

LiCl-KCl 共晶熔盐中金属铀与氯化锌 的反应行为及机理

曾国智¹, 肖益群², 姚本林², 杨明帅², 贾红伟², 何 辉², 张 琳², 夏良树^{1,*}

1. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 为探究氯化锌(ZnCl_2)与金属铀制备 LiCl-KCl- UCl_3 初始熔盐体系的反应过程, 本工作拟在 500 °C 下的 LiCl-KCl 共晶熔盐中, 首先对可能反应进行热力学计算, 确定可能反应路径; 再通过循环伏安法和原位吸收光谱法原位监测金属铀与 ZnCl_2 的反应过程, 并观察反应过程中熔盐的颜色变化, 结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析样品中元素含量的变化, 对反应产物进行 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜能谱分析(SEM-EDS)表征, 综合确定反应行为和反应机制。研究结果表明: 在金属铀与 ZnCl_2 的反应过程中, Zn(II) 直接将铀金属氧化为 U(III) , 生成的 Zn 金属在铀金属表面形成 U-Zn 合金。 ZnCl_2 与金属铀制备的电解精炼初始熔盐体系 LiCl-KCl- UCl_3 过程, 反应在 240 min 达到平衡, 最终 Zn 质量分数维持在 0.01%。

关键词: LiCl-KCl 熔盐; UCl_3 ; ZnCl_2 ; 金属铀

中图分类号: TL241.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)03-0205-08

doi: 10.7538/hhx.2024.46.03.0205

Reaction Behavior and Mechanism of Uranium Metal With ZnCl_2 in LiCl-KCl Eutectic Molten Salt

ZENG Guo-zhi¹, XIAO Yi-qun², YAO Ben-lin², YANG Ming-shuai², JIA Hong-wei²,
HE Hui², ZHANG Lin², XIA Liang-shu^{1,*}

1. Institute of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China;

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

Abstract: In order to investigate the reaction process of using zinc chloride(ZnCl_2) and uranium metal to prepare the electrolytic refining initial molten salt system LiCl-KCl- UCl_3 . In LiCl-KCl eutectic molten salt at 500 °C, the thermodynamic calculation of the possible reaction was firstly carried out, the calculated results were used to determine the possible reaction path. The reaction process of uranium metal and zinc chloride was monitored by in-situ cyclic voltammetry and in-situ absorption spectroscopy. The color change of molten salt during the reaction was observed, and the change of element content in the sample was analyzed by ICP-MS. The reaction products were characterized by XRD and SEM-EDS. Summary all of them, the reaction behavior and reaction mechanism were finally determined. The results show that during the process of uranium metal and zinc chloride, Zn(II) directly oxidizes uranium metal to U(III) , and the resulting Zn metal forms U-Zn alloy on the surface of the uranium metal. The process of initial

molten salt system LiCl-KCl- UCl_3 prepared by zinc chloride and uranium metal reaches equilibrium within 240 min, the final mass fraction of Zn is maintained at 0.01%.

Key words: LiCl-KCl eutectic molten salt; UCl_3 ; ZnCl_2 ; uranium metal

根据我国核电中长期规划,我国将坚持“热中子反应堆-快中子反应堆-受控核聚变堆”的三步走核能发展战略,并“坚持核燃料闭合循环的技术路线”。金属燃料具有易制造、导热性高、裂变和增殖能力高以及多普勒反应性反馈小的优点,是未来高增殖比先进快堆的首选核燃料^[1]。快堆金属乏燃料由于具有燃耗深和易裂变材料含量高的特点,传统的水法后处理难以处理快堆金属乏燃料。高温熔盐干法后处理技术过程使用耐辐照的无机盐作为溶剂,故可处理燃耗深、比活度高、冷却期短的快堆乏燃料,是处理快堆金属燃料最具前景的干法后处理技术^[2-3]。

高温熔盐干法后处理技术过程中的电解精炼工艺过程,利用不同金属的氧化还原电位的差异,实现金属乏燃料中铀和超铀元素的提取,故电解精炼工艺是金属乏燃料高温熔盐干法后处理技术的关键技术。在电解精炼过程,金属乏燃料中的铀及较铀活泼的金属在阳极溶解,并进入LiCl-KCl- UCl_3 熔盐体系,同时熔盐中的铀在固态阴极上被还原为金属铀,从而实现金属铀的提取^[4]。由于 UCl_3 在电解精炼过程具有稳定阳极和阴极之间的初始槽电压的作用,并且其作为氧化剂将阳极篮中的锕系元素和镧系元素等金属状态转化为氯化物,故电解精炼前首先需要制备电解精炼初始熔盐体系LiCl-KCl- UCl_3 。目前,制备LiCl-KCl- UCl_3 的方法通常是由铀金属与氯化剂反应产生的,如HCl气体、 CdCl_2 、Cd与 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 。使用HCl气体会在制造设备中引起严重的腐蚀问题,而使用 CdCl_2 试剂用于制造大量 UCl_3 盐,该过程价格较为昂贵,且产生Cd金属废料^[5-7]。

