

四氟化铀和四氟化钍的高温水解

董晓雨^{1,2}, 郑小北², 宋昱龙², 刘玉侠^{2,*}, 张 岚²

1. 中国科学院大学, 北京 100049;

2. 中国科学院 上海应用物理研究所 钍基熔盐核能系统研究中心, 上海 201800

摘要:为适应钍基熔盐堆核燃料水法后处理的需求,需将乏燃料中难溶的氟化物转化为相应的氧化物形式,因此提出了高温水解的方法来实现这一目的。研究了 UF_4 、 ThF_4 在不同反应温度和反应时间下的高温水解行为,对其水解产物进行了结构表征和溶解实验的研究。结果表明, UF_4 、 ThF_4 分别在 300 °C 和 350 °C 即可全部转化为相应的氧化物 $UO_{2.25}$ 和 ThO_2 。溶解实验结果表明,二者的高温水解产物较易溶解在 3 mol/L HNO_3 和 Thorex 试剂中。

关键词:钍基熔盐堆;四氟化铀;四氟化钍;高温水解;溶解

中图分类号:TL241.1 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2014)03-0181-05

doi:10.7538/hhx.2014.36.03.0181

Pyrohydrolysis of Uranium Tetrafluoride and Thorium Tetrafluoride

DONG Xiao-yu^{1,2}, ZHENG Xiao-bei², SONG Yu-long²,
LIU Yu-xia^{2,*}, ZHANG Lan²

1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. Center for Thorium Molten Salt Reactor System, Shanghai Institute of Applied Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract: To meet the needs of the aqueous-reprocessing of used fuel from thorium molten salt reactor, the insoluble fluorides need to be converted into their corresponding oxides form. To realize this, a pyrohydrolysis method was proposed. The pyrohydrolysis behavior of UF_4 and ThF_4 under different temperature and time was studied, and the structural characterization of the pyrohydrolysis products and the dissolution tests of the products were performed. The results show that, UF_4 and ThF_4 are entirely converted into their corresponding oxides $UO_{2.25}$ and ThO_2 at 300 °C and 350 °C. The results of the dissolution tests show that the pyrohydrolysis products of both UF_4 and ThF_4 can easily dissolved in 3 mol/L HNO_3 and Thorex solution, respectively.

Key words: thorium molten salt reactor; uranium tetrafluoride; thorium tetrafluoride; pyrohydrolysis; dissolution

收稿日期:2013-12-17;修订日期:2014-03-13

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项(XDA02030000)

作者简介:董晓雨(1989—),女,山东日照人,硕士研究生,无机化学专业

* 通信联系人:刘玉侠(1979—),女,安徽阜阳人,博士,副研究员,无机化学专业,E-mail: liuyuxia@sinap.ac.cn

钍在地壳中的丰度约为铀的 3~4 倍^[1],随着各国对钍矿勘探力度的加大,钍的探明储量也在一直增加。我国钍资源约为铀储量的 6 倍,据不完全统计,在中国的 20 多个省和地区都已发现具有相当数量的钍资源。钍基熔盐堆正是为充分利用我国丰富的钍资源而提出的堆型,该堆型燃料由钍、铀、锂和铍等的氟化物组成^[2]。反应堆运行一段时间之后得到的乏燃料是包括裂变产物在内的多种氟化物混合体系,而经典的钍基核燃料后处理水法均是建立在氧化物体系基础之上。FLUOREX 是针对热堆和未来热堆/快堆同时存在而提出的一种核燃料循环流程,它是包含氟化挥发和溶剂萃取的混合系统。在这一流程中,乏燃料中大部分 U 在氟化挥发阶段就被很有效的分离,在氟化过程中 U 被氟化和挥发之后,包含不挥发性 Pu 的氟化物、剩余 U 和裂变产物的残渣将从氟化设备中移出,进入转化过程。U、Pu 和残渣中的一些裂变产物氟化物在硝酸中的溶解度比较小,因此需要将它们转化成氧化物为水法后处理所用。转化过程承担着将不溶性氟化物转化后溶于硝酸的任务,同时还有一个目的就是残渣中的氟除去,从而避免它迁移到溶解和溶剂萃取过程^[3]。Kani 等^[4]提出利用高温水解方法实现氟化物到可溶于酸的氧化物的转化,并且通过热力学计算以及实验对各种氟化物的高温水解行为做了研究,希望指导转化过程的运行条件。受此启发,我们提出利用高温水解的方法将熔盐氟化物转化为其氧化物的形式,而后采用合适的溶解体系将其转变为可被 TBP 萃取的溶液状态,最终通过传统的水法后处理实现 Th、U 的萃取和去污。

