

氟盐在液态氟化氢中的溶解分离研究

宋昱龙, 李 峥, 刘玉侠, 张 岚

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘 要:载体盐 ${}^7\text{LiF}$ 的回收是熔盐堆核燃料后处理的重要环节。提出了一种利用氢氟酸溶解技术实现熔盐堆干法处理尾料中 LiF 分离回收的工艺。首先考察了氢氟酸浓度、溶解时间和溶解温度对 LiF 及 ThF_4 在氢氟酸中溶解的影响, 得到 LiF 与 ThF_4 分离的最优溶解分离工艺条件, 并对其溶解机制做了初步探讨。随后进行了混合氟盐中 LiF 的分离回收实验, 结果表明 LiF 的收率在 95% 以上, 产品 LiF 纯度在 97% 以上。

关键词: 液态氟化氢; 氟化锂; 溶解分离; 蒸发回收

中图分类号: TQ124.3 文献标识码: A 文章编号: 1006-4990(2017)08-0068-05

Dissolution-separation research of fluoride salts in liquid hydrogen fluoride

Song Yulong, Li Zheng, Liu Yuxia, Zhang Lan

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The recovery of ${}^7\text{LiF}$ in carrier salt is the key process in molten-salt reactor spent fuel reprocessing. A kind of hydrofluoric acid solubility method was adopted to realize the LiF separation-recovery process with molten-salt reactor dry method reprocessing tails as crude material. First of all, the effects of concentration of hydrofluoric acid, dissolution time, and dissolution temperature on dissolution of LiF and ThF_4 in hydrofluoric acid were investigated. The optimum dissolution separation conditions of LiF and ThF_4 were obtained and a primarily discussion was made on the dissolution mechanism. After that, LiF in mixed fluoride salts separation-recovery research has been carried on. Results showed that the recovery of LiF was over 95%, and LiF purity of the product was over 97%.

Key words: liquid hydrogen fluoride; lithium fluoride; dissolution-separation; evaporation-recovery

随着核能的发展, 作为主要核燃料的铀资源需求也在日益提升, 铀矿储量能否满足未来核电发展的需求, 逐渐引起了人们的担忧。在此背景下, 与铀同为锕系元素的钍, 其作为可转换材料得到科学家们越来越多的重视。钍是一种天然放射性金属元素, 在自然界中只含有一种同位素 ${}^{232}\text{Th}$, 其在地壳中的含量是铀的 3 倍^[1]。尽管 ${}^{232}\text{Th}$ 本身不是易裂变材料, 但能够吸收中子, 产生易裂变材料 ${}^{233}\text{U}$, 进行钍铀燃料循环。由于 ${}^{232}\text{Th}$ 具有更大的热中子吸收截面, ${}^{232}\text{Th}$ - ${}^{233}\text{U}$ 转换比 ${}^{238}\text{U}$ - ${}^{239}\text{Pu}$ 转换更具优势^[2], 可以建立一个效率更高的增殖循环。对于钍在核能中的应用, 除传统的水堆外, 高温气冷堆、熔盐堆都是各国大力发展的堆型。其中美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 于 1963 年建成了 8 MW 的熔盐增殖实验堆 (MSRE)^[3], 运行了约 5 a, 很少遇到操作难题。中国科学院也启动了钍基熔盐堆核能系统先导专项 (TMSR), 力争实现中国丰富的钍资源高效利用与核能综合利用。同传统水堆类似, 熔盐堆也需要进行核燃料的后处理, 实现闭式核燃料循环。与传统水

堆不同的是熔盐堆以氟盐作为载体盐及冷却剂, 将核燃料熔融于高温氟盐^[4]中循环, 因此除核材料的分离回收外, 载体盐也需要回收复用, 这也是熔盐堆有别于传统堆型后处理的特殊之处。

