

NaCl-KCl 熔盐体系电解制备金属铈工艺研究

张磊, 林如山, 陈辉, 肖益群, 何辉*

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

摘要: 为优化熔盐电解还原制备金属铈的工艺条件, 开展了 NaCl-KCl 熔盐体系中 CeCl_3 的电化学行为及电解工艺研究。结果表明, 在 830 °C 下, 以钼棒为工作电极、石墨棒为对电极、阴极电位高于 1.9 V (Ag/AgCl 为参比电极, 下同) 时, Ce^{3+} 可快速电解, 提高 Ce^{3+} 浓度有利于反应的进行。槽电压为 4.41 V、相应的阴极电位为 2.27 V 时, 电流效率最佳。固定阳极面积改变阴极面积的研究结果显示, 随着阴极面积的减小, 槽电压逐渐升高。实验条件下, 槽电压随电极中心距的变化是线性的, 与电极中心距的改变相比, 电流的变化对槽电压的影响更显著。

关键词: 氯化物熔盐; 金属铈; 电化学行为; 电解工艺

中图分类号: TL214.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2020)12-2306-08

doi: 10.7538/yzk.2020.youxian.0113

Electrolytic Extraction of Ce from NaCl-KCl Molten Salt

ZHANG Lei, LIN Rushan, CHEN Hui, XIAO Yiqun, HE Hui*

(Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: In order to optimize the technological conditions of cerium preparation by electrolytic reduction of molten salt, the electrochemical behavior of CeCl_3 in NaCl-KCl molten salt and the electrodeposition process on Mo electrode were carried out. The results indicate that Ce^{3+} can be quickly electrolyzed at the cathode potential more than 1.9 V (vs. Ag/AgCl) using Mo rod ($\phi 4$ mm). Increasing the concentration of Ce^{3+} is beneficial to the electrolytic reaction. The optimal electrolytic voltage is determined to be 4.41 V using two-electrode system, and the cathode potential is 2.27 V (vs. Ag/AgCl). It is found that the voltage increases with the decrease of cathode area when the anode area is fixed, and the cathode area is changed. Under the experimental conditions, the voltage varies linearly with the electrode center distance. Compared with the change of electrode center distance, the effect of current change on voltage is more significant.

Key words: chloride molten salt; cerium; electrochemical behavior; electrolysis process

收稿日期: 2020-03-02; 修回日期: 2020-03-16

作者简介: 张磊 (1986—), 女, 河北辛集人, 副研究员, 博士, 核燃料循环与材料专业

* 通信作者: 何辉, E-mail: hehui401@126.com

网络出版时间: 2020-10-23; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20201022.0953.002.html>

近年来,随着我国快堆技术的迅速发展,开发并掌握与之匹配的干法后处理技术已刻不容缓^[1-2]。熔盐电解法因其耐辐照性、低临界风险、工艺流程短等优势,具有广阔的应用前景^[3-4]。目前主要核能大国均加强了干法后处理的研究力度,先后开发出多种工艺流程,如熔盐电解精炼流程、氧化物电沉积流程和氟化挥发流程等^[5-6]。我国也在《能源技术革命创新行动计划(2016—2030年)》中明确提出重点研发与攻关适用于快堆等的先进燃料循环的干法后处理技术^[7]。

以氯化物熔盐为电解体系的电解精炼技术已用于真实乏燃料的后处理^[8-9],但目前仍存在电流效率较低等问题,工艺条件有待进一步优化。考虑到放射性实验的难度和风险,同时为减少放射性废物的总量,以 CeCl_3 代替 PuCl_3 开展以 NaCl-KCl 为基体的电解工艺研究,用于验证方法的可行性^[10-12]。选择金属铈作为研究对象,主要由于它是一种典型的镧系元素,同时与钚具有非常相似的理化性质。关于金属铈在氯化物熔盐体系中的电化学行为,国内外学者已进行了大量研究,明确了 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}$ 为一步三电子转移的还原过程^[13-15]。

