

# CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的制备及其对 MoF<sub>6</sub> 的 吸附性能研究

李洒洒<sup>1,2</sup> 程治强<sup>2</sup> 李杨娟<sup>2</sup> 龙德武<sup>2</sup> 龚昱<sup>2</sup> 窦强<sup>2</sup> 吴明红<sup>1,2</sup> 李晴暖<sup>2</sup>

1 (上海大学 上海 200444)

2 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

**摘要** 将作为粘结剂和造孔剂的高分子羧甲基纤维素钠(Carboxymethylcellulose, CMC)、CeF<sub>3</sub>和 NaF 按 4:9:62 的质量比例混合,再加一定量的水(CMC 与水的比为 1:6),通过混捏、成形和烧结等程序制得了一种新型的 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂颗粒。通过研究 CeO<sub>2</sub>的掺杂对 NaF 吸附剂表观性质和吸附性能的影响发现:CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的比表面积为(0.84±0.04)m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,是相同条件下制得的 NaF 吸附剂的两倍以上;孔隙率为 42.2%,也优于 NaF 吸附剂;CeO<sub>2</sub>/NaF 和 NaF 吸附剂对 MoF<sub>6</sub>的饱和吸附容量相当,但 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的初始吸附速率明显大于 NaF 吸附剂;吸附于 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂上的 MoF<sub>6</sub>在 150–300 °C 单个温度段解吸附,而吸附于 NaF 吸附剂上的 MoF<sub>6</sub>在 100–300 °C 和 350–400 °C 两个温度段发生解吸,表明 CeO<sub>2</sub>的引入在一定程度上起到了稳定 MoF<sub>6</sub>的作用。在 NaF 吸附剂内掺杂 CeO<sub>2</sub>可以改变 NaF 吸附剂部分表观性质,从而改善 NaF 的吸附性能。

**关键词** NaF, 吸附剂, CeO<sub>2</sub> 掺杂, MoF<sub>6</sub>, 热重分析

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2015.hjs.38.100301

铀氟化挥发技术,是通过氟化的方法将铀化合物(如氧化铀、四氟化铀等)转化为易挥发的六氟化铀,从而实现铀的分离和纯化的一种技术。铀氟化挥发工艺具有流程短、操作简单、分离效率高、易于实现连续化操作等优点,被广泛应用于核燃料前处理中的铀转化过程。随着第四代反应堆技术的发展、钆铀混合氧化物(Mixed Oxide, MOX)元件等新型核燃料元件的出现,乏燃料干法后处理流程表现出独特的优势,相关的工艺方法也成为当前的研究热点。铀氟化挥发技术以其在铀分离回收方面难以替代的优势,成为一种有前景的新型乏燃料干法后处理工艺。美国、俄罗斯、法国、日本、捷克等国都相继开展了铀氟化挥发技术在干法后处理流程或干法与水法结合后处理流程中的应用研究<sup>[1-4]</sup>。

铀氟化挥发技术利用不同元素氟化物的挥发度差异来实现铀与大多数裂变产物、其他锕系元素的分离。在铀生成可挥发性 UF<sub>6</sub>的同时,伴有其他挥发性氟化物杂质(如 Mo、Nb 等挥发性氟化物)生成。目前吸附纯化法和冷凝精馏法是除去 UF<sub>6</sub>中气态杂质的两种主要方法,其中吸附纯化法具有装置简单、操作方便等特点,而被广泛应用。吸附纯化

法主要利用碱金属和碱土金属的氟化物在不同温度下对不同挥发性氟化物选择性吸附和解吸附实现 UF<sub>6</sub>的净化<sup>[5-6]</sup>。

性能优异的吸附剂应具有以下特点:吸附选择性好、吸附容量高、吸附与解吸速率快、重复利用率高。目前用于纯化 UF<sub>6</sub>的吸附剂主要是 NaF 颗粒<sup>[7]</sup>。由于原料和制备工艺的差异,不同研究组报道的 NaF 吸附剂的表观性质和吸附性能相差较大。Tavakoli 等<sup>[8]</sup>直接用 NaF 粉末与少量水混合,经挤压成形后烘干,制成的 NaF 吸附剂颗粒比表面和孔隙率仅为 0.11 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>和 11.4%。Stephenson 等<sup>[9]</sup>选取 NaHF<sub>2</sub>与少量水混合,挤压成形后在 N<sub>2</sub>中 538 °C 烧结,制备出比表面积为 1–2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>、孔隙率为 35%–50%的 NaF 吸附剂颗粒。张家骏等<sup>[10]</sup>也采用 NaHF<sub>2</sub>与水混合,经压制粒后,在空气气氛下烧结,温度为 600 °C,生成的 NaF 吸附剂比表面积为 0.59 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,吸附量为 1 g UF<sub>6</sub>/g NaF。由此可知,原料组成、烧结气氛和温度对吸附剂的表观性质及吸附性能影响较大。NaHF<sub>2</sub>作为原料,在制备过程中会产生大量 HF 气体,虽有利于比表面的增大,但大量 HF 对设备腐蚀严重。因此,本课题组<sup>[11]</sup>为达到使用 NaHF<sub>2</sub>增加比表面积类似效果并减弱腐

