

# 熔盐体系中 $UF_4$ 的氟化挥发工艺技术

孙理鑫<sup>1,2</sup>, 程治强<sup>1,2</sup>, 胡聪伟<sup>1,2</sup>, 牛永生<sup>1,2</sup>, 窦 强<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 先进核能创新研究院, 上海 201800

**摘要:** 高温氟化挥发技术是分离回收乏燃料中铀的干法分离技术之一。在  $KF-ZrF_4$  (摩尔分数为 42%-58%, FKZr) 熔盐体系中进行铀氟化挥发实验, 并将傅里叶红外光谱技术用于氟化过程的在线监测, 通过低温多级冷凝方式收集挥发产物  $UF_6$ 。氟化反应后熔盐中的铀质量分数降至  $2.5 \times 10^{-3} \%$  以下,  $UF_4$  的转化率高于 99.9%, 产物冷凝回收率达到 90% 以上。结果表明: 红外光谱在线监测技术可用于熔盐体系铀氟化反应过程的监测, 氟化挥发过程对模拟裂片元素, 尤其是碱金属和稀土元素去污效果较好, 去污因子为  $10^3 \sim 10^5$ 。

**关键词:** 熔盐;  $UF_4$ ; 氟化挥发;  $KF-ZrF_4$

**中图分类号:** TL244      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-9950(2020)02-0078-07

**doi:** 10.7538/hhx.2020.YX.2018113

## Fluorination Process of $UF_4$ in Molten Salt

SUN Li-xin<sup>1,2</sup>, CHENG Zhi-qiang<sup>1,2</sup>, HU Cong-wei<sup>1,2</sup>, NIU Yong-sheng<sup>1,2</sup>,  
DOU Qiang<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. Center of Excellence Thorium-Based Molten Salt Reactor Energy System,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract:** Fluoride volatility method is regarded as a promising advanced pyrochemical reprocessing technology, which can be used for separation and recovery of uranium from spent fuel. The fluorination of  $UF_4$  by  $F_2$  to produce  $UF_6$  in  $KF-ZrF_4$  ( $x=42\%-58\%$ , FKZr) has been investigated. In this study, the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used for in-situ monitoring of fluorination process. The product of fluorination,  $UF_6$ , was collected by the multi-stage condensation. After the fluorination, the uranium mass fraction in the molten salt is below  $2.5 \times 10^{-3} \%$ , the  $UF_4$  conversion rate is higher than 99.9% and the product recovery is above 90%. The results show that the fluorination process, and the in-situ monitoring of process by FTIR are feasible. In addition, the study also show that the fluorination has high decontamination efficiency for  $UF_6$  product, and the decontamination

收稿日期: 2018-12-11; 修订日期: 2019-03-04

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA02030000); 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(21501190); 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(21601201); 中国科学院青年创新促进会资助项目(2016241)

共同第一作者: 孙理鑫(1984—), 女, 浙江慈溪人, 博士, 副研究员, 从事钍铀燃料干法分离技术研究, E-mail: sunlixin@sinap.ac.cn  
程治强(1985—), 男, 湖南株洲人, 硕士, 从事钍铀燃料干法分离技术研究, E-mail: chengzhiqiang@sinap.ac.cn

\* 通信联系人: 李晴暖(1973—), 女, 浙江余姚人, 博士, 研究员, 从事核燃料后处理研究, E-mail: liqingnuan@sinap.ac.cn

窦 强(1982—), 男, 新疆伊宁人, 博士, 研究员, 从事核燃料后处理研究, E-mail: douqiang@sinap.ac.cn

factors for alkali metals and rare earth elements are 10<sup>3</sup> to 10<sup>5</sup>.