高温水解最初是作为一种测定氟化物及其他卤化物的方法由 Warf 等^[5]提出,并且利用搭建的高温水解装置研究了一系列氟化物在较高温度的水解行为;同时高温水解作为一种预处理方法,与一些分析方法联用,能够快速、灵敏、准确地测定样品中的氟及其他杂质含量,因此得到了广泛应用^[6-8];国标中也将高温水解前处理与离子选择性电极方法联用作为二氧化铀粉末和芯块中氟的测定方法^[9]。同时,高温水解本身的过程和机理也在被深入研究^[10-11]。本工作拟研究 UF₄ 和 ThF₄ 在不同反应温度和时间下的高温水解行为,以期对熔盐堆氟化物水解条件的选择提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

UF₄,中国科学院上海应用物理研究所; ThF₄,中国科学院长春应用化学研究所; NaOH、KBr,国药集团化学试剂有限公司; HNO₃,苏州晶瑞化学有限公司;超纯水,Millipore 系统提供。

SKGL-1200 型开启式真空管式炉,上海大恒光学精密机械有限公司;水蒸气发生器,苏州淳元环境技术有限公司;BT100N 型蠕动泵,保定申辰泵业有限公司;LX-S10-BLP 型冷却循环水机,北京和同创业科技有限责任公司;X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD),荷兰帕纳科公司;Optima 8000 型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪,美国 PerkinElmer 公司;TENSOR27 型红外光谱仪(IR),德国 Bruker 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 高温水解 高温水解实验装置示于图 1,主要由以下几部分组成:水蒸气发生器、供气系统、高温反应炉、尾气吸收装置、水冷装置。反应管及气体管路阀门均为哈氏合金材质,反应产生的 HF 气体用碱液吸收。实验步骤:将待水解的样品平铺在铂金舟中,而后将其置于反应管的恒温区,反应炉按预先设定的程序升温。超纯水经蠕动泵送入水蒸气发生器中,水蒸气在水蒸气发生器中产生。待反应管达到反应温度后将水蒸气通入反应管中与铂金舟中的样品发生反应,流速为 2.5 g/min。产生的 HF 气体用碱液吸收。反应结束后,停止通水蒸气,反应炉程序降温,同时向反应管中通氩气,赶走反应管中的尾气。反应炉冷至室温后,打开反应管将铂金舟中样品取出,称重,计算反应效率。反应产物用 X 射线衍射法以及红外光谱法分析。

1.2.2 水解产物溶解 UF₄ 水解产物用 3 mol/L HNO₃ 溶解:称取约 10 mg 水解产物于烧杯中,加入 1 mL 3 mol/L HNO₃,烧杯置于磁力搅拌器上,设定温度为 94 °C,搅拌升温;3 min 内固体全部溶解,停止搅拌和加热并冷却至室温,而后采用 ICP-AES 分析溶液中 U 浓度。ThF₄ 水解产物用 Thorex 试剂溶解:称取约 30 mg 水解产物于圆底烧瓶内,加入 2 mL Thorex 试剂,然后置于 120 °C 油浴中加热回流,15 min 后停止,产物冷却至室温后采用 ICP-AES 分析溶液中 Th 的浓度。