中国科学院战略性先导科技专项(No.XDA02030000)资助

第一作者:李洒洒,男,1988 年出生,2011 年毕业于山东大学,现为硕士研究生,核技术与应用专业

通讯作者:窦强, E-mail: douqiang@sinap.ac.cn

收稿日期:2015-07-06,修回日期:2015-09-19

蚀,在制备过程中,以 NaF 粉末为基体,添加了具有粘附和造孔功能的高分子羧甲基纤维素钠(Carboxymethylcellulose, CMC),但得到的 NaF 吸附剂比表面只有  $0.3\text{--}0.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。McNeese 等<sup>[12]</sup>的研究表明增大 NaF 吸附剂的比表面和孔隙率,可以明显提升吸附速率。而较快的吸附速率是氟化挥发过程中实现铀产品吸附纯化的主要指标之一。

在吸附剂中掺杂金属元素,是一种改善吸附剂吸附性能的有效方法。方玉堂等<sup>[13-14]</sup>在硅胶中掺杂  $\text{Al}^{3+}$ ,有效增大了硅胶的比表面积,并明显提高了其初期吸附速率;White 等<sup>[15]</sup>在沸石中掺杂  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 后,发现能明显提高沸石的吸附容量。Ce 作为稀土元素中热中子吸收截面最小的一种金属元素,且具有特殊的 4f 层结构,容易形成多配位的化合物。因此,本文将 Ce 元素作为首选的掺杂元素,通过改变 NaF 吸附剂的表现性质,希望起到改善吸附性能的作用。研究中重点考察了 Ce 元素的掺杂对 NaF 吸附剂的吸附容量、吸附速率、解吸附温度产生的影响。研究工作中选用  $\text{MoF}_6$  为吸附质, $\text{MoF}_6$  的挥发性能与  $\text{UF}_6$  相似,也是铀裂变产生的裂变产物,在铀氟化过程中,会随  $\text{UF}_6$  进入收集管路,从  $\text{UF}_6$  产品中去除  $\text{MoF}_6$  是吸附净化的重要研究内容。

## 1 试剂与仪器

CMC:粘度  $300\text{--}800\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,国药集团化学试剂有限公司,试剂纯;NaF 粉末:国药集团化学试剂有限公司,优级纯; $\text{CeF}_3$  粉末:国药集团化学试剂有限公司,分析纯;去离子水;自制挤出器(螺杆挤出,材质:316L);箱式气氛炉:上海久工电器有限公司;充气泵(EHEZM100,  $1.1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ );电子天平:ML503,瑞士梅特勒-托利多;真空泵:英国 Edward,抽速  $4\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ;绝压传感器(美国 Setra,  $0\text{--}13.3\text{ kPa}$ );手套箱:上海米开罗那机电技术有限公司非标定制。

相关分析仪器:比表面积及孔径分析仪(V-sorb 2800TP,北京金埃谱科技有限公司);压汞仪(Autopore IV 9505,美国麦克仪器公司);颗粒强度仪(KY-20,江苏姜堰市科苑电子仪器有限公司);X 射线多晶衍射仪(X-ray Diffraction, XRD,荷兰帕纳科公司);共焦显微拉曼谱仪(RAMAN, HR800,法国 Horiba Jobin Yvon 公司);扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, LEO1530VP, ZEISS 公司);能谱探头(Energy Disperse Spectroscopy, EDS, 牛津公司);热重分析仪(Thermal Gravimetric Analyzer, 209 F3, 德国耐驰公司)。

## 2 实验方法

### 2.1 新型吸附剂的制备及表征

本文中的新型吸附剂制备采用与文献[11]中 NaF 吸附剂相同的制备工艺条件,按确定的质量比(4:9:62)称取 CMC、 $\text{CeF}_3$  和 NaF 粉末,并均匀混合,加入一定量的去离子水(CMC 与水的比为 1:6),将混合物搅拌成一均匀稠状物,再将该稠状物放入自制挤出器中挤出成条状,切成  $\varnothing 4\text{ mm}\times 4\text{ mm}$  的圆柱形颗粒。将成形的圆柱形颗粒盛在石英表面皿上,然后放入箱式炉,在 300 min 内将箱式炉升温至  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,并保温 200 min;继续升温,在 250 min 内从  $350\text{ }^\circ\text{C}$  升温至  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 120 min,然后自然冷却。加热过程通入空气,以促进 CMC 的分解,达到造孔作用。待箱式炉冷却至室温后,将吸附剂取出,转入氩气气氛保护的无水氧含量的手套箱中保存。

