铀、钚氧化物氯化溶解技术进展

孟照凯,林如山,陈 辉,宋文臣,王长水,何 辉,叶国安*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:氧化物的溶解过程是氧化物乏燃料熔盐电解干法后处理工艺的关键步骤,溶解产物将为后续铀钚的分 离回收提供原料。氧化物在熔盐体系中溶解度和溶解速率一般较小,为满足工艺需要,通常需要引入氯化试 剂。使用不同的氯化试剂,其溶解机理有较大差异。通过广泛的文献调研,分析比较了各种氯化试剂在氯化 过程中相关原理及特点,为我国开展铀、钚氧化物氯化溶解的研究提供指导。

关键词:铀氧化物;钚氧化物;氯化试剂;氯化溶解

中图分类号:TL241.2 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2022)03-0313-13 doi:10.7538/hhx.2022.YX.2021043

Progress in Chlorination and Dissolution Technology of Oxides of Uranium and Plutonium

MENG Zhao-kai, LIN Ru-shan, CHEN Hui, SONG Wen-chen, WANG Chang-shui, HE Hui, YE Guo-an*

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The dissolution process of oxides is a key step in the pyrochemical process of spent oxide fuel by electrolyzing in molten salt. The dissolved products will provide feeds for subsequent separation and recovery of U and Pu. The solubility and dissolution rate of oxides in molten salt systems are generally low. In order to meet process requirements, it is usually necessary to introduce chlorinating reagents. With different chlorinating reagents, the dissolution mechanism is quite different. Through extensive literature investigation, the related principles and characteristics of various chlorinating reagents in the chlorination process were analyzed and compared, which provided guidance for the research on chlorination and dissolution of U and Pu oxides in China.

Key words: uranium oxide; plutonium oxide; chlorinating reagent; chlorination and dissolution

由于世界范围内面临化石燃料和 CO₂ 的排 放限制,核能作为一种可持续能源正重新获得全 球瞩目。实现核能可持续性发展是一个关键组成 部分。使用熔盐的后处理技术,即干法后处理,是 正在开发的一个可行的选择,目前的干法后处理 方案是用熔盐电解精炼乏燃料。电解精炼只能处

1

化合物性质

1.1 铀化合物性质

理金属燃料,所以氧化物燃料必须先经过预处理 将其还原为金属形式。目前首选预处理的方法是 用 LiCl-Li₂O 熔盐电解还原氧化物。这种方法的 问题是它涉及电解还原和电解精炼两个过程, 其中动力学受到固体物质扩散的限制。本质上 电解还原和电解精炼都是低通量的。在熔盐中 进行氯化将是开发连续、高通量干法后处理方 法的关键。首先,氧化物乏燃料在熔盐中进行 氯化,这使除贵金属外的其他组分均以氯化物 的形式进入到熔盐中。然后通过电解将大部分 U分离,再电解分离U/超铀元素(TRU)。

氧化物的溶解过程是氧化物乏燃料熔盐电解 干法后处理工艺的关键步骤,溶解后进行铀钚的 分离回收。氧化物在熔盐体系中的溶解度和溶解 速率一般较小,为满足工艺需要,通常需要引入氯 化试剂。使用不同的氯化试剂,其溶解机理有较 大差异。本文概述了铀、钚氧化物和氯化物的相 关性质,主要围绕铀、钚氧化物的氯化溶解进行评 述,分析了各种氯化试剂在氯化过程中的相关原 理及特点,并对该领域工作进行了展望。

铀氧化物: UO2 是一种稳定的陶瓷材料,

286.03

UO2 受辐照时不发生各向异性变形,在高温下不引 起晶体结构变化,即使将其加热至熔点(2760℃)附 近,也不会发生严重的机械破损。U₃O₈ 是最重 要的铀氧化物之一,也是最稳定的铀氧化物, U_3O_8 至少存在三种结晶变体,通常见到的是 α -U₃O₈,在空气中很稳定,800 ℃以下其组成不发 生变化,通常作为铀的质量分析中的基准物质。 UO₃ 是铀生产工艺的中间转换产物之一。几乎 所有的铀酰盐、铀酰铵复盐、铀酸铵盐在空气中煅 烧时都可以生成 UO₃。

铀氯化物:UCl₃ 是强还原剂,熔点为835 ℃, 在 250 ℃时与 Cl₂ 反应生成 UCl₄。UCl₄ 是较为 重要的氯化物,熔点为590℃,沸点为792℃, UCl₄强烈吸湿,易潮解,易溶于水,在空气中就 被氧化,在较高温度时被氧气氧化为铀酰氯以 氯化铵,不溶于苯和乙醚,遇水、乙醇及加热至 300 ℃分解。UCl。有显著的挥发性,在潮湿的 空气中水解,与水剧烈反应,溶于四氯化碳、三 氯甲烷。

一些铀化合物的物理性质列于表 1^[1],氯化 物的挥发性随价态的增加而增加,而化学稳定性 随价态的增加而降低。这些铀化合物的热力学数 据列入表 2^[1],以确定可能的氯化反应。

颜色1)

银灰色

橄榄绿 深红色

深绿色 绿色 黑褐色

黑色

红棕色 棕色 紫褐色 墨绿色 黑褐色

黑褐色

黄色

橙黄色

化合物	相对分子质量	密度 ¹⁾ /(g•cm ⁻³)	熔点/K	沸点/K
U	238.03	19.05	1 405	4 091
UCl_3	344.39	5.44	1 114	1 930
UOCl	289.48			
UCl_4	379.84	4.87	863	1 065
UOCl_2	324.94			
UO_2	270.03	10.96	3 110	
$(\mathrm{UO})_2\mathrm{Cl}_5$	685.33			
U_4O_9	1 096.12	10.9	分解	
UCl_5	415.30	3.8	≈600	分解
UOCl ₃	360.39			
UO_2Cl	305.48		分解	
$\mathrm{U}_3\mathrm{O}_8$	842.09	8.30	分解	
$(\mathrm{UO}_2)_2\mathrm{Cl}_3$	646.42			
UCl_6	450.75	3.5	452	分解
UOCl_4	395.85			
$\mathrm{UO}_2\mathrm{Cl}_2$	340.93	5.34	851	分解

7.29

表 1 U-O-Cl 化合物的物理性质^[1] Table 1 Physical properties of U-O-Cl compounds^[1]