在 TMSR 专项中, 使用的载体盐是 ${}^7\text{LiF}$ 和 BeF_2 的共晶盐, 其中核纯级 ${}^7\text{Li}$ 的分离提纯成本极高, 需在熔盐堆乏燃料后处理过程中最大限度地回收并二次进堆。TMSR 专项使用的后处理技术就是首先利用氟化挥发回收出堆熔盐中的 UF_4 , 再利用减压蒸馏分离回收其中的载体盐, 剩下的干法处理尾料中主要含有钍、裂变产物及少量铀的氟化物, 再利用其他技术进一步处理。需要指出的是在减压蒸馏中是利用 FLiBe 与 ThF_4 、 UF_4 及裂变产物的氟化物沸点的差异而实现它们的分离^[5], 但在蒸馏后期, 随着 ThF_4 、 UF_4 和裂变产物的氟化物相对浓度的增加, 其会与 FLiBe 形成中间化合物而共同挥发^[6]。

为解决减压蒸馏技术中存在的问题, ORNL 曾提出利用 LiF 和 BeF_2 与 ThF_4 、 UF_4 及裂变产物的氟化物在高浓度氢氟酸中的溶解度差异来进行熔盐堆

燃料中 LiF 和 BeF₂ 的分离回收,并作出了一些原理性验证^[7]。考虑到 TMSR 燃料干法处理尾料中还含有一定的 FLiBe, 也可以利用氢氟酸溶解技术对其做进一步回收。由于 BeF₂ 为剧毒物质,本实验首先系统地考察了 LiF、ThF₄ 在氟化氢溶液中的溶解行为,并进行了混合氟盐的溶解分离实验,以期为 TMSR 的燃料处理提供一些参考。

1 实验部分

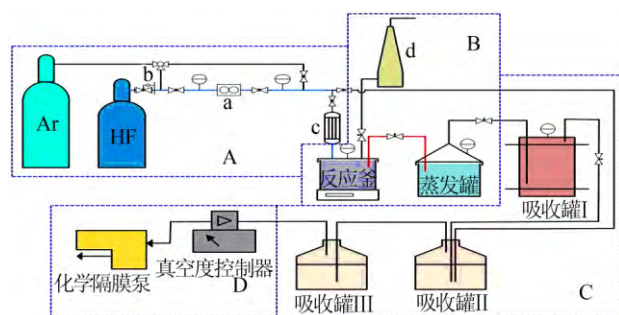
1.1 试剂与仪器

试剂:LiF(AR,99.99%),上海中锂实业有限公司;无水氟化氢(AR,99.999%),艾佩科(上海)气体有限公司;UF₄(99.99%),中国科学院上海应用物理研究所;ThF₄(核纯,99.99%),中国科学院长春应用化学研究所;SmF₃、NdF₃、CeF₃、LaF₃、SrF₂,均为分析纯,99.99%,美国 Sigma-Aldrich 公司;KOH(CP,85%),国药集团化学试剂有限公司。

仪器:氟化氢溶解分离实验装置(自制)、X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)、Optima 8000 型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪、EVO18 型扫描电子显微镜。

1.2 氟化氢溶解分离实验装置及操作步骤

图 1 为氟化氢溶解分离实验的装置。主要包括氟化氢气路系统(A)、溶解分离与蒸发系统(B)、氟化氢吸收系统(C)及负压控制系统(D)4 个功能模块。其中氟化氢气路需要伴热保温(约 70℃),氟化氢气体质量流量计(a)对氟化氢气体进行计量,并采用 Ar 气旁路对实验后的氟化氢气路进行吹扫;溶解分离系统包括氟化氢冷凝器和溶解分离器,溶解分离器内置有滤膜套筒,为多孔 PTFE 夹套固定过滤材料,可实现溶解分离器中不溶物的分离;氟化氢蒸发系统包括氟化氢蒸发器,可在高温下实现氟化氢



A—氟化氢气路系统;B—溶解分离与蒸发系统;C—氟化氢吸收系统;D—负压控制系统;a—氟化氢气体质量流量计;b—氟化氢钢瓶减压阀;c—氟化氢蛇形冷凝器;d—氟化氢固体吸收器

图 1 氟盐的氟化氢溶解分离实验装置

的挥发,得到溶解分离固体产品;氟化氢吸收系统包括三级吸收罐,用于吸收氟化氢蒸发器中蒸出的氟化氢气体。尾端负压控制系统包括化学隔膜泵和真空度控制器,可向整个系统提供负压并进行负压控制。