本研究以 Ce^{3+} 在工艺条件下的电化学行为为基础,重点探讨电解电压、电极面积以及电极间距等条件对电解工艺的影响,以探索最佳工艺条件,为熔盐电解干法后处理提取金属工艺条件的选取提供参考。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

氯化钠(分析纯)、氯化钾(分析纯)、氯化银(99.5%),上海麦克林生化科技有限公司;三氯化铈,99.9%,包头稀土研究院;高纯度 Al_2O_3 包覆的石墨棒, $\phi 4$ mm,上海炭素厂;钼棒, $\phi 4$ mm,陕西科达鑫金属有限公司;莫来石管, 6×4 HB,日本 Nikkato 株式会社;刚玉坩埚,定制,巩义市颖辉高铝瓷厂。

Satorius BSA224S 电子天平,德国赛多利斯集团;Gamry Reference 5000 电化学工作站,美国 Gamry 公司;7000 SERIES iCAP 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES),美国热电公司;Nova Nano 450 扫描电子显微镜,荷兰

FEI 公司;D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD),德国布鲁克公司。

1.2 实验装置

电化学实验所用高纯氩气气氛手套箱如图 1 所示,其中水氧含量均低于 50 ppm。手套箱下部安装井式炉用于加热,采用热电偶进行温度控制和反馈。恒温过程中坩埚内温度采用测温片进行校正。

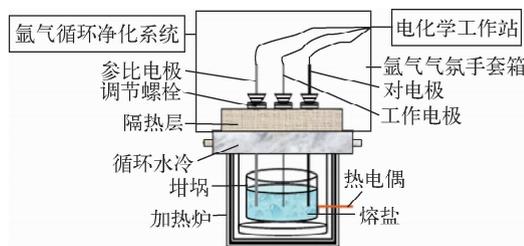


图 1 电化学实验装置示意图

Fig. 1 Schematec diagram of electrochemical experimental apparatus

1.3 实验方案

1) 电化学行为测定

采用三电极体系进行 Ce^{3+} 的电化学行为测定,惰性工作电极为 $\phi 4$ mm 的钼棒,对电极为 $\phi 4$ mm 的光谱纯石墨棒,使用前均采用细砂纸打磨并用酒精清洗干净。参比电极采用自制的 Ag/AgCl 电极(内参比盐同基体盐, AgCl 摩尔分数为 2%),隔膜材料采用莫来石管。实验过程中使用的熔盐均经过纯化处理后配制成摩尔比为 1:1 的 NaCl-KCl 混合熔盐,单次实验 NaCl-KCl 熔盐加入量均为 200 g, CeCl_3 加入量根据实验条件确定。

2) 电解实验

采用两电极体系进行 Ce^{3+} 的电解实验,工作电极为 $\phi 4$ mm 的钼棒,对电极为 $\phi 4$ mm 的光谱纯石墨棒,使用前均采用细砂纸打磨并用酒精清洗干净。单次实验 NaCl-KCl 熔盐加入量均为 200 g, CeCl_3 加入量根据实验条件确定。

3) 实验温度

金属铈的熔点为 798°C ,为在电解过程中直接得到金属铈,所采用的实验温度应高于金属铈的熔点。电解温度的选择需考虑熔盐电解质的组成和金属的熔点,一般采用高于金属熔

点 30~50 K 的电解温度。电解温度过高,金属与熔盐电解质的副反应加剧,基体盐的蒸发量迅速增大,同时金属的溶解损失增加;电解温度过低,熔盐体系的黏度较大,电流效率下降,同时无法收集到金属铈。综合考虑上述影响因素,选择 830 °C 作为实验温度,该温度为坩埚内的实际温度,采用测温片放置在坩埚内部进行校正。

2 结果与讨论

2.1 Ce^{3+} 在钼电极上的电化行为

1) Ce^{3+} 开始电解的电压确定

采用计时电流法确定 Ce^{3+} 开始电解的电位,同一电压下不同 Ce^{3+} 含量的计时电流曲线示于图 2(电极面积为 3.89 cm²)。由图 2 可见,电压为 1.9 V 时,不同 Ce^{3+} 含量的电流相近;电压增加至 2.0 V 时, Ce^{3+} 含量较高(30 g)