注:1) 298 K	下数据
------------	-----

 UO_3

分解

化人脑	$-\Delta H^{ m D}$ /	$S^{(1)}$ /	生成自由能 $(-\Delta_{\rm f}G)/({\rm kJ} \cdot {\rm mol}^{-1})$		
化合物	$(kJ \cdot mol^{-1})$	$(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	700 K	900 K	1 100 K
UCl_3	862.1	159.0	712.2	67.9	629.7
UOCl	947.3	102.9	836.8	807.2	795 ²⁾
UCl_4	1 018.8	197.23	814.6	762.3	7202)
$UOCl_2$	1 069.4	138.32	904.9	8632)	
UO_2	1 084.9	77.03	963.5	930.8	897.7
$(UO)_2 Cl_5$	2 197.4	326.4			
${f U}_4{f O}_9$	4 510.8	335.93	3 972.9	3 827.2	3 680.1
UCl_5	1 041.4	246.9	816.3	763 ²⁾	
$UOCl_3$	1 140.1	169.9	946.8	888.3	835 ²⁾
$UO_2 Cl$	1 169.4	112.5			
U_3O_8	3 574.8	282.59	3 114.0	2 994.3	2 874.5
$(\mathrm{UO}_2)_2\mathrm{Cl}_3$	2 404.5	276.1			
UCl_6	1 068.2	285.8	8122)	7602)	
UOCl_4					
$\mathrm{UO}_2\mathrm{Cl}_2$	1 145.8	150.6	1 017.7	960 ²⁾	9002)
UO_3	1 223.8	96.11	1 043.0	992.9	942.3

表 2 热力学数据^[1] Table 2 Thermochemical data^[1]

注:1) 298 K 下数据

2) 表示估算值

1.2 钚化合物性质

斩氧化物: 钚和氧可以形成多种化合物,相图示于图 1^[2]。所有钚化合物中以 PuO₂ 最为重要。
 PuO₂ 与 UO₂ 一样具有一些很理想的性质。如熔点高、辐照稳定性好、与其他金属互溶性好以及容易制备等,使它可以单独或与其他化合物(如UO₂)混合后作为动力堆的燃料使用。与铀类似,
 标也会形成非化学计量的氧化物。PuO₂ 会在
 1 400 ℃以上失去 O 形成亚化学计量的氧化物
 PuO_{2-x}。至今尚未发现钚有超化学计量的氧化
物。但是 PuO₂ 极易在表面上吸氧,因此粉末状
 PuO₂ 的 O: Pu 原子比可大于 2。



Fig. 1 Phase diagram for Pu-O^[2]

标氯化物:无水三氯化钚具有吸湿性,要在干燥或密封条件下保存。在干燥或惰性气氛下,无水三氯化钚可以长期稳定保存。在室温条件、相对湿度为40%~50%时,经过约100h无水三氯化钚被氧化成PuO₂。在100~150℃,十几小时可以将无水三氯化钚粉末氧化。PuCl₃的蒸气压方程式为:固体PuCl₃,577℃至熔点750℃时,lgp=12.726-15910/T;液体PuCl₃,750~977℃时,lgp=9.428-12587/T(p为压强)。PuCl₄不稳定,当温度在400℃以上、将氯气通过固体PuCl₃时,有气态PuCl₄生成,但PuCl₄不稳定,很容易分解为PuCl₃和氯气。

2 铀、钚氧化物氯化研究进展

2.1 铀氧化物的氯化

1) 氯气

Cl₂ 是常用的氯化试剂,可以将铀氧化物氯 化。研究者对其进行了深入的研究,研究了还原 剂种类、氯化温度、熔盐组成、氧化物原料及形态 等因素对铀氧化物氯化效果和熔盐中的形态及稳 定性的影响。

(1) 还原剂的影响

Lyon 等^[3]研究发现不使用还原剂,铀氧化物 可以通过氯气氯化得到氯氧化物 UO₂Cl₂ 溶解到 NaCl-KCl 熔盐中,反应式如式(1)-(3)。反应 式(1)的 $\Delta G = -29.2 \text{ kJ/mol}^{[4]}$ 。

$$UO_2 + Cl_2 \longrightarrow UO_2 Cl_2$$
 (1)

$$U_{3}O_{8} + 3Cl_{2} \longrightarrow 3UO_{2}Cl_{2} + O_{2}$$
 (2)

$$UO_3 + Cl_2 \longrightarrow UO_2 Cl_2 + 1/2O_2$$
 (3)

Sood 等^[5]也认为氯气单独与铀氧化物反应 形成的主要是氯氧化物 UOCl₂和 UO₂Cl₂。 Gens^[6]研究铀氯化物的挥发时,也发现有不挥发 的 UO₂Cl₂生成。Volkovich 等^[7]用氯气将 UO₂ 氯化溶解到氯化物熔盐的过程中,是将 U(\mathbb{N})氧 化成 U(\mathbb{N})溶解到熔盐中,用光谱测量和 X 射线 衍射(XRD)分析证明主产物为 UO₂Cl²⁻。

但是,使用氯气氯化 UO₂ 制备 UCl₄ 的反应 在热力学上是不利的^[4], ΔG =148.9 kJ/mol。因 此,UO₂ 转化为 UCl₄ 需要一种还原剂,生成比氯 化物更稳定的产物。C 和 CO 是最实用的满足这 一要求的还原剂,反应如式(4)、(5)。

$$UO_{2}+2C+2Cl_{2} \longrightarrow UCl_{4}+2CO$$
$$\Delta G = -214.3 \text{ kJ/mol}$$
(4)

$$O_2 + 2CO + 2CI_2 \longrightarrow UCI_4 + 2CO_2$$

$$\Delta G = -240.0 \text{ kJ/mol}$$
 (5)

首先氯气和 UO₂ 按式(1)反应,在使用 C 的 情况下,发生还原反应(6)—(8)。

$$UO_{2}Cl_{2}+C \longrightarrow UOCl_{2}+CO$$
$$\Delta G = -94.4 \text{ kJ/mol}$$
(6)

$$UOCl_2 + Cl_2 \longrightarrow UOCl_4$$

$$\Delta G = -37.0 \text{ kJ/mol} \tag{7}$$

$$UOCl_4 + C \longrightarrow UCl_4 + CO$$

$$\Delta G = -53.9 \text{ kJ/mol} \tag{8}$$

ΔG 为负值表明反应很容易进行。在使用 CO 的情况下,发生还原反应(9)、(10)。

$$UO_{2}Cl_{2} + CO \longrightarrow UOCl_{2} + CO_{2}$$
$$\Delta G = -107.3 \text{ kJ/mol}$$
(9)

$$OCI_4 + CO \longrightarrow OCI_4 + CO_2$$

$$\Delta G = -66.6 \text{ kJ/mol} \tag{10}$$

Uozumi 等^[8]认为 UO₃ 的氯化反应如式(11)、(12)。

$$2UO_3 + 6C + 3Cl_2 \longrightarrow 2UCl_3 + 6CO \quad (11)$$

$$2001_3 + 01_2 \longrightarrow 2001_4$$
 (12)

