LiCl-KCl 共晶熔盐中氧离子的去除

肖益群，林如山，程仲平，何　辉*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所，北京　102413

摘要：采用NH_4Cl和 HCl 气体进行 LiCl-KCl 共晶熔盐中氧离子的去除。在使用NH_4Cl和 HCl 气体去除 LiCl-KCl 共晶熔盐中的氧离子过程中，用钇稳定氧化锆测氧电极对熔盐中的氧离子浓度变化进行测定。结果表明，HCl 与熔盐中氧离子反应生成 H_2O，并将反应产物水通过 HCl 载带出去。NH_4Cl去除氧离子的过程也是通过NH_4Cl分解的 HCl 与氧离子反应除去熔盐中氧离子。NH_4Cl和 HCl 均能有效地去除 LiCl-KCl 熔盐中的氧离子，使氧离子浓度降低至 10^{-5}～10^{-4} mol/kg。

关键词：LiCl-KCl 熔盐；去除；氧离子

中图分类号：TL241.2　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0253-9950(2019)03-0251-04

doi：10.7538/hhx.2018.YX.2017054

Removal of Oxide Ion From LiCl-KCl Eutectic Molten Salt

XIAO Yi-qun, LIN Ru-shan, CHENG Zhong-ping, HE Hui*

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

Abstract: It was investigated that NH_4Cl and HCl were applied to remove oxide ion from LiCl-KCl eutectic molten salt. During removing oxide ion from LiCl-KCl eutectic molten salt, yttria-stabilized zirconia electrode was used to measure the concentration change of concentration of oxide ion. The results show that HCl reacts with oxide ion to generate H_2O, and H_2O escapes from LiCl-KCl eutectic molten salt with unreacted gas HCl. NH_4Cl reacts with oxide ion on the similar principle. Both HCl and NH_4Cl can effectively reduce oxide ion to a low concentration of 10^{-5}-10^{-4} mol/kg in LiCl-KCl eutectic molten salt.

Key words: LiCl-KCl molten salt; removing; oxide ion

高温熔盐由于具有使用温度范围广、稳定性好、粘度低和电化学窗口宽等优点，被广泛应用于电池电解质、核反应堆、核燃料后处理和金属冶炼等方面的研究和应用[1]。随着高温熔盐应用相关技术的快速发展，对熔盐成分和性能控制也提出了更高要求，其中熔盐中的氧含量是影响熔盐性质的一个重要的因素，对熔盐相关工艺也有较显著的影响[2]。熔盐中的氧离子可与熔盐中的金属离子生成氧化物沉淀。氧化物的生成会影响金属冶炼的收率，甚至会堵塞熔盐反应堆中的管路。

收稿日期：2017-09-01；**修订日期**：2017-10-10

基金项目：国家自然科学基金资助项目（No. 91226201）

作者简介：肖益群（1989—），男，湖南衡阳人，博士研究生，核燃料循环与材料专业，E-mail：xiaoyiqunpublic@163.com

* **通信联系人**：何　辉（1972—），男，陕西武功人，博士，研究员，核化工专业，E-mail：hehui@ciae.ac.cn

网络出版时间：2018-11-27；**网络出版地址**：http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20181127.0932.012.html

目前，如何有效去除熔盐中氧离子的相关研究还较少[2]，主要通过高温加热预处理除去熔盐中的结晶水[3]。宗国强等[4]通过真空加热除去FLiNaK熔盐中结晶水中的氧，然后在熔盐中添加 $w=10\%$ 的氟化氢铵作为氟化剂，制备得到氧质量分数小于 2×10^{-4} 的FLiNaK熔盐。

氯化物熔盐由于具有电化学窗口范围宽、性能稳定、腐蚀性小等优点[5]，而常用作乏燃料电解和精炼等乏燃料后处理工艺的反应介质[6]。LiCl-KCl共晶熔盐因其共熔点温度低(352 ℃)，美国、日本、韩国和欧盟将其用作金属乏燃料电解精炼工艺的电解质。本工作拟以HCl气体和 NH_4Cl 作为氧离子去除剂，进行除去LiCl-KCl熔盐中氧离子的研究，并测定熔盐中氧离子去除过程中的浓度变化。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

NH_4Cl，纯度99.9%，阿拉丁试剂(上海)有限公司；Li_2CO_3(纯度99.99%)、LiCl(纯度99.0%)，上海中锂股份有限公司；KCl，纯度99.8%，西陇化工有限公司；HCl气体，纯度99.9%，北京氙禾玉商贸有限公司。

