

# 高温熔盐中氧化物乏燃料的电化学还原研究进展

程仲平, 何 辉, 林如山, 贾艳虹, 肖益群, 叶国安\*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:**干法后处理流程可应用于快堆乏燃料后处理。由美国开发的熔盐电解精炼流程是目前最具应用前景的干法后处理流程之一。为了将电解精炼流程应用于氧化物乏燃料后处理,需要将氧化物乏燃料转化为金属。目前电化学还原是应用最广的氧化物乏燃料还原方法,但是该过程仍然存在亟待解决的关键科学与技术问题。本文针对氧化物乏燃料电化学还原研究进展进行综合阐述,主要包括过程简介、研究现状及电化学还原机理等几个方面。

**关键词:**氧化物乏燃料;电解精炼流程;电化学还原机理;电化学还原速率及效率

**中图分类号:**TL241.2 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2018)06-0349-10

**doi:**10.7538/hhx.2018.YX.2018012

## Research Progress on Spent Oxide Fuels by Electrochemical Reduction in Molten Salts

CHENG Zhong-ping, HE Hui, LIN Ru-shan, JIA Yan-hong,  
XIAO Yi-qun, YE Guo-an\*

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

**Abstract:** Pyrometallurgical process can be applied to the reprocessing of fast reactor spent fuels. The molten salt electrorefining process developed by Argonne National Laboratory (ANL) is currently one of the most promising pyrometallurgical process. In order to apply the electrorefining process to the reprocessing of spent oxide fuels, it is necessary to convert spent oxide fuels into metals. At present, the electrochemical reduction technique is the most widely used to reduce the spent oxide fuels, while there are still key scientific and technical problems to be solved in this process. This review is focused on the research progress concerning the electrochemical reduction of spent oxide fuels, and is involved in the following main parts: process introduction, current research status and electrochemical reduction mechanism.

**Key words:** spent oxide fuels; the electrorefining process; electrochemical reduction mechanism; electrochemical reduction rate and efficiency

收稿日期:2018-02-05;修订日期:2018-05-09

作者简介:程仲平(1991—),男,江西抚州临川人,博士研究生,核燃料循环与材料专业,E-mail: czp20160526@sina.com

\* 通信联系人:叶国安(1964—),男,安徽芜湖南陵人,博士,研究员,核燃料循环与材料专业,E-mail: yeguano@ciae.ac.cn

网络出版时间:2018-09-10;网络出版地址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180907.1713.002.html>

快中子增殖反应堆(简称快堆)是世界上第四代先进核能系统的首选堆型之一,它可以提高铀资源的利用率,也可使长寿命核废料产生量大大降低,实现放射性废物最小化<sup>[1-4]</sup>。基于快堆乏燃料高燃耗、高辐照、高 Pu 含量等特点,传统的基于水法后处理的 PUREX (plutonium uranium extraction) 流程难以满足先进核燃料循环的需要<sup>[5-7]</sup>。干法后处理(或称高温化学后处理、高温冶金过程)是一种高温处理过程,因可处理燃耗深、冷却时间短的乏燃料,并且具有耐高温、辐照稳定性好、低临界风险、放射性废物少等优点<sup>[8-10]</sup>而备受关注。

干法后处理技术经过几十年发展,依据工艺不同已开发了近百个流程<sup>[11-21]</sup>。典型的是以美国为代表而开发的以金属燃料作为处理对象的电解精炼流程<sup>[17,20]</sup>和以俄罗斯为代表而开发的以氧化物燃料作为处理对象的氧化物电沉积流程<sup>[18,21]</sup>。为了将电解精炼流程推广应用于轻水堆(light water reactor, LWR)氧化物乏燃料的后处理,美国阿贡国家实验室(Argonne National Laboratory, ANL)借鉴 Fray 等提出的 Fray Farthing Chen (FFC) 剑桥工艺<sup>[22]</sup>,成功地在 LiCl-1% (质量分数,下同) Li<sub>2</sub>O 熔盐中将氧化铀电化学还原为金属铀<sup>[23]</sup>。然后结合电解精炼技术形成了一个干法处理 LWR 氧化物乏燃料的流程——Pyrochemical Reduction Process (PYROX) 流程。此后,许多国家相继报道了首端使用 Li 还原或电还原的乏燃料还原过程<sup>[24-35]</sup>。氧化物乏燃料含有多种锕系氧化物混合物、稀土氧化物及易挥发的裂变产物。它们经电化学还原成粗金属或合金,再通过电解精炼技术分离出锕系金属,然后重新进行元件制造在反应堆使用,从而实现了先进核燃料循环。本文针对这一电化学还原过程进行相关阐述,主要包括电化学还原过程简介,电化学还原机理、电化学还原速率影响因素等研究现状几个方面。

## 1 高温熔盐电化学还原过程简介

早前, Fray 等提出了 FFC 剑桥工艺,可将固态氧化物电化学还原为金属并得到了广泛应用<sup>[22,36-39]</sup>。ANL 仿照此法成功应用于固态 UO<sub>2</sub> 氧化物还原<sup>[23]</sup>,从而制得了金属 U。此后,爱达荷国家实验室(Idaho National Laboratory, INL)<sup>[40]</sup>和日本电力工业中央研究所(Central Research Insti-

tute of Electric Power Industry, CRIEPI)<sup>[27,31-32,34]</sup>相继发展高温熔盐电化学还原过程,并应用于氧化物乏燃料干法后处理首端过程。韩国原子能研究院(Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI)对 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 电化学还原过程进行广泛研究<sup>[25,28-30,33]</sup>,并应用于韩国先进乏燃料试验工程(Advanced Spent Fuel Conditioning Process, ACP)。印度也开始研究铀氧化物电化学还原过程,并作为发展乏燃料干法后处理的一部分<sup>[41]</sup>。