采用 SEM 对吸附剂截面的微观形貌进行观察。采用 XRD 对吸附剂的组分进行分析。采用 RAMAN 对吸附剂中 Ce 的形态进行确认。采用比表面积及孔径分析仪对吸附剂比表面积进行测试。参照中华人民共和国国家标准《GB102012-88》,采用颗粒强度仪对吸附剂颗粒强度进行测试<sup>[16]</sup>。

### 2.2 吸附与解吸性能研究

利用静态吸附实验装置(图 1)考察新型吸附剂的吸附性能。首先在吸附实验前先关闭阀门  $V_1$  和  $V_7$ ,再用  $5\%\text{F}_2$  对装置钝化处理(除去装置内表面的微量水分,并减少管路内表面对  $\text{MoF}_6$  的吸附)。然后对装置抽真空后,关闭  $V_2$  和  $V_3$ ,取下吸附柱,在手套箱中称取 1 g 左右的吸附剂颗粒,置于吸附柱中。再将吸附柱连接到装置中,打开  $V_2\text{--}V_6$  和  $V_9$ ,对整个系统抽真空后,关闭  $V_9$  打开  $V_1$ ,然后通入  $5\%\text{F}_2$  至  $1\times 10^5\text{ Pa}$ ,关闭  $V_1$  后将吸附柱升温至  $100\text{ }^\circ\text{C}$  维持 30 min(以除去  $V_2$  和  $V_3$  间管路的水分)。最后打开  $V_9$  抽真空后,关闭  $V_2$  和  $V_9$ ,然后向管路充入  $\text{MoF}_6$  气体直到体系内的压力约为  $20\text{ kPa}$ ,再打开  $V_2$ ,记录吸附过程中压力表  $P_1$  读数随时间变化情况。吸附反应 6 h 后,抽真空除去剩余  $\text{MoF}_6$ ,充入  $5\%\text{F}_2$  至常压。

实验完成后,取下吸附柱,在手套箱中对实验后的吸附剂进行称量,确定  $\text{MoF}_6$  的吸附量。采用 SEM 和 EDS 线扫描分析用于观察和表征  $\text{MoF}_6$  在吸附剂内部的扩散和分布。用热重分析仪(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)对吸附  $\text{MoF}_6$  后的吸附剂进行热失重分析,样品池内的温度从室温以

10 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 800 °C，测试过程中采用 Ar 气氛保护。并对实验所得的 TG (Thermal Gravimetric) 曲线进行一阶微分，得到 DTG (Derivative Thermogravimetric) 曲线，该曲线能反映吸附剂热失重速率与温度的关系。通过分析新型吸附剂与 NaF 吸附剂的 TG/DTG 曲线，初步考察 Ce 元素的掺杂对解吸附行为的影响。

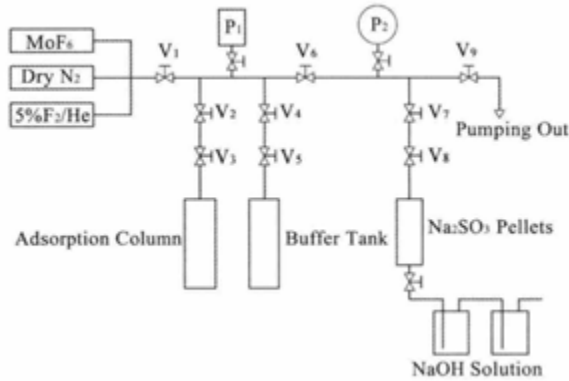


图 1 静态吸附装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of static adsorption equipment.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 新型吸附剂的表现性质

为分析新型吸附剂的化学组成，对其进行了 XRD 分析。图 2 为新型吸附剂的 XRD 图谱。从表征结果可看出新型吸附剂主要由 NaF 和 CeO<sub>2</sub> 两种组分组成（下文用 CeO<sub>2</sub>/NaF 指代新型吸附剂）。为进一步证明 CeO<sub>2</sub> 的存在，对该吸附剂进行拉曼分析。从图 3 可以看出，在 466 cm<sup>-1</sup> 处有明显的拉曼峰，为 CeO<sub>2</sub> 的特征峰，表明吸附剂中有 CeO<sub>2</sub>。在吸附剂的烧结过程中，CeF<sub>3</sub> 可能与水、氧去发生反应，生成了 CeO<sub>2</sub>，同时产生了少量的 HF 气体。该气体在一定程度上起到了造孔作用<sup>[9,17]</sup>，使 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的比表面积和孔隙率较 NaF 吸附剂有明显增大(见表 1)，CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的比表面积为(0.84±0.04) m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>，是 NaF 吸附剂的 2.4 倍。CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的孔隙率为 42.2%，是 NaF 吸附剂的 1.5 倍。利用颗粒强度仪测得 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的颗粒碎裂强度约为 20 kg·cm<sup>-2</sup>，小于 NaF 吸附剂的强度，这与比表面和孔隙率增大有关。根据文献[4,17]报道，NaF 吸附剂的颗粒破碎强度为 8 kg·cm<sup>-2</sup>，即满足工业运作的需要，按本文工艺制得的 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的颗粒碎裂强度虽不及 NaF，但足以满足工业运作的需要。

