

熔盐减压蒸馏过程中关键金属氟化物的 冷凝行为研究

霍雨婷² 罗艳^{1,3} 项海飞⁴ 窦强^{1,3} 马杰² 翁鸿蒙⁵ 李晴暖^{1,3}

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(上海理工大学 上海 200093)

3(中国科学院大学 北京 100049)

4(华东交通大学 南昌 330006)

5(新疆有色金属研究所 乌鲁木齐 830000)

摘要 在钍基熔盐堆(Thorium Molten Salt Reactor Nuclear Energy System, TMSR)中,²³³Pa是²³²Th-²³³U转换链中重要的中间核素,前期研究的结果表明减压蒸馏技术可以有效实现载体盐FLiBeZr和²³³PaF₅的分离。然而,在蒸发过程中,部分金属氟化物与²³³PaF₅一同被蒸发,但蒸发出来的氟化物可能会在不同的温度下进行冷凝。本文对含有²³³PaF₅和多种金属氟化物的FLiBeZr熔盐进行减压蒸馏,考察不同温度下²³³PaF₅和关键金属氟化物的冷凝行为。结果表明,²³³PaF₅和⁹⁵Nb氟化物最佳的冷凝温度均为600~700℃;²³⁷U和⁹⁵Zr氟化物最佳的冷凝温度均为400~500℃。在²³³PaF₅的最佳冷凝温度区域,考察并比较了²³³PaF₅与关键金属氟化物间的最佳冷凝温度下分离因子(β_B)与平均分离因子(β_A)的差异。实验结果表明:⁹⁵NbF₅的 β_B 与 β_A 无明显差异,但²³⁷UF₄和⁹⁵ZrF₄的 β_B 较 β_A 提高了2~20倍。通过金属氟化物间 β_B 和 β_A 的对比,表明减压蒸馏分离不同金属氟化物不仅取决于各组分的挥发性,还取决于对冷凝温度的控制。

关键词 减压蒸馏, FLiBeZr, 冷凝行为, ²³³PaF₅, 关键金属氟化物

中图分类号 TL277

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.010301

Study on the condensation behavior of the key metal fluorides in molten salts during low-pressure distillation

HUO Yuting² LUO Yan^{1,3} XIANG Haifei⁴ DOU Qiang^{1,3} MA Jie² WENG Hongmeng⁵ LI Qingnuan^{1,3}

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

2(University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

3(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

4(East China Jiaotong University, Nanchang 330006, China)

5(Xinjiang Nonferrous Metal Research Institute, Urumqi 830000, China)

Abstract [Background] In thorium-based molten salt reactors (TMSRs), ²³³Pa is an important intermediate nuclide in the conversion chain of ²³²Th to ²³³U, and ²³³PaF₅ can be effectively separated from carrier salt by low-pressure

国家自然科学基金(No.12175303, No.U2267226, No.12341402)、新疆维吾尔自治区重点研发任务专项(No.2022B01039)资助

第一作者: 霍雨婷, 女, 1996年出生, 2018年毕业于合肥师范学院, 现为硕士研究生, 研究领域为放射化学

通信作者: 翁鸿蒙, E-mail: og_001@163.com

收稿日期: 2023-01-23, 修回日期: 2023-11-29

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.12175303, No.U2267226, No.12341402), Xinjiang Uygur Autonomous Region Key R&D Task Special Project (No.2022B01039)

First author: HUO Yuting, female, born in 1996, graduated from Hefei Normal University in 2018, master student, focusing on radiochemistry

Corresponding author: WENG Hongmeng, E-mail: og_001@163.com

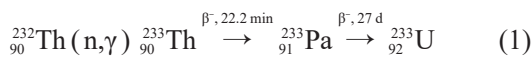
Received date: 2023-01-23, revised date: 2023-11-29

distillation. However, some of the metal fluoride is vaporized along with $^{233}\text{PaF}_5$ simultaneously, and the evaporated fluoride may condense at different temperatures. **[Purpose]** This study aims to investigate the condensation behavior of $^{233}\text{PaF}_5$ and other key metal fluorides in the FLiBeZr molten salt during the low-pressure distillation process. **[Method]** The FLiBeZr molten salt containing PaF_5 and various metal fluorides was low-pressure distilled to examine the condensation behavior of $^{233}\text{PaF}_5$ and key metal fluorides at different temperatures. Then, the optimal temperature of key metal fluorides was evaluated and the separation characteristics between them and $^{233}\text{PaF}_5$ were figured out. Finally, the separation factors of $^{233}\text{PaF}_5$ and the other metal fluorides were calculated and compared with those of the entire low-pressure distillation process at the optimum condensation temperature of $^{233}\text{PaF}_5$. **[Results]** The results show that the optimal condensation temperature for $^{233}\text{PaF}_5$ and $^{95}\text{NbF}_5$ is within the range of 600~700 °C, whilst it is within the range of 400~500 °C for $^{237}\text{UF}_4$ and $^{95}\text{ZrF}_4$. The comparison results show that there is no significant difference in the separation factors of $^{95}\text{NbF}_5$ and $^{233}\text{PaF}_5$, but the separation factors of $^{233}\text{UF}_4$ and $^{95}\text{ZrF}_4$ are increased by a factor of two to 20 times. **[Conclusion]** It is confirmed that the separation coefficient is determined primarily by volatilization, but can be further improved by varying the condensation temperature.

