

铝合金化技术在乏燃料干法后处理中的应用研究进展

刘雅兰^{1,2}, 叶国安², 柴之芳¹, 石伟群^{1,*}

1. 中国科学院 高能物理研究所 核能放射化学实验室, 北京 100049;

2. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 干法后处理在未来先进核燃料循环中将发挥关键作用。由美国开发的熔盐电精炼流程是目前最具应用前景的干法后处理流程之一, 但是锕系元素(An)与镧系元素(Ln)的高效分离仍然是该流程目前亟待解决的关键科学与技术问题之一。研究表明, An 与 Ln 形成铝合金时沉积电位差较大, 采用固态铝电极电解有望实现 An 与 Ln 的有效分离, 从而更好地服务于分离-嬗变策略。本文针对铝合金化技术在乏燃料干法后处理中的应用研究进展进行综合阐述, 重点介绍铝合金化在熔盐电精炼中的应用研究, 主要包括 Ln 和 An 的铝合金化行为、An 和 Ln 的铝合金化分离等几个方面。

关键词: 乏燃料后处理; 铝合金化; 熔盐电精炼

中图分类号: TL24 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)01-0013-09

doi: 10.7538/hhx.2017.39.01.0013

Research Progress on Molten Salt Electrorefining Process by Forming Aluminum Alloys

LIU Ya-lan^{1,2}, YE Gao-an², CHAI Zhi-fang¹, SHI Wei-qun^{1,*}

1. Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Energy Technology,
Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: Pyrometallurgical process is one of the most promising options for the advanced nuclear fuels cycle. Up to now, the molten salt electrorefining process, which was developed by Argonne National Laboratory (ANL), is the most practical pyrometallurgical process. However, the complete separation of actinides(An) from lanthanides(Ln) is still a challenge for the typical electrorefining process. The current investigations show that the deposition potential gaps of actinides and lanthanides on the solid Al cathode are bigger than those on other active cathodes, and therefore the separation of actinides from lanthanides by forming Al-An alloys are more promising for the partitioning and transmutation. This review is focused on the research progress concerning the separation of An from Ln by forming An-Al alloys for the pyrometallurgical process, and is involved in the following main parts:

收稿日期: 2016-01-12; **修订日期:** 2016-10-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91226201, 91426302, 11275219); 中国科学院核能先导专项(XDA030104)

作者简介: 刘雅兰(1982—), 女, 河北保定人, 助理研究员, 核燃料循环与材料专业, E-mail: liuyalan@ihep.ac.cn

* **通信联系人:** 石伟群(1976—), 男, 湖北黄梅人, 研究员, 放射化学专业, E-mail: shiwq@ihep.ac.cn

electrochemical behaviour of Ln on the formation of Ln-Al alloys; electrochemical behaviour of An on the formation of An-Al alloys; and the separation of An from Ln by forming An-Al alloys.

Key words: spent fuel reprocessing; aluminum alloying; molten salt electrorefining

干法后处理,一般是在非水介质中,将锕系元素与其他裂变元素进行分离的过程,熔盐体系是最常用的一种溶剂。熔盐具有理论分解电压高、离子导电性好、蒸气压低以及热稳定性好等特点,使得干法后处理在未来先进核燃料循环中具有显著优势^[1]。目前,美国开发的熔盐电精炼流程是最有希望实现工业化的流程之一。20世纪80年代美国提出了一体化快堆(integral fast reactor, IFR)研究计划^[2-3],而干法后处理技术是IFR必不可少的部分,因此阿贡国家实验室(ANL)开始了基于高温冶金和电化学技术相结合的干法后处理研究。首先,ANL开发了经典的用于处理金属乏燃料的熔盐电精炼流程,该流程是熔盐电解干法后处理技术的关键步骤。金属乏燃料熔盐电精炼流程示意图示于图1^[4]。采用LiCl-KCl熔盐为电解质,将切割后的金属乏燃料置于阳极吊篮中进行溶解,同时在固态不锈钢阴极上析出纯的铀金属,在液态镉阴极(LCC)上共同析出超铀元素、铀和少量稀土元素。至2007年,爱达荷国家实验室(INL)采用该流程已经成功处理了3.4 t的EBR-II乏燃料^[5]。在此基础上,ANL随后提出了处理轻水堆(LWR)氧化物乏燃料的流程^[6]。