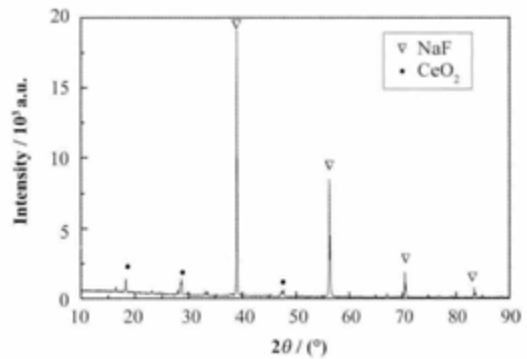


图 2 新型吸附剂的 XRD 图

Fig.2 XRD analysis of the novel sorbent.

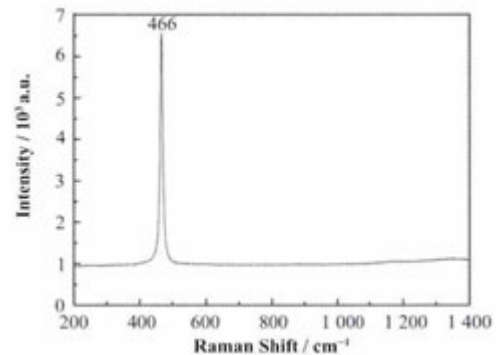


图 3 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectrum of CeO<sub>2</sub>/NaF.

表 1 吸附剂的物理性质参数

Table 1 Parameters of physical properties of sorbents.

吸附剂 Sorbent	比表面积 Specific surface area / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	孔隙率 Pore porosity / %	破碎强度 Crushing strength / kg·m <sup>-2</sup>
CeO <sub>2</sub> /NaF	0.84±0.04	42.2	20
NaF	0.35±0.03	26.7	56

烧结后的 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂颗粒呈灰白色圆柱体。通过扫描电镜对 NaF 和 CeO<sub>2</sub>/NaF 两种吸附剂的截面进行了观测，其微观形貌分别见图 4(a)和(b)。从图 4 中可以看出：NaF 吸附剂主要由表面光滑、5–10 μm 的颗粒构成；在 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂中，除了微米级颗粒外，在其表面还附着一定量的纳米级微粒。对 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂中颗粒物进行 EDS 点扫描，发现微米级的颗粒表面上没有明显的 Ce 的信号，而纳米级微粒中 Ce 的信号较强。并沿着颗粒截面直径进行多次线扫描，扫描结果见图 4(d)，从图 4(d)中可以看出，在颗粒所有检测点均检测到 Ce 元素的存在，表明 Ce 较均匀地分布在吸附剂中。