**Key words:** molten salt; UF<sub>4</sub>; fluorination; KF-ZrF<sub>4</sub>

钍基熔盐堆(TMSR, thorium-based molten salt reactor)是第四代先进反应堆型之一, TMSR核能系统项目是中国科学院先导科技专项之一<sup>[1]</sup>。由于钍铀燃料循环自身的特点<sup>[1]</sup>, 熔盐堆实现钍资源的有效利用必须实施在线或离线燃料处理。氟化挥发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, 是实现TMSR钍铀燃料闭式循环的重要技术之一<sup>[2]</sup>。

在目前所报道的熔盐堆燃料处理流程中, 铀的分离是流程的第一环节, 几乎均采用氟化挥发技术来实现<sup>[3-6]</sup>。氟化挥发技术通过将铀氟化为高价态氟化物 UF<sub>6</sub>, 利用 UF<sub>6</sub> 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、去污因子高和易于实现连续化操作等诸多优点<sup>[7]</sup>。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, 设计了一整套铀氟化挥发工艺流程。基于多年氟化挥发实验工厂的中试试验经验, ORNL<sup>[8]</sup>于1969年对熔盐反应堆实验装置(MSRE)总体积约为2 m<sup>3</sup>的LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub>(摩尔分数 $x$ 为65%-30%-5%-0.9%)燃料熔盐进行了氟化处理, 成功回收了222.6 kg铀, 铀产品的总 $\gamma$ 和 $\beta$ 去污因子分别为 $8.6 \times 10^8$ 和 $1.2 \times 10^9$ 。俄罗斯<sup>[9-10]</sup>在20世纪50年代在FREGAT工厂进行氟化挥发技术的研究, 并使用BOR-60真实乏燃料进行了多次氟化挥发实验, 结果显示: 铀的总 $\gamma$ 和 $\beta$ 去污因子可达10<sup>7</sup>, 钚的总 $\gamma$ 和 $\beta$ 去污因子约为10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>; 铀的回收率大于99%, 钚的回收率为89%~91%。

进入21世纪后, 美国在氟化挥发技术开发与应用方面又有较大进展。ORNL<sup>[11]</sup>提出了将氧化技术(voloxidation)与氟化挥发技术相结合的Trufluor流程, 用以处理快堆乏燃料和MOX元件开发。日本核燃料开发股份有限公司<sup>[12-14]</sup>, 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。捷克共和国核研究所<sup>[15-16]</sup>建设了FREDA技术线, 利用氟化挥发法(FVM), 处理轻水堆或快堆产出的难以用水法处理的超高能耗、短冷

却时间的氧化物燃料、金属燃料与碳化物燃料, 以及用于熔融盐反应堆嬗变的TRU燃料前处理等。

中国科学院上海应用物理研究所将氟化挥发工艺作为TMSR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。本工作拟在UF<sub>4</sub>和F<sub>2</sub>气固反应制备回收UF<sub>6</sub>的研究基础上<sup>[17-18]</sup>, 开展KF-ZrF<sub>4</sub>( $x$ 为42%-58%, 简称FKZr)熔盐体系的高温铀氟化挥发工艺及去污研究, 目的是验证装置在熔盐条件下使用的可靠性以及熔盐体系氟化工艺的合理性, 并尝试使用傅里叶红外光谱技术对熔盐体系氟化反应过程进行在线监测, 为实现氟化挥发产物回收和纯化的全工艺贯通以及真实燃料盐的处理提供重要经验。