FFC 剑桥工艺原理是在 CaCl<sub>2</sub> 熔盐中以固态氧化物为阴极,以石墨(或惰性材料)为阳极,在电解温度低于金属熔点且电解电压低于熔盐分解电压的条件下电解,金属氧化物被还原成金属或合金,而氧以离子形态进入熔盐进而迁移至阳极放电,生成气体(CO, CO<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub>)。该过程适用范围广,可根据金属氧化物及熔盐电解质的性质加以改进。对于锕系氧化物,尤其是乏燃料而言,它们具有放射性,操作必须在惰性气氛的手套箱中进行。CaCl<sub>2</sub> 熔点高(789 °C)使得操作困难,且高温对设备腐蚀严重。石墨阳极会污染熔盐及金属产物,且产生 CO 有毒气体。由于存在上述问题,所以氧化物乏燃料(主要是铀氧化物)电化学还原过程选择低熔点 LiCl(603 °C)作为熔盐电解质,惰性 Pt 电极作为阳极。具体工艺过程如下:首先将 U<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 粉末压片成型,高温烧结后放置于多孔不锈钢网篮作为阴极,以 Pt 作为阳极,在 650 °C LiCl-Li<sub>2</sub>O 熔盐体系中电解。电解过程中,固态 U<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 阴极中的氧离子化后迁出氧化物,通过 LiCl-Li<sub>2</sub>O 熔盐到达阳极放电产生 O<sub>2</sub>,阴极则形成金属 U。图 1 为 U<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 电化学还原示意图,其

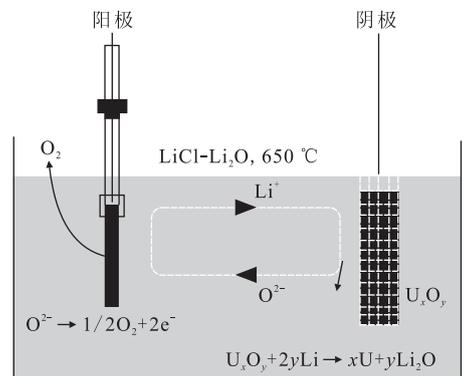
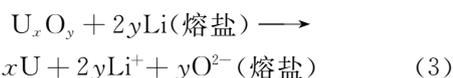
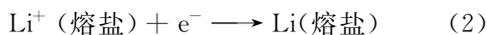
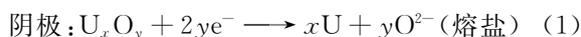


图 1 LiCl-Li<sub>2</sub>O 熔盐中 U<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 电化学还原过程示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical reduction process of U<sub>x</sub>O<sub>y</sub> in LiCl-Li<sub>2</sub>O molten salts

基本反应如下:



该过程具有如下优点: 1) 工艺过程简单; 2) 反应温度低, 能耗小; 3) 原料易得, 电解质价廉; 4) 绿色环保<sup>[42]</sup>。但是, 也存在氧化物阴极导电性差、氧离子在固相氧化物中扩散慢及阳极腐蚀等问题。

## 2 研究现状

目前, 开展电化学还原氧化铀研究的机构主要有欧盟联合研究中心的超铀元素研究所(Joint Research Centre-Institut for TransUranium Elements, JRC-ITU)、INL、CRIEPI 和 KAREI 等。INL 在实验规模(60 g)轻水堆乏燃料的电化学还原实验<sup>[40]</sup>中, 氧化物燃料成功地还原为金属, 还原产物中 U、Pu 和 Np 氧化物的还原率均高于 97%。CRIEPI 使用未照射的燃料开展了 100 g 氧化物电化学还原和电解精炼实验<sup>[43]</sup>, 10 h 内的电流效率高于 62%,  $UO_2$  还原率高于 99%。后期将着重研究  $PuO_2$ 、 $Am_2O_3$ 、 $NpO_2$  和 MOX 燃料的还原。KAERI 已开展了每批次 20 kg  $U_3O_8$  电化学还原研究<sup>[44]</sup>,  $U_3O_8$  还原率高于 99.0%。

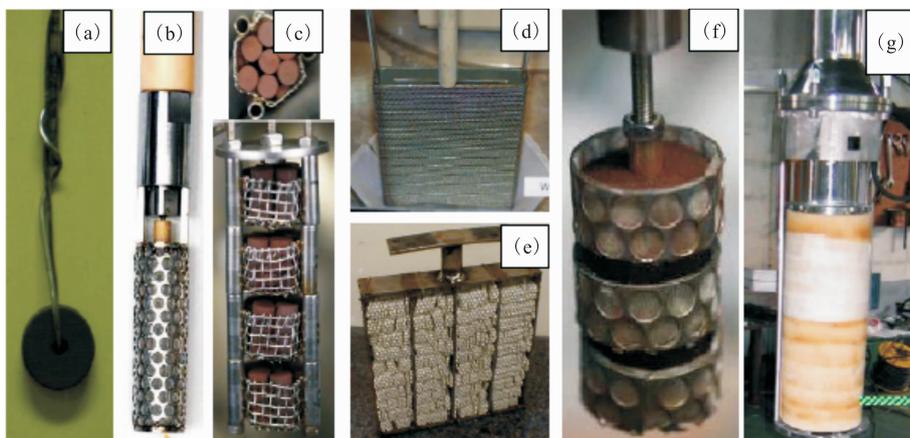
随着不断发展, 人们对电化学还原过程中实验条件进行拓展研究<sup>[24, 29, 33, 35, 44-45]</sup>, 涉及到阴阳极选择、电化学还原速率影响因素及电化学还原机

理等方面, 以下进行详细阐述。

### 2.1 阴极

在电化学还原过程中, 氧化物本身作为阴极。考虑到氧化物导电性差, 需要寻求良好导电材料与之结合成一体化阴极。研究报道一体化阴极制备方法多样, 大致可分为两类: 一类是氧化物片体加金属载体, 如镍、钼等金属丝缠绕或阴极篮负载氧化物片体; 另一类是多孔容器负载氧化物粉末, 中间插一导电棒。如 KAERI 使用多孔氧化镁坩埚负载  $U_3O_8$  粉末, 不锈钢棒置于粉末中间用于导电<sup>[33, 44-45]</sup>。Herrmann<sup>[46]</sup>设计了一种新型带孔、烧结的不锈钢坩埚负载氧化物乏燃料作为阴极, 中间放置不锈钢棒用于导电。一些用于氧化物电化学还原实验的阴极如图 2 所示<sup>[37, 43, 45-51]</sup>。然而上述一体化阴极存在一些问题, 如金属丝缠绕氧化物片体不适合大规模实验、阴极篮与氧化物片体接触面积小不利于电子良好导通、粉末与金属棒接触面的导电性难以保证等问题。