使用 C 和 CO 的氯化行为与其热力学性质基 本一致。对于化学平衡来说,固体 C 的活度为 1。 CO 总是被其他气体稀释,在 1 个大气压下的活 度小于 1。Haas 等^[9]用 CO 还原,只在反应初期 氯气的利用率较高,而使用 C 时氯气的利用率比 使用 CO 高,C 的反应速率更快。 使用 CO 的优点是提供高纯反应物可以很容易地计量和引入反应体系。过量的 CO 很容易分离出来。但是这些优势远没有 C 的高还原速率和其他优势重要。过量的 C 留在熔盐中可以持续使用,而过量的 CO 从出气口流出而损失,并且过量的 CO 会产生有毒和易燃的废气。CO 会与过量的 Cl₂ 反应,生成毒性更强的 COCl₂。C 源易于储存,有多种形式可供使用,而大量 CO 源则需要特殊的制备或储存设施。

Yang 等^[4]采用不同含量的 C 作为还原剂, 图 2 和图 3 分别给出了 600 ℃时气-固反应和气-液反应(熔盐体系)中不同 C 含量下的转化率和挥 发率。在图 2 中,还原剂在过量 5%~40%时转化率 较高,转化率为 97.9%~99.2%;而 C 含量过量 60% 和 100% 时,转化率分别降至 89.7% 和 32.6%。 过量的C阻止了还原剂与反应气体的接触,降低





of the carbon amount in gas-solid reaction at 600 $\,{}^\circ\!\!C^{[4]}$



图 3 600 ℃气-液反应时 C 含量对转化率和挥发率的影响^[4] Fig. 3 Conversion and volatilization as functions of the carbon amount in gas-liquid reaction at 600 ℃^[4]

了转化率。而对于熔盐中的气液反应,如图 3 所示,C摩尔分数过量 100%时转化率高达 99.2%。 在熔盐中通入反应气体鼓泡起到搅拌作用,使反 应气体与还原剂均匀接触,提高了利用率。

(2) 温度的影响

Yang 等^[4]考察了温度对反应的影响。首先考 察了由 UO₂ 制备 UCl₄ 的转化率和挥发率随反应 温度的变化规律,结果示于图 4。转化率随温度升 高略有提高,在 600 ℃左右挥发率急剧增加,这是 由于 UCl₄ 与未反应的氯气反应生成 UCl₅ 或 UCl₆。600 ℃时转化率达到 96.3%,800 ℃时转化 率为 98.9%,当温度从 700 ℃升到 800 ℃时转化 率从 40%上升到 70%。这是因为 700 ℃时 UCl₄ 蒸气压为 1.68×10⁴ Pa,800 ℃时蒸气压增至 1.13× 10⁵ Pa,蒸气压的迅速增加导致挥发量的增加。





600 ℃时反应时间的影响示于图 5。由图 5 可知:反应在开始时转化率迅速增加,反应 2 h转 化率达到 97.9%。最终,反应 3 h转化率为 99.7%。反应气体通入 10 min 后发现凝结产物 及少量未反应气体,在 1 h内增加缓慢,然而 1 h 后,挥发率开始急剧上升。在反应 2 h以内,通入 的氯气与 UO₂ 反应生成 UCl₄,反应 2 h后,未反 应的氯气与生成的 UCl₄ 发生反应生成高蒸气压 的 UCl₅ 或 UCl₆。它们的浓度在 2 h 时达到 39.67%,3 h时达到 73.19%。

Tsuchiya 等^[10]研究 UO₂ 与氯气进行氯化反应制备 UCl₄ 时,氯化生成了 UCl₄、UCl₅ 和 UCl₆。 从热力学的观点来看,当 Cl₂ 的压力足够高时, UCl₅可能在较低的温度下被氯化为 UCl₆。为了 制备 UCl₄,要提高反应温度,减少过量的氯气。



Fig. 5 Conversion of UO_2 to UCl_4 and volatilization of UCl_4 as functions of reaction time at 600 °C^[4]

(3) 熔盐组成的影响

在 700 °C 和 800 °C NaCl-MgCl₂ 熔盐中,氯 气几乎完全反应,铀氧化物的氯化效率达到 90%。分析表明,氯化产物中 80%~85%为 UCl₄, 15%~20%为 UCl^[1]。LaPlante 等^[11]在 NaCl-KCl 和 LiCl-MgCl₂-MgF₂ 熔盐中,通过 Cl₂-CO 混合 气鼓泡氯化 U₃O₈ 可以有效得到均相体系。研究 发现氧化物溶解速率随着熔盐组成而变化,溶解 速率会随着碱金属和碱土金属阳离子半径的增加 而加快。

(4) 氧化物原料的影响

Lyon 等^[3]发现 UO₂ 的反应速率很低,烧结并 球磨过的陶瓷 UO₂ 与氯气要反应 6 h 才能反应完 全。块状烧结 UO₂ 氯化反应速率更低,800 ℃时 与氯气反应 16 h 只有 25%的 UO₂ 反应。但是, 在熔盐中 U₃O₈ 很容易与氯气反应。在 800 ℃ 时,1 mol U₃O₈ 可以完全溶解到 2 kg NaCl-KCl 熔盐中。UO₃ 与 U₃O₈ 氯化反应速率相当。任何 给定的氧化铀的反应速率均与温度有关,温度升 高均会加快反应速率。Haas 等^[9]认为 UO₂ 好于 高价氧化物,氯化反应简单,操作方便,U(IV)有 利于生成 UCl₄,而 U(VI)会生成易挥发的 UCl₆。

2) 四氯化碳

铀氧化物与 CCl₄ 的化学反应是一个复杂的 过程,同时发生一系列气固反应。在 300 °C,CCl₄ 气体氯化 UO₂ 主要反应为:

 $UO_2 + 2CCl_4 = UCl_4 + 2COCl_2 \qquad (13)$

接着会发生慢反应:

 $UO_2 + 2COCl_2 = UCl_4 + 2CO_2$ (14) CCl₄ 与 U₃O₈ 的反应为:

 $U_3O_8+3CCl_4=2UCl_5+UO_2Cl_2+3CO_2$ (15) 然后转化成挥发的 UCl₆:

 $UO_2 Cl_2 + CCl_4 = UCl_6 + CO_2$ (16) CCl₄ 与 U₃O₈ 的总反应为^[5-6]:

 $U_{3}O_{8} + 4CCl_{4} = 2UCl_{5} + UCl_{6} + 4CO_{2}$ (17)

25 ℃时,反应式(17)的 ΔG 为一113.4 kJ/ mol^[6]。尽管反应大致如式(17)所示,但是高价 铀氯化物不稳定,相互之间转化速率快,这使准确 确定铀价态是不可能的。Sood 等^[5]认为 CCl₄ 中 含有氯气时氯化反应首先生成 UCl₄,然后转化为 挥发性氯化物 UCl₅ 和 UCl₆。

Sood 等^[5]在 400~500 ℃的范围内研究了 UO₂ 的氯化反应。UO₂ 的平均氯化速率在 400、 450 ℃和 500 ℃时分别为每小时 11%、23% 和 25%。在 350~500 ℃的范围内研究了 U₃O₈ 粉 末的氯化反应。即使在 350 ℃下,也能得到满意 的氯化效果,U₃O₈ 的平均氯化速率为每小时 25%。氯化反应首先在 350~500 ℃时生成 UCl₄,然后马上完全转化为挥发性的 UCl₅ 和 UCl₆。UCl₄ 快速转化为挥发性强的氯化物是有 利的,可以使铀在温和的操作温度下迅速从反应 区除去。挥发性的 UCl₅ 和 UCl₆ 的组成取决于 经过的温度梯度和气体中氯气含量,氯化1 mol 铀大约要用 300 mol 氯气。

