

红外在线监测与分析方法在 铀氟化挥发工艺中的应用

牛永生 孙理鑫 胡聪伟 张焕琦 窦强 吴国忠 李晴暖

(中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

摘要 高温氟化挥发技术是分离回收乏燃料中易裂变材料铀的干法分离技术。本研究建立了基于红外光谱技术的高温氟化挥发工艺中气相产物在线检测的技术。利用此技术发现在 UF_4 氟化挥发反应过程中,除了 UF_6 之外,还有 MoF_6 、 UO_2F_2 和 HF 的生成。根据这些产物相对浓度随反应进程的变化,讨论了它们可能的来源。实验工作表明红外光谱技术不仅能够用于高温氟化挥发工艺中氟化反应过程的在线监测和研究,而且可以通过装置结构材料腐蚀产物 MoF_6 、 UF_6 水解产物 UO_2F_2 和 HF 的在线检测进一步优化工艺流程。

关键词 干法后处理, 铀氟化挥发, 红外, 在线监测与分析

中图分类号 TL244

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.110601

熔盐堆辐照后燃料处理是钍基熔盐反应堆(Thorium Molten Salt Reactor, TMSR)核能系统相关研究之一^[1]。由于干法处理技术有耐辐照、低临界风险、放射性废物少等优点,因而适宜处理高燃耗、短冷却期乏燃料,能够满足先进核燃料循环中对乏燃料的分离要求^[2]。在众多干法处理技术中,铀的高温氟化挥发工艺(Fluoride Volatility Method, FVM)具有反应速度快、转化效率高、分离选择性好、受化学环境影响小和易于连续化操作等优点,因而作为燃料盐中分离铀的技术重点发展。

氟化挥发工艺的原理是通过高温氟化反应,将熔盐中不易挥发的 UF_4 转化为易挥发的气态 UF_6 ,进而利用不同元素氟化物的挥发度差异,实现铀与熔盐载体、其他次锕系元素及大部分裂变产物的分离^[3]。过程中部分裂变产物的氟化物,如 NbF_5 、 MoF_6 、 TcF_6 、 RuF_6 、 NpF_6 、 IF_7 和 TeF_6 等,也有较高的挥发性,一定程度上会影响铀的回收纯度^[4-6]。因此,液态燃料盐氟化挥发工艺流程研究中,监测 UF_6 在挥发分离过程中的行为,对于铀的分离回收和质量控制具有重要意义。但是,液态燃料盐的氟化挥发反应在高温、强腐蚀性、密闭条件下进行,对反应过程及终点进行现场监测与分析具有很高难度,也是氟化挥发工艺研究工作中需要解决的关键问题之一。

许多气态氟化物在红外光谱区有着明显且易于区分的特征峰,可以根据吸收峰的位置鉴别氟化物

的种类;同时也可根据吸收峰的强度确定该氟化物的相对含量或相对浓度。此外,红外光谱技术可以在较高的温度、密闭条件下进行有效的鉴别和分析。因此,红外光谱分析技术可能成为监控铀高温氟化挥发反应过程的一种重要技术方法。目前,我们正在开展氟化挥发法分离回收铀的研究,利用 UF_4 与 F_2/He 混合气在高温下进行氟化反应,并采用红外光谱技术对气体产物进行在线的分析与检测。实验结果表明,红外光谱不仅可以实施铀的氟化反应过程及终点的监测,而且通过红外光谱还能获得诸多对于优化氟化反应相当有用的技术资料。

1 实验内容

1.1 仪器、试剂与反应条件

仪器: Spectrum Two™ 红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司);分辨率 4 cm^{-1} , 波长扫描范围 $400\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$ (中红外);KBr 窗片;10 cm 短光程(体积 38.5 mL)气体样品池(PIKE 公司)。

试剂: UF_4 (中国核电集团包头二零二工厂提供); F_2/He 混合气(纯度 99.999 9%,北京华科微能特气公司);Ar 气(纯度 99.999 9%,上海娄氧气体罐装有限公司)。

氟化反应条件:反应釜温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$;管路伴热保温 $100\text{ }^\circ\text{C}$; F_2/He 混合气流量 $0.2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;冷阱温度 $-78\text{ }^\circ\text{C}$;固体 UF_4 样品装填 5.0 g。