在使用暂态电化学技术进行电化学行为分析时, 人们也报道过不同种类的氧化物阴极作为工作电极<sup>[46, 52-54]</sup>。一种是通过氧化物压片或容器载带粉末方式, 如 Sakamura 等<sup>[52]</sup>使用金属钼线缠绕  $UO_2$  片体作为阴极进行电化学行为测试。Herrmann<sup>[46]</sup>使用不锈钢坩埚负载铀氧化物粉末(约 15 g)中间插一金属棒进行大电流循环伏安分析。但是这种方法存在诸多缺陷, 如难以保证金属棒与氧化物片体接触面的良好导电性、大多氧化物导电性差, 难以保证所有活性物质均一参与反应、反应电流过大, 欧姆降严重等。另一种是使



(a)——文献[47], (b)——文献[48], (c)——文献[43], (d)——文献[49], (e)——文献[37], (f)——文献[43], (g)——文献[50-51]

图 2 多种氧化物阴极示意图<sup>[37, 43, 47-51]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of many oxide cathodes<sup>[37, 43, 47-51]</sup>

用粉末微电极<sup>[53]</sup>。该电极具有如下优点:1) 粉末载量小,电流小,引起的液相浓度极化和欧姆极化可忽略不计;2) 熔盐电压降可忽略;3) 双层电容充电电流影响小;4) 粉末微电极粉层部分具有多孔性质,表观电流密度显著提高。Peng 等<sup>[54]</sup>报道了一种新型金属通腔电极,该电极可用于微量氧化物的电化学行为研究。

## 2.2 阳极

在电化学还原过程中, $O^{2-}$  经由氧化物扩散至熔盐中,最终在阳极上放电释放出  $O_2$ 。因此,选择合适的阳极材料成为关键问题之一。该阳极材料需要满足以下要求<sup>[55]</sup>:1) 抵抗  $Cl_2$  及  $O^{2-}$  的腐蚀;2) 具有高电流密度以致  $O^{2-}$  放电;3) 具有良好的机械及热稳定性;4) 成本低、无污染。据文献<sup>[41,52,56]</sup>报道,Pt 作为一种惰性电极,广泛应用于  $LiCl-Li_2O$  熔盐体系中铀氧化物的电解还原。然而,使用 Pt 作阳极也存在一些问题。除了价格昂贵外,Pt 阳极在反应过程中会逐渐消耗,因其表面会生成  $Li_2PtO_3$ 。该物质不能作为 Pt 阳极表面的保护层,反而会随着反应的进行逐渐脱落。近来,研究者们报道了多种 Pt 阳极替代材料应用于  $LiCl-Li_2O$  熔盐体系中。其一是导电陶瓷材料<sup>[57]</sup>,包括金属氧化物(如  $La_{0.33}Sr_{0.67}MnO_3$ 、 $NiFe_2O_4$ ) 和氮化物(如 TiN)。该类材料作为阳极在小规模电解还原实验中展现了一定潜力,但在大规模实验中存在导电差、机械稳定性及化学稳定性差等问题。其二是碳材料包括石墨和玻璃碳等<sup>[58]</sup>,在该电极上  $O^{2-}$  与 C 反应形成  $CO/CO_2$  气体。缺陷是会生成  $Li_2CO_3$  及碳渣,污染熔盐。其三是金属材料,包括 W、液态 Sb 及贵金属 Rh、Pd、Ir 及 Au 等。该类材料具有很好的机械稳定性、便于操作,但耐腐蚀性差。综上所述,目前所报道适用于  $LiCl-Li_2O$  熔盐体系的阳极材料均存在一定缺陷,良好的惰性阳极还需继续探索。

## 2.3 电化学还原速率影响因素

图 3 所示为电化学还原实验装置示意图<sup>[30]</sup>。电解槽由坩埚、熔盐和三电极体系(阴极、阳极和参比电极)构成。 $LiCl-Li_2O$  熔盐置于刚玉坩埚在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下熔解后,氧化物乏燃料片体置于阴极篮插入熔盐中,Pt 阳极常用阳极套管包裹以提供  $O_2$  释放通道。氧化物乏燃料电解还原时,还原速率快慢很大程度上取决于  $O^{2-}$  经由氧化物内部扩散至熔盐进而扩散至阳极这一过程。该扩散可能

受到以下因素影响:1) 氧化物形状;2) 阴极容纳材料;3) 阳极套管;4) 电极面积及阴阳极间距。

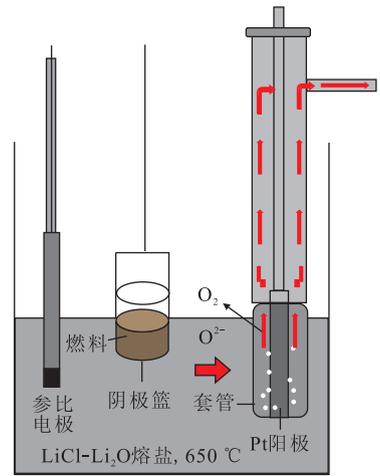


图 3 电化学还原实验装置示意图<sup>[30]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of electrochemical reduction experiment devices<sup>[30]</sup>

**2.3.1 氧化物片体形状** 文献<sup>[59-60]</sup>报道, $O^{2-}$  在固态氧化物扩散远比在  $LiCl-Li_2O$  熔盐慢的多,故固态氧化物  $O^{2-}$  扩散速率对电化学还原速率有很大影响。扩散速率由氧化物本身特点决定,如氧化物片体直径、密度及孔隙率等。Choi 课题组<sup>[61]</sup>系统研究了八种不同直径和密度  $UO_2$  在  $LiCl-1.0\% Li_2O$  熔盐中的电解,如表 1 所示。研究发现直径及密度小的  $UO_2$  电化学还原速率更快,而且  $UO_2$  直径比密度影响大。其他课题组<sup>[60,62-63]</sup>也发现了类似的情况。该发现为设计小体积阴极篮提供了帮助。