的体系,电流明显增大;电压增加至 2.1 V 时, Ce^{3+} 含量较低(2 g)的体系与 NaCl-KCl 体系电流开始有明显差异, Ce^{3+} 含量较高(30 g)的体系电流差异进一步增大。这说明,在实验条件下,电压达到 1.9 V 时开始电解,随着电压的增大, Ce^{3+} 电解速度逐渐加快,且 Ce^{3+} 浓度越高,电解速度越快。

2) 阴阳两极间电压确定

电化学行为的测定可从理论上对电解过程进行指导,工艺条件下电解通常选用两电极体系,需将三电极体系下测得的相对于参比电极的电压转换为两电极体系下阴阳两极间的电压。实验条件下,测定工作电极和参比电极电压 E ,对工作电极和对电极电压差(即槽电压 ΔE)进行拟合,结果示于图 3,两者间的关系式为 $y = 0.192 3e^{x/0.843} + 1.556 8$, $R^2 = 0.998 7$ 。

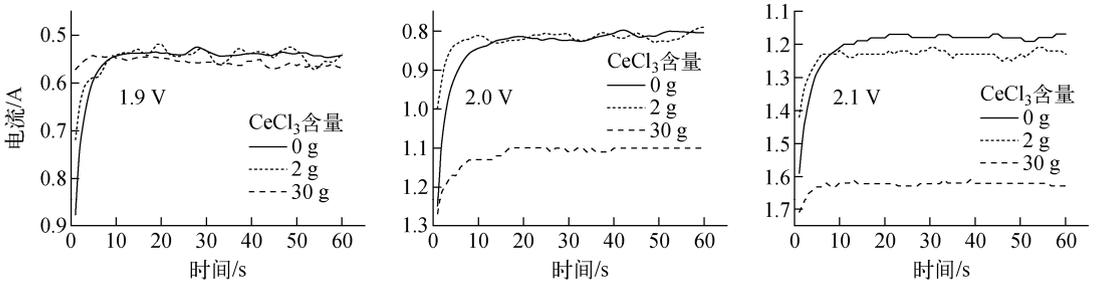


图 2 不同 $CeCl_3$ 含量的计时电流曲线

Fig. 2 Chronoamperometric curves of different contents of $CeCl_3$

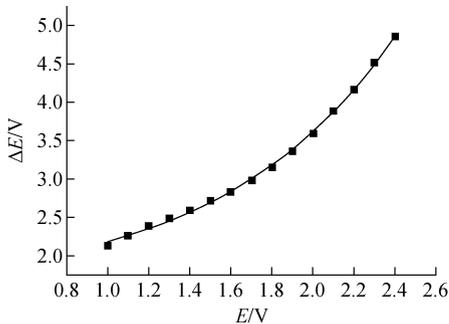


图 3 工作电极相对参比电极电压与槽电压的关系

Fig. 3 Relationship between potential difference relative to reference electrode and cell voltage

由图 2 可知,当工作电极相对于参比电极电压高于 1.9 V 时, Ce^{3+} 明显开始电解,此时

对应的槽电压由上式计算得为 3.39 V,因此在进行两电极电解时,其槽电压至少要高于此值才能进行电解。

2.2 槽电压选择

1) 阴极电流密度的影响

$CeCl_3$ 质量分数为 20%、电解时间为 5 h、阴极和阳极电极面积均为 3.89 cm²、阴阳极中心距为 4 cm、电解温度为 830 °C 条件下,阴极电流密度分别为 0.257、0.386、0.514、0.643、0.771、0.900 A/cm² ($I = 1.0$ 、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 A) 时恒电流电解过程中槽电压随时间的变化示于图 4。由图 4 可见,随着阴极电流密度的增大,槽电压增大。由于加入的 $CeCl_3$ 量较大,在电流密度较小时,槽电压基本保持恒定,当电流设定值大于 3.0 A(电流