熔盐电精炼流程可以实现金属乏燃料和氧化

物乏燃料的干法后处理。采用不锈钢阴极成功实现了U的回收利用,而采用液态镉阴极则可以实现Pu及其他次锕系元素(MA)的回收。但是Pu及MA和稀土元素(RE)在LCC上的标准还原电位非常接近,使得Pu及MA与RE元素在LCC上的分离因子不高^[7]。因此,在目前干法后处理技术中,An元素与Ln元素的分离,尤其是超铀元素(TRU)与Ln的分离仍是一个亟待解决的关键科学问题。为了提高An元素与Ln元素的分离系数,科学家们在改变电极材料方面进行了一系列研究^[8-13]。其中,Lemort^[8]和Conocar等^[14]发现在氟盐体系中采用液态Al金属对An元素进行还原萃取时,Al对An元素具有很强的亲和力且能够形成Al-An合金,从而可达到较好的An-Ln分离效果。德国的超铀元素研究中心(ITU)希望将Al的这一性质应用于An与Ln的电解分离,并进行了一系列尝试性工作,提出了基于采用固态Al阴极电解的概念流程。近几年来国内一些单位也相继开展了干法后处理研究工作,包括中国原子能科学研究院、中国工程物理研究院、中国科学院上海应用物理研究所、中国科学院高能物理研究所(简称中科院高能所)、清华大学、哈尔滨工程大学等。其中,中科院高能所和哈尔滨工程大学在An和Ln的铝合金化行为方面进行了一系列研究,开展了通过共还原形成铝合金的方式分离An元素和Ln元素的研究,希望将该方法应用于加速器驱动次临界系统(ADS)乏燃料的干法后处理。本文中,将这种在阴极以形成铝合金的方式使An或Ln元素沉积析出的过程称为铝合金化,并对该技术在乏燃料干法后处理中的应用研究进展进行综合阐述,重点介绍铝合金化在熔盐电精炼中的应用研究。

1 铝合金化在液态金属还原萃取中的应用

液态金属还原萃取是指在熔盐体系中采用含有还原剂的液态金属将熔盐中的金属阳离子还原的过程,熔盐中的金属阳离子被还原后溶解在液态金属相中。以氟化物熔盐体系为例,其中R代表还原剂,M代表熔盐中的金属阳离子,则液态金属还原萃取过程可用式(1)所示。

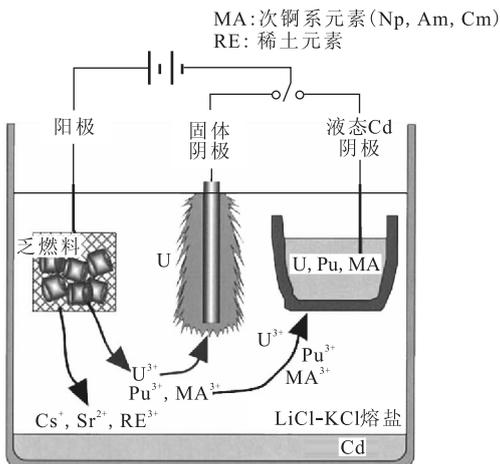


图1 金属乏燃料熔盐电精炼流程示意图^[4]

Fig. 1 Schematic of the electrorefining process for metal fuel reprocessing^[4]



对于 M 元素的萃取效率可以用 M 在液态金属和熔盐中的分配比($D(M)$)来表示,如式(2)。

$$D(M) = X(M)(\text{液态金属})/x(MF_y)(\text{熔盐中}) \quad (2)$$

其中: X 为摩尔分数; x 、 y 为原子个数。对于两种元素 M_1 和 M_2 的分离效率可以用分离因子(SF)来表示(式(3))。

$$SF(M_1/M_2) = D(M_1)/D(M_2) \quad (3)$$

SF(M_1/M_2)与 M_1 和 M_2 在液态金属中的活度系数(γ)相关, $\gamma(M_1)/\gamma(M_2)$ 越小, M_1 越容易与 M_2 分离^[12]。根据元素 An 和 Ln 在不同液态金属中的活度系数,在氟化物熔盐体系中采用液态 Al 金属最有可能实现 An 与 Ln 的有效分离^[12,15]。

Conocar 等^[12]详细研究了 Pu、Am、Ce 和 Sm 在 LiF-AlF₃/Al-Cu 体系中的分离。测得在 830 °C 时不同 AlF₃ 浓度的熔盐体系中 Pu、Am、Ce 和 Sm 在 LiF-AlF₃/Al-Cu 体系中的分配比。发现 Pu 和 Am 相对于 Ce 的分离因子均可以达到 250,相对于 Sm 的分离因子可以达到 500。但是对于 Pu、Am 等 An 元素在液态金属中的存在形式,Conocar 等并未进行深入研究。

2 铝合金化在熔盐电精炼中的应用

2.1 电精炼过程中铝合金化 An-Ln 分离的基本原理

电精炼过程中,An 元素和 Ln 元素在熔盐中以金属阳离子 An^{n+} 、 Ln^{3+} 的形式存在,通过电沉积在阴极上被还原为金属^[16-17]。由于各元素在电极上的沉积电位不同,通过控制电位可以实现不同元素之间的分离。An 与 Ln 元素均可以在铝电极上沉积,并形成相应的 An-Al 或 Ln-Al 合金,其理论分离效果与二者的沉积电位差(ΔE)相关,具有式(4)的关系。

$$\Delta E = E^{* \cdot 0}(An^{n+}/An_xAl_y) - E^{* \cdot 0}(Ln^{3+}/Ln_xAl_y) \geq \frac{RT}{3F} \ln[c_0(Ln^{3+})(1 - \eta(Ln))] -$$

$$\frac{RT}{nF} \ln[c_0(An^{n+})(1 - \eta(An))] \quad (4)$$

式中: R 为气体常数; T 为绝对温度; F 为法拉第常数; n 为电子数; $E^{* \cdot 0}(An^{n+}/An_xAl_y)$ 与 $E^{* \cdot 0}(Ln^{3+}/Ln_xAl_y)$ 分别为 An 和 Ln 形成铝合金的条件标准电势; $c_0(An^{n+})$ 和 $c_0(Ln^{3+})$ 分别为 An^{n+} 和 Ln^{3+} 在熔盐中的初始摩尔浓度; $\eta(An)$ 与 $\eta(Ln)$ 分别为 An 与 Ln 的提取率,定义为式(5)。