表 1 八种不同密度和直径的  $UO_2$  片体形状<sup>[61]</sup>

Table 1 Eight  $UO_2$  pellets of different density and diameter<sup>[61]</sup>

形状	密度/( $g \cdot cm^{-3}$ )	直径(高度)/mm
圆柱形	6.02	6(8)
	6.57	9(8)
	7.67	8(8)
	8.76	8(7)
	>10.40	10(12)
块状	>10.40	4~9(2~3)
大颗粒	>10.40	1~4(2~3)
小颗粒	4.38	1~3(1)

**2.3.2 阴极容纳材料** 多孔阴极容纳材料可允许  $O^{2-}$  从氧化物扩散至熔盐,但其孔径应小于氧化物颗粒尺寸,防止氧化物掉落至熔盐中。Jeong 课题组<sup>[44]</sup>使用多孔 MgO 坩埚作为阴极篮负载  $U_3O_8$  粉末进行电解还原实验,可成功获得金属 U,但缺陷在于多孔 MgO 坩埚机械稳定性差。Herrmann 等<sup>[64]</sup>研究了不锈钢(stainless steel, SS)和烧结 SS 网篮作为阴极容纳材料负载氧化物,在 LiCl-Li<sub>2</sub>O 熔盐中进行电化学还原氧化物实验,发现 SS 和烧结 SS 网篮负载氧化物的还原率分别为 43%~70%和 8%~33%。另外,Choi 等<sup>[65]</sup>也测试了四种不同类型的 SS 网篮负载氧化物进行电化学还原(图 4),结果显示不同的 SS 网篮孔径和层数没有显著提高氧化物还原速率,原因在于这四种网篮有相同的孔面积(30%~34%),足以使氧离子扩散。



图 4 四种不同类型的 SS 网篮<sup>[65]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of four SS containers<sup>[65]</sup>

**2.3.3 阳极套管** 在使用 Pt 作阳极时, $O^{2-}$  在阳极上放电形成  $O_2$ ,可能会腐蚀阳极及还原装置。因此,需使用套管保护 Pt 阳极,减小阳极腐蚀程度(图 5)。传统阳极使用无孔陶瓷套管包裹时(图 5(a)), $O^{2-}$  只能从套管底部扩散至阳极表

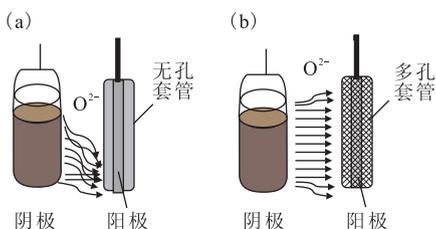


图 5 电化学还原过程中无孔(a)及多孔(b)阳极套管对比示意图<sup>[66]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of comparison between nonporous(a) and porous(b) anode shrouds for electrochemical reduction process<sup>[66]</sup>

面,这将导致电流密度下降并增加了还原时间。而使用多孔套管时(图 5(b)), $O^{2-}$  可从侧壁或底部扩散至阳极表面从而提高了电流密度并缩短了还原时间<sup>[66]</sup>。Choi 等<sup>[66]</sup>测试了六种不同类型阳极套管(图 6)对电解还原的影响,结果发现使用多孔阳极套管电解的电流密度( $0.76\sim 0.79\text{ A/cm}^2$ )明显大于无孔阳极套管( $0.34\sim 0.40\text{ A/cm}^2$ ),而使用不同尺寸的 SS 多孔阳极套管电解的电流密度相似。



图 6 六种不同类型的阳极套管示意图<sup>[66]</sup>

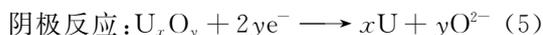
Fig. 6 Schematic diagram of six anode shrouds<sup>[66]</sup>

**2.3.4 电极面积及阴阳极间距** 众所周知,电化学还原过程电流密度也受电极面积控制<sup>[67-68]</sup>。电极面积越大,可施加电流越大。Choi 等<sup>[69]</sup>研究了阴/阳极表面积比值对 LiCl-Li<sub>2</sub>O 熔盐电解还原电流密度的影响,发现低阴/阳极表面积比值可能会增加电流密度。该课题组使用阴/阳极表面积比值为 2.6 的装置成功地进行了 17 kg  $UO_2$  电解还原。另外,据报道<sup>[70]</sup>氧化物电化学还原也受到阴阳极间距的影响。Choi 课题组<sup>[70]</sup>测试了不同阴阳极间距(1.3、2.3、3.2、3.7、5.8 cm)进行恒电压电解实验,结果表明电流随着阴阳极间距的减小而增大。

综上所述,直径及密度小的氧化物片体、具有足够孔面积 SS 网篮、多孔阳极套管、低阴阳极比表面及小阴阳极间距均能提高氧化物电化学还原速率。

## 2.4 电化学还原机理

常见的  $U_xO_y$  电化学还原过程包括氧离子化<sup>[52]</sup>和金属 Li 电催化还原<sup>[45]</sup>两种机理。氧离子化机理反应式如式(5)所示:



在该机理中,所施加的阴极电势能够将 U—O 键断裂,O 被离子化形成  $O^{2-}$  溶于熔盐中,然后迁移至 Pt 阳极氧化析出  $O_2$ 。熔盐中由 Li<sub>2</sub>O 引入的溶解 O 会促进  $O^{2-}$  的迁移。Sakamura 等<sup>[52]</sup>分别研究了钽和  $UO_2$  电极在 650 °C 的 LiCl 熔盐中的循环伏安曲线(CV)和极化曲线,如图 7 所示。结果表明电位在  $0\sim 0.15\text{ V (vs. Li}^+/\text{Li)}$  内, $UO_2$  可

