ThF₄ 浓度对 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐中 Th 电解沉积的影响

王先彬^{1,2},蒋 锋¹,朱铁建¹,郑海洋¹,佘长锋¹,黄 卫^{1,*},李晴暖^{1,*}

1. 中国科学院 上海应用物理研究所,上海 201800;2. 中国科学院大学,北京 100049

摘要:研究了高 ThF₄ 浓度下的 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐中 Th 的电化学沉积行为。ThF₄ 的质量分数从 3% 增加为 10%时,Th(\mathbb{N})的初始还原电位略微正移($\mathcal{M}-1.75$ V 正移至-1.72 V,vs. Ag/AgCl)。熔盐中 Th(\mathbb{N})浓度的增大会导致其初始还原电位正移,而 F⁻浓度的增大则导致其负移。电解沉积时,10%(质量分数,下同)ThF₄ 体系的初始电解速率和阴极沉积量明显高于 3% ThF₄ 体系,表明Th(\mathbb{N})浓度是影响 Th 电解 速率的重要因素;而在Th(\mathbb{N})浓度相同的情况下,F⁻浓度越大,电解速率越低。电解结果表明,0.3% CeF₃-10% ThF₄-LiCl-KCl 四元熔盐中 Th 的分离率可达 99.7%,而 Ce 几乎无析出。

关键词:ThF4;LiCl-KCl;电解沉积;浓度

中图分类号:O658.3 文献标志码:A doi:10.7538/hhx.2020.YX.2019051

文章编号:0253-9950(2021)01-0057-07

Effect of ThF₄ Concentration on Th Electrodeposition in CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl Molten Salt

WANG Xian-bin^{1,2}, JIANG Feng¹, ZHU Tie-jian¹, ZHENG Hai-yang¹, SHE Chang-feng¹, HUANG Wei^{1,*}, LI Qing-nuan^{1,*}

Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: In this paper, the electrochemical deposition of Th in CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl molten salt with high ThF₄ concentration was studied. When the concentration of ThF₄ increases from 3%(w) to 10%, the initial reduction potential of Th(N) has a slight positive shift from -1.75 V to -1.72 V (vs. Ag/AgCl). The increase of Th(N) concentration can lead to a positive shift of the initial reduction potential, while the increase of F⁻ concentration will lead to a negative shift. The initial electrolytic rate and cathodic deposition amount of 10% ThF₄ system are significantly higher than those of 3% ThF₄ system, indicating that the

作者简介:王先彬(1988—),女,湖南常德人,博士,从事无机化学研究,E-mail: wangxianbin@sinap.ac.cn

李晴暖(1973-),女,浙江余姚人,博士,研究员,从事放射化学研究, E-mail: liqingnuan@sinap. ac. cn

收稿日期:2019-05-13;修订日期:2019-07-04

基金项目:中国科学院战略科技先导专项(XDA02030000);国家自然科学基金资助项目(21601200);中国科学院前沿科学重点研 究项目(QYZDY-SSW-JSC016);中国科学院青年创新促进会资助项目(2017307)

^{*}通信联系人:黄 卫(1984-),男,江苏启东人,博士,研究员,从事放射化学研究,E-mail: huangwei@sinap.ac.cn

concentration of Th(\mathbb{N}) is an important factor of the electrolytic extraction of thorium; meanwhile, under the same Th(\mathbb{N}) concentration, the higher the F⁻ concentration is, the lower the electrolytic rate will be. The electrolysis results show that the separation rate of Th in 0.3% CeF₃-10% ThF₄-LiCl-KCl molten salt can reach 99.7%, and Ce has almost no electrolytic extraction.