## 1 实验部分

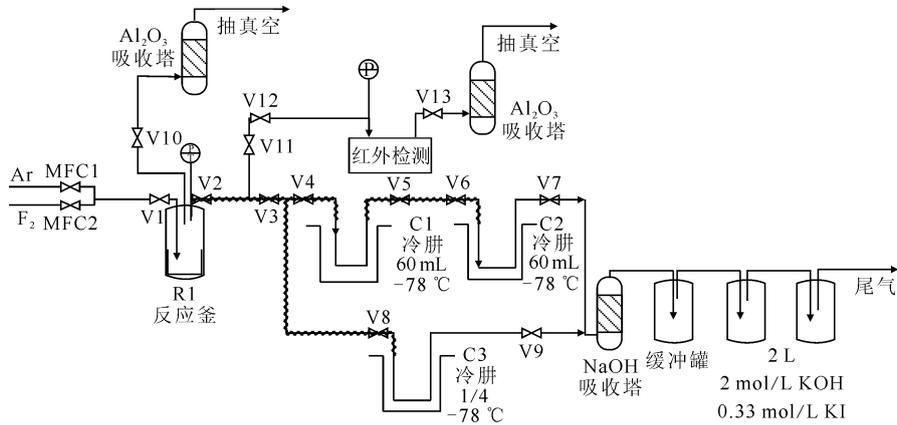
### 1.1 试剂和仪器

UF<sub>4</sub>由中核北方核燃料元件有限公司提供, 纯度大于99.9%; F<sub>2</sub>-Ar混合气(体积分数分别为20%和80%, 简称20%F<sub>2</sub>/Ar), 天津长芦华信化工股份有限公司, 其中杂质含量为: 空气体积分数小于0.05%,  $\varphi(\text{CF}_4) < 0.01\%$ ,  $\varphi(\text{HF}) < 0.37\%$ ; Ar气, 纯度为99.999%, 上海娄氧气体罐装有限公司; FKZr由中国科学院上海应用物理研究所提供; SmF<sub>3</sub>、NdF<sub>3</sub>、CeF<sub>3</sub>、CsF和Te购自Sigma-Aldrich公司, 纯度为99.99%。

Spectrum Two<sup>TM</sup>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400~4 000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率4 cm<sup>-1</sup>; X'Pert Pro MPD X射线多晶衍射仪(XRD), 荷兰帕纳科公司; 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

实验室高温熔盐铀的氟化挥发工艺流程图示于图1。在实验过程中, 熔盐置于氟化反应釜中, 20%F<sub>2</sub>/Ar进入反应釜对熔盐进行鼓泡, 气态反应产物由反应釜气体出口流至冷阱被冷凝回收, 其余气体经尾气处理后排空, 冷阱使用干冰为冷却剂。在反应釜出口设置分支气路, 出口气体可进入红外光谱仪的气体池, 进行气体产物的红外



V1—V13——阀门, MFC——质量流量控制器

图1 熔盐体系中铀氟化挥发流程示意图

Fig. 1 Process flowsheet of fluorination in molten salt

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。除尾气处理单位外,其余装置均置于落地式氩气气氛手套箱内。

### 1.3 实验方法

取约 50 g FKZr 熔盐,加入一定质量  $UF_4$ ,并按照文献[19]添加一定量的模拟裂片元素  $SmF_3$ 、 $NdF_3$ 、 $CeF_3$ 、 $CsF$  和非金属 Te,混合均匀后在手套箱内电阻炉进行熔融,制备得到含有铀和模拟裂片元素的 FKZr 熔盐。将制备得到的 FKZr- $UF_4$ -FPs 熔盐置于氟化反应釜内,盖上釜盖,保压确认装置的气密性。反应釜加热至  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,釜出口管路进行保温伴热,以  $0.2\text{ L/min}$  的流速向熔盐体系通  $20\% F_2/Ar$ ,进行氟化挥发反应。反应产生的氟化气体产物在冷阱内冷凝回收,冷阱使用干冰为冷却介质。氟化反应结束,停止通  $20\% F_2/Ar$ ,改用 Ar 对反应釜和管道进行吹扫后停止加热,待反应釜冷却至室温后打开反应器,拆除冷阱称量后置于冰箱内冷冻保存。采用傅里叶红外光谱仪对氟化挥发反应过程进行全程监测与分析,对反应前后熔盐进行 XRD 物相分析和 ICP-MS 元素浓度分析。为了考察氟化过程对模拟裂片元素的去污性,氟化反应过程中对气体产物进行取样,并利用 ICP-MS 进行元素分析,并依据公式(1)计算去污因子(DF)。

$$DF = \frac{m_0}{m_1} \quad (1)$$

式中: $m_0$ ,氟化前单位质量铀中裂片元素的质量; $m_1$ ,气体样品中单位质量铀中裂片元素的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氟化反应过程