中国科学院战略性先导科技专项(No.XDA 01020304)资助

第一作者:牛永生,男,1986年出生,2013年于昆明理工大学获硕士学位,助理研究员,从事放射化学与工程技术

通讯作者:张焕琦, E-mail: zhanghuanqi@sinap.ac.cn

收稿日期:2014-05-16,修回日期:2014-07-22

1.2 红外在线取样与数据采集

图 1 所示的是采样式红外在线监测与分析系统,它通过阀门 V_2 与氟化反应器产物出口的主气流相连接,通过远程计算机实现样品谱图采集。在铀氟化挥发过程中,气体产物中可能含有固体杂质或

悬浮物,这些杂物进入红外光路中将引起光散色,从而影响红外光谱测量,因此在主气流段安装有过滤器。红外在线监测与分析系统用真空泵反复抽真空,以除去体系中可能存在的痕量水,防止检测样品水解造成红外仪窗口污染,影响分析结果。

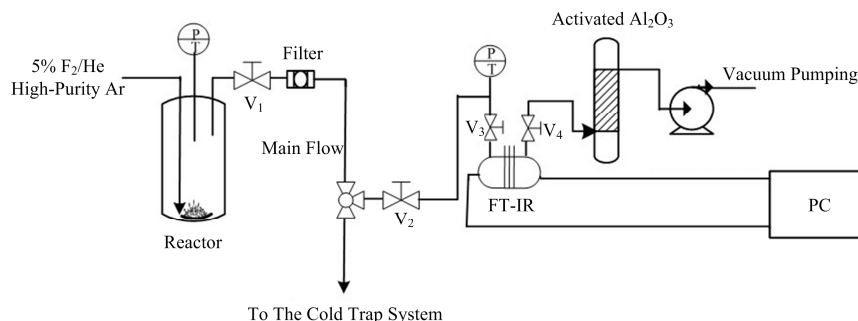


图 1 红外在线监测与分析系统
Fig.1 Infrared spectra (IR) on-line monitoring and analysis system.

关闭红外在线监测系统阀门 V_2 , 打开阀门 V_3 、 V_4 , 真空泵连续抽真空以除去管路及气体样品池中可能存在的痕量水及少量气态物质。高温氟化挥发工艺实验开始前, 关闭阀门 V_3 、 V_4 , 对气体池进行红外光谱的背景扫描, 确证无明显的吸收峰存在, 避免影响随后测量样品的测量结果。

预先设定的红外仪进行在线采样检测与分析时, 先关闭阀门 V_4 , 打开阀门 V_3 , 再缓慢打开阀门 V_2 , 让采样气流平稳进入气体样品池, 直到池体真空表读数为 0.08 MPa。待压力读数稳定后, 通过远程计算机操作红外光谱仪进行测量和数据记录。完成一次采样和红外分析操作约需 150 s。

一次样品红外谱图采集完毕后, 关闭阀门 V_3 , 打开阀门 V_4 , 气体样品池抽真空, 确定红外光谱仪采集的谱图中没有出现前一时刻测量样品的特征峰时, 再进行下一时刻样品谱图的采集和分析。UF₄ 的氟化反应持续约 5 h, 实验期间采集和分析的红外图谱总计约 40 组。

1.3 数据分析

红外光谱的定量分析, 根据朗伯-比尔定律, 采

用积分强度法或称峰面积法进行分析^[7], 完成氟化物浓度的相对测量。本工作采用峰面积法。

2 结果与讨论

在 UF₄ 氟化挥发实验中, 反应开始采集到的红外光谱图, 见图 2。为了研究方便起见, 将红外光谱分成三个区域分析, 见表 1。

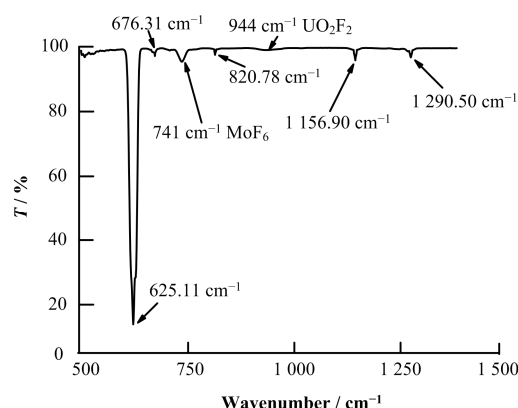


图 2 氟化初期典型的红外光谱图
Fig.2 Typical infrared spectra of initial fluoride process.

表 1 红外光谱分析区划分
Table 1 Infrared spectral analysis division.

