

UF₄ 氟化反应及其反应动力学

孙理鑫^{1,2}, 牛永生^{1,2}, 张焕琦^{1,2}, 胡聪伟^{1,2}, 窦 强^{1,2}, 吴国忠^{1,2}, 李晴暖^{1,2,*}

1. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院 核辐射与核能技术重点实验室, 上海 201800

摘要: 利用自行研制的氟化挥发实验装置, 通过 UF₄ 和 F₂ 之间的气-固反应制备 UF₆。实验中将傅里叶红外光谱技术用于氟化过程的在线监测, 并用 XRD 和 ICP-MS 分析方法对反应产物和氟化残余物进行了表征, 在此基础上对工艺流程进行了评估。研究表明, 氟化反应工艺合理、红外光谱技术在线监测方法可行。研究还表明低温下抽真空的方法能有效除去产物 UF₆ 中的 HF 杂质。利用球形颗粒缩小未反应核模型, 对实验数据进行拟合, 得到反应温度 300 ℃、氟气体积分数为 5% 时氟化反应速率常数为 0.002 7 min⁻¹。

关键词: UF₄; 氟化反应; 傅里叶红外光谱技术; 动力学

中图分类号: TL241.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2015)02-0071-06

doi: 10.7538/hhx.2015.37.02.0071

Fluorination of UF₄ and Its Reaction Kinetics

SUN Li-xin^{1,2}, NIU Yong-sheng^{1,2}, ZHANG Huan-qi^{1,2}, HU Cong-wei^{1,2},
DOU Qiang^{1,2}, WU Guo-zhong^{1,2}, LI Qing-nuan^{1,2,*}

1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. Key Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Energy Technology,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800 China

Abstract: The gas-solid reaction of uranium tetrafluoride (UF₄) with fluorine (F₂) resulting uranium hexafluoride (UF₆) has been investigated using self-developed fluoride volatility equipment. In this study, the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used for in-situ monitoring of fluorination process, while X-ray diffraction (XRD) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) to characterize the reaction product and the residue. Based on the analytical data, the process designed for recovery of uranium by fluoride volatility was evaluated. The results show that the fluorination process, and the in-situ monitoring of process by FTIR are feasible. In addition, the hydrogen fluoride (HF) as an impurity in the product is removed effectively by vacuuming at low temperature. The kinetic data indicates that the rate constant of fluorination reaction is 0.002 7 min⁻¹ at 300 ℃ and 0.2 L/min $\varphi = 5\%$ F₂ by fitting the experimental data using the shrinking core model of spherical particles.

收稿日期: 2014-05-07; **修订日期:** 2014-08-21

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA02030000)

作者简介: 孙理鑫(1984—), 女, 浙江慈溪人, 博士, 放射化学专业

*** 通信联系人:** 李晴暖(1973—), 女, 浙江余姚人, 博士, 研究员, 放射化学专业, E-mail: liqingnuan@sinap.ac.cn

Key words: UF_4 ; fluorination reaction; FTIR; kinetics

钍基熔盐堆(TMSR, thorium-based molten salt reactor)核能系统项目是中国科学院先导科技专项之一,钍基熔盐堆辐照后燃料的处理是TMSR核能系统的重要组成部分^[1]。干法后处理技术较水法后处理技术具有耐强辐照、设备和场地紧凑、放射性废物量少以及临界事故发生概率低等优点,是先进核能燃料后处理体系的重要技术^[2],同时也是TMSR核能系统燃料后处理以及实现TMSR钍铀燃料闭式循环的最佳选择。

氟化挥发技术通过将铀氟化为高价态氟化物 UF_6 ,利用 UF_6 的低沸点来实现铀的分离和回收。其具有流程短、操作简单、反应速率快和去污因子高、易于实现连续化操作等诸多优点。美国、俄罗斯、法国、日本、捷克等国曾先后开展了铀氟化挥发技术在干法后处理流程中的应用研究^[3-11]。