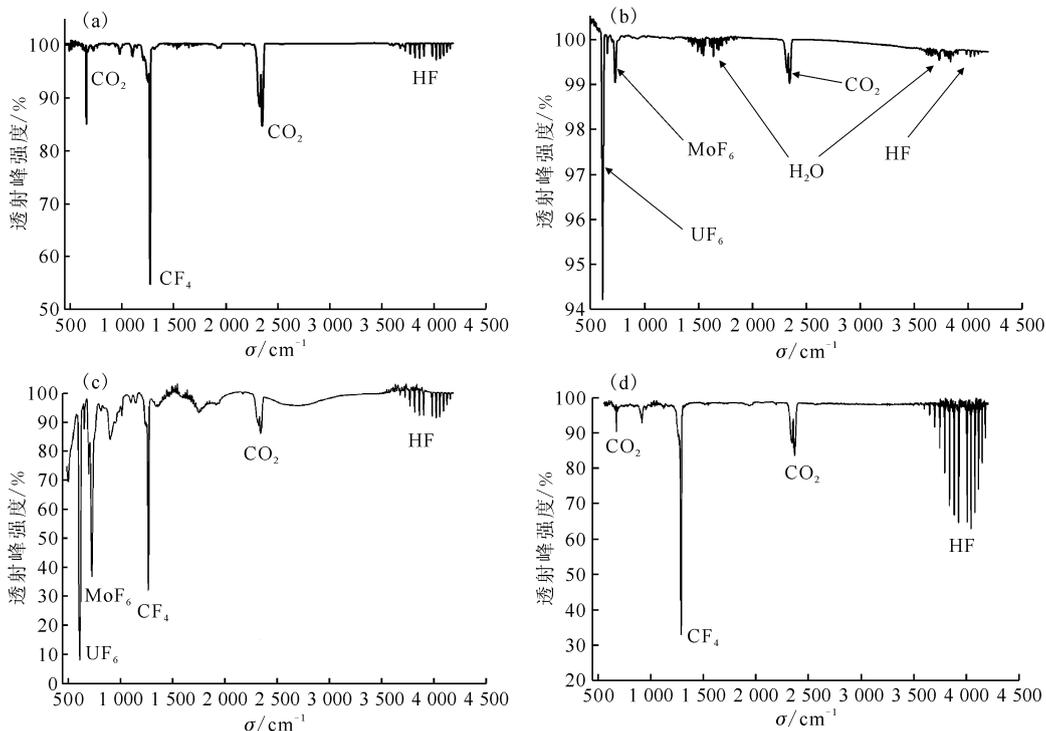
熔盐体系氟化挥发工艺流程研究中,氟化反应进程的监测具有重要意义。然而液态熔盐的氟化挥发反应在高温、强腐蚀性、密闭条件下进行,反应过程及终点的现场监测与分析具有很高难度。本研究小组前期工作中已成功将红外光谱技术应用于气固氟化反应的在线监测<sup>[17-18]</sup>,本工作尝试将该技术应用于熔盐体系氟化挥发过程的监测。为了确保实验结果的可靠性,共进行了三次实验,其中铀在熔盐中的质量分数分别为  $6.47\%$ 、 $2.43\%$  和  $2.94\%$ (样品编号 1、2、3),其余实验条件均一致。

通过支路将反应釜出口气体引入红外气体池,并利用傅里叶红外光谱仪对引入气体池的气体氟化产物进行了在线分析监测,氟化过程不同时刻的红外光谱示于图 2。由图 2 可知:氟化反应刚开始时,并未发现有  $UF_6$  生成,反应 20 min 时红外光谱检测结果显示才出现氟化产物  $UF_6$  的特征峰,32 min 时反应釜出口气流中的  $UF_6$  浓度增大。此外谱图结果显示:除主要产物  $UF_6$  外,还存在微量  $MoF_6$ 、 $HF$ 、 $CF_4$  和  $CO_2$  等物质。其中  $MoF_6$  为反应釜氟气腐蚀的产物; $CF_4$ 、 $CO_2$ 、 $HF$  为气源引入的气体杂质。而  $MoF_6$  可以通过吸附分离的方法除去,或者加强反应釜防腐措施,避免  $MoF_6$  的产生。

对不同氟化反应时刻测得的红外光谱中  $UF_6$  特征峰( $625\text{ cm}^{-1}$ 处)进行积分处理,得到不同时刻对应的特征峰峰面积。在相同的检测条件下,该峰面积大小与  $UF_6$  在气体池中的浓度成正