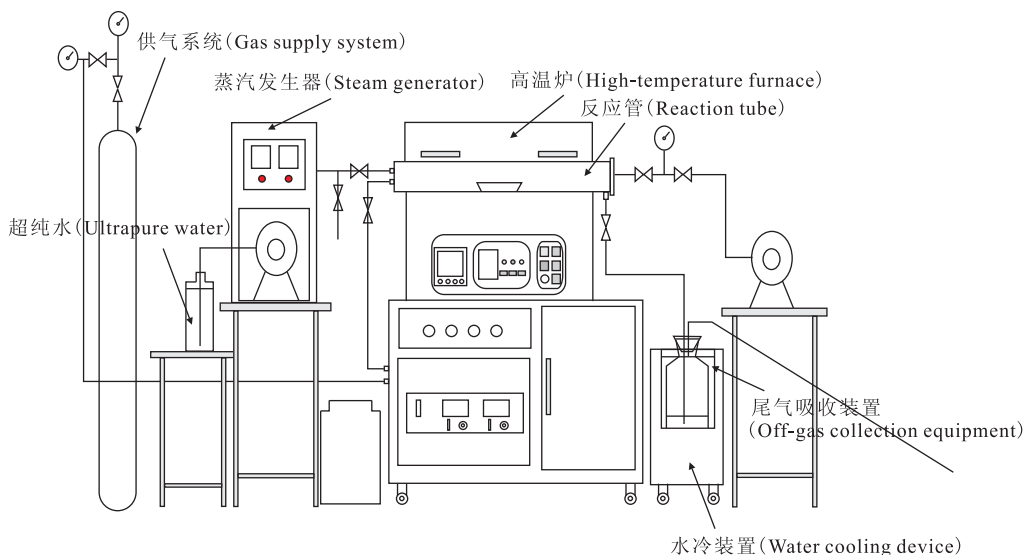


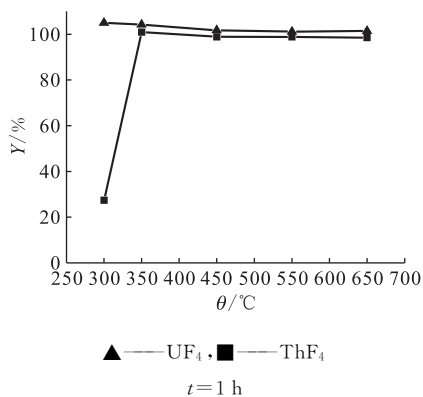
图1 高温水解实验装置图

Fig. 1 Apparatus for pyrohydrolysis experiments

2 结果和讨论

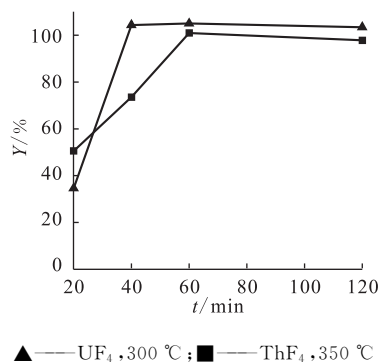
2.1 不同条件下 UF_4 和 ThF_4 高温水解的产率

考察了 UF_4 、 ThF_4 在不同温度 (θ) 及不同时间 (t) 下的水解产率 (Y), 结果示于图 2 和 3。再结合对水解产物的结构分析 (XRD 和 IR), 可知 UF_4 和 ThF_4 分别在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下水解 40 min 和 1 h 即能全部转化为相应氧化物, 由此可见 UF_4 与 ThF_4 相比具有更低的转化温度, 二者的转化温度都较低。

图2 UF_4 、 ThF_4 高温水解产率与反应温度关系图Fig. 2 Plots of the pyrohydrolysis yields of UF_4 and ThF_4 vs reaction temperature

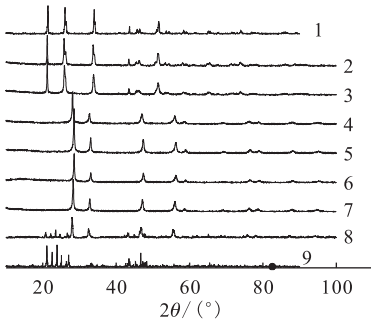
2.2 高温水解产物的结构表征

2.2.1 UF_4 水解产物的结构表征 分别采用 XRD 及 IR 方法对 UF_4 水解产物的结构进行了

图3 UF_4 、 ThF_4 高温水解产率与反应时间关系图Fig. 3 Plots of the pyrohydrolysis yields of UF_4 and ThF_4 vs reaction time

表征, 结果示于图 4、5, 图中标注的温度、时间即为 UF_4 高温水解反应的温度、时间。从图 4 中可以看出, UF_4 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下水解 20 min 后未水解完全, 产物为 UF_4 及 $UO_{2.25}$; 当反应时间延长到 40 min 时完全水解为 $UO_{2.25}$; 反应温度在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时转化产物为 $UO_{2.25}$; 而在温度为 450、550、650 $^\circ\text{C}$ 下反应 1 h, UF_4 完全转化为其相对应的水解产物 U_3O_8 。图 5 中的 IR 谱图与图 4 的结果一致, 由此可见, 采用合适的温度和反应时间可以实现 UF_4 到其不同氧化物的转化。