美国橡树岭国家实验室(ORNL)早在20世纪50年代便开始进行熔盐体系的氟化挥发技术研究,并设计了一整套铀氟化挥发工艺流程,对熔盐反应堆实验装置(MSRE)的真实 $\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4\text{-UF}_4$ (摩尔分数为65%-30%-5%-0.9%)燃料熔盐进行了氟化处理^[3],成功回收了222.6 kg铀;铀的总 γ 和 β 去污系数分别为 8.6×10^8 和 1.2×10^9 ;铀质量损失低于0.1%(质量分数)。

俄罗斯在20世纪50年代开始了干法后处理技术的相关研究,于20世纪60年代建设了FREGAT工厂来进行氟化挥发法的研究,使用BOR-60真实乏燃料进行了多次氟化挥发实验^[4-5],并将回收的U制成靶件再次辐照。结果表明,氟化挥发工艺U的总 γ 和 β 去污系数可达 10^7 ,Pu的总 γ 和 β 去污系数约为 $10^3 \sim 10^4$;U的回收率大于99%,Pu的回收率为89%~91%。

日本自然资源匮乏,长期以来都很重视核能及相关工艺技术的研究与开发利用。日本的中央电力工业研究院(CRIEPI)、日本原子能组织(JAEA)、东京大学、京都大学以及日本NFD公司等机构都开展了干法后处理技术的相关研究工作,对包括铀氟化挥发在内的干法后处理工艺进行了长期跟踪研究。日本核燃料开发股份有限公司(NFD),将铀氟化挥发工艺与Purex水法工艺结合,提出了Fluorex流程(fluorination and reduction extraction process),用于对铀钚氧化物乏燃料进行处理^[6-8]。

中国科学院上海应用物理研究所将氟化挥发工艺作为钍基熔盐堆辐照后燃料干法处理流程的重要组成部分,目前已研制了小型高温氟化反应实验装置,用于氟化挥发实验和工艺优化研究工作。在装置的调试和试运行基础上开展了 UF_4 和 F_2 气固反应制备 UF_6 的尝试性研究,目的是验证装置的可靠性以及氟化工艺的合理性。并尝试使用傅里叶红外光谱技术对氟化反应过程进行在线监测,为熔盐中铀的氟化挥发回收和纯化工艺提供重要经验。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

UF_4 由中国核电集团包头二〇二工厂提供; $\varphi=5\%$ 氟氦混合气,纯度99.999 9%,北京华能微科特气公司;氩气,纯度99.999%,上海娄氧气体罐装有限公司。

Spectrum TwoTM傅里叶变换红外光谱仪,美国PerkinElmer公司,使用KBr窗片,波长扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ;X'Pert Pro MPD X射线多晶衍射仪(XRD),荷兰帕纳科公司;Optima 8000电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),美国PerkinElmer公司;NexION 300 D电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),美国PerkinElmer公司。

1.2 实验装置

自行设计实验室规模氟化挥发研究装置,其流程示意图详见图1。

UF_4 粉末置于R2反应釜中, F_2 经气体预热器R1预热后进入反应釜R2,气态反应产物从R2流至C1和C2两个串联的冷阱后被冷凝回收。残余气体经尾气处理后排出。反应釜材质为哈氏C-276合金,气体出口管路和阀门为316L不锈钢,产物冷凝回收单元的容器、管道和阀门为四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚共聚物(下文简称“PFA”),尾气处理部分为PTFE容器及PFA管道。

在R2反应釜出口设置分支气路,气体可进入红外光谱仪的气体池,进行气体产物的红外光谱在线监测。尾气处理单元由片状NaOH与活性氧化铝吸收罐、缓冲罐和两级KOH-KI吸收罐组成。