Key words Low-pressure distillation, FLiBeZr, Condensation behavior, $^{233}\text{PaF}_5$, Key metal fluorides

近年来,在国际社会日益高涨的节能减排呼声下,具有能量密度高、洁净、低碳等特点的核裂变能再次获得了迅速发展的机遇^[1-2]。熔盐堆是第四代先进反应堆中唯一的液态燃料反应堆,其使用熔融的氟化物熔盐同时作为核燃料载体和反应堆冷却剂^[3-4]。熔盐堆液态燃料的特性使得其无需停堆就能直接抽取或补充燃料、进行在线燃料处理^[5]。熔盐堆的这些特点特别适合于钍在核能领域的应用,它也被公认是实施钍铀燃料循环的理想堆型^[6]。地球上的钍资源总储量是铀资源的3~4倍,而实现钍资源的合理利用,有利于解决核能的核燃料供应问题,因此,近年来钍基熔盐堆受到了国际核能界广泛的研究关注^[7-8]。

在钍基熔盐堆的液态燃料盐中 ^{232}Th 俘获中子,发生如下核反应和核衰变,转化为一个新的易裂变核素 ^{233}U ,这就是钍铀燃料循环^[9]:



其中:钍-铀循环的中间核素 ^{233}Pa 具有特别重要的地位, ^{233}Pa 的 β 衰变,半衰期约为27 d, ^{233}Pa 的热中子俘获截面比 ^{232}Th 高5倍^[10]。如果在熔盐堆燃料盐中积累的大量 ^{233}Pa ,其俘获中子,会带来双重负面效果——既消耗 ^{233}Pa 这一易裂变核 ^{233}U 的先驱核,又消耗宝贵的中子,直接降低了钍铀转化率和堆的反应性。为了维持反应堆高效率的运行,保证 ^{232}Th 有效增殖,必须及时从熔盐堆燃料盐中分离出 ^{233}Pa ,让 ^{233}Pa 在堆外衰变为 ^{233}U 后再加以利用^[11]。这是钍基熔盐堆设计和运行中一个至关重要的问题,对此各国科学家已经取得共识。

20世纪60年代起,美国橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)围绕熔盐实

验堆(Molten Salt Experiment Reactor, MSRE)的研制和运行以及熔盐增殖堆(Molten Salt Breeder Reactor, MSBR)的概念设计,开展了熔盐堆燃料处理方面的系统研究^[12]。ORNL在熔盐增殖堆燃料后处理的方案中,通过还原萃取的方法将燃料盐中的 ^{233}Pa (以 $^{233}\text{PaF}_4$ 形式存在)提取出来,在还原萃取的过程中使用金属钍作为还原剂将 $^{233}\text{PaF}_4$ 还原成单质金属,随后被萃取至液态金属铋中,实现 $^{233}\text{PaF}_4$ 的有效分离^[13-14]。研究表明还原萃取工艺可实现燃料中Th和Pa的分离因子超过1 500。然而此方法对工艺要求高且设备系统复杂,难以实现工程化应用。与此同时,ORNL也开展了氧化物沉淀法分离熔盐中 ^{233}Pa 的研究工作,并且在实验室规模上证明了通过向LiF-BeF₂-ThF₄盐中添加BeO、ThO₂、UO₂等沉淀剂,形成UO₂-ThO₂的富铀氧化物固溶体,通过燃料盐与固溶体有效接触沉淀分离 ^{233}Pa ^[15]。不过氧化物沉淀法处理后的燃料盐在回堆使用前必须经过除氧纯化处理,以去除氧离子杂质,这将大幅增加熔盐堆燃料处理的工作量。因此,开发一种可从燃料盐中更有效、简便分离Pa的方法仍然是非常紧迫的。

在钍基熔盐堆运行过程中会产生 ^{233}Pa 及多种裂变产物核素,溶解在FLiBe(67 mol% LiF: 33 mol% BeF₂)或者FLiBeZr(65 mol% LiF: 30 mol% BeF₂: 5 mol% ZrF₄)熔盐中。FLiBe及FLiBeZr均具有较强的挥发性,本课题组前期实验结果表明,910 °C下二者平均蒸发速度均可达0.04 g·min⁻¹·cm⁻²。本课题组还发现,含有 $^{233}\text{PaF}_4$ 的燃料盐经过氟化挥发处理后,大多数裂变产物的化学形态并未发生改变,而燃料盐中的 $^{233}\text{PaF}_4$ 氧化为 $^{233}\text{PaF}_5$,具有比FLiBeZr熔盐更强的挥发性。通过减压蒸馏的方法可实现 $^{233}\text{PaF}_5$ 与熔盐的快速分离^[16-17]。通过控制蒸发温度还可以