红外分析区	波数范围 / cm^{-1}	说明
Infrared analysis	Wavenumber range	Explanation
分析区 1	500–700	主要是 UF ₆ 的基频峰区
Analysis region 1		Mainly contains the frequency peak of UF ₆
分析区 2	725–985	主要是 MoF ₆ 的基频峰区及 UO ₂ F ₂ 红外识别区
Analysis region 2		Mainly contains the frequency peak of MoF ₆ and UO ₂ F ₂
分析区 3	3 650–4 250	主要是 HF 红外分析区
Analysis region 3		The main region of infrared analysis of HF

2.1 红外分析区 1

该区域波段为 $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ，最强吸收 625.9 cm^{-1} 只有 P 支、Q 支和 R 支结构清晰，见图 3。频带宽 $\Delta\nu_{\text{RP}}=631.23\text{--}619.28=11.9\text{ cm}^{-1}$ ，与文献[8–9]值约为 11.0 cm^{-1} 相接近。因此 625.9 cm^{-1} 归属于 UF_6 的 ν_3 基频峰。

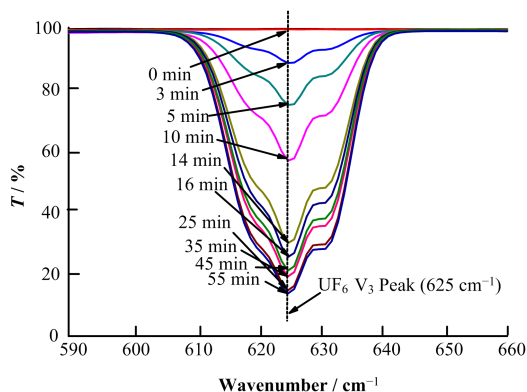


图 3 UF_6 (分析区 1) 的部分监测结果
Fig.3 Partial monitoring results of UF_6 (analysis region 1).

图 4 给出了整个氟化反应中产物 UF_6 的相对浓度随时间的变化关系。从图 4 可以得知，通 F_2 开始反应后仅 3 min，红外检测到有 UF_6 生成；约 30 min 后 UF_6 达到最大生成速率；之后随着剩余 UF_4 量的减小，出口气体中 UF_6 浓度逐渐减小；300 min 后气体中 UF_6 浓度低于红外检测下限，停止通 F_2 。需要指出，图 4 给出的 UF_6 相对浓度有较大的涨落，其原因很大程度上与样品池内气体压力控制不够精确有直接关系。

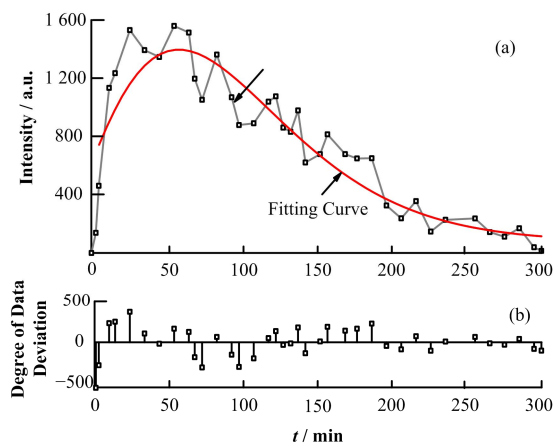


图 4 UF_6 浓度与氟化反应时间的关系曲线(a)和实际实验数据点与拟合曲线的偏离程度(b)
Fig.4 Correlation curve of concentration with the fluorination time for UF_6 (a) and degree of deviation from the actual experimental data and fitting curve (b).

2.2 红外分析区 2

分析区域 2 波数为 $725\text{--}985\text{ cm}^{-1}$ ，氟化反应期间若干不同时间采集的红外谱图见图 5。其中， 741 cm^{-1} 吸收峰与文献[10]相一致，属于 MoF_6 的特征吸收峰。而 944 cm^{-1} 左右处出现的较宽吸收峰与文献[9]报道的 UF_6 水解产物 UO_2F_2 的特征吸收峰相一致，显然这两个成分的红外光谱信号强度（即它们的浓度）比 UF_6 低很多。氟化反应过程产生的 MoF_6 和 UO_2F_2 的浓度随时间变化如图 6 所示。

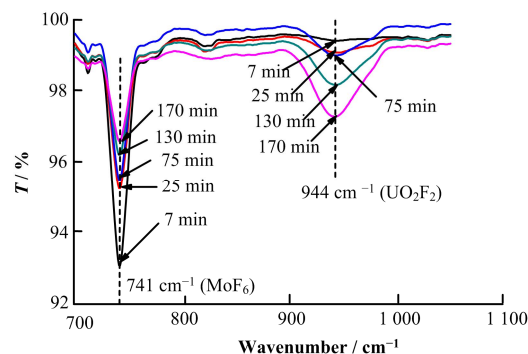


图 5 MoF_6 和 UO_2F_2 (分析区 2) 的部分监测结果
Fig.5 Partial monitoring results of MoF_6 和 UO_2F_2 (analysis region 2).