1.3 实验方法

在开展实验前首先对装置进行气密性检查,

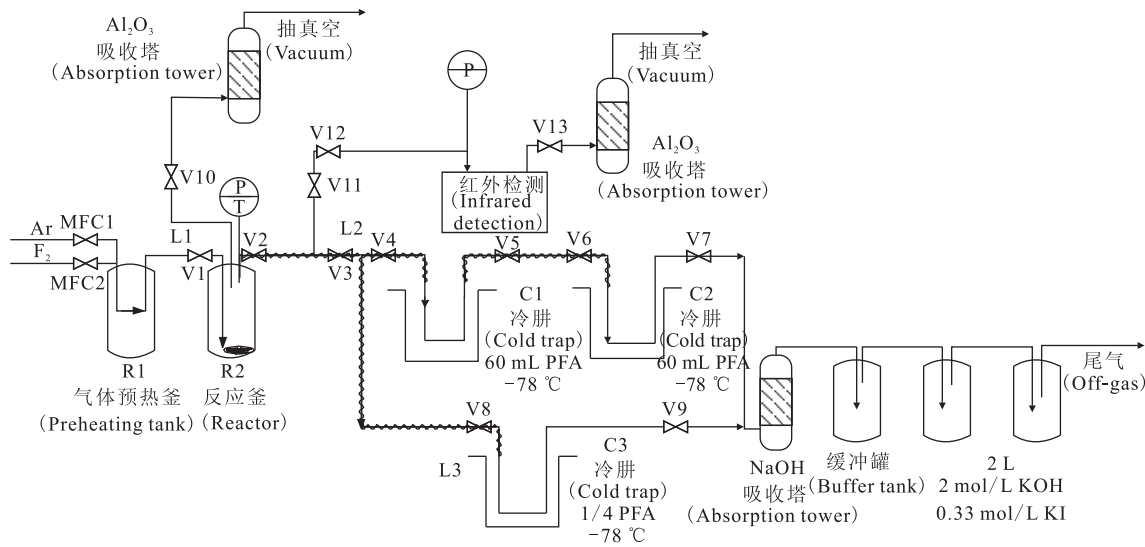


图 1 实验流程示意图

Fig. 1 Process flowsheet of fluoride volatility experiment system

利用氦气检漏仪对各个连接处进行检漏,确保其泄漏率小于 $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{L/s}$ 。同时进行保压试验,釜内充气至表压为 $1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$,12 h 内无压降,方可进行实验。实验前还需用 F_2 如表 1 所示步骤对反应釜进行钝化^[12]。

完成上述步骤后,称取 5 g 预先经 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 12 h 烘干处理的 UF_4 置于镍坩埚中,将镍坩埚置于反应釜 R2 内,盖上釜盖,保压再次确认气密性。之后将反应器反应釜及不锈钢管路加热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$,同时向体系内充 Ar 气然后再抽真空,如此循环共计 6 次,以置换容器和管道中的空气,除去水分和氧气。 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下再次通入流量为 0.1 L/min 的 $\varphi=5\%$ F_2 ,持续 2 h,以进一步干燥去水。然后将反应釜 R2 加热至 $300\text{ }^\circ\text{C}$,管路保温 $100\text{ }^\circ\text{C}$,通入流量为 0.2 L/min 的 $\varphi=5\%$ F_2 , UF_4 开始与 F_2 发生氟化反应,产生气体用冷阱冷凝回收。采用傅里叶红外光谱仪对氟化反应过程进行全程监测。

反应结束,停止通 F_2 ,改用流速为 0.6 L/min 的 Ar 对反应釜和管道吹扫 30 min,然后对体系抽真空,如此循环共计 6 次,吹扫后期采用红外检测方法对出口气体进行分析,直至检测不到 UF_6 。实验结束后打开反应器,拆除冷阱并进行称量,将冷阱连同产物置于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱内保存。对釜内残渣进行 XRD 和 ICP-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 氟化过程研究

为了观察 UF_4 氟化生成 UF_6 的反应过程,本实验利用傅里叶红外光谱仪对引入气体池的(见图 1)气体氟化产物进行在线分析监测。对气体池内的待测气体连续进行两次红外光谱扫描(图 2(a)),所得 UF_6 特征峰能够完全重合,可见测量结果能够重复。通过抽真空可以将气体池内 UF_6 的浓度降至本底以下(图 2(b)),从而避免对后续测量结果产生影响。

