

氟化物对 LiCl-KCl 熔盐蒸馏行为的影响

杨甜宏^{1,2} 罗艳¹ 付海英¹ 龚昱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 从含有裂变产物氟化物的氯化物熔盐中分离回收载体盐,对锕系元素和裂变产物氟化物电解分离技术的研发有着重要意义。本文以含有稀土、碱土金属和锆氟化物的 LiCl-KCl 盐为对象,在 1 050 K、130 Pa 的条件下,研究了氟化物种类和蒸发比例对 LiCl-KCl 熔盐减压蒸馏行为的影响。结果表明:随着蒸发比例的增大,5% CeF₃-LiCl-KCl 混合盐蒸馏后得到的收集盐中 Ce 的去污系数逐渐减小。对于含有 CeF₃、NdF₃、LaF₃、SrF₂ 等氟化物的 LiCl-KCl 盐,蒸发比例为 95%时,对收集盐中金属元素的去污系数基本维持在 10³ 数量级。当混合盐含有 EuF₃ 或 ZrF₄ 时,金属元素的去污系数相比于其他元素明显偏低,前者主要是由于相对易挥发 EuF₂ 的存在,而后者是由于 ZrF₄ 较高的蒸气压所致。CeF₃-LiCl-KCl 蒸发收集盐的分析结果显示,蒸馏后得到的 LiCl-KCl 盐组成与原料盐一致,氟含量较低,能满足回收再利用的要求。

关键词 减压蒸馏, LiCl-KCl, 氟化物, 裂变产物, 去污系数

中图分类号 TL426, TL241.2⁺2

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.120301

The influence of fluorides on the distillation behaviors of molten LiCl-KCl

YANG Tianhong^{1,2} LUO Yan¹ FU Haiying¹ GONG Yu¹

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

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract [Background] Recycling the chloride salt from the fission product fluoride and chloride salt mixture is important to the research and development of electrolytic separation technology for actinides and fission products fluoride. Low pressure distillation is a powerful technique, but the experimental data on the distillation behaviors of fluoride doped chloride salts are limited. [Purpose] This study aims at the experimental results which provide a basic understanding on the behaviors of fluoride doped molten chlorides during low pressure distillation. [Methods] The distillation behaviors of various fluoride doped molten chlorides at 1 050 K and 130 Pa were studied in a pipe furnace. Salt vapor was condensed and collected on stainless steel foil 5 cm away from the crucible. [Results] With the increase of evaporation ratio, the decontamination coefficient of Ce decreases at 1 050 K and 130 Pa in the salt collected by 5% CeF₃-LiCl-KCl low pressure distillation. For the LiCl-KCl salts containing CeF₃, NdF₃, LaF₃ and SrF₂ respectively, the corresponding decontamination factors of the collected salts are on the order of 10³ at the evaporation ratio of 95%. The decontamination factor of EuF₃-LiCl-KCl system is very low, which may due to the

中国科学院战略性科技先导专项(No.XDA02030000)、中国科学院前沿科学重点研究项目(No.QYZDY-SSWJSC016)、国家自然科学基金(No.21771188)资助

第一作者: 杨甜宏, 男, 1994 年出生, 2016 年毕业于湖北科技学院, 现为硕士研究生, 无机化学专业

通信作者: 龚昱, E-mail: gongyu@sinap.ac.cn

收稿日期: 2018-09-20, 修回日期: 2018-10-10

Supported by the Strategic Priority Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA02030000), the Frontier Science Key Program of Chinese Academy of Sciences (No.QYZDY-SSWJSC016), National Natural Science Foundation of China (No.21771188)

First author: YANG Tianhong, male, born in 1994, graduated from Hubei University of Science and Technology in 2016, master student, major in inorganic chemistry

Corresponding author: GONG Yu, E-mail: gongyu@sinap.ac.cn

Received date: 2018-09-20, revised date: 2018-10-10

presence of more volatile EuF_2 at 1 050 K, while the high vapor pressure of ZrF_4 is responsible for the low decontamination factor of zirconium in the case of $\text{ZrF}_4\text{-LiCl-KCl}$. **[Conclusion]** The distillation behaviors of LiCl-KCl are affected by the nature of fission product fluorides as well as the evaporation ratio of the salt mixtures. The collected chloride salt mixture from low pressure distillation of $\text{CeF}_3\text{-LiCl-KCl}$ has a similar composition with the LiCl-KCl eutectic, and the content of fluoride is low enough.