Key words: ThF₄; LiCl-KCl; electrodeposition; concentration

熔盐堆由于使用液态燃料而具有便于进行燃料处理的特性,这使其非常适合钍资源的核能利用^[1]。在钍基熔盐堆(TMSR)的闭式燃料循环方案中,乏燃料中钍的分离回收是不可获缺的环节之一,这不仅有利于钍资源的循环使用和提高利用率,而且也将使得反应堆乏燃料的废物量大大减少,符合"废物最小化"原则^[2]。

在 TMSR 的燃料处理流程中,首先将通过氟 化挥发和减压蒸馏两种处理技术分离回收燃料盐 中的铀和⁷LiF-BeF₂ 载体盐,而钍则与绝大部分 裂变产物共存在蒸馏尾料中^[3]。因此,钍与裂变 产物的分离是燃料盐中钍分离回收的关键问题。 但是,由于蒸馏尾料中的氟化钍和裂变产物的氟 化物均难溶于水,传统的水法处理技术难以直接 在此使用。因此,直接在熔盐相中采用电化学方 法分离钍和裂变产物将是一种不错的选择^[4]。

在熔盐中采用电化学方法处理乏燃料已有几 十年的历史,一般采用氯化物熔盐作为电解质体 系^[5]。本课题组在前期工作中也对氟化钍和稀土 氟化物在 LiCl-KCl 中的溶解和电化学行为开展 了研究,并通过电解的方法初步实现了稀土与钍 的分离以及钍的提取^[6-8]。在电化学处理过程中, 一方面需要通过连续加料的方式将燃料盐的蒸馏 尾料溶解进入氯盐电解质中,以确保电解过程的 稳定进行;另一方面,考虑到能耗、熔盐用量、操作 空间和放射性废物最小化等问题,要求单位体积 的氯盐电解质中能够处理尽可能多的乏燃料,这 就需要尽可能的提高熔盐中的氟化钍浓度。因 此,本工作拟研究较高 ThF₄ 浓度下的 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐中 Th 的电解沉积行为,以此 考察高浓度 ThF4 对 LiCl-KCl 熔盐中 Th 电解分 离效果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验用的 LiCl、KCl、CeF₃ 均购自 Sigma-Aldrich 公司,纯度为 99.99%。ThF₄ 由中国科学院长春

应用化学研究所提供,纯度为 99.999%,使用前 在 200 ℃下干燥 20 h。工作电极(WE)为 Mo 丝 (ϕ 1.5 mm 和 ϕ 1.0 mm),纯度 99.99%,Alfa-Aesar 公司;对电极(CE)为石墨棒(ϕ 3 mm×50 mm),光谱 纯,烟台美尔森石墨有限公司;参比电极(RE)为自制 的 Ag/AgCl(x=5%)-LiCl-KCl 参比电极^[9]。作为 熔盐容器的刚玉坩埚(内径 74 mm,高 82 mm)购自 国药集团化学试剂有限公司。

Optima 8000 型电感耦合等离子体原子发射 光谱仪(ICP-AES),美国 Perkin Elmer 公司;X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD),荷兰 PANalytical 公司。

1.2 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 四元熔盐的制备

所有的实验均在一个与氩气手套箱连接的自 制电炉内进行,炉内的最高温度可达1000 ℃^[10]。

通过混合特定比例(摩尔比为 59:41)的 LiCl和KCl粉末制备LiCl-KCl共晶盐。将混合 粉末放置在刚玉坩埚内并置入炉膛。密封炉膛, 升温至 573 K,在该温度下对炉膛进行抽真空和 充氩气处理。重复数次抽/充氩气操作,以除去 微量水分。然后加热至 773 K,并保温过夜,使 共晶盐充分混合。最后将制备的共晶熔盐缓慢 冷却至室温。

称取一定量经预处理的 ThF₄ 粉末,加入到 盛有 LiCl-KCl 共晶熔盐的刚玉坩埚内,使用上述 相同方法处理混合物用来制备不同浓度的 ThF₄-LiCl-KCl 熔盐,自然冷却后研磨成粉末。向 ThF₄-LiCl-KCl 熔盐中加入一定比例的 CeF₃ 粉 末,使 CeF₃ 的质量分数为 0.3%,混合均匀后转 移至刚玉坩埚内,将其放入电炉后升温至 573 K, 保温 2 h,以除去微量水分,然后加热至 773 K,保 温12 h后对熔盐进行电化学性质测量或电解沉积 实验。

