

乏燃料干法后处理中的熔盐减压蒸馏技术

付海英^{1,2} 耿俊霞^{1,2} 杨洋^{1,2} 罗艳^{1,2} 窦强^{1,2} 李文新^{1,2} 李晴暖^{1,2}

1 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

2 (中国科学院钍基熔盐核能系统研究中心 上海 201800)

摘要 本文扼要介绍了熔盐减压蒸馏技术在美国橡树岭国家实验室用于熔盐反应堆氟化物熔盐回收, 以及近年来美、韩、日和法等国用于水堆/快堆乏燃料中熔盐电解阴极产物纯化的概况, 分析减压蒸馏技术在这两个领域应用中面临的挑战, 提出可能的发展策略。进一步强调指出, 蒸馏分离技术需要与放射化学相结合, 形成化学反应-蒸馏/减压蒸馏的新模式, 以应对钍基熔盐反应堆乏燃料干法后处理的严峻挑战。

关键词 乏燃料, 干法后处理, 熔盐, 减压蒸馏

中图分类号 TL24

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.040001

Low pressure distillation technology of molten salt in spent fuel pyroprocessing field

FU Haiying^{1,2} GENG Junxia^{1,2} YANG Yang^{1,2} LUO Yan^{1,2} DOU Qiang^{1,2} LI Wenxin^{1,2} LI Qingnuan^{1,2}

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

2(Center for Thorium Molten Salt Reactor System, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Low pressure distillation technology can be used to separate components of spent fuel due to their different volatility. This paper introduced the development of molten salt distillation technology briefly. First, the fluoride salts from molten salt experiment reactor (MSRE) were recovered and reused in Oak Ridge National Laboratory (ORNL) of USA. In the last decades, the distillation technology was used to purify the cathode products after the electrochemical treatment of spent fuel from pressure water reactor (PWR) or fast reactor in USA, Japan, Korea, France and so on. Then the challenges of distillation technology in both the salt recovery and cathode products purity were illustrated and development strategies were suggested. It is further pointed out that distillation separation combined with chemistry reaction may cope with the grave challenges of spent fuel pyroprocessing for thorium molten salt reactor (TMSR).

Key words Spent fuel, Pyroprocessing, Molten salt, Low pressure distillation

随着核电的发展, 反应堆卸出的乏燃料总量日益增多。为了最大程度利用铀资源, 减少放射性废物量, 探索先进核燃料循环方式始终是核电可持续发展的一个重要努力方向。乏燃料后处理是燃料循

环的重要组成部分, 处理方式按分离体系的不同可分为水法和干法两类。简要而言, 水法处理是燃料原件经过破壳和硝酸溶解以后, 用磷酸三丁酯 (Tributyl phosphate, TBP) 的液-液萃取法从硝酸水溶

国家自然科学基金(No.NSFC21771188、No.21601201)、中国科学院战略性科技先导专项-钍基熔盐堆核能系统(No.XDA02030000)、中国科学院前沿科学重点研究项目-钍铀燃料循环特性和若干关键问题研究(No.QYZDY-SSWJSC016)资助

第一作者: 付海英, 女, 1973年出生, 2005年于中国科学院上海应用物理研究所获博士学位, 研究领域为乏燃料干法后处理

通信作者: 窦强, E-mail: douqiang@sinap.ac.cn

收稿日期: 2017-11-21, 修回日期: 2018-01-02

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.NSFC21771188, No.21601201), Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA02030000), the Frontier Science Key Program of Chinese Academy of Sciences (No.QYZDY-SSWJSC016)

First author: FU Haiying, female, born in 1973, graduated from Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences with a doctoral degree in 2005, focusing on the pyroprocessing technology of spent nuclear fuel

Corresponding author: DOU Qiang, E-mail: douqiang@sinap.ac.cn

Received date: 2017-11-21, revised date: 2018-01-02

液中依次分离和回收易裂变材料铀和钚,剩下的裂变产物则与水溶液都将作为放射性废物处理;而干法技术是一种无水的高温化学处理过程,它通常采用以碱和碱土金属为主的氟盐或氯盐混合物组成的载体熔盐作为介质,在数百度甚至更高的条件下,采用蒸馏、金属还原萃取、电解以及沉淀等技术从乏燃料中分离回收铀和钚。相对于水法后处理技术,干法技术具有耐辐照、设施紧凑、临界风险低、防核扩散和放射性废物少等诸多优点,尤其适用于处理深燃耗的乏燃料,是一种具有巨大应用潜力的乏燃料后处理技术^[1-2]。

以熔盐为介质的干法技术在完成易裂变材料分离之后,需要对熔盐进行专门处理,或是实现熔盐的净化和再使用,以提高核能开发的经济性;或是从熔盐中除去高放裂变产物,使高放废物数量最小化。作为熔盐主要成分的碱和碱土金属卤化物的一个共同性质是在常压下它们蒸汽压并不高,但是在低压(真空)条件下依然有比大多数裂变产物明显高的蒸汽压。因此使用减压蒸馏技术,可以回收载体熔盐,同时实现与大量裂变产物的分离。