ZnCl_2 作为一种更经济和环保的金属氯化试剂被得到关注^[8]。本工作将在LiCl-KCl熔盐中开展 ZnCl_2 作为氯化试剂与金属铀反应、制备LiCl-KCl- UCl_3 熔盐体系的过程研究,并探究其反应机制。通过计算金属铀与 ZnCl_2 的反应热力学数据,采用循环伏安法和原位吸收光谱法等监测金属铀与 ZnCl_2 的反应过程,利用X射线衍射(XRD)、扫描电镜能谱(SEM-EDS)表征反应结束后的熔盐底部的金属沉积物,并通过电感耦合等

离子体质谱(ICP-MS)确定反应过程中熔盐中各组分的含量变化,从而确定 ZnCl_2 制备 UCl_3 的反应行为和机制。

1 实验部分

1.1 试剂和装置

无水 ZnCl_2 (纯度99.9%)、AgCl(纯度99.9%)、浓硝酸(纯度 $\geq 67.5\%$),国药集团有限公司;LiCl(纯度99.7%),上海中锂股份有限公司;KCl(纯度99.8%),西陇化工有限公司;钼丝($\phi=1\text{ mm}$,纯度99.9%),Alfa-aesar(天津)有限公司;石墨棒($\phi=4\text{ mm}$,纯度99.9%),北京电碳厂;HCl气体(纯度99.9%)、高纯液氯(纯度99.9%),北京北氧有限公司;刚玉坩埚、刚玉管,巩义市颖辉高铝瓷厂;石英管,唐山市开平盛兴瓷厂;实验所用到的超纯水为自制。

Garmry-reference3000 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;AvaSpec-HSC1024*58TEC-EVO光谱仪(波长200~1160 nm,分辨率0.2~7 nm,杂散光0.5%,灵敏度44500/(\(\mu\text{W}\cdot\text{ms}\)),1024像素带一阶热电制冷背照式CCD探测器),北京爱万提斯有限公司。

1.2 熔盐的纯化过程和电极制备

熔盐的纯化过程:以51:49的摩尔比称量LiCl及KCl,置于刚玉坩埚中,加热至500℃,待熔盐充分熔融后,以0.2 L/min的速率向坩埚底部通入HCl气体进行鼓泡,2 h后停止鼓泡,将熔盐倒入陶瓷盘中冷却,备用。

电极制备:采用经由1000目和2000目的SiC砂纸打磨的Mo丝及石墨棒作为工作电极和对电极。采用自制Ag/AgCl Pyrex玻璃电极作为参比电极,制备过程如下:LiCl-KCl熔盐粉末与AgCl粉末以99:1的质量比混合均匀,将少量粉末转移至Pyrex玻璃管底部(高度大约1.5 cm),插入一根金属Ag丝,并使用高温陶瓷胶将玻璃管顶部密封。制备好的参比电极以氯气在石墨上的析出电位为参考进行标定和校正。

1.3 电化学实验原理图及实验方法

电化学实验原理图示于图1, 由Ag/AgCl作为参比电极、Mo丝作为工作电极和石墨棒作为对电极组成三电极体系。三电极底部没入待测熔

盐体系中, 熔盐体系置于程序控温电阻炉中, 测试系统整体在Ar气氛手套箱中(水氧质量分数均低于 10×10^{-6})。采用电化学工作站连接各电极, 进行电化学测量。

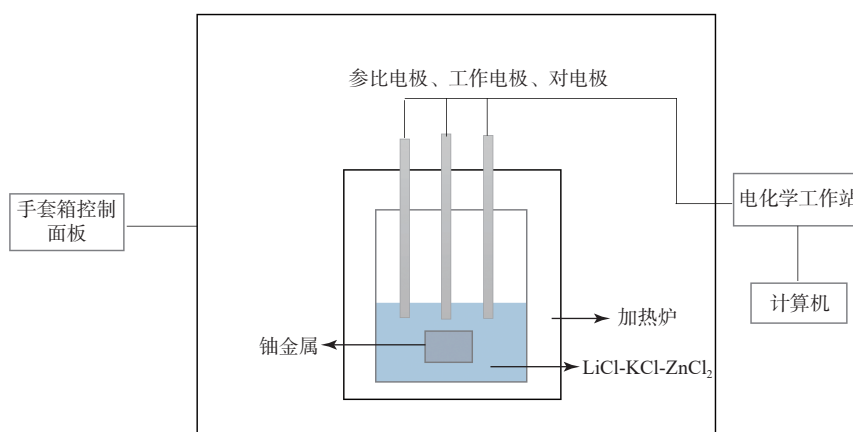


图1 电化学实验装置示意图

Fig. 1 Electrochemical experimental device diagram

实验过程: 称量处理后的LiCl-KCl熔盐100 g置于坩埚中, 在电阻炉中加热至500℃, 待到熔盐充分熔融后, 插入三电极, 对空白熔盐进行循环伏安测试。将2.3 g无水ZnCl₂加入LiCl-KCl熔盐中, 搅拌熔盐使其充分溶解, 测试熔盐的循环伏安曲线, 并采用刚玉棒进行取样。将经由1000目和2000目SiC砂纸打磨至光滑的铀金属(纯度≥99%, 圆柱体, 长2.6 cm, 直径0.7 cm), 用钼丝缠绕固定并留出一段用以悬挂。随后, 将缠绕后的铀

