

## Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 熔盐的高温水解性质

郑小北<sup>1,2</sup>, 彭 佳<sup>3</sup>, 高思泽<sup>1,2</sup>, 王晨阳<sup>1,2</sup>, 刘玉侠<sup>1,2,\*</sup>,  
张 岚<sup>1,2</sup>, 李晴暖<sup>1,2</sup>

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; 3. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 为研究 Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 作为 LiF-BeF<sub>2</sub> 模拟盐在混合熔盐中的高温水解行为, 首先制备了一定比例的 Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 熔盐, 采用 X 射线衍射法 (XRD)、Raman 光谱和热重分析 (TG-DSC) 等分析手段对其结构进行了表征, 并对 LiF、AlF<sub>3</sub> 及 Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 熔盐的高温水解行为进行了研究。分析结果表明, LiF 和 AlF<sub>3</sub> 在一定温度和摩尔比条件下可生成不同晶型的 Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, 高温水解与溶解实验及离子色谱分析结果表明, Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 熔盐的高温水解产物为 LiAlO<sub>2</sub>, 且不含氟离子, 证明在现有实验条件下可实现该氟化物到氧化物的转化, 为后续高温水解实验在水法后处理流程中的应用提供了基础数据。

**关键词:** Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 熔盐; 高温水解; 溶解; 离子色谱

**中图分类号:** TL241.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)05-0345-05

**doi:** 10.7538/hhx.2017.YX.2016047

## Pyrohydrolysis of Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> Molten Salt

ZHENG Xiao-bei<sup>1,2</sup>, PENG Jia<sup>3</sup>, GAO Si-ze<sup>1,2</sup>, WANG Chen-yang<sup>1,2</sup>,  
LIU Yu-xia<sup>1,2,\*</sup>, ZHANG Lan<sup>1,2</sup>, LI Qing-nuan<sup>1,2</sup>

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

**Abstract:** Here, Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> was adopted as a substitute salt for LiF-BeF<sub>2</sub> to study its pyrohydrolysis behavior in the mixed molten salts. Different molar ratios of Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> was firstly prepared, with its structure being characterized using X-ray diffraction (XRD), raman spectroscopy, thermogravimetry (TG), and differential scanning calorimetry (DSC) respectively. The pyrohydrolysis behavior of Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> was carried out on our self-made apparatus. The results indicate that Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> with different crystal structures can be synthesized by varying the conditions like temperature and LiF/AlF<sub>3</sub> molar ratio. LiAlO<sub>2</sub> in the absence of F<sup>-</sup> ions is confirmed to be the pyrohydrolysis product of Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, indicating that the complete conversion of the fluorides into the corresponding oxides, which can provide fundamental

收稿日期: 2016-04-27; 修订日期: 2016-12-05

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目 (No. XDA02030400)

作者简介: 郑小北 (1985—), 男, 安徽宿州人, 硕士, 放射化学专业, E-mail: zhengxiaobei1112@163.com

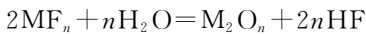
\* 通信联系人: 刘玉侠 (1979—), 女, 安徽阜阳人, 博士, 副研究员, 无机化学专业, E-mail: liuyuxia@sinap.ac.cn

information for the following experiments in the aqueous-reprocessing process.

**Key words:**  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  molten salt; pyrohydrolysis; dissolution; ion chromatography

钍基熔盐堆是第四代反应堆核能系统的六种候选堆型之一,是瞄准未来 20~30 年后核能产业发展的需求。第四代核能系统的预定目标是具备核燃料长期稳定供应、核废物最小化、本征安全性、物理防核扩散和经济性等要求<sup>[1]</sup>。钍基熔盐堆的燃料由锂、铍、钍、铀的氟化物组成,反应堆运行一段时间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水法后处理均是建立在氧化物体系基础之上。钍基熔盐堆出堆燃料经干法邻堆或在线处理可及时回收大部分的  $\text{UF}_4$ 、 $\text{LiF}$  和  $\text{BeF}_2$ ,以对燃料和载体盐循环使用并减少其必要邻堆用量;另外,由于强放射性氟化物不利于最终的废物处置,需将其转化为氧化物进一步处理。因此,利用成熟的水法技术进一步回收干法尾料中的 U、Th、Li、Be 及实现氟化物至氧化物的转化对于资源充分利用及废物合理处置都具有十分重要的意义。

