

NaF 吸附剂上 MoF₆ 的脱附

李杨娟^{1,2}, 程治强^{1,2,*}, 窦 强^{1,2}, 李洒洒^{1,3}, 龙德武^{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; 3. 上海大学, 上海 201800

摘要: 为了提高氟化挥发分离工艺中 UF₆ 和 MoF₆ 的分离效果, 研究了 MoF₆ 在 NaF 吸附剂上的脱附行为。通过静态和动态实验考察了温度和载气种类对脱附率的影响。热重分析显示, 大部分 MoF₆ 在 216 °C 左右脱附, 推测其在 NaF 吸附剂上以 MoF₆ · nNaF 配合物的形式存在; 还发现在 380 °C 左右出现一个小失重峰, 红外漫反射光谱分析证实该失重峰源于 Mo 配合物的水解。脱附研究表明, 在 400 °C 和氟气气氛下, Mo 元素能够完全脱附, 吸附剂在连续五轮吸附-脱附工艺循环后其性能无明显变化。

关键词: NaF; MoF₆; 脱附

中图分类号: TL244 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2017)01-0043-07

doi: 10. 7538/hhx. 2016. YX. 2015099

MoF₆ Desorption From NaF Adsorbent

LI Yang-juan^{1,2}, CHENG Zhi-qiang^{1,2,*}, DOU Qiang^{1,2}, LI Sa-sa^{1,3}, LONG De-wu^{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 Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 3. Shanghai University, Shanghai 201800, China

Abstract: In order to improve the decontamination efficiency of MoF₆ in the uranium separation process via volatile fluoride, the desorption of MoF₆ from the NaF adsorbent was studied in this paper. Effects of the temperature and the species of carrier gas on desorption ratios were examined by variety of static and dynamic tests. Thermogravimetric analysis show that most of MoF₆ is able to be desorbed at around 216 °C, thus it is speculated that they exist originally in the form of MoF₆ · nNaF complexes. Importantly, a small weightlessness peak of Mo appeared at 380 °C is found, and the weightlessness peak will be originated from Mo hydrolysis complexes. The infrared diffuse reflection spectroscopy further confirms all the results mentioned above. Simulation test shows that Mo could be desorbed completely at 400 °C in the atmosphere of F₂, and the performance of the adsorbent has no obvious changes after five adsorption-desorption cycle experiments.

Key words: NaF; MoF₆; desorption

收稿日期: 2015-11-12; 修订日期: 2016-06-12; 网络出版时间: 2017-01-03

基金项目: 中国科学院战略性科技先导专项——钍基熔盐堆核能系统(XDA02030000)

作者简介: 李杨娟(1986—), 女, 四川成都人, 硕士, 工程师, 物理化学专业

* 通信联系人: 程治强(1985—), 男, 湖南株洲人, 硕士, 工程师, 应用化学专业, E-mail: chengzhiqiang@sinap.ac.cn

在众多乏燃料干法后处理技术中,氟化挥发技术因其操作流程短、反应速度快、产物纯度和去污因子高、易于实现连续化操作等优点而受到美国、日本、俄罗斯等多个国家的广泛关注^[1-4]。氟化挥发技术可分为两个工艺段,第一个工艺段是U的氟化挥发,即使用 F_2 将 UF_4 转化为气态的 UF_6 ,实现U与大多数不易挥发的裂变产物和腐蚀产物的分离;第二个工艺段是 UF_6 的净化,使 UF_6 与易挥发的裂变产物或腐蚀产物进一步分离。目前,铀的净化工艺研究中多采用吸附剂,通过选择性吸附、脱附工艺来实现 UF_6 与其他挥发性氟化物的分离^[5-6]。

MoF_6 是主要的挥发性裂变产物之一,在铀氟化过程中,会随 UF_6 进入收集系统。由于 MoF_6 和 UF_6 沸点和挥发性较为接近,从 UF_6 产品中去除 MoF_6 成为 UF_6 净化的关注点之一。Katz等^[7-8]研究指出, MoF_6 与 UF_6 一样,能通过化学吸附被NaF吸附,形成 $MoF_6 \cdot NaF$ 或 $MoF_6 \cdot 2NaF$ 配合物,这种配合物的形成是可逆的,在加热时发生脱附,在吸附剂表面形成一定的蒸汽压,且蒸汽压随温度的升高而升高。美国橡树岭国家实验室(ORNL)利用 MoF_6 与 UF_6 在NaF吸附剂上蒸气压的差别尝试 UF_6 与 MoF_6 的分离^[9-10]。但是,由于 MoF_6 在NaF吸附剂上的吸附和脱附行为与 UF_6 相似, UF_6 与 MoF_6 的分离难以获得满意的结果。中国原子能科学研究院于20世纪80年代在处理辐照过的 UO_2 时,得到的铀产品中Mo的去污因子仅为24.4^[11],其它文献^[12-13]涉及的 UF_6 中Mo的吸附去污因子也都小于50,实现U的高回收率和U产品中Mo的高去污仍是铀氟化挥发工艺中重要的研究目标^[14]。