实现 $^{233}\text{PaF}_5$ 和大部分金属氟化物的分离,但是在真空高温条件下,部分金属氟化物会随着 $^{233}\text{PaF}_5$ 一起挥发。因此,需要通过调控对冷凝温度进行调控,进一步优化 $^{233}\text{PaF}_5$ 与易挥发金属氟化物的分离效果。本实验通过比较 $^{233}\text{PaF}_5$ 以及一些关键金属氟化物在不同温度下冷凝分布,考察温度场对 $^{233}\text{PaF}_5$ 与这些关键金属氟化物冷凝行为的影响,获取 $^{233}\text{PaF}_5$ 与关键金属氟化物($^{237}\text{UF}_4$ 、 $^{95}\text{NbF}_5$ 、 $^{95}\text{ZrF}_4$)的最佳冷凝温度。通过比较 $^{233}\text{PaF}_5$ 与多种金属氟化物的 β_A 与 β_B 之间的差异,明确冷凝温度的控制对 $^{233}\text{PaF}_5$ 分离与纯化的重要意义。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

ThF_4 由中国科学院长春应用化学研究所提供,纯度为99.99%,氧含量为0.04%; UF_4 购自中国核电集团包头二〇二厂;氩气(99.99%)和氟氩气(氟气:20%)购自上海娄氧气体罐装有限公司;镍箔纯度为99.99%,厚度为0.03 mm。

实验中用高纯度锗探测器(HPGe)在室温环境下测量熔盐样品中特定核素的放射性活度。HPGe探测器(型号GEM30P4-76-PL)购自美国ORTEC公司,本次实验研究的核素的赋值和放射性活度计算的基本数据主要由ENDF/B-1(USA, 2011)提供,具体相关核素数据以及仪器的最低检测活度计算在文献[16]中进行了详细的介绍。

本次实验工作中所使用的实验设备是自行设计的热蒸发失重炉,并且将炉子放置在充满氩气的手套箱内(含氧 $\leq 0.001\%$,含水 $\leq 0.01\%$),防止熔盐吸收空气中的水分。实验过程中将石英管(高250 mm,内径18 mm,外径20 mm)放置在定制的提篮中,然后在石英管内插入长30 cm的镍箔以收集绝大部分挥发性物质。如图1所示。

1.2 实验方法

钍铀氟化物样品被放在中国科学院上海应用物理研究所自行搭建的白光中子源实验平台上进行辐照,它的原理主要是通过加速器产生电子束去轰击钨靶,由于发生韧致辐射出伽马射线后会发生 (γ, n) 反应导致产生中子。将20 g的 LiF-ThF_4 , 20 g粉末状的 UF_4 分别装入具有一定密封功能的聚甲基丙烯酸甲酯样品盒,装载操作在氩气手套箱中进行,以防止样品接触空气造成潮解,同时避免引入过多水、氧。将样品盒放入到辐照靶件中,然后将该靶件装载到白光中子源辐照站中进行辐照。辐照持续时间约4 d,总中子注量约为 3×10^{13} n,平均中子注量率为

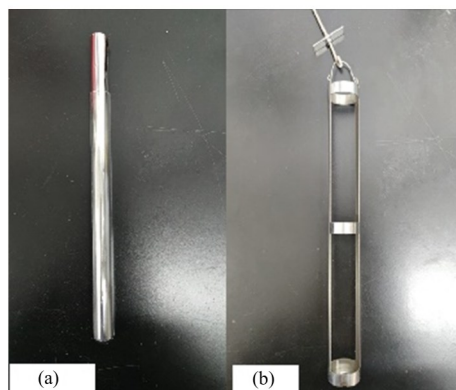


图1 实验器材照片

(a) 置于石英管中的镍箔, (b) 定制提篮

Fig.1 Experimental equipment photographs

(a) Nickel foil ring inside quartz tube, (b) Customized basket

$10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。辐照结束冷却24 h后,将靶件从中子源装置中取出并装入到铅罐中,最终转移至放化大楼实验室的手套箱内。

首先按照文献中的步骤制备FLiBeZr熔盐(65-30-5 mol%)^[18],然后将制备好的FLiBeZr熔盐与辐照后的 UF_4 、 LiF-ThF_4 按照质量比26:2:2混合在镍坩埚中。接着将镍坩埚置于炉内,于550 °C加热3 h,然后通入20%的 F_2/Ar 混合气2 h,最后将制备的含 $^{233}\text{PaF}_5$ 和多种金属氟化物的FLiBeZr载体盐冷却后磨成粉末备用。