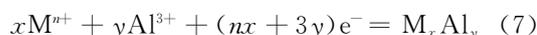
$$\eta(M) = \left(1 - \frac{c(M^{n+})}{c_0(M^{n+})}\right) \times 100\% \quad (5)$$

式中: $c_0(M^{n+})$ 和 $c(M^{n+})$ 分别为分离前、后该金属离子在熔盐中的浓度。根据公式(4), ΔE 由转移电子数、各金属离子的初始浓度以及提取率决定。在 773 K 时,如 $\eta(An) \geq 99.999\%$,同时 $\eta(Ln) \leq 0.001\%$,对于四价和三价的 An 阳离子, $E^{* \cdot 0}(An^{n+}/An_xAl_y)$ 与 $E^{* \cdot 0}(Ln^{3+}/Ln_xAl_y)$ 之间的电位差 ΔE 应分别大于 0.19 V 和 0.25 V,如表 1 所示。

目前,在熔盐中实现 An 或 Ln 元素的铝合金化电沉积有两种方法。一种是采用固体 Al 电极,使 An 或 Ln 元素发生欠电位沉积在固态 Al 阴极表面形成合金,电化学反应如式(6)。



另一种是采用 An 或 Ln 元素的离子和 Al 离子直接共还原得到铝合金,电化学反应如式(7)。



德国的 ITU、西班牙的 Castrillejo 等,我国的中科院高能所、哈尔滨工程大学等单位在这方面已进行了一系列研究。这些研究主要包括:Ln 元素的铝合金化行为;An 元素的铝合金化行为;An 和 Ln 元素的铝合金化分离以及 An-Al 合金中 An 元素和 Al 的分离等几个方面。

2.2 Ln 元素在熔盐体系中的铝合金化电化学行为

在氯化物熔盐体系中, Ln^{3+} 在惰性电极上的还原过程分为两种情形:一种为直接由三价阳离子还原至金属;另一种则首先由三价阳离子还原到低价态的离子,然后再还原至金属。对于这两种 Ln 元素的铝合金化行为,目前均已有报道。

表 1 $T=773$ K,三价或四价 An 元素与 Ln 元素分离所需的条件标准电位差

Table 1 Necessary potential difference(ΔE) for different separation conditions at 773 K

$\eta(An)$	$\eta(Ln)$	$c_0(Ln^{3+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_0(An^{n+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\Delta E/V(n=4)$	$\Delta E/V(n=3)$
99.9%	0.01%	1	1	0.12	0.15
99.99%	0.01%	1	1	0.15	0.20
99.999%	0.01%	1	1	0.19	0.25

(1) 一步还原的 Ln^{3+} 铝合金化电化学行为

在氯化物熔盐体系中 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 和 Lu^{3+} 等 Ln 离子的还原均为一步还原过程,在惰性电极上均可由其三价离子直接还原为金属。这一类离子在惰性电极上的氧化还原电对 Ln^{3+}/Ln 相对于 Ag/AgCl 参比电极的还原电位约为 -2.0 V 。若采用固态 Al 阴极沉积,或与 Al^{3+} 共还原使这些离子可以直接一步还原形成 Ln-Al 合金,并使还原电位正移,且主要以富铝金属间化合物的形式存在^[17-27]。对于 La、Ce、Pr 容易形成 $\text{Al}_{11}\text{Ln}_3$ 型金属间化合物,而对于 Gd、Dy、Ho、Er 和 Lu 等则易形成 Al_3Ln 型金属间化合物,所得到的金属间化合物与相图中出现的含铝量最高的金属间化合物基本一致。其中, Tb 比较特殊,易形成 TbAl_2 ^[28]。与固态 Al 电极相比,采用 Ln^{3+} 与 Al^{3+} 共还原法可以得到更多种类金属间化合物^[29-31]。

(2) 两步还原的 Ln^{3+} 铝合金化电化学行为

Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 在氯化物熔盐体系中均为两步还原过程:即 $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ 、 Ln^{2+}/Ln 。其中 Sm^{2+}/Sm 、 Eu^{2+}/Eu 和 Yb^{2+}/Yb 电对的还原电位比 Li^+/Li 电对的还原电位更负,在 LiCl-KCl 熔盐体系中只能观察到 $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ 的电化学信号,在惰性电极上不能得到纯的 Sm、Eu 和 Yb 金属。通过在固态铝电极上沉积,或采用与 Al^{3+} 共还原,这些两步还原的 Ln^{3+} 也可形成铝合金,尤其是 Sm、Eu 和 Yb 也可以铝合金的形式沉积出来^[32-38]。 Nd^{3+} 、 Tm^{3+} 在 Al 电极上可以实现一步还原直接得到相应的金属间化合物^[39-43]。