减压蒸馏本质上属于一种物理分离过程,具有原理清晰、工艺简单、过程容易控制、不产生新的放射性废物等优点。20世纪50年代起,美国橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)围绕熔盐实验堆(Molten Salt Experiment Reactor, MSRE)的研制和运行以及熔盐增殖堆(Molten Salt Breeder Reactor, MSBR)概念设计,开展了包括减压蒸馏在内的熔盐堆燃料干法后处理的一系列研究^[3]。稍晚些时候,随着以电化学技术为核心的快堆和轻水堆的乏燃料干法后处理的持续发展,氯盐系统的减压蒸馏技术广泛用于电解阴极产物的进一步纯化,成为乏燃料后处理中不可或缺的一个环节^[4-7]。

本文首先概要介绍了美国早期针对熔盐堆开展的氟化物熔盐减压蒸馏技术的研究和应用;随后介绍美、韩、日、法等国在乏燃料电化学技术处理过程中,氟化物熔盐减压蒸馏的应用和发展现状;最后,指出了熔盐减压蒸馏技术目前面临的挑战,重点针对钚基熔盐堆发展态势,提出了减压蒸馏提升为乏燃料干法后处理核心技术的发展战略。

1 熔盐减压蒸馏研究的进展和现状

1.1 熔盐堆燃料处理中的减压蒸馏

按照 ORNL 关于 MSBR 的设计,从熔盐堆卸出的燃料首先使用氟化挥发法分离 ^{233}U 和 ^{235}U , 然后

通过金属还原萃取技术分离 ^{233}Pa , 留下含大量裂变产物的 LiF 与 BeF_2 混合物 (FLiBe 熔盐) 必需纯化回收, 因为其中含有昂贵的丰度大于 99.99% 的 ^7Li 同位素^[8]。

早期曼哈顿计划中就有研究报道, 以 SmF_3 为代表的稀土氟化物的蒸汽压比 LiF 和 BeF_2 低很多, 因此 ORNL 的 Kelly^[9] 认为使用减压蒸馏技术可以从 FLiBe 熔盐中很好地去除稀土裂变产物。他用 Eu 作为稀土裂变产物的代表, 将含 EuF_3 的 LiF 、 BeF_2 、 ZrF_4 和 UF_4 的混合熔盐进行减压蒸馏。批次试验结果指出, LiF 和 BeF_2 可以定量被回收, 并与 Eu 有效分离: 在 80% 的熔盐被蒸馏时, Eu 的分离因子超过 1 000, 当 98% 的盐被蒸馏后, 分离因子则约降为 50。Kelly 进一步推测, 减压蒸馏还能成功去除 SrF_2 和 BaF_2 裂变产物, 以及一部分的 Nb、Mo、Ru、Rh 和 Pd, 但是, ZrF_4 、 RbF 和 CsF 得不到分离。与此同时, Singh^[10] 也从实验上证明二价阳离子杂质在减压蒸馏时确实能有效地从载体熔盐中被除去。

稀土裂变产物的产额高, 并含有中子俘获截面异常高的“中子毒物”, 因此, 稀土去除备受关注。另一方面, 由于熔盐混合物中各组分活度系数测定的困难, 为了简单和实用起见, ORNL 研究的重点放在稀土元素对 LiF 相对挥发度的测量和研究上。Scott^[11] 在 900~1 050 °C 的温度范围内, 测量了 LiF 中 Nd、Sm、Eu、Nd、Pr、Ce、La 稀土氟化物相对 LiF 的挥发度。结果显示: 除了四价 CeF_4 的相对挥发度约为 0.15 之外, 其余三价稀土氟化物的平均相对挥发度在 0.01~0.05 之间, 且相对挥发度随着温度升高而降低, 表明减压蒸馏能使载体熔盐与稀土元素互相分离, 但折算得到对稀土元素的去污因子仅为数十到百。

与此相反, ORNL 另外一些实验结果则显示了熔盐与稀土之间更好的分离效果。Cantor 等^[12] 使用气体雾沫(gas-entrainment)法在 1 000~1 060 °C 范围内研究了 LiF - BeF_2 - LaF_3 熔盐混合物的减压蒸馏。在 1 000 °C 和 1 028 °C 时测量得到对 LaF_3 去污因子分别为 910 和 1 150, 温度进一步升高, 去污因子甚至可高达 7 300, 比 Scott 的高出一个数量级。类似地, Hightower 等^[13] 利用专门研制的平衡蒸馏装置测定了 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 的氟化物及 YF_3 、 BaF_2 、 SrF_2 与 ZrF_4 在 FLiBe 熔盐中相对于 LiF 的相对挥发度。除了 Pr 和 Eu 的相对挥发度在 10^{-3} 量级外, 其余 4 个稀土元素和 Y、Sr、Ba 的相对挥发度均在 10^{-4} 量级, 与 Cantor 预期的相一致^[12], 表明除 Eu 外的三价稀土氟化物, YF_3 、 BaF_2 与 SrF_2 都能通过减压蒸馏很好从载体熔盐中被去除。