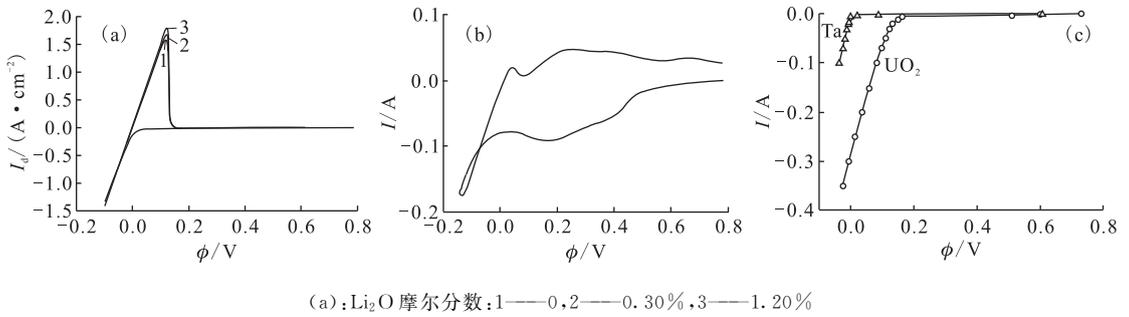
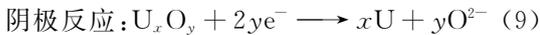
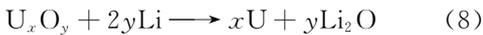
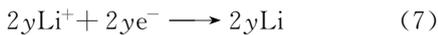
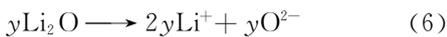


图7 650 °C LiCl 熔盐中钽电极(a)和  $\text{UO}_2$  阴极(b)的 CV 曲线与钽电极及  $\text{UO}_2$  的极化曲线(c)<sup>[52]</sup>

Fig. 7 In LiCl at 650 °C, CV of tantalum(a) and  $\text{UO}_2$  electrode(b) and polarization curves of  $\text{UO}_2$  and tantalum electrodes(c)<sup>[52]</sup>

直接电脱氧还原成金属 U 而无金属 Li 沉积。故推测该还原过程机理为氧离子化机理。

金属 Li 电催化还原机理反应式示于式(6)—(9):



在该机理中,熔盐中熔解的  $\text{Li}_2\text{O}$  在  $\text{U}_x\text{O}_y$  阴极上电解沉积出金属 Li,金属 Li 再与  $\text{U}_x\text{O}_y$  反应生成金属 U 和  $\text{Li}_2\text{O}$ 。Jeong 等<sup>[56]</sup> 分别进行了  $\text{U}_3\text{O}_8$  还原产物的 XRD 分析、空白 Ni 电极在 LiCl-1.0% $\text{Li}_2\text{O}$  熔盐中 CV 测试及  $\text{U}_3\text{O}_8$  电解过程中阴极电位随时间的变化,如图 8 所示。由图 8 可知,电解  $\text{U}_3\text{O}_8$  成功得到金属 U,而且电解过程中阴极电位稳定在 -0.8 V(vs. LiPb),比金属 Li 析出电位 -0.63 V(vs. LiPb)更负。故推断在电解  $\text{U}_3\text{O}_8$  过程中,金属 Li 先析出然后再与  $\text{U}_3\text{O}_8$  发生氧化还原反应生成金属 U。

然而,有些人<sup>[45]</sup>不赞同上述两种机理。一方面,他们认为金属 Li 电催化还原机理中,强还原剂金属 Li 以纯金属形式沉积在金属氧化物电极上,这在热力学上是受阻的。其次,许多研究阴极极化的学者们发现氧化物还原电位比金属 Li 沉积电位更正<sup>[44,71]</sup>。另一方面,他们认为氧离子化机理中, $\text{O}^{2-}$  的形成是一个热力学上有利而动力学上受阻的反应。这是因为由 M—O 键断裂形成  $\text{O}^{2-}$  的过程取决于氧化物电极的导电性、施加于电极上的电位、反应界面电解质、氧在固态电极上扩散难易程度等诸多因素。氧离子在固态氧化物中的扩散比在熔融电解质中的扩散缓慢的多,故前者在电化学还原中是一个决速步骤。这意味着通过氧离子化机理去除氧的速率非常缓慢,这样的过程仅仅只在低电流密度下发生。因此,Seo 等<sup>[45]</sup>提出了一种新型机理,即金属 Li 离子先插入  $\text{U}_x\text{O}_y$  形成铀酸锂  $\text{Li}_2\text{U}_x\text{O}_y$ ,继而电还原得到金属 U(见图 9)。在该机理中,金属氧化物阴极是一种活性电极,可以与熔盐中的  $\text{Li}^+$  反应,不需

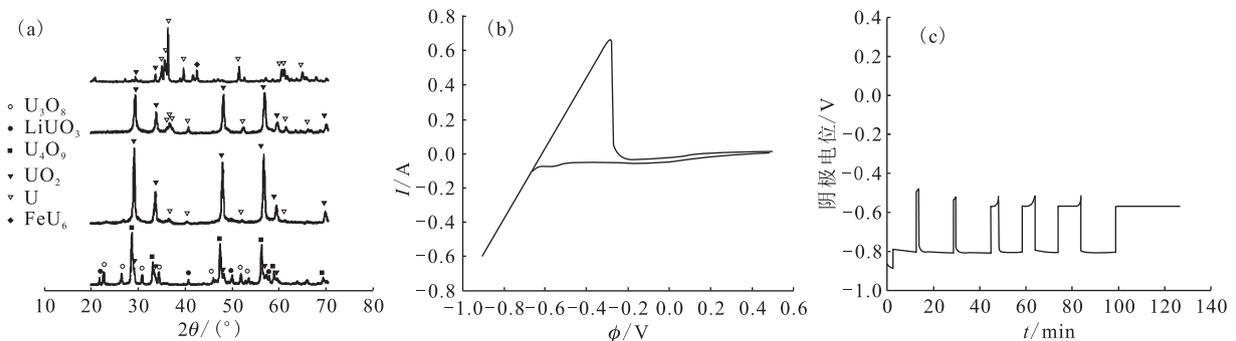


图8  $\text{U}_3\text{O}_8$  还原产物 XRD 图(a)、Ni 电极在 LiCl-1.0% $\text{Li}_2\text{O}$  熔盐中 CV 图(b)和  $\text{U}_3\text{O}_8$  电解过程中阴极电位随时间的变化(c)<sup>[56]</sup>