1.3 Th(IV)和Ce(III)的电化学行为研究

所有电化学测试均使用石墨为对电极,Mo 丝为工作电极,Ag/AgCl作参比电极。将电极插 入到熔盐中,保持工作电极的插入深度为5~ 8 mm。使用 AUTOLAB PGSSTAT 302N 电化 学工作站进行实验,使用的软件为 Nova 1.9。使 用循环伏安法(CV)进行电化学参数测试。

1.4 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐体系中 Th 的电解 沉积

采用脉冲电位电解方法^[6]在 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl体系中进行 Th 的电解沉积实验。每个 脉冲电解过程包含四个阶段:(1)在阴极施加一 个比Th(N)沉积电位更负的电位(但正于Ce(II) 的沉积电位),在较短的时间内使电活性物质在电 极表面局部聚集;(2)在阴极施加略负于Th(N) 析出电位的沉积电位,进行 Th 的沉积;(3)在阴 极施加一个略正的电压,使沉积在阴极的部分活 性析出物重新溶解;(4) 施加一个稳定电位,尽可 能减少电极与熔盐本体之间 Th 的析出和溶解。

电解前后熔盐中 Th 和 Ce 的浓度采用电感 耦合等离子体原子发射光谱分析,电解产物采用 X 射线衍射仪表征。

2 结果与讨论

2.1 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐体系中Th(N)和Ce(Ⅲ)的电化学行为

773 K下 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐在 0~ -2.60 V范围内的 CV 曲线示于图 1。由图 1 可 知:在 0.3%(质量分数,下同)CeF₃-3% ThF₄-LiCl-KCl 熔盐体系中,除-2.58 V 处的熔盐电 化学窗口的氧化还原峰外,依次出现四对较为



扫描速率为 100 mV/s,电极面积为 0.35 cm²,
对电极:石墨棒(\$3.0 mm),参比电极:Ag/AgCl(x=5%)
----0.3%CeF₃-10%ThF₄-LiCl-KCl,
....--0.3%CeF₃-3%ThF₄-LiCl-KCl
图 1 773 K下 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl
熔盐在 Mo 电极上的循环伏安图



明显的氧化还原峰 $\mathbb{N}_{c}/\mathbb{N}_{a}$ 、 $\mathbb{H}_{c}/\mathbb{H}_{a}$ 、 $\mathbb{H}_{c}/\mathbb{H}_{a}$ 和 I_{c}/I_{a} 。其中 I_{c}/I_{a} 和 $\mathbb{H}_{c}/\mathbb{H}_{a}$ 分别对应 $Ce(\mathbb{H})$ 和 $Th(\mathbb{N})$ 在电极上的还原/氧化,峰电位基本与三 元体系一致。 $\mathbb{N}_{c}/\mathbb{N}_{a}$ 可能是熔盐中杂质离子(例 如金属铜的电极接口和导线的腐蚀产物)的氧 化还原峰,相应的 $\mathbb{H}_{c}/\mathbb{H}_{a}$ 则可能来自于 Th 和 Cu 的共还原沉积和氧化^[6-8,11-12]。