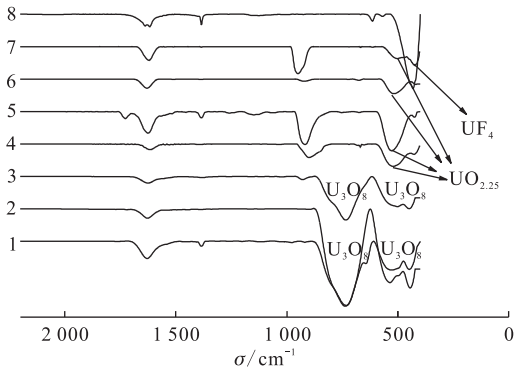
2.2.2 ThF_4 水解产物的结构表征 ThF_4 水解产物以 XRD 以及 IR 方法进行表征, 结果示于图 6 和 7, 图中标注的温度、时间即为 ThF_4 高温水解反应的温度、时间。从图 6 可以看出, ThF_4 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下水解 1 h 以及 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下水解 20、



1—650 °C, 1 h; 2—550 °C, 1 h; 3—450 °C, 1 h;
4—350 °C, 1 h; 5—300 °C, 2 h; 6—300 °C, 1 h;
7—300 °C, 40 min; 8—300 °C, 20 min; 9—UF₄

图 4 不同条件下 UF₄ 高温水解产物的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of pyrohydrolysis products of UF₄ under different conditions



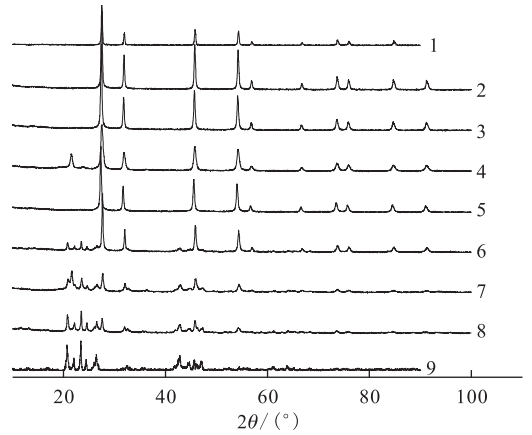
1—650 °C, 1 h; 2—550 °C, 1 h; 3—450 °C, 1 h;
4—350 °C, 1 h; 5—300 °C, 1 h; 6—300 °C, 40 min;
7—300 °C, 20 min; 8—UF₄

图 5 不同条件下 UF₄ 高温水解产物的红外谱图
Fig. 5 Infrared absorption spectra of pyrohydrolysis products of UF₄ under different conditions

40 min 的产物为 ThO₂ 和 ThF₄, 未能完全水解; 通过延长反应时间和升高反应温度发现, 其在 350 °C 下水解 1、2 h 以及在 450、550、650 °C 下分别水解 1 h 后完全转化为 ThO₂。图 7 显示的是各温度下反应 1 h 后 ThF₄ 水解产物与纯的 ThF₄ 和 ThO₂ 的红外谱图对比, 得到的结果与 XRD 测试结果一致, 因此, 采用合适的时间和温度, 能够实现从 ThF₄ 到 ThO₂ 的完全转化。

2.3 高温水解产物的溶解实验

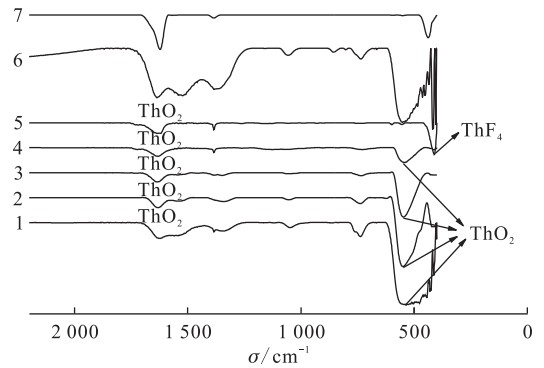
表 1 和表 2 分别列出了不同水解温度下 UF₄ 水解产物在 3 mol/L HNO₃ 中以及 ThF₄ 水解产物在 Thorex 试剂中的溶解结果。由表 1 可见, 1 mL 3 mol/L HNO₃ 能够满足溶解约 10 mg 的 UF₄ 水解产物的要求, 而未经转化的 UF₄ 是不能



1—650 °C, 1 h; 2—550 °C, 1 h; 3—450 °C, 1 h;
4—350 °C, 2 h; 5—350 °C, 1 h; 6—350 °C, 40 min;
7—350 °C, 20 min; 8—300 °C, 1 h; 9—ThF₄

图 6 不同条件下 ThF₄ 高温水解产物的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of pyrohydrolysis products of ThF₄ under different conditions