表 1 钝化步骤

Table 1 Procedure of passivation

持续时间 (Duration)/h	温升 (Temperature rise)/ $^\circ\text{C}$	F_2 流量(Flow rate)/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	目的(Objective)
0.5	25	0.2	置换设备、管道内的空气 (Replacement of the air in the equipment and pipe)
2	25→100	0.1	干燥去水,并开始预氟化(Dehydration and pre-fluorination)
2	100→350	0.1	缓慢形成致密膜(Slow formation of passivation film)
4.5	350	0.1	重点形成钝化膜阶段(Key formation stage of passivation film)
自然冷却(Natural cooling)		0.1	缓慢冷却,防止钝化膜破裂(Slow cooling to prevent the film crack)

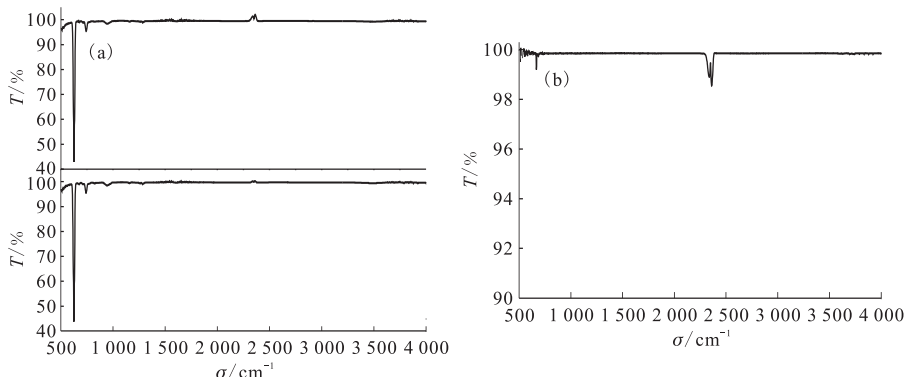


图 2 连续进行两次扫描(a)和气体池抽真空后扫描的红外光谱结果(b)

Fig. 2 Results of FTIR from two successive scans(a) and the scan(b) after the gas pool vacuumed

对不同氟化反应时间点所测得的 UF_6 的特征峰(625.2 cm^{-1})进行积分,得到不同时刻对应的峰面积,峰面积大小与 UF_6 在气体池中的浓度成正比^[13]。由于未使用标准 UF_6 气体对 UF_6 的特征峰峰面积和浓度关系进行标定,因此,实验测得的数值仅仅是 UF_6 浓度的相对测量结果。该结果可以反映 UF_4 氟化过程中反应釜出口气体中 UF_6 相对浓度随时间的变化。

UF_4 氟化反应过程中,红外测量得到 UF_6 在反应釜 R2 出口处的浓度随时间变化示于图 3。从图 3 可知,通入 F_2 仅 3 min 后,即在反应釜 R2 出口检测到有 UF_6 生成;约 30 min 后 UF_6 达到最大生成速率;之后随着剩余 UF_4 量的减小,出口气体中 UF_6 浓度逐渐减小;300 min 后气体中 UF_6 浓度低于红外检测下限,停止反应。

需要指出,ORNL 熔盐氟化挥发过程显示^[14]最初通入 F_2 时并没有产物生成,当 F_2 通入量与 UF_4 物质(摩尔)的量比值接近于 1 时才有 UF_6 生成,他们认为氟化反应是分两步进行,首先 UF_4 与