比<sup>[20]</sup>。由于未经过 UF<sub>6</sub> 标准物质的标定,因此实验中测得的红外光谱结果不能反映 UF<sub>6</sub> 的绝对浓度值,而是其浓度的相对变化。通过对特征峰积分处理得到反应釜出口气流中 UF<sub>6</sub> 相对浓度和氟化反应时间的关系曲线,结果示于图 3。

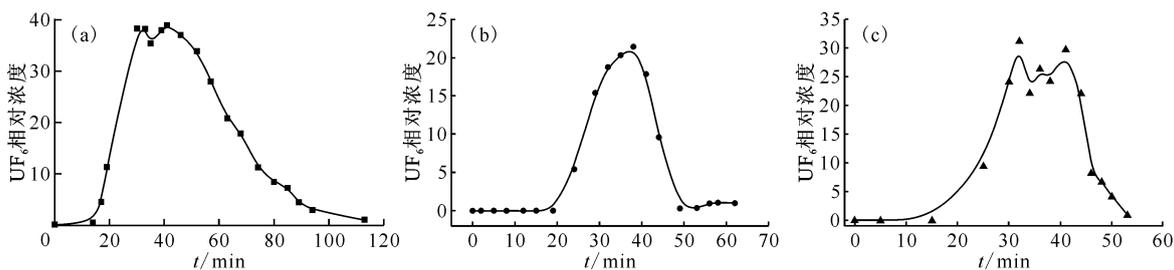
由图 3 可见,几次氟化挥发实验均存在一定的诱导期(即体系尚未生成 UF<sub>6</sub> 产物),红外监测结果显示有氟化产物 UF<sub>6</sub> 生成后,出口气体中 UF<sub>6</sub> 的相对浓度随着反应的进行逐渐变大,达到最大值后逐渐降低,直至低于红外光谱仪的检测下限。



反应时间:(a)——10 min,(b)——20 min,(c)——32 min,(d)——气源本底

图 2 氟化过程不同时刻的红外光谱

Fig. 2 FTIR at different times during fluorination



$\omega_0(\text{U})$ :(a)——6.47%,(b)——2.43%,(c)——2.94%

图 3 UF<sub>6</sub> 出口相对浓度和反应时间的关系

Fig. 3 Variation of outlet concentration of UF<sub>6</sub> with time

上述结果表明:红外光谱检测技术同样适用于熔盐体系铀氟化挥发过程监测,且该法灵敏、精度高、响应快、不干扰反应过程。

### 2.2 氟化反应效率

腐蚀问题严重制约着氟化挥发技术在干法后处理中的应用。如果能够进一步提高氟化反应速

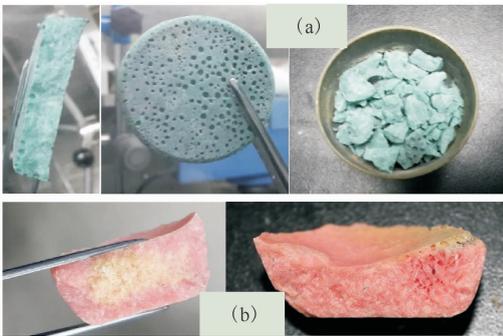
率和 F<sub>2</sub> 利用率,就可以缩短设备暴露于 F<sub>2</sub> 的时间从而减少设备的腐蚀,同时提高乏燃料处理能力。因此本研究过程中密切关注氟化反应的效率。氟化反应结果列入表 1。由表 1 可知:尽管熔盐中初始铀浓度略有差异,但是氟化后熔盐中铀质量分数均低于  $2.5 \times 10^{-3} \%$ ,最终铀转化率

均大于 99.9%，且氟化反应平均速率为 2.04~2.60 g/h (计算如式(2))，差异也并不显著。FKZr-UF<sub>4</sub> 熔盐氟化前熔盐呈绿色，氟化后均为桃粉色(图 4)。前者是由熔盐中的 UF<sub>4</sub> 引起，后者由腐蚀产物 Cr 元素引起。