在实验过程中,首先将一定质量的氟盐加入反应釜的 PTFE 滤膜套筒中,反应釜密封,再向氟化氢溶解分离装置通入 Ar 气体,关闭蒸发罐至吸收罐阀门,使前端气路系统、反应釜、蒸发罐压力表显示气压约为 0.3 MPa,保压 15 min。如压力表指针没有变化,即可证明装置气密性符合使用要求。打开蒸发罐至吸收罐阀门,打开制冷机,将反应釜及蛇形冷凝管冷却至一定温度,关闭反应釜至蒸发罐阀门,将氟化氢钢瓶伴热带温度调至 30℃左右,气路系统伴热带调至 70℃左右,启动滤膜套筒内搅拌子,转速为 400~500 r/min。通过气路系统上质量流量计控制氟化氢通入瞬时流量及总流量,HF 在蛇形冷凝器冷凝后流入反应釜,磁力搅拌溶解一定时间后,打开反应釜至蒸发罐的阀门,通过尾端提供的负压将溶有氟盐的液态氟化氢转移入蒸发罐,不溶性固体截留在滤膜套筒之中。缓慢升高蒸发罐温度至 50℃蒸发液态氟化氢溶液,蒸发完成后将反应釜温度升至 60℃左右,同时用 Ar 气吹扫反应釜,完毕后打开反应釜和蒸发罐对产物做定性定量分析。

1.3 氟化物定性及定量分析

由于氟化物较为难溶,利用微波消解溶解法测定氟化物固体中金属元素含量。具体分析步骤:向消解容器(PTFE 滤膜套筒)中加入 15 mL、16 mol/L HNO₃,不加试样,加盖并在 150℃的电热板上加热保温 30 min。分别取反应釜和蒸发罐中的 10 mg 氟盐样品加入消解容器,加入 10 mL、16 mol/L HNO₃,置于 220℃电热板上加盖消解 3 h,打开盖子赶酸至溶液中剩余约 1 mL 液体,用去离子水定容至 100 mL,用 1% HNO₃ 稀释定容样品浓度至 1~10 mg/L 时进行 ICP-AES 分析。同时,利用 SEM 及 XRD 对氟化物表面形貌及结构进行分析。

2 结果和讨论

2.1 单一氟盐在氟化氢中的溶解分离研究

要利用氢氟酸溶解技术实现混合氟盐中 LiF 的分离回收,在保证 LiF 在氢氟酸中具有较高的溶解度的同时,也需使混合氟盐中其他物质具有较低的溶解度。由于 TMSR 燃料干法处理尾料中除载体盐

外,主要还含有大量的 ThF_4 ,因此实验考察了氢氟酸浓度、溶解温度、溶解时间对 LiF 及 ThF_4 溶解度的影响。在实验中,主要是通过通过对固体原料、不溶物及溶解物进行称重分析确定溶解量,并通过氟化氢通入量及溶解器中去离子水加入量控制溶解器中氢氟酸浓度。

在溶解温度为 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶解时间为 300 min 的条件下,考察了 LiF 与 ThF_4 的溶解度(以每 100 g HF 计,下同)随氢氟酸溶液浓度的变化关系,结果见图 2。从图 2 可以看出,随着氢氟酸浓度的提高, LiF 的溶解度也明显提高;与之相对, ThF_4 溶解度则随着氢氟酸浓度的提高而逐渐降低。因此,当采用无水液态 HF 溶解时,可以保证 LiF 具有较高的溶解度,而此时 ThF_4 的溶解度则较低,有利于 LiF 的分离回收。

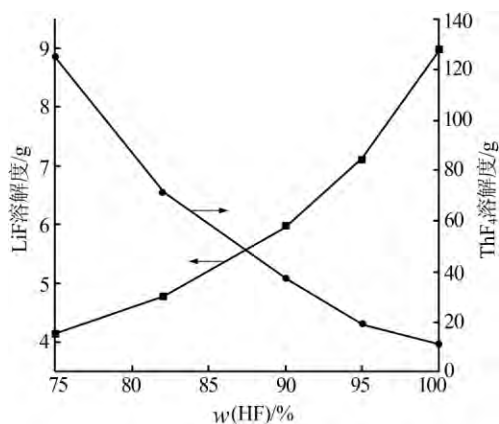
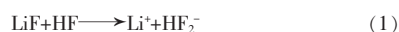


