

氧化物乏燃料锂热还原技术研究进展

徐纪塘, 姚本林, 肖益群, 贾艳虹, 孟照凯, 李 迅,
杨明帅, 李 斌, 何 辉, 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: 以电解精炼为主流的干法后处理技术虽处于实验室研究阶段, 但具有可处理最广泛的燃料种类以及反应体系稳定性更高等独特优势。在电解精炼步骤前需通过电还原或热还原将氧化物乏燃料还原为金属。热还原需要使用钙、锂和镁等作为还原剂。相比其他碱金属还原, 锂热还原具有回收方法简单、所需温度适中以及设备要求较低等优点, 在国内外已相继进行了各方面工艺条件以及理论的研究。调研了氧化物乏燃料锂热还原研究相关进展, 对比了各国锂热还原工艺的特点, 结合热力学数据分析了高温锂还原的相关机理, 从动力学角度对反应的影响因素进行了讨论。总结了现有研究的不足, 并对未来锂热还原的趋势进行了展望, 为我国干法后处理中工艺流程的研究提供参考。

关键词: 乏燃料; 干法后处理; 锂热还原; 熔盐体系

中图分类号: TL24

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)05-0409-16

doi: 10.7538/hhx.2024.46.05.0409

Research Progress in Lithium Thermal Reduction Technology for Oxide Spent Fuel

XU Ji-tang, YAO Ben-lin, XIAO Yi-qun, JIA Yan-hong, MENG Zhao-kai, LI Xun,
YANG Ming-shuai, LI Bin, HE Hui, YE Guo-an

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

Abstract: As a reactor which can reusing low-abundance ^{235}U resources, fast reactor construction is an important part of China's three-step nuclear energy process. Due to high burnup and strong irradiation of the spent fuel oxides of fast reactor, the dry reprocessing method based on molten salt electrolytic refining has unique advantages such as the ability to handle the widest range of fuel types and higher stability of the reaction system. Before the electrolytic refining step, the oxide spent fuel needs to be reduced to metal through electrical or thermal reduction. Thermal reduction requires the use of calcium, lithium, and magnesium as reducing agents. Compared with other alkali metal reduction process, lithium reduction process at high temperature has the advantages of simple recovery process, moderate temperature and lower equipment requirements, it may become the future tendency of thermal reduction. In this paper, the research progress of lithium high-temperature chemical reduction of spent fuel in dry reprocessing and compared the characteristics of lithium thermal reduction processes in various countries was investigated. The mechanism of high-temperature reduction with lithium was deduced based on thermodynamic

calculation, and the influencing factors of reaction were discussed from the perspective of kinetics. Finally, the relevant research on the electrolytic recovery of residual salt from thermal reduction was described. The different reaction routes and technological process of lithium thermal reduction were summarized. The shortcomings of existing research were summarized, and the trend of lithium thermal reduction in the future was prospected. It gave a reference for the research of the process flow in China's dry reprocessing.

Key words: spent fuel; dry reprocessing; lithium thermal reduction; molten salt system

根据中国核能发展协会预测,到2035年我国核能发电量的占比将达到10%,预计达到8300亿千瓦时^[1]。但面对天然铀总量有限、原料成本日益增加的现状,部分第二、三代核电站的低铀利用率逐渐不能满足现有的发展需求。快中子反应堆(以下称为快堆)是第四代核电站的重要堆型,具有铀资源利用率高、核废料处置量较少等优点。目前世界上包括我国在内,印度、俄罗斯以及韩国均在对其大力开展研究。快堆是我国核能“三步走”战略第二步,对于推进核燃料闭式循环、促进我国核能可持续发展和地方经济建设具有重要意义。氧化物乏燃料后处理作为闭

式核燃料循环中的关键一环,怎样选择合适的处理方法至关重要。快堆氧化物乏燃料具有高能耗、强辐照以及高钚含量等特点,采用熔融盐体系的干法后处理对其适应性较好。迄今为止,干法后处理由于在装置设计上的紧凑性、临界安全性考虑以及高辐射稳定性等潜在优势而逐渐受到研究机构的关注。目前关于干法后处理典型的研究为以美国为代表提出的以金属燃料作为处理对象的电解精炼流程,包括在熔盐体系中对乏燃料进行还原、电解精炼、分离铸锭和熔盐净化等操作(图1^[2-3]),和俄罗斯开发的以氧化物燃料作为处理对象的氧化物电沉积流程。

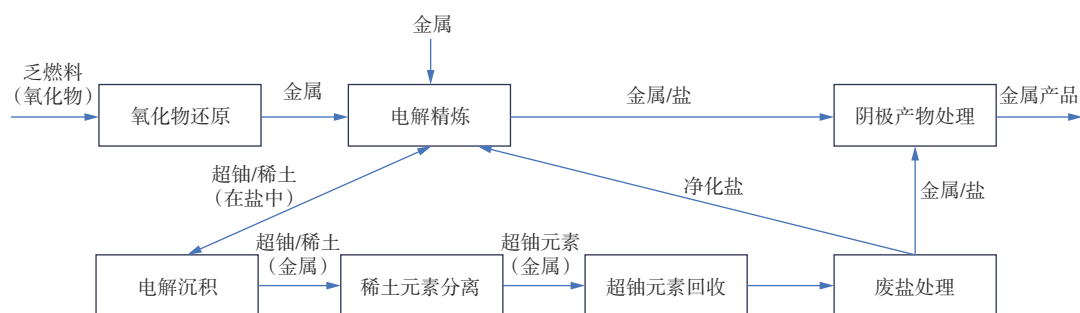


图1 乏燃料干法电解精炼流程^[2-3]

Fig. 1 Spent fuel electrolytic refining process^[2-3]

氧化物还原不仅决定了电解回收率上限,也能够方便乏燃料储存与进一步加工。因此该步骤所采用的工艺至关重要,目前针对还原过程,有电解还原^[4-11]与热还原两种方法。对于热还原,一般要符合如下条件:(1)还原在热力学上可行,还原金属与产物单质不溶或易于分离;(2)在熔盐体系中溶解度有限;(3)待还原金属氧化物的扩散不会使熔盐黏度产生较大改变。基于上述要求,研究者提出使用碱金属或碱土金属Mg、Ca、Li等进行还原。三种金属还原U的比较列入表1。

与锂相比,钙镁还原所需温度均超过1000℃,Sakamura等^[14]研究发现,钙还原时高温会对生成的U进行烧结,形成致密的金属层,在一定程度

上阻碍反应的继续进行。而对于镁,不仅需要更高的操作温度,还要求容器内壁为惰性内衬材料,增加了设计成本。相比之下锂熔点很低,还原对温度和容器要求均不高,反应条件相对温和。锂热还原法的反应装置选材范围广,反应流程简单,但当前对锂热还原的相关研究与工艺介绍较少,氧化物还原过程基本处于实验室规模。为了将锂热还原工艺提升到更高的水平,达到处理公斤级及以上氧化物乏燃料的目标,仍需进行大量的研究工作。本文即对近年来研究较少的干法后处理锂热还原过程进行相关阐述,总结并分析还原过程的影响因素,同时对还原设备以及废盐回收进行相关研究。

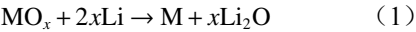
表 1 不同金属还原 U 比较

Table 1 Comparison of reducing U with different metals

还原金属	还原温度	反应原理	容器要求	熔盐体系	文献
Mg	1900 K	$\text{UF}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow 2\text{MgF}_2 + \text{U}$	惰性内衬材料	MgF_2	[12]
Ca	1406 K	$\text{UO}_2 + 2\text{Ca} \rightarrow 2\text{CaO} + \text{U}$	无特别需求	CaCl_2	[13]
Li	923 K	$\text{UO}_2 + 4\text{Li} \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + \text{U}$	无特别需求	LiCl	[14]

1 锂热还原过程简介

氧化物乏燃料组成成分复杂, 主要为铀、超铀元素 (transuranic, TRU)、裂片元素等元素的氧化物, 金属锂由于其还原性可以在熔融状态下通过式 (1) 对氧化物乏燃料组成进行一步还原。



锂热还原反应示意图如图 2 所示, 通常锂还原反应需经过以下步骤 [15]: (1) 金属锂熔融; (2) 密度较小的熔融锂因浮力向上迁移与氧化物接触; (3) 金属锂与氧化物接触面上发生电子转移反应; (4) 金属锂进一步扩散穿过产物层与未反应的氧化物发生反应; (5) 氧化锂产物扩散穿过产物层; (6) 氧化锂产物穿过金属篮溶解至氯化物熔盐中。还原反应在熔融的碱金属或碱土金属的氯化物中进行, 还原反应后, 产物经洗涤进入电解精炼步骤。到目前为止, 国内外的锂热还原研究主要聚焦在 U、Pu、Am 以及稀土元素上。

2 锂热还原研究进展

目前为止, 进行乏燃料锂热还原研究的机构主要有日本电力工业中央研究所 (Central Research Institute of Electric Power Industry, CRIEPI)、韩国原子能研究所 (Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI)、美国阿贡国家实验室 (Argonne National Laboratory, ANL)、俄罗斯原子反应堆研究所 (Reaserch Institute for Atomic Reactors, RIAR) 等。早在 20 世纪 90 年代, ANL 为验证其设备的可行性, 在工业规模下使用锂还原了 10 kg 级的乏燃料模拟芯块 [16], 反应进行 47 h 后测得 U、Pu、Am、Np 还原率分别为 95%、80%、54%、100%, 其创造性地提出了热还原-电精炼-盐回收三段一体的反应器, 使得对于氧化物乏燃料的后处理能够连续进行。此后 CRIEPI 基于 ANL 的研究开发了新的锂还原工艺 [17], 在热还原中采用分批投料的方法, 对模拟样品进行还原, U、Pu 还原率分别达 99%、100%。KAERI 为计算其自 1997 年开发的先