金属悬挂在熔盐之中(此时铀金属完全浸没于熔盐, 不和底部直接接触), 记录此时的时间, 即为ZnCl₂和金属铀开始反应的时间, 之后每隔一段时间, 对熔盐进行电化学测试及取样, 直至反应结束。

1.4 原位吸收光谱装置及实验过程

原位吸收光谱装置示意图示于图2。如图2所示, 原位吸收光谱装置主要由置于程序控温的电阻炉中的石英管的实验部分、光谱仪和计算机

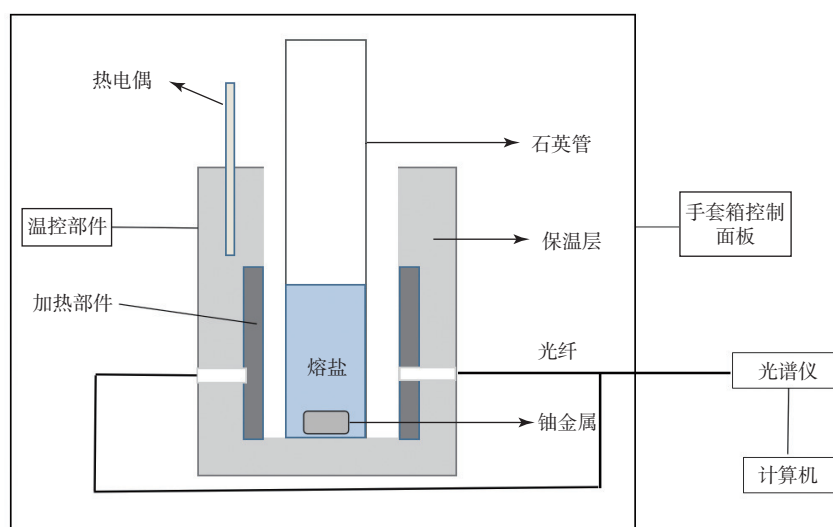


图2 原位吸收光谱装置示意图

Fig. 2 In-situ absorption spectroscopic device

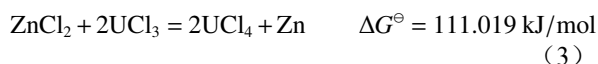
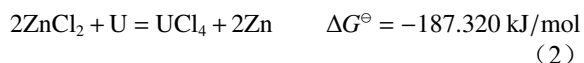
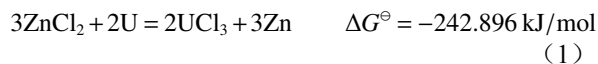
组成的测量部分构成,整个装置置于 Ar 气氛手套箱中(水氧质量分数均低于 10×10^{-6}),以保证惰性环境。

实验过程:称量 25 g 处理过的 LiCl-KCl 熔盐及 0.02 g 无水 ZnCl_2 置于石英管中,加热至 500°C ,待到熔盐充分熔融后,测量背景吸收曲线并扣除,随后加入少量的铀枝晶,开始反应。每间隔一段时间测量熔盐的吸收曲线,直至曲线无较大变化后,结束反应。

2 结果和讨论

2.1 反应过程热力学

ZnCl_2 与金属铀反应制备氯化铀的过程,主要是基于铀和锌离子之间氧化还原能力的差异,使其发生置换反应。在 LiCl-KCl 熔盐中,铀可能被氧化后以 U^{3+} 及 U^{4+} 两种形式存在。为探究反应过程中是否有 U^{4+} 的生成,以推测反应机理,本研究采用热力学计算软件—HSC Chemistry 9.0 对金属铀和 ZnCl_2 在 500°C 下可能发生的化学反应进行了标准吉布斯自由能(ΔG°)的计算,计算结果如下所示^[9]:

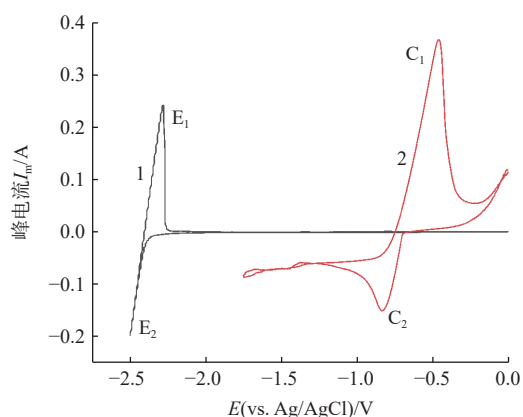


HSC Chemistry 9.0 计算结果表明,在 500°C 下,金属铀与 ZnCl_2 可能发生的反应中,反应(1)、(2)和(4)的标准吉布斯自由能均为负值,这些反应理论上均能发生,这说明反应过程中存在同时生成 U^{3+} 和 U^{4+} 的可能性。为进一步确定是否存在 U^{4+} 的生成,本研究拟采用循环伏安法及原位吸收光谱法原位在线监测 LiCl-KCl 熔盐中金属铀与 ZnCl_2 的反应过程。