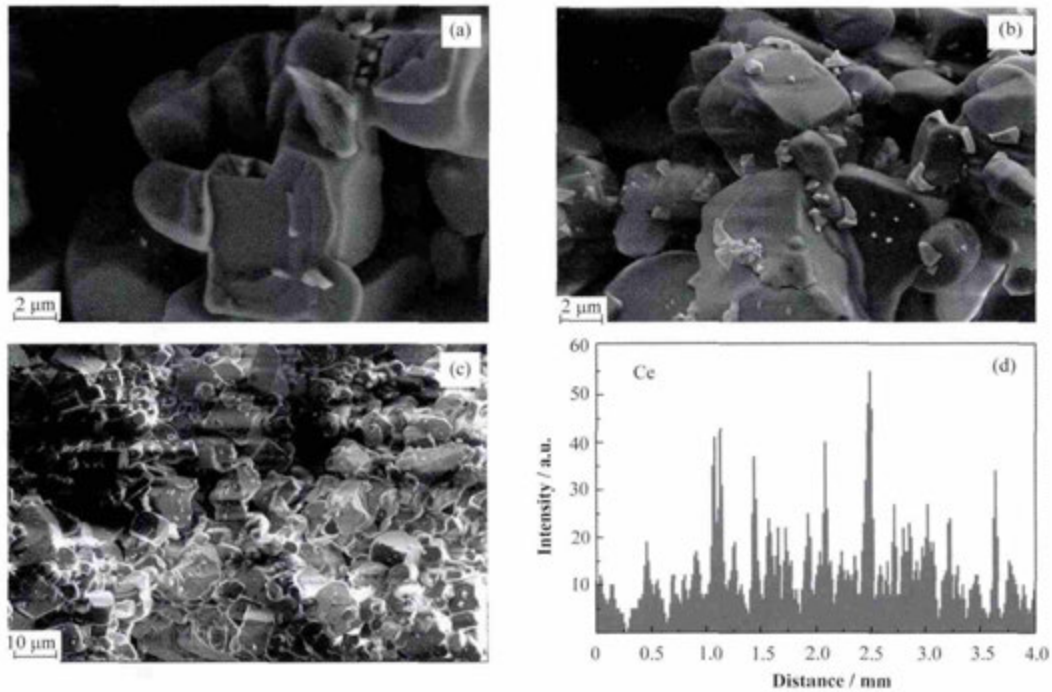


图 4 吸附剂颗粒截面的 SEM 与 EDS 图

(a) NaF $\times$ 5 000, (b) CeO<sub>2</sub>/NaF $\times$ 5 000, (c) CeO<sub>2</sub>/NaF $\times$ 1 000, (d) Ce 在 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂断面 EDS 线扫描图谱  
**Fig.4** SEM and EDS images of cross-section of sorbents. (a) NaF $\times$ 5 000, (b) CeO<sub>2</sub>/NaF $\times$ 5 000, (c) CeO<sub>2</sub>/NaF $\times$ 1 000, (d) EDS line scan pattern of Ce inside CeO<sub>2</sub>/NaF sorbent

### 3.2 CeO<sub>2</sub> 掺杂对吸附性能的影响

通过分析吸附过程中压力表 P<sub>1</sub> 读数变化, 获得 CeO<sub>2</sub>/NaF、NaF 对 MoF<sub>6</sub> 的吸附量随时间变化曲线图 5(a), 从图 5(a)中可看出, 在吸附初始阶段, CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂对 MoF<sub>6</sub> 的吸附量要明显高于 NaF 吸附剂。为进一步说明两种吸附剂在初始吸附动力学上的差异, 通过对两种吸附剂的吸附量变化曲线进行差分计算得到了相应的吸附速率曲线图 5(b), 表明在吸附的初始阶段( $t < 15$  min), CeO<sub>2</sub>/NaF 的吸

附速率要明显快于 NaF。同时结合准一级、准二级两种吸附动力学模型对 CeO<sub>2</sub>/NaF 和 NaF 吸附剂的吸附过程进行拟合, 计算结果见表 2, 准二级动力学模型能够更好地描述 CeO<sub>2</sub>/NaF 和 NaF 两种吸附剂的吸附过程。拟合得到 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂和 NaF 吸附剂的平衡吸附速率常数  $K_2$  分别为  $4.3 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$  和  $2.7 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ , 进一步说明 CeO<sub>2</sub> 掺杂后 NaF 吸附剂的初始吸附速率明显增加。

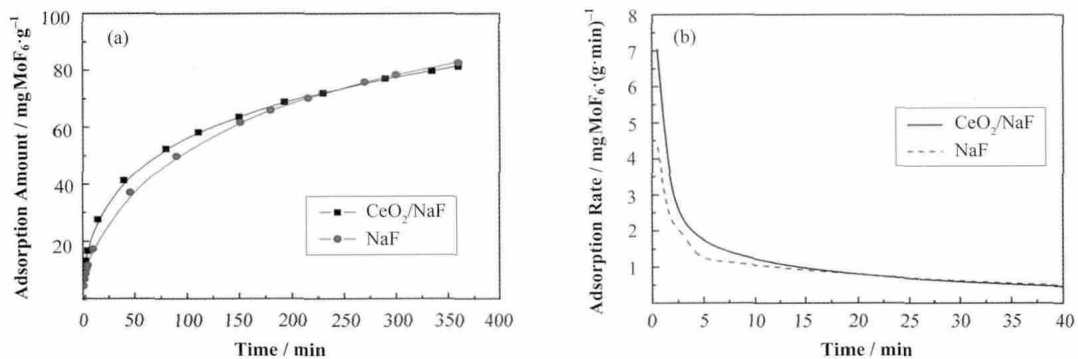


图 5 CeO<sub>2</sub>/NaF、NaF 对 MoF<sub>6</sub> 的吸附曲线(a)以及 CeO<sub>2</sub>/NaF、NaF 的初始吸附速率曲线(b)

**Fig.5** MoF<sub>6</sub> adsorption amount spectra of CeO<sub>2</sub>/NaF and NaF adsorbents vs. time (a), initial adsorption rate spectra of CeO<sub>2</sub>/NaF and NaF adsorbents (b).