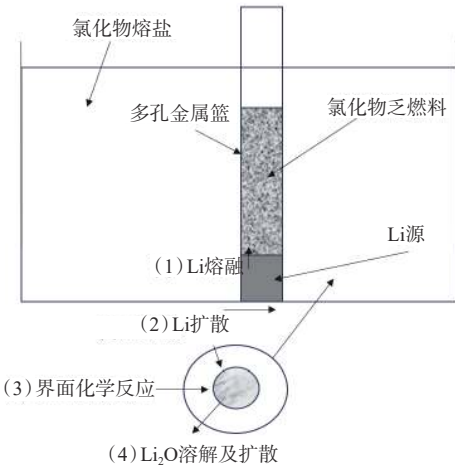


图 2 锂热还原反应示意图 [15]

Fig. 2 Schematic diagram of lithium thermal reduction reaction [15]

进乏燃料后处理 (Advanced spent fuel Conditioning Process, ACP) 流程中还原金属衰变热 [18], 对压水堆燃料样品进行还原实验, 其中 Pu、Am、Cm 还原率分别为 99%、94%、100%。RIAR 为还原从 WWER-1000 反应堆中取得千克级乏燃料 [19], 建造了一个在模拟热室中使用非辐照材料进行实验的装置, 以 5 kg 的 U_3O_8 作为样品进行实验, 其延长了盐融化到锂投料的时间至 12 h, 最终在 24 h 内还原率达到了 98.5%。综合来看, 美国研究更偏向于工艺设备的一体化, 提高处理效率, 而韩国则更偏向过程的机理研究, 相比之下日、俄的工艺设备较为简单, 但更注重反应步骤的改进。国外氧化物乏燃料锂热还原的相关研究数据列入表 2, 还原实验均在 923 K 下进行。由表 2 可知, 公斤级铀钚氧化物还原率能达到 95% 以上, 最大实验规模为 10 kg。Am 和 Cm 还原率也较高, 但缺少十克量级以上规模的锆钨氧化物还原实验结果。镧系元素氧化物还原率不超过 30%, ZrO_2 能被 Li 完全还原。

从干法后处理流程提出至今, 研究人员相继对锂热还原过程的各种实验条件以及影响因素

表2 氧化物乏燃料锂热还原研究一览表

Table 2 Statistics on lithium thermal reduction of spent fuel oxides

氧化物	熔盐体系	氧化物质量/g	还原率/%	还原速率/(g·h ⁻¹)	研究机构
UO ₂ -PuO ₂	LiCl	9850	95	175	ANL ^[16]
UO ₂	LiCl-KCl	4400	-	-	ANL ^[20]
UO ₂	LiCl	2.322	99	0.03	CRIEPI ^[17]
UO ₂ -PuO ₂	LiCl	10	>90	-	CRIEPI ^[21]
PuO ₂	LiCl	1.931	100	0.03	CRIEPI ^[17]
UO ₂ -PuO ₂	LiCl	9.2	100	0.34	JAEA ^[22]
UO ₂	LiCl	70.741	99.0	-	KAERI ^[18]
U ₃ O ₈	LiCl	5000	98.5	174	RIAR ^[19]
AmO ₂	LiCl	1.08	99.9	0.02	CRIEPI ^[23]
AmO ₂	LiCl	0.066	94	-	KAERI ^[18]
CmO ₂	LiCl	0.004	100	-	KAERI ^[18]
La ₂ O ₃	LiCl	1.5~3	29.3	0.06	KAERI ^[24]
Pr ₂ O ₃	LiCl	1.5~3	4.9	0.01	KAERI ^[24]
Nd ₂ O ₃	LiCl	1.5~3	26.3	0.05	KAERI ^[24]
Sm ₂ O ₃	LiCl	1.5~3	10.4	0.02	KAERI ^[24]
Gd ₂ O ₃	LiCl	1.5~3	3.8	0.008	KAERI ^[24]
Yb ₂ O ₃	LiCl	1.5~3	5.7	0.011	KAERI ^[24]
Lu ₂ O ₃	LiCl	1.5~3	7.5	0.014	KAERI ^[24]
Y ₂ O ₃	LiCl	1.5~3	12.7	0.025	KAERI ^[24]
Sc ₂ O ₃	LiCl	1.5~3	5.7	0.011	KAERI ^[24]
ZrO ₂	LiCl	3	100 ¹⁾	0.111	KAERI ^[25]

注: 1) XRD结果为纯金属;

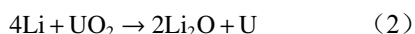
2) 还原实验均在923 K进行;

3)-为文献未给出值或该值无法计算

进行了研究,包括设备结构、锂源浓度、加料方案等,并基于实验现象对反应机理进行探究。

2.1 氧化物乏燃料后处理热力学研究

以Li还原UO₂为例,反应方程以及吉布斯自由能变化(ΔG)如式(2)、(3)。



$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_{\text{U}} a_{\text{Li}_2\text{O}}^2}{a_{\text{UO}_2} a_{\text{Li}}^4} \quad (3)$$

$$a = \gamma_i X \quad (4)$$

其中: a 为组分活度, γ_i 为活度系数, R 为理想气体常数, T 为温度, X 为摩尔分数。假定金属和氧化物的活度均为1,则 $\Delta G = \Delta G^\ominus$,通过HSC chemistry 9.3计算得到表3。由于金属Li和Li₂O均溶解在LiCl中,因而需要考虑其活度。假定两者饱和时活度为1,由其溶解度可得活度系数 γ_i ;再假定活度系数不随溶液组成等因素变化,可计算出任意浓度对应的活度^[26]。Li₂O的溶解度(质量分数 w)

取8.7%,金属Li数值差异较大,溶解度(w)取1%,得到活度系数分别为8.9和17.93。与Ahlwalia等^[27]研究的Li₂O活度系数较为接近。

可从热力学上计算用饱和的金属锂溶液还原铀系氧化物的情况。对于铀氧化物来说,由于反应自由能较负,无须考虑Li₂O对反应的阻碍,即使Li₂O达到饱和,正向反应的趋势仍然很大。对于部分超铀元素,其自由能变化接近0,表明反应正向发生的趋势不是很大,此时需要考虑反应物和产物活度的影响。令式(3)等号左边为0,可求得反应处于平衡时对应的Li₂O的活度,结果列入表3。从表3可以看出,镧系元素氧化物基本不能被锂还原。

Gourishankar^[15]根据标准热力学汇编^[28-29]所绘制的Ellingham图能够通过比较各温度在标准条件下的氧化物相对稳定性,更直观地得出锂热还原乏燃料中各元素氧化物的难易程度。 ΔG 为

每摩尔氧气与金属生成氧化物所产生的自由能变化。部分锕系元素氧化物、部分稀土元素氧化物与 Li_2O 的 Ellingham 图示于图 3^[15]。由图 3 可以看出: 对于锕系元素氧化物, U 与 Np 氧化物很容易被 Li 还原, 而对于 Pu 和 Am, 在 Li_2O 活度较小且温度较低时才能被还原; 对于稀土元素氧化物, 理论上均难以被 Li 还原。与其结论类似的, Hur 等^[30]绘制的 Ellingham 图也同样表明即使在 1 200 °C 下, 用 Li 金属还原制备氧质量浓度低于 30 mg/L 的 U 仍然是可能的。但 Park 等^[24]在验证高温蒸馏脱除残盐的可行性时指出, 在 850、900、950 °C

下, 还原产物的金属质量分数分别从 99.5% 下降到 97.0%、93.5% 和 87.5%, 高温有利于金属铀重新被氧化为 UO_2 。根据 HSC chemistry 数据可以得出再氧化反应 ΔG 随着温度升高而降低, 与实验结果一致。

根据反应平衡原理, Li_2O 作为锂热还原产物, 其存在会对正反应还原速率造成负面影响, Gourishankar^[15]在实验中观察到在未还原的 UO_2 颗粒内部包覆的盐中 Li_2O 浓度很高, 更进一步说明 Li_2O 在熔盐中的局部富集可能会使还原反应停止。Usami 等^[23]结合热力学数据, 计算了 Am

表 3 923 K 下反应的吉布斯自由能变化和氧化锂的活度
Table 3 Gibbs free energy changes and activity of lithium oxide in reaction at 923 K

反应	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	氧化锂活度	w/ %
$6\text{Li} + \text{UO}_3 = 3\text{Li}_2\text{O} + \text{U}$	-457.45	1	8.7
$16\text{Li} + \text{U}_3\text{O}_8 = 8\text{Li}_2\text{O} + 3\text{U}$	-893.64	1	8.7
$7\text{Li} + \text{U}_3\text{O}_8 + 9\text{LiCl} = 8\text{Li}_2\text{O} + 3\text{UCl}_3$	152.50	8.34×10^{-2}	0.66
$18\text{Li} + \text{U}_4\text{O}_9 = 9\text{Li}_2\text{O} + 4\text{U}$	-524.70	1	8.7
$4\text{Li} + \text{UO}_2 = 2\text{Li}_2\text{O} + \text{U}$	-38.01	1	8.7
$\text{Li}_2\text{UO}_4 + 6\text{Li} = 4\text{Li}_2\text{O} + \text{U}$	-376.81	1	8.7
$4\text{Li} + \text{NpO}_2 = 2\text{Li}_2\text{O} + \text{Np}$	-51.46	1	8.7
$4\text{Li} + \text{PuO}_2 = 2\text{Li}_2\text{O} + \text{Pu}$	-86.76	1	8.7
$\text{Li} + \text{PuO}_2 + \text{LiCl} = \text{Li}_2\text{O} + \text{PuOCl}$	-44.10	1	8.7
$6\text{Li} + \text{Pu}_2\text{O}_3 = 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Pu}$	-29.79	1	8.7
$4\text{Li} + \text{AmO}_2 = 2\text{Li}_2\text{O} + \text{Am}$	-191.41	1	8.7
$6\text{Li} + \text{Am}_2\text{O}_3 = 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Am}$	-12.17	1	8.7
$6\text{Li} + \text{Cm}_2\text{O}_3 = 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Cm}$	-74.97	1	8.7
$6\text{Li} + \text{La}_2\text{O}_3 = 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{La}$	81.95	2.84×10^{-2}	0.23
$6\text{Li} + \text{Ce}_2\text{O}_3 = 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Ce}$	97.60	1.44×10^{-2}	0.11
$6\text{Li} + \text{Nd}_2\text{O}_3 = 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Nd}$	99.97	1.30×10^{-2}	0.10
$6\text{Li} + \text{Y}_2\text{O}_3 = 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Y}$	190.27	2.57×10^{-4}	2.04×10^{-3}
$4\text{Li} + \text{ZrO}_2 = 2\text{Li}_2\text{O} + \text{Zr}$	-39.41	1	8.7