Key words Low pressure distillation, LiCl-KCl , Fluoride, Fission product, Decontamination factor

干法后处理技术因具有耐辐照、放射性废物少等优点,使其成为了适合钚基熔盐堆燃料盐在线处理的首选分离技术^[1]。相比于传统的水法后处理技术,干法技术是一种建立在以液态金属、卤化物熔盐等为介质的乏燃料高温化学工艺过程,由于高温、强腐蚀性、辐射的存在以及熔盐化学过程的复杂性,干法后处理技术发展过程中仍有许多基础科学问题和关键技术瓶颈有待阐明和突破^[2]。在常见的干法分离技术中,减压蒸馏通常被用来回收载体盐,由于裂变产物化合物与盐在蒸发行为上的差异从而实现它们的分离和盐的回收净化。

美国橡树岭国家实验室在 20 世纪 60 年代就开展了针对氟盐体系的减压蒸馏技术的研究,主要用于解决熔盐实验堆(Molten Salt Reactor Experiment, MSRE)燃料载体盐分离回收过程中所涉及的科学和技术问题^[3-8]。Kelly^[4]提出用减压蒸馏法可以去除熔盐中的稀土裂变产物,并有效回收 LiF 及 BeF_2 。另外,当 80%的熔盐被蒸馏时, Eu 的分离因子超过 1 000;当 98%的盐被蒸馏分离后, Eu 的去污系数则变为 50。Singh 等^[5]证明了减压蒸馏法可有效分离 LiF 和 Ca 、 Mg 、 Mn 等氟化物。Hightower 等^[6]在 1 273 K、67~200 Pa 下测定了一系列的氟化物相对于载体盐 LiF-BeF_2 的挥发度,结果表明:载体熔盐 LiF-BeF_2 的挥发度比稀土元素(Ce 、 La 、 Nd 、 Sm 、 Ba 、 Sr 、 Pr 、 Eu 、 Y)氟化物挥发度高三个数量级,为在工程量级上验证蒸馏分离熔盐堆载体盐提供了重要的基础数据。Cantor 等^[7]使用气体雾沫法在 1 273~1 333 K 范围内研究了 $\text{LiF-BeF}_2\text{-LaF}_3$ 熔盐混合物的减压蒸馏行为。在 1 273 K 和 1 301 K 时测量得 LaF_3 的去污因子分别为 910 和 1 150。Scott^[8]在 1 173~1 323 K 的温度范围内,测量了 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Pr 等物质相对 LiF 的挥发度,大部分三价稀土氟化物的相对挥发度在 0.01~0.05,且这一数值随着温度的升高而降低。

近年来,由于快堆的发展,美、韩等国开展氟化物熔盐的干法分离研究^[9-10]。韩国原子能研究院利用带有称重元件的减压蒸馏装置,研究了不同熔盐体系中氟化物在蒸馏过程中的动态变化^[11-14]。Kim 等^[12]对电解还原后的 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 熔盐(约含有

20%的碱土金属)在 1 173 K、13 Pa 条件下的蒸馏行为进行了研究。结果表明:仅有 30%的 BaCl_2 、 SrCl_2 伴随着 LiCl 一同被蒸发,且加入 BaCl_2 、 SrCl_2 、 Li_2O 物质后,盐的蒸发速率明显降低。Cho 等^[13]通过向熔盐中鼓入氧气使氯化稀土转变为不溶性的氧化稀土或氯化物稀土沉淀,由于氧化稀土与 LiCl-KCl 熔盐存在较大的蒸气压差异,因此二者可以实现有效的分离。

尽管氟化物和氯化物熔盐在低压下的蒸馏行为已经得到了比较广泛的研究,但研究重点都集中在稀土等阳离子的存在对蒸发行为的影响,体系中的阴离子都是氟或氯,对于含有氟化物的氯盐体系的减压蒸馏行为研究则鲜有报道。我们在前期的研究过程中发现,将含有氟化钚的氟化物熔盐溶解在氯化物熔盐中,能有效地利用电解沉积的方法实现金属钚的回收并得到较高的分离度^[15-16]。然而电解产物总是不可避免地夹带少量的熔盐,影响了钚的进一步重构和再利用。美国阿贡国家实验室提出了基于减压蒸馏的产物净化技术,得到了较好的分离纯化效果^[8]。另一方面,伴随着钚电解的同时会产生大量含有裂变产物氟化物的氯化物熔盐,它们的净化和回收对于放射性废物的最小化有着重要的意义。鉴于混合体系的减压蒸馏行为尚未得到足够的重视,我们拟以含有 NdF_3 、 CeF_3 、 EuF_3 、 LaF_3 、 SrF_2 、 ZrF_4 等氟化物的 LiCl-KCl 熔盐体系为对象,确定氟化物存在的情况下蒸发比例以及氟化物种类对 LiCl-KCl 熔盐减压蒸馏行为的影响,初步阐明氟氯混合熔盐体系的基本规律。