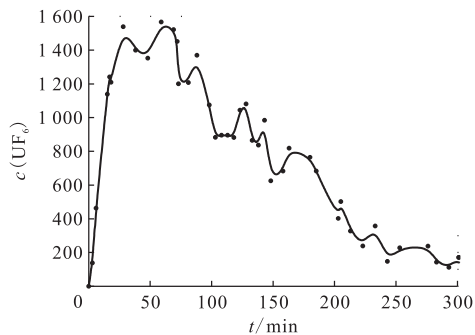


图 3 UF_6 出口浓度和反应时间的关系

Fig. 3 Variation of the UF_6 outlet concentration with time

F_2 反应生成 UF_5 ,然后 UF_5 与 F_2 发生第二步反应生成 UF_6 ^[15]。而本实验中通 F_2 后不久即有 UF_6 生成,造成这种差别可以归因于两者反应体系的不同。ORNL 研究对象为 LiF-Bef_2 液态熔盐体系, F_2 气流对熔盐具有鼓泡搅动作用,使得 UF_4 能够比较均匀分散在熔盐中,因此即使有 UF_6 生成,在 UF_6 从熔盐中逸出前很快又会和熔盐中的 UF_4 反应而生成 UF_5 。换言之,只有 UF_4 全部转化成 UF_5 后才会有 F_2 与 UF_5 反应生成 UF_6 。而本实验为气固反应,第一步反应生成的固体 UF_5 在 UF_4 表面沉积,增加了气固传质阻力,阻碍了 F_2 与 UF_4 的接触,因此 F_2 只得继续与 UF_5 反应生成 UF_6 。生成的 UF_6 气体迅速从固体表面脱附进入气相主体。固体内层新鲜的 UF_4 裸露出来继续与 F_2 反应,从而使反应得以连续进行。

2.2 氟化产物研究

实验结束后对冷阱回收的产物进行红外光谱分析,结果示于图 4(a)。图 4(a)表明产物主要为 UF_6 ,此外还存在 MoF_6 和 HF 。前者为反应釜被氟气腐蚀后的产物;后者是系统内残存的水导致氟化物水解的产物。 HF 对金属具有很强的腐蚀性,应该加以去除。利用低温下 UF_6 和 HF 蒸气压的差异性可以从 UF_6 中方便地除去 HF 。实验表明将装有 UF_6 产品的容器在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下抽真空 30 min 后,容器内 HF 的浓度低于红外检测下限(图 4(b))。因此,该方法去除 UF_6 产品含有的 HF 是有效的,但不能有效去除 MoF_6 。

2.3 氟化残余物研究

氟化反应结束后,反应釜内尚残留 0.514 g 黑色残渣,成渣率为 10.3%(质量分数)。这和文献报道固定床中 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 进行氟化反应、成渣率为 15.1%(质量分数)这一结果相近^[16]。对反应残

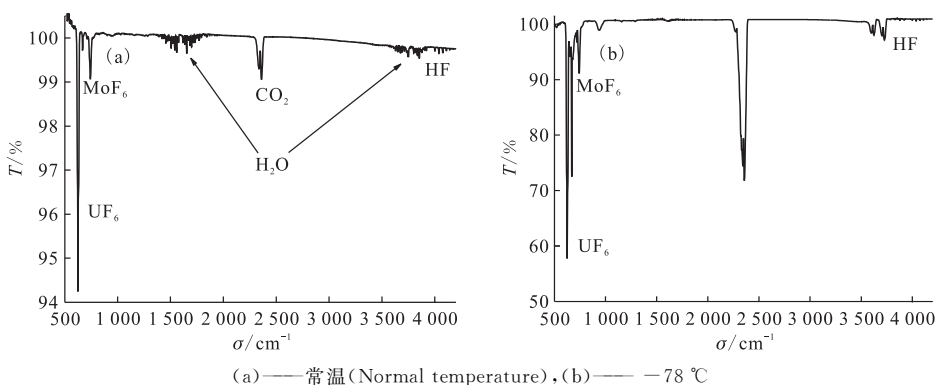


图 4 冷凝收集的 UF₆ 产物红外检测结果
Fig. 4 Infrared detection results of UF₆ condensate product

余物进行 XRD 分析,结果示于图 5。图 5 结果显示残渣中主要成分为 UF₄,此外还有少量铀氧化物。氧化物中氧元素可能来源于 UF₄ 中的结晶水。氧化物沉积在 UF₄ 表面,这也可能是反应不能继续进行的原因。