与 3% ThF₄ 的熔盐体系 CV 曲线比较, 10% ThF₄ 的熔盐体系有明显差异:1) 碱金属离子的还原析 出电位显示不明显,观察不到熔盐的电化学窗口; 2) Th(IV)的初始还原电位略微正移(从-1.75 V 正移至-1.72 V,如表1所示),还原峰电流和氧 化峰电流增大,峰的宽度增大;3) Ce(Ⅲ)/Ce 的 信号弱,观察不到它的氧化还原峰;4)杂质峰依 然存在。这些变化可能是氯盐中Th(Ⅳ)和 F⁻浓 度的增大造成的。一方面,根据 Nernst 方程,随 着Th(IV)浓度的增大,其初始还原电位会随之正 移;另一方面,F⁻浓度的增大会引起Th(Ⅳ)周围 的熔盐环境发生变化,由于 F⁻ 的强络合作用,与 Th(Ⅳ)形成稳定的大团簇络合物^[11],这种大团簇 络合物的形成会造成自由Th(Ⅳ)的浓度减少,导 致Th(Ⅳ)的初始还原电位负移^[6-7]。由于体系中 Th(\mathbb{N})与 F⁻的比例是按照 ThF₄ 的化学计量比 增加,Th-F络合对自由Th(Ⅳ)浓度的影响效果 低于 ThF₄ 的引入,因此这两方面的作用综合在 一起,最终造成Th(Ⅳ)初始还原电位略微正移。 此外,在高浓度下,电极表面初始Th(Ⅳ)浓度增 大,导致无论是Th(IV)的还原峰电流还是其对应 的氧化峰电流都增大,峰的宽度也相应增大,甚至 部分掩盖了Ce(Ⅲ)/Ce的信号。而熔盐电化学窗 口的缺失,可能是高浓度的Th4+在熔盐中形成了 较为稳定的 LiTh₂F₉ 络合物结构,熔盐结构的变 化使得 Li⁺的活度下降、还原峰负移,最终超出扫 描电位的范围。

表 1 电解不同阶段 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐中 Th(Ⅳ)和Ce(Ⅲ)的初始还原电位

Table 1 Onset reduction potential of Th(${\rm I\!V}$) and Ce(${\rm I\!I\!I}$) in CeF_3-ThF4-LiCl-KCl molten salt

before and after electrolysis

	初始还原电位/V					
电对	0. 3% CeF ₃ -10% ThF ₄			0. 3% CeF ₃ - 3% ThF ₄		
	0 h	8 h	20 h	0 h		
Th(IV)/Th	-1.72	-1.80	无数据	-1.75		
Ce(]]])/Ce	无数据	-2.14	-2.17	-2.12		

2.2 电解与电解过程监测

根据从 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐体系的 CV 曲线中获取的信息,为避免Ce(Ⅲ)和Th(Ⅳ) 在电解时共同还原导致电解产物中 Th 与 Ce 的 分离系数降低,采用脉冲电解方法(图 2)对熔盐 体系进行电解;同时在电解过程中应用 CV 法对 熔盐中Th(Ⅳ)和Ce(Ⅲ)的浓度进行初步监测,判 断电解进程。



脉冲电解电位设置:脉冲周期为 60 s;脉冲 电解的四个阶段(离子富集、电解沉积、不稳定物 溶解和熔盐体系静置)的电位分别为-2.00 V、 -1.90 V、-1.60 V和-1.70 V,如图 2所示。 离子富集和电解沉积电位设定介于Ce(III)和 Th(IV)的还原电位之间,避免Ce(III)的析出;溶 解阶段的电位为-1.60 V,略正于Th(IV)的沉积 电位,将电极表面沉积相中疏松层溶解到熔盐中; 熔盐静置阶段的电位为-1.70 V,接近Th(IV)/ Th电对的平衡电位,该电位下Th(IV)沉积和金 属 Th的溶解达到平衡,熔盐体系处于稳定状态。

773 K时 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl(0.3% CeF₃-10%ThF₄)熔盐体系电解前后的 CV 曲线示于 图 3。由图 3 可知:随着电解的进行,0.3% CeF₃-10%ThF₄-LiCl-KCl 熔盐体系的 CV 图中Th⁴⁺ 氧 化还原峰信号逐渐减弱;与此同时,Ce(II)的氧 化还原峰信号逐渐清晰,并且可以清晰地观察到 熔盐的电化学窗口。电解进行到 8 h时,Th(IV)的 还原峰强度和位置与图 1 中 0.3%CeF₃-3%ThF₄-LiCl-KCl 熔盐体系的结果相似;这个结果与表 2