CCl₄氯化铀氧化物的产物有 UCl₄、UCl₅和 UCl₅,根据其挥发性的不同,可以通过挥发分离,将 铀进行分离提纯^[5-6],或者制备高纯度 UCl₄^[12-14]。 增加氯气的分压有利于生成 UCl₅和 UCl₅,由于氯 化反应速率不受铀的挥发速率的限制,而铀的挥发 速率取决于氯气的分压,所以氯气有助于 CCl₄氯 化氧化铀^[6]。使用 Cl₂-CCl₄氯化反应产物主要为 UCl₅-UCl₅混和物,它们是挥发性的,因此可以通 过氯化物挥发回收反应堆燃料中的铀^[5,15]。 Gens^[6]在450~580℃进行了不同温度的氯化实 验。在低于450℃时完全反应需要大于 6 h,在约 500℃时反应时间减少至 2.5~3 h。但是当温度高 于 500℃时,反应时间反而增加,这是因为生成的氯 化铀熔化将反应物覆盖,减小了氧化铀与氯化试剂 的接触面积,降低了反应速率,使反应时间增加。

Yoshimura 等^[12]将 UO₂ 与 CCl₄ 在 500 °C、 真空度为 10⁻³ Pa 时反应制备高纯 UCl₄。邱履福 等^[13]采用适宜 CHCl₃ 浓度的 CHCl₃-CCl₄ 混合 氯化剂之后,主要生成 UCl₄,大大降低了 U 的挥 发损失,从而使 U 直接收率稳定在 99% 以上。 Kitawaki 等^[14]采用机械化学方法研究了低温条 件下铀氧化物的氯化。使用星式球磨机研究了用 CCl₄ 氯化 UO₂ 和 U₃O₈ 的机械化学反应。如 图 6所示,U₃O₈ 与 CCl₄ 的反应产物有 UOCl₂、 UCl₄ 和 U₂O₂Cl₅;UO₂ 与 CCl₄ 不反应。



3) 氯化氢气体

HCl气体同样可以将铀氧化物氯化^[16],但是 在热力学上HCl氯化铀氧化物是不利的,可是由 于HCl气体溶解到熔盐中后,生成HCl^{1-x}配合 物(x为3~4),提高了HCl气体的反应活性,并 且由于通入HCl气体,将生成的水不断排出,平 衡一直被打破,反而可以促使氯化反应进行, 图7^[16]为HCl氯化UO₂的氯化效果。





在 450~550 ℃,温度升高,氯化速率加快,如 图 8 所示,在 550 ℃时,氯化率达到 99%以上需 要约 340 min,而在 450 ℃时,氯化 510 min 后氯 化率为 91%。粒径小的 UO₂ 溶解速率快,粒径 小于 500 μ m 的颗粒溶解速率为 1×10⁻⁸~2.5× 10⁻⁸ mol/(kg•s)。

4) 其他氯化试剂



除了氯气、CCl4、HCl 气体,研究者对其他无盐

氯化试剂也进行了研究,如碳酰氯(COCl₂)^[5,17]、 PCl₅^[5]、二氯亚砜(SOCl₂)^[12,17]、六氯丙烯 (C₃Cl₆)^[5,12,17]、一氯化硫(S₂Cl₂)^[17]等。

在常压下,二氯亚砜、六氯丙烯是很有效的氯 化试剂,在 350 ℃时可以很容易地氯化 UO₂、 UO₃和 U₃O₈,其中 UO₂的氯化产物中 UCl₅含 量最少。S₂Cl₂和 U₃O₈反应生成 UCl₄,在250 ℃ 时开始反应,450 ℃时反应完全。以氯气为载气 时可以减少产物中的硫污染物,过量的氯气会生 成 UCl₅。六氯丙烯可以和铀氧化物快速反应,并 且转化率高。COCl₂与 U₃O₈在 450 ℃开始反 应,900 ℃时反应完全,但是在 500 ℃以上时, COCl₂会分解形成积碳;COCl₂与 UO₂反应的起 始温度会低一些。在高压时,SOCl₂和 S₂Cl₂氯 化率很高,其中使用一氯化硫时产物中会含有硫。

除了无盐氯化试剂,研究者也对 AlCl₃^[3,7,18]、 ZrCl₄^[19-21]和 MoCl₅^[22]等金属氯化物做氯化试剂 进行了大量探索性研究。

Lyon 等^[3]证明氯化铝是一种有效的氯化试 剂,可以将 UO₂ 溶解到碱金属氯化物熔盐中,产 物为 UCl₄ 和 Al₂O₃。Dai 等^[18]研究了 UO₂ 在 AlCl₃ 熔盐中的溶解性。结果表明在 $x(UO_2) =$ 4%和 $x(AlCl_3) = 96\%$ 的熔盐中,温度为 216 °C 时,UO₂ 可以完全溶解。通过紫外-可见光谱分 析,证明 UO₂ 被氯化为 UCl₄,UCl₄ 与 AlCl₃ 结合 以 U(AlCl₄)_xCl_{4-x}的形式存在于熔盐中。同时 Dai 还通过比较发现 UO₂ 在 MgCl₂ 和 CaCl₂ 熔 盐中的溶解性均小于在 AlCl₃ 熔盐中的溶解性。 Volkovich 等^[7]研究了在氧气存在时 UO₂ 与 AlCl₃ 的反应。650 °C 时向含 UO₂ 的 LiCl-KCl 熔盐中加入 AlCl₃, x_0 (AlCl₃)=0.5%,氯化溶解 的主产物为 UO₂Cl²⁻(式(18))。

 $6\mathrm{UO}_2 + 4\mathrm{AlCl}_4^- + 3\mathrm{O}_2 + 8\mathrm{Cl}^- \longrightarrow$

 $6UO_2Cl_4^{2-}+2Al_2O_3$ (18)

Sakamura 等^[21]报道了 ZrCl₄ 和 Zr 在 500 ℃ 可以将 LiCl-KCl 熔盐中的 UO₂ 氯化。Jurovitzki 等^[19]和 Jeon 等^[20]以 ZrCl₄ 和 Zr 为氯化试剂将 U₃O₈ 进行了氯化,反应如式(19)。

 $4U_3O_8 + 9ZrCl_4 + 7Zr \longrightarrow 12UCl_3 + 16ZrO_2$ (19)