相对挥发度的实验数据之间存在相当大的差异是由多种复杂因素引起的,包括温度与压力、熔盐种类和成分、减压蒸馏过程中不断变化的熔盐组成和浓度、实验装置和程序、蒸馏终点的确定以及分析方法等的不同。Hightower^[13]在分析自己实验中各项误差之后指出,相对挥发度的测量值与真实值之间的误差就有5倍之多。但是多数实验还是一致提示,减压蒸馏能够回收载体熔盐,并对裂变稀土产物有足够好的去污效果。

基于上述一系列基础性研究的结果,针对MSRE辐照过燃料开展减压蒸馏的工程研究成为可能。ORNL利用哈氏N合金整体焊接方法,研制了一个可进行熔盐半连续减压蒸馏的中试装置^[14]。使用该装置在1000℃进行了6次实验,每次38L的LiF-B₂F₆-ZrF₄-NdF₃非放射化学熔盐的减压蒸馏和一次12L的放射性熔盐的减压蒸馏实验。非放射实验结果指出,熔盐蒸发速率为19 mL·cm⁻²·h⁻¹,NdF₃相对LiF的挥发度范围为6.8×10⁻⁴~6×10⁻³^[15],与早先实验结果的预期值大体相符^[12-13]。在放射性实验中测量得到的¹⁴⁷Pm和¹⁵⁵Eu相对挥发度均在10⁻³~10⁻⁴内,而¹⁴⁴Ce在10⁻²~10⁻⁴内,实验还指出在回收99.5%的LiF时,相对挥发度最高的稀土¹⁴⁴Ce的去除程度可达90%,而重要中子毒物稀土(Pm、Nd和Sm)氟化物的去除率可达90%以上^[16-17]。ORNL开创的工作至今还是唯一对熔盐反应堆真实燃料实施的半连续减压蒸馏的工程级试验,尽管实验过程中发现还存在一些值得研究和解决的问题,但是实验证明减压蒸馏技术实现熔盐堆载体熔盐的回收与稀土等裂变产物的有效分离是可行的。

美国熔盐堆研究计划中止以后,熔盐堆乏燃料干法处理的研究进入了低谷,不多的研究工作集中于单项燃料分离主工艺化学以及总体流程的概念设计,鲜见有熔盐的减压蒸馏报道。基于钍基熔盐堆核能系统的研究计划,我们实验室在数年前启动了熔盐减压蒸馏研究,曾研究了LiF的减压蒸馏行为^[18]、稀土和碱土元素对LiF的相对挥发度测量^[19-20];Eu去污效果反常的原因以及用氧化反应提高去污的方法^[21],近期正在研究熔盐中ThF₄的存在对熔盐减压蒸馏的影响。

1.2 水堆/快堆燃料电化学分离中的减压蒸馏

随着水堆和快堆的发展,电冶金技术(Electro-Metallurgical Technology, EMT)逐渐成为乏燃料干法后处理中最广泛使用的主流技术。熔盐中电解和电精炼结果,无论是沉积在不锈钢固体阴极上的U、

Pu金属产物,还是沉积在液态Cd阴极中的U-Cd、U-Pu-Cd等合金都夹带相当量(20%~40%)的LiCl-KCl熔盐混合物以及溶解在其中的裂变产物氯化物。为了铀和钚的进一步加工,夹带的熔盐混合物和金属Cd必须去除。另一方面,沉积了大量裂变产物的LiCl-KCl熔盐电解质需要适时更换和处理。正是电沉积阴极产物的纯化和废熔盐的再处理这两个需求,使得减压蒸馏技术获得在乏燃料处理中的新应用。

1.2.1 电解阴极产物的净化

美国阿贡国家实验室(Argonne National Laboratory, ANL)和爱达荷国家实验室(Idaho National Laboratory, INL)率先将氯盐电解质中的电解和电精炼技术用于一体化快堆(Integrated Fast Reactor, IFR)和实验增殖堆(Experimental Breeder Reactor, EBR-II)的乏燃料处理。1995年ANL和INL研制了用于阴极产物处理的真空蒸馏装置,并用由贫铀组成的模拟燃料启动试验。1996年8月,该装置首次用于真实乏燃料经电解精炼器Mk-IV得到的固体阴极产物的处理,此后的12年内,进行了超过250次源于Mk-IV和Mk-V电解精炼器产生的固体和液体阴极产物的处理,在对处理过程和装置进行一系列的优化和改进后,到2008年单批次处理能力可达80 kg。

阴极产物减压蒸馏目的是去除夹带在铀和钚金属中的LiCl-KCl熔盐混合物,或者是去除Cd和夹带在合金中的熔盐混合物。从Westphal等^[22]引用的化学热力学数据库资料可以看到,这些化合物蒸汽压从低到高按序排列依次为U、Pu、碱土氯化物、稀土氯化物、碱金属氯化物、Cd金属。在1300 K时,金属U与最不易蒸发的碱土金属氯化物的蒸汽压(Pa)差别要高达约10¹⁰数量级,显然,分离目标容易实现。INL和ANL的阴极处理装置设计温度高达1670 K,压力低于10 Pa,但典型蒸馏在1473 K和100 Pa压力下进行就能使铀系产物获得足够好的分离。来自Mk-IV的超过20次的固态阴极产物减压蒸馏结果指出,¹³⁷CsCl、¹⁵⁵EuCl₂和¹⁴⁴CeCl₃的平均去除效率分别为99.96%、99.86%和98.61%;金属铀产物中所含总氯盐估计不超过10 μg·g⁻¹。4次来自Mk-V液体阴极产物的减压蒸馏指出,铀系金属中平均镉含量低于电感耦合等离子体-原子发射光谱分析(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES)的分析极限^[23-24]。该处理装置的设计、制造和运行已经成为包括韩国和日本在内的多个国家实验室的重要参考和借鉴对象。