中 ICP-AES 的分析结果相吻合,此时熔盐中 Th(\mathbb{N})的浓度为 9.96 × 10⁻² mol/kg, 与 3% ThF₄的熔盐体系接近(7.89×10⁻² mol/kg)。但 是随着电解的进行,Th(IV)/Th 的初始还原电位 不断负移(表 1)。10% ThF₄ 熔盐体系中,电解 8 h后 Th(Ⅳ) 的 初 始 还 原 电 位 负 移 0.08 V (-1.72 V vs. -1.80 V); 而相比具有相似 $Th(\mathbb{N})$ 浓度的 3% ThF_4 熔盐体系, $Th(\mathbb{N})$ 的初 始还原电位也负移了 0.05 V(-1.75 V vs. -1.80 V)。导致这个现象的原因可能有两个: 一方面,随着Th(N)在阴极上沉积,熔盐中 Th(IV)的浓度不断减少;另一方面,由于 Cl⁻ 在 石墨阳极上的氧化电位较低,因而在电解时先于 F⁻被氧化,这使得熔盐中 F⁻浓度不变,导致熔盐 中自由的Th(W)浓度进一步降低。这两个因素 的共同作用使得熔盐中Th(Ⅳ)的活度降低,促使 Th(IV)/Th 的还原电位不断负移。



扫描速率为100 mV/s,电极面积为0.35 cm², 对电极:石墨棒(\$3.0 mm),参比电极:Ag/AgCl(x=5%) - ----电解前,-----电解8h,....--电解20h 图 3 773 K时 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl

(0.3%CeF₃-10%ThF₄)熔盐体系电解前后的CV曲线 Fig.3 Cyclic voltammograms of CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl (0.3%CeF₃-10%ThF₄) molten salt system at 773 K

电解进行 20 h后,整个电化学窗口内只能观测到Ce(III)的信号,可以判断熔盐中绝大部分Th(IV)已被还原沉积在 Mo 阴极上。表 1 的电位数据显示,随着电解的进行,Ce(III)/Ce 的初始还原电位也发生了负移。0.3%CeF₃-10%ThF₄的熔盐电解 8 h时后与0.3%CeF₃-3%ThF₄的熔盐电解 8 h时后与0.3%CeF₃-3%ThF₄的熔盐电解 8 h时后与0.3%CeF₃-3%ThF₄的熔盐电解 8 h时后与0.3%CeF₃-3%ThF₄的熔盐电解 8 h时后与0.3%CeF₃-3%ThF₄的熔盐电解 8 h时后与0.3%CeF₃-3%ThF₄的熔盐电解 8 h时后与0.3%CeF₃-3%ThF₄的熔

者;0.3%CeF₃-10%ThF₄的熔盐电解 8 h 和20 h 后,两个体系的Ce(\blacksquare)/Ce 的初始还原电位分别 为-2.14 V 和-2.17 V。此时两者的Ce(\blacksquare)和 F⁻浓度相近,而前者的Th(\mathbb{N})浓度远高于后者。 对这两种情形的结果比较显示,当 $c(F^-)/c(Ce(\square))$ 比值增加或竞争络合 F⁻的阳离子 (Th⁴⁺)浓度降低时,均会导致熔盐中Ce(\blacksquare)的活 度降低,促使Ce(\blacksquare)/Ce 的还原电位不断负移。 这些结果进一步说明,LiCl-KCl 熔盐中 F⁻的存 在会同时促使Th(\mathbb{N})和Ce(\blacksquare)的还原电位负移, F⁻浓度越大,影响越明显。