密度为 0.771 A/cm^2) 时,可观察到电解后期槽电压增大,这是由于随着电解的进行,熔盐中 Ce^{3+} 含量降低导致的。

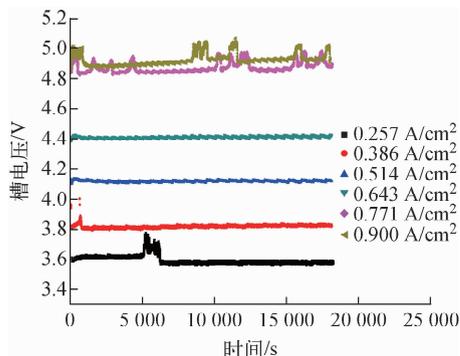


图4 不同阴极电流密度下的恒电流电解曲线

Fig. 4 Galvanostat electrolysis curves of electrorefining of Ce under different cathodic current densities

将电解得到的金属进行收集称量,并根据金属的质量计算不同阴极电流密度下的电流效率,结果示于图5。由图5可见,随着电流的增加,所得金属质量不断增大,而电流效率在 2.5 A 时达到最大值,此时电流密度为 0.643 A/cm^2 ,结合图4可知,此时对应的槽电压约为 4.41 V 。根据工作电极相对参比电极电压与槽电压的关系可计算得此时阴极相对于参比电极的电压约为 2.27 V 。表明超过此电压,基体盐电解消耗的电量逐渐增大,虽然生成的金属量有所提高,但能耗损失较大。此时可考虑增加阳极面积使槽电压维持在较低范围,而提高电流,可增大电解速度。

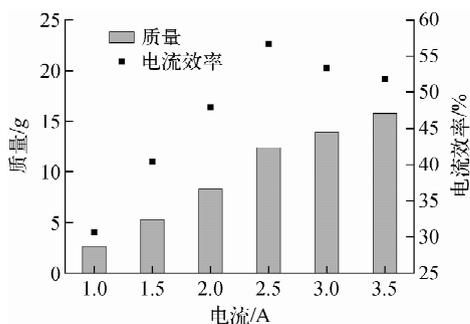


图5 不同电流下金属的质量和电流效率

Fig. 5 Product weight and current efficiency at different current intensities

2) 阳极电极面积的影响

采用1根钼电极置于中间位置,2根石墨电极放置在两侧的排布方式进行电解,其他实验条件均同 2.5 A 下的电解条件(图4中电流密度 0.643 A/cm^2 对应的条件),首先通过测试确定槽电压在 4.41 V 左右时对应的电流,随后在该电流下进行电解,结果示于图6。由图6可见,阴极面积不变,增大阳极面积(由 3.89 cm^2 增加至 7.78 cm^2),相同槽电压下电流可显著提高。对比 2.5 、 4.0 、 4.1 A 下槽电压随时间的变化可见,3条曲线的变化趋势基本一致,在大电流下,槽电压整体下降较快,Ce金属滴落的速度也更快。通过对产品铈的称量得到不同电流下的电流效率,结果示于图7。由图7可见,增大电流,金属的生成量显著增加,电流效率均在 50% 以上, 4.1 A 时的电流效率高于 4.0 A 时的,结合图6可见, 4.1 A 对应的槽电压更接近 2.5 A 下的槽电压。同时可看到, 4.1 A 下的电流效率低于 2.5 A 时的,这可能是由于电流较大时, Ce^{3+} 浓度降低较快,后期槽电压绝对值升高,造成更多基体盐消耗电量,使整体电流效率有所下降。综合考虑,电压维持在 2.27 V 左右(相对于 Ag/AgCl 参比电极)可保持较高的电流效率,且可通过提高电极面积的方式获得更快的电解速度。

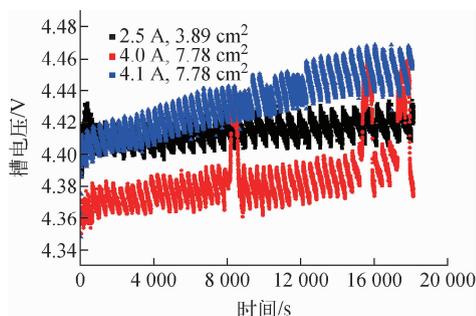


图6 不同阳极面积恒电流电解曲线

Fig. 6 Galvanostat electrolysis curves of different anode areas

2.3 电极面积及阴阳极中心距的确定

在阳极电解面积固定不变(4.4 cm^2)、阴阳极中心距分别为 3 cm 和 5 cm (相应的电流分别为 1.5 、 2.5 、 3.5 A) 条件下考察不同阴极