Ln 元素在熔盐中均可以实现铝合金化电沉积,并使其沉积电位正移。因此,在采用铝合金化分离 An 和 Ln 元素的过程中应避免 Ln 元素的铝合金化沉积,当 An 元素与 Ln 元素分离完成后,可以采用形成铝合金的形式实现 Ln 元素的提取。

2.3 An 元素在熔盐体系中的铝合金化电化学行为

为了将 Al 电极应用于干法后处理过程中 An 元素和 Ln 元素的分离,国内外一些机构详细研究了 An 元素在 LiCl-KCl 熔盐体系中的铝合金化行为。

德国 ITU 的 Sedmidubsky 等^[44]通过从头计算的方法,确认了 U-Al、Np-Al、Pu-Al 相图。根据相图可知,U、Np 与 Al 可形成 3 种金属间化合物,而 Pu 与 Al 则可生成 5 种金属间化合物,为实验提供

了理论依据。同时,文献^[45-47]报道了 LiCl-KCl 熔盐体系中 U^{3+} 、 Pu^{3+} 、 Np^{3+} 在 Al 电极上电化学行为,与 Al 形成金属间化合物的种类及析出电位,各种金属间化合物的生成吉布斯自由能以及析出电位与温度的关系等。结果表明, U^{3+} 、 Pu^{3+} 和 Np^{3+} 在 LiCl-KCl 熔盐体系中均为一步还原过程,三种元素均能在 Al 电极上欠电位沉积形成合金,其中 U-Al 合金的析出电位与 Al 的析出电位极接近,且 Al_3U 是容易形成的稳定相,但是根据实验条件不同也可以形成 UAl_2 和 UAl_4 ^[45]。Soucek 等^[46]和 Mendes 等^[47]还通过开路计时电位法在 Al 电极上确定了不同 Pu-Al、Np-Al 金属间化合物的平衡电位。 Pu^{3+} 在固态铝电极上沉积时容易得到 PuAl_3 和 PuAl_4 等金属间化合物。Liu 等^[48-49]在 LiCl-KCl 熔盐体系中采用 AlCl_3 辅助溶解 ThO_2 ,直接在熔盐中生成 ThCl_4 ,并研究了 Th^{4+} 和 Al^{3+} 的共还原过程,发现 Al_3Th 是易形成的稳定相。并通过恒电流法和恒电位法电沉积,成功实现了 Th 在 LiCl-KCl 熔盐体系中的提取。

Soucek 等^[50]比较了 An 元素和 Ln 元素在惰性 W 电极和固态铝电极上的析出电位,发现 An、Ln 元素在 Al 电极上的析出电位明显比在惰性钨电极上的析出电位更正。而且 An、Ln 等元素离子在 Al 电极上的析出电位差要大于液态 Bi 电极和液态 Cd 电极。根据 Soucek 等^[50]的结果,形成铝合金时 Am 与 Nd 的沉积电位差 $\Delta E \approx 0.15\text{ V}$,Am 与 La 的 $\Delta E \approx 0.20\text{ V}$ 。而在传统液态 Bi 电极和 Cd 电极上 Am 与 La 的 ΔE 仅分别为 0.06 V 和 0.04 V 。该结果表明:锕系元素(尤其是 Am)与镧系元素的电解分离在 Al 电极上应该比在传统液态 Cd 阴极和 Bi 阴极上更容易实现。

对中科院高能所 Shi 等^[18-19,29,31,34,48,51-53]已发表的结果进行综合整理,如图 2 所示(由于各个实验参比电极的状态会不可避免的稍有不同,导致测量的结果会有一定偏差,因此本图所示的电位是在 773 K 时 Li^+/Li 电对平衡电位等于 -2.40 V 为基准校准后的结果)。结果表明,Th 和 Ln 均可以和 Al 共还原形成金属间化合物。Th-Al 可以形成五种金属间化合物,沉积电位分布在 $-1.51 \sim -1.05\text{ V}$,最容易生成的 Al_3Th 其沉积电位为 -1.18 V 。La、Ce、Nd 与 Al 可以形成 $\text{Al}_{11}\text{Ln}_3$ 型金属间化合物,沉积电位较正,其中 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 和 $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ 与 Al_3Th 的沉积电位最接近。变价稀土元素 Sm 和 Eu 与 Al 形成的金属间

电极上选择性地析出。采用该方法在 $\text{LiCl-KCl-UCl}_3\text{-NdCl}_3$ 熔盐体系中分离 U 和 Nd, 达到了很好的分离效果, 且电流效率高达 90%。