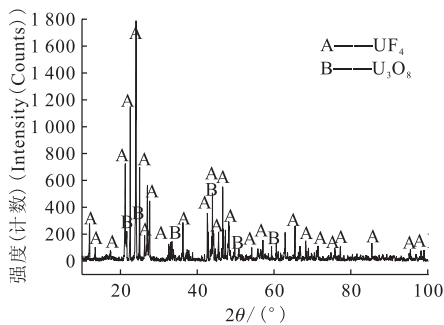


图 5 反应残渣 XRD 结果
Fig. 5 XRD result of reaction residue

釜内残渣消解后进行 ICP-MS 分析,结果显示除了 U 元素外,还有微量的 Fe、Ni、Cr 和 Mo 元素。表明实验装置结构材料在氟化反应中发生了腐蚀。氟气与反应釜的哈氏 C-276 合金反应可生成致密的氟化物钝化层,可以降低氟气对反应釜的进一步腐蚀,同时钝化层还可能避免氟化反应生成物与器壁反应,减少氟化产物的损失^[12]。本实验在钝化后的反应釜内壁可见明显金黄色钝化膜,氟化反应后釜内未见明显腐蚀产物,钝化膜也未见明显破坏。因此,反应釜的钝化对容器起到了一定的保护作用。但是从实验结果看,腐蚀依旧发生,尽管发生的腐蚀尚不至于对氟化装置产生严重后果,然而腐蚀产物会影响回收铀的化学纯度。由此可见,乏燃料的氟化挥发回收铀的技术中材料的抗腐蚀是一个至关重要的问题。

3 氟化反应动力学分析

UF₄ 粉末氟化反应是典型的气固反应,该过程由以下几个步骤组成^[16]:① F₂ 从气相主体向 UF₄ 颗粒表面扩散;② UF₄ 颗粒表面吸附 F₂ 分子;③ F₂ 与 UF₄ 发生化学反应;④ 生成的 UF₆ 气体自固体表面解吸下来;⑤ 解吸下来的 UF₆ 向气相主体扩散。步骤①和⑤为扩散过程,由于本实验条件下产生的 UF₆ 气体量较少,不会产生边界层阻力,阻碍气相主体与固体表面之间的气体扩散。因此步骤②、③和④为速率控制步骤,主要与温度有关。此外,步骤②与 UF₄ 颗粒表面积和 F₂ 分压有关;步骤④还和气流速率有关。

为便于更好地反映 UF₄ 粉末颗粒转化的真实状况,可用球形颗粒缩小未反应核模型对其动力学过程进行分析。下式即为常用的氟化反应动力学方程^[17]:

$$(1 - C)^{1/3} = 1 - Rt \quad (1)$$

其中: $R = K/(r_0 \rho)$ (2)

式中: C 为产物转化率,即 UF₄ 颗粒已反应质量和初始质量的比值; r_0 为 UF₄ 颗粒初始粒径; ρ 为 UF₄ 颗粒密度;对于一个化学反应,在一定温度和反应气体分压条件下, K 为恒定值; R 为反应速率常数,单位为 min⁻¹。由 $(1 - C)^{1/3}$ 关于时间 t 做直线,其斜率的相反数即为 R 值。 R 随着温度的升高、UF₄ 颗粒表面和 F₂ 分压的增大而增大^[16]。

假定本实验过程中,生成的 UF₆ 气体均被红外检测得到,且不存在延时,那么将图 3 曲线进行积分得到的数值可视为生成的 UF₆ 气体总量 A 。 t 时刻的 UF₆ 气体量 B 与 A 的比值即为产物转化率 C 。氟化过程中不同时刻的转化率示于图 6。由 $(1 - C)^{1/3}$ 关于时间 t 做直线(图 7),计算

得到本实验条件下(反应温度 300 °C, 氟气体积分数为 5%)反应速率常数为 0.0027 min^{-1} 。文献[16]研究了 308 °C 时 UF_4 的氟化反应, 指出当氟气与氮气体积比为 1:10, 得到的反应速率常数 R 值为 0.0050 min^{-1} 。本实验因为反应温度略低于文献中的氟化温度, 且氟气浓度也略低, 因此得到的 R 值略小于文献结果。