日本在从 20 世纪 90 年代加强了乏燃料的干法处理技术的研究, 作为流程主体的 EMT 与美国开发的流程相仿, 也可以应用于轻水堆(Light Water Reactor, LWR)氧化物乏燃料的处理。快堆乏燃料经 EMT 处理后得到的固体 U-Zr 阴极金属产物上附着 LiCl-KCl-UCl₃ 电解液混合物, 在 1 000~1 300 °C、10~300 Pa 压力条件下蒸馏, 可以使夹带的混合物完全除去, 得到的高铀含量电解产物中 Cl 的含量降低至原来的 1/200, 氯盐的回收率为 95.6%^[5]。液态 Cd 阴极产物组成为 2.9%(wt.)的 U、8.7%(wt.)的 Pu 和 88.4%(wt.)的 Cd。经 1 073 K 下减压蒸馏处理, U-Pu-Cd 合金中 Cd 的含量降低至 0.05%(wt.)以下, 99%以上的 Cd 被蒸发, 冷却后以纯净的液态镉被收集^[25]。但是, 用于放射性阴极产物的减压蒸馏一次处理规模仅在 10 g 量级, 热实验室水平的阴极产物处理处于研究状态。

韩国原子能研究院(Korea Institute of Atomic Energy, KAERI)以低放射性的氧化物乏燃料为目标, 从 1997 年开始研究高温后处理技术。为了研究减压蒸馏技术在 EMT 中的应用, KAERI 研制了用于各种目的和规模不等的多种减压蒸馏装置, 其中带有称重功能元件的减压蒸馏装置能够在蒸馏过程中实施在线实时检测熔盐的重量及其变化, 因而可以详细了解动态变化的蒸馏过程^[26-28], 为蒸馏装置设计和工艺的优化提供技术支持。使用含称重元件的百克级真空蒸馏装置处理了含 27%(wt.) LiCl-KCl 熔盐的贫铀模拟阴极产物, 通过装置内不同区段温度的控制和优化, 显著提高了蒸发速率, 最终铀样品中 99%氯盐被除去^[29]。近期, Choi 等^[30]在 850 °C 通过金属铀的减压蒸馏, 最终得到金属含量大于 98.8%, 且无熔盐残余的铀制品。但是当夹带熔盐中含有裂变产物的氯化物时, Kim 等^[31]发现 900 °C 只能使 30%的 BaCl₂ 和 SrCl₂ 被蒸馏; 温度必须达 1 000 °C 以上, 才能获得去除 100%熔盐的蒸馏效果。相反, 如果要除去铀和超铀合金中夹带的金属镉, 500~650 °C 的蒸馏是最可取的, 除非熔盐中含有少量的 CdO^[32]。为了处理更大量的阴极产物, Kwon 等^[33]提出了熔盐去除的两步方案, 即在 500 °C 使用 150 μm 的筛板除去液体氯盐, 剩余的氯盐在 900 °C 通过减压蒸馏被清除。2011 年建成示范设施(Pyroprocess Integrated Inactive Demonstration Facility, PRIDE)后, KAERI 将相关技术从实验室规模逐步推进到工程规模的放大和验证试验^[4]。但是迄今为止, 所报道的都是模拟熔盐的冷态研究结果, 尚未见真实燃料处理中得到的放射性熔盐减压蒸馏结果。

1.2.2 电解废盐的处理

虽然电解废盐的处理与阴极产物净化都使用减压蒸馏, 但是两者分离对象存在重大区别。阴极产物减压蒸馏需要实现铀和钚金属与氯盐, 包括 LiCl-KCl 和溶解在其中的裂变产物氯化物之间的分离; 而电解废盐减压蒸馏需要实现氯盐之间, 即 LiCl-KCl 熔盐与裂变产物氯化物之间的分离。由于 LiCl-KCl 与裂变产物氯化物之间蒸汽压的差别比重金属与氯盐之间的差别小很多^[22], 因此电解废盐时, 如何提高 LiCl-KCl 熔盐的去污效果的研究成为关注的热点。

Cho 等^[34]通过向熔盐中鼓氧气气泡, 使氯化稀土转化为不溶解的稀土氯氧化物或稀土氧化物沉淀, 由于后者的蒸汽压远低于稀土氯化物蒸汽压, 在低于 1 000 °C 进行减压蒸馏, LiCl-KCl 可以完全从废盐中被蒸馏回收。如果温度进一步升高到近 1 300 °C, 这时稀土氯氧化物完全转化为稳定的稀土氧化物, 就更有利于稀土裂变产物最终的地质处置^[35]。进一步实验还指出, 通氧气的效果除了降低裂变产物的蒸汽压之外, 还由于蒸馏过程中形成的第三相, 在相当程度上防止了可溶性的裂变产物氯化物随 LiCl-KCl 熔盐的共蒸发或夹带, 从而进一步提高二者的分离度^[31], 但是韩国的这些研究均未给出去污因子提高的具体实验数据。