成功实现 An 和 Ln 组分离之后, ITU 进一步开展了 An 与 Al 的分离研究。采用 Cl_2 将 An-

Al 合金氯化生成 AnCl_3 和 AlCl_3 , 生成的 AlCl_3 在惰性气氛下升华与 AnCl_3 分离, 最后 AnCl_3 经过还原得到纯的 An 金属^[59-60]。在经过一系列研究的基础上, ITU 提出了采用固态 Al 电极处理乏燃料的概念流程, 其流程示意图示于图 4^[50]。

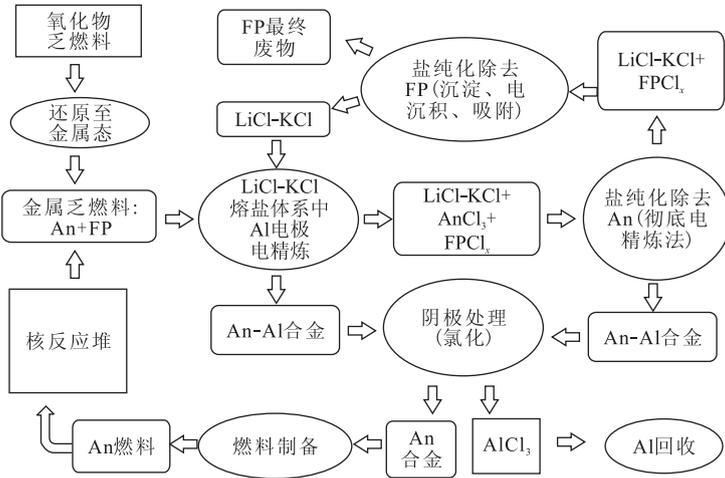


图 4 ITU 基于固态 Al 电极电解精炼的乏燃料干法后处理流程示意图^[50]

Fig. 4 Flowsheet proposed in ITU for pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel based on electrorefining of actinides onto solid aluminum cathodes^[50]

该流程设想首先将氧化物乏燃料转化为金属, 得到的金属中含有少量 FP, FP 主要为 RE 元素。然后将得到的金属作为阳极, Al 做阴极, 在 LiCl-KCl 熔盐中进行电解精炼, 使 An 元素在 Al 电极上沉积得到 An-Al, 而 RE 元素仍然以离子的形式留在熔盐中。当熔盐中 RE 元素的浓度累积到一定程度时, 将金属阳极取出, 以惰性电极做阳极进行下一步“彻底电解”过程, 该过程将熔盐中的 An 元素全部沉积到 Al 阴极上。然后再将含有 RE 的熔盐通过沉淀、电沉积、吸附等方式进行纯化除去 RE。最后将纯化后的 LiCl-KCl 继续重复使用, 而 RE 以最终废物的形式进行处置。得到的 An-Al 合金, 通过氯化的方式实现 An 与 Al 的分离, 最终得到金属 An 用于燃料制备。目前, 该流程仍处于实验室开发阶段, 仍有许多关键的科学与技术问题有待解决。

需要指出的是, 将固态活性 Al 电极应用于乏燃料后处理也会受到一些客观条件的限制。例如, An 在固态 Al 电极上沉积时首先在电极表面形成合金, 并向电极内部扩散。但是, 在固态电极上的合金化电沉积由于受金属间扩散速率的限制, 反应速率较低, 而且在反应过程中会不断地消

耗 Al 阴极, An 金属的最大沉积量受限。Soucek 等^[58] 在研究 U-Pu-Zr 合金 (U、Pu 和 Zr 的质量分数分别为 71%、19% 和 10%) 的电精炼时指出, 如果以形成 AnAl_3 型金属间化合物计算, 1 g 铝电极理论上最多只能沉积 2.94 g An 金属, 而实际电解中 1 g 铝电极上最多沉积了 2.33 g An。

采用共还原法电沉积有望避免上述问题, Liu 等^[61] 在 ITU 的研究基础上提出了采用共还原形成 An-Al 合金的方式实现 An 元素和 Ln 元素组分离的新设想。以 AnO_2 和 Ln_2O_3 为前体, 首先通过 AlCl_3 辅助溶解实现 AnO_2 和 Ln_2O_3 的完全氯化, 在熔盐中直接得到 AnCl_4 和 LnCl_3 ; 然后使 An 和 Al 在阴极共沉积形成 An-Al 合金实现与 Ln 的分离, 整个过程示于图 5^[61]。

Liu 等^[61] 采用这一方法首先成功实现了 ThO_2 和 Eu_2O_3 混合物中 Th 与 Eu 的分离。随后进一步研究了 Th 与 La 的分离, 发现增加 AlCl_3 的含量有利于 Th 与 Al 的共还原, 可以提高分离速率和分离效率; 通过控制电位实现了 Th 与 La 的有效分离^[52]。目前该实验室仍在进一步研究以 AnO_2 为前体 An 与 Ln 元素铝合金化分离, 有可能为氧化物乏燃料的后处理提供新的思

路。但是,采用共还原法在电极上得到合金较疏松,容易从电极上脱落,可能会造成回收率降低的情形发生。另外,共还原过程中除了还原 An 元素还需要还原 Al 元素,会造成对 An 提取的电流效率降低。