图 2 LiF 和 ThF_4 溶解度随氢氟酸浓度的变化曲线

由于 LiF 晶体具有较大的晶格能($1021\text{ kJ/mol}^{[8]}$),一般的溶剂难以将其解离并溶剂化,但液态氟化氢为强极性溶剂,其作为 Lewis 碱可以将 LiF 解离并实现溶剂化:



氟盐在氢氟酸中的溶解主要是通过溶剂的溶剂化作用实现的。 LiF 可与 HF 作用生成 LiHF_2 , LiHF_2 经式(1)解离后, Li^+ 可通过氢键相互作用溶解在液态氟化氢中。氢氟酸浓度越低,生成的 LiHF_2 的量越少,可用于溶剂化 Li^+ 的 HF 量也越少,因此随着氢氟酸浓度的提高 LiF 的溶解度越高。不能被溶剂化的 Li^+ 就会与 HF_2^- 结合形成 LiHF_2 沉淀。

ThF_4 也可与 HF 生成 $\text{ThF}_4 \cdot n\text{HF}$ ($n=1,4$),但 Th 的原子半径要远大于 Li ,形成的 $\text{ThF}_4 \cdot n\text{HF}$ 由于分子半径很大难以解离,也更容易溶于液态氟化氢中,所以 ThF_4 在水中的溶解度要高于在液态氟化氢中的溶解度。随着氢氟酸浓度的升高, ThF_4 的溶解度

随之降低。

在添加无水 HF 、溶解时间为 300 min 的条件下,考察了 LiF 与 ThF_4 溶解度随溶解温度的变化关系,结果见图 3a。由图 3a 可以看出,随着溶解温度的升高, LiF 与 ThF_4 的溶解度都有所增加,因为二者在无水液态氟化氢中的溶解是吸热反应。考虑到温度高于 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 时, LiF 溶解度随着温度的升高增加较为缓慢,而 ThF_4 溶解度的升高趋势较为明显,因此,本着 LiF 溶解度高、 ThF_4 溶解度低有利于 LiF 分离回收的原则,实验选择适宜的溶解温度为 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 。同时,此温度下也可保证无水液态 HF 处于液体状态,避免温度的波动使 HF 气化。

在添加无水 HF 、溶解温度为 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,考察了 LiF 与 ThF_4 的溶解度随时间的变化关系,结果见图 3b。由图 3b 可以看出,当溶解时间为 300 min 时, LiF 与 ThF_4 在无水液态 HF 中基本上能达到溶解平衡。在溶解初期,部分 LiF 与 ThF_4 会迅速溶解于液态氟化氢中。随着溶解时间的延长, LiF 与 ThF_4 的溶解量会缓慢增加,最终达到溶解平衡。因此,实验选择适宜的溶解时间为 300 min。

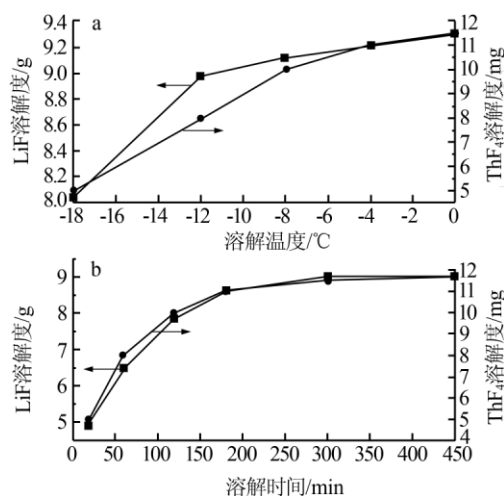


图 3 LiF 和 ThF_4 溶解度与溶解温度(a)及 LiF 和 ThF_4 在氟化氢中溶解度与溶解时间(b)的关系曲线

实验后取出蒸发罐和滤膜套筒内固体进行分析,结果表明氟化氢中的直接析出物 LiHF_2 占 79%, LiF 只占 21%。说明 LiF 与 HF 反应生成 LiHF_2 溶解在液态氟化氢中, LiHF_2 在常温下稳定,在较高温度下不稳定且易分解。将该析出物置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中 12 h 后做 XRD 表征,结果见图 4。由图 4 可见,本实验能够得到较纯的 LiF 。