面积(0.6、2.5、4.4、6.3 cm²)下槽电压的变化,结果示于图8。由图8可见,不同阴极面积下的槽电压变化规律基本一致,随着阴极面积的减小,槽电压逐渐升高,当阴极面积降低至0.6 cm²时,槽电压急剧上升,此时阴阳极面积比为1:7.3。阴极面积为6.3(阴阳极面积比为1:0.70)、4.4(阴阳极面积比为1:1)、2.5 cm²(阴阳极面积比为1:1.76)时,虽然槽电压随阴极面积的减小而增大,但相比阴极面积为0.6 cm²时的变化趋势更平缓。因此,

在进行电极面积选择时,应充分考虑阴阳极的面积比,避免出现阴阳极面积相差过大造成槽电压过高、副反应严重而引起电流效率降低。

由图8还可观察到,阴极面积为2.5、4.4、6.3 cm²时,槽电压可在数秒内达到平衡,而阴极面积为0.6 cm²时,随着电解时间的延长,槽电压的绝对值不断降低,造成这一现象的原因主要是金属在电极表面析出引起阴极有效面积增大。电极面积较小时,由于金属的析出引起的面积变化不可忽略,从电解曲线上直观表现出的就是槽电压随时间不断变化。

求取图8中31~60 s曲线段中各数据点的平均值,对不同条件下槽电压平均值的绝对值作图,结果示于图9。由图9可见,不同的电极中心距以及不同电流下,槽电压随阴极面积的变化规律一致,均随阴极面积的增大而降低。在相同电流下,不同电极中心距下的槽电压较相近,即在实验条件下,电极中心距的变化对槽电压影响较小,而电流对槽电压的影响较大,但该影响不可忽略。

在阴阳极电解面积均为4.4 cm²,电流分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 A下,将

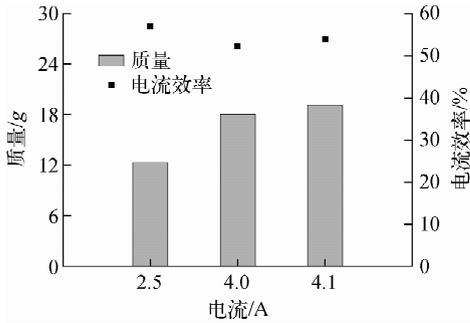
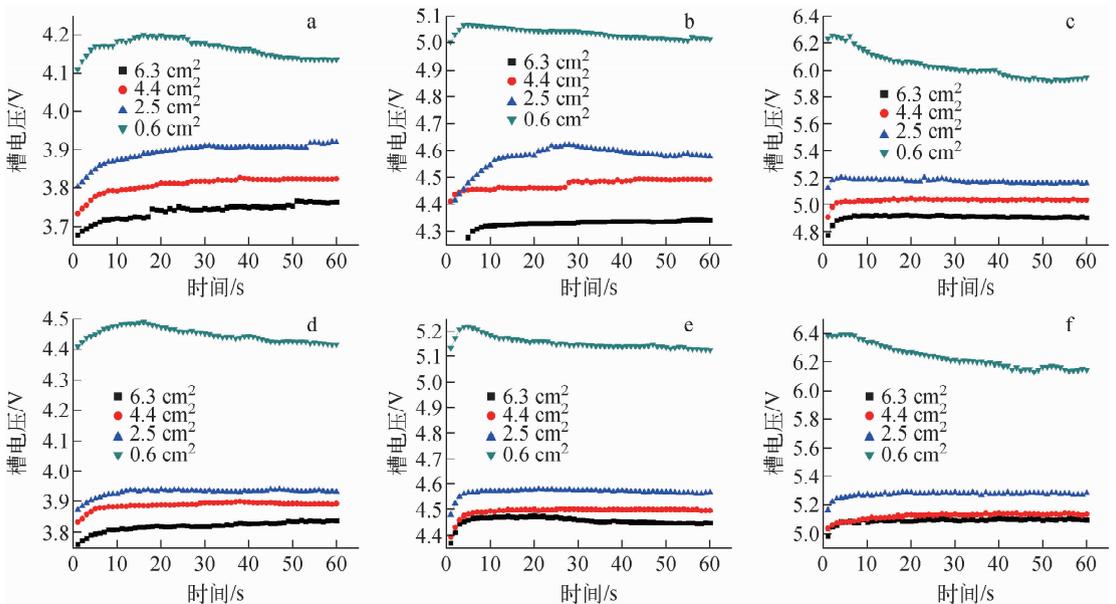