近年来将沉淀反应引入减压蒸馏的技术得到进一步的发展, 研究过的沉淀剂扩展到氧化物、磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐等^[6-7, 35-36], 应用范围也扩展到核燃料处理厂中来源各异的含易裂变材料、少锕系元素和多种裂变产物的高放射性氯/氟盐混合物的处理中。美国萨凡纳河国家实验室使用 KOH 将 PuF₃ 转化为 PuO₂, 百克级批次减压蒸馏实验结果指出, 处理材料中 Cl 的含量从 1.8%~10.8%降低至 500 mg·kg⁻¹ 以下, 卤化物的去除率可达 98.9%以上^[6]。法国使用沉淀-减压蒸馏技术处理含 Pu 和 Am 的 NaCl/KCl 和 CaCl₂ 混合废盐, 通过添加 Na₂CO₃ 以及随后通氯气鼓泡使废盐中 Pu 完全氧化为 PuO₂, 氯气的作用是破坏过量的 Na₂CO₃, 减压蒸馏结果显示, 废盐对 Pu 的去污因子高于 20 000, 得到的氯盐可以作为低放射性废物处理^[7]。最近韩国 Eun 等^[37]用 Li₂CO₃/K₂CO₃ 混合物处理含稀土的 LiCl-KCl 废熔盐, 减压蒸馏获得的去污因子大于 5 000, 蒸馏后得到的 LiCl-KCl 中稀土氯化物含量低于 1 μg·g⁻¹。由此可见, 整合了放射化学反应和物理蒸馏的沉淀-减压蒸馏技术显著提高了回收氯盐的纯度, 这为基于蒸馏的分离技术创新发展提供了重要启示。

2 减压蒸馏技术的挑战和发展战略

减压蒸馏技术或用于水堆/快堆乏燃料 EMT 处理后氟盐的分离和纯化，或用于熔盐堆燃料处理后氟盐的分离和纯化，这两类不同的应用领域有着不同的特点和要求，因此面临的挑战和发展战略也有很大区别。

2.1 EMT 中减压蒸馏技术

基于 EMT 日趋成熟，EMT 已经成为水堆/快堆乏燃料干法后处理的基本技术路线。于是，与 EMT 相配的减压蒸馏将获得稳定持续的发展。需要指出，决定乏燃料处理效果和水准的是 EMT 本身，减压蒸馏仅是一种辅助加工或三废处理技术；另一方面，EMT 中减压蒸馏的分离目标相对简单，分离难度不大，调控手段单一，所以，深入研究的科学问题和发展空间有限。尚需研究的内容有电解质氟盐和裂变产物氯化物的蒸发行为及其随蒸馏过程中熔盐混合物组成改变的演化规律、沉淀-减压蒸馏中不同沉淀物形成对蒸发速率和去污效果的影响等。

当前 EMT 中的减压蒸馏面临最大的挑战是工程规模蒸馏装置的研发和运行。减压蒸馏装置结构和功能颇为复杂，ANL 和 INL 设计并研制的装置最为成熟，并成功处理了数百次真实快堆乏燃料 EMT 处理得到的阴极产物。该装置采取中频感应方式进行加热，主要组件包括带防飞溅盾的蒸发坩埚、冷凝/接收坩埚、升降结构、真空系统、遥感仪表、控制设备、以及辐射屏蔽设施等，整套装置的运行实施远距离操作和控制^[22-24]。减压蒸馏效果存在着许多与装置设计、材料、建造和运行工艺等有关问题和挑战，主要有温度、温度梯度和压力的设定和控制、蒸发区和冷凝区的距离和管道连接方式、蒸发速度的优化和蒸馏产物性状的控制、减压蒸馏起始和终点的确定、抗腐蚀的密封技术以及高放射性固体和液体混合物的阴极产物从电精炼容器中的取样、转移、运输，到减压蒸馏装置的安装和拆卸等。装置和运行的长期发展目标应该是自动化和智能化。

2.2 熔盐堆乏燃料处理中的减压蒸馏技术

与已经趋于成熟的氟盐电化学技术处理水堆乏燃料不同，熔盐堆乏燃料处理还没有成功的先例，迄今开展的研究仅集中在若干关键的单项核心技术的研究，包括铀的氟化挥发、镓的金属还原萃取和电化学技术，而减压蒸馏技术依然是一种辅助工艺，仅用于 FLiBe 载体熔盐的回收和纯化。正在研发的