表 1 熔盐体系铀氟化挥发实验结果

Table 1 Results of fluorination in molten salt

No.	$w_0(\text{U})/\%$	$t/\text{min}$	$w(\text{U})/\%$	U 转化率/%	$v(\text{UF}_4)/(\text{g} \cdot \text{h}^{-1})$
1	6.47	113	$7 \times 10^{-4}$	>99.9	2.60
2	2.43	62	$5 \times 10^{-4}$	>99.9	2.04
3	2.94	53	$25 \times 10^{-4}$	>99.9	2.15

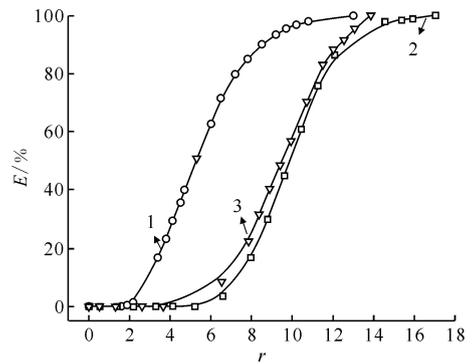
图 4 FKZr-UF<sub>4</sub> 熔盐氟化前(a)后(b)外观形貌Fig. 4 Appearance of FKZr-UF<sub>4</sub> before(a) and after(b) fluorination

F<sub>2</sub> 利用率也是评价氟化反应效率的关键参数，一般用铀的挥发率与 F<sub>2</sub>/U 摩尔比的关系来表示，F<sub>2</sub>/U 摩尔比是指使用的 F<sub>2</sub> 摩尔量与总铀摩尔量之比。氟化反应过程中 UF<sub>6</sub> 的氟化挥发率(E)与 F<sub>2</sub>/U 摩尔比(r)的对应关系曲线示于图 5。由图 5 可知：初期随着 F<sub>2</sub> 的通入，F<sub>2</sub>/U 摩尔比值迅速增加，但尚未有 UF<sub>6</sub> 生成，此时 F<sub>2</sub> 利用率较低；之后随着 F<sub>2</sub>/U 摩尔比值的升高，UF<sub>6</sub> 的氟化挥发率快速增加，可见该阶段 F<sub>2</sub> 利用率较高，氟化效率较高；当 UF<sub>6</sub> 的氟化挥发率达到 85% 后，F<sub>2</sub>/U 摩尔比值继续升高，UF<sub>6</sub> 的氟化挥发率变化趋缓，此时氟化效率也逐渐趋缓。也即，当 UF<sub>6</sub> 的氟化挥发率小于 85% 时，F<sub>2</sub> 的利用率相对较高，氟化效率高；之后随着反应的进行，熔盐中铀浓度不断降低，F<sub>2</sub> 利用率减小，氟化效率降低。该曲线的变化趋势和文献[21]报道一致。然而为使熔盐中铀含量降低到废盐标准，即铀质量分数小于  $2.0 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-5}$  [22]，在 F<sub>2</sub> 利

$$v(\text{UF}_4) = \frac{m_0(\text{UF}_4) - m(\text{UF}_4)}{t} \quad (2)$$

式中： $v(\text{UF}_4)$ ，氟化反应平均速率，g/h； $m_0(\text{UF}_4)$  和  $m(\text{UF}_4)$  分别为反应前、后的 UF<sub>4</sub> 质量，g； $t$ ，反应时间，h。

用率较低的情况下，仍需通入一定量的 F<sub>2</sub>。


 $w_0(\text{U})$ : 1—6.47%, 2—2.43%, 3—2.94%
图 5 UF<sub>6</sub> 氟化挥发率与 F<sub>2</sub>/U 摩尔比关系曲线图Fig. 5 Relation curves of UF<sub>6</sub> volatility rate with F<sub>2</sub>/U mole ratio