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of reduced  $\text{U}_3\text{O}_8$  (a), CV of nickel wire electrode

in LiCl-1.0% $\text{Li}_2\text{O}$  molten salts(b) and cathode potential-time plots obtained during electrolysis of  $\text{U}_3\text{O}_8$  (c)<sup>[56]</sup>

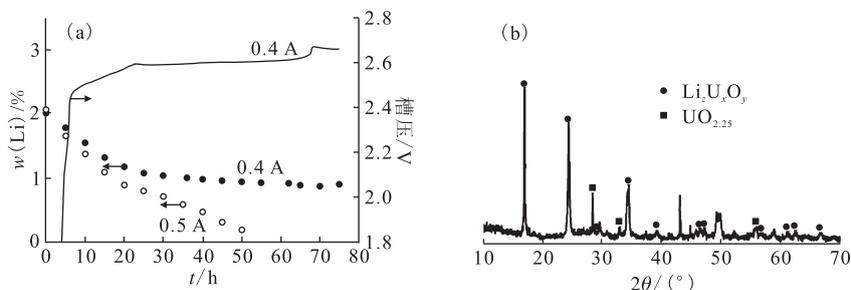
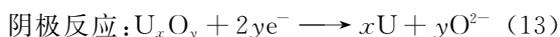
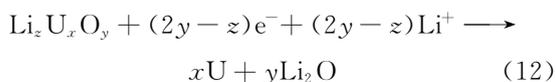


图9 LiCl熔盐中Li<sub>2</sub>O浓度及槽压随时间的变化(a)和0.4 A、反应25 h后产物的XRD图(b)<sup>[45]</sup>

Fig. 9 Changes of Li<sub>2</sub>O concentration and cell voltage in LiCl molten salt with time(a) and XRD patterns of product after 25 h reaction time in 0.4 A(b)<sup>[45]</sup>

要考虑上述电流密度局限的因素。早先,也有人<sup>[47,63,72-73]</sup>报道在FFC工艺过程中会形成中间产物钙二元复合物(Ca<sub>z</sub>M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)。这种新型机理可用下式表示:



该机理也可称为氧离子化机理,但不同于反应式(5)所描述的氧离子化机理,因为这种新型的氧离子化机理考虑了金属氧化物电极在熔盐中的反应活性。

### 3 结论与展望

通过高温熔盐电化学还原过程可将氧化物乏燃料转化为金属或金属合金,进而采用熔盐电解精炼后处理技术分离纯化,这对实现先进闭式核燃料循环具有重要意义。国外对氧化物乏燃料的电化学还原实验方面进行了一系列报道,并提出了基于氧化物直接电还原及金属Li催化还原的动力学机理。但是目前的研究结果表明,该氧化物电化学还原过程的工业化实施仍有很长的路要走,诸多关键的科学和技术问题亟待解决。实验方面,具有良好导电能力的一体化阴极制备、耐腐蚀的惰性阳极、大规模生产所需装置设计等均需要继续深入研究;理论方面,电子在金属与金属氧化物间转移的化学和电化学过程、氧的离子化及其在金属氧化物相、孔隙内以及氧化物/熔盐界面的迁移、金属/金属氧化物/熔盐三相界域的发展变化及其特殊的传质等仍需不断探索。

### 参考文献:

- [1] 徐铼. 第四代核能系统和快堆[C]//中国核学会2007年学术年会. 武汉:中国核学会,2007.
- [2] 胡赞,徐铼. 快堆金属燃料的发展[J]. 原子能科学技术,2008,42(9):810-815.
- [3] 徐铼. 我国快堆技术发展的现状和前景[J]. 中国工程科学,2008,10(1):70-76.
- [4] 徐铼. 发展快堆技术,保证核能可持续发展[J]. 中国核电,2012,5(2):98-101.
- [5] Nash K L, Lumetta G J. Advanced separation techniques for nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment[M]. UK: Woodhead Pub, 2011.
- [6] Yoo J H, Seo C S, Kim E H, et al. A conceptual study of pyroprocessing for recovering actinides from spent oxide fuels[J]. Nucl Eng Technol, 2008, 40(7): 581-592.
- [7] Chamelot P, Massot L, Hamel C, et al. Feasibility of the electrochemical way in molten fluorides for separating thorium and lanthanides and extracting lanthanides from the solvent[J]. J Nucl Mater, 2007, 360(1): 64-74.
- [8] 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(S0):35-44.
- [9] Bodansky D. Reprocessing spent nuclear fuel[J]. Physics Today, 2006, 59(12): 80-81.
- [10] Grantham L F, Clark R G, Hoyt R C, et al. AIROX dry pyrochemical processing of oxide fuels[C]//ACS Symposium Series. 2009: 219-232.
- [11] Hoyt R C, Rhee B W. Review of the literature for dry reprocessing oxide, metal, and carbide fuel; the AIROX, RAHYD, and CARBOX pyrochemical processes[R]. Argonne National Lab, IL (United States), Rockwell International Corp, Canoga Park, CA (United States), Energy Systems Group, 1979: 1-226.
- [12] 欧阳应根. 干法后处理技术典型流程综述[R]. 北