减压蒸馏实验单次使用约1 g的上述FLiBeZr熔盐。将称量好的FLiBeZr熔盐放置在圆柱形镍坩埚中,并测量实验前FLiBeZr熔盐中关键核素的放射性活度。然后将坩埚放置在石英管的底部,石英管内部放置一层镍箔作为内衬,然后将石英管放入定制的提篮中在热蒸发失重炉内加热。在实验过程中需要保证提篮底部在炉内最高温度区域受热。

为了研究冷凝温度的影响,将含有 $^{233}\text{PaF}_5$ 与一些关键核素氟化物的FLiBeZr熔盐分别在700 °C、800 °C、900 °C下加热1 h,保持实验压强在8 Pa。通过对加热温度的控制间接地改变冷凝温度场。在石英管中,坩埚所在位置温度最高,随着高度的升高,区域温度是呈现逐渐降低趋势。因此,将镍箔分为五段,用热电偶测量各段冷凝区间的实际温度范围。蒸发实验完成后,测量镍坩埚内剩余熔盐以及5段收集箔上熔盐中关键核素的放射性活度。

1.3 分析方法

分离因子通常用于量化物质和杂质之间的可分离性。为了评价冷凝温度对 $^{233}\text{PaF}_5$ 与关键金属氟化物分离的贡献,对减压蒸馏过程中 β_A 与 β_B 进行了比较。 $\beta_A(\text{Pa/M})$ 和 $\beta_B(\text{Pa/M})$ 计算公式分别为:

$$\beta_A (\text{Pa/M}) = \frac{X^0}{X'} \quad (2)$$

$$\beta_B (\text{Pa/M}) = \frac{X^0}{X_b'} \quad (3)$$

式中: X^0 表示蒸发前熔盐中待分离核素M与 ^{233}Pa 活度之比, X' 为蒸发后镍箔上收集熔盐中总待分离核素M与总 ^{233}Pa 活度之比。 X_b' 为蒸发后 ^{233}Pa 收集的最佳区域上收集熔盐中待分离核素M与 ^{233}Pa 活度之比。

2 结果与讨论

2.1 温度对 $^{233}\text{PaF}_5$ 和裂变产物氟化物冷凝行为的影响研究

冷凝温度对物质冷凝行为有着重要的影响,是物质间分离的一个重要参数。通过调节热失重炉蒸发温度可间接调节冷凝温度场。将收集镍箔(长30 cm)分为5段,每一段长度为6 cm,如图2(a)示。本文分别在Exp-1(700 °C)、Exp-2(800 °C)、Exp-3(900 °C)3个蒸发温度下进行实验。距离石英管底部不同高处的镍箔区域分别记为Ni-1~Ni-5,分别用热电偶测量三个蒸发温度下不同高度处的实际温度,如图2(b)所示。从图2(b)可以看出,不同蒸发温度下,距离坩埚越远温度下降越明显。平均每厘米温度约下降25 °C。

在压强为8 Pa时,温度分别为700 °C、800 °C和900 °C条件下加热1 h含有 $^{233}\text{PaF}_5$ 和多种金属氟化物

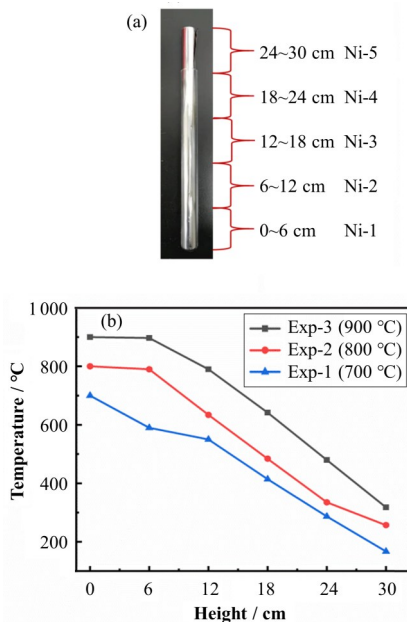


图2 石英管中镍箔高度(a)及温度(b)分布
Height (a) and temperature (b) distribution of nickel foil in quartz tube

的FLiBeZr熔盐进行减压蒸馏实验。通过核素的放射活度变化,观察到5段镍箔上收集到的 ^{233}Pa 与关键核素 ^{237}U 、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 的活度分布如表1~3所示。

表1 700 °C下 ^{233}Pa 与其他核素在不同区域段的放射性活度(Bq)

区段 Region	^{233}Pa	^{237}U	^{95}Zr	^{95}Nb
初始值 Initial value	320.4	1 179	33.97	11.31
Ni-1	4.16	0.1	0.3	2.21
Ni-2	16.3	1.6	0	2.24
Ni-3	38.5	0.45	0.054	1.16
Ni-4	0	0.45	0	0.047
Ni-5	0.07	0	0.175	0