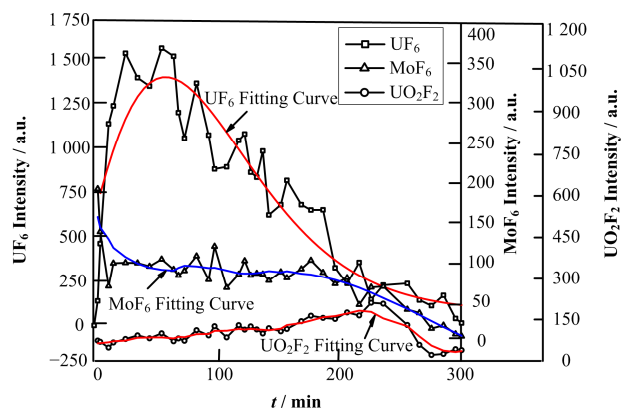


图 6 MoF_6 和 UO_2F_2 浓度与氟化时间的关系曲线
Fig.6 Correlation curve of concentration with the fluorination time for MoF_6 and UO_2F_2 .

值得注意的是两者随时间变化方式与 UF_6 都不相同。氟化反应一开始，出现 MoF_6 浓度的最大值，前 10 min 内浓度迅速下降，之后的浓度在整个氟化过程中几乎保持不变。具体原因可能为：该氟化装置前期进行过 Mo 的氟化挥发模拟实验，设备和部分管道依然有氟化钼残留。 MoF_6 比 UF_6 更容易挥发，因此氟化反应一开始，残留的钼以 MoF_6 的形式迅速进入主气流和样品池，被红外光谱仪检测到。此后， MoF_6 的浓度几乎保持在较低水平上不变，其原因可能为氟化装置的结构材料在高温条件下容易

被 F_2 腐蚀, 由此生成的 MoF_6 被连续不断地吹入样品池中。

944 cm^{-1} 处的 UO_2F_2 红外信号比 MoF_6 低, 但更为重要的是, UO_2F_2 在氟化挥发过程中的行为与 UF_6 和 MoF_6 都不一样, 它基本上以非常缓慢的方式增加。 UO_2F_2 的出现是因为 UF_6 非常容易水解, UO_2F_2 是不太容易挥发的氟氧化物, 进入样品池的 UO_2F_2 可能析出, 从而沉积在样品池壁和 KBr 的窗片上。这部分 UO_2F_2 物质不会因样品池抽真空而消失^[9]。因此随着实验的进行, UO_2F_2 在样品池壁和 KBr 窗片上逐步积累, 从而导致 UO_2F_2 浓度的缓慢增加。

2.3 红外分析区 3

分析区域 3 波数为 $3\ 600\text{--}4\ 200\text{ cm}^{-1}$, 根据文献[11]分析应为 HF 的特征峰范围。从图 7 可见, 波数 $3\ 650\text{--}4\ 250\text{ cm}^{-1}$ 内, 特征峰的 P 支(波数较小区)和 R 支(波数较大区)表现出非常明显的不对称性, R 支的峰形基本上没有发生变化, 但 P 支峰形明显发生变化。可能的原因是 HF 与 UO_2F_2 和 H_2O 三者团聚形成了复杂化合物 $UO_2F_2 \cdot xH_2O \cdot yHF$ ^[12], 从而造成 P 支峰形发生变化。

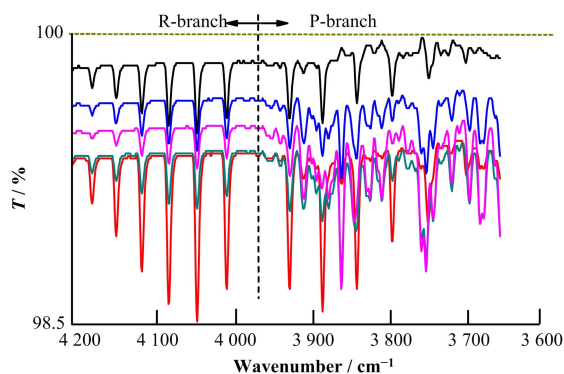


图 7 HF (分析区 3) 的部分监测结果
Fig.7 Partial monitoring results of HF (analysis region 3).