钍基熔盐堆将以丰度约 19% 的浓缩 ^{235}U 为驱动燃料，以 ^{232}Th 为增殖燃料^[38]。于是，钍基熔盐堆将同时存在 ^{232}Th - ^{233}U 和 ^{238}U - ^{239}Pu 两个燃料转换链，以及 ^{233}U 、 ^{235}U 和 ^{239}Pu 三个易裂变核的燃料，乏燃料处理必须妥善解决 Th、Pa、U、Np、Pu 和超铀等一系列锕系元素的分离纯化以及与大量裂变产物的分离。如此繁多和复杂的分离要求将使干法技术面临从未有过的风险和挑战，这就为减压蒸馏从辅助工艺上升为乏燃料处理核心技术提供了难遇的机会。

减压蒸馏的创新发展首先需要在概念上有所扩展。减压蒸馏是蒸馏技术中的一个特例，二者在原理、过程和效果的评估等都极其相似。按分离条件不同，蒸馏可以分为常（高）温蒸馏、（极）高温蒸馏和减压蒸馏，这三种蒸馏可以在同一蒸馏器通过改变温度和压力依次串联进行，相应得到易挥发、半挥发、难挥发和残留不挥发共 4 种产物。就像水法中的离子交换和高压离子交换技术一样，蒸馏和减压蒸馏也没有排他性，不应加以区分和限制。

蒸馏/减压蒸馏要升级成乏燃料干法处理的核心技术，更重要的是需要有技术路线的突破，将分离对象扩展到锕系元素和裂变产物上。纯粹依靠物理性质的蒸馏技术有相当大的限制，难以完成复杂的分离，只有充分发挥放射化学的特长，将化学反应融合到物理蒸馏中，其应用范围和应用效果才可能有突破。由于熔盐堆对混合熔盐中氧含量有十分苛刻的限制，因此，使用含氧化合物沉淀反应的蒸馏技术难以推广应用，相反，氧化还原反应以及随后发生的配位反应将会在蒸馏/减压蒸馏分离技术中起最有效的作用。众所周知的铀的氟化挥发就是氧化还原-挥发技术成功应用的一个经典范例。今后的研究重点应该是 Pa、Np 和 Pu 分离，使用适当氧化剂或金属还原剂改变锕系元素化学价，调控它们挥发性，通过选择性挥发/减压蒸馏实现分离目标^[39-40]，必要时再辅助吸附/解吸附技术或热色谱技术，还能进一步优化锕系元素分离效果。如获成功，这将比效率低下的金属还原萃取有明显的优越性。

反应堆乏燃料处理的根本任务是去除裂变产物，以保证堆内裂变中子能维持裂变的链式反应。按照核燃料处理的传统思路，钍基熔盐堆燃料处理的流程设计没有一个不是先逐次完成 Th、Pa、U、Pu 和超铀元素的分离纯化，再用减压蒸馏回收纯化 FLiBe 熔盐，留下的裂变产物作废物处置；然后，回收的易裂变材料、钍，再和 FLiBe 盐混合后返回到熔盐堆继续使用。显然，传统的处理思路缺乏合理性和经济性。理想的熔盐堆燃料处理应该直接从

熔盐混合物中去除尽可能多的裂变产物, 留下的含易裂变材料、Th、FLiBe 熔盐混合物, 基本保持原有状态一起直接回到熔盐堆中。以直接去除裂变产物为目标的 AIROX 流程, 作为一种后处理的新策略, 在水堆氧化物乏燃料处理中已逐步得到推广和应用^[41]。因为部分裂变产物本身就是易挥发的, 还有一部分裂变产物或是半挥发的, 或通过氧化还原反应可以变成易挥发和半挥发的, 因此, 氧化还原反应-蒸馏/减压蒸馏技术可以直接用于挥发/半挥发裂变产物去除, 而让处理过的熔盐混合物返回熔盐堆, 这样一种分离策略更适合熔盐堆在线处理要求。我们实验室在先前综述文章中已详细论述了熔盐堆燃料处理中采用这种新策略的可能性和必要性, 并且强调指出, 以去除裂变产物为目标的新策略在熔盐堆液体燃料处理中带来的好处远高于处理水堆固体燃料的好处^[42]。毫无疑问, 氧化还原反应-蒸馏/减压蒸馏技术是实现熔盐堆乏燃料在线处理的较合适、经济的选择。

3 结语

EMT 已经成为在水堆和快堆乏燃料干法处理的基本技术, 于是, 与之配套的减压蒸馏技术得以持续发展, 继续用于阴极产物的纯化和氟盐的回收, 它面临的主要挑战是用于真实核燃料混合物处理的减压蒸馏装置的设计、建造和运行工艺, 其长远发展目标应该是实现自动化和智能化运行。钍基熔盐堆燃料的在线处理对干法分离技术提出了严峻的挑战, 然而目前相应的研发工作尚处于概念设计和不多几种单项技术的研究中, 比较成熟的 U 的氟化挥发工艺和推荐的 Pa 的金属还原萃取方法远不能满足熔盐堆燃料处理的要求, 因此, 作为干法处理中辅助手段的减压蒸馏技术必须创新发展。把化学融入到物理的气-液分离中形成化学反应-蒸馏/减压蒸馏分离模式, 将成为熔盐堆燃料处理的核心技术, 有望分别用于 Pa、U、超铀和超钷元素的提取和纯化; 裂变产物的直接去除; FLiBe 熔盐的回收和纯化等核心分离任务。可以预计这种分离新模式有重要需求和广阔的研发空间, 在今后相当长一段时间中, 应该成为熔盐堆燃料处理的研发热点。同时, 需要大力加强熔盐中锕系和裂变产物元素的放射化学研究, 为化学反应-蒸馏/减压蒸馏模式的实际应用提供基础研究的强力支撑。