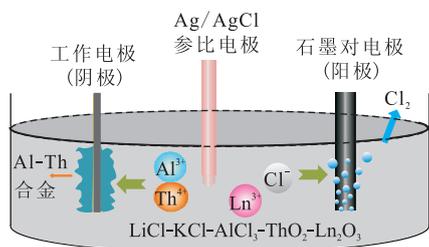


图5 共还原法分离 Th 与 Ln 示意图^[61]

Fig. 5 Separation of Th from Ln^[61]

3 总结与展望

通过 An 元素的铝合金化电沉积可以有效实现在熔盐体系中 An 元素与 Ln 元素的组分离,尤其是可以大大提高超铀元素与镧系元素的分离效率,这对于乏燃料干法后处理技术的发展具有重要意义。国内外在 An 元素与 Ln 元素的组分离方面已经进行了一系列研究,且提出了基于固态铝阴极电解精炼的乏燃料干法后处理概念流程。但是,目前的研究结果表明,该流程的工业化实施仍有很长的路要走,诸多关键的科学与技术问题亟待解决。首先,An 在固态 Al 电极的沉积速率和沉积量比较有限,会导致采用固态 Al 电极进行连续电解时需要不断地更换新的 Al 阴极。如果采用 An 与 Al 共还原的方式进行电解,则在电解过程中需要不断补充加入 AlCl₃。其次,以 An-Al 合金的方式回收 An 元素,需要对 An-Al 合金进一步氯化挥发处理才能得到纯的 An 元素金属,过程比较复杂。因此,目前该方法还不成熟需要进一步研究,需要进一步改进电解过程的连续性,提高电流效率,探索电沉积产物中 An 与 Al 分离更简单有效的方法。根据目前的研究结果,采用这种方法处理燃耗较低的乏燃料在经济上会受到制约,因为铀直接在不锈钢电极上沉积得到纯的铀金属在经济上更具优势。但是,对于高燃耗、含 Pu 及次锕系元素量较高的乏燃料,如 ADS 乏燃料等,铝合金化分离应该更有优势。

参考文献:

[1] 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): 378-392.

- [2] Chang Y I. The integral fast-reactor[J]. Nuclear Technology, 1989, 88(2): 129-138.
- [3] Till C E, Chang Y I, Hannum W H. The integral fast reactor: an overview[J]. Progress in Nuclear Energy, 1997, 31(1-2): 3-11.
- [4] Sakamura Y, Inoue T, Iwai T, et al. Chlorination of UO₂, PuO₂ and rare earth oxides using ZrCl₄ in LiCl-KCl eutectic melt[J]. J Nucl Mater, 2005, 340(1): 39-51.
- [5] Simpson M F. Developments of spent nuclear fuel pyroprocessing technology at Idaho national laboratory, INL/EXT-12-25124TRN: US1203451[R]. United States: DOE-NA, 2012.
- [6] 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(增刊): 35-44.
- [7] Li S X, Herrmann S D, Simpson M F. Electrochemical analysis of actinides and rare earth constituents in liquid cadmium cathode product from spent fuel electrorefining[J]. Nucl Technol, 2010, 171(3): 292-299.
- [8] Lemort F, Boen R, Allibert M, et al. Kinetics of the actinides-lanthanides separation: mass transfer between molten fluorides and liquid metal at high temperatures[J]. J Nucl Mater, 2005, 336(2-3): 163-172.
- [9] Kato T, Inoue T, Iwai T, et al. Separation behaviors of actinides from rare-earths in molten salt electrorefining using saturated liquid cadmium cathode[J]. J Nucl Mater, 2006, 357(1-3): 105-114.
- [10] Sakamura Y, Hijikata T, Kinoshita K, et al. Measurement of standard potentials of actinides(U, Np, Pu, Am) in LiCl-KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining[J]. J Alloys Compd, 1998, 271: 592-596.
- [11] de Cordoba G, Laplace A, Conocar O, et al. Determination of the activity coefficient of neodymium in liquid aluminum by potentiometric methods[J]. Electrochim Acta, 2008, 54(2): 280-288.
- [12] Conocar O, Douyere N, Lacquement J. Extraction behavior of actinides and lanthanides in a molten fluoride/liquid aluminum system[J]. J Nucl Mater, 2005, 344(1-3): 136-141.
- [13] Moriyama H, Yamana H, Nishikawa S, et al. Equilibrium distributions of actinides and lanthanides in molten chloride salt and liquid zinc binary phase system[J]. J Nucl Mater, 1997, 247: 197-202.
- [14] Conocar O, Douyere N, Lacquement J. Distribution