虽然有关 UF_6 在NaF吸附剂上的吸附和脱附行为的研究不少^[9-10,15-17],但是关于 MoF_6 的研究却较少,在 UF_6 和 MoF_6 的分离研究报告中也少有关于 MoF_6 在分离过程中行为的详细资料。为了提高 UF_6 和 MoF_6 的分离效果,需要深入研究 MoF_6 在NaF吸附剂上的吸附和脱附行为。程治强等^[18]研究了NaF吸附剂对 MoF_6 的吸附行为,指出在100℃时NaF颗粒的吸附容量达到最大,当温度超过100℃时由于吸附剂表面 MoF_6 平衡蒸汽压升高导致吸附量减小。本工作重点研究了当温度高于100℃时,温度和载气对 MoF_6 在NaF颗粒上脱附行为的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NaF吸附剂,以NaF、羧甲基纤维素钠(CMC)和 H_2O 为原料,按文献^[19]中的技术经稍加调整后,通过挤出、切粒、烧结等过程制得。吸附剂的尺寸 $\phi 4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$,经氟化预处理,平均颗粒强度50~60 N,比表面积约 $0.33\text{ m}^2/\text{g}$ 。

NaF- MoF_6 复合物,通过 MoF_6 在NaF吸附剂上的静态吸附反应制备^[18],NaF吸附剂用量约1 g, MoF_6 初始压力约120 torr(1 torr \approx 133.3 Pa,下同),吸附温度为100℃时, MoF_6 在NaF吸附剂上的吸附量约110 mg。

5%氟氩混合气,北京华科微能特种气体有限公司; MoF_6 ,纯度99.95%,阿法埃莎(天津)化学有限公司;氮气,纯度99.999%,上海娄氧气体罐装有限公司;AL 204电子天平,精度0.1 mg,瑞士梅特勒-托利多公司;7NP100气体净化器,先普半导体技术(上海)有限公司;旋片真空泵,英国Edward公司,抽速4 L/s;绝压传感器,美国Setra公司,0~100 torr;压力表,-0.1~0 MPa,世伟洛克(上海)流体系统科技有限公司;105 Watts伴热带,美国BriskHeat公司;手套箱,上海米开罗那机电技术有限公司非标定制;Optima 8000电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、NexION 300 D电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),美国PerkinElmer公司;LEO1530VP扫描电子显微镜(SEM),ZEISS公司,能谱EDS探头,牛津公司;NETZSCH STA 449 F3综合热分析仪,德国耐驰仪器有限公司;Frontier红外光谱仪,珀金埃尔默仪器(上海)有限公司,漫反射反应池,High temperature reaction chamber,美国Harrick。

1.2 实验方法

1.2.1 MoF_6 的脱附和脱附行为分析

1) 静态脱附率与温度的关系

将吸附了 MoF_6 (质量设为 $m_{总}$)的NaF吸附剂(1 g)放入经氟气钝化的密闭反应器(材质为不锈钢316L)中,抽真空后依次加热到100、150、180、200、220、250、300、400℃,记录每个温度点稳定后的气体压力值 $p_{气}$ 。根据理想气体状态方程计算不同 $p_{气}$ 所对应的 MoF_6 质量 $m_{气}$ 。 MoF_6 在高温下与不锈钢的器壁金属反应所造成其脱附量的损失,可通过空白实验对损失的质量 $m_{损}$ 进行校正, MoF_6 在某一温度下的静态脱附率由 $T_i =$