图 5 为溶解前后的 LiF 的表面形貌照片。由图 5 可见,氟化氢溶解前后 LiF 由晶体颗粒状转变为

棉絮状,形成较多孔洞,比表面积增大。

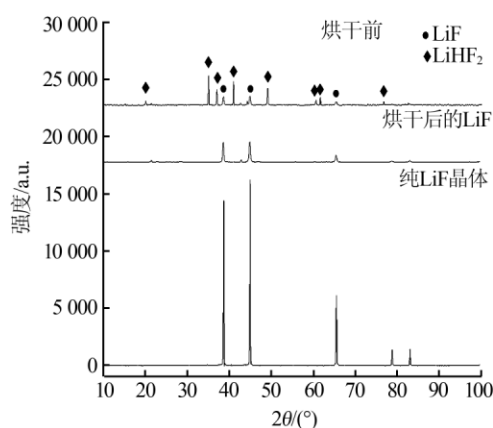


图4 溶解后LiF烘干前后的XRD谱图

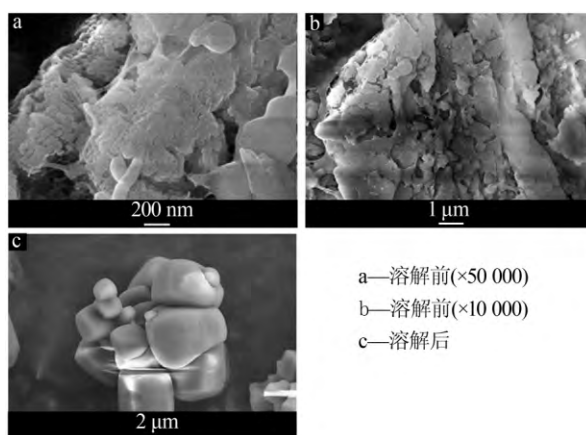


图5 溶解前后的LiF的表面形貌SEM照片

2.2 混合氟盐在氟化氢中的溶解分离研究

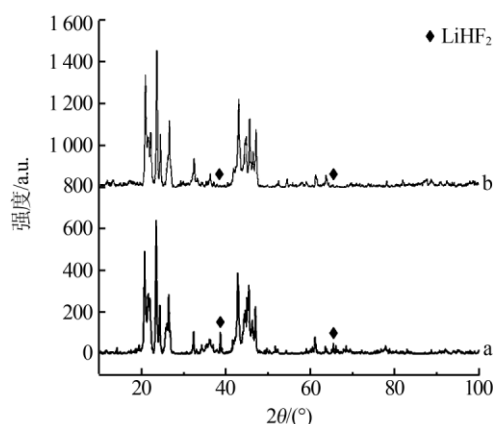
由以上LiF和ThF₄在氢氟酸溶液中的溶解行为可知,在选用无水液态氟化氢为溶剂、溶解温度为-12℃、溶解时间为300min时,可以使LiF较好地溶解于溶剂中,而且此时ThF₄在溶剂中的溶解度较低,较适用于LiF的分离回收。为进一步考察氢氟酸溶解技术分离回收TMSR燃料干法处理尾料中LiF的可行性,以混合氟盐在上述溶解条件下做了溶解实验。

由于TMSR出堆燃料通过氟化挥发回收UF₄和减压蒸馏回收FLiBe后,产生的干法尾料中主要含ThF₄、LiF、裂变产物的氟化物及氟化挥发未能完全回收的UF₄,因此配制了模拟TMSR干法处理尾料(组成为LiF 1g、ThF₄ 10g、UF₄ 4mg以及SrF₂、CeF₃、SmF₃、NdF₃、LaF₃各1~2mg),进行混合氟盐的溶解实验。溶解完成后,原料、反应釜滤膜套筒及蒸发釜中物料组成如表1所示。由表1可见,滤膜套筒中ThF₄及蒸发釜中LiF相对含量较之原料都有较大提