- of actinides and lanthanides in a molten fluoride/liquid aluminum alloy system[J]. *J Alloys Compd*, 2005, 389(1-2): 29-33.
- [15] Moriyama H, Yajima K, Nunogane N, et al. Reductive extraction of lanthanide and actinide elements from molten LiF-Bef₂ salt into liquid bismuth[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1984, 21(12): 949-958.
- [16] Cassayre L, Serp J, Soucek P, et al. Electrochemistry of thorium in LiCl-KCl eutectic melts[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(26): 7432-7437.
- [17] Vandarkuzhali S, Gogoi N, Ghosh S, et al. Electrochemical behaviour of LaCl₃ at tungsten and aluminium cathodes in LiCl-KCl eutectic melt[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 59: 245-255.
- [18] Liu Y L, Yuan L Y, Ye G A, et al. Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminium ions in LiCl-KCl eutectic[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 147: 104-113.
- [19] Wang L, Liu Y L, Liu K, et al. Electrochemical extraction of cerium from CeO₂ assisted by AlCl₃ in molten LiCl-KCl[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 147: 385-391.
- [20] Zhang M, Wang H Y, Han W, et al. Electrochemical extraction of cerium and formation of Al-Ce alloy from CeO₂ assisted by AlCl₃ in LiCl-KCl melts[J]. *Sci China-Chem*, 2014, 57(11): 1477-1482.
- [21] Castrillejo Y, Bermejo M R, Arocas P D, et al. Electrochemical behaviour of praseodymium(III) in molten chlorides[J]. *J Electroanal Chem*, 2005, 575(1): 61-74.
- [22] Tang H, Yan Y D, Zhang M L, et al. AlCl₃-aided extraction of praseodymium from Pr₆O₁₁ in LiCl-KCl eutectic melts[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 88: 457-462.
- [23] Bermejo M R, Gomez J, Medina J, et al. The electrochemistry of gadolinium in the eutectic LiCl-KCl on W and Al electrodes[J]. *J Electroanal Chem*, 2006, 588(2): 253-266.
- [24] Castrillejo Y, Bermejo M R, Barrado A I, et al. Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes[J]. *Electrochim Acta*, 2005, 50(10): 2047-2057.
- [25] Castrillejo Y, Bermejo M R, Barrado E, et al. Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes[J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51(10): 1941-1951.
- [26] Castrillejo Y, Bermejo M R, Barrado E, et al. Electrodeposition of Ho and electrochemical formation of Ho-Al alloys from the eutectic LiCl-KCl[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(10): C713-C721.
- [27] Bermejo M R, Barrado E, Martinez A M, et al. Electrodeposition of Lu on W and Al electrodes; electrochemical formation of Lu-Al alloys and oxoacidity reactions of Lu(III) in the eutectic LiCl-KCl[J]. *J Electroanal Chem*, 2008, 617(1): 85-100.
- [28] Li M, Gu Q Q, Han W, et al. Electrodeposition of Tb on Mo and Al electrodes; thermodynamic properties of TbCl₃ and TbAl₂ in the LiCl-KCl eutectic melts[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 167: 139-146.
- [29] Su L L, Liu K, Liu Y L, et al. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl-KCl salts[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 147: 87-95.
- [30] Liu K, Liu Y L, Yuan L Y, et al. Electrochemical formation of erbium-aluminum alloys from erbia in the chloride melts[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 116: 434-441.
- [31] Liu K, Liu Y L, Yuan L Y, et al. Electroextraction of gadolinium from Gd₂O₃ in LiCl-KCl-AlCl₃ molten salts[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 109: 732-740.
- [32] Castrillejo Y, Fernandez P, Medina J, et al. Electrochemical extraction of samarium from molten chlorides in pyrochemical processes[J]. *Electrochim Acta*, 2011, 56(24): 8638-8644.
- [33] Ji D B, Yan Y D, Zhang M L, et al. Electrochemical preparation of Al-Sm intermetallic compound whisker in LiCl-KCl eutectic melts[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 165: 211-220.
- [34] Liu K, Liu Y L, Yuan L Y, et al. Electroextraction of samarium from Sm₂O₃ in chloride melts[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 129: 401-409.
- [35] Bermejo M R, de la Rosa F, Barrado E, et al. Cathodic behaviour of europium(III) on glassy carbon, electrochemical formation of Al₃Eu, and oxoacidity reactions in the eutectic LiCl-KCl[J]. *J Electroanal Chem*, 2007, 603(1): 81-95.
- [36] Gibilaro M, Massot L, Chamelot P, et al. Electrochemical extraction of europium from molten fluoride media[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 55(1): 281-287.
- [37] Yan Y D, Tang H, Zhang M L, et al. Extraction of europium and electrodeposition of Al-Li-Eu alloy from Eu₂O₃ assisted by AlCl₃ in LiCl-KCl melt[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 59: 531-537.
- [38] Yan Y D, Li X, Zhang M L, et al. Electrochemical extraction of ytterbium and formation of Al-Yb alloy from Yb₂O₃ assisted by AlCl₃ in LiCl-KCl melt[J].