表 2 两种吸附剂的准一级、准二级动力学参数  
Table 2 Parameters and correlation coefficients by pseudo-first and pseudo-second order models for adsorption processes.

吸附剂 Sorbent	准一级		准二级	
	Pseudo-first order		Pseudo-second order	
	$K_1 / \text{min}^{-1}$	$R^2$	$K_2 / \text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$R^2$
CeO <sub>2</sub> /NaF	0.019 6	0.937	$4.30 \times 10^{-4}$	0.988
NaF	0.019 2	0.976	$2.71 \times 10^{-4}$	0.989

在本研究的实验条件下，CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂对 MoF<sub>6</sub> 的吸附容量为 81.5 mg MoF<sub>6</sub>·g<sup>-1</sup>，与 NaF 吸附剂的吸附容量(82.7 mg MoF<sub>6</sub>·g<sup>-1</sup>)相近，比文献[4]中的 MgF<sub>2</sub> 吸附剂的吸附量(0.065 mg MoF<sub>6</sub>·g<sup>-1</sup>)高很多。CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的比表面积与掺杂前相比有明显增加，但是吸附容量并没有随之增加。为分析这不合常理的实验结果，我们将吸附了 MoF<sub>6</sub> 后的 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂沿着颗粒截面直径进行多次 EDS 线扫描，结果表明颗粒所有检测点均检测到 Mo 元素的存在，但 Ce 含量较高的区域 Mo 的含量相对降低(见图 6) 表明 CeO<sub>2</sub> 对 MoF<sub>6</sub> 的吸附性能弱于 NaF。吸附剂中 CeO<sub>2</sub> 纳米颗粒形成的主要作用是增加了比表面积和孔隙率，增加了气流通道，有助于 MoF<sub>6</sub> 在吸附剂内的扩散，从而相应地提高了 MoF<sub>6</sub> 的初始吸附速率。

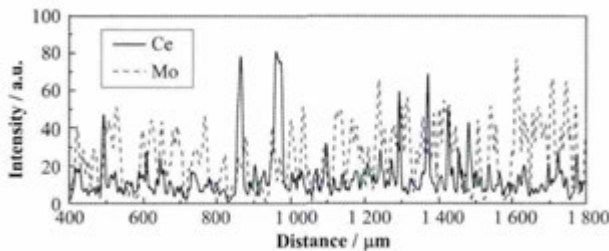


图 6 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂内部的 EDS 线扫描图谱  
Fig.6 EDS line scan patterns of CeO<sub>2</sub>/NaF sorbent particle.

### 3.3 CeO<sub>2</sub> 掺杂对解吸附行为影响

NaF 吸附 MoF<sub>6</sub> 属于化学吸附<sup>[4]</sup>，该反应过程属于放热反应，当温度升高时，能够发生逆反应，使 MoF<sub>6</sub> 解吸。采用热失重分析方法，能够精确地观测吸附剂的质量随温度变化过程，该过程反映 MoF<sub>6</sub> 的解吸附行为。图 7 显示吸附有 MoF<sub>6</sub> 的 NaF 和 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的 TG 和 DTG 曲线。从图 7 中可以看出，吸附有 MoF<sub>6</sub> 的 NaF 吸附剂在升温过程中除了在 100–300 °C 有明显的失重峰以外，在 350–400 °C 也有一个较明显的失重峰。吸附有 MoF<sub>6</sub> 的 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂的失重主要在 150–300 °C 温度段内。MoF<sub>6</sub> 属于高价氟化物，化学稳定性不高，很容易生成低价氟化物或同价态但化学组分不同的其

他化合物<sup>[18–19]</sup>。NaF 吸附剂上 MoF<sub>6</sub> 解吸附过程的 TG/DTG 曲线表明吸附剂上 Mo 存在两种或两种以上化学形态，在吸附或解吸附过程中，有部分吸附于 NaF 吸附剂上的 MoF<sub>6</sub> 形成低挥发性的化合物。而 CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂内由于 CeO<sub>2</sub> 存在，+4 价 Ce 具有较强的氧化性，在一定程度上保持了吸附剂内的氧化性环境，从而起到阻止 MoF<sub>6</sub> 水解或稳定 +6 价 Mo 的作用。