$(m_{\text{气}} + m_{\text{损}})/m_{\text{总}} \times 100\%$ 计算。

校正 MoF₆ 器壁损失的方法:室温下,在空白反应器中充入一定量(104.0 torr)纯的 MoF₆,采用上述实验方法读取各个温度点下的压力值,不同温度下的理论压力值与实验值的差值为 $p'_{\text{损}}$, $p'_{\text{损}}$ 与温度呈直线变化趋势,将两者进行线性拟合,得到 104.0 torr 初始压力下 MoF₆ 随温度变化的压力损失方程, $p'_{\text{损}} = 0.1478\theta - 12.02$ (θ 的单位为 $^{\circ}\text{C}$), 线性拟合度 $r = 0.992$ 。静态脱附实验中各温度点损失的压力 $p_{\text{损}} = p'_{\text{损}} p'_{\text{气}} / 104.0$ ($p'_{\text{气}}$ 为 $p_{\text{气}}$ 换算成室温下的压力), 由理想气体状态方程计算不同 $p_{\text{损}}$ 所对应的气体损失质量 $m_{\text{损}}$ 。

2) 热重和红外漫反射光谱分析

热重(TG)分析在置于手套箱中的 TG 测试仪上进行。将吸附了 MoF₆ 的 NaF 吸附剂磨成粉末后转入热重分析仪样品池内,设置测温范围为室温至 500 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,吹扫气体为 99.999% 氩气。将测得的 TG 曲线作微分处理,得到 DTG 曲线。

红外漫反射光谱的测量在密封的漫反射原位反应池中进行,测量前,在充氩气的手套箱中将吸附了 MoF₆ 的 NaF 吸附剂置于漫反射反应池内。加热反应池,当温度分别稳定在 25、100、200、250、300、400 $^{\circ}\text{C}$ 时,测量吸附剂的红外漫反射信号,经软件自动处理后转化为透射信号。为排除温度辐射对红外信号的影响,在同样的温度下测量了空白 NaF 颗粒的漫反射图谱。测量结束后,吸附剂用 5% HNO₃ 溶解,再采用 ICP-MS 测定 Mo 元素的残留量。

1.2.2 脱附工艺实验

1) 载气种类和温度对动态脱附率的影响

脱附实验装置示意图示于图 1,考察不同载气和不同脱附温度对 MoF₆ 动态脱附率的影响。在手套箱中称取质量为 m_1 的 NaF-MoF₆ 复合物颗粒填装至脱附柱中,再将脱附柱连入实验装置,以约 5 mL/min 速率向脱附柱通入载气,加热脱附柱,当温度升至设定温度时作为脱附的起始点,达指定时间后停止实验。将装置抽真空除气后取下脱附柱,并对脱附后的颗粒进行称重,以 m_2 表示,然后用 5% HNO₃ 溶解该颗粒并用 ICP-AES 测量 Mo 的残留量,以 m' 表示。动态脱附率 T'_i 按 $T'_i = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_2 + m') \times 100\%$ 计算。采用扫描电镜进一步分析脱附效果。

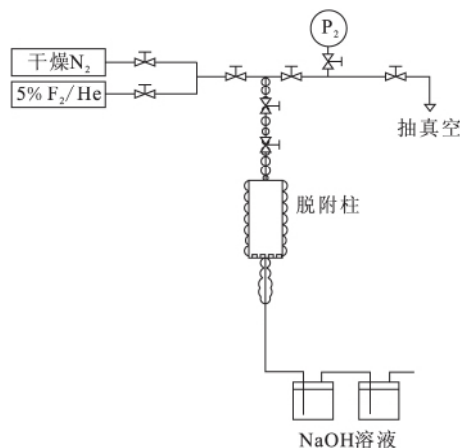


图 1 脱附实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for desorption experiment

2) 吸附-脱附循环实验

在手套箱中称取约 1 g NaF 吸附剂,进行吸附-脱附循环实验。吸附时,MoF₆ 在室温下的初始压力约 100 torr,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下持续吸附 6 h,实验装置和具体吸附过程参见文献[18]。脱附过程按 1.2.2 节 1) 所确定的实验条件进行。每次吸附或脱附实验前后均对 NaF 吸附剂进行称量,根据质量变化得到吸附量或动态脱附率的数据。在最后一次脱附实验完成后将吸附剂溶解,用 ICP-AES 分析 Mo 元素的残留量。此实验中动态脱附率有以下两种计算方法:(1) $T'_i = \Delta m_2 / \Delta m_1 \times 100\%$ (Δm_2 为脱附实验前后吸附剂质量的变化量; Δm_1 为吸附实验前后吸附剂质量的变化量),用于计算前四次脱附实验的动态脱附率;(2) $T'_i = (1 - m' / \Delta m_1) \times 100\%$ (m' 为第五次脱附实验后 Mo 元素的残留量),用于计算最后一次脱附实验的动态脱附率。