通过 ICP-AES 对电解不同时间的 0.3%CeF₃-10%ThF₄ 熔盐中的Th(Ⅳ)和Ce(Ⅲ)浓度进行分 析,结果列入表 2。根据表 2数据计算,电解20 h 后 Th 的分离率可达 99.7%,而电解前后熔盐中 Ce(Ⅲ)的浓度保持不变。这个结果表明,通过电 解可以从 LiCl-KCl 熔盐中有效分离 ThF₄,同时 使得 CeF₃ 滞留在熔盐中。

表 2 电解不同时间的 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl (0.3%CeF₃-10%ThF₄)熔盐中 Th(Ⅳ)和 Ce(Ⅲ)的 浓度变化及 Th 的分离率 Table 2 Concentration of Th(Ⅳ) and Ce(Ⅲ) in CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl (0.3%CeF₃-10%ThF₄) molten salt before and after electrolysis and separation ratio of thorium

电解 时间/h	熔盐中 Th(Ⅳ)浓度/ (mol・kg ⁻¹)	熔盐中 Ce(Ⅲ)浓度/ (mol•kg ⁻¹)	Th 的 分离率
0	2.97×10 ⁻¹	1.76×10^{-2}	0
4	1.52×10^{-1}	1.77×10^{-2}	49.0%
8	9.96×10 ⁻²	1.77×10^{-2}	66.5%
12	8. 51×10^{-2}	1.79×10^{-2}	71.3%
16	3. 59×10^{-2}	1.74×10^{-2}	87.9%
20	7.93 $\times 10^{-4}$	1.78×10^{-2}	99.7%

2.3 电解产物的表征

CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl(0.3%CeF₃-10%ThF₄) 熔盐体系电解沉积物的 XRD 谱图示于图 4。由 图 4 可知:除了防止样品吸潮的聚合物包覆膜以 外,沉积物信号显示电解产物主要由 LiCl 和 KCl 熔盐以及电解还原产物 Th 组成。LiCl 和 KCl 熔 盐来自于氯盐电解质在固态电解产物上的附着和 夹带,可以通过后续的蒸馏处理过程将其与钍电 解产物分离^[7]。



Fig. 4 XRD pattern of cathodic deposit obtained from CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl(0. 3%CeF₃-10%ThF₄) molten salt on molybdenum electrode at 773 K

2.4 Th(Ⅳ)浓度对电解速率的影响

ThF₄ 质量分数分别为 3% 和 10% 的两种 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐体系在不同电解时间 段的Th(\mathbb{N})浓度、阴极 Th 累计沉积量和Th(\mathbb{N}) 电解速率结果列入表 3。这两种熔盐体系中 Th(\mathbb{N})的电解速率随体系Th(\mathbb{N})浓度(b_{Th})的变 化示于图 5。从表 3 和图 5 的数据可以看出:

(1)整体来看,随着电解时间的延长,Th在 阴极上的沉积质量(表 3)逐渐增大,延长电解时 间可以提高 Th 的分离率。

(2) Th(IV)浓度影响其电解速率。10% ThF4体系中Th的初始电解速率明显高于3% ThF4体系;随着熔盐中Th(IV)浓度不断减小,其 电解速率(图5虚线)呈下降趋势。这个结果表 明,熔盐中Th(IV)浓度是影响Th电解速率的重 要因素:离子浓度越大,电解沉积效率越高。反过 来说,离子浓度越低,电解沉积效率越低。结合结 果(1),说明低浓度时降低同样的离子浓度差需要 的电解时间将延长。因此,需要平衡电解分离率 和电解效率,通过工艺优化来确定合理的技术指 标和工艺参数。