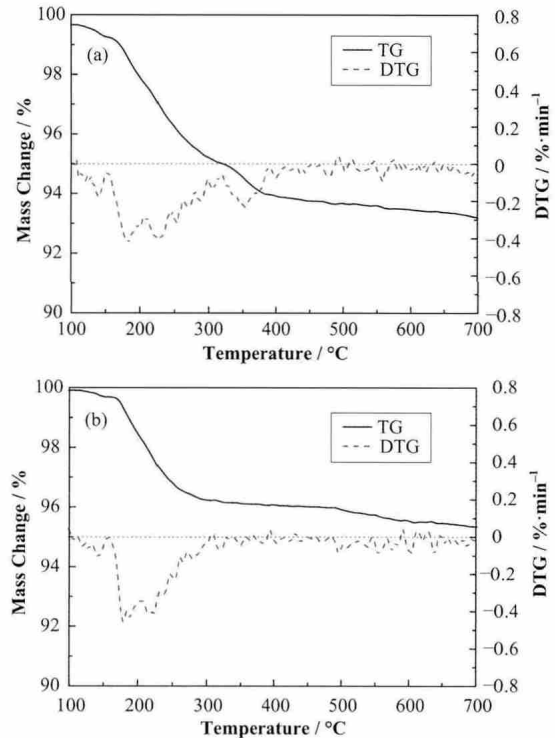


图 7 NaF-MoF<sub>6</sub> (a) 和 CeO<sub>2</sub>/NaF-MoF<sub>6</sub> (b) 的 TG/DTG 曲线  
Fig.7 TG and DTG curves of NaF-MoF<sub>6</sub> (a) and CeO<sub>2</sub>/NaF-MoF<sub>6</sub> powders (b).

## 4 结语

通过在 NaF 中掺杂 CeF<sub>3</sub> 并以 CMC 为粘结剂，经过高温烧结，制备了一种新型吸附剂(CeO<sub>2</sub>/NaF) 颗粒。该新型吸附剂比表面积为(0.84±0.04) m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>，是相同条件下制得的 NaF 吸附剂的 2.4 倍；孔隙率为 42.2%，是 NaF 吸附剂的 1.5 倍。掺杂 Ce 元素后，新型吸附剂与 NaF 吸附剂的吸附量相近，但其初始吸附速率明显大于 NaF 吸附剂。吸附于 NaF 吸附剂上的 MoF<sub>6</sub> 在 100–300 °C 和 350–400 °C 两个温度段发生解吸，CeO<sub>2</sub>/NaF 吸附剂中的 MoF<sub>6</sub> 在 150–300 °C 单个温度段解吸附，这表明吸附在 NaF 吸附剂上的 MoF<sub>6</sub> 有部分转化成低挥发性的其他化合物形式，CeO<sub>2</sub> 的引入在一定程度上起到了稳定 MoF<sub>6</sub> 的作用。

致谢 感谢中国科学院上海应用物理研究所李文新研究员在实验过程中提供的建议和指导。

### 参考文献

- 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(增刊): 35-44  
LIU Xuegang. Research on dry reprocessing technology of spent nuclear fuel[J]. Nuclear and Radiochemistry, 2009, 31(Suppl): 35-44
- 赵云峰, 陈靖. 高温气冷堆乏燃料后处理首端技术研究进展[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(5): 416-422  
ZHAO Yunfeng, CHEN Jing. Progress in head-end reprocessing of spent fuels from high-temperature gas-cooled reactor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, 42(5): 416-422
- Shatalov V V, Seregin M B, Kharin V F, *et al.* Gas-fluoride technology for processing spent oxide fuel[J]. Atomic Energy, 2001, 90(3): 224-234
- Watanabe D, Sasahira A, Hoshino K, *et al.* Adsorption of molybdenum hexafluoride on magnesium difluoride for uranium purification in FLUOREX reprocessing[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2011, 48(12): 1413-1419
- Veryatin Y D, Galkin N P, Zuev V A, *et al.* Basic problems in the fluoride method of reprocessing fast-reactor fuel elements[J]. Atomnaya Energiya, 1971, 31(4): 375-383
- 居克飞, 章泽甫, 张力争, 等. 用氟化钠、氟化镁吸附剂净化 UF<sub>6</sub> [J]. 原子能科学技术, 1985, 5: 621-622  
JU Kefei, ZHANG Zefu, ZHANG Lizheng, *et al.* Purification of UF<sub>6</sub> with NaF and MgF<sub>2</sub> sorbents[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1985, 5: 621-622
- Katz S. Preparation of MF<sub>6</sub>-NaF complexes with uranium, tungsten and molybdenum hexafluorides[J]. Inorganic Chemistry, 1965, 5(4): 666-668
- Tavakoli H, Ghasemi M R. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of hydrogen fluoride on sodium fluoride[J]. Chemical Engineering and Processing, 2010, 49(4): 435-440
- Stephenson M J, Pashley J H. Removal of impurities from UF<sub>6</sub> by selective sorption techniques third progress summary report[R]. K-1775, 1973
- 张家骏, 赵沪根, 段云富, 等. NaF 颗粒吸附柱分离气体 UF<sub>6</sub>、NpF<sub>6</sub>的工艺研究[J]. 原子能科学技术, 1985, 3: 311-315  
ZHANG Jiajun, ZHAO Hugen, DUAN Yunfu, *et al.* Study on technique of separation of gas UF<sub>6</sub>, NpF<sub>6</sub> with NaF particles adsorption column[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1985, 3: 311-315
- 李杨娟, 程治强, 张焕琦, 等. 一种多孔型 NaF 吸附剂的制备及其对 MoF<sub>6</sub> 吸附的初步研究[J]. 核技术, 2014, 37(8): 080601. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.080601  
LI Yangjuan, CHENG Zhiqiang, ZHANG Huanqi, *et al.* A novel technique for preparation of the porous adsorbent NaF and a preliminary study on its adsorption capacity for MoF<sub>6</sub>[J]. Nuclear Techniques, 2014, 37(8): 080601. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.080601
- McNeese L E. An experimental study of sorption of uranium hexafluoride by sodium fluoride pellets and a mathematical analysis of diffusion with simultaneous reaction[R]. ORNL-3494, 1963
- 方玉堂, 丁静, 范娟, 等. 新型铝改性硅胶吸附材料的制备与性能[J]. 无机材料学报, 2005, 20(4): 933-939  
FANG Yutang, DING Jing, FAN Juan, *et al.* Preparation and performance of novel Al<sup>3+</sup> modified silica gel adsorptive material[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(4): 933-939
- 方玉堂, 李大艳, 张紫超, 等. 金属离子掺杂硅胶吸附剂的性能与结构表征[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(2): 299-304  
FANG Yutang, LI Dayan, ZHANG Zichao, *et al.* Characterization and performance of metallic doped silica gel adsorbent[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(2): 299-304
- White D A, Bussey R L. Water sorption properties of clinoptilolite[J]. Separation and Purification Technology, 1997, 11(2): 137-141
- 庞维强, 樊学忠, 胥会祥, 等. 球形团聚硼颗粒的强度研究[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 510-513  
PANG Weiqiang, FAN Xuezhong, XU Huixiang, *et al.* Intensity of spherical agglomerated boron particles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(5): 510-513
- Fiskov A A, Makaseev A Y. Obtaining sorption materials based on alkali and alkaline-earth metal fluorides for separation of the azeotropic mixture UF<sub>6</sub>-HF[J]. Atomic Energy, 2011, 109(3): 197-201
- Groves F R. Measurement of dissociation pressure of molybdenum fluoride-sodium fluoride complex[R]. ORNL-3088, 1961