### 2.3 氟化产物冷凝回收率

铀氟化挥发反应产生的 UF<sub>6</sub> 在两级 -78 °C 冷阱中被冷凝收集，红外检测结果显示冷凝收集的氟化产物组成主要为 UF<sub>6</sub>，此外还有水解产物 HF 和腐蚀产物 MoF<sub>6</sub>，经检测杂质总质量分数约为 10%。由产物冷凝回收率(表 2)结果可知，氟化产物的冷凝回收率高于 90%，可见多级冷阱收集的方法可以有效收集氟化产物。

### 2.4 模拟裂片元素的去污因子

氟化反应生成易挥发的 UF<sub>6</sub> 既实现了铀的提取，同时也实现了与钍、镤(钍铀循环)或者镎、钷(铀钷循环)以及大多数稀土元素和碱土金属裂变产物的分离。为了考察氟化反应过程对模拟裂片元素的去污情况，向熔盐体系加入一定量的模拟裂片元素，并在氟化反应过程中对反应釜出口

表2 铀氟化挥发产物的冷凝回收率  
Table 2 Condensate recovery of fluorination test product

No.	熔盐中 U 含量 <sup>1)</sup>		$\Delta m/g$	冷阱增重/g (以 U 计)	冷凝回收率/%
	$w_0(U)/\%$	$x/\%$			
1	6.47	$7 \times 10^{-4}$	3.42	3.10	91
2	2.43	$5 \times 10^{-4}$	1.34	1.26	94

注:1) ICP-MS 检测分析

2)  $\Delta m$ , 熔盐中 U 的质量变化

气体进行取样并检测其中元素含量。各模拟裂片元素氟化物的沸点、挥发性<sup>[15,19]</sup>列入表3。熔盐中各元素的加入量( $w$ )及氟化后气体检测分析结果( $\rho$ )列入表4。根据公式(1)计算得到铀产品去污因子,结果列入表5。由表5可知:氟化反应过程碱金属和稀土元素的去污因子均较高,去污因子为 $10^3 \sim 10^5$ ,去污效果较好。如表3所示,碱金属和稀土氟化物沸点较高,因此对其去污在于化学反应阶段。而 Te 的去污因子较低,原因为氟化过程中 Te 被氟化生成  $TeF_6$ ,该化合物沸点为 $-38.6^\circ C$ ,常温下为易挥发物质,因而去污因子较低。

表3 模拟裂片元素沸点及挥发性<sup>[15,19]</sup>

Table 3 Boiling points and volatilities of simulated fission product elements<sup>[15,19]</sup>

元素	化学形式	沸点/ $^\circ C$	挥发性
锕系元素	$UF_6$	56.5	挥发
碱金属	CsF	1 231	不挥发
稀土金属	$SmF_3$	2 330	不挥发
	$CeF_3$	2 330	不挥发
	$NdF_3$	2 300	不挥发
非金属	$TeF_6$	$-38.6$	挥发

表4 模拟裂片元素浓度

Table 4 Concentrations of simulated fission product elements

裂片元素	$w_0(U) = 6.47\%$		$w_0(U) = 2.43\%$		$w_0(U) = 2.94\%$		
	$w/\%$	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	$w/\%$	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	$w/\%$	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	
锕系元素	U	6.5	$6.4 \times 10^{-3}$	2.4	9.0	2.9	$9.0 \times 10$
碱金属	Cs	$2.3 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$	$9.9 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-4}$
稀土金属	Sm	$1.9 \times 10^{-1}$	$4.8 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-1}$	$4.0 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-1}$	$2.1 \times 10^{-3}$
	Ce	$1.7 \times 10^{-1}$	$4.0 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-1}$	$1.2 \times 10^{-1}$	$1.8 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-4}$
	Nd	$1.7 \times 10^{-1}$	$6.8 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-1}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-1}$	$1.2 \times 10^{-3}$
非金属	Te	$2.6 \times 10^{-2}$	N	$2.5 \times 10^{-2}$	N	$1.5 \times 10^{-1}$	$4.8 \times 10^{-2}$