1 实验及方法

1.1 试剂及仪器

试剂: NdF_3 、 CeF_3 、 EuF_3 、 LaF_3 、 SrF_2 、 ZrF_4 、 LiCl 、 KCl , 纯度 99.99%, 均采购自 Sigma-Aldrich; 氩气, 纯度 99.999%, 上海娄氧气体罐装有限公司; 硝酸, 规格/SPEC: UPS 级(68%), 苏州晶瑞化学股份有限公司。

仪器: 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission

Spectrometry, ICP-AES), 型号 Optima 8000, 美国 PerkinElmer 公司; X 射线多晶衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD), X' Pert Pro MPD, 荷兰帕纳科公司; 电热恒温加热板, 型号 ER-35S, 协郝 (上海) 仪器科技有限公司。

1.2 实验装置

各熔盐的制备在与氩气气氛的手套箱相连的电加热炉中进行, 电阻炉的参数详见文献[17]。减压蒸馏装置采用卧式真空蒸发器, 由刚玉材质炉膛、蒸发坩埚、加热器、不锈钢薄板收集器和真空系统组成。蒸馏时抽真空, 盐蒸气在不锈钢薄板上冷凝收集, 而剩余盐仍残留于坩埚内。刚玉管长 600 mm, 加热长度为 250 mm, 内径为 25 mm。镍质蒸发坩埚截面积为 9.12 cm²。

1.3 样品的制备

LiCl-KCl 熔盐的熔融: 手套箱内将干燥好的 LiCl、KCl 按摩尔比为 58.5%:41.5%准确称量于镍坩埚内, 置于手套箱相连的电阻炉中, 于 823 K 下保温 8 h 降为室温后取出, 机械粉碎成粉末。

质量分数 5% CeF₃ 的 LiCl-KCl 熔盐: 将一定量的 CeF₃ 与 LiCl-KCl 以 5:95 质量分数比混合均匀, 置于与手套箱相连的电加热炉中, 至 973 K 下保温 6 h, 使其充分熔融后自然冷却, 降为室温后取出, 对盐的不同部位取样进行均匀性分析。

同样的方法制备不同氟化物的 LiCl-KCl 熔盐, 将混合盐粉碎后保存于手套箱内备用。

1.4 掺杂氟化物的 LiCl-KCl 盐的蒸馏

在氩气气氛的手套箱内称取 4 g 掺杂氟化物的 LiCl-KCl 盐于蒸发坩埚内, 坩埚置于卧式蒸发器中, 密封后抽真空, 蒸发器以 10 K·min⁻¹ 的速率升至 823 K 后, 关闭真空泵, 通入氩气至 2.0×10⁴ Pa, 以抑制盐的蒸发, 并保温 30 min, 使熔盐充分熔融且除去炉膛内的水汽, 继续以 6 K·min⁻¹ 的速率升至蒸发温度, 并开启真空泵, 蒸发一定时间后关闭泵通入氩气至常压从而抑制盐的蒸发。待温度降为室温后取出, 对蒸馏收集盐进行成分分析测定。

1.5 样品分析

样品中的 Ce、Nd、Eu、La、Sr、Zr、K、Li 等元素含量均采用 ICP-AES 分析确定。每次实验后将收集到的盐样品粉碎成粉末, 准确称量三份熔盐粉末平行样于聚四氟乙烯罐中, 样品质量 50~60 mg, 用浓 HNO₃ 在 473 K 溶解 2 h, 用去离子