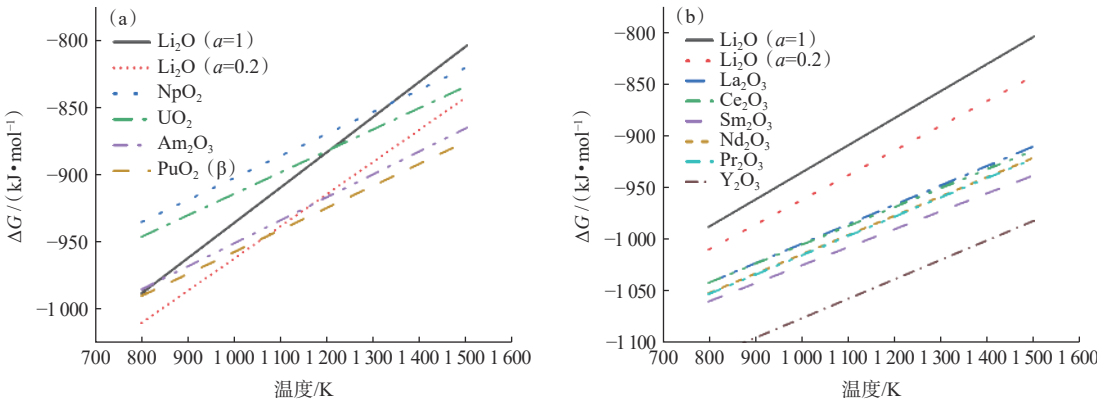


图 3 部分锕系元素氧化物(a)、部分稀土元素氧化物(b)与 Li_2O 的 Ellingham 图^[15]

Fig. 3 Ellingham diagram of Li_2O and partial actinide oxide(a), partial rare earth oxide(b)^[15]

热还原中间产物 AmO 的吉布斯生成自由能变化 $\Delta G_{\text{AmO(s)}}$ 。氧化还原方程为:



反应(5)吉布斯自由能变化 $\Delta G_{\text{reaction}}$ 为:

$$\Delta G_{\text{reaction}} = \Delta G_{\text{Li}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{AmO}} + RT \ln a_{\text{Li}_2\text{O}} \quad (6)$$

其中: $\Delta G_{\text{Li}_2\text{O}}$ 为熔融 Li_2O 的吉布斯生成自由能变; $a_{\text{Li}_2\text{O}}$ 为 Li_2O 活度。由文献[29]中的热力学数据计算得 $\Delta G_{\text{AmO(s)}}$ 在 923 K 下的值为 -481.1 kJ/mol 。

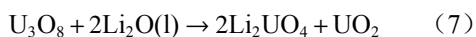
Kim 等[18]在研究乏燃料衰变热时指出,根据 Ahluwalia 等[27]的稀土元素自由能数据,稀土元素的氧化物大多不能被锂还原为金属。稀土元素的氧化物通常以三氧化二合物的形式存在,在 LiCl 中倾向于与 Li_2O 反应生成稀土锂氧化物。 La_2O_3 与 LiCl 反应生成复合氧化物和氯氧化物。在 $\text{LiCl-Li}_2\text{O-Li}$ 体系中, CeO_2 被还原为 Ce_2O_3 而不是 Ce 。 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Y 、 Lu 和 Pr 的氧化物在 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 体系中形成配合物氧化物。

Park 等[24]在 650°C 下于 $\text{Li}_2\text{O-LiCl}$ 盐中使用 Li 还原 $1.5\sim 3 \text{ g}$ 的 RE_2O_3 , 结果列入表 2。由表 2 可知: 当不施加外界电势的条件下, 实验验证了金属锂不能完全还原稀土氧化物, 一方面可能是由于在热解过程中 Li_2O 浓度过高 ($w \approx 1\%$), 而根据表 3 的热力学计算结果可以看出, 完全还原需要氧化物溶解度低于 0.5% , Li_2O 抑制了还原反应进行; 另一方面可能是缺少额外的驱动力(如搅拌或电场力), 导致离子迁移速率较低。

已有的热力学研究表明, 除部分 RE 元素氧化物外, 其余乏燃料氧化物均能被 Li 还原, 且还原反应趋势随 Li_2O 浓度减小而增加。在温度升高时, 产物再氧化趋势增加, 不利于还原进行。通过实验结合热力学计算可补充未知的中间产物吉布斯生成自由能数据, 为后续的反应机理研究提供参考。由于热力学仅能通过理论计算判断反应可能性, 无法判断最终还原率, 也无法预测生成不稳定产物的副反应趋势, 故需要从还原反应机理以及动力学来对锂还原作进一步研究。

2.2 还原反应机理

ANL[31]在对比 UO_2 与 U_3O_8 还原实验中发现, 当载入 U_3O_8 至 $w(\text{Li}_2\text{O})$ 为 $1\%\sim 1.5\%$ 的熔盐中, 未通电情况下, 熔盐中 $w(\text{Li}_2\text{O})$ 下降至 $0.23\%\sim 0.17\%$ 。ANL 的研究人员将这种减少归因于铀酸锂的形成(式(7))。



根据 HSC chemistry 中热力学数据, 该反应在 650°C 时的吉布斯自由能变化为 -251.96 kJ/mol , 表明该反应极有可能自发发生。在加入 Li 后进行还原(式(8))。



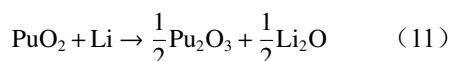
当以预设的 Li_2O 浓度向 LiCl 熔盐中载入 UO_2 时, ANL 的研究人员也观察到熔体中 Li_2O 浓度的下降, 但幅度要小得多, 可以忽略不计。与其相类似的, KAERI[32]在 650°C 未通电的情况下发现预处理 U_3O_8 的中间产物 U_2O_5 同样会与 Li_2O 生成对应的铀酸锂(式(9))。



关于铀氧化物与锂化合物反应生成铀酸锂 $\text{Li}_x\text{U}_y\text{O}_z$ 的具体表达式, 目前研究中存在 U(IV) 、 U(V) 以及 U(VI) 三种价态的形式(六价铀目前仅存在于电解还原过程), 虽然铀的价态不同, 但其在反应过程中均有相似的行为, 随着预处理时间的增加, 铀酸锂含量先增加后逐渐减小直至基本无法检测, Kovba 等[33]将其描述为热解离过程, 但解离温度需达到 1000°C 左右, 与 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 体系温度相差较大, 铀酸锂的具体转化过程及机理仍然有待研究。Usami 等[17]使用热解草酸铀制备的 PuO_2 (粒径 $2\sim 60 \mu\text{m}$)作为样品在 650°C 下分别在外加 Li_2O (质量分数为 6.3%)以及纯 LiCl 熔盐中进行还原实验。Usami 等[17]认为, 根据 PuO_2 减少量与 Li 加入量呈线性关系结果, PuO_2 应未与 Cl 或 Li 形成任何中间产物, 因为: (1) 当 PuO_2 与 Li 形成 LiPuO_2 时, 反应方程式为式(10):



复合反应并不会产生 Li_2O , 导致 Li_2O 生成浓度低于预期, 中间产物阶段斜率降低; (2) 当 PuO_2 未被完全还原而是被从 Pu(IV) 还原为 Pu(III) , 则反应方程如式(11)所示:



反应生成 Li_2O 为预期产量的四分之一, 同样会导致 Li_2O 浓度低于预期, 中间产物阶段斜率降低; (3) 当 PuO_2 与 Cl 反应生成氧氯化物时(式(12)):

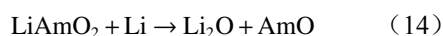


反应生成 Li_2O 为预期产量的一半, 仍不符合实验结果。虽然最终生成的 Li_2O 与加入的 Li 量相对应, 但在加入 Li 时, 熔盐的温度都会有 $1\sim 2^\circ\text{C}$ 的降低, 而本身的还原反应为放热反应, 故推断

实验过程可能存在其他副反应。与此类似的, Usami 等^[23]在 650 °C 的 Li_2O - LiCl 熔盐中还原 1.08 g 的 AmO_2 , 经 100 r/min 搅拌数小时后, 通过加入 20 mg 的 Li 开始还原。每 2~3 h 从坩埚中取出 100~200 mg 的盐样品进行分析, 结果示于图 4。由图 4 可知: 在实验初期, 虽然消耗了添加的 Li, 但 Li_2O 的量并没有增加(图中折线 S1)。这意味着 AmO_2 和 Li 反应时没有生成 Li_2O 。根据 Li 消耗的量推断出初期的反应可能为:



后续才生成 Li_2O , 反应为:



当 Li_2O 质量分数为 6.3% 时, 反应停止, 因此可以认为, 在含有 6.3% Li_2O 的 LiCl 中, AmO 不会被 Li 还原。为了重启实验, 在熔盐中重新添加 LiCl , 结果显示, 当 $w(\text{Li}_2\text{O})$ 在 5.1% 时, 反应继续产生 Li_2O , AmO 被还原为金属(式(15))。

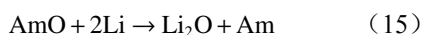


图 5 为熔盐中 Am 的浓度与时间的关系, 尽管数据点较为分散, 但参比图 4 可知: (1) 在高浓

度 Li_2O 条件下, Am(IV) 在 LiCl 中的溶解度高于其他价态; (2) LiCl 中稀 AmO 的还原和沉淀是一个较为缓慢的过程; (3) 金属 Am 在 LiCl 中的溶解度, 一定程度上取决于 LiCl 中 Li_2O 浓度。Pu、Am 混合氧化物还原中, Am 浓度一直保持在 100 mg/L 以下, 直到大约 50% 的 Pu 被还原, Am 单质才会开始增加。初始负载的 Am 约 90% 被回收到金属 Pu 相中。

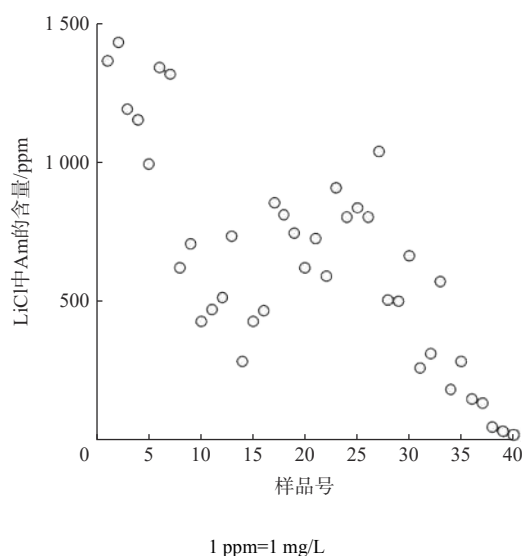


图 5 熔盐中 Am 的含量^[17]

Fig. 5 The content of Am in molten salt^[17]

综上所述, 氧化物乏燃料锂热还原的主要对象 U、Pu、Am 均会在还原前后发生不同程度的副反应, 对于稳定中间产物的定性监测可在实验中定期取样观察组分的 XRD 谱图, 由于副反应产物在还原剂足够的情况下最终均转化为金属单质, 对此最简单的解决办法应为延长还原时间以及增加投料比; 若需通过减少副反应来增加还原效率, 则应进一步探究中间产物的热力学或动力学过程, 从温度、中间产物溶解度等角度限制副反应进行。

2.3 氧化物乏燃料后处理动力学研究

(1) 锂源的溶解及扩散

锂作为乏燃料还原中的还原剂主体, 其投料形态、溶解过程以及在熔盐中的迁移均会对还原反应造成较大的影响。Gourishankar^[15]在研究还原工艺时发现影响锂在熔盐中溶解的主要因素之一是锂源与熔盐的接触面积。这种效应如图 6(a) 所示, 实验显示在一定范围内, 锂接触面积越大, 完全还原时间越短。含锂盐通过熔盐主

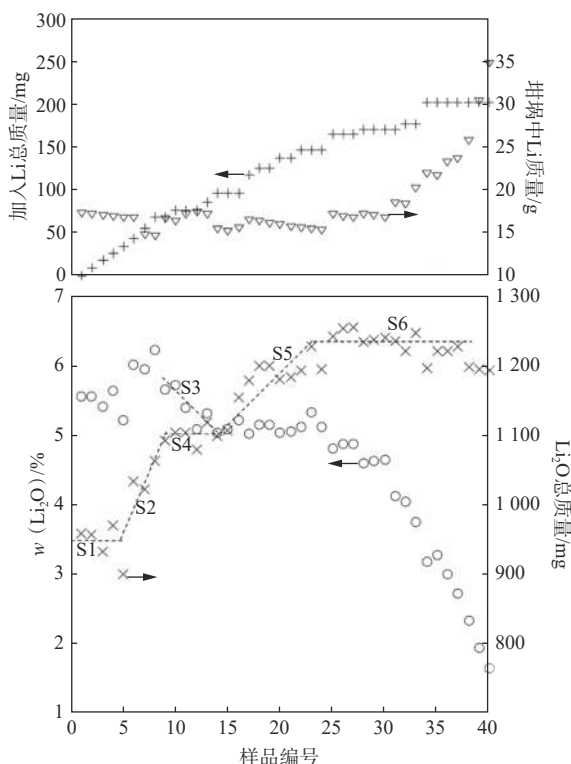


图 4 LiCl 中 Li_2O 的浓度和总量、Li 的加入量以及 LiCl 的总量^[23]

Fig. 4 Concentration and total amount of Li_2O in LiCl , the amount of Li added, and the total amount of LiCl ^[23]

体向金属筐内部的输送速率取决于筐厚度以及是否进行搅拌, 溶体搅拌对锂还原过程中的动力学影响如图 6(b) 所示, 使用更薄的筐以及搅拌

的溶体可以观察到更快的还原速率。除此之外, 搅拌还可能对锂的溶解以及氧化锂的扩散产生影响。

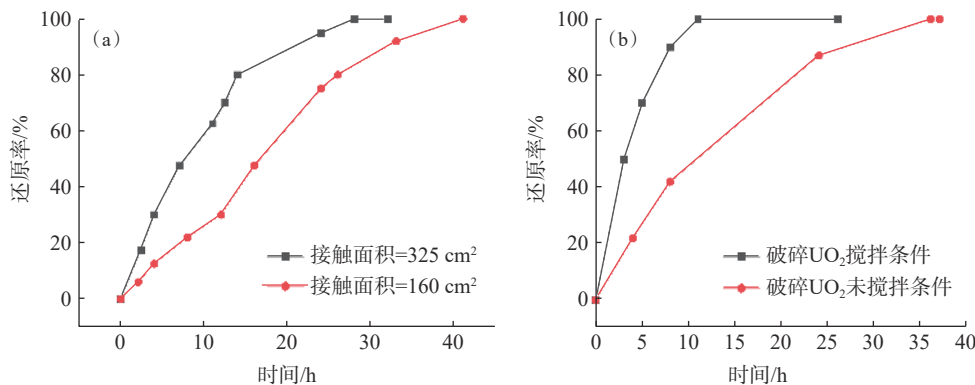


图 6 锂盐接触面积(a)和搅拌(b)对锂扩散的影响^[15]

Fig. 6 Influence of contact area(a) and stirring(b) on lithium diffusion^[15]

还原开始后, 当在反应的氧化物颗粒表面形成产物金属层时, 还原剂通过生成物金属层向反应(金属-氧化物)界面的输送也是重要的一步。这将受到锂通过产品金属的扩散率的影响。为了验证搅拌对这一步中锂传输速率的影响, 实验者将 UO_2 球团设置成 1 cm 的圆柱状, 且仅允许通过圆柱两端进行传质, 分别进行搅拌与不搅拌的实验。实验结果显示, 两次实验结果在分析方法的测量不确定度($\pm 5\%$)内是相同的。此条件下熔体搅拌并未产生显著影响, 表明 Li 通过产物层向待还原物界面扩散为整体反应的重要步骤(动力学决速步)且不受搅拌影响。Kitawaki 等^[22]对 Li 还原设备的性能测定实验中, 出现了 20~60 h 时基本无还原的实验现象。在实验时视窗观察到无反应是由于部分 Li 未熔融进入 LiCl 中。针对这一问题, Usami 等^[23]对投料方案进行了改进, 将待用 Li 通过 10~20 次分批投入来避免 Li 团聚或溶解不均导致的反应停滞。

Bredig 等^[34]提出, 对于 Li 在 LiCl 熔盐中的溶解过程, 可分为物理溶解与胶体分散两个过程, 在 N_2 、 O_2 等气氛下在熔盐表面会生成部分 Li_3N 或 Li_2O , 其会作为乳化剂扩散至熔盐中, 一方面生成乳化剂消耗了部分 Li、另一方面乳化剂的分散作用使得 Li 局部溶度过高的现象降低, 维持 Li 继续溶解。最终表现为在 N_2 、 O_2 气氛下 Li 的溶解度均有不同程度的上升。同时, 在熔盐或惰性气体中所含的部分结合水也会与 Li 反应从而

表现为 Li 溶解速率变快但溶解量变小。Bredig 等^[34]还指出, 因不同熔盐体系对 Li_3N 等乳化剂的亲和力不同, 其溶解量的最终表现也不同。当体系对乳化剂的亲和力小于 Li 与乳化剂的亲和力, 使得 Li_3N 与 Li 成团难以分散到熔盐中, 乳化剂的作用大大降低, Li 溶解度也会降低。对于 KCl-LiCl 体系, Li 对乳化剂亲和力与熔盐对乳化剂亲和力相近, 锂微粒能够稳定存在并分散。

在以往的研究中, 倾向认为 Li 在 LiCl 体系中是以 Li_2 的二聚体形式存在, 但此形态的物质具有 D_{oh} 对称性^[35-36], 特殊的轴对称结构使得其不表现出偶极矩, 因而与纯电介质不混溶, 且在实验结果的拉曼谱线中并未观察到其特征信号(图 7^[37]), 而是观察到 302.8 cm^{-1} 的 Li_8 团簇峰^[38]。此外, Li_8 团簇结构中价电子的移动受到束缚, 很好地解释了 Li-LiCl 体系的电导率远低于用于描述金属-盐溶液中电子迁移率的 F^- 中心模型所预测的电导率的现象。Merwin^[39]在研究中指出, 在 Li-LiCl 界面可检测到形成的热稳定性相对较高的 Li_2Cl 。Li 在 LiCl- Li_2O 体系中存在的状态至少为物理溶解 Li、亚卤化物和 Li 纳米团簇分散现象的叠加, 并不适用于现有提出的任何一种金属-金属盐模型, 这一叠加的溶解状态导致了现有文献中对 Li 在氯盐中溶解度数据各不相同的情况(表 4)。