## Preparation of adsorbent CeO<sub>2</sub>/NaF and its adsorption performance for MoF<sub>6</sub>

LI Sasa<sup>1,2</sup> CHENG Zhiqiang<sup>2</sup> LI Yangjuan<sup>2</sup> LONG Dewu<sup>2</sup> GONG Yu<sup>2</sup>  
DOU Qiang<sup>2</sup> WU Minghong<sup>1,2</sup> LI Qingnuan<sup>2</sup>

*1(Shanghai University, Shanghai 200444, China)*

*2(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)*

**Abstract Background:** The fluoride volatility process has been developed to recover uranium from spent nuclear fuel. And the fluoride adsorption technique is usually applied in the purification and collection of UF<sub>6</sub> during the fluoride volatility process. **Purpose:** This study aims to investigate the characteristics and sorption performance of a novel sorbent CeO<sub>2</sub>/NaF synthesized by doping NaF with CeF<sub>3</sub>. **Methods:** With polymer sodium carboxymethyl cellulose (CMC) as a binder and pore-forming agent, CeF<sub>3</sub> and NaF was mixed according to a mass ratio of 4:9:62, and then water were added (the ratio of CMC to water is 1:6). The porous CeO<sub>2</sub>/NaF adsorbent particles were prepared by a mixing, molding and sintering process. The characteristics and adsorption performance of the adsorbent particles were analyzed and characterized. **Results:** Specific surface area of CeO<sub>2</sub>/NaF was (0.84±0.04) m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, which was twice of NaF sorbent made under the same process. Porosity was 42.2%, which was larger than that of NaF sorbent. The initial adsorption rate of MoF<sub>6</sub> on CeO<sub>2</sub>/NaF was much higher than that of NaF sorbent. The temperature zone for desorption of MoF<sub>6</sub> from CeO<sub>2</sub>/NaF ranged from 150 °C to 300 °C, while there were two desorption zones for desorption of MoF<sub>6</sub> from NaF sorbent, which varied from 100 °C to 300 °C and 350 °C to 400 °C, respectively. This phenomenon showed that CeO<sub>2</sub> might stabilize Mo<sup>6+</sup> in MoF<sub>6</sub>. **Conclusion:** The physical properties of NaF could be changed by doping with CeO<sub>2</sub>, and its adsorption performance was also improved.

**Key words** NaF, Adsorbent, CeO<sub>2</sub> doped, MoF<sub>6</sub>, TG/DTG

**CLC** TL99