- J Electrochem Soc, 2012, 159(11): D649-D655.
- [39] Yan Y D, Xu Y L, Zhang M L, et al. Electrochemical extraction of neodymium by co-reduction with aluminum in LiCl-KCl molten salt[J]. J Nucl Mater, 2013, 433(1-3): 152-159.
- [40] Castrillejo Y, Fernandez R, Bermejo M R, et al. Electrochemistry of thulium on inert electrodes and electrochemical formation of a Tm-Al alloy from molten chlorides[J]. Electrochim Acta, 2009, 54(26): 6212-6222.
- [41] Smolenski V, Novoselova A. Electrochemistry of redox potential of the couple Tm^{3+}/Tm^{2+} and the formation of a Tm-Al alloy in fused NaCl-2CsCl eutectic[J]. Electrochim Acta, 2012, 63: 179-184.
- [42] Li X, Yan Y D, Zhang M L, et al. Electrochemical formation of Al-Tm intermetallics in eutectic LiCl-KCl melt containing Tm and Al ions[J]. J Nucl Mater, 2014, 452(1-3): 197-204.
- [43] Smolenski V, Novoselova A, Osipenko A, et al. The influence of electrode material nature on the mechanism of cathodic reduction of ytterbium(III) ions in fused NaCl-KCl-CsCl eutectic[J]. J Electroanal Chem, 2009, 633(2): 291-296.
- [44] Sedmidubsky D, Konings R J M, Soucek P. Ab-initio calculations and phase diagram assessments of An-Al systems(An=U, Np, Pu)[J]. J Nucl Mater, 2010, 397(1-3): 1-7.
- [45] Cassayre L, Caravaca C, Jardin R, et al. On the formation of U-Al alloys in the molten LiCl-KCl eutectic[J]. J Nucl Mater, 2008, 378(1): 79-85.
- [46] Soucek P, Malmbeck R, Mendes E, et al. Study of thermodynamic properties of Np-Al alloys in molten LiCl-KCl eutectic[J]. J Nucl Mater, 2009, 394(1): 26-33.
- [47] Mendes E, Malmbeck R, Nourry C, et al. On the electrochemical formation of Pu-Al alloys in molten LiCl-KCl[J]. J Nucl Mater, 2012, 420(1-3): 424-429.
- [48] Liu Y L, Yan Y D, Han W, et al. Extraction of thorium from LiCl-KCl molten salts by forming Al-Th alloys: a new pyrochemical method for the reprocessing of thorium-based spent fuels[J]. Rsc Advances, 2013, 45(3): 23539-23547.
- [49] Liu K, Yuan L Y, Liu Y L, et al. Electrochemical reactions of the Th^{4+}/Th couple on the tungsten, aluminum and bismuth electrodes in chloride molten salt[J]. Electrochim Acta, 2014, 130: 650-659.
- [50] Soucek P, Malmbeck R, Nourry C, et al. Pyrochemical reprocessing of spent fuel by electrochemical techniques using solid aluminium cathodes[J]. Energy Procedia, 2011, 7: 396-404.
- [51] Luo L X, Liu Y L, Liu N, et al. Electroreduction-based Tb extraction from Tb_4O_7 on different substrates: understanding Al-Tb alloy formation mechanism in LiCl-KCl melt[J]. Rsc Advances, 2015, 5(85): 69134-69142.
- [52] Liu Y L, Ye G A, Yuan L Y, et al. Electroseparation of thorium from ThO_2 and La_2O_3 by forming Th-Al alloys in LiCl-KCl eutectic[J]. Electrochim Acta, 2015, 158: 277-286.
- [53] Liu K, Liu Y L, Yuan L Y, et al. Thermodynamic and electrochemical properties of holmium and Ho-Al intermetallic compounds in the LiCl-KCl eutectic[J]. Electrochim Acta, 2015, 174: 15-25.
- [54] Serp J, Allibert M, LeTerrier A, et al. Electroseparation of actinides from lanthanides on solid aluminium electrode in LiCl-KCl eutectic melts[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(3): C167-C172.
- [55] Cassayre L, Malmbeck R, Masset P, et al. Investigation of electrorefining of metallic alloy fuel onto solid Al cathodes[J]. J Nucl Mater, 2007, 360(1): 49-57.
- [56] Soucek P, Cassayre L, Malmbeck R, et al. Electrorefining of U-Pu-Zr-alloy fuel onto solid aluminium cathodes in molten LiCl-KCl[J]. Radiochim Acta, 2008, 96(4-5): 315-322.
- [57] Soucek P, Murakami T, Claux B, et al. Separation of actinides from irradiated An-Zr based fuel by electrorefining on solid aluminium cathodes in molten LiCl-KCl[J]. J Nucl Mater, 2015, 459: 114-121.
- [58] Soucek P, Malmbeck R, Mendes E, et al. Exhaustive electrolysis for recovery of actinides from molten LiCl-KCl using solid aluminium cathodes[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 286(3): 823-828.
- [59] Cassayre L, Soucek P, Mendes E, et al. Recovery of actinides from actinide-aluminium alloys by chlorination: part I [J]. J Nucl Mater, 2011, 414(1): 12-18.
- [60] Soucek P, Cassayre L, Eloirdi R, et al. Recovery of actinides from actinide-aluminium alloys by chlorination: part II [J]. J Nucl Mater, 2014, 447(1-3): 38-45.
- [61] Liu Y L, Yan Y D, Han W, et al. Electrochemical separation of Th from ThO_2 and Eu_2O_3 assisted by $AlCl_3$ in molten LiCl-KCl [J]. Electrochim Acta, 2013, 114: 180-188.