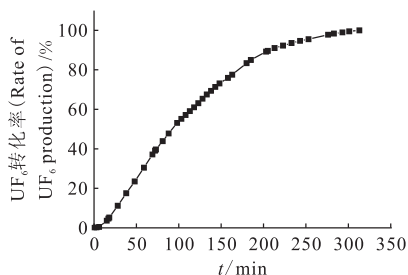


图 6 不同时刻产物转化率

Fig. 6 Rate of UF_6 production with time

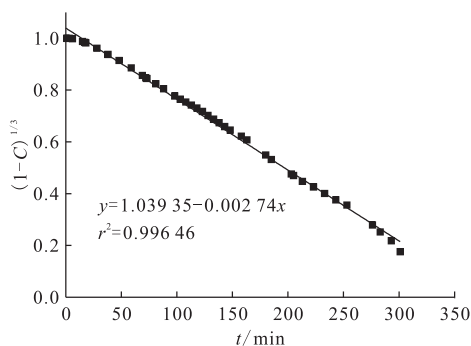


图 7 反应速率常数直线拟合

Fig. 7 Linear fitting for reaction rate constant

4 结 论

通过 UF_4 和 F_2 之间的气-固氟化反应, 在氟化挥发实验装置上成功制备 UF_6 。红外光谱技术得到 UF_6 特征峰随反应时间的变化关系, 并将此应用于铀的氟化挥发过程在线监测。本实验研究结果为开展乏燃料中铀的氟化挥发工艺和技术的研发提供了重要经验和基础, 研究还表明氟化过程对反应器的腐蚀作用不能忽视, 需要进一步加强金属材料的抗腐蚀研究以及 UF_6 产物中杂质的纯化研究。

参考文献:

[1] 江绵恒, 徐洪杰, 戴志敏. 未来先进核裂变能-TMSR 核能系统[J]. 中国科学院院刊, 2012, 27(3): 366-374.

[2] 刘学刚. 乏燃料干法后处理技术研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(S0): 35-44.

[3] Lindauer R B. Processing of MSRE flush and fuel salts, ORNL-TM-2578[R]. Oak Ridge: ORNL, 1969.

[4] Kikoin I K, Demiyonovich M A, Ivanov V N. Pilot plant reprocessing of the BOR-60 spent uranium fuel by using fluoride volatility method; CONF-760576-24[R]. Vienna: IAEA, 1976.

[5] Herbig R, Rudolph K, Lindau B, et al. Vibrocompacted fuel for the liquid metal reactor BOR-60[J]. J Nucl Mater, 1993, 204(2): 93-101.

[6] Amano O, Kawamura F, Aoi M. Verification of key technologies for FLUOREX, the new reprocessing system for LWR fuel cycle, Nov. 16-19, 2003[C]. Proc Global 2003, New Orleans, Louisiana.

[7] Takahashi M, Fukasawa T, Shibata Y, et al. FLUOREX reprocessing technology with uranium removal from spent fuel by fluorination[J]. J Nucl Sci Technol, 2002(3): 890-893.

[8] Sasahira A, Kani Y, Iino K, et al. Development of FLUOREX process as a progressive LWR reprocessing system. Sep. 9-13, 2007[C]. Proc Global 2007, Boise - Idaho, 2007: 1477-1483.

[9] Lucas M, Vanderchmitt A. Ruthenium in fuel reprocessing by fluoride volatility process[J]. J Nucl Sci Technol, 1979, 16(8): 574-576.

[10] Uhlir J, Mareček M. Fluoride volatility method for reprocessing of LWR and FR fuels[J]. J Fluorine Chem, 2009, 130(1): 89-93.

[11] Uhlir J, Mareček M, Škarohlíd J. Current progress in R&D of fluoride volatility method[J]. Procedia Chem, 2012, 7: 110-115.

[12] 张家骏, 赵沪根, 段云富, 等. NaF 颗粒吸附柱分离气体 UF_6 、 NpF_6 的工艺研究[J]. 原子能科学技术, 1985(3): 311-315.

[13] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2012: 263-269.

[14] Whitmarsh C L, Carr W H. Fused salt fuel processing in the ORNL volatility pilot plant, ORNL-2918[R]. Oak Ridge: ORNL, 1960.

[15] 许贺卿. 铀化合物转化工艺学[M]. 北京: 原子能出版社, 1994: 80.

[16] 沈朝纯. 铀及其化合物的化学与工艺学[M]. 北京: 原子能出版社, 1991: 251-258.

[17] Labaton V Y, Johnson K D B. The fluorides of uranium III: kinetic studies of the fluorination of uranium tetrafluoride by fluorine[J]. J Inorg Nucl Chem, 1959, 10(1-2): 74-85.