氟化物至氧化物固体的转化可利用高温水解技术实现,该技术是在高温条件下将水蒸气通过氟化物,使其与之反应并转化为相应氧化物,通过对水解终产物组分及末端吸收液中氟含量大小来判断水解效率的方法<sup>[2-4]</sup>,其反应方程式如下所示:



该技术自 19 世纪初发展起来,最初被用来测定冰晶石及岩石等固体物质中氟的含量大小<sup>[5-7]</sup>,随着技术的发展目前已应用在很多方面,例如国标中二氧化铀芯块中氟含量的测定<sup>[8]</sup>、放射性废液中氟含量的测定以及熔盐固溶体中金属化合物的分离等<sup>[9-10]</sup>。目前众多研究者针对不同氟化物的高温水解行为进行了研究<sup>[11-14]</sup>。

针对钍基熔盐堆乏燃料是个包含多种氟化物的混合体系,为了使高温水解技术能够更好应用于此种堆型的乏燃料后处理流程中,本实验室开展了一系列不同氟化物高温水解性质的研究,在前期实验中已完成  $\text{ThF}_4$ 、 $\text{UF}_4$ 、 $\text{SmF}_3$ 、 $\text{EuF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{DyF}_3$ 、 $\text{CeF}_3$  和  $\text{ZrF}_4$  等多种单一氟化物的高温水解实验,在一定实验条件下,部分可实现氟化物到其相应氧化物的转化。为便于后期更好地研究混合熔盐的高温水解性质,首先拟对载体盐  $\text{LiF}-\text{BeF}_2$  的高温水解性质进行研究,由于  $\text{BeF}_2$  具有高毒特性,同时 Be 与 Al 两种元素在周期表

中处于对角线位置,符合对角线规则的某些性质,且它们的氟化物均能与碱金属氟化物形成配合物,因此实验中选择  $\text{AlF}_3$  代替  $\text{BeF}_2$ ,以  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$  熔盐模拟  $\text{LiF}-\text{BeF}_2$  熔盐并对其高温水解行为进行研究。本工作利用  $\text{LiF}$  和  $\text{AlF}_3$  制备一定温度和摩尔比条件下  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  熔盐固溶体,并研究其在一定温度和时间下的高温水解行为,希望能够为后续试验的开展提供基础实验数据。

## 1 试剂与仪器

$\text{LiF}$  粉末,纯度 99.99%,上海昭沅仪器设备有限公司;  $\text{AlF}_3$  粉末,优级纯,国药集团化学试剂有限公司;  $\text{NaOH}$  固体,优级纯,国药集团化学试剂有限公司; 氩气,纯度 99.99%,上海祥塑特种气体有限公司。

X' Pert Pro MPD X 射线多晶衍射仪 (XRD),荷兰帕纳科公司; STA449F3 同步热分析仪,德国耐驰公司; Lab RAM HR 拉曼光谱仪,法国 HORIBA Jobin Yvon 公司; ICS-2100 离子色谱仪,美国热电公司。MS205DU Semi-Micro 分析天平,精度 0.01 mg,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司; 手套箱,威格高纯气体设备科技(苏州工业园区)有限公司; 熔盐制备炉、高温水解实验装置,上海大恒光学精密机械有限公司; IKA 研磨机,上海人和科学仪器有限公司。