图7 不同阳极面积电解时的产品质量和电流效率

Fig. 7 Product weight and current efficiency for electrolysis with different anode areas



a——电极中心距3 cm, $I=1.5$ A; b——电极中心距3 cm, $I=2.5$ A; c——电极中心距3 cm, $I=3.5$ A;
d——电极中心距5 cm, $I=1.5$ A; e——电极中心距5 cm, $I=2.5$ A; f——电极中心距5 cm, $I=3.5$ A

图8 阴极面积对电解过程的影响

Fig. 8 Effect of cathode area on electrolysis process

石墨棒固定,通过调节钼棒的位置改变两电极间的中心距(20、25、30、35、40、45、50、55 mm),考察平均槽电压的变化,结果示于图 10。由图 10可知,随着电极中心距的增大,槽电压的绝对值不断升高,且随着设定电流的增加,电极

中心距对槽电压的影响更显著,相同间距下的槽电压增大,这说明在增加电极中心距后,电阻有所增加,且电流越大,造成的影响越显著。

由图 10 可知,不同电流下电极间中心距与平均槽电压的线性相关性较好,尤其当电流增大后,由于不同条件下槽电压变化的绝对值增加,拟合直线的线性更佳。分别对图 10 中线性方程的斜率和截距对电流作图,结果示于图 11、12。由图 11、12 可知,线性方程的斜率和截距与电流的线性相关性较好,其线性方程分别为 $y=0.00267x-3.8714\times 10^{-4}$, $R^2=0.9861$; $y=0.4491x+3.0341$, $R^2=0.9983$ 。可见,电极中心距与槽电压线性相关。结合图 11、12 可得电流为 0.5~3.5 A、电极中心距为 20~55 mm 下任意电流值和电极中心距所对应槽电压的拟合值,该值可为工艺条件的优化提供参考。