参考文献

- Goff K M, Simpson M F. Dry processing of used nuclear fuel[C]. Proceedings of Global 2009, INL/Con-09-15984. Goff 2009.
- 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: 35-44.
LIU Xuegang. Research on dry reprocessing technology of spent nuclear fuel[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2009, 31: 35-44.
- Rosenthal M W, Haubenreich P N, Briggs R B. The development status of molten-salt breeder reactors[R]. ORNL-4812, USA: ORNL, 1972.
- Lee H, Park G I, Kang W H, *et al.* Pyroprocessing technology development at KAERI[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2011, 43(4): 317-328. DOI: 10.5516/NET.2011.43.4.317.
- Iizuka M, Akagi M, Koyama T. High-temperature distillation and consolidation of U-Zr cathode product from molten salt electrorefining of simulated metallic fuel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448(1-3): 259-269. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.02.015.
- Pierce R, Caldwell T, Pak D. Application of vacuum salt distillation technology for the removal of fluoride and chloride from legacy fissile materials[J]. Separation Science and Technology, 2012, 47: 2065-2073. DOI: 10.1080/01496395.2012.697508.
- Bourgès G, Faure S, Fiers B, *et al.* Vacuum distillation of plutonium pyrochemical salts[J]. Procedia Chemistry, 2012, 7: 731-739. DOI: 10.1016/j.proche.2012.10.111.
- Robertson R C. Conceptual design study of a single-fluid molten-salt breeder[R]. ORNL-4541, USA: ORNL, 1971.
- Kelly M J. Recovery of carrier salt by distillation[R]. ORNL-3789, USA: ORNL, 1965.
- Singh A J, Ross R G, Thoma R E. Vacuum distillation of LiF[J]. Journal of Applied Physics, 1964, 36(4): 1367-1370. DOI: 10.1063/1.1714310.
- Scott C D, Carter W L. Distillation of molten salt[R]. ORNL-3830, USA: ORNL, 1965: 301.
- Cantor S. Transpiration studies in support of the vacuum distillation process[R]. ORNL-4037, USA: ORNL, 1967: 140-142.
- Hightower J, McNeese L E. Measurement of the relative volatilities of fluorides of Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Ba, Sr, Y and Zr in mixtures of LiF and BeF₂[R]. ORNL-TM-2058, USA: ORNL, 1968.
- Carter W, Lindauer R, McNeese L. Design of an engineering-scale, vacuum distillation experiment for molten-salt reactor fuel[R]. ORNL-TM-2213, Oak Ridge National Laboratory, 1968.