Garmry-reference 3000电化学工作站，美国Garmry公司；干法手套箱，威格气体纯化科技(苏州)股份有限公司；ACO-001小型空气泵，深圳市兴日生实业有限公司；Ag/AgCl/pyrex参比电极、钇稳定氧化锆(YSZ)测氧电极，自制。

实验装置示于图1。该装置主要由实验反应部分、数据采集部分和气路部分构成。实验反应部分主要由温控系统、石英保护罐组成，其中温控系统控制石英保护罐中的温度。数据采集部分由Ag/AgCl参比电极、测氧电极、热电偶和电化学工作站及计算机组成，将Ag/AgCl参比电极和测氧电极之间的电势值和热电偶温度值传输至计算机。气路部分由气体导入管路和废气排出管路组成。

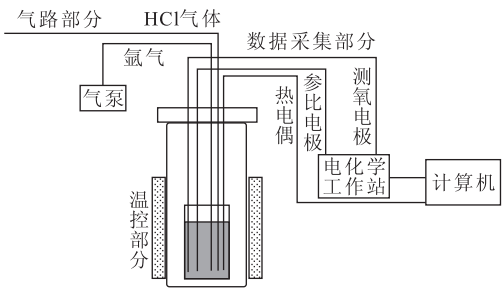

图1 实验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of experiment device

1.2 实验方法

将LiCl和KCl置于马弗炉中升温至450 ℃并保持2 h，除去LiCl和KCl中的水，待冷却至室温后，将LiCl和KCl按质量比45∶55混合均匀。将混匀后的LiCl-KCl在450 ℃的井式加热炉中通入HCl气体30 min，再用高纯氩气鼓泡带走残余的HCl后，冷却至室温后得到纯度较高的LiCl-KCl共晶盐。

实验过程中，往熔融态的LiCl-KCl共晶盐中加入一定量的 Li_2CO_3，同时往熔盐中鼓入一定流量的干燥纯氩气。Li_2CO_3 如式(1)、(2)所示分解，氩气将分解的 CO_2 载带出LiCl-KCl熔盐。当熔盐中的 CO_2 压力较小时，Li_2CO_3 分解反应向右进行，直至完全分解[7-8]，从而实现熔盐中氧离子的定量引入。通过多次加入定量的 Li_2CO_3，对钇稳定氧化锆测氧电极进行校准[8]。

$$Li_2CO_3 \longrightarrow 2Li^+ + CO_3^{2-} \quad (1)$$

$$CO_3^{2-} \rightleftharpoons O^{2-} + CO_2(g) \quad (2)$$

往加入 Li_2CO_3 的LiCl-KCl熔盐中通入HCl气体或往熔盐中加入 NH_4Cl。在230 ℃，NH_4Cl 热分解为 NH_3 和HCl气体，如式(3)所示，且分解前无熔融过程[9]。

$$NH_4Cl \xrightarrow{>230\ ℃} NH_3(g) + HCl(g) \quad (3)$$

通过电化学工作站测量测氧电极和Ag/AgCl参比电极之间的开路电位，可测定LiCl-KCl熔盐中的氧离子浓度变化。

2 结果和讨论

2.1 测氧电极标定

在723 K时，往150 g熔融的LiCl-KCl共晶熔盐中分多次加入一定量的 Li_2CO_3，并往熔盐中通入手套箱内干燥的氩气(水和氧体积分数均小于 1×10^{-6})，以鼓泡方式载带熔盐中分解的 CO_2，对钇稳定氧化锆测氧电极进行校准。校准结果示于图2。

理论上，测氧电极对应LiCl-KCl熔盐中不同氧离子浓度的电势(E，EMF)应符合能斯特方程(式(4))[10-11]，且式(4)的斜率为0.071 6。

$$E = A + \frac{2.3RT}{2F}\mathrm{pO} \quad (4)$$

式中：A 为常数；R 为常数，$R=8.314$；T，温度，

T=723.15 K；F，法拉第常数，F=96 500；pO=$-\lg c(O^{2-})$，$c(O^{2-})$，氧离子浓度，mol/kg。

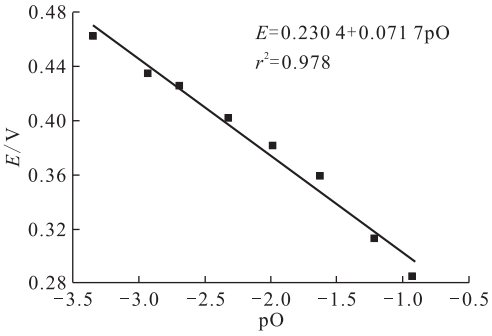

图 2　LiCl-KCl 熔盐中测氧电极电势与加入氧离子浓度的关系(550 ℃)