## 2 实验方法

### 2.1 $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 熔盐的制备

根据文献<sup>[15-18]</sup>中  $\text{LiF}$  与  $\text{AlF}_3$  形成共晶盐时最低共熔点的摩尔比,称取不同摩尔比的  $\text{LiF}$  与  $\text{AlF}_3$  粉末(表 1)并在手套箱内充分均匀混合,放入玻碳坩埚中,然后放入熔盐制备炉中,反复抽气补气。在 50 min 内将温度加热到 350 °C,保温 180 min,继续加热至 900 °C,保温 180 min,最后

表 1 不同摩尔比例的  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$  熔盐

Table 1  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$  molten salt of different mole ratio

实验批次	各组分	最高加热	反应
	摩尔比	温度/°C	总时间/h
第一批 ( $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ )	66~34	900	12
第二批 ( $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ )	75~25	900	12

缓慢降温至 400 °C 再自然冷却。加热过程中通入氩气,以对熔融过程中产生的气体进行吹扫。加热炉冷却后,取出制备的熔盐放入手套箱中,使用研磨机将熔盐磨成粉末。

### 2.2 LiF、AlF<sub>3</sub> 和 Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 熔盐的高温水解

LiF、AlF<sub>3</sub> 和 Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 熔盐的高温水解实验在如图 1 所示的装置中进行,主要包括以下几部分:供气系统、水蒸气发生装置、高温反应炉和尾气吸收装置。实验步骤:将待水解的样品平铺在反应舟中,之后将其置于反应管中,程序升温,待反应管达到反应温度(650 °C)后将水蒸气通入反应管中与反应舟中的样品发生反应,水蒸气流量为 3.1 × 10<sup>3</sup> mL/min。反应 3 h 后停止通水蒸气,同时向反应管中通氩气赶走反应管中的尾气,实验中产生的 HF 用一定浓度的碱液吸收,反应炉降至室温后,打开反应管取出反应舟中的样品,溶解反应产物,通过离子色谱分析其中的 F<sup>-</sup> 浓度计算水解效率,反应产物用 X 射线多晶衍射仪分析。

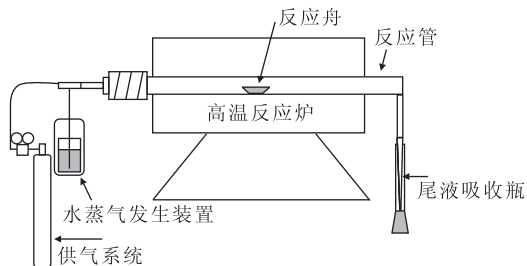


图 1 高温水解实验装置图

Fig. 1 Apparatus for pyrohydrolysis experiments

### 2.3 Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 熔盐高温水解产物的溶解实验

分别称取 0.011 7 g 和 0.013 2 g 两次高温水解产物,向其中各加入 4 mL 4 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液,室温下放置一段时间后,样品完全溶解。将样品定容至 10 mL,取出一定量样品,稀释 100 倍,使用离子色谱仪检测其中 F<sup>-</sup> 浓度。

### 2.4 测试表征

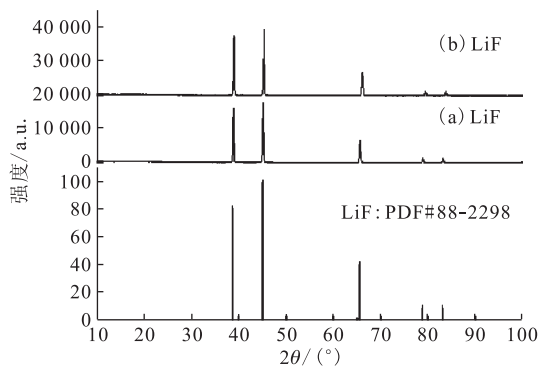
实验条件:X 射线多晶衍射仪,Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,测角范围 10°~100°;拉曼光谱仪,激发波长 532 nm,积分时间 10 s,积分次数 10 次;同步热分析仪,升降温速率 10 K/min,气氛 Ar 气,石墨坩埚;离子色谱仪,分析柱为 IonPac AS19 分离柱(4 mm × 250 mm)与 AG19 保护柱(4 mm × 250 mm),淋洗液为 KOH 0—8 min 10 mmol/L、8—20 min 35 mmol/L、20—