表2 800 °C下 ^{233}Pa 与其他核素在不同区域段的放射性活度(Bq)

区段 Region	^{233}Pa	^{237}U	^{95}Zr	^{95}Nb
初始值 Initial value	293	1 164	36.78	13.68
Ni-1	11	0.23	0.18	0.84
Ni-2	7.8	0.093	0.19	7.1
Ni-3	249.6	5.56	0.28	2.9
Ni-4	3.2	5.77	4.34	0.04
Ni-5	0.4	1.25	0.81	0.05

表3 900 °C下 ^{233}Pa 与其他核素在不同区域段的放射性活度(Bq)

区段 Region	^{233}Pa	^{237}U	^{95}Zr	^{95}Nb
初始值 Initial value	151.5	91.86	28.03	21.58
Ni-1	1.5	0	0	0.3
Ni-2	3.8	0.13	0.48	0.23
Ni-3	139	0.49	1.22	12.35
Ni-4	3.8	0	3.26	0.26
Ni-5	0.4	3.39	8.53	1.3

为了展示某种核素在各温度场下的分布行为,我们以每段区域(Ni-x)内收集的此核素的量与其镍箔总收集量的百分比值为纵坐标作图,不同条件下某一核素在不同区域下的分布如图3所示。图3(a)中可以看出,在700 °C时, $^{233}\text{PaF}_5$ 的冷凝分布区域较为分散,在Ni-1、Ni-2和Ni-3段均有收集到。结合表1, $^{233}\text{PaF}_5$ 蒸发的总量不到20%。由于蒸发出来的量较少,气液达到平衡,不易冷凝,导致冷凝区间较为分散。但随着蒸发温度升高到800 °C,由表2可知, $^{233}\text{PaF}_5$ 的蒸发量可达95%以上,可以观察到此时 $^{233}\text{PaF}_5$ 越来越向Ni-3区域集中。 $^{233}\text{PaF}_5$ 在Ni-3的

收集量占总收集量的91.79%，此时Ni-3段温度为484~634℃。然而在900℃时，由表3可知， ^{233}Pa 在Ni-3的收集量更是高达93.66%。此时Ni-3的温度为642~790℃，由前面温度测定可知，每厘米温度梯度达到25℃，在测量过程中，不可避免存在误差。比较Ni-3上述的两个温度范围，可以推测 $^{233}\text{PaF}_5$ 的最佳冷凝温度区间为600~700℃。

$^{237}\text{UF}_4$ 的冷凝行为受冷凝温度的影响，如图3(b)所示，发现在蒸馏温度700℃时，基本无挥发。而在800℃时， $^{237}\text{UF}_4$ 主要集中在Ni-3段和Ni-4段被收集，温度范围分别为：335~484℃，484~634℃。而在蒸馏温度900℃下， $^{237}\text{UF}_4$ 挥发量较之前更多，而且冷凝区更加集中在Ni-5区域内， $^{237}\text{UF}_4$ 的量占沉积总量的84.54%，此时Ni-5冷凝区温度为318~480℃。比较上述三个温度区间，可以推测 $^{237}\text{UF}_4$ 的最佳冷凝温度区间为400~500℃。

由图3(c)可知， $^{95}\text{ZrF}_4$ 的量在蒸馏温度为700℃

时蒸发较少，气液达到平衡，不易冷凝，导致冷凝区间较为分散。在800℃时， $^{95}\text{ZrF}_4$ 更加集中冷凝在Ni-4区域，温度范围为335~484℃。900℃时更加集中在Ni-5区域，温度范围为318~480℃。还有少部分集中在Ni-4段，温度范围为480~642℃，比较三个温度范围，推断 $^{95}\text{ZrF}_4$ 的最佳冷凝温度区间为400~500℃。

$^{95}\text{NbF}_5$ 的冷凝行为受冷凝温度的影响如图3(d)所示，在蒸馏温度700℃时， $^{95}\text{NbF}_5$ 在Ni-1、Ni-2、Ni-3处均有收集，且较为分散。在蒸馏温度为800℃时， $^{95}\text{NbF}_5$ 主要沉积在Ni-2和Ni-3处，分别占收集总量的68%和27%，温度范围分别为634~792℃、484~634℃。然而蒸馏温度为900℃， $^{95}\text{NbF}_5$ 主要冷凝区域为Ni-3，此时沉积的量占沉积总量的86%。温度范围为642~790℃。比较三个温度范围，推测 $^{95}\text{NbF}_5$ 的最佳冷凝温度区间为600~700℃。