(2) 乏燃料氧化物的溶解及形态

与锂类似, 乏燃料氧化物的溶解与形态同样也为反应的关键因素。Bychkov 等^[19]研究了

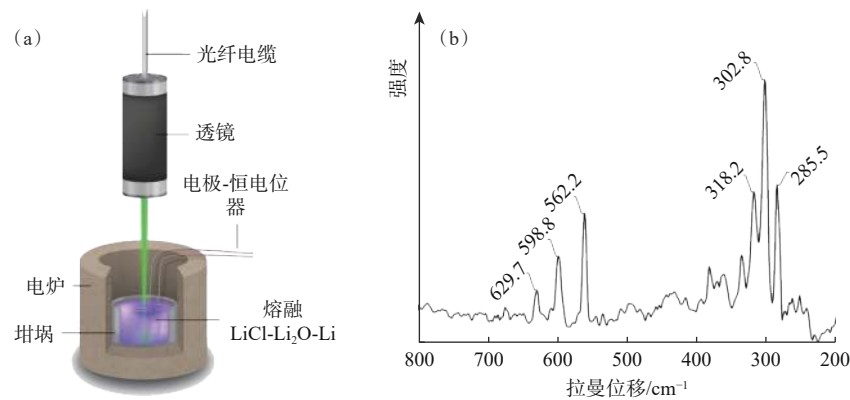


图7 垂直实验装置(a)以及拉曼谱图(b)^[37]

Fig. 7 Vertical experimental setup(a) and Raman spectrum(b)^[37]

表4 金属锂在氯化锂熔盐中的溶解度

Table 4 Solubility of lithium metal in LiCl molten salt

熔盐体系	温度/℃	溶解度/%	参考文献
LiCl	640~1000	0.5~2	[40]
LiCl	662~850	0.66~1.22	[34]
LiCl-KCl	450~850	0.083~0.65	[34]
LiCl-(0~4% ¹⁾ Li ₂ O	660	0.66~1.14	[41]
LiCl	650	0.36~0.93 ²⁾	[42]
LiCl-KCl	550~650	0.35~0.75 ²⁾	[42]
LiCl	678	4.8 ²⁾	[43]
LiCl	650~800	0.238~5.777	[44]
LiCl-(0~2.7% ³⁾ Li ₂ O	670	0.02~0.57 ³⁾	[45]

注: 1)摩尔分数;
2)mol/kg;
3)质量分数

U₃O₈ 在熔盐中放置的预处理方法对还原过程的影响,发现在预处理 24 h 后进行投料反应,仅在 3 h 内还原率就达到了 90% 以上,大大加快了反应效率及最终转化率。为进一步探究预处理的影响机制,在预处理阶段,测定了熔盐中铀氧化物的形态及还原率,结果列入表 5。

随着预处理时间的增加,氧化物部分被还原,且氧铀系数比越来越趋近于 2,根据 Voronov 等^[46]

表5 铀氧化物的形态及还原率随时间变化^[19]

Table 5 Changes in the morphology and reduction rate of uranium oxides over time^[19]

在熔融氯化锂中处理时间/h	还原率/%	氧铀系数比
0	0	2.67
8	3.3	2.58
11	4.3	2.55
24	14.1	2.29

在高温下的铀氧化物研究,在温度高于 600 ℃ 时,氧铀系数比为 2~2.25,则铀氧化物以 UO_{2+x} 和 U₄O₉ 的形式存在,如果氧铀系数比为 2.25~2.67,那么铀氧化物以 U₄O₉ 和 UO_{2.6} 的形式存在。在氧气分压为 0.66~1.33 kPa 时,铀氧化物的热分解过程中,只有氧气进入气相,成分接近 UO₂。虽然 Bychkov 等^[19] 对预处理过程进行了分析,但并未指出还原率增加与铀氧化物形态改变之间的关联。Wenz^[47] 也指出,在熔盐中 U₃O₈ 最初形成可溶性相,该相缓慢分解为不溶性 UO₂,后续可进一步分析预处理的作用机理。表 6 统计了国内外近年来测得铀氧化物在氯化物熔盐中的溶解度,可对锂热还原铀氧化物动力学过程做进一步的参考。

(3) 氧化锂的溶解及扩散

Cherginets^[54] 的研究表明, Li₂O 在 LiCl 中几乎

表6 铀氧化物在氯化物熔盐中的溶解度

Table 6 Solubility of uranium oxides in chloride molten salts

氧化物	熔盐体系	温度/℃	溶解度/%	参考文献
UO ₂	LiCl-KCl	450	3.7×10^{-5}	Chiotti等 ^[48]
UO ₂	LiCl	800	10^{-5}	ANL ^[47]
UO ₂	MgCl ₂	800	10^{-4}	ANL ^[47]
UO ₂	CaCl ₂	800	4×10^{-5}	ANL ^[47]
UO ₂	CaCl ₂ -MgCl ₂	800	10^{-4}	ANL ^[47]
UO ₂	NaCl-UCl ₃ -UCl ₄	650	0.1~0.3	Chiotti等 ^[48]
UO ₂	LiCl-KCl	800	$5 \times 10^{-3(1)}$	Kobayashi等 ^[49]
UO ₂	LiCl-KCl	550	2.3×10^{-6}	Martinot等 ^[50]
UO ₂	MgCl ₂	877	1.27×10^{-2}	Dai等 ^[51]
UO ₂	CaCl ₂	1000	.(2)	Dai等 ^[51]
UO ₂	AlCl ₃	216	>4	Dai等 ^[51]
UO ₂	UCl ₄	545	6.9	Yang等 ^[52]
U ₃ O ₈	LiCl-KCl	500	$5 \times 10^{-4(1)}$	Kobayashi等 ^[49]
U ₃ O ₈	LiCl	650	.(2)	Park等 ^[53]

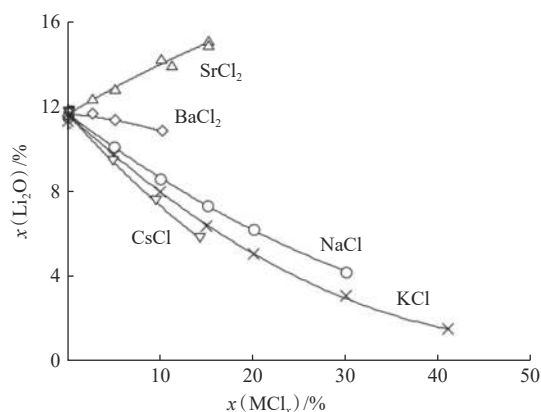
注: (1)质量分数;

(2)低于检出限

完全解离,其在熔盐中以Li⁺和O²⁻的形式存在,而O²⁻浓度及扩散会对还原反应产生显著影响。Sakamura^[55]发现当在LiCl中额外加入碱金属氯化物时,Li₂O的溶解度随碱金属的原子序数增加而减小(图8),对于部分碱土金属如Ba²⁺的加入也会使Li₂O溶解度略微下降。原因为除Li外碱金属以及部分碱土金属氧化物的 $\Delta G_f^\ominus$ 比Li₂O的更正,加入后会部分取代O²⁻周围的Li从而降低熔盐中O²⁻稳定性。当使用非纯LiCl作为还原熔盐时,由于Li₂O溶解度较低,过量的Li₂O会保留在金属-金属氧化物界面无法进行有效迁移,导致局部浓

度过大,反应停滞,最终致使无法彻底还原。Li₂O在氯盐中的溶解度列入表7。

为探究Li₂O在还原过程中的行为以及对反应的影响,Usami等^[17]在650℃下热还原由溶胶-凝胶法制备的2.322 g粒径为200 μm的烧结UO₂芯块,以及使用热解草酸铈制备的PuO₂(粒径2~60 μm),还原过程分别在纯LiCl以及外加Li₂O(w=6.3%)的LiCl熔盐中进行。在到达饱和溶解度之前,Li₂O浓度与Li加入量近似呈线性关系。对于PuO₂线性关系与铀相似。对于初始在Li₂O-LiCl体系中的PuO₂实验,结果如图9所示。当Li₂O质量分数达到8.4%时不再继续溶解于

图8 923 K下Li₂O溶解度与加入氯盐的关系^[55]Fig. 8 Relationship between the solubility of Li₂O and the types of chloride salts added at 923 K^[55]表7 Li₂O在氯盐中的溶解度Table 7 Solubility of Li₂O in chloride molten salts

熔盐体系	温度/℃	溶解度(w)/%	参考文献
LiCl	650~750	8.7~11.9	ANL ^[56]
LiCl-KCl	500~600	1.5~2.1	ANL ^[56]
LiCl	600~750	7.53~11.39	Usami等 ^[57]
LiCl-KCl	400~650	0.708~12	Kado等 ^[58]
LiCl-KCl	650	0.47~11.3	Sakamura ^[55]
LiCl	600~650	9.8~11.5 ⁽¹⁾	Kovrov等 ^[59]
LiCl-KCl	600~650	3.5~7.4	Kovrov等 ^[59]
LiCl	650	8.8	Mishra等 ^[60]

注: 1)摩尔分数

LiCl 中, 此时反应虽仍在进行但还原速率较慢, 在该时刻加入 2.1 g 的 LiCl 并稀释后, 还原率瞬间上升至约 99%。实验证明即使 Li_2O 浓度达到饱和时, PuO_2 的还原反应依旧在进行。