25 min 35 mmol/L、25.2—32 min 10 mmol/L,流速 1.00 mL/min,柱箱温度 30 °C,进样体积 200 μL,安培检测器。

## 3 结果与讨论

### 3.1 LiF 和 AlF<sub>3</sub> 的高温水解实验

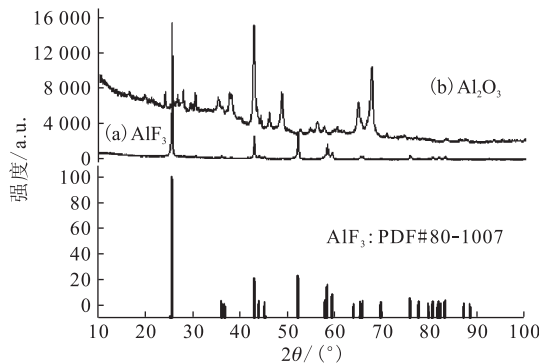
图 2、图 3 分别为 LiF、AlF<sub>3</sub> 高温水解前后及标准卡片的 XRD 谱图。从图 2、3 中可以看出, LiF 水解前后组成不变,而 AlF<sub>3</sub> 则发生了水解反应,其水解产物为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。



(a)——水解前,(b)——水解后

图 2 LiF 高温水解产物的 XRD 物相分析

Fig. 2 XRD analysis of pyrohydrolysis product for LiF



(a)——水解前,(b)——水解后

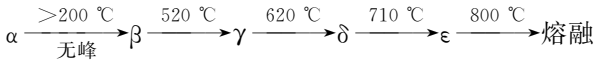
图 3 AlF<sub>3</sub> 高温水解产物的 XRD 物相分析

Fig. 3 XRD analysis of pyrohydrolysis product for AlF<sub>3</sub>

### 3.2 LiF-AlF<sub>3</sub> 熔盐的组成

图 4、5、6 分别为制备的 LiF-AlF<sub>3</sub> 盐的 XRD、拉曼和 TG-DSC 谱图。由图 4 可以看出,第一批次实验的熔盐组成为 Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 和过量的 AlF<sub>3</sub>,第二批次实验的熔盐组成为 Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 和过量的

LiF;图5所示的拉曼谱图中,在波数为 $560\text{ cm}^{-1}$ 附近可以观察到1个很强的Raman峰,这个峰对应的铝氟离子团类型为 $\text{AlF}_6^{3-}$ ,与冰晶石晶体中 $\text{AlF}_6^{3-}$ 正八面体的振动波数一致<sup>[19-20]</sup>;图6中,从TG-DSC曲线可以看出,在 $520$ 、 $620$ 、 $710$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时质量没有发生变化,只有反应热的变化,可知在不同温度时, $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 盐发生了晶型转变<sup>[21-22]</sup>:



从TG曲线可以看出,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 附近时,制备的盐由于LiF的挥发而出现了失重现象。

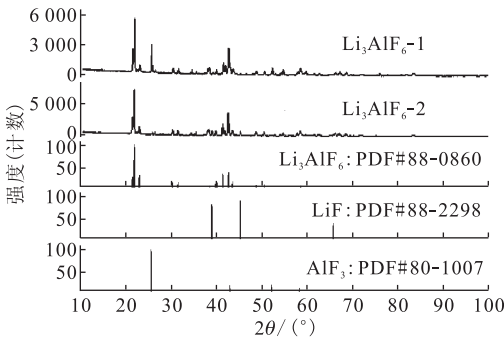


图4 制备的LiF-AlF<sub>3</sub>熔盐的XRD物相分析  
Fig. 4 XRD analysis of LiF-AlF<sub>3</sub> molten salt