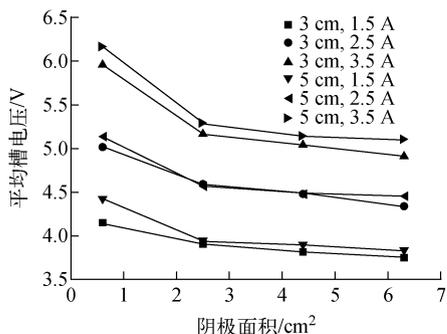


图 9 阴极面积与平均槽电压的关系

Fig. 9 Relationship between cathode area and average voltage

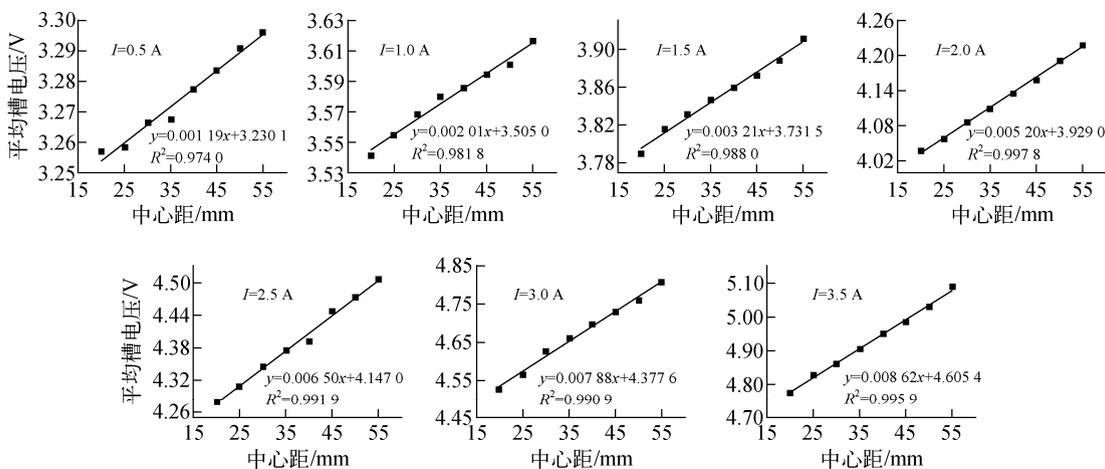


图 10 不同电流下平均槽电压随阴阳极中心距的变化

Fig. 10 Variation of average voltage with center distance between anode and cathode under different currents

将图 10 中的数据点拟合为不同电极中心距下槽电压随电流的变化关系,结果示于图 13。由图 13 可见,不同中心距下的槽电压均随电流的增大而增大。不同中心距下电流与平均槽电压的线性方程如下:15 mm 时, $y=0.5007x+3.0277$, $R^2=0.9993$; 20 mm 时, $y=0.5011x+3.0271$, $R^2=0.9995$; 25 mm 时, $y=0.5164x+3.0231$, $R^2=0.9993$; 30 mm 时, $y=0.5298x+3.0242$, $R^2=0.9992$; 35 mm 时, $y=0.5436x+$

3.0197 , $R^2=0.9992$; 40 mm 时, $y=0.5555x+3.0175$, $R^2=0.9994$; 45 mm 时, $y=0.5683x+3.0169$, $R^2=0.9994$; 50 mm 时, $y=0.5802x+3.0162$, $R^2=0.9996$; 55 mm 时, $y=0.5972x+3.0123$, $R^2=0.9997$ 。可见,不同中心距下电流与平均槽电压的线性相关性非常好, R^2 均大于 0.999。可据此确定电解时的阴阳极电解面积和电极中心距。

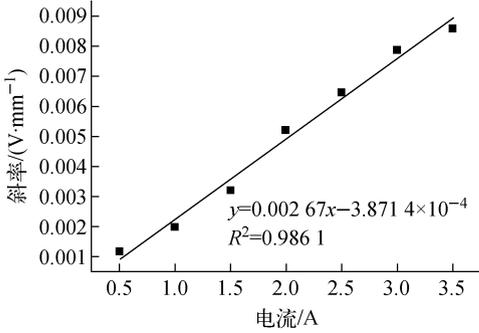


图 11 线性方程的斜率与电流的关系

Fig. 11 Slope of liner equation in relation to current

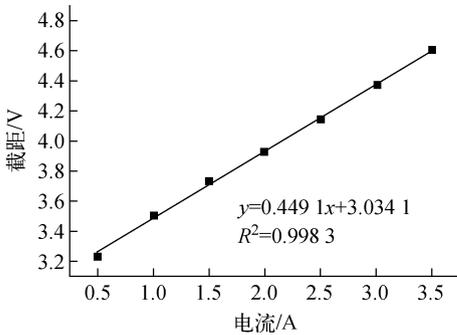


图 12 线性方程的截距与电流的关系

Fig. 12 Intercept of liner equation in relation to current

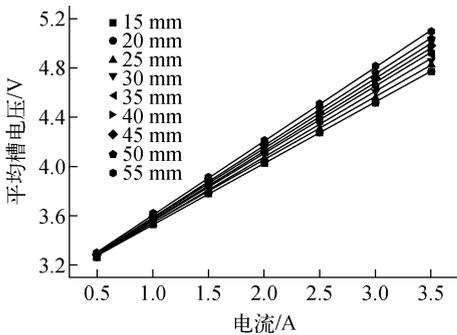


图 13 不同电极中心距下电流与平均槽电压的关系

Fig. 13 Relationship between current and average voltage at different electrode center distances