- 京:中国原子能科学研究院,2002.
- [13] Uhlir J, Marecek M. R&D of pyrochemical reprocessing technologies dedicated to MSR fuel cycle[C]. Tokyo(Japan): Atomic Energy Society of Japan, 2005; 9-13.
- [14] Yamashita J, Fukasawa T, Hoshino K, et al. Development of advanced nuclear fuel cycle system "flexible fuel cycle initiative" for LWR and FBR[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47(17): 2801-2809.
- [15] Kani Y, Sasahira A, Hoshino K, et al. New reprocessing system for spent nuclear reactor fuel using fluoride volatility method[J]. J Fluorine Chem, 2009, 130(1): 74-82.
- [16] Hittner D, Carré F, Roualt J. Current status of high-temperature engineering research in France[C]. Nuclear Science Basic Studies in the Field of High-temperature Engineering Second Information Exchange Meeting. Pairs France, 10-12 October, 2001.
- [17] Vavilov S, Kobayashi T, Myochin M. Principle and test experience of the RIAR's oxide pyro-process[J]. J Nucl Sci Technol (Tokyo, Jpn), 2004, 41(10): 1018-1025.
- [18] Skiba O V. Technology of pyroelectrochemical reprocessing and production of nuclear fuel[C]//Proc Int Conf on Future Nuclear Systems GLOBAL 93, Seattle, America, Sep. 2-17, 1993.
- [19] Ackerman J P, Johnson T R, Chow L S H, et al. Treatment of wastes in the IFR fuel cycle[J]. Progress in Nuclear Energy, 1997, 31(1-2): 141-154.
- [20] Willit J L, Miller W E, Battles J E. Electrorefining of uranium and plutonium: a literature review[J]. J Nucl Mater, 1992, 195(3): 229-249.
- [21] Atmore M G M, Macpherson R D. Electrowinning process; US Patent 4,030,989[P]. 1977-6-21.
- [22] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium molten calcium chloride[J]. Nature, 2000, 407: 361-364.
- [23] Gourishankar K, Redey L, Williamson M. Electrolytic reduction of metal oxides in molten salts[J]. Light Metals, 2002; 1075-1082.
- [24] Li S X, Hermann S D, Simpson M F, et al. Electrochemical reduction of uranium oxide fuel in a molten LiCl/Li<sub>2</sub>O system[C]//Global 2003; Atoms for Prosperity: Updating Eisenhower's Global Vision for Nuclear Energy. US: Argonne National Laboratory, 2003; 986-993.
- [25] Hur J M, Seo C S, Kim I S, et al. Development of electrochemical reduction technology for spent oxide fuels[R]. Yuseong-gu, Daejeon: Korea Atomic Energy Research Institute, 2003.
- [26] Park B H, Choi I K, Hur J M. Study on the reduction of rare earth oxides by lithium metal in a molten LiCl salt for a pyrochemical processing of spent fuels[J]. J Chem Eng Jpn, 2012, 45(11): 888-892.
- [27] Usami T, Inoue T. Development of an electrochemical reduction process of oxide fuels[C]//AIP Conference Proceedings. US: AIP, 2003, 673(1): 329-331.
- [28] Jeong S M, Park B H, Hur J M, et al. An experimental study on an electrochemical reduction of an oxide mixture in the advanced spent-fuel conditioning process[J]. Nuclear Engineering & Technology, 2010, 42(2): 183-192.
- [29] Sang M J, Hur J M, Hong S S, et al. An electrochemical reduction of uranium oxide in the advanced spent-fuel conditioning process[J]. Nucl Technol, 2010, 162(2): 184-191.
- [30] Choi E Y, Sang M J. Electrochemical processing of spent nuclear fuels; an overview of oxide reduction in pyroprocessing technology[J]. Progress in Natural Science, 2015, 25(6): 572-582.
- [31] Ohta H, Inoue T, Sakamura Y, et al. Pyroprocessing of light water reactor spent fuels based on an electrochemical reduction technology[J]. Nucl Technol, 2005, 150(2): 153-161.
- [32] Sakamura Y, Omori T, Inoue T. Application of electrochemical reduction to produce metal fuel material from actinide oxides[J]. Nucl Technol, 2008, 162(2): 169-178.
- [33] Hur J M, Seo C S, Hong S S, et al. Metallization of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> via catalytic electrochemical reduction with Li<sub>2</sub>O in LiCl molten salt [J]. React Kinet Catal Lett, 2003, 80(2): 217-222.
- [34] Kurata M, Inoue T, Serp J, et al. Electro-chemical reduction of MOX in LiCl[J]. J Nucl Mater, 2004, 328(2-3): 97-102.
- [35] Heung P B, Woo L I, Chung S S. Reduction of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in a high temperature molten LiCl-Li<sub>2</sub>O salt[J]. J Chem Eng Jpn, 2008, 41(4): 294-297.
- [36] Barnett R, Kilby K T, Fray D J. Reduction of tantalum pentoxide using graphite and tin-oxide-based anodes via the FFC-Cambridge process[J]. Metall