从图 8 可以看出, 整个氟化反应期间, 产生的 HF 浓度值很低, 且基本保持在同一水平上。考虑到 HF 和 UO_2F_2 同样归因为 UF_6 的水解, 因此, HF 浓度基本保持不变反过来也进一步支持实验观察到的 UO_2F_2 浓度随时间增加的原因是它们在样品池壁和 KBr 窗片上积累所致。

另外, 尽管铀的氟化挥发工艺反应在高温、强腐蚀性的密闭条件下进行, 但是红外光谱技术依然能够方便地获得目标产物 UF_6 非常突出而清晰的信号。鉴于红外光谱技术具有响应速度快、检测灵敏度高和结果可靠等特点, 该技术无疑可以用于铀氟化反应进程及终点的现场监测与控制。

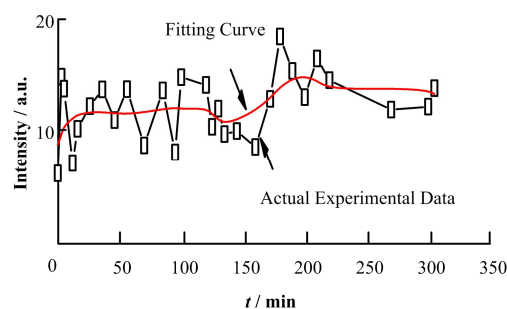


图 8 HF 浓度与氟化时间的关系曲线
Fig.8 Correlation curve of peak area with the fluorination time for HF.

从红外光谱中发现, 在氟化挥发的产品流中, 除大量的 UF_6 外, 还检测到微量的 MoF_6 、 UO_2F_2 和 HF, 而且它们的生成特征, 即生成浓度随反应时间的变化规律, 既不同于 UF_6 而且彼此间也都不同。这为了解、分析和评估氟化挥发过程和工艺流程提供了不少有用的资料。

红外光谱在线检测发现, 整个反应期间始终有低水平的 MoF_6 出现。因为本实验的氟化反应釜材质为哈氏 C-276 合金, 气体出口管路和阀门为 316L 不锈钢, 其主要成分是 Ni、Mo、Cr、Fe 等。氟化实验结束之后, 釜内残留用电感耦合等离子体质谱 (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 分析以及收集冷阱中 UF_6 产品的分析都证明该氟化反应存在明显的腐蚀。哈氏 C-276 合金腐蚀产物中, MoF_6 最容易挥发, 因此实验观察到的这些低水平的 MoF_6 可能来自哈氏合金 C 的腐蚀。铀的氟化挥发分离中, 装置的腐蚀是一个非常关键的问题, 它不仅会严重影响氟化挥发装置的安全运行和使用寿命, 而且影响回收铀的纯度等。本实验既然可以观察到低水平的 MoF_6 , 表明在铀的氟化挥发工艺研究中红外光谱技术可通过在线监测 MoF_6 的水平和变化, 及时了解氟化挥发过程中装置的腐蚀情况, 研究影响腐蚀的因素, 进而可寻找出降低和控制腐蚀的方法。

除腐蚀之外, 氟化挥发反应中的水亦需严格限制。水的存在和相继发生的铀产品水解对铀的氟化分离非常不利, 一方面 UO_2F_2 的生成降低了 UF_6 的回收率; 另一方面, HF 的生成大大加剧了装置的腐蚀程度, 同时也降低了回收铀的化学纯度。本工作用红外光谱技术检测到 UO_2F_2 和 HF 的存在, 间接证明了反应系统存在着痕量的水。值得注意的是在实验工作中, 我们作出了很大努力来消除氟化反应器、管道以及样品池中可能存在的痕量水, 遗憾的是即使采取了措施, 实验中依然能够检测到 UF_6 的水解产物。深入寻找氟化过程中痕量水的来源以降

低水含量和水解反应，对铀的氟化挥发过程具有重要意义。在朝着这一目标的努力过程中，红外光谱在线检测技术无疑提供了一种非常有效的手段。

3 结语

红外光谱技术具有响应速度快和检测灵敏度高的特点，在 UF_4 氟化反应实验中，首次采用该技术成功实现了气态目标产物 UF_6 的生成进程和反应终点的实时测量。与此同时，红外光谱还从反应产物气体流中检测到 MoF_6 、 UO_2F_2 和 HF 。研究结果表明红外光谱技术不仅能够高温、强腐蚀性的密闭条件下用于铀的氟化挥发反应过程的在线监测和研究，而且可以通过 MoF_6 、 UO_2F_2 和 HF 的在线检测，评估和研究氟化装置的腐蚀，寻找出降低系统痕量水的可能解决方案，从而达到进一步优化铀的氟化挥发分离工艺技术的目的。