Jurovitzki 等^[19]用循环伏安法(CV)在氯化 前和氯化后进行了电化学分析,结果示于图 9,证 明氯化产物为 U³⁺。

Eun 等^[23]以 NH₄Cl 和 Zr 为氯化试剂,研究 了 UO₂ 的氯化过程,考虑到 NH₄Cl 的升华温度



图 9 650 ℃时 LiCl-SrCl₂-CsCl 熔盐(a)和氯化 1 h 后含 UCl₃ 的 LiCl-SrCl₂-CsCl 熔盐(b)的 CV 图^[19] Fig. 9 Cyclic voltammogram of LiCl-SrCl₂-CsCl(a) and LiCl-SrCl₂-CsCl containing UCl₃ after chlorination for 1 h(b) at 650 ℃^[19]

(337 °C),确定了反应温度为 300~320 °C。图 10 为 UO₂ 氯化产物的 XRD 图。由图 10 可知:在 300 °C和 310 °C时结果相似,由于产物中只有少 量 UCl₃,还包括 $Zr_2O_{\tau}ZrO_2$ 和 $ZrCl_2(Zr_6Cl_{12})_{\tau}$ 320 °C时 Zr 氧化物的衍射峰比 300 °C和 310 °C 时的衍射峰强,说明在 320 °C时更容易氯化。通 过提高固体反应物(UO₂ 、NH₄Cl 和 Zr)接触面积 和增加氯化试剂用量可提高氯化效率。



Sato 等^[22]以 MoCl₅ 为氯化试剂,将 U₃O₈ 和 UO₂ 转化为氯化物。在这种情况下,MoCl₅ 既是 氯化试剂,又接受氧,反应如式(20)、(21)。

 $UO_{2}+2MoCl_{5} \longrightarrow UCl_{4}+2MoOCl_{3} \quad (20)$ $U_{3}O_{8}+4MoCl_{5} \longrightarrow 3UCl_{4}+4MoO_{2}Cl_{2} \quad (21)$

如图 11 所示,在 300 °C时,MoOCl₃ 和 MoCl₅ 的蒸气压(3.46×10⁴ Pa 和 1.46×10⁵ Pa)比 UCl₄ 的蒸气压(3.44×10⁻⁴ Pa)高 8~9 个数量级,因此 可以通过梯度温度挥发将其分离。



Fig. 11 Vapor pressures of molybdenum oxychlorides, $MoCl_5\,,\;UCl_4\;\;and\;ZrCl_4^{\text{[22]}}$

图 12 给出了 UO₂ 粉末与 MoCl₅ 在 300 ℃ 反应得到的产物照片。从绿色产物中挥发分离的 副产物在低温区聚集,颜色为棕黑色。XRD 分析 结果示于图 13。由图 13 可知:绿色产物为 UCl₄, 也会有少量中间体 UOCl₂ 存在;副产物为 MoCl₅ 和 MoOCl₃。

2.2 钚氧化物的氯化

1) 氯气

与氯化铀氧化物相同,氯气也是氯化 PuO₂ 有效的氯化试剂,由于 PuO₂ 比铀氧化物活性低, Cl₂ 氯化的反应速率慢,同样需要 C 做为还原剂 进行碳氯化生成 CO₂,能够降低初始氯化温度。







在 LiCl-KCl 熔盐体系中,用碳氯化方法氯化 溶解 PuO₂,反应为式(22)。

PuO₂+C+2Cl₂ →PuCl₄+CO₂ (22) Pu(Ⅳ)只在氯气气氛下比较稳定,反应时熔盐 中有氯气,熔盐颜色为绿色。反应后氯气被去除后, Pu(Ⅳ)被还原成蓝色的 Pu(Ⅲ)^[17,24-25](式(23))。

 $PuCl_4 \longrightarrow PuCl_3 + 1/2Cl_2$ (23)

Vorobei 等^[26]研究了熔盐性质、氯气溶解度、 氯化温度、钚浓度、氯气分压等因素会影响 PuO? 溶解度和熔盐中钚价态比例及稳定性。在由 Li 到 Cs 的氯化物熔盐体系中,碱金属与氧离子配 位能力逐渐增强,氧离子极化能力变强,Pu(IV) 稳定性越来越好。在 NaCl、KCl、NaCl-KCl、LiCl-KCl 熔盐体系中,Pu(Ⅲ)与 Pu(Ⅳ)保持平衡,从 KCl 到 NaCl,Pu(Ⅲ)稳定性提高。只有在 RbCl 和 CsCl熔盐中,Pu(VI)含量可以检测到。Pu(VI)在 CsCl中稳定性比在 RbCl 中好,随着温度升高和 钚浓度增加,Pu(Ⅱ)稳定性逐渐变差。在 650~ 900 ℃,Pu(Ⅲ)含量随着温度升高而升高,并且在 熔盐中钚浓度越低,Pu(Ⅲ)含量越高。在氯气气 氛下,随着熔盐温度逐渐冷却至室温,Pu(Ⅳ)含 量逐渐升高,并且在熔盐中钚浓度越高,Pu(Ⅳ) 含量越高。

Vigier 等^[25]和 Nourry 等^[27]利用碳氯化方法 在 LiCl-KCl 熔盐体系中将 PuO₂ 氯化为 PuCl₃。 氯化后对含钚熔盐进行 CV 扫描,证明钚在熔盐 中以 Pu(II)离子形式存在^[27]。Caravaca 等^[24]也 进行了类似的研究,系统研究了在 LiCl-KCl 熔盐 体系中氯气对 PuO₂ 的氯化,进行了两种方式的 氯化,第一种氯化方式是氯气向熔盐体系中鼓泡, 第二种氯化方式是反应器密封在氯气气氛下反 应,没有进行连续鼓泡,两种氯化方式的氯化率均 可以达到 97%以上。通过溶解动力学研究,得出 两种氯化方式完全溶解以后钚浓度均大致相同 (质量分数为 0.57%~0.6%),如图 14 所示。氯 气鼓泡氯化时氯气的利用率都很低,只有 1%的 氯气参与了反应。在氯气气氛下的反应速率比氯 气鼓泡时的反应速率慢。

Rassmusen 等^[28] 报道了 Cl₂-CO 混合气氯化 PuO₂,Michelle 等^[29]比较了其不同比例混合气对 PuO₂的氯化效果。PuO₂ 投料量为 200 g、氯化 温度 500 °C、n(氯气): n(CO) = 1:1时,反应后 固体质量增加 33.7 g;n(氯气): n(CO) = 1.5:1时,质量增加 22.2 g,产物中氯质量分数为



in LiCl-KCl molten salts^[24]