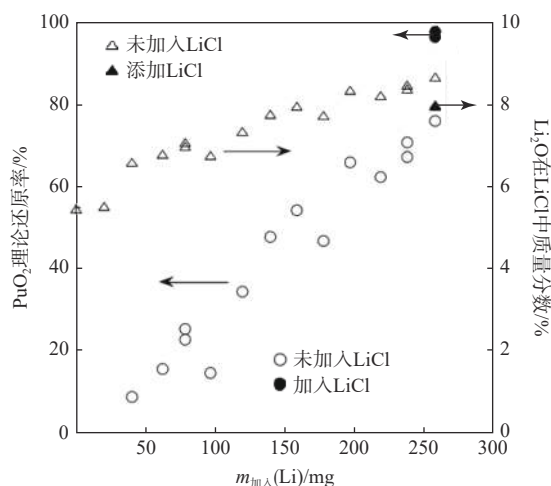
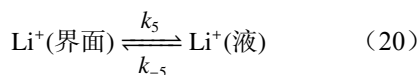
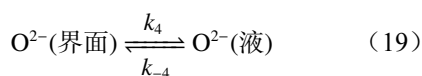
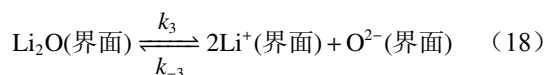
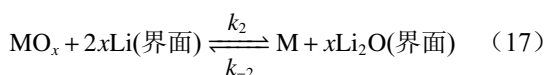
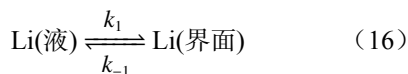


图9 Li_2O -LiCl 体系 Li_2O 浓度及还原率与 Li 加入质量的关联图^[17]

Fig. 9 Correlation diagram of Li_2O concentration and reduction rate with Li addition quality in Li_2O -LiCl system^[17]

除此之外, Usami 等^[17]在进行含 U、Pu、Am 的 MOX 还原实验中发现, 乏燃料中 Am 的还原行为一般伴随着 Pu 进行, PuO_2 中 AmO_2 的行为取决于 LiCl 中 Li_2O 的浓度。在 $w(\text{Li}_2\text{O})$ 为 1.8% 的条件下, AmO_2 被还原, 但在接近饱和 ($w \approx 8.4\%$) 时不被还原。在进一步研究 AmO_2 的还原过程时, Usami 等^[23]发现, 只有控制 $w(\text{Li}_2\text{O})$ 在 5.1% 以下时, AmO_2 才能被完全还原。

对于整个还原反应的动力学过程如式(16)—(20)。



其中传质过程由于体系中 Li^+ 浓度较大, 式(20)的过程基本不发生变化, 故式(19)的过程中 O^{2-} 的传质对反应速率影响尤为重要。而扩散系数 D 作

为评价传质速率的关键参数, 许多学者对此进行了研究(表8)。Choi 等^[63]认为其研究中氧离子扩散系数与其他作者报道的差异来源于熔体中氧离子浓度的差异。在早期研究中, 许多研究者将 Li_2O 浓度近似看作氧离子浓度, 为了方便比较, 表8中标注了部分体系中 Li_2O 浓度。比较相似研究的数据可以看出, 在某种程度上, 扩散系数与 Li_2O 浓度成负相关, 但具体影响机制有待进一步研究。

但林阳等^[71]开展了从微观角度上影响 O^{2-} 在熔盐中扩散系数的研究, 发现在 CaCl_2 体系中由于静电吸引的作用, 熔盐中 Ca^{2+} 会在 O^{2-} 周围形成正电配位层, 并束缚了 O^{2-} 的扩散; O^{2-} 从形成的 Ca^{2+} 配位层中逸出需要越过的能垒约为 1.7 J。若参照此理论, 熔盐中 Li^+ 浓度增加也势必会导致扩散系数下降, 这种规律在 LiCl - Li_2O 体系中与 Joseph 等^[62]的推断结果相一致, 此现象在其他文献中并未提及, 后续研究可参照其理论验证其他碱金属的作用机理。此外, 从宏观角度, Hermann 等^[72]发现, 作为待还原乏燃料载体的金属筐结构同样会影响氧离子扩散, 铀氧化物还原到金属的程度在不锈钢丝网筐明显高于烧结金属筐, 金属筐对氧离子迁移的影响可在金属筐周围取样测定 Li_2O 浓度梯度来进行评估。

(4) 锂还原动力学模拟

Simpson 等^[73]采用了 Karell 等^[74]的缩芯模型原理, 模拟了阿贡国家实验室中试规模的锂还原氧化铀系统模型, 希望能够预测燃料粒度、液体流速、锂浓度和燃料篮几何形状对实现燃料完全转化所需时间的影响。利用缩芯动力学模型, 可以得到在填充床层的任意位置中, 球形 UO_2 球团内锂消耗的固有速率 $\mathfrak{R}$ 为式(21):

$$\mathfrak{R} = \frac{3D(1-\varepsilon)C_{\text{Li}}^{\text{sat}}}{R_p^2 \left(1 - \frac{R_p}{r_c}\right)} \quad (21)$$

通过有限差分法, 假设在没有外部扩散阻力的情况下, 对于球形粒子解得理想反应时间 (τ_{ideal}) 如式(22):

$$\tau_{\text{ideal}} = \frac{2\rho R_p^2}{3\alpha_w D C_{\text{Li}}^{\text{sat}}} \quad (22)$$

其中: R_p , 粒子半径; ε , 颗粒孔隙率; r_c , 未反应粒子的核半径; $C_{\text{Li}}^{\text{sat}}$, 熔盐中 Li 浓度; ρ , 给定燃料球团的密度; D , 粒子内扩散率; α_w , UO_2 相对分子质

表8 氧离子在氯化物熔盐中的扩散系数

Table 8 Diffusion coefficient of oxygen ions in chloride molten salts

熔盐体系	工作电极	温度/K	w(Li ₂ O)/%	10 ⁶ D/(cm ² ·s ⁻¹)	参考文献
LiCl	Au	923	0.17~0.29	1.1/2.3 ¹⁾	Yao等 ^[61]
90%LiCl-10%KCl ²⁾	Au	923	0.11~0.14	1.5/3.8 ¹⁾	Yao等 ^[61]
80%LiCl-20%KCl ²⁾	Au	923	0.11~0.14	3.8/9.6 ¹⁾	Yao等 ^[61]
70%LiCl-30%KCl ²⁾	Au	923	0.11~0.14	6.4/14.0 ¹⁾	Yao等 ^[61]
60%LiCl-40%KCl ²⁾	Au	923	0.11~0.14	8.5/16.1 ¹⁾	Yao等 ^[61]
LiCl	Pt	923	1.0	0.453	Joseph等 ^[62]
LiCl	Pt	923	0.2 ²⁾	31.6	Choi等 ^[63]
LiCl	Pt	923	0.1 ²⁾	40	Sakamura ^[64]
80%LiCl-20%KCl ²⁾	Pt	923	1.6 ²⁾	17.2	Mullabaev等 ^[65]
80%LiCl-20%KCl ²⁾	NiO	923	0.65 ²⁾	8.85	Mullabaev等 ^[65]
42%LiCl-58%KCl ⁴⁾	Mo	923	1.0	20	Ji等 ^[5]
LiCl		923	3.85 ⁵⁾	3.28 ⁵⁾	Park等 ^[66]
LiCl-KCl-CsCl	BDD	773	0.1~0.7 ²⁾	1.3	Kado等 ^[67]
LiCl-KCl-CsCl	GC	773	0.1~0.7 ²⁾	2.9	Kado等 ^[67]
LiCl-KCl	Pt	723	1.0~4.9 ³⁾	4.6	Uchida等 ^[68]
LiCl-KCl	SnO ₂	723	4.9~12.9 ³⁾	4.0	Uchida等 ^[68]
LiCl-KCl	Pt	673		2.4	Kanzaki等 ^[69]
LiCl-KCl		713		26 ⁵⁾	Janz等 ^[70]
LiCl-KCl		753		48 ⁵⁾	Janz等 ^[70]
LiCl-KCl		783		72 ⁵⁾	Janz等 ^[70]

注: 1)循环伏安法(CV)/方波伏安法(SWV);

2)摩尔分数;

3)mmol/L;

4)质量分数;

5)非工作电极法测定

量。假设通过盐与熔融锂源的充分接触,锂的饱和度和在大部分盐中保持不变,引入有效系数 η (η 为理想反应时间与真实反应时间(τ_{actual})之比),用来衡量模型的准确性(式(23))。

$$\eta = \frac{\tau_{\text{ideal}}}{\tau_{\text{actual}}} \quad (23)$$

Simpson等^[73]计算了不同粒径以及流速下有效系数 η 的值。随着粒径的增大和流量的增大,有效系数增大。随着粒径的增大,颗粒内扩散的时间开始增大,反应相对于液相传质变得越来越有限。随着流速的增加,液相中的传质速率变快,限制因素变少。不仅如此,他还发现在强制流体流过储篮的辅助下,实验装置的还原效果可以得到显著提高,因此反应时维持一定程度上的流速是必要的。

对氧化物乏燃料后处理锂热还原的动力学研

究表明,除温度外,反应物与产物的扩散同样会影响反应最终还原率。扩散过程的影响因素分别为:Li投料量,乏燃料氧化物形态,Li₂O含量,搅拌条件以及金属筐结构。同样的,乏燃料氧化物结构也会影响复相反应的液-固反应位点,对于待还原样品结构与预处理反应作用机制仍需设计实验作进一步探究。

3 熔盐中锂回收

针对干法后处理中锂消耗以及废盐产量较大的现状,人们提出了废盐电解回收锂的方案^[75],能够在现有技术的基础上,兼顾环境保护以及经济效益。熔盐电解回收锂的电化学研究数据较少,20世纪90年代仅有ANL^[76]、Karell^[16]与Ojima^[77]等发表了部分实验结果。Shin等^[78]对模拟氧化物乏燃料锂还原过程中排放的熔盐组成