Fig. 2　Relationship between EMF value of zironia electrode with O^{2-} concentration in LiCl-KCl at 550 ℃

从图 2 所校准的结果可知，测氧电极电势与氧离子浓度之间的关系式为 E=0.230 4+0.071 7pO。关系式斜率为 0.071 7，与能斯特方程的理论斜率值 0.071 6 一致。结果表明，使用的钇稳定氧化锆测氧电极可以准确地测量 LiCl-KCl 熔盐中的氧离子浓度。

2.2　HCl 去除氧离子

在 723 K 时，往 150 g 熔融态的 LiCl-KCl 熔盐中投入 2.6 g Li_2CO_3，并往熔盐中通氩气以鼓泡方式载带熔盐中的 CO_2，使Li_2CO_3完全分解为Li_2O。待测氧电极电势值稳定后，往熔盐中通入 0.4 L/min 的干燥 HCl 气体至测氧电极电势值稳定，然后通入氩气将熔盐中的 HCl 鼓泡去除。测氧电极电势值变化示于图 3。从图 3 可知：在

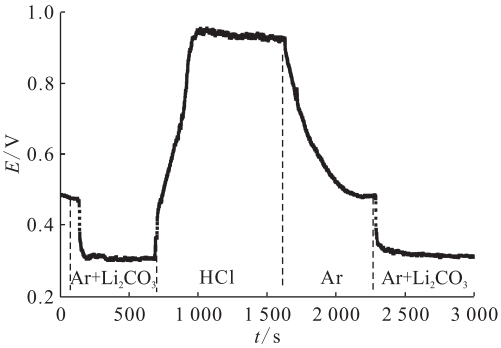

图 3　HCl 气体处理 LiCl-KCl 熔盐过程测氧电极的电势变化图

Fig. 3　Change of EMF of electrode measuring O^{2-} during HCl dealing with LiCl-KCl molten salt

熔盐中加入 2.6 g Li_2CO_3后，测氧电极电势值突变为 0.32 V(vs Ag/AgCl)。当往 LiCl-KCl 熔盐中通入干燥 HCl 气体，电势值发生突变，迅速升高至 0.91 V。由式(4)可知，当氧离子浓度较低时，氧离子浓度的较小变化可导致 pO 有较大地变化，电势值也随之突变。这表明 HCl 能与熔盐中的 O^{2-} 发生如式(5)的反应[7]，且反应速率较快，使熔盐中的氧离子浓度迅速降低。

$$2HCl + O^{2-} \longrightarrow H_2O + 2Cl^- \qquad (5)$$

当停止往 LiCl-KCl 熔盐中通 HCl 气体，并往熔盐中通入氩气后，电势值逐渐降低，至电势值为 0.49 V(vs Ag/AgCl)时达到稳定。根据电势值与氧离子的浓度关系，此时 LiCl-KCl 熔盐中氧离子的浓度为 2.39×10^{-4} mol/kg。上述过程中，HCl 气体能够快速地与熔盐中的氧离子反应生成水，使熔盐中的氧离子浓度迅速降低；生成的水被持续通入的 HCl 气体载带出去，使熔盐中的氧离子浓度降至极低的状态。在氩气鼓泡过程中，熔盐中的 HCl 被持续通入的氩气载带出熔盐，式(5)反应向左进行，并逐渐达到稳定。因此，HCl 能快速、有效地去除熔盐中的氧离子，并在反应过程中将反应产物水移出熔盐。

2.3　NH_4Cl去除氧离子

在 723 K 时，往 150 g 熔融态的 LiCl-KCl 熔盐中投入 2.62 g Li_2CO_3，并往熔盐中通氩气以鼓泡方式载带熔盐中的 CO_2，使Li_2CO_3完全分解为Li_2O。往熔盐中分 11 次加入NH_4Cl，每隔 1 h 投约 0.5 g NH_4Cl，累积投入 5.44 g NH_4Cl。在加入NH_4Cl后，排气管内有气体排出。实验完成后，在较低温度的反应容器顶部位置和排气管内发现有白色物质生成，经分析白色物质为NH_4Cl。这表明NH_4Cl投入 LiCl-KCl 熔盐后，NH_4Cl分解为 NH_3 和 HCl 气体，未与熔盐中的氧离子反应的 HCl 气体逸出熔盐后与逸出的 NH_3 在温度较低的反应容器顶部及排气管重新生成NH_4Cl。NH_4Cl去除氧离子的本质是由于NH_4Cl受热极易分解为 NH_3 和 HCl 气体，HCl 气体与氧离子反应，从而去除熔盐中的氧离子。