- 15 Hightower J R, McNeese L E. Low-pressure distillation of molten fluoride mixtures: nonradioactive tests for the MSRE distillation experiment[R]. ORNL-4434, 1971.
- 16 Hightower J R, McNeese L E. Low pressure distillation of a portion of the fuel salt from the molten salt reactor experiment[R]. ORNL-4577, 1971.
- 17 Hightower J R, McNeese L E. Low-pressure distillation of molten mixtures of lithium fluoride, beryllium fluoride, and zirconium fluoride for removal of rare-earth fission products[J]. *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development*, 1973, **12**(3): 232–236. DOI: 10.1021/i260047a004.
- 18 窦强, 付海英, 杨洋, 等. 温度与气压对 LiF 熔盐蒸发速率的影响[J]. *核化学与放射化学*, 2014, **36**(6): 357–362. DOI: 10.7538/hhx.2014.36.06.0357.
DOU Qiang, FU Haiying, YANG Yang, *et al.* Distillation behaviors of LiF salt under different pressures and evaporation temperatures[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2014, **36**(6): 357–362. DOI: 10.7538/hhx.2014.36.06.0357.
- 19 耿俊霞, 窦强, 王子豪, 等. 钍基熔盐堆核能系统中熔盐的蒸馏纯化与分离[J]. *核化学与放射化学*, 2017, **39**(1): 36–42. DOI: 10.7538/hhx.2016.YX.2015081.
GENG Junxia, DOU Qiang, WANG Zihao, *et al.* Purification and separation of fluoride molten salt in thorium molten salt reactors system by low pressure distillation[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2017, **39**(1): 36–42. DOI: 10.7538/hhx.2016.YX.2015081.
- 20 贾昀澎, 王子豪, 耿俊霞, 等. FLiNaK 熔盐中 CsF 的蒸发行与分离研究[J]. *核技术*, 2016, **39**(2): 020602. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.020602.
JIA Yunpeng, WANG Zihao, GENG Junxia, *et al.* Evaporation and separation of CsF in FLiNaK molten salt[J]. *Nuclear Techniques*, 2016, **39**(2): 020602. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.020602.
- 21 Wang Z H, Fu H Y, Yang Y, *et al.* The evaporation behaviors of rare earth doped FLiNaK melts during low pressure distillation[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, **311**(1): 637–642. DOI: 10.1007/s10967-016-5110-0.
- 22 Westphal B R, Marsden K C, Price J C, *et al.* On the development of a distillation process for the electrometallurgical treatment of irradiated spent nuclear fuel[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2008, **40**(3): 163–174.
- 23 Westphal B R, Marsden K C, Price J C. Development of a ceramic-lined crucible for the separation of salt from uranium[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, **40**(12): 2861–2866. DOI: 10.1007/s11661-009-9957-3.
- 24 Westphal B R, Price J C, Vaden D, *et al.* Engineering-scale distillation of cadmium for actinide recovery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **444–445**: 561–564. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.02.072.
- 25 Kato T, Iizuka M, Inoue T, *et al.* Distillation of cadmium from uranium-plutonium-cadmium alloy[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, **340**(2): 259–265. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.12.002.
- 26 Eun H C, Yang H C, Lee H S, *et al.* Distillation and condensation of LiCl-KCl eutectic salts for a separation of pure salts from salt wastes from an electrorefining process[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, **395**(1–3): 58–61. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.09.016.
- 27 Yang H C, Eun H C, Kim I T. Study on the distillation rates of LiCl-KCl eutectic salt under different vacuum conditions[J]. *Vacuum*, 2010, **84**: 751–755. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.06.011.
- 28 Park K M, Kwon S W, Park S B, *et al.* The evaporation characteristics of LiCl-KCl eutectic salt from uranium deposits using batch type vacuum distiller with temperature slope of each zones[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, **293**(3): 857–862. DOI: 10.1007/s10967-012-1766-2.
- 29 Eun H C, Yang H C, Cho Y Z, *et al.* Vacuum distillation of a mixture of LiCl-KCl eutectic salts and RE oxidative precipitates and a dechlorination and oxidation of RE oxychlorides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **160**: 634–637. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.079.
- 30 Choi E Y, Won C Y, Kang D S, *et al.* Production of uranium metal via electrolytic reduction of uranium oxide in molten LiCl and salt distillation[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, **304**(2): 535–546. DOI: 10.1007/s10967-014-3842-2.
- 31 Kim I S, Chung D Y, Park M S, *et al.* Evaporation of CsCl, BaCl₂, and SrCl₂ from the LiCl-Li₂O molten salt of the electrolytic reduction process[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, **303**: 223–227. DOI: 10.1007/s10967-014-3330-8.
- 32 Kwon S W, Kim J Y, Ahn D H, *et al.* A study on the evaporation of cadmium for the recovery of actinides from a liquid cathode[J]. *Journal of Radioanalytical and*

- Nuclear Chemistry, 2010, **284**(1): 143–149. DOI: 10.1007/s10967-010-0446-3.
- 33 Kwon S W, Park K M, Ahn H G, *et al.* Separation of adhered salt from uranium deposits generated in electro-refiner[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011, **288**: 789–793. DOI: 10.1007/s10967-011-0988-z.
- 34 Cho Y J, Yang H C, Eun H C, *et al.* Oxidation of lanthanum chloride in a LiCl-KCl eutectic molten salt using the oxygen sparging method[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2005, **11**(5): 707–711.
- 35 Volkovich V A, Griffiths T R, Thied R C. Treatment of molten salt wastes by phosphate precipitation: removal of fission product elements after pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuels in chloride melts[J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, **323**: 49–56. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2003.08.024.
- 36 Eun H C, Cho Y Z, Park H S, *et al.* Study on a recovery of rare earth oxides from a LiCl-KCl-RECl₃ system[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, **408**: 110–115. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2010.11.021.
- 37 Eun H C, Choi J H, Kim N Y, *et al.* A reactive distillation process for the treatment of LiCl-KCl eutectic waste salt containing rare earth chlorides[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, **480**: 69–74. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.07.063.
- 38 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): 365–374. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016.
- JIANG Mianheng, XU Hongjie, DAI Zhimin. Advanced fission energy program—TMSR nuclear energy system[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2012, **27**(3): 365–374. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016.
- 39 Stein L. Protactinium fluorides[J]. Inorganic Chemistry, 1964, **3**(7): 995–998. DOI: 10.1021/ic50017a016.
- 40 The WPFC Expert Group. Spent nuclear fuel reprocessing flowsheet[R]. Nuclear Science NEA/NSC/WPFC/DOC (2012)15.
- 41 Majumdar D, Jahshan S N, Allison C M, *et al.* Recycling of nuclear spent fuel with AIROX processing: DOE /ID-10423[R]. US: DOE, 1992.
- 42 李文新, 李晴暖. 熔盐反应堆——放射化学创新发展的新源泉[J]. 核化学与放射化学, 2016, **38**(6): 326–336. DOI: 10.7538/hhx.2016.38.06.0327.
- LI Wenxin, LI Qingnuan. Molten salt reactor: a new source of innovation development for radiochemistry[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2016, **38**(6): 326–336. DOI: 10.7538/hhx.2016.38.06.0327.