3 结论

1) 采用三电极体系进行 Ce^{3+} 的电化学行为研究,结果表明在电压高于 1.9 V 时, Ce^{3+} 开始快速反应,提高 Ce^{3+} 浓度,更有利于电解反应的进行。采用两电极体系进行 CeCl_3 电解工艺实验,得出最佳电解槽电压为 4.41 V 左

右,对应三电极体系电压为 2.27 V,可通过提高电极面积的方式获得更快的电解速度。

2) 阳极面积固定,改变阴极面积的研究结果表明,槽电压随阴极面积的减小而升高,阴阳极面积比是电极面积选择的关键因素。阴阳极中心距实验结果表明,固定电流值,槽电压随电极中心距呈线性变化;固定电极中心距,槽电压随电流呈线性变化。结合该变化规律,可迅速确定适宜的电极中心距。

参考文献:

- [1] BARON P, CORNET S M, COLLINS E D, et al. A review of separation processes proposed for advanced fuel cycles based on technology readiness level assessments[J]. Progress in Nuclear Energy, 2019, 117: 103091.
- [2] LEE C B, CHEON J S, KIM S H, et al. Metal fuel development for sodium-cooled fast reactor [J]. Nuclear Engineering and Technology, 2016, 48(5): 1 096-1 108.
- [3] JOYCE M. Nuclear fuel reprocessing[M]// JOYCE M. Nuclear Engineering. UK: Butterworth-Heinemann, 2018.
- [4] SIMPSON M F, LAW J D. Nuclear fuel reprocessing: US, CN1290397A[P]. 1999-02-10.
- [5] 张宇,袁中伟,尹华意,等. 氯化锂熔盐中八氧化三铀电解还原基础研究[J]. 原子能科学技术, 2016, 50(4): 591-596.
ZHANG Yu, YUAN Zhongwei, YIN Huayi, et al. Electroreduction fundamental study of solid U_3O_8 in molten LiCl [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2016, 50(4): 591-596(in Chinese).
- [6] BAE J W, SINGER C E, HUFF K D. Synergistic spent nuclear fuel dynamics within the European Union[J]. Progress in Nuclear Energy, 2019, 114: 1-12.
- [7] 唐浩,任一鸣,邵浪,等. 熔盐电解乏燃料干法后处理技术研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2017, 39(6): 385-396.
TANG Hao, REN Yiming, SHAO Lang, et al. Development of pyroprocessing of spent nuclear fuel by molten salts electrolysis[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2017, 39(6): 385-396(in Chinese).
- [8] FREDRICKSON G L, YOO T S. Liquid cadmi-

- um cathode performance model based on the equilibrium behaviors of U and Pu in molten LiCl-KCl/Cd system at 500 °C[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, 528: 1-18.
- [9] GOFF K M, BENEDICT R W, HOWDEN K L, et al. Pyrochemical treatment of spent nuclear fuel[C]//Global 2005. [S. l.]: [s. n.], 2005.
- [10] LUCAS J, LUCAS P, le MERCIER T, et al. Production of rare earth metals and alloys-electrowinning[M]. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [11] SINGH S, PAPPACHAN A L, GADIYAR H S. Electroproduction of cerium and CeCo alloy [J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1986, 120(2): 307-315.
- [12] KWON S W, AHN D H, KIM E H, et al. A study on the recovery of actinide elements from molten LiCl-KCl eutectic salt by an electrochemical separation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15(1): 86-91.
- [13] OSIPENKO A, MAERSHIN A, SMOLENSKI V, et al. Electrochemical behaviour of curium (III) ions in fused 3LiCl-2KCl eutectic[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 651: 67-71.
- [14] MENG Z, YUNNA L, WEI H, et al. Underpotential deposition of Al-Ce alloys at an Al electrode from LiCl-KCl-CeCl₃ melts[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(8): 1 956-1 960.
- [15] MARSDEN K C. Measurement and analysis of uranium and cerium depositions from LiCl-KCl eutectic[D]. Moscow: University of Idaho, 2015.