2.2 反应过程的电化学监测

采用三电极体系测试 500°C 下的 LiCl-KCl 熔盐中添加无水 ZnCl_2 前后的循环伏安曲线,结果示于图 3。从图 3 可知:LiCl-KCl 熔盐在 $0 \sim -2.5 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) 的扫描范围内,仅出现 E_1/E_2 这一对氧化还原峰,其对应 Li^+/Li^0 在 Mo 电极上的氧化及还原过程^[10]。

往 LiCl-KCl 熔盐中加入 2.3 g 无水 ZnCl_2 后的



扫描范围: 1—LiCl-KCl, $0 \sim -2.5 \text{ V}$;

2—LiCl-KCl- ZnCl_2 , $0 \sim -1.75 \text{ V}$

图 3 LiCl-KCl 及 LiCl-KCl- ZnCl_2 循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry curves of LiCl-KCl and LiCl-KCl- ZnCl_2

循环伏安曲线上,在 $0 \sim -1.75 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) 范围,出现了一对氧化还原峰 C_1/C_2 。 C_1/C_2 对应的是 Zn/Zn^{2+} 在 Mo 电极上的氧化和还原^[11], C_1 氧化峰电流远高于 C_2 还原峰电流,这是由于越过还原峰继续负扫的过程中,还原过程依旧进行,越来越多的产物沉积在电极表面,导致正向扫描过程中,沉积金属的氧化过程受电化学控制,出现较高的氧化峰^[11-12]。

在 LiCl-KCl 熔盐中,金属铀与 ZnCl_2 反应过程的循环伏安曲线示于图 4。从图 4 可知:循环伏安曲线氧化还原峰的变化在 A、B、C 和 D 区域内,随着反应时间的增加,A 区域内的氧化还原峰逐渐增强,直至稳定;B 区域内的氧化还原峰先增强,后逐渐减弱至消失;C 区域内的氧化还原峰逐渐减弱,直至消失;D 区域内的氧化还原峰逐渐增强并稳定。区域 C 内出现的氧化还原峰对应不同浓度的 Zn/Zn^{2+} 在 Mo 电极上的氧化还原过程,区域 A 出现的氧化还原峰对应 U/U^{3+} 在 Mo 电极上的氧化还原过程,区域 D 出现的氧化还原峰对应 $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 在 Mo 电极上的氧化还原^[12-13],区域 B 内的氧化还原峰对应 U-Zn 金属间化合物的形成及氧化^[14]。

随着铀金属的加入,反应开始后,区域 C 内 Zn^{2+}/Zn 的氧化还原峰电流随着反应时间增加开始逐渐下降,并且峰电位开始不断负移,直至消失。这表明 Zn^{2+} 不断与金属铀反应,浓度逐渐降低,在工作电极附近的 Zn^{2+} 浓度不断下降。当反应至 360 min 时, Zn 的氧化还原峰基本消失,说明此时熔盐中

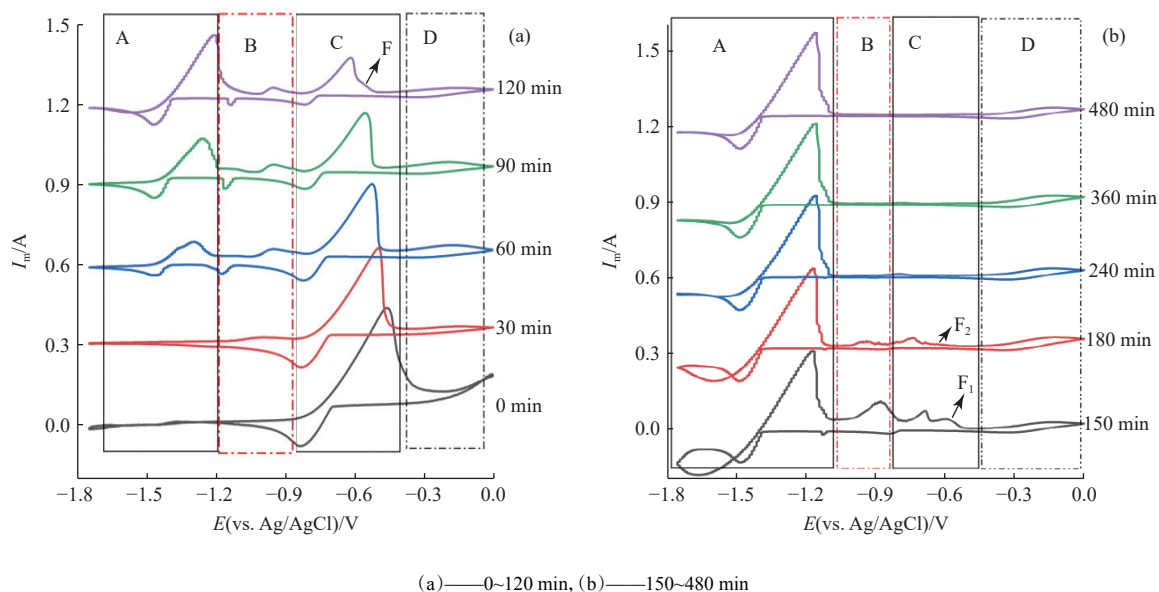
图4 金属铀与 ZnCl_2 反应过程中不同时间的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves at different times during reaction between uranium metal and zinc chloride