(3) F⁻浓度对电解速率存在明显影响。 LiCl-KCl熔盐中ThF4含量的增加不仅会增加 Th(N)浓度,同时也增加了F⁻浓度。由于氧化 电位的差异,在电解过程中F⁻不会在阳极上被氧 化而从熔盐中析出,因此F⁻/Th(N)的离子浓度 比一直在增加,这使得相同Th⁴⁺浓度下电解速率 表 3 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐体系电解过程中的 Th 浓度、阴极 Th 累计沉积量和不同电解阶段的平均电解速率 Table 3 Molality of thorium in, total deposit mass of thorium from and average electrolytic rate

of thorium from CeF3-ThF4-LiCl-	KCl molten salt during electrolysis
---------------------------------	-------------------------------------

电解 ⁻ 时间/h	0.3%CeF ₃ -3%ThF ₄ -LiCl-KCl			0. 3 % CeF ₃ -10 % ThF ₄ -LiCl-KCl		
	$b_{ m Th}/$ (mol • kg ⁻¹)	沉积 Th 的 质量/g	平均电解速率/ (g・h ⁻¹)	$b_{\mathrm{Th}}/$ (mol • kg ⁻¹)	沉积 Th 的 质量/g	平均电解速率/ (g・h ⁻¹)
0	7.92 $\times 10^{-2}$	0		2.97 $\times 10^{-1}$	0	
2	3.98×10 ⁻²	1.915	0.958			
4	6. 21×10^{-3}	3.544	0.815	1.52×10^{-1}	7.572	1.893
6	9. 17×10^{-4}	3.800	0.128			
8				9.96×10 ⁻²	10.272	0.675
12				8.51×10 ⁻²	12.850	0.645
16				3.59×10 ⁻²	14.778	0.482
20				7.93 $\times 10^{-4}$	15.418	0.160



Fig. 5 Average electrolytic rate from CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl molten salt depending on molality of thorium

during pulse potential electrolysis

出现变化。10% ThF₄ 体系电解 8 h 时Th(IV)浓 度(9.96×10⁻² mol/kg)与 3% ThF₄ 体系的初始 浓度(7.92×10⁻² mol/kg)较为接近,但是前者从 第 8 h 到 12 h 的 4 h 内平均电解速率为 0.675 g/h, 而后者相应的 4 h 内平均电解速率为 0.886 g/h; 10% ThF₄ 体系电解 16 h 时Th(IV)浓度(3.59× 10⁻² mol/kg)与 3% ThF₄ 体系电解2 h时(3.98× 10⁻² mol/kg)接近,但是前者从第16 h到 20 h 的 4 h 内平均电解速率为 0.160 g/h,而后者相应的 4 h 内平均电解速率为 0.471 g/h。这些数据显 示,在 Th(IV)浓度相近时,初始 ThF₄ 浓度为 10%的熔盐体系中 Th 的平均电解速率明显小于 3%的熔盐体系(图 5)。考虑到上述电解阶段内 10% ThF₄ 体系和 3% ThF₄ 体系中 Th(\mathbb{N})、 Ce(\mathbb{II})浓度相近,仅 F⁻的浓度相差较大,因此引 起电解速率不同的原因极有可能是熔盐中 F⁻/ Th(\mathbb{N})的比例差异。以上结果表明,熔盐中 F⁻ 浓度也是影响 Th 电解速率的因素之一,在 Th(\mathbb{N})浓度相同的情况下,F⁻浓度越大,电解速 率越低。

3 结 论

使用循环伏安法研究了 773 K下Th(IV)在 不同 ThF₄ 含量的 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐体 系中的电化学行为。在 ThF₄ 质量分数为 3%的 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 四元熔盐体系中,Th(IV)的 初始还原电位为一1.75 V;ThF₄ 质量分数增加 为 10%时,Th(IV)的初始还原电位略微正移(从 -1.75 V 正移至一1.72 V)。Th(IV)的还原电 位变化与氯盐中Th(IV)和 F⁻浓度的增加有关。 Th(IV)浓度的增大导致其初始还原电位正移,而 F⁻浓度的增大则会促进 F⁻与Th(IV)形成大团 簇络合物,这种大团簇络合物的形成会造成自由 Th(IV)的浓度减少,导致Th(IV)的初始还原电 位负移。这两方面的综合作用最终使得Th(IV) 初始还原电位略微正移。