14.7%(理论上 PuCl。 氯质量分数为 30.8%); n(氯气): n(CO) = 1: 1.5 时, 质量增加40.2 g,w(Cl)=24.6%。Michelle等^[29]进一步研究发现 Cl₂-CCl₄ 氯化效果比 Cl₂-CO 好。Warren 等^[15]比 较了不同比例混合气,85%(摩尔分数)Cl₂-15% CCl₄氯化效果好。研究发现由于氯气将钚化合 物转化为 PuCl₄, PuCl₄ 在钚氯化物中最易挥发。 氯化钚的挥发速率与通过体系的氯气量成正比。 尽管生成 PuCl₄ 的动力学很快,但是事实上需要 大量的氯气才能生成挥发性的 PuCl₄,在 500、 600 ℃挥发 1 g Pu 分别需要 2.8×10⁴、2.8× 10³ mol氯气。Mike 等^[30] 用 Cl₂-CCl₄ 进行了大 规模氯化 PuO₂ 实验,在 500、600 ℃氯化50 g PuO₂ 1~6 h,温度升高,反应速率加快,600 ℃约 氯化3h,并进行了10~300gPuO2氯化实验,氯 化率为 94.2%~95.4%。

2) 碳酰氯

COCl₂ 作为氯化试剂具有很高的反应活性, 是相对简单的试剂,只用一种试剂,通过一步就可 以制备 PuCl₃。在 350~400 ℃时,仅需 1.5 h 就 可以将 PuO₂ 氯化(式(24))^[31]。

 $PuO_2 + 2COCl_2 = PuCl_3 + 1/2Cl_2 + 2CO_2$ (24)

Michelle 等^[29] 在用 COCl₂ 氯化 PuO₂ 时对气体进行质谱研究时发现了碳酰氯自由基(COCl•)的生成,认为是氯气分子共价键断裂生成氯自由基,氯自由基与 CO 生成 COCl•。反应过程为式(25)、(26)。

PuO₂+COCl₂=PuOCl+1/2Cl₂+CO₂ (25) PuOCl+COCl₂=PuCl₃+CO₂ (26) 式(25)、(26)的总反应式与反应式(24)相同, 但是需要证明固相中含有 PuOCl。

Gilman^[32]使用 COCl₂ 氯化 PuO₂ 制备了 10~ 50 mg 的 PuCl₃。当放大规模(5 g)时,不能完全 被氯化,这是由于 PuCl₃ 的熔点为 760 ℃,如果氯 化反应温度选择为 700 ℃,虽然反应速率较快,但 会使局部过热处的 PuCl₃ 熔融,将 PuO₂ 覆盖,阻止 反应进行。为了防止 PuCl₃ 覆盖 PuO₂,Rasmussen 等^[28]用 COCl₂ 在振荡管反应器内进行了连续氯 化 PuO₂ 制备 PuCl₃。但是 Hopkins^[33]研究发现 在振荡管氯化反应器入口处由于温度高而容易出 现结块,增大振荡强度可以减少结块的问题,但是 会导致尾气中固体成分变多,同时调节振荡强度 时也要非常仔细,保持设备内物料分散均匀。

Sorenson^[34]系统研究了 COCl₂ 氯化 PuO₂ 时温度、粒径、煅烧时间等因素对氯化效果的影 响。在 425~525 ℃范围进行氯化,反应为一级反 应,反应活化能为 77.2 kJ/mol。PuO₂ 粒径越小 反应速率越快,PuO₂ 粒径小于 49 μ m 时,易于被 COCl₂ 氯化。PuO₂ 在 300 ℃分别煅烧 0.1、2、6、 20 h,然后在 500 ℃氯化,煅烧时间短有利于氯 化,反应速率随煅烧时间增加而减慢,可能是由于 煅烧时间越长 PuO₂ 结晶度高、渗透性差导致的。

Mike 等^[30]使用 COCl₂ 在 500 ℃氯化 PuO₂, 氯化效果比用 Cl₂-CO 作为氯化试剂时效果好。 Michelle 等^[29]也比较了 COCl₂ 和 Cl₂-CCl₄ 作为 氯化试剂的氯化效果,如表 3 所示,用 COCl₂ 氯 化时,氯化效率更高,w(Cl)接近理论值 30.8%。

表 3 COCl₂ 和 Cl₂-CCl₄ 作为氯化试剂 氯化 PuO₂ 的氯化效果^[29]

Table 3 Comparison between $COCl_2$ and Cl_2 - CCl_4 as chlorinating agents for $PuO_2^{[29]}$

氯化试剂	$w(\mathrm{Pu})/\%$	w(Cl)/%
COCl_2	69.32 ± 0.38	29.9 \pm 0.6
Cl_2 - CCl_4	69.59 ± 0.27	29.7±0.4

3) 氯化氢气体

HCl气体同样可以将 PuO₂ 氯化。Tolley^[31] 对 HCl、HCl-Cl₂ 氯化试剂进行了研究,由于 HCl 腐蚀性强,当时(1940~1950年代)没有合适的耐 腐蚀材料,没有进行系统研究。Castrillejo等^[35] 研究发现,在 LiCl-KCl 熔盐体系中,450 °C 时 HCl 的溶解速度比 Cl₂ 的溶解速率快7倍,同时 扩散系数也比 Cl₂ 大,使得 Cl₂ 氯化的速率远小 于 HCl。但是在 HCl 气体氯化 PuO₂ 的反应中, 通过热力学计算(表 4),得出在 450~550 ℃,氯 化反应的 ΔG 为正值,并且在 100 kJ/mol 以上, 是不利于氯化反应的。与氯化铀氧化物类似,氯 化 PuO₂ 时 HCl 气体在熔盐中生成 HCl^{1-x} 配合 物(x 在 3~4),提高了反应活性,并且生成的水 不断排出,促使氯化反应进行,溶解速率达到 0.2 mg/(g盐•h)^[24,35-37]。在氯化过程中,熵变 很大,因此预计氯化反应是否可行要考虑自由能, 而不是考虑反应热。然而,标准自由能大幅度降 低并不意味反应会快速达到平衡。自由能变化不 是要考虑的唯一因素,当反应产物被快速移走时, 即使自由能是增加的,反应也可以进行完全。

表 4 氯化反应自由能变化^[24] Table 4 The change of free energy of chlorination^[24]

泪座/℃	$\Delta G/(k\mathbf{J} \cdot mol^{-1})$		
血皮/ し	氯化试剂 C+Cl ₂	氯化试剂 HCl	
450	-206	100	
500	-211	108	
550	-215	116	

4) 四氯化碳

PuO₂ 的氯化也经常使用到 CCl₄ 气体^[30-31], PuO₂ 与 CCl₄ 在 500~700 ℃发生下列反应:

 $PuO_{2} + CCl_{4} \longrightarrow PuCl_{3} + CO_{2} + 1/2Cl_{2} (27)$ $PuO_{2} + 2CCl_{4} \longrightarrow PuCl_{3} + 2CO + 5/2Cl_{2} (28)$ $PuO_{2} + 2CCl_{4} \longrightarrow PuCl_{3} + 2COCl_{2} + 1/2Cl_{2} (29)$

实验研究和工艺实践证明,在 PuO₂ 氯化反 应过程中,没有发现 PuO₂Cl₂、PuOCl₃等中间产 物,固相仅为 PuCl₃和未反应的 PuO₂。尾气组成 为: $x(COCl_2) < 1\%$ 、 $x(CO) \approx 15\%$, $x(CO_2)$ 和 $x(Cl_2)$ 相等,约为 42%。这就表明氯化反应式 (27)是主反应,反应式(28)次之,而反应式(29)是 很少的,这是因为 COCl₂ 在此温度下被热分解。