中 LiCl 、 Li_2O 、 Cs_2O 和 CsI 、 CsCl 、 SrO 、 SrCl_2 的电解还原热力学数据进行分析, 并计算还原电位。Shin 等^[78] 还发现 Li_2O 在熔盐组分中先于 LiCl 电解还原, 但组分 Sr 的氯化物与氧化物还原电位与 Li 非常相近, 在实验中 Sr 极容易与 Li 同时在阴极析出。此外, 组分 CsO 与 Li_2O 的 C 还原电位同样非常接近。因此, 在进行电解还原回收 Li 之前, 应尽可能将组分中 Cs 、 Sr 等氧化物氯化, 再进行通电操作。

Hur 等^[79] 为解决筛网外部有锂沉积、且产生的锂难以从筛网中分离而导致回收率降低的问题, 设计了不锈钢 304 和多孔 MgO 作为阴极电解回收的方法。结果显示, 高的电流密度和 Li_2O 浓度能够使回收率增加, 提高 Li 回收过程的经济可行性。介于 Li_2O 对还原过程的负面影响, 其初始质量分数应控制在 3%~5% 较为适宜, 反应完成后, 镁膜中含锂量为 2.02 g, 回收率达 95% 以上。Masahiro 等^[80] 在氧化铝容器中, 电流密度为 0.13 A/cm^2 下使用液态 Cd 阴极电解氯化后的轻水堆乏燃料 270 min, 在 723 K 下 Li 在析出金属中质量分数达到 87%, 升温会导致 Li 富集度略有下降。

如何从氧化物乏燃料还原过程中排放的放射性熔盐废料中有效地回收锂, 是实现先进干法后处理技术的重要经济因素之一。目前从熔盐中回收锂的电化学数据较少, 且传统的熔盐回收锂存在盐分离和转移问题, 无法连续操作, Hur 等^[79] 的研究仅提出了半连续式回收锂的流程。未来高放熔盐中锂回收应在熔盐氯化处理后, 在高 Li_2O 含量以及高电流密度的工艺条件下, 开发出连续回收的工艺流程, 实现锂资源的高效循环再生。

4 总结与展望

锂热还原乏燃料能够在一定程度上实现资源的循环利用, 其使用的金属锂盐也能够进行再利用或电解回收。其具有对实验设备要求较低、回收效率高、工艺流程简单等优点。尽管现有的研究分别从热力学、动力学以及反应机理层面上探究了还原的可行性, 确定了部分存在的中间反应并分析了还原率的影响因素, 提出了熔盐电解回收锂半连续式工艺流程, 对我国乏燃料干法后处理发展具有重要意义, 但仍存在如下亟待解决的问题:

(1) 理论研究方面

某些锕系元素多步骤还原机理尚不明确; 在

氯化物熔盐中部分反应物(如锂)可能存在多种形态, 其形成方式以及转换条件暂不清晰; 缺少验证性实验用于补充中间还原产物的热力学数据; 实验条件诸如搅拌、预热处理的作用机理还有待进一步研究;

(2) 工艺流程方面

在试验规模方面, 缺少中间量级(100~1000 g 级)乏燃料氧化物还原实验相关数据; 实验过程中仍存在锂高温下部分蒸发、还原产物流失以及乏燃料中某些组分共存会对还原效率产生影响的问题; 除极少设备研究外, 热还原流程的工艺条件研究存在不足, 许多工艺参数例如搅拌转速、热处理时间均有待研究和补充。

未来锂热还原相关研究可能在现有文献的基础上, 聚焦参与反应物质在熔盐中的行为状态以及层向反应(金属-氧化物层)中锂还原及迁移行为等方面, 设计新的热还原设备和工艺流程, 针对还原条件制定系统的分析标准, 最终达到能够量化整个还原过程、控制反应趋势、提高后处理效率的目标。

参考文献:

- [1] 陆浩然, 高彬, 李林蔚, 等. 中国核能发展与展望 (2023)[R]. 北京: 中国核能行业协会, 2023.
- [2] Lee S K, Kim S W, Jang J H, et al. Dissolution behavior of simulated spent nuclear fuel in LiCl-KCl-UCl_3 molten salt[J]. *Sci Technol Nucl Install*, 2021, 2021: 9048775.
- [3] 林如山, 何辉, 唐洪彬, 等. 我国乏燃料干法后处理技术研究现状与发展[J]. *原子能科学技术*, 2020, 54(增刊 1): 115-125.
- [4] Chamberlain J L, Burak A J, Gonzalez M, et al. Process engineering challenges for the development of electrolytic reduction of uranium oxide in molten $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ [J]. *ECS Trans*, 2020, 98(10): 11-17.
- [5] Ji N, Zhu T, Peng H, et al. The electrolytic reduction of Gd_2O_3 in $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ molten salt[J]. *J Electrochem Soc*, 2021, 168(8): 082512.
- [6] Shishkin A V, Shishkin V Y, Salyulev A B, et al. Electrochemical reduction of uranium dioxide in $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ melt[J]. *Atom Energy*, 2021, 131(2): 77-82.
- [7] 杜云峰, 唐浩, 廖俊生. 熔盐电脱氧法还原 UO_2 的研究进展[J]. *稀有金属*, 2020, 44(4): 352-362.
- [8] 钟宇科. 二氧化铀的电解还原与铀的电解精炼研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2022.
- [9] Du Y, Tang H, Shao L, et al. Preparation of stoichiometric uranium dioxide(UO_2 . 000) via electro-reduction method in

- LiCl molten salt[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2022, 331(4): 1601-1608.
- [10] Cao G, Herrmann S, Li S, et al. Development of a Li_2O sensor based on a yttria stabilized zirconia membrane for oxide reduction in a molten $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ electrolyte at 650°C [J]. *Nucl Technol*, 2020, 206(4): 577-586.
- [11] Morrow M, Williamson M, Smith N, et al. Understanding the effect of operating conditions on UO_2 reduction efficiency in molten $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ salts[C]//Transactions of the American Nuclear Society, November 16-20, 2020, AMNS, 2020.
- [12] Sutar H, Sahoo A. Computational simulation of unsteady state heat transfer in externally heated magnesio thermic reduction reactor: an overview(CSUHEMTRR)[J]. *Int J Chem Eng Appl*, 2011: 212-215.
- [13] Sharma R A. Pyrochemical processes for producing Pu, Th and U metals with recyclable byproduct salts, US94195992A [P/OL]. 1992.
- [14] Sakamura Y, Kurata M, Inoue T. Electrochemical reduction of UO_2 in molten CaCl_2 or LiCl [J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(3): D31.
- [15] Gourishankar. Application of lithium in molten-salt reduction processes, ANL/CMT/CP-96895[R]. Argonne: Argonne National Lab, 1998.
- [16] Karell E J, Pierce R D, Mulcahey T P. Treatment of oxide spent fuel using the lithium reduction process, ANL/CMT/CP-89562; CONF-9606116-12[R]. Argonne: Argonne National Lab, 1996.
- [17] Usami T, Kurata M, Inoue T, et al. Pyrochemical reduction of uranium dioxide and plutonium dioxide by lithium metal[J]. *J Nucl Mater*, 2002, 300(1): 15-26.
- [18] Kim I S, Seo C S, Shin H S, et al. Characteristics of reduced metal from spent oxide fuel by lithium[J]. *Nucl Eng Technol*, 2003, 35(4): 309-317.
- [19] Bychkov A V, Ishunin V S, Kormilitsyn M V. Reduction of uranium oxides with lithium in a lithium chloride melt[J]. *Radiochemistry*, 2009, 51(5): 464-468.
- [20] Laidler J, Myles K, Green D, et al. Chemical technology division annual technical report, ANL-96/10[R]. Argonne: Argonne National Lab(ANL), 1995.
- [21] Kato T, Usami T, Kurata M, et al. Chemical reduction of SIM MOX in molten lithium chloride using lithium metal reductant[J]. *Z Für Naturforschung A*, 2007, 62(9): 513-523.
- [22] Kitawaki S, Shinozaki T, Fukushima M, et al. Recovery of U-Pu alloy from MOX using a pyroprocess series[J]. *Nucl Technol*, 2008, 162(2): 118-123.
- [23] Usami T, Kato T, Kurata M, et al. Lithium reduction of americium dioxide to generate americium metal[J]. *J Nucl Mater*, 2002, 304(1): 50-55.
- [24] 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.
- [25] Choi E Y, Heo D H. Reduction of zirconium oxide compounds by lithium metal as a reductant in molten LiCl salt[J]. *J Nucl Mater*, 2018, 512: 193-198.
- [26] 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*, 2006, 43(5): 587-595.
- [27] Ahluwalia R K, Geyer H K. The GC computer code for flow sheet simulation of pyrochemical processing of spent nuclear fuels[J]. *Nucl Technol*, 1996, 116(2): 180-195.
- [28] Pankratz L B, Mrazek R V. Thermodynamic properties of elements and oxides[M]. US: US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1983.
- [29] Barin I, Platzki G. Thermochemical data of pure substances[M]. 3rd ed. New York: VCH, 1995.
- [30] Hur J M, Hong S S, Lee H. Reduction of U_3O_8 to U by a metallic reductant, Li[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2010, 284(1): 7-11.
- [31] Barnes L A, Willit J L. Direct electrolytic reduction of UO_2 vs. U_3O_8 [C]//Proceedings of GLOBAL 2007 Conference on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems, 2007.
- [32] Park B H, Lee I W, Seo C S. Reduction of U_3O_8 in a high temperature molten $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ salt[J]. *J Chem Eng Jpn*, 2008, 41(4): 294-297.
- [33] Kovba L M, Golubenko A N. Lithium uranate(V) LiUO_3 [J]. *J Struct*, 1960, 1(3): 367-70.
- [34] Bredig M A, Johnson J W. Miscibility of metals with salts V: the rubidium-rubidium halide systems[J]. *J Phys Chem*, 1960, 64(12): 1899-1900.
- [35] Ishii S, Ohno K, Kawazoe Y, et al. *Ab initio* GW quasiparticle calculation of small alkali-metal clusters[J]. *Phys Rev B*, 2002, 65(24): 245109.
- [36] Boustani I, Pewestorf W, Fantucci P, et al. Systematic *ab initio* configuration-interaction study of alkali-metal clusters: relation between electronic structure and geometry of small Li clusters[J]. *Phys Rev B*, 1987, 35(18): 9437-9450.
- [37] Merwin A, Phillips W C, Williamson M A, et al. Presence of Li clusters in molten LiCl-Li [J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 25435.
- [38] Kornath A, Kaufmann A, Zoermer A, et al. Raman spectroscopic investigation of small matrix-isolated lithium