2 结果与讨论

2.1 MoF₆ 的脱附和脱附行为

2.1.1 静态脱附率与温度的关系 实验所用的 NaF 吸附剂对 MoF₆ 的饱和吸附量为 148 mg/g,通过测量不同温度下脱附产生的气态 MoF₆ 压力,再将 MoF₆ 与器壁相互作用而损失的影响校准以后,得到 100~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间 8 个温度点的静态脱附率 T_i 随温度变化曲线,示于图 2。从图 2 可以看出,随着温度升高,MoF₆ 的 T_i 呈增大趋势,在 175~300 $^{\circ}\text{C}$ 内, T_i 随温度迅速上升,当温度大于 300 $^{\circ}\text{C}$ 以后趋于平衡, T_i 约为 90%。

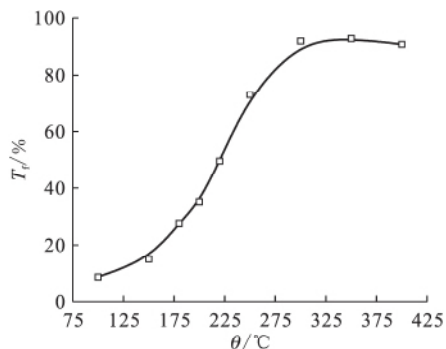
图2 温度对 MoF₆ 静态脱附率的影响

Fig. 2 Influence of temperature on statics desorption ratio of MoF₆

2.1.2 热重分析 采用热失重分析方法,测量吸附了 MoF₆ 的 NaF 吸附剂的质量随温度的变化,可监测 MoF₆ 的脱附过程。图 3 为氩气氛下吸附剂的 TG 和 DTG 曲线。从 TG 曲线可以看到,随着温度升高样品逐渐失重,接近 200 °C,失重突然增加,在 DTG 图上清楚显示 216 °C 时出现一个大的失重峰,显然,该失重峰是造成图 2 中 175 ~ 300 °C 内静态脱附率迅速上升的直接原因。出乎预期的是,温度继续升高时,在 380 °C 附近出现另一个失重峰,其峰高显著小于位于 216 °C 的失重峰,且峰形较宽。根据文献[8]报道,MoF₆ 在 NaF 颗粒上的蒸汽压方程为 $\lg p_{\text{mm}} = 8.27 \pm 0.07 - (2.87 \times 10^3)/T_k$, 据此计算,200 °C 时 MoF₆ 的蒸汽压为 3.1×10^3 Pa,216 °C 时激增至 3.3×10^4 Pa,在 260 °C 左右则达到 1.0×10^5 Pa,这与 TG 曲线中第一阶段 MoF₆ 的失重规律相吻合,因此,380 °C 处的失重峰应该不是吸附在 NaF 上的 MoF₆ 的失重。MoF₆ 易与环境中痕量的水分子发生水解反应,生成氟氧化钼和 HF,除此之外,MoF₆ 也容易被金属容器壁还原,生成低价态的钼氟化物,而且低价钼氟化物也可以进一步水解^[20-22]。因此,推测 380 °C 处出现的失重峰可能为 Mo(VI)或其较低价态配合物的失重。因为高价和低价 Mo 的水解产物种类较多,并且生成的氟氧化物还有可能继续分解为其氧化物和 HF^[22-23],因此,DTG 上 380 °C 处失重峰的宽度甚于 216 °C 处。为了进一步验证 DTG 上 380 °C 处失重的可能来源的推测,将一批刚完成 MoF₆ 吸附实验的吸附剂分成 2 份,第一份试样未经暴露空气即进行 TG 分析,第二份试样在空气中暴露 10 min 后再进行 TG 分析。两份试样均出现与

图 3 位置相同的两个失重峰,总失重量大体相当,但是两个峰相对大小发生逆转。未经暴露空气的试样,216 °C 处和 380 °C 处的失重率分别为 8.25% 和 2.01%;空气中暴露 10 min 后的试样,失重率分别为 5.34% 和 6.20%。由此可以推测,吸附在 NaF 上的 MoF₆ 暴露于空气环境中时,会有部分 MoF₆ 发生水解反应形成氟氧化钼,直接导致 216 °C 处失重(对应 MoF₆)减少,380 °C 处失重(对应 Mo 的其它化合物)增加。但是图 2 中静态脱附率曲线未在 380 °C 处或高于此温度时出现静态上升的拐点,反而稍微下降,其原因目前尚不清楚,可能与高温下 MoF₆ 与器壁反应作用更强烈有关,本工作中器壁损失的校正方法在高温存在一定局限。