CCl₄ 除了参与氯化 PuO₂ 的反应之外,在 500 ℃以上也会发生热分解,产物有 C₆Cl₆、C₂Cl₄、 C₂Cl₆、CO₂、CO、Cl₂、COCl₂、C^[30]。热分解反应不仅 被热力学计算所证明($\Delta G_{773 \text{ K}} = -0.7 \text{ kJ/mol}, \Delta G_{973 \text{ K}} = -31.1 \text{ kJ/mol},而且在 700 ℃氯化时反$ 应器壁和 PuCl₃产品上也发现了碳。

与 COCl₂ 氯化 PuO₂ 相似,CCl₄ 氯化温度过 高(>700 ℃)也会使局部过热处的 PuCl₃ 熔融, 将 PuO₂ 覆盖,即使延长氯化反应时间,也难以全 部将 PuO₂ 氯化成 PuCl₃,为此氯化反应温度在 500 ℃适宜。当使用搅拌式氯化反应器时,每批 次可氯化 500 g PuO₂,氯化速率约为 200 g/h,包 括预热和冷却时间在内,整个操作共计 8 h。

CCl₄ 无毒、不燃、没有腐蚀性,生成的副产物 也都是气体,不向熔盐体系中引入杂质。但是 CCl₄ 氯化 PuO₂ 的反应速率对 PuO₂ 的活性依赖 性很大。用草酸钚在 800 ℃以下煅烧得到的 PuO₂ 比较容易氯化,但从硝酸钚脱硝制取的 PuO₂,以及煅烧氢氧化钚制取的 PuO₂ 均难以 氯化。

5) 其他氯化试剂

除了氯气、COCl₂、CCl₄和 HCl 气体,研究者 对 CHCl₃、PCl₅、S₂Cl₂和 C₃Cl₆等其他无盐氯化 试剂也进行了研究^[15,31],使用 S₂Cl₂做氯化试剂 时,反应温度较高,对 S₂Cl₂的操作也困难,并且 会在管式炉低温区沉积硫。使用六氯丙烯回流 18 h 产率不高,并且 C₃Cl₆在室温时对不锈钢腐 蚀严重。由于这些原因对这些氯化试剂的研究没 有持续进行。

研究者也对 AlCl^[38] 和 ZrCl^[39] 等金属氯化 物做氯化试剂进行了探索性研究。在熔盐体系 中,ZrCl₄ 和 AlCl₃ 与氧的反应活性很高,可以与 PuO₂ 反应,同时还会提供 Cl⁻,生成钚的氯化物 (式(30)、(31))。

 $\operatorname{ZrCl}_4 + 2\operatorname{O}^{2-} \longrightarrow \operatorname{ZrO}_2 + 4\operatorname{Cl}^{-}$ (30)

 $AlCl_3 + 3/2O^{2-} \longrightarrow 1/2Al_2O_3 + 3Cl^{-}$ (31)

每在 LiCl-KCl 熔盐体系中以三价稳定存在, 但是其氧化物是四价的,因此需要向体系中加入 金属 Zr 做为还原剂,将 Pu(Ⅳ)还原为 Pu(Ⅲ)。 实际上是 ZrCl₄与金属 Zr 反应生成的 Zr(Ⅱ)来 做为还原剂。如果不加入还原剂,生成的 PuCl₄ 很不稳定,所以氯化时一定要加入还原剂金属 Zr,得到稳定产物 PuCl₃(式(32))。

 $PuO_2 + 3/4ZrCl_4 + 1/4Zr \longrightarrow PuCl_3 + ZrO_2$ (32)

在 500 °C下, AlCl₃ 在 LiCl-KCl 熔盐体系中以 Al₂Cl₆形式存在,经计算 Al₂Cl₆ 与 PuO₂ 在 500 °C 时反应的 ΔG 为-405.48 kJ/mol, 如式(33)。

 $6\operatorname{PuO}_2 + 4\operatorname{Al}_2\operatorname{Cl}_6 \longrightarrow 6\operatorname{PuCl}_3 + 4\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3 + 3\operatorname{Cl}_2$

 $\Delta G = -405.48 \text{ kJ/mol}$ (33)

反应的 ΔG 为负值,说明反应能够自发进行。 AlCl₃ 与 PuO₂ 反应的 ΔG 要比 ZrCl₄ 的更负,这 说明 AlCl₃ 对 PuO₂ 的氯化能力更强。

3 总结与展望

通过对铀、钚氧化物氯化溶解相关文献内容 的整理和归纳,分析比较了各种铀、钚氧化物氯化 试剂在氯化过程中相关原理、特点及相关工艺研 究等多方面内容。Cl₂的氯化能力强,操作简单, 但是腐蚀性很强,又有一定的毒性,对设备的密封 性能、防腐性能提出了很高的要求。氯气氯化时 还要引入碳等还原剂,向体系中引入杂质,会影响 最终产品的纯度和熔盐的回收处理。COCl₂作为 氯化试剂具有很高的反应活性,但是由于 COCl₂ 是剧毒气体,因此贮存和使用 COCl₂ 需要一些特 殊的安全措施,出于安全因素的考虑,COCl₂作为 氯化试剂没有广泛应用。CHCl₃、PCl₅、S₂Cl₂和 C₃Cl₆等无盐氯化试剂通常只进行了实验室规模 的研究,不易于大规模使用。使用金属氯化物做 氯化试剂时,初始反应物均为固体,加料方便,设 备简单,易于安全操作,但是会生成副产物 ZrO₂、 Al₂O₃等沉淀,向体系中引入杂质。HCl 气体和 四氯化碳毒性小,操作简单,不向熔盐体系中引入 杂质,易于安全操作,因此,在综合考虑毒性、制 备、储存、腐蚀等方面的问题,HCl 气体和四氯化 碳是易于大规模氯化溶解铀、钚氧化物的氯化 试剂。

参考文献:

- [1] Haas P A. Literature information applicable to the reaction of uranium oxides with chloride to prepare uranium tetrachloride: ORNL/TM-11955[R]. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1992.
- [2] Okamoto H. O-Pu(oxygen-plutonium) [J]. J Phase Equilib Diff, 2009, 30(6): 663-664.
- [3] Lyon W L, Voiland E E. The preparation of uranium dioxide from a molten salt solution of uranyl chloride: HW-62431[R]. Washington: Hanford Atomic Products Operation, 1959.
- [4] Yang Y S, Kang Y H, Lee H K. Estimation of optimum experimental parameters in chlorination of UO₂ with Cl₂ gas and carbon for UCl₄ [J]. Mater Chem Phys, 1997, 50: 243-247.
- [5] Sood S P, Balakrishnan P V, Hariharan A V, et al. Laboratory investigations on direct chlorination volatility processing of nuclear fuels: part II: chlorination of uranium oxides: BARC-404[R]. Bombay: Bhabha Atomic Research Centre, 1969.
- [6] Gens T A. Laboratory development of chloride vol-

atility process for the recovery of uranium directly from spent rover fuel or from its combustion ash: ORNL-3376[R]. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1963.