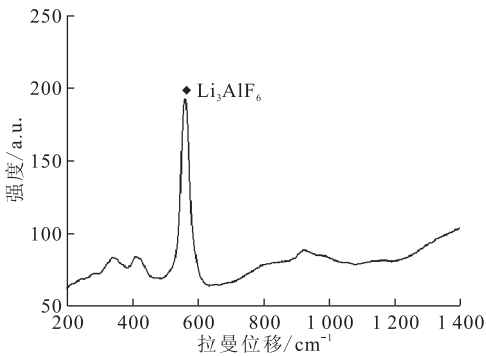
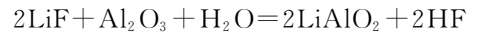
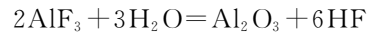


图5 制备的LiF-AlF<sub>3</sub>熔盐的拉曼谱图  
Fig. 5 Raman analysis of LiF-AlF<sub>3</sub> molten salt

### 3.3 Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 熔盐的高温水解与水解产物溶解实验

图7为两批次Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>盐高温水解产物的XRD谱图。由图7可以看出,两批次该盐的高温水解产物均为稳定相的 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ,产物组成的晶胞参数分别为 $a=b=0.5169\text{ nm}$ , $c=0.6268\text{ nm}$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,未发现LiF、AlF<sub>3</sub>及原料盐。可能的反应机理为:Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>在水解过程中,其中的AlF<sub>3</sub>水解为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对氟化物的高温水解有加速作用<sup>[5,23]</sup>,因此其可与LiF反应生成终产

物LiAlO<sub>2</sub>,可表示为:



将水解产物溶解后使用离子色谱法检测其中的F<sup>-</sup>浓度,在实验条件下未检测到F<sup>-</sup>峰,表明在现有的实验条件下可实现Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>氟化物熔盐到其氧化物的转化。

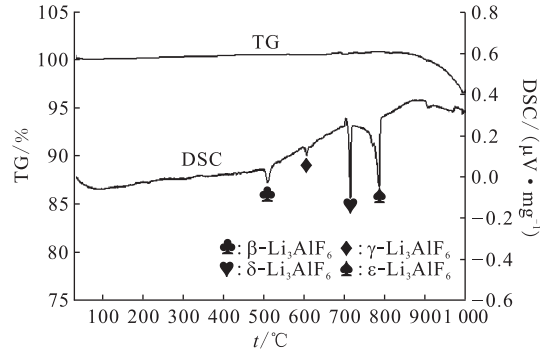


图6 制备的LiF-AlF<sub>3</sub>熔盐的TG-DSC物相分析  
Fig. 6 TG-DSC analysis of LiF-AlF<sub>3</sub> molten salt

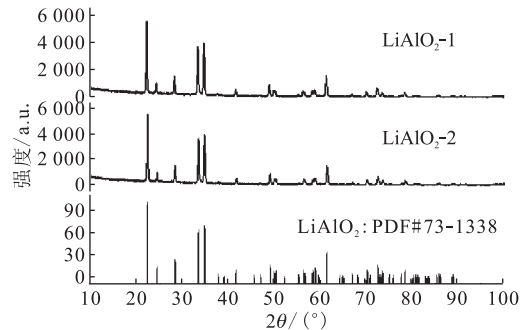


图7 Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>熔盐高温水解产物XRD物相分析  
Fig. 7 XRD analysis of pyrohydrolysis product for Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> molten salt

## 4 结论

制备了不同比例的Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>熔盐,分别采用XRD、Raman与TG-DSC等分析方法对其结构进行了分析,结果表明LiF和AlF<sub>3</sub>在一定温度及摩尔比条件下可形成不同晶型的Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>熔盐;对制备的Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>熔盐固溶体高温水解性质的研究表明,其水解产物为LiAlO<sub>2</sub>,可以实现Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>熔盐氟化物到其氧化物的转化。该实验中一系列数据的获取对即将开展的Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>与ThF<sub>4</sub>、UF<sub>4</sub>等混合熔盐固溶体的高温水解实验有一定的指导意义。