升,同时滤膜套筒中LiF及蒸发釜中ThF₄相对含量也有很大程度下降,说明绝大部分LiF都能溶解在无水液态氟化氢中而被转移到蒸发釜,而ThF₄则不能被溶解而保留在滤膜套筒中。图6为原料及滤膜套筒中剩余氟盐的XRD谱图。由图6可以看出,与原料相比,滤膜套筒中剩余氟盐已看不到LiF的特征峰,进一步表明液态氟化氢能够将混合氟盐中的LiF溶解分离出来。

表1 混合氟盐原料与剩余物组分数据 %

氟盐种类	w(ThF ₄)	w(LiF)	w(UF ₄)	w(SmF ₃)	w(NdF ₃)	w(CeF ₃)	w(LaF ₃)	w(SrF ₂)
原料组成	90.89	9.109	0.045	0.014	0.005	0.009	0.008	0.003
剩余组成	99.43	0.423	0.052	0.034	0.021	0.024	0.010	0.002
产品组成	2.632	97.37	0.049	0.008	0.006	0.010	0.000	0.113



a—原料混合氟盐;b—剩余混合氟盐

图6 溶解分离前后混合氟盐的XRD谱图

由表1数据及下式可以计算混合氟盐溶解实验中ThF₄及LiF的溶解率,其中LiF的溶解回收率为95.71%,ThF₄的溶解率为0.24%,较大的溶解率差距也保证了它们之间的分离:

$$m_x/m_2y=A \quad (3)$$

$$m_1(1-x)/m_2(1-y)=B \quad (4)$$

式中, m_1 和 m_2 分别为原料中加入LiF和ThF₄的质量,g; x 和 y 分别为原料中LiF和ThF₄的溶解率,%; A 为氟化氢析出物中LiF和ThF₄的质量比; B 为剩余氟盐中LiF和ThF₄的质量比。

对于ThF₄、UF₄及裂变产物氟化物的分离效果,可用相对于LiF的分离因子来评价,分离因子的计算方法如下式,计算结果如表2所示。由表2可见,由于ThF₄在混合氟盐中的相对含量较高,其在无水液态氟化氢中的低溶解度会使其分离因子较高。而对于UF₄及稀土氟化物而言,虽然它们在无水液态

氟化氢中也具有较低的溶解度,但是由于它们在混合氟盐中的相对含量较低,少量的溶解也会导致较低的分离子。另外,由于 SrF_2 作为碱土金属在氟化氢中也具有较高的溶解度,所以对其分离效果不明显。

$$\text{分离因子} = (m_2/m_1)/(m_4/m_3)$$

式中, m_1, m_2, m_3, m_4 分别为原料中 LiF 和某种杂质氟盐、产品中 LiF 和某种杂质氟盐的质量, g。

表 2 混合氟盐各组分离平衡及分离因子

氟盐种类	原料质量/g	剩余质量/g	析出质量/g	分离因子(相对LiF)
ThF_4	9.659	9.638	0.021	440.18
LiF	0.954	0.041	0.913	—
UF_4	5.425×10^{-3}	5.040×10^{-3}	0.385×10^{-3}	13.48
SmF_3	3.359×10^{-3}	3.296×10^{-3}	0.063×10^{-3}	51.03
NdF_3	2.083×10^{-3}	2.036×10^{-3}	0.047×10^{-3}	42.41
CeF_3	2.405×10^{-3}	2.326×10^{-3}	0.079×10^{-3}	29.13
LaF_3	0.969×10^{-3}	0.969×10^{-3}	0	∞
SrF_2	1.082×10^{-3}	0.194×10^{-3}	0.888×10^{-3}	1.166