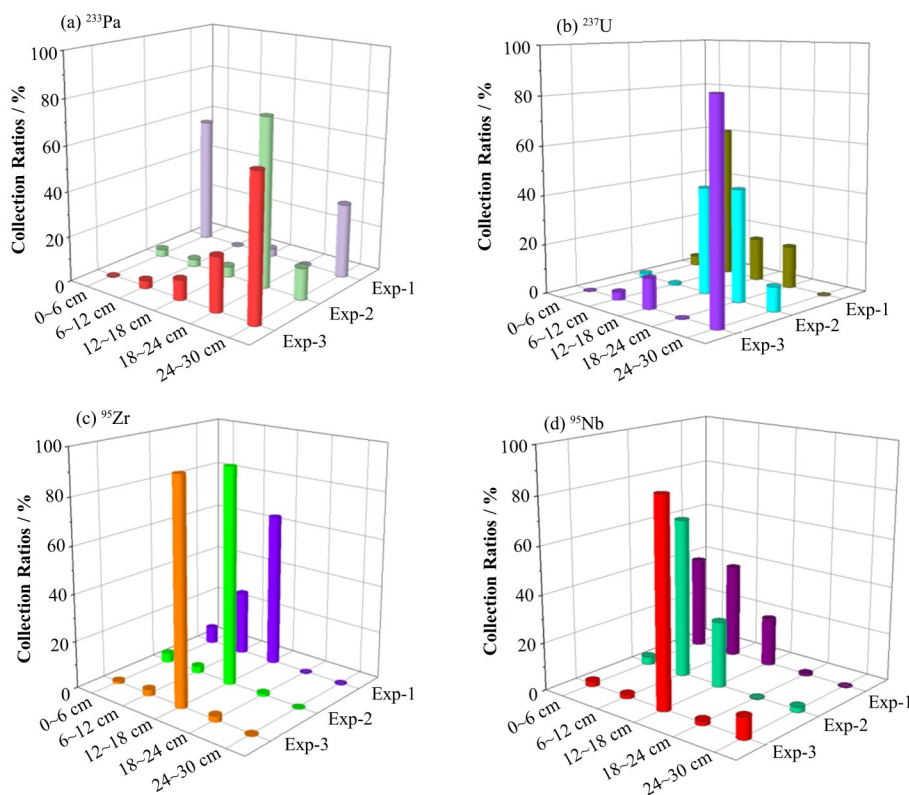


图3 不同温度条件下各核素的区域分布 (a) ^{233}Pa , (b) ^{237}U , (c) ^{95}Zr , (d) ^{95}Nb

Fig.3 Regional distribution of various nuclides under different temperature conditions (a) ^{233}Pa , (b) ^{237}U , (c) ^{95}Zr , (d) ^{95}Nb

2.2 冷凝温度对 $^{233}\text{PaF}_5$ 与金属氟化物分离效果的影响

金属氟化物蒸发过程中，不同氟化物之间分离行为可以采用 β_A 来定量表征，即两种氟化物的蒸发量与蒸发前初始量之间比值的商(见式(2))。而两

种氟化物在蒸发和冷凝这两个相变过程中的总分离行为则可以用 β_B 来定量表征，也就是 $^{233}\text{PaF}_5$ 与某一指定氟化物在其最佳冷凝区域(Ni-X镍箔上)的收集量与蒸发前初始量之间比值的商(见式(3))。通过计算与定量比较两种氟化物的 β_B 与 β_A 的差异性，可定量表征冷凝过程对于两种物质间分离的贡献。

在前期的实验中发现,尽管部分核素和 $^{233}\text{PaF}_5$ 一同被蒸发出来,但不同金属氟化物具有不同的最佳冷凝温度。由前文的研究结果显示 $^{233}\text{PaF}_5$ 在熔盐温度高于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,才发生显著蒸发现象。因此,本节研究中主要考察了 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时Ni-3段 ^{233}Pa 与其他核素之间的 β_B 。各核素蒸发总量以及在Ni-3段收集的量见表4和表5所示。通过计算整个减压蒸馏过程中的 β_A 和最佳冷凝区域的 β_B ,明确冷凝过程对 $^{233}\text{PaF}_5$ 与关键金属氟化物分离的具体贡献。

表4 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下Ni-3段上 $^{233}\text{PaF}_5$ 与关键金属氟化物的分离因子

Table 4 Separation coefficient of $^{233}\text{PaF}_5$ and Ni-3 nuclides at 8 Pa, $800\text{ }^\circ\text{C}$

项目 Item	^{233}Pa	^{237}U	^{95}Zr	^{95}Nb
原料中量 Activity in raw salts	293	1 164	36	13
蒸发总量 Activity in evaporation	272	12.903	5.8	8.3
Ni-3段收集量 Activity in Ni-3	249.6	5.56	0.28	6.9
β_A	—	83	5	1.4
β_B	—	178	109	1.6

表5 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下Ni-3段 $^{233}\text{PaF}_5$ 与关键金属氟化物的分离因子
Table 5 Separation coefficient of $^{233}\text{PaF}_5$ and Ni-3 nuclides at 8 Pa, $900\text{ }^\circ\text{C}$