- [7] Volkovich V A, Bhatt A I, May I, et al. A spectroscopic study of uranium species formed in chloride melts[J]. J Nucl Sci Technol, 2002(Suppl 3): 595-598.
- [8] Uozumi K, Iizuka M, Kurata M, et al. Recovery of transuranium element from real high-level liquid waste by pyroparitioning process[J]. J Nucl Sci Technol, 2011, 48(2): 303-314.
- [9] Haas P A, Lee D D, Mailen J C. Reaction of uranium oxides with chlorine and carbon or carbon monoxide to prepare uranium chlorides: ORNL/TM-11792[R]. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1991.
- [10] Tsuchiya H, Sakata T, Suzuki T, et al. A study of production process of uranium metal by molten salt electrolysis using zinc cathode: a study of uranium chloride production step[J]. Proc Electrochem Soc, 1996, 7: 213-221.
- [11] LaPlante J P, Wenz D A, Steunenberg R K. Chlorination of uranium and fission product oxides in molten halide media: ANL-6546[R]. Illinois: Argonne National Laboratory, 1962.
- [12] Yoshimura T, Miyake C, Imoto S. Preparation of anhydrous uranium tetrachloride and measurements on its magnetic susceptibility[J]. J Nucl Sci Technol, 1971, 8(9): 498-502.
- [13] 邱履福,许贺卿,赵珺.四氯化碳及其混合氯化剂氯 化二氧化铀制取四氯化铀的研究:CNIC-00074[R]. 北京:中国核情报中心,1987.
- [14] Kitawaki S, Nagai T, Sato N. Chlorination of uranium oxides with CCl₄ using a mechanochemical method[J]. J Nucl Mater, 2013, 439: 212-216.
- [15] Warren K S, Ferris L M. Oxidation and chlorination of UO₂-PuO₂: ORNL-3977[R]. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1966.
- [16] Boussier H. Pyrometallurgical processing research programme: FIKW-CT-2000-00049[R]. France: Commissariat à l'Énergie Atomique, 2003.
- [17] Bradley D. The preparation and properties of the chlorides of uranium plutonium thorium and of the fission product chlorides: AERE CE/R-2215[R]. Berkshire: Atomic Energy Research Establishment, 1957.
- [18] Dai S, Toth L M, Metcalf D H, et al. Solubility of

uranium(N) dioxide in magnesium chloride, calcium chloride, and aluminium chloride melts: a comparative study[J]. J Phys Chem B, 1996, 100(1): 220-223.

- [19] Jurovitzki A, Simpson M. Chlorination of actinide and rare oxides for application to continuous pyrochemical reprocessing[J]. T Am Nucl Soc, 2015, 112: 67-68.
- [20] Jeon M K, Hur J M, Ahn D H. Development of chlorination process for cladding hull waste and its combination with pyroprocessing [J]. T Am Nucl Soc, 2016, 114: 209-210.
- [21] Sakamura Y J. Zirconium behavior in molten LiCl-KCl eutectic[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(3): C187-C193.
- [22] Sato T, Shibata H, Hayashi H, et al. Chlorination of UO₂ and (U, Zr) O₂ solid solution using MoCl₅[J]. J Nucl Sci Technol, 2015, 52(10): 1253-1258.
- [23] Eun H C, Kim T J, Jang J H, et al. A study on recovery of uranium in the anode basket residues delivered from the pyrochemical process of used nuclear fuel[J]. J Nucl Mater, 2018, 501: 8-12.
- [24] Caravaca C, Laplace A, Vermeulen J, et al. Determination of the E-pO²⁻ stability diagram of plutonium in the molten LiCl-KCl eutectic at 450 °C [J]. J Nucl Mater, 2008, 377: 340-347.
- [25] Vigier J F, Laplace A, Renard C, et al. Uranium(Ⅲ)plutonium(Ⅲ) co-precipitation in molten chloride[J]. J Nucl Mater, 2018, 499: 394-400.
- [26] Vorobei M P, Skiba O V, Blokhin N B, et al. Chlorination products of plutonium dioxide in melts of alkali metal chlorides[J]. Atom Energ, 1972, 33(1): 553-556.
- [27] Nourry C, Mendes E, Malmbeck R, et al. Study of thermodynamic properties of Pu-Al alloys in eutectic LiCl-KCl[C] // Proceedings of Global 2009. Paris, France, September 6-11, 2009: 1150-1155.
- [28] Rasmussen M J, Hopkins H H. Preparing plutonium metal via the chloride process[J]. Ind Eng Chem, 1961, 53(6): 453-457.
- [29] Michelle D F, Michael H W. The synthesis of plu-

tonium trichloride by chlorination of plutonium dioxide with phosgene: LA-12631-MS[R]. New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 1993.

- [30] Mike H W, Michelle D F, Keith W F. The chlorination of plutonium dioxide: LA-11256[R]. New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 1988.
- [31] Tolley W B. Plutonium trichloride: preparation by reaction with phosgene or carbon tetrachloride and bomb reduction to metal: HW-30121[R]. Washington: Hanford Atomic Products Operation, 1953.
- [32] Gilman W S. A review of the dissolution of plutonium dioxide: MLM-1264[R]. Ohio: Monsanto Research Corporation, 1965.
- [33] Hopkins H H. Status of plutonium trichloride process development([]): HW-61570[R]. Washington: Hanford Atomic Products Operation, 1959.
- [34] Sorenson R J. A thermobalance for studying the chlorination of plutonium dioxide with phosgene: HW-79141[R]. Washington: Hanford Atomic Products Operation, 1963.
- [35] Castrillejo Y, Bermejo M R, Barrado E, et al. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar CaCl₂-NaCl melt at 550 °C[J]. J Electroanal Chem, 2003, 545: 141-157.
- [36] Castrillejo Y, Bermejo M R, Pardo R, et al. Use of electrochemical techniques for the study of solubilization process of cerium-oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides[J]. J Electroanal Chem, 2002, 522: 124-140.
- [37] Meier R, Souček P, Malmbeck R, et al. Recycling of uranium from uranium-aluminium alloys by chlorination with HCl(g)[J]. Proc Chem, 2012, 7: 785-790.
- [38] Papatheodorou G, Kucera G. Vapor complexes of samarium(II) and samarium (II) chlorides with aluminum(III) chloride[J]. Inorg Chem, 1979, 18: 385-389.
- [39] Sakamura Y, Inoue T, Iwai T, et al. Chlorination of UO₂, PuO₂ and rare earth oxides using ZrCl₄ in LiCl-KCl eutectic melt[J]. J Nucl Mater, 2005, 340: 39-51.