注:N 表示元素浓度低于检测下限

表5 模拟裂片元素的去污因子

Table 5 Decontamination factors of simulated fission product elements

样品	碱金属	稀土金属			非金属
	Cs	Sm	Ce	Nd	Te
1	$1.9 \times 10^3$	$3.8 \times 10^3$	$4.4 \times 10^3$	$2.4 \times 10^3$	
2	$9.3 \times 10^3$	$1.7 \times 10^5$	$5.3 \times 10^4$	$2.7 \times 10^5$	
3	$7.4 \times 10^3$	$2.8 \times 10^3$	$3.9 \times 10^4$	$4.4 \times 10^3$	$9.5 \times 10$

盐体系铀氟化挥发实验,得到以下结论。

1) FKZr 熔盐体系中  $UF_4$  与  $F_2$  反应生成  $UF_6$ ,挥发产物  $UF_6$  通过低温多级冷凝方式进行收集,产物回收率达到 90% 以上。

2) 氟化反应后,熔盐中的铀质量分数降至  $2.5 \times 10^{-3}\%$  以下, $UF_4$  转化率高于 99.9%。氟化反应对模拟裂片元素尤其是碱金属和稀土元素的去污因子较高,去污效果较好。

3) 熔盐体系氟化反应工艺合理、红外光谱技术在线监测方法可行。

本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

### 3 结论

利用实验室氟化挥发装置,开展了 FKZr 熔

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):365-374.
- [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,2009,36(S1):35-44.
- [3] Rosenthal M. The development status of molten-salt breeder reactors, ORNL-4812[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1972.
- [4] Mathieu L, Heuer D, Brissot R, et al. The thorium molten salt reactor: moving on from the MSBR[J]. Prog Nucl Energy, 2006, 48(7): 664-679.
- [5] Uhlir J. Reprocessing of molten salt reactor fuel[J]. Transactions of the American Nuclear Society, 2009, 100: 501-502.
- [6] Li Q N. Current progress in R&D on pyroprocess technology for TMSR in SINAP[C]// In: International Pyroprocessing Research Conference, Idaho Fall, USA, Oct. 2014. 2014: 19-23.
- [7] Carter W L, Whatley M E. Fuel and blanket processing development for molten salt breeder reactors, ORNL-TM-1852[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1967.
- [8] Lindauer R B. Processing of MSRE flush and fuel Salts, ORNL-TM-2578[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1969.
- [9] 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, 1971.
- [10] 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.
- [11] Gehin J C, Holcomb D E, Flanagan G F, et al. Fast spectrum molten salt reactor options, Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, ORNL-TM-2011/105[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 2011.
- [12] 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.
- [13] Amano O, Kawamura F, Aoi M. Verification of key technologies for FLUOREX, the new reprocessing system for LWR fuel cycle[C]//Proc Global 2003, New Orleans, Louisiana, Nov. 16-19, 2003.
- [14] Sasahira A, Kani Y, Iino K, et al. Development of FLUOREX process as a progressive LWR reprocessing system[C]//Proc Global 2007, Boise-Idaho, Sep. 9-13, 2007: 1477-1483.
- [15] Uhlir J, Mareček M. Fluoride volatility method for reprocessing of LWR and FR fuels[J]. J Fluorine Chem, 2009, 130(1): 89-93.
- [16] Uhlir J, Mareček M, Škarohlíd J. Current progress in R&D of fluoride volatility method[J]. Procedia Chemistry, 2012, 7: 110-115.
- [17] 牛永生,孙理鑫,张焕琦,等. 红外在线监测与分析方法在铀氟化挥发工艺中的应用[J]. 核技术,2014, 37(11):110601-1-110601-6.
- [18] 孙理鑫,牛永生,张焕琦,等.  $UF_4$  氟化反应及其反应动力学[J]. 核化学与放射化学,2015,37(2):71-76.
- [19] Watanabe D, Sasahira A, Hoshino K, et al. Adsorption of molybdenum hexafluoride on magnesium difluoride for uranium purification in FLUOREX reprocessing[J]. J Nucl Sci Technol, 2011, 48(12): 1413-1419.
- [20] 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.
- [21] Whitmarsh C L, Carr W H. Fuesd salt fuel pricess in the ORNL volatility pilot plant, ORNL-2918[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1960.
- [22] Miles F W, Carr W H. Engineering evaluation of volatility pilot plant equipment, CF-60-7-65[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1960.