Zn^{2+} 的浓度降低至检测下限, 反应达到平衡。

在区域 A 及区域 D 内, 在 30 min 时开始出现氧化还原峰, 这表明熔盐中生成了 U^{3+} 或 U^{4+} 。在 30~480 min 内, 区域 A 的峰电流逐渐上升并保持稳定, 这表明熔盐中 U^{3+} 的浓度随着反应的进行, 不断升高, 直至 U^{3+} 浓度稳定; 区域 D 的 U^{4+}/U 氧化还原峰电流逐渐上升并保持稳定。

区域 B 内, 随着时间增加, 出现 U-Zn 金属间化合物的氧化还原峰。在电化学负扫的过程中, 熔盐中的 Zn^{2+} 与生成的 U^{3+} 被还原, 形成 U-Zn 金属间化合物; 在正扫的过程中, 金属间化合物被氧化, 并且在 -1.0 V (vs. Ag/AgCl) 和 -0.6 V (vs. Ag/AgCl) 左右出现氧化峰, 这可能生成了两种金属间化合物。随着时间的增加, 氧化还原峰峰电流先增加后减少至消失, 这是由于 U^{3+} 浓度逐渐增加, 使得峰电流先增加, 而 Zn^{2+} 浓度逐渐降低, 使得峰电流降低至消失。在 C 区内反应至 120、150 min 和 180 min 时, 出现的氧化峰 F 、 F_1 、 F_2 , 未观测到对应的还原峰, 这可能是 U 与 Zn 形成了多种金属间化合物, F 、 F_1 及 F_2 的出现可能是由于生成了第二种 U-Zn 金属间化合物^[15-17], 而熔盐中 Zn^{2+} 的浓度较高, Zn 的氧化峰电流过高, 导致第二种 U-Zn 金属间化合物的氧化还原峰在反应初期被遮掩, 随着 Zn^{2+} 的浓度不断降低, 峰电流降低, 峰电位不断负移, 才在 120、150、180 min 得以观测, 但在 240 min 左右, 随着 Zn^{2+} 浓度过低, 氧化峰基本消失。在 360 min 左右, 此时熔盐中未监测到 Zn^{2+}/Zn

的氧化峰, 表明此时熔盐中 Zn^{2+} 浓度极低, 反应基本结束。

在反应过程中从 30 min 时就监测到 $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 和 U^{3+}/U 的氧化还原峰, 这说明电极表面的熔盐同时存在 U^{4+} 和 U^{3+} , 但由于电位从 0 V (vs. Ag/AgCl) 开始负扫, 电极表面上的熔盐中 U^{3+} 在该电位条件下会被氧化为 U^{4+} , 随着电位负移, 会在 -0.15 V (vs. Ag/AgCl) 出现 U^{4+} 的还原峰。故循环伏安法不能说明是否生成了 U^{4+} , 需要进一步通过吸收光谱的方式进行监测。

2.3 反应过程的原位吸收光谱监测

将 25 g LiCl-KCl 与 0.02 g ZnCl_2 混合盐在 500 °C 下加热, 待到熔盐完全熔融后, 扣除暗噪声及白参考, 转为吸光度测量模式, 在 500 °C 下, ZnCl_2 在 LiCl-KCl 熔盐体系下近似无色, 可以获取良好的原位吸收光谱基线。采用原位吸收光谱观察铀金属与 0.02 g ZnCl_2 在 25 g LiCl-KCl 熔盐中的反应过程, 结果示于图 5。

在加入铀金属后, 在前 20 min, 仅观测到吸收带的上移, 未出现特征峰, 这是由于 LiCl-KCl 熔盐中, 铀离子浓度过低, 暂时无法被光谱仪甄别, 并且反应过程中被还原的 Zn 金属也会造成光的分散。在第 22—24 min 时, 在 458 nm 及 555 nm 左右, 开始出现微弱特征吸收峰。在第 26—30 min、458、555、900 nm 处开始出现明显的特征吸收峰, 吸收峰随时间延长不断上移。在 30 min 左右时光谱波动较大, 这是由于铀离子浓度即将超出检测

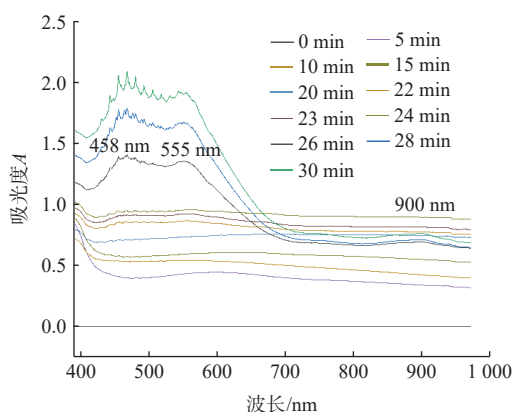


图5 金属铀与0.02 g ZnCl_2 反应过程中不同时间的原位吸收光谱图

Fig. 5 In-situ absorption spectra at different times during reaction of uranium metal with 0.02 g zinc chloride

