxide[J]. *Separation Processes and Procedures*, 1966.
- [4] Myllykylä E, Lavonen T, Koivula L, et al. Dissolution of ThO_2 : study of dissolution process with initial ^{229}Th spike[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 311(1): 225-235.
- [5] Bulemela E, Bergeron A, Stoddard T. Dissolution study of thorium-uranium oxides in aqueous triflic acid solutions[J]. *Procedia Chem*, 2016, 21: 239-246.
- [6] Dalger T, Szenknect S, Tocino F, et al. Kinetics of dissolution of $\text{Th}_{0.25}\text{U}_{0.75}\text{O}_2$ sintered pellets in various acidic conditions[J]. *J Nucl Mater*, 2018, 510: 109-122.
- [7] Simonnet M, Barré N, Drot R, et al. Multiparametric study of thorium oxide dissolution in aqueous media[J]. *Radiochim Acta*, 2016, 104(10): 691-700.
- [8] Singh G, Singhal R K, Malav R K, et al. A comparative study on dissolution rate of sintered $(\text{Th-U})\text{O}_2$ pellets in

- nitric acid by microwave and conventional heating[J]. *Anal Methods*, 2011, 3(3): 622.
- [9] 罗宁,张劲松,梁帮宏,等.ThO₂反应堆辐照后的核素分离与分析[J].核技术,2019,42(8):93-98.
- [10] Moore R L, Goodall C A, Hepworth J L, et al. Nitric acid dissolution of thorium: kinetics of fluoride-catalyzed reaction[J]. *Ind Eng Chem*, 1957, 49(5): 885-887.
- [11] Takeuchi T, Hanson C K, Wadsworth M E. Kinetics and mechanism of the dissolution of thorium oxide in hydrofluoric acid and nitric acid mixtures[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1971, 33(4): 1089-1098.
- [12] Shying M E, Florence T M, Carswell D J. Oxide dissolution mechanisms I: the role of fluoride in the thoria/nitric/hydrofluoric acid system[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1970, 32(3): 373-381.
- [13] 郭建华,常利,张倩,等.ThO₂溶解技术研究[C]//全国核化学与放射化学学术研讨会.中国核学会;中国化学会, 2012.
- [14] Kametani H, Aoki A. Effect of suspension potential on the oxidation rate of copper concentrate in a sulfuric acid solution[J]. *Metall Trans B*, 1985, 16(4): 695-705.
- [15] Marc P, Magnaldo A, Vaudano A, et al. Dissolution of uranium dioxide in nitric acid media: what do we know?[J]. *EPJ Nuclear Sci Technol*, 2017, 3: 13.