每次投入NH_4Cl后的测氧电极电势值及熔盐中的 pO 值变化示于图 4。由图 4 可知，随着NH_4Cl投入量的不断增加，测氧电极的电势值逐渐变大。在投入 5.17 g 后测氧电极电势突然增大为 0.539 V(vs Ag/AgCl)，继续投入 0.27 g NH_4Cl后，测氧电极电势为 0.538 V(vs Ag/AgCl)，电势

值变化较少。这表明此时熔盐中的氧离子浓度很低，约为 5.07×10^{-5} mol/kg，即往熔盐中加入 2 倍Li_2CO_3质量的NH_4Cl对熔盐中的氧离子能达到较好的去除效果。

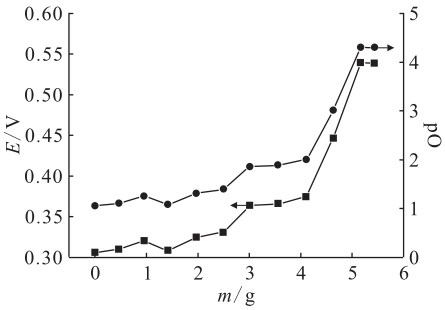

图 4 NH_4Cl投加量对测氧电极电势及 pO 值的影响

Fig. 4 Effect of NH_4Cl to EMF of YSZ electrode and pO value

3 结 论

研究了用NH_4Cl和 HCl 去除熔盐中的氧离子的方法。HCl 与熔盐中氧离子反应生成 H_2O，并将反应产物 H_2O 通过 HCl 载带出去。NH_4Cl去除氧离子的原理也是通过NH_4Cl分解的 HCl 与氧离子反应除去熔盐中氧离子。NH_4Cl和 HCl 均能有效地去除 LiCl-KCl 熔盐中的氧离子，使氧离子浓度降低至 $10^{-5}\sim10^{-4}$ mol/kg。

参考文献：

[1] 张士宪，赵晓萍，李运刚. 高温熔盐体系的应用及研究进展[J]. 电镀与精饰，2016，38(9)：22-27.

[2] 粘洪强，徐权，蒋丹宇. 熔盐中氧含量测定初步研究[C]. 中国计量协会冶金分会冶炼传感器专业委员会 2013 年年会及技术交流会，2013.

[3] 贾艳虹，何辉，林如山，等. 用于熔盐体系的氮化硼隔膜 Ag/AgCl 参比电极性能[J]. 无机盐工业，2015，47(5)：67-71.

[4] 宗国强，陈博，张龙. FLiNaK 熔盐的制备[J]. 核技术，2014，37(5)：75-80.

[5] 王有群，何辉，林如山. 无机氯化物熔盐在乏燃料干法后处理中的应用进展[J]. 无机盐工业，2016，48(8)：1-5.

[6] Zhang J. Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts: data review[J]. J Nucl Mater, 2014, 447(1-3): 271-284.

[7] Castrillejo Y, Martínez A M, Haarberg G M, et al. Oxoacidity reactions in equimolar molten $CaCl_2$-NaCl mixture at 575 ℃[J]. Electrochim Acta, 1997, 42(10): 1489-1494.

[8] Rouquette-Sanchez S, Picard G S. Chalcogenide chemistry in molten salts I: selenium(Ⅳ) acido-basic and redox properties in the LiCl-KCl eutectic melt at 450, 500, 550 and 600 ℃[J]. J Electroanal Chem, 2004, 572(1): 173-183.

[9] 邵玉昌. 氯化铵的反应及应用[J]. 纯碱工业，2008，184(4)：3-13.

[10] Castrillejo Y, Fuente C D L, Vega M, et al. Cathodic behaviour and oxoacidity reactions of samarium(Ⅲ) in two molten chlorides with different acidity properties: the eutectic LiCl-KCl and the equimolar $CaCl_2$-NaCl melt[J]. Electrochim Acta, 2013, 97(5): 120-131.

[11] Castrillejo Y, Bermejo M R, Pardo R, et al. Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium-oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides[J]. J Electroanal Chem, 2002, 522(2): 124-140.