- Mater Trans B, 2009, 40(2): 150-157.
- [37] Schwandt C, Doughty G R, Fray D J. The FFC-Cambridge process for titanium metal winning[C]// Key Engineering Materials. Switzerland: Trans Tech Publications, 2010, 436: 13-25.
- [38] 汤胜博,李珍,彭晖,等. FFC 法制备海绵钛的  $\text{TiO}_2$  电极行为研究[J]. 材料开发与应用, 2009, 24(4): 18-20.
- [39] Chen C. Contrastive studies on chromium metal preparation using FFC and SOM process[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(2): 145-149.
- [40] Herrmann S D, Li S X. Separation and recovery of uranium metal from spent light water reactor fuel via electrolytic reduction and electrorefining[J]. Nucl Technol, 2010, 171(3): 247-265.
- [41] Nagarajan K, Subramanian T, Reddy B P, et al. Current status of pyrochemical reprocessing research in India[J]. Nucl Technol, 2008, 162(2): 259-263.
- [42] 李伟,王英,唐仁衡,等. FFC 法制备金属钛研究进展[J]. 材料研究与应用, 2010, 4(4): 555-560.
- [43] Sakamura Y, Omori T. Electrolytic reduction and electrorefining of uranium to develop pyrochemical reprocessing of oxide fuels[J]. Nucl Technol, 2010, 171(3): 266-275.
- [44] Jeong S M, Park S B, Hong S S, et al. Electrolytic production of metallic uranium from  $\text{U}_3\text{O}_8$ , in a 20 kg batch scale reactor[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2006, 268(2): 349-356.
- [45] Seo C S, Park S B, Park B H, et al. Electrochemical study on the reduction mechanism of uranium oxide in a  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  molten salt[J]. J Nucl Sci Technol (Tokyo, Jpn), 2006, 43(5): 587-595.
- [46] Herrmann S D. Electrolytic reduction of spent nuclear oxide fuel: effects of fuel form and cathode containment materials on bench-scale operations, INL/CON-07-12182[R]. US: Idaho National Laboratory, 2007: 758-762.
- [47] Schwandt C, Fray D J. Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride[J]. Electrochim Acta, 2005, 51(1): 66-76.
- [48] Herrmann S D, Li S X, Simpson M F, et al. Electrolytic reduction of spent nuclear oxide fuel as part of an integral process to separate and recover actinides from fission products[J]. Sep Sci Technol, 2006, 41(10): 1965-1983.
- [49] Barnes L A, Williamson M A. Developments in electrolytic reduction: effect of rare earth oxides[C]. International Pyroprocessing Research Conference 2008, Jeju Island, Republic of Korea, 2008.
- [50] Park S B, Park B H, Sang M J, et al. Characteristics of an integrated cathode assembly for the electrolytic reduction of uranium oxide in a  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  molten salt[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2006, 268(3): 489-495.
- [51] Park B H, Lee H H, Choung W M, et al. Development of an electrochemical reduction process in ACPF[C]. International Pyroprocessing Research Conference 2008, Jeju Island, Republic of Korea, 2008.
- [52] Sakamura Y, Kurata M, Inoue T. Electrochemical reduction of  $\text{UO}_2$  in molten  $\text{CaCl}_2$  or  $\text{LiCl}$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(3): D31-D39.
- [53] 高佩. 熔盐电解固态化合物研究中的若干探索[D]. 武汉: 武汉大学, 2004.
- [54] Peng J, Li G, Chen H, et al. Cyclic voltammetry of  $\text{ZrO}_2$  powder in the metallic cavity electrode in molten  $\text{CaCl}_2$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(1): F1-F9.
- [55] Sakamura Y, Iizuka M. Applicability of nickel ferrite anode to electrolytic reduction of metal oxides in  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  melt at 923 K[J]. Electrochim Acta, 2016, 189: 74-82.
- [56] Jeong S M, Shin H S, Hong S S, et al. Electrochemical reduction behavior of  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder in a  $\text{LiCl}$  molten salt[J]. Electrochim Acta, 2010, 55(5): 1749-1755.
- [57] Kim S W, Choi E Y, Park W, et al. A conductive oxide as an  $\text{O}_2$  evolution anode for the electrolytic reduction of metal oxides[J]. Electrochem Commun, 2015, 55: 14-17.
- [58] Hur J M, Cha J S, Choi E Y. Can carbon be an anode for electrochemical reduction in a  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  molten salt? [J]. Ecs Electrochemistry Letters, 2014, 3(10): E5-E7.
- [59] Gordo E, Chen G Z, Fray D J. Toward optimisation of electrolytic reduction of solid chromium oxide to chromium powder in molten chloride salts[J]. Electrochim Acta, 2004, 49(13): 2195-2208.
- [60] Phongikaroon S, Herrmann S D, Simpson M F. Diffusion model for electrolytic reduction of uranium oxides in a molten  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  salt[J]. Nucl Technol, 2011, 174(1): 85-93.
- [61] Choi E Y, Kim J K, Im H S, et al. Effect of the

- UO<sub>2</sub> form on the electrochemical reduction rate in a LiCl-Li<sub>2</sub>O molten salt[J]. *J Nucl Mater*, 2013, 437(1-3): 178-187.
- [62] Kar P, Evans J W. A model for the electrochemical reduction of metal oxides in molten salt electrolytes[J]. *Electrochim Acta*, 2008, 54(2): 835-843.
- [63] Mohandas K S, Fray D J. Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride[J]. *Metall Mater Trans B*, 2009, 40(5): 685-699.
- [64] Herrmann S D, Li S X, Serrano-Rodriguez B E. Observations of oxygen ion behavior in the lithium-based electrolytic reduction of uranium oxide[R]. US: Idaho National Laboratory, 2009.
- [65] Choi E Y, Chan Y W, Kang D S, et al. Production of uranium metal via electrolytic reduction of uranium oxide in molten LiCl and salt distillation[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 304(2): 1-12.
- [66] Choi E Y, Chan Y W, Cha J S, et al. Electrochemical reduction of UO<sub>2</sub> in LiCl-Li<sub>2</sub>O molten salt using porous and nonporous anode shrouds[J]. *J Nucl Mater*, 2014, 444(1-3): 261-269.
- [67] Park W, Kim J K, Hur J M, et al. Application of a boron doped diamond (BDD) electrode as an anode for the electrolytic reduction of UO<sub>2</sub> in Li<sub>2</sub>O-LiCl-KCl molten salt[J]. *J Nucl Mater*, 2013, 432(1-3): 175-181.
- [68] Chen H, Jin X, Yu L, et al. Influences of graphite anode area on electrolysis of solid metal oxides in molten salts[J]. *J Solid State Electrochem*, 2014, 18(12): 3317-3325.
- [69] Choi E Y, Hur J M, Choi I K, et al. Electrochemical reduction of porous 17 kg uranium oxide pellets by selection of an optimal cathode/anode surface area ratio[J]. *J Nucl Mater*, 2011, 418(1-3): 87-92.
- [70] Choi E Y, Im H S, Hur J M. Effect of the anode-to-cathode distance on the electrochemical reduction in a LiCl-Li<sub>2</sub>O molten salt[J]. *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 2013, 16(3): 138-144.
- [71] Herrmann S, Li S, Simpson M. Electrolytic reduction of spent light water reactor fuel bench-scale experiment results[J]. *J Nucl Sci Technol (Tokyo, Jpn)*, 2007, 44(3): 361-367.
- [72] Chen G Z, Gordo E, Fray D J. Direct electrolytic preparation of chromium powder[J]. *Metall Mater Trans B*, 2004, 35(2): 223-233.
- [73] Yan X Y, Fray D J. Production of niobium powder by direct electrochemical reduction of solid Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in a eutectic CaCl<sub>2</sub>-NaCl melt[J]. *Metall Mater Trans B*, 2002, 33(5): 685-693.