## 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Silverman H P, Bowen F J. Pyrohydrolysis of cryolite and other fluoride-bearing materials[J]. Anal Chem, 1959, 31(12): 1960-1965.
- [6] Sakurai H, Fukuda M, Hayashibe Y, et al. Determination of fluorine in standard rocks by photon activation analysis[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1997, 217(2): 267-271.
- [7] Itoh M, Watanabe K, Hatakeyama M, et al. Determination of <sup>36</sup>Cl in biological shield concrete using pyrohydrolysis and liquid scintillation[J]. Analyst, 2002, 127(7): 964-966.
- [8] 卢鸿琏. 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.
- [9] Sawant R M, Mahajan M A, Shah U K, et al. Pyrohydrolytic separation technique for fluoride and chloride from radioactive liquid wastes[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 287(2): 423-426.
- [10] Woo M S, Hwang S C, Shim J B, et al. Separation of zirconium from LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub> molten-salt by pyrohydrolysis[J]. <https://www.oecd-nea.org/pt/docs/iem/jeju02/sessionII-11.pdf>.
- [11] Iwasaki M, Ishikawa N. Pyrohydrolysis reactions of UF<sub>4</sub> and UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-effect of oxygen on reactions[J]. J Nucl Sci Technol, 1983, 20(5): 400-404.
- [12] 康仕芳, 赵君. UF<sub>4</sub> 水解反应动力学研究[J]. 核化学与放射化学, 1998, 20(4): 202-206.
- [13] Sawant R M, Mahajan M A, Verma P, et al. Fluoride determination in various matrices relevant to nuclear industry: a review[J]. Radiochim Acta, 2007, 95(10): 585-594.
- [14] Lee J E, Edgerton J H, Kelley M T. Pyrohydrolytic separation and spectrophotometric titration of fluorides in radioactive samples[J]. Anal Chem, 1956, 28(9): 1441-1443.
- [15] Malinovský M, Čakajdová I, Matiašovský K. Das Phasendiagramm des Systems NaF-LiF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) system LiF-AlF<sub>3</sub> [J]. Chemické Zvesti, 1967, 21(11): 794-805.
- [16] Conocar O, Douyere N, Lacquement J. Extraction behavior of actinides and lanthanides in a molten fluoride/liquid aluminum system[J]. J Nucl Mater, 2005, 344(1-3): 136-141.
- [17] Dewing E W. Thermodynamic functions for LiF-AlF<sub>3</sub> mixtures at 1293 K [J]. Metall Trans B, 1980, 11(2): 245-249.
- [18] Dewing E W. Thermodynamics of the system LiF-AlF<sub>3</sub> [J]. J Electrochem Soc: Electrochemical Science and Technology, 1976, 123(9): 1289-1294.
- [19] Ratkje S K, Rytter E. Raman spectra of molten mixtures containing aluminum fluoride I: the LiF-Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> eutectic mixture[J]. J Phys Chem, 1974, 78(15): 1499-1502.
- [20] Rytter E, Ratkje S K. Raman spectra of molten mixtures containing aluminium fluoride II: dissociation of AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> [J]. Acta Chemica Scandinavica A, 1975, 29(5): 565-566.
- [21] Garton G, Wanklyn B M. Polymorphism in Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> [J]. J Inorg Nucl Chem, 1965, 27(11): 2466-2469.
- [22] Holm J L, Jenssen B. A note on the polymorphism and structure of Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> [J]. Acta Chem Scand, 1969, 23(23): 1065-1068.
- [23] Lee J E, Edgerton J H, Kelley M T. Pyrohydrolytic separation and spectrophotometric titration of fluorides in radioactive samples[J]. Anal Chem, 1956, 28(9): 1441-1443.