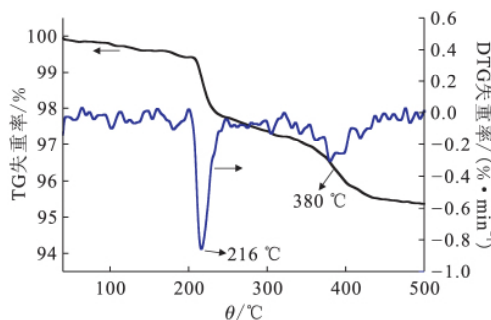
图3 NaF-MoF₆ 的 TG/DTG 分析

Fig. 3 TG and DTG curves of NaF-MoF₆ powders

2.1.3 红外漫反射光谱分析 预实验证明,气相中 MoF₆ 的红外特征峰(峰位 741 cm^{-1})不会对 NaF-MoF₆ 颗粒的红外漫反射光谱中的特征峰产生干扰,而且低于 400 °C 时温度对纯 NaF 的出峰位置也无明显影响。不同温度下 NaF-MoF₆ 复合颗粒的红外漫反射光谱示于图 4。室温条件(25 °C)下,与空白 NaF 颗粒的红外光谱相比,首次在 NaF-MoF₆ 复合颗粒上观察到 2684 、 2126 、 1206 cm^{-1} 三个明显的吸收峰。根据文献[7-8, 14]报道,NaF 吸附剂通过化学吸附 MoF₆ 可形成 MoF₆ · nNaF 类配合物,推测这三个吸收峰对应这类配合物的特征峰,这类配合物的形成是可逆的,在加热时可释放出 MoF₆^[7-8]。从图 4 可以看出,随着温度的升高,这三个红外吸收峰强度逐渐减弱,到 250 °C 时,这三个红外峰几乎完全消失。它们随温度的动态演化与 TG 实验获得的 216 °C 处的失重行为吻合。在此温度区间 MoF₆ 在 NaF 上的脱附机制是清楚的,即 MoF₆ · nNaF 类配合

物在 216 °C 附近分解释放出 MoF₆。需要特别指出的是,当温度升高到 200 °C 时,随着上述三个特征峰的逐渐消失,在 1 977 cm⁻¹ 处出现了一个小吸收峰,同时伴随 HF 特征峰^[24] (3 650~4 250 cm⁻¹) 的产生。这表明,部分 MoF₆ 与环境中的痕量水发生水解^[22],形成新的化合物。当温度升高至 400 °C 时,1 977 cm⁻¹ 处峰消失,这与 TG 实验获得的 380 °C 处的失重行为吻合。由于在温度升高至 200 °C 时才观察到 HF 的红外峰,表明促使 MoF₆ 水解的水可能主要来自 NaF 中的结晶水。红外测试结束后,经分析得到 NaF 颗粒中 Mo 的残留量为 15.5 mg/g,占实验使用 NaF 颗粒总吸附量的质量百分比为 13.9%,与静态脱附率实验(图 2)基本一致,说明吸附剂中还有较大 Mo 残留,在密闭空间内因吸附与脱附的动态平衡不能达到完全脱附。鉴于密闭空间中不能使 MoF₆ 完全脱附,因此尝试在动态脱附实验装置上(图 1)利用载气实现 MoF₆ 的有效脱附。