3 结论

着重阐述了 LiF 和 ThF_4 在液态氟化氢的溶解行为,得到 LiF 和 ThF_4 的溶解度随氢氟酸浓度、溶解温度和溶解时间的关系曲线。混合氟盐采用模拟干法尾料进行氟化氢溶解分离研究,得到混合氟盐中各组分在液态氟化氢中的溶解分离数据。最终证明该工艺对干法尾料中 LiF 的回收率在 95% 以上,表明该工艺用于干法尾料中 LiF 的分离回收是可行

的,经过最终处理的产品 LiF 纯度可达 97% 以上,能够实现 ${}^7\text{Li}$ 在钍基熔盐堆中的循环复用,为后续的中试放大回收 LiF 提供了基础数据。

参考文献:

- [1] Thorium Report Committee. Thorium as an energy source-opportunities for Norway [R]. Norway: Thorium Report Committee, 2008.
- [2] 郭志峰. 钍基燃料循环的发展与展望 [J]. 国外核新闻, 2008(1): 22-24.
- [3] Ingersoll D T, Forsberg C W, Ott L J, et al. Status of preconceptual design of the advanced high temperature reactor (AHTR) [R]. Oak Ridge, Tennessee: ORNL, 2004.
- [4] Grimes W R. Chemical research and development for molten-salt breeder reactors [R]. Oak Ridge, Tennessee: ORNL, 1969.
- [5] Carter W L, Lindauer R B, McNeese L E. Design of an engineering-scale, vacuum distillation experiment for molten-salt reactor fuel [R]. Oak Ridge, Tennessee: ORNL, 1968.
- [6] Thoma R E. Phase diagrams of nuclear reactor materials [R]. Oak Ridge, Tennessee: ORNL, 1959.
- [7] Campbell D O, Cathers G I. Processing of molten salt power reactor fuel [R]. Oak Ridge, Tennessee: ORNL, 1959.
- [8] Opalovskii A A, Fedotova T D. Metal hydrogen fluorides [J]. Russian Chemical Reviews 1970, 39: 1003.

收稿日期: 2017-02-10

作者简介: 宋昱龙 (1985—), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为熔盐化学与化工。

联系方式: songyulong@sinap.ac.cn

(上接第 54 页)

收利用的影响,结果表明,采用酸浸法酸解非淬水高镁炉渣,将其中的 Fe 制备成 Fe_2O_3 产品的工艺是可行性的。实验得到回收利用非淬水高镁炉渣中的铁制备 Fe_2O_3 工艺条件:硝酸质量分数为 60%、酸解温度为 60 °C、酸解时间为 50 min、pH 为 8.6、氢氧化钠质量分数为 20%。在此工艺条件下,在炉渣粉末为 20 g 时 Fe_2O_3 的产量为 0.86 g,产品纯度可达 93.6%。

参考文献:

- [1] 汤优优,涂玉国,雷霆,等.某高炉渣综合利用试验研究[J].矿产保护与利用,2011(3):34-37.
- [2] 霍红英,刘国钦,邹敏,等.非水淬高钛型高炉渣的综合利用研究[J].湿法冶金,2010,29(1):44-47.
- [3] 甘雪萍,戴曦,张传福.高镁炉渣性能研究进展[J].有色金属,2001,53(1):67-69.

- [4] 侯新凯,徐德龙,薛博,等.钢渣引起水泥体积安定性问题的探讨[J].建筑材料学报,2012,15(5):588-595.
- [5] 林七女,李志峰,管山吉,等.利用高炉渣生产水合二氧化硅的研究[J].中国资源综合利用,2010,28(6):33-34.
- [6] 于海莲,汪永红,胡震.非淬水高镁炉渣降镁工艺研究[J].无机盐工业,2013,45(6):42-43.
- [7] 于海莲,胡震.酸浸法高镁炉渣制备白炭黑的研究[J].无机盐工业,2014,46(7):53-55.
- [8] 王祝来.高炉炉渣复合陶粒吸附水溶液中 Ni^{2+} 的影响因素研究[J].科学技术与工程,2013,13(25):7456-7461.

收稿日期: 2017-02-12

作者简介: 胡震 (1980—), 男, 硕士, 副教授, 硕导, 主要从事功能材料及废弃物资源化的研究,已公开发表 20 篇论文。

通讯作者: 于海莲

联系方式: yhl19791027@126.com