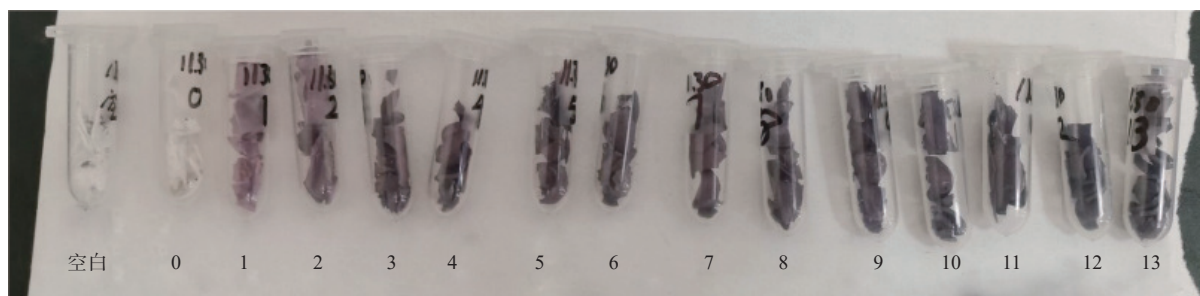
上限, 信号不稳。由于 U^{3+} 在该体系下的主要吸收峰为 458、555 nm 和 900 nm, U^{4+} 在该体系下的主

要吸收峰为 460、560、605 nm 和 670 nm^[15,18-20], 因此, 可以确定 ZnCl_2 和金属铀反应生成了 UCl_3 , 即为 U^{3+} 。 ZnCl_2 和金属铀反应过程的原位吸收光谱的结果表明, 在反应过程中, 金属铀与 LiCl-KCl 熔盐中的 Zn^{2+} 反应生成 U^{3+} , 未生成 U^{4+} 。

2.4 反应过程的浓度监测

将 ZnCl_2 与金属铀不同反应时间的熔盐进行取样。样品颜色变化示于图6。所取的样品具有一定的颜色变化。

如图6所示, 随着反应时间增加, 样品颜色由白色转变为淡紫色至深紫色, 并且最终保持不变。在较高温度下, LiCl-KCl 和 LiCl-KCl-ZnCl_2 体系的熔盐呈现白色, $\text{UCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 体系的熔盐呈现紫红色, 而 $\text{UCl}_4\text{-LiCl-KCl}$ 体系的熔盐则呈现为墨绿色^[19]。因此, 通过颜色的变化也可说明, 在反应的过程中有 U^{3+} 生成, 随着反应时间增加, 颜色不断加深并保持稳定, 表明 U^{3+} 浓度不断增加并保持稳定。



空白样品为空白 LiCl-KCl 熔盐, 0 号样为 LiCl-KCl-ZnCl_2 体系的熔盐, 1—13 号样为在反应过程中不同时间所取的熔盐样品
反应时间, min: 1—30, 2—60, 3—90, 4—120, 5—150, 6—180, 7—240, 8—300,
9—480, 10—660, 11—900, 12—1260, 13—1560

图6 样品颜色变化图

Fig. 6 Sample color changes

使用 ICP-MS 分析反应过程中不同时间的熔盐样品中 U 和 Zn 元素含量的变化, 结果示于图7。如图7所示: 随着时间增加至 240 min, 熔盐中 U 的含量不断增加, Zn 的含量不断降低; 在 240 min 左右达到平衡, 其中 Zn 质量分数(w) 约为 0.01%, U 质量分数约为 2.5%。结合前面电化学的分析结果, 可以说明, 在 240 min 左右, 反应完全达到平衡, 而较低的 Zn 含量则是说明该氯化过程较为彻底。制备的 LiCl-KCl-UCl_3 熔盐中 ZnCl_2 残留量极低, 说明可采用 ZnCl_2 与金属铀反应制备电解精炼初始熔盐体系 LiCl-KCl-UCl_3 。

2.5 反应产物的表征

金属铀与 ZnCl_2 反应结束后, 将坩埚中熔盐与

坩埚底部不溶物进行分离, 获得坩埚底部的反应

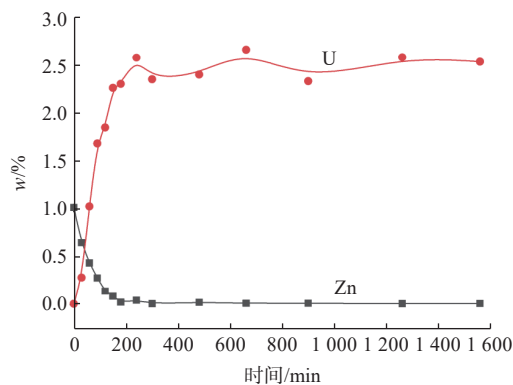


图7 ICP-MS 分析结果图

Fig. 7 Analysis results of ICP-MS

产物。使用去离子水溶解底部沉积物中的熔盐,再使用乙醇进一步清洗,进行烘干。将烘干后的沉积物再使用稀 HNO_3 清洗和烘干,使用 SEM-EDS 对这部分金属进行表征,结果示于图 8。