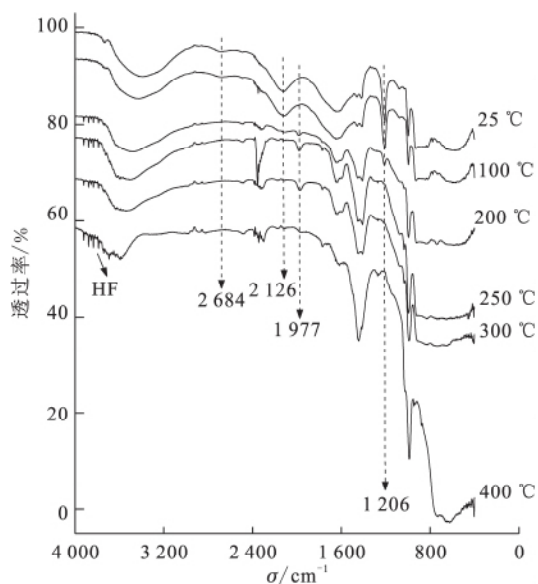


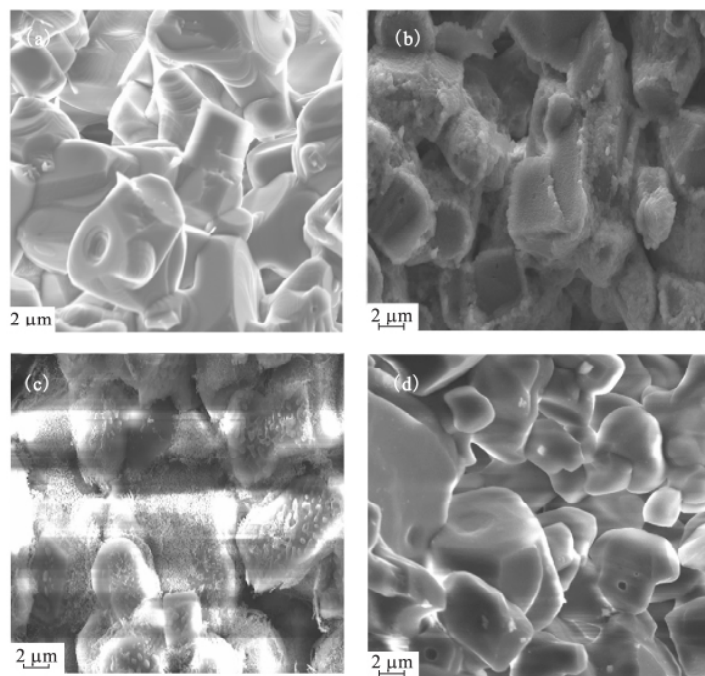
图 4 NaF-MoF₆ 在不同温度下的红外漫反射光谱
Fig. 4 Diffuse reflectance infrared spectra of NaF-MoF₆ at different temperatures

2.2 脱附工艺实验

2.2.1 载气种类和温度对动态脱附率的影响 选择了 N₂ 和 φ=5% F₂/He 两种载气,气体流速约 5 mL/min,脱附时间均为 60 min (260 °C 脱附 40 min,400 °C 脱附 20 min),结果表明,在相同条件下,以 N₂ 为载气时动态脱附率为 54.5%,而以 φ=5% F₂/He 为载气的动态脱附率则提高到

70.9%,这表明载气的种类对脱附过程也有着重要影响。考虑到 DTG 曲线(图 3)上存在 216 °C 和 380 °C 两处失重峰,本工作选择 φ=5% F₂/He 为载气,分别在略高于两个峰对应的温度,即 260 °C 和 400 °C (脱附时间分别为 2 h),考察了脱附温度对动态脱附效果的影响。实验结果指出,260 °C 下 MoF₆ 的动态脱附率为 82.6%,400 °C 的动态脱附率则提高到 99.0%。由静态脱附率随温度的变化曲线(图 2)可以看到,MoF₆ 在 260 °C 左右的静态脱附率为 75.4%,而在动态实验中则提高到 82.6%,但仍有部分 Mo 元素的残留,因此,实现 Mo 元素的完全脱附不能单纯依靠引入载气,更需要进一步提升温度。为了对脱附效果有更加直观的考察,对不同脱附率下 NaF 颗粒内部进行扫描电镜测试,结果示于图 5。对比图 5(a)和图 5(b)可以看出,脱附前(动态脱附率 0%),NaF 晶体表面有一层厚厚的覆盖物;当动态脱附率为 82.6% 时(图 5(c)),NaF 晶体表面的覆盖物明显减少,但仍可见少量的覆盖物残留;当动态脱附率达 99% 时(图 5(d)),NaF 晶体表面几乎看不到覆盖物质,其表现形态与未曾吸附 MoF₆ 的 NaF(图 5(a))基本一致。