- clusters[J]. *J Chem Phys*, 2003, 118(15): 6957-6963.
- [39] Merwin A. Material interactions with molten LiCl-Li₂O-Li[D]. Reno: University of Nevada, 2016.
- [40] Nakajima T, Minami R, Nakanishi K, et al. Miscibility of lithium with lithium chloride and lithium chloride-potassium chloride eutectic mixture[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1974, 47(8): 2071-2072.
- [41] 渡辺信淳, 中西浩一郎, 中島剛. The dissolution of lithium in molten lithium chlorides[J]. 日本化学会誌, 1974(3): 401-404.
- [42] Nakajima T, Nakanishi K, Watanabe N. The dispersion of metallic lithium in various molten salts[J]. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1975, 1975(4): 617-621.
- [43] Nakajima T, Nakanishi K, Watanabe N. Study of emulsions in molten salts III: the concentration, stability and particle-size distribution of dispersed lithium in molten lithium chloride[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1976, 49(4): 994-997.
- [44] Liu J, Poignet J C. Measurement of the activity of lithium in dilute solutions in molten lithium chloride between 650 °C and 800 °C[J]. *J Appl Electrochem*, 1990, 20(5): 864-867.
- [45] Burak A J, Simpson M F. Measurement of solubility of metallic lithium dissolved in molten LiCl-Li₂O[J]. *Jom*, 2016, 68(10): 2639-2645.
- [46] Voronov N M, Sofronova R M, Voitekhova E A. Vysokotemperaturnaya khimiya oksidov urana i ikh soedinenii: high-temperature chemistry of uranium oxides and their compounds[C]. Argonne: Argonne National Lab, 1971.
- [47] Wenz D A, Wolson R D, Johnson I. Reduction of uranium dioxide in molten salt-metal systems[R]. Argonne: Argonne National Lab, 1968.
- [48] Chiotti P, Jha M C, Tschetter M J. Reaction of thorium and ThCl₄ with UO₂ and (Th, U)O₂ in fused chloride salts[J]. *J Less Common Met*, 1975, 42(2): 141-161.
- [49] Kobayashi F, Ogawa T, Okamoto Y, et al. Stability of UNCl in LiCl-KCl eutectic melt[J]. *J Alloys Compd*, 1998, 271: 374-377.
- [50] Martinot L, Fuger J. Determination of solubility products of various actinide oxides in the (Na-K)Cl and (Li-K)Cl eutectics and calculation of new potential-pO²⁻ diagrams[J]. *J Less Common Met*, 1986, 120(2): 255-266.
- [51] Dai S, Toth L M, Cul G D D, et al. Solubilities of uranium(IV) dioxide in magnesium chloride, calcium chloride, and aluminum chloride melts: a comparative study[J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(1): 220-223.
- [52] Yang Y S, Kang Y H, Lee H K. Estimation of optimum experimental parameters in chlorination of UO₂ with Cl₂ gas and carbon for UCl₄[J]. *Mater Chem Phys*, 1997, 50(3): 243-247.
- [53] Park B H, Park S B, Choi S H, et al. Selective separation of alkali and alkaline earth metal elements from U₃O₈-M_xO mixtures(M_xO = Cs₂O, SrO, and BaO) using a porous MgO filter in a molten LiCl[J]. *J Chem Eng Jpn*, 2006, 39(6): 609-615.
- [54] Cherginets V L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten alkaline halogenides: a consideration of potentiometric studies[J]. *Electrochim Acta*, 1997, 42(10): 1507-1514.
- [55] Sakamura Y. Solubility of Li₂O in molten LiCl-MCl_x(M=Na, K, Cs, Ca, Sr, or Ba) binary systems[J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(9): E135.
- [56] Battles J, Myles K, Laidler J, et al. Chemical technology division annual technical report, 1992[R]. Argonne: Argonne National Lab, 1993.
- [57] Usami T, Kurata M, Inoue T, et al. Pyrometallurgical reduction of unirradiated TRU oxides by lithium in a lithium chloride medium[C]. *Pyrochemical Separations*, 2000: 165.
- [58] Kado Y, Goto T, Hagiwara R. Dissolution behavior of lithium oxide in molten LiCl-KCl systems[J]. *J Chem Eng Data*, 2008, 53(12): 2816-2819.
- [59] Kovrov V A, Mullabaev A R, Shishkin V Y, et al. Solubility of Li₂O in an LiCl-KCl melt[J]. *Russ Metall*, 2018(2): 169-173.
- [60] Mishra B, Averill W A. Actinide processing: methods and materials, CONF-940204[R]. Warrendale, PA(United States): The Minerals, Metals and Materials Society, 1994.
- [61] Yao B, Xiao Y, Jia Y, et al. Diffusion behavior of oxygen in the electro-deoxidation of uranium oxide in LiCl-rich melt[J]. *J Nucl Mater*, 2022, 562: 153582.
- [62] Joseph T B, Sanil N, Shakila L, et al. A cyclic voltammetry study of the electrochemical behavior of platinum in oxide-ion rich LiCl melts[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 139: 394-400.
- [63] Choi E Y, Lee J W, Park J J, et al. Electrochemical reduction behavior of a highly porous SIMFUEL particle in a LiCl molten salt[J]. *Chem Eng J*, 2012, 207: 514-520.
- [64] Sakamura Y. Effect of alkali and alkaline-earth chloride addition on electrolytic reduction of UO₂ in LiCl salt bath[J]. *J Nucl Mater*, 2011, 412(1): 177-183.
- [65] Mullabaev A R, Kovrov V A, Kholkina A S, et al. Anode processes on Pt and ceramic anodes in chloride and oxide-chloride melts[J]. *Nucl Eng Technol*, 2022, 54(3): 965-974.
- [66] Park B, Kang D S, Seo C S, et al. Development of a mass transfer model and its application to the behavior of the Cs,

- Sr, Ba, and oxygen ions in an electrolytic reduction process for SF[J]. *J Nucl Fuel Cycle Waste Technol*, 2005, 3(2): 85-93.
- [67] Kado Y, Goto T, Hagiwara R. Thermodynamic and kinetic properties of oxide ions in a LiCl-KCl-CsCl eutectic melt[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(9): E90-E93.
- [68] Uchida I, Toshima S. Oxygen and chlorine electrodes on semiconductive SnO₂ in molten LiCl-KCl eutectic[J]. *J Appl Electrochem*, 1979, 9(5): 647-651.
- [69] Kanzaki Y, Takahashi M. The oxygen electrode in fused lithium chloride-potassium chloride eutectic containing oxide ion[J]. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1975, 58(2): 339-348.
- [70] Janz G J, Bansal N P. Molten salts data: diffusion coefficients in single and multi-component salt systems[J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1982, 11(3): 505-693.
- [71] 但林阳,刘楠,李泽全,等.熔盐电解法氧离子在氯化钙熔盐中的扩散动力学研究[J].*稀有金属材料与工程*,2021, 50(7):2409-2414.
- [72] Herrmann S D, Li S X, Serrano-Rodriguez B E. Observations of oxygen ion behavior in the lithium-based electrolytic reduction of uranium oxide, INL/CON-08-15165[R]. Idaho Falls, United States: Idaho National Lab(INL), 2009.
- [73] Simpson M F, Herrmann S D. Modeling the pyrochemical reduction of spent UO₂ fuel in a pilot-scale reactor[J]. *Nucl Technol*, 2008, 162(2): 179-183.
- [74] Karel E J, Gourishankar K V, Smith J L, et al. Separation of actinides from LWR spent fuel using molten-salt-based electrochemical processes[J]. *Nucl Technol*, 2001, 136(3): 342-353.
- [75] Li X, Luo P, Liu Z, et al. Recovery of rare earths and lithium from rare earth molten salt electrolytic slag by lime transformation, co-leaching and stepwise precipitation[J]. *Physicochem Probl Miner*, 2024, 60(2): 186333.
- [76] Neelameggham R, Priscu J. Lithium metal/alloy recovery from multi-component molten salt[P]. Off Gaz, 1985.
- [77] Ojima H. GLOBAL'97 International conference on future nuclear systems 燃料開発関係の概要報告, PNC TN1430 97-005[R]. Japan: Japan Atomic Energy Agency(JAEA) , 1997.
- [78] Shin Y J, Kim I S, Oh S C, et al. Lithium recovery from radioactive molten salt wastes by electrolysis[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2000, 243(3): 639-643.
- [79] Hur J M, Seo C S, Hong S S, et al. Semi-continuous electrowinning of LiCl-Li₂O molten salt[J]. *J Nucl Fuel Cycle Waste Technol*, 2004, 2(3): 211-217.
- [80] Masahiro S, Yoshiharu S, Takafumi S, et al. Method for lithium recovery from waste salt, JP19940011183[P/OL]. Central Res Inst of Electric Power Ind, Japan, 1994.