项目 Item	^{233}Pa	^{237}U	^{95}Zr	^{95}Nb
原料中量 Activity in raw salts	151	92	28	22
蒸发总量 Activity in evaporation	148.5	4.01	13.49	14.44
Ni-3段收集量 Activity in Ni-3	139	0.49	1.22	12.35
β_B	—	22	2	1.4
β_A	—	172	21	1.6

在蒸馏温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$, $^{233}\text{PaF}_5$ 与 $^{237}\text{UF}_4$ 、 $^{95}\text{ZrF}_4$ 、 $^{95}\text{NbF}_5$ 的 β_A 分别为83、5、1.4。而在Ni-3段, β_B 可达178、109和1.6。由于 $^{95}\text{NbF}_5$ 和 $^{233}\text{PaF}_5$ 冷凝温度较相近, β_B 和 β_A 基本一致,都接近于1。但从表4中可以看出,在 $^{233}\text{PaF}_5$ 最佳冷凝温度下, $^{233}\text{PaF}_5$ 与 $^{237}\text{UF}_4$ 的分离因子提高一倍, $^{233}\text{PaF}_5$ 与 $^{95}\text{ZrF}_4$ 的分离因子则提高了20倍。可见通过控制合理的冷凝温度,可以有效的提高 $^{233}\text{PaF}_5$ 与部分金属氟化物的分离效果。

在蒸馏温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, $^{233}\text{PaF}_5$ 与 $^{237}\text{UF}_4$ 、 $^{95}\text{ZrF}_4$ 、 $^{95}\text{NbF}_5$ 的 β_A 分别为22、2、1.4,而在Ni-3段, β_B 为172、21、1.6。同样,我们发现 $^{95}\text{NbF}_5$ 的 β_B 和 β_A 基本一致。但是在 $^{233}\text{PaF}_5$ 最佳冷凝温度下, $^{233}\text{PaF}_5$ 与 $^{237}\text{UF}_4$ 的分离因子提高8倍, $^{233}\text{PaF}_5$ 与 $^{95}\text{ZrF}_4$ 的分离因子则提高了10倍。

由于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下Ni-3的温度为 $484\sim 634\text{ }^\circ\text{C}$,而 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下Ni-3的温度为 $642\sim 790\text{ }^\circ\text{C}$ 。温度范围具有一定的差异,所以Ni-3段 $^{233}\text{PaF}_5$ 与不同核素氟化物之间的分离因子出现了一定的差异性。但也进一步表明冷凝温度对金属氟化物间分离具有重要的影

响。可见虽然物质间的蒸馏分离主要取决于蒸发过程,但是通过控制合适的冷凝温度,也可以进一步提高分离的效果。由于在蒸发温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, NbF_5 与 PaF_5 的 β_A 与 β_B 都是接近于1,表明两个核素不但挥发性很相近,冷凝行为也很相似。因此,在此实验条件下 $^{95}\text{NbF}_5$ 与 $^{233}\text{PaF}_5$ 分离效果不好,未来还需继续研究更优质的分离方法实现 $^{95}\text{NbF}_5$ 与 $^{233}\text{PaF}_5$ 的分离。

3 结语

本实验对含 $^{233}\text{PaF}_5$ 与某些代表金属氟化物的FLiBeZr熔盐进行减压蒸馏研究,通过蒸发温度的改变间接地对热失重炉内的温度分布进行调控,获取不同取样段区间的冷凝温度。通过对不同冷凝区域内收集核素的测定,结果表明: $^{233}\text{PaF}_5$ 和 $^{95}\text{NbF}_5$ 最佳的冷凝温度为 $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$,而 $^{233}\text{UF}_4$ 和 $^{95}\text{ZrF}_4$ 的最佳冷凝温度为 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。在最佳冷凝温度下,考察了 $^{233}\text{PaF}_5$ 与其他金属氟化物的 β_B ,并且与整个减压蒸馏过程的 β_A 进行了对比,结果表明,在 $^{233}\text{PaF}_5$ 最佳冷凝温度下, $^{233}\text{PaF}_5$ 与 $^{95}\text{NbF}_5$ 的 β_B 和 β_A 无明显差异,但 $^{233}\text{PaF}_5$ 与 $^{233}\text{UF}_4$ 和 $^{95}\text{ZrF}_4$ 的 β_B 比 β_A 提高了2~20倍。通过分离因子的测定,表明减压蒸馏分离不同氟化物虽然主要取决于物质的挥发性,但是通过控制冷凝温度可以进一步提高氟化物之间的分离效果。