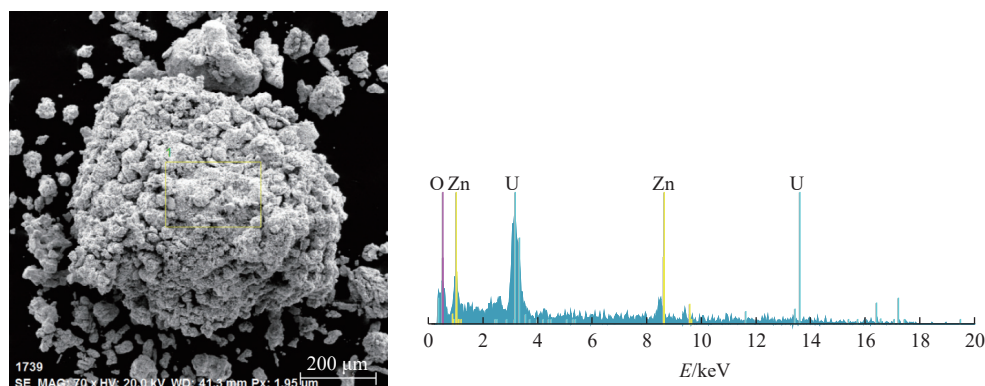


图 8 坩埚底部沉积物的 SEM-EDS 图

Fig. 8 SEM-EDS diagram of deposits at bottom of crucible

表 1 沉积物成分分析结果

Table 1 Deposits composition analysis results

次数	w/%			总计
	Zn	U	O	
1	11.67	75.34	12.98	≈100
2	17.01	69.49	13.50	100

表 1 结果表明,该沉积物主要由 U 元素与 Zn 元素组成,表明该沉积物为 U-Zn 合金。为进一步推断该合金的组成,将先前烘干的部分金属沉积物研磨成粉末,进行 XRD 分析,分析图谱示于图 9。

图 9 的 XRD 分析结果显示,坩埚底部的沉积物主要由 $\text{UZn}_{10.4}$ 和 UO_2 组成。在清洗过程中,观

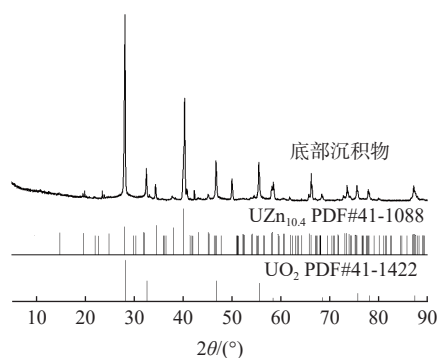


图 9 坩埚底部沉积物的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of deposits at bottom of crucible

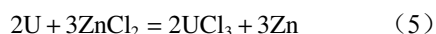
图 8 的 EDS 能谱结果显示,该沉积物主要由 U 元素及 Zn 元素构成,其中 O 元素是由于在清洗过程中,金属表面被氧化而产生的。分别对沉积物进行面扫及点扫,分析结果列于表 1。

测到气泡的产生,结合 XRD 的分析结果,说明部分 U-Zn 合金在清洗过程中,氧化生成了 UO_2 。

$\text{UZn}_{10.4}$ 合金表明在反应过程存在着 U-Zn 合金的形成。 ZnCl_2 在铀金属表面发生置换反应,在 U 金属氧化为 U^{3+} 的同时,生成的部分 Zn 金属也与 U 金属反应,形成了 U-Zn 合金,并从铀金属表面脱落,掉落到坩埚底部。

2.6 反应机理的探讨

根据热力学计算,确定金属铀与 ZnCl_2 在 LiCl-KCl 熔盐中反应,理论上可能同时生成 U^{3+} 和 U^{4+} 。根据循环伏安测试的结果,在反应过程中,观察到 U/U^{3+} 和 $\text{U}^{3+}/\text{U}^{4+}$ 的氧化还原峰,表明金属铀与 ZnCl_2 的反应过程中,可能同时有 U^{3+} 和 U^{4+} 的生成,但 U^{4+} 是否生成需通过原位吸收光谱确定。经原位吸收光谱对反应过程的监测结果表明,反应过程中,只有 U^{3+} 的吸收峰,未出现 U^{4+} 的特征吸收峰,说明反应过程中未生成 U^{4+} ,而循环伏安曲线上 $\text{U}^{3+}/\text{U}^{4+}$ 的氧化还原峰为 U^{3+} 在电极表面被氧化,在电极表面形成了 U^{4+} ,而非金属铀与 ZnCl_2 的反应生成。反应过程颜色的变化也表明,反应过程生成的熔盐为含有 U^{3+} 的紫红色,而非出现含 U^{4+} 的淡绿色。反应生成的金属产物的 SEM-EDS 和 XRD 分析结果表明,金属铀与 ZnCl_2 的反应过程中生成了铀锌合金 $\text{UZn}_{10.4}$ 。结合热力学计算结果和实验研究结果,综合确定在 LiCl-KCl 熔盐中金属铀与 ZnCl_2 的反应过程为:



即熔盐中的 Zn^{2+} 将铀金属氧化为 U^{3+} , 同时在铀金属表面生成的 Zn 金属与铀金属接触后, 形成了 U-Zn 合金, 并从铀金属表面脱落。

3 结 论

研究了 500 °C 条件下, 金属铀和 ZnCl_2 在 LiCl-KCl 共晶熔盐中的反应过程行为和机理。采用 HSC 热力学计算, 对反应过程进行电化学原位监测和原位吸收光谱法监测, 对反应过程熔盐的颜色进行观察并进行浓度分析, 结合反应产物的 SEM-EDS 和 XRD 表征, 得到以下结论:

(1) 在反应过程中, Zn^{2+} 将金属铀氧化为 U^{3+} , 未生成 U^{4+} , 同时在铀金属表面生成的 Zn 金属与铀金属会生成 U-Zn 合金。

(2) 金属铀与 ZnCl_2 反应后, 熔盐中 U 含量逐渐升高直至保持稳定, Zn 的质量分数逐渐降低, 最终维持在 0.01% 左右, 表明可通过 ZnCl_2 与金属铀反应制备电解精炼初始熔盐体系。

参考文献:

- [1] 唐浩,任一鸣,邵浪,等.熔盐电解法乏燃料干法后处理技术研究进展[J].核化学与放射化学,2017,39(6):385-396.
- [2] 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.
- [3] Fredrickson G L, Patterson M N, Vaden D E, et al. History and status of spent fuel treatment at the INL Fuel Conditioning Facility[J]. Prog Nucl Energy, 2022, 143: 104037.
- [4] 林如山,何辉,唐洪彬,等.熔盐电解干法后处理过程中初始熔盐体系制备的方法:CN104562089A[P].2015-04-29.
- [5] Ackerman J P. Chemical basis for pyrochemical reprocessing of nuclear fuel[J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30(1): 141-145.
- [6] Zhang H, Newton M L, Hamilton D E, et al. High temperature UCl_3 synthesis in molten salt mixtures via reaction of U metal with iron chlorides[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2022, 331(1): 383-390.
- [7] Lambert H, Kerry T, Sharrad C A. Preparation of uranium(III) in a molten chloride salt: a redox mechanistic study[J]. J Radioanal Nucl, 2018, 317: 925-932.
- [8] 唐浩.一种含 UCl_3 的高纯氯化物熔盐体系的制备方法,其熔盐体系及应用:CN201610931242.1[P].2019-02-26.
- [9] Metso. HSC Chemistry 9.0[R]. US: Metso, 2019.
- [10] Wang C S, Liu Y, He H, et al. Electrochemical separation of uranium and cerium in molten LiCl-KCl[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 298(1): 581-586.
- [11] Kim G Y, Kim T J, Jang J, et al. Synthesis of uranium trichloride salt using ZnCl_2 [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2018, 318(3): 2173-2176.
- [12] Masset P, Bottomley D, Konings R, et al. Electrochemistry of uranium in molten LiCl-KCl eutectic[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(6): A1109-A1115.
- [13] Hoover R O, Shaltry M R, Martin S, et al. Electrochemical studies and analysis of 1-10wt% UCl_3 concentrations in molten LiCl-KCl eutectic[J]. J Nucl Mater, 2014, 452(1-3): 389-396.
- [14] Lee C H, Kim T J, Yoon D, et al. Efficient preparation of UCl_3 by ZnCl_2 mediated chlorination[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2019, 322(2): 331-336.
- [15] Bae S E, Cho Y H, Park Y J, et al. Oxidation state shift of uranium during U(III) synthesis with Cd(II) and Bi(III) in LiCl-KCl melt[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2010, 13(10): F25.
- [16] 戴永年.二元合金相图集[M].北京:科学出版社,2009.
- [17] Kim G Y, Kim T J, Jang J, et al. Formation of U-Zn alloys in the molten LiCl-KCl eutectic[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2017, 314(1): 529-532.
- [18] Park Y J, Bae S E, Cho Y H, et al. UV-vis absorption spectroscopic study for on-line monitoring of uranium concentration in LiCl-KCl eutectic salt[J]. Microchem J, 2011, 99(2): 170-173.
- [19] Cho Y H, Bae S E, Park Y J, et al. Electronic structure of U(III) and U(IV) ions in a LiCl-KCl eutectic melt at 450 °C[J]. Microchem J, 2012, 102: 18-22.
- [20] Polovov I B, Volkovich V A, Charnock J M, et al. In situ spectroscopy and spectroelectrochemistry of uranium in high-temperature alkali chloride molten salts[J]. Inorg Chem, 2008, 47(17): 7474-7482.