2.2.2 吸附-脱附循环实验 为了考察实际工艺流程中反复的吸附-脱附过程可能对分离效果和吸附剂性能产生的影响,本工作对同一批 NaF 吸附剂反复进行了 5 次 MoF₆ 吸附和脱附实验。脱附条件如下:400 °C,φ=5% F₂/He 为载气,流速约 5 mL/min,脱附时间持续 2 h。表 1 列出了 5 次实验结果。从表 1 可以看出,重复使用中吸附剂的吸附能力没有发生明显变化,吸附量稳定在 80~90 mg/g,表明 NaF 吸附剂在反复的吸附过程中依旧能够保持较好的吸附性能。动态脱附率均接近 100%,其中第四次脱附实验脱附率数值偏低,这是因为腐蚀产物(主要为橙黄色的 Cr 的氟化物)累积附着在吸附剂上产生的实验误差。最后一次脱附实验完成后,采用 ICP-AES 对吸附剂中残留的 Mo 元素进行检测,仅为 0.037 mg/g,只占原始吸附量的 0.04%,而 Cr 的含量达到 8.16 mg/g。对第五次脱附实验后的吸附剂内部进行扫描电镜分析,观察其内部形貌与图 5(d)相似,没有发现吸附剂有明显的覆盖物残留。五次循环实验后,吸附剂外观完整,NaF 晶体形貌基本恢复到未吸附的状态,并且没有明显的裂痕。吸附剂的平均颗粒强度由实验前的 59 N 降低到 38 N,仍维持在较好水平。



(a)——未吸附,(b)——脱附率 0%,(c)——脱附率 82.6%,(d)——脱附率 99.0%

图 5 不同脱附率(动态)下的 NaF 吸附剂 SEM 图片($\times 10\ 000$)

Fig. 5 SEM images of NaF adsorbents at different desorption ratios(dynamic)($\times 10\ 000$)

表 1 循环吸附-脱附实验数据结果

Table 1 Results of adsorption-desorption cycles

循环次数	吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	动态脱附率/%
1	80.7	99.3
2	85.4	101.7
3	90.6	98.4
4	87.6	92.8
5	88.9	99.9

2.3 关于 U、Mo 分离

美国橡树岭国家实验室在氟化挥发分离工艺中用 $100\ ^\circ\text{C}$ 的 NaF 床吸附 UF_6 和 MoF_6 , 然后将 NaF 吸附床加热到 $150\ ^\circ\text{C}$, 让 MoF_6 脱附, 使之与 UF_6 分离, 然后将 NaF 床温度升高到 $400\ ^\circ\text{C}$, 使 UF_6 脱附实现 UF_6 的回收。但是, 该研究表明在回收率和纯度之间有个平衡点, 即很难同时实现 U 的高回收率和高纯度^[14]。本工作或许能够给出问题的症结所在。首先, ORNL 没有给出 UF_6 与 MoF_6 的分离需要在 $150\ ^\circ\text{C}$ 下进行的充分依据, 根据 $130\sim 208\ ^\circ\text{C}$ 范围内 MoF_6 的脱附蒸汽压数据或许可作出 U/Mo 分离在 $150\ ^\circ\text{C}$ 下进行的结论^[14]。如果考虑本工作发现的 $216\ ^\circ\text{C}$ 的失重峰, 那么比 $150\ ^\circ\text{C}$ 稍高一点温度下进行 MoF_6 的脱附, 无论对分离因子还是对 MoF_6 的脱附速率都更有利。其次, ORNL 在 $400\ ^\circ\text{C}$ 进行 UF_6 脱附

时, 以水解产物形式残留在 NaF 颗粒上 Mo 的氟氧化物也必然随之脱附, 这可能是影响 U 与 Mo 分离最重要的原因。因此, 为了更好地达到 U 与 Mo 的分离效果, 依然存在大量研究工作需要完成, 例如吸附和脱附与温度依赖性的系统数据, 吸附和脱附的详细动力学过程和机制, U 和 Mo 在整个挥发与纯化工艺过程中价态和种态的变化和特征, 以及它们在吸附和脱附中的行为等等。充分掌握这些基本资料, 再通过氟化挥发和纯化工艺中温度与其他条件的精准控制, 进一步提高 U 与 Mo 的分离效果是可能的。

3 结论

本工作考察了 MoF_6 从 NaF 吸附剂上的脱附及其随温度的演化。通过热重分析、红外漫反射表征以及脱附工艺实验研究初步获得了 MoF_6 的脱附机制。研究表明, 吸附在 NaF 上的 Mo 元素主要以 $\text{MoF}_6 \cdot n\text{NaF}$ 配合物形态存在, 还存在少量 Mo(VI) 或其较低价态配合物的水解产物。在 $216\ ^\circ\text{C}$ 附近, $\text{MoF}_6 \cdot n\text{NaF}$ 配合物上的 MoF_6 脱附, 在 $380\ ^\circ\text{C}$ 左右其他形态的 Mo 化合物也会部分脱附, 并发现在 $400\ ^\circ\text{C}$ 下使用 F_2 可将 Mo 从其他化学形态再次转化为 MoF_6 而实现 Mo 元素