1—650 °C, 1 h; 2—550 °C, 1 h; 3—450 °C, 1 h;
4—350 °C, 1 h; 5—300 °C, 1 h;
6—ThO₂; 7—ThF₄

图 7 不同条件下 ThF₄ 高温水解产物的红外谱图
Fig. 7 Infrared absorption spectra of pyrohydrolysis products of ThF₄ under different conditions

溶于低酸的^[12]。从表 2 可以看出, 水解之后的产物几乎完全溶解于 Thorex 试剂中, 溶解结果明显优于未水解的 ThF₄ (相同的条件下溶解效率不到 10%)。两种氟化物水解产物的溶解结果说明, 高温水解这一过程能够显著增强难溶氟化物的溶解性。

3 结论

在相对较低的温度下实现了 UF₄ 和 ThF₄ 到其氧化物的转化, 并通过 XRD 和 IR 对产物结构进行了分析表征。研究发现, 二者高温水解产物

较易溶解在合适的溶解体系中,可以为后续传统的水法萃取分离 Th 和 U 提供前提。

表1 UF₄ 高温水解产物
在 3 mol/L HNO₃ 中的溶解结果

Table 1 Results of the dissolution tests of the pyrohydrolysis products of UF₄ in 3 mol/L HNO₃

高温水解温度 (Pyrohydrolysis temperature)/°C	高温水解产物 (Pyrohydrolysis products)	每毫升溶剂溶解的产物 (Dissolved products in milliliter solvent)/ (mg · mL ⁻¹)
300	UO _{2.25}	10.25
350	UO _{2.25}	10.54
450	U ₃ O ₈	9.77
550	U ₃ O ₈	9.98
650	U ₃ O ₈	9.53

表2 ThF₄ 高温水解产物
在 Thorex 试剂中的溶解结果

Table 2 Results of the dissolution tests of the pyrohydrolysis products of ThF₄ in Thorex solution

高温水解温度 (Pyrohydrolysis temperature)/°C	高温水解产物 (Pyrohydrolysis products)	每毫升溶剂溶解的产物 (Dissolved products in milliliter solvent)/ (mg · mL ⁻¹)
450	ThO ₂	15.5
650	ThO ₂	14.9

参考文献:

- [1] 张书成,刘平,仇宝聚. 钍资源及其利用[J]. 世界核地质科学,2005,22(2):88-103.
- [2] 秋穗正,张大林,苏光辉,等. 新概念熔盐堆的固有安全性及相关关键问题研究[J]. 原子能科学技术,

2009,43(增刊):64-75.

- [3] Amano O, Yasui K, Sasahira A, et al. FLUOREX reprocessing technology with uranium removal from spent fuel by fluorination-volatilization reaction of uranium[J]. J Nucl Sci Technol, 2002(Suppl 3): 890-893.
- [4] Kani Y, Sasahira A, Hoshino K, et al. New reprocessing system for spent nuclear reactor fuel using fluoride volatility method[J]. J Fluorine Chem, 2009, 130(1): 74-82.
- [5] Warf J C, Cline W D, Tevebaugh R D. Pyrohydrolysis in determination of fluoride and other halides[J]. Anal Chem, 1954, 26(2): 342-346.
- [6] 张耀玲,牛励琚,许君政,等. 三氧化铀中微量氟、氯、溴的测定[J]. 核化学与放射化学,2007,29(4): 220-225.
- [7] 张黎辉,陈贵福. 高温水解-离子色谱法测定核级二氧化铀中氟、氯、溴、硫[J]. 湿法冶金,2000,19(1):51-56.
- [8] 刘雪峰,刘晶,宋党育,等. 用高温水解-离子色谱法研究贵州煤中氟质量分数[J]. 华中科技大学学报(自然科学版),2008,36(4):84-87.
- [9] 卢鸿璇. GB 11844—89 二氧化铀粉末和芯块中氟的测定:高温水解-离子选择性电极法[S]. 北京:中国标准出版社,1990:9-12.
- [10] Iwasaki M, Ishikawa N. Pyrohydrolysis reactions of UF₄ and UO₂F₂ effect of oxygen on reactions[J]. J Nucl Sci Technol, 1983, 20(5): 400-404.
- [11] 康仕芳,赵君. UF₄ 水解反应动力学研究[J]. 核化学与放射化学,1998,20(4):202-206.
- [12] Bulko J B, Nachtrab W T. Method for producing uranium oxide and a non-radioactive fluorine compound from uranium tetrafluoride and a solid oxide compound: the United States, 5, 918, 106 [P]. 1999-06-29.