采用脉冲电位电解法对不同 ThF₄ 浓度的 CeF₃-ThF₄-LiCl-KCl 熔盐体系开展了详细的 Th 电解研究,发现 10% ThF₄ 体系的初始电解速率 和阴极 Th 沉积量明显高于 3% ThF₄ 体系,表明 氯盐中Th(\mathbb{N})浓度是影响钍电解速率的重要因 素:Th 含量越高,电解速率越高。随着电解过程

中Th(\mathbb{N})含量逐步降低,当两个熔盐体系中Th 含量相近时,10%ThF₄的体系中钍的平均电解 速率明显小于3%的ThF₄体系,这表明氯盐中的 F⁻浓度也是影响Th的电解效率的因素之一:在 Th(\mathbb{N})含量相同的情况下,F⁻浓度越大,电解效 率越低。电解结果表明,0.3%CeF₃-10%ThF₄-LiCl-KCl四元熔盐中Th的分离率可达99.7%, 而Ce几乎无析出。

综上,氯盐中Th(IV)和F⁻的浓度均是Th电 解速率的影响因素,且两者作用的效果相反。这 对于氟化物乏燃料的电化学处理工艺设计具有很 好的指导意义:若在LiCl-KCl熔盐中电解分离 Th和稀土裂变产物的氟化物,为最大化分离效 果、节约能源,应在处理过程中持续加料以保证熔 盐中较高的Th(IV)浓度;同时,在熔盐中F⁻的累 计浓度增加后,需定期对其进行处理去除,以提高 Th电解分离的效率。

参考文献:

- [1] 江绵恒,徐洪杰,戴志敏.未来先进核裂变能:TMSR 核能系统[J].中国科学院院刊,2012,27(3):366-374.
- [2] Oak Ridge National Lab. Development status of molten-salt breeder reactors, ORNL-4812[R]. United States: Oak Ridge National Lab, 1972: 416.
- [3] Li Q. Current progress in R&D on pyroprocess technology for TMSR in SINAP[C]. Idaho National Laboratory. International Pyroprocessing Research Conference, IDAHO, USA, 2014.
- [4] 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.

- [5] Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development(OECD/NEA). Pyrochemical separations in nuclear applications: a status report, NEA No. 5427[R]. France: Nuclear Energy Agency, 2004.
- [6] Wang X, Huang W, Gong Y, et al. Electrochemical behavior of Th(N) and its electrodeposition from ThF₄-LiCl-KCl melt[J]. Electrochim Acta, 2016, 196: 286-293.
- [7] Wang X, Zheng H, Xu Q, et al. Electrochemical behaviors and electrolytic separation of Th(N) and Ce(III) in ThF₄-CeF₃-LiCl-KCl quaternary melt[J]. Sep Purif Technol, 2019, 210: 236-241.
- [8] 王先彬,龙德武,朱铁建,等.Ln³⁺在LnF₃-LiCl-KCl 熔盐体系中的电化学行为[J].核技术,2018,41 (6):26-33.
- [9] 朱铁建,郑海洋,张国欣,等.一种银/氯化银参比电极及其制作方法,CN201410494891.0[P].2014.
- [10] Huang W, Tian L, She C, et al. Electrochemical behavior of europium (II)-europium (II) in LiF-NaF-KF molten salt[J]. Electrochim Acta, 2014, 147: 114-120.
- [11] Delpech S, Jaskierowicz S, Rodrigues D. Electrochemistry of thorium fluoride in LiCl-KCl eutectic melts and methodology for speciation studies with fluorides ions[J]. Electrochim Acta, 2014, 144: 383-390.
- [12] 蔡艳青,刘红霞,许茜,等. 铜在 LiCl-KCl 熔盐中的 电化学行为研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2015 (8):1-5.