鉴于氟化分离工艺中使用的 F_2 在一定程度上会造成气体池窗片的腐蚀和污染，影响红外光谱信号采集和分析，后续工作将采用在窗片上喷涂防腐薄层技术，以进一步发展和完善红外在线监测与分析方法在铀氟化挥发工艺中的应用。

参考文献

- 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
JIANG Mianheng, XU Hongjie, DAI Zhimin. Advanced fission energy program-TMSR nuclear energy system[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2012, **27**(3): 365–374
- 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**(7): 35–44
LIU Xuegang. Research on dry reprocessing technology of spent nuclear fuel[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2009, **31**(7): 35–44
- Uhlíř J, Mareček M, Škarohlíd J. Current status of fluoride volatility method development[C]. Presented at the proceedings of the International Nuclear Fuel Cycle Conference, Salt Lake City, Utah, USA, 2013
- Szulinski M J. Fluoride volatility processing of reactor fuels[R]. ISO-627, US: ISO-CHEM INC, 1966
- 欧阳应根. 干法后处理技术典型流程综述[J]. 中国核科技报告, 2001, (00): 367–381
OUYANG Yinggen. An overview on dry reprocessing of irradiated nuclear fuels[J]. China Nuclear Science and Technology Report, 2001, (00): 367–381
- 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
- 周长玉. 傅立叶变换红外光谱仪的定量分析方法[J]. 内蒙古石油化工, 2004, **30**(5): 81–82
ZHOU Changyu. Quantitative analysis method of FTIR[J]. Inner Mongolian Petrochemical Industry, 2004, **30**(5): 81–82
- McDowell R S, Asprey L B, Paine R T. Vibrational spectrum and force field of uranium hexafluoride[J]. Chemical Physics, 1974, **91**(9): 3571–3580
- 李庭华, 侯惠奇, 刘秀. 六氟化铀的红外吸收光谱[J]. 原子能科学技术, 1983, **5**(5): 588–591
LI Tinghua, HOU Huiqi, LIU Xiu. Infrared absorption spectrum of uranium hexafluoride[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1983, **5**(5): 588–591
- Burke T G, Smith D F, Nielsen A H. The molecular structure of MoF_6 , WF_6 , and UF_6 from infrared and raman spectra[J]. Chemical Physics, 1952, **20**(3): 447–454
- 连晨舟, 吕子安, 徐旭常. 典型毒害气体的 FTIR 吸收光谱分析[J]. 中国环境监测, 2004, **20**(2): 17–20
LIAN Chenzhou, LYU Zian, XU Xuchang. FTIR spectroscopic analysis of the exit gas in industry[J]. Environmental Monitoring in China, 2004, **20**(2): 17–20
- Armstrong D P, Bostick W D, Fletcher W H. An FT-IR study of the atmospheric hydrolysis of uranium hexafluoride[J]. Applied Spectroscopy, 1991, **45**(6): 1008–1016

Application of infrared spectrometer on-line monitoring and analyzing method in uranium fluoride volatility process

NIU Yongsheng SUN Lixin HU Congwei ZHANG Huanqi DOU Qiang WU Guozhong LI Qingnuan

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

Abstract Background: High temperature fluoride volatility process (HFVP) is an important pyroprocessing method for separating and recovering fissile material uranium from the spent fuel. **Purpose:** The goal of this work is to establish an on-line measurement technique for gaseous products. **Methods:** We established this technique based on infrared spectrometer in HFVP. **Results:** It was found that during the UF_4 fluoride volatility reaction process, in addition to UF_6 , there were MoF_6 , UO_2F_2 and HF formation. The possible source of those compounds was analyzed according to their concentrations during the reaction process. **Conclusion:** The results in HFVP showed that infrared spectroscopy may be expected to be used not only for on-line monitoring of the process, but also for optimizing the process through on-line detecting MoF_6 from corrosion of structure material and UO_2F_2 and HF from hydrolysis of UF_6 .

Key words Pyroprocessing, Uranium fluoride volatility, Fourier Transform Infrared (FT-IR), On-line monitoring and analysis

CLC TL244