的完全脱附。NaF 吸附剂经多次循环吸附-脱附过程后仍对 MoF₆ 保持良好的吸附和脱附性能。

致谢:感谢中国科学院上海应用物理研究所李文新研究员对本工作的建议和指导。

参考文献:

- [1] Carter W L, Whatley M E. Fuel and blanket processing development for molten salt breeder reactors, ORNL-TM-1852[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1967.
- [2] Lindauer R B. Processing of MSRE flush and fuel salts, ORNL-TM-2578[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1969.
- [3] Kani Y, Sasahira A, Hoshino K, et al. New reprocessing system for spent nuclear reactor fuel using fluoride volatility method[J]. J Fluorine Chem, 2009, 130: 74-82.
- [4] Shatalov V V, Seregin M B, Kharin V F, et al. Gas-fluoride technology for processing spent oxide fuel[J]. At Energy, 2001, 90(3): 224-234.
- [5] Seregina M B, Mikhilichenko A A, Kuznetsov A Y, et al. Sorption of gaseous RuF₅ on granulated fluoride sorbents[J]. Radiochem, 2011, 53(3): 288-291.
- [6] Seregina M B, Mikhilichenko A A, Vishnyakova O V, et al. Sorption of NbF₅ from UF₆-containing gases on granulated sodium and magnesium fluorides[J]. Radiochem, 2011, 53(4): 389-392.
- [7] Katz S. Preparation of MF₆ · NaF complexes with uranium, tungsten, and molybdenum hexafluorides[J]. Inorg Chem, 1966, 5(4): 666-668.
- [8] Katz S. Use of high-surface-area sodium fluoride to prepare MF₆ · 2NaF complexes with uranium, tungsten, and molybdenum hexafluorides[J]. Inorg Chem, 1964, 3(11): 1598-1600.
- [9] Culler F L, Bresee J C, Ferguson D E, et al. Chemical technology division annual progress report, ORNL-3627[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1964.
- [10] Culler F L, Bresee J C, Wymer R G, et al. Chemical technology division annual progress report, ORNL-3452[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1963.
- [11] 居克飞,章泽甫,张力争,等.用氟化钠、氟化镁吸附剂净化 UF₆[J].原子能科学技术,1985,19(5):621-622.
- [12] Watanabe D, Sasahira A, Hoshino K, et al. Adsorption of molybdenum hexafluoride on magnesium difluoride for uranium purification in FLUOREX reprocessing[J]. J Nucl Tech, 2011, 48(12): 1413-1419.
- [13] Carr W H, King L J, Kitts F G, et al. Molten-salt fluoride volatility pilot plant: recovery of enriched uranium from aluminum-clad fuel elements, ORNL-4574[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1971.
- [14] Kuhrt W, Kreutz R, Massonne J. Separation of MoF₆ and UF₆ by sorption on NaF in the context of dry reprocessing of nuclear fuels containing thorium[J]. Kerntechnik 13. Jahrgang, 1971, 1: 17-20.
- [15] Cathers G I, Bennett M R, Jolley R L. UF₆-3NaF complex formation and decomposition[J]. Indust Eng Chem, 1958, 50(11): 1709-1710.
- [16] Ferguson D E, Wymer R G, Blanco R E, et al. Chemical technology division annual progress report, ORNL-3830[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1965.
- [17] Massoth F E, Hensel W E, Jr. Kinetics of the reaction between uranium hexafluoride and sodium fluoride II: sodium fluoride pellets and crushed pellets[J]. J Phys Chem, 1959, 63(5): 697-702.
- [18] 程治强,李杨娟,张国欣,等. MoF₆ 在 NaF 颗粒上的吸附平衡及吸附动力学研究[J].核技术,2015,38(11):110301-1-110301-7.
- [19] 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 MoF₆ 吸附的初步研究[J].核技术,2014,37(8):080601-1-080601-6.
- [20] Carles M. Molybdenum hexafluoride MoF₆, NASA TT F-12, 702[R]. US: NASA, 1969.
- [21] Groves F R. Measurement of dissociation pressure of molybdenum fluoride-sodium fluoride complex, ORNL-3088[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1961.
- [22] Weaver C F, Friedman H A. A literature survey of the fluorides and oxyfluorides of molybdenum, ORNL-TM-1976[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1967.
- [23] Friend J N. A text-book of inorganic chemistry[M]. London, Charles Griffin & Company, Limited, 42 Drurylane, W. C. 2, 1926, 3: 122-131.
- [24] 牛永生,孙理鑫,胡聪伟,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.