作者贡献声明 霍雨婷负责酝酿和设计实验、实施研究、采集数据、数据分析、起草文章;罗艳负责数据分析、文章修改;项海飞参与减压蒸馏试验;窦强负责对文章的知识性内容作评论性审阅,获取研究经费;马杰提供技术支持,实验指导;翁鸿蒙负责设计与优化实验方案;李晴暖负责文章的评阅。

参考文献

- Wang J L, Feng J X, Bentley Y, *et al.* A review of physical supply and EROI of fossil fuels in China[J]. *Petroleum Science*, 2017, 14(4): 806 - 821. DOI: 10.1007/s12182-017-0187-9.
- Horvath A, Rachlew E. Nuclear power in the 21st century: challenges and possibilities[J]. *Ambio*, 2016, 45(1): 38 - 49. DOI: 10.1007/s13280-015-0732-y.
- Serp J, Allibert M, Beneš O, *et al.* The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2014, 77: 308 - 319. DOI: 10.1016/j.pnucene.2014.02.014.
- Beneš O, Konings R J M. Thermodynamic properties and

- phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, **130**(1): 22 - 29. DOI: [10.1016/j.jfluchem.2008.07.014](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.014).
- 5 Rykhlevskii A, Bae J W, Huff K D. Modeling and simulation of online reprocessing in the thorium-fueled molten salt breeder reactor[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2019, **128**: 366 - 379. DOI: [10.1016/j.anucene.2019.01.030](https://doi.org/10.1016/j.anucene.2019.01.030).
- 6 Schaffer M B. Abundant thorium as an alternative nuclear fuel[J]. *Energy Policy*, 2013, **60**: 4 - 12. DOI: [10.1016/j.enpol.2013.04.062](https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.04.062).
- 7 Ashraf O, Rykhlevskii A, Tikhomirov G V, *et al.* Strategies for thorium fuel cycle transition in the SD-TMSR[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2020, **148**: 107656. DOI: [10.1016/j.anucene.2020.107656](https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107656).
- 8 Nuttin A, Heuer D, Billebaud A, *et al.* Potential of thorium molten salt reactors detailed calculations and concept evolution with a view to large scale energy production[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2005, **46**(1): 77 - 99. DOI: [10.1016/j.pnucene.2004.11.001](https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2004.11.001).
- 9 Furukawa K, Arakawa K, Erbay L B, *et al.* A road map for the realization of global-scale thorium breeding fuel cycle by single molten-fluoride flow[J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, **49**(7): 1832 - 1848. DOI: [10.1016/j.enconman.2007.09.027](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.09.027).
- 10 Ross R G, Bamberger C E, Baes C F. The oxide chemistry of protactinium in molten fluorides[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1973, **35**(2): 433 - 449. DOI: [10.1016/0022-1902\(73\)80555-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(73)80555-X).
- 11 Zhou S C, Yang W S, Park T, *et al.* Fuel cycle analysis of molten salt reactors based on coupled neutronics and thermal-hydraulics calculations[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2018, **114**: 369 - 383. DOI: [10.1016/j.anucene.2017.10.040](https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.10.040).
- 12 Robertson R C. Conceptual design study of a single fluid molten-salt breeder reactor, ORNL-4541[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1971.
- 13 Grimes W R. Reactor chemistry division annual progress report for period ending January 31, 1965[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1965.
- 14 Grimes W R. Molten-salt reactor chemistry[J]. *Nuclear Applications and Technology*, 1970, **8**(2): 137 - 155. DOI: [10.13182/nt70-a28621](https://doi.org/10.13182/nt70-a28621).
- 15 Shaffer J H, Grimes W R, Watson G M, *et al.* The recovery of protactinium and uranium from molten fluoride systems by precipitation as oxides[J]. *Nuclear Science and Engineering*, 1964, **18**(2): 177 - 181. DOI: [10.13182/NSE64-A18316](https://doi.org/10.13182/NSE64-A18316).
- 16 Huo Y T, Luo Y, Zhao Z Q, *et al.* Evaporation behavior of ²³³Pa in FLiBeZr molten salt[J]. *RSC Advances*, 2022, **12** (12): 7085 - 7091. DOI: [10.1039/D1RA08634K](https://doi.org/10.1039/D1RA08634K).
- 17 郑小强, 窦强, 程明, 等. 减压蒸馏法对熔盐堆载体盐中氧的去除研究[J]. *核技术*, 2022, **45**(4): 040302. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.040302](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.040302).
- ZHENG Xiaoqiang, DOU Qiang, CHENG Ming, *et al.* Study on removal of oxide from carrier salt in molten salt reactor by vacuum distillation[J]. *Nuclear Techniques*, 2022, **45**(4): 040302. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.040302](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.040302).
- 18 Han D, She C F, Niu Y S, *et al.* The oxidation of UF₄ in FLiNaK melt and its electrolysis[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, **319**(3): 899 - 906. DOI: [10.1007/s10967-019-06416-w](https://doi.org/10.1007/s10967-019-06416-w).