水稀释至相应浓度进行测试, 实验结果为平行样测试结果的平均值。熔盐样品整体蒸发量由实验前后熔盐质量差获得。

熔盐的蒸发比例的计算公式为:

$$\Phi = m_1/m_0 \quad (1)$$

式中: m_0 为实验前含有氟化物熔盐中的总质量; m_1 为实验后冷却收集盐的质量, g。

收集盐中金属元素的去污系数 DF 来表征目标元素的分离情况:

$$DF = C_0/C_1 \quad (2)$$

式中: C_0 与 C_1 分别为原料盐中金属元素及冷凝收集盐中金属元素的质量分数, wt%。

2 结果与讨论

2.1 蒸发比例对 LiCl-KCl 蒸馏行为的影响

由于温度是影响物质蒸发的主要因素之一, 首先参考文献[18]确定了 1000~1150 K 下纯 LiCl-KCl 熔盐的蒸发条件。结果表明: LiCl-KCl 熔盐的平均蒸发速率在压力为 130 Pa、温度为 1000 K、1050 K、1100 K 时分别为 0.008 g·min⁻¹·cm²、0.014 g·min⁻¹·cm²、0.024 g·min⁻¹·cm²。为便于通过控制蒸发时间来改变蒸发比例, 实验中选用的氟氯混合盐的质量约 4 g, 蒸发坩埚面积约 9.3 cm², 蒸发温度为 1050 K, 蒸发时间控制在 30 min 以内, 通过改变蒸馏时间以获得不同蒸发比例。

以含有 5% CeF₃ 的 LiCl-KCl 熔盐为对象, 研究了它在 1050 K、130 Pa 条件下的蒸发行为。表 1 给出了不同蒸发比例下收集盐中 Ce 的含量与去污系数。通过对不同蒸发比例下得到的收集盐进行化学分析可以发现, 随着蒸发比例的增大, 收集盐中的稀土含量逐渐升高。例如, 在蒸发比例为 24% 的情况下, 蒸馏收集盐中 Ce 的质量分数仅为 0.0015%, 其去污系数为 2.3×10³。随着原料盐的蒸发比例进一步增大, 剩余盐中 Ce 的浓度增大, 部分的 Ce 会夹带在 LiCl-KCl 中一起蒸发, 尽管其所占质量分数仍然维持在较低的水平。当蒸发比例达到 95% 时, 收集盐中 Ce 的质量分数增加了一倍, 这也导致其去污系数下降为 1.1×10³。

利用 XRD 分析蒸发比例分别为 24% 和 90% 时剩余盐的组成, 如图 1 所示。在手套箱内将剩余盐研磨均匀, 取约 0.5 g 样品于载玻片上, 为防止吸潮, 用聚乙烯薄膜包裹, XRD 谱图表现为 37° 附近的薄膜峰 X。蒸发比例为 24% (图 1(a)) 时主要出现了

分别位于 30.10° 、 34.88° 、 50.12° 、 59.60° 和 28.35° 、 40.51° 、 50.17° 、 58.64° 等位置的 LiCl、KCl 特征衍射峰, 以及 27.90° 、 44.05° 、 45.21° 、 51.02° 等处的 CeF_3 特征衍射峰; 当蒸发比例进一步提高到 90% 时 (图 1(b)), 剩余盐中除了 LiCl 和 KCl 的衍射峰信号, 还有 CeOCl 、 CeO_2 的特征衍射峰。这说明随着蒸发比例的增大, 受到微量氧的影响, 稀土进一步转化为氯化物或氧化物。

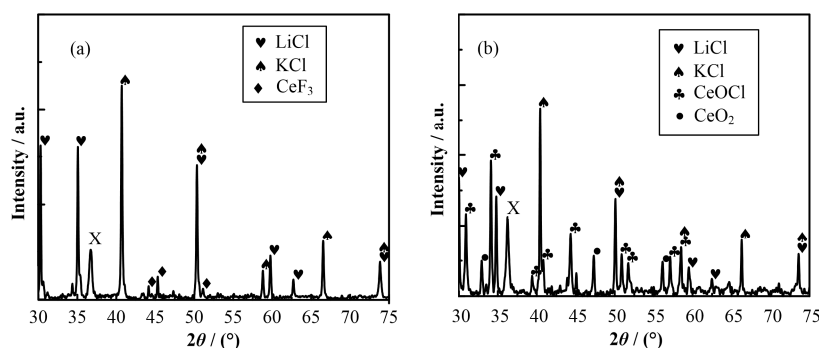


图 1 5% CeF_3 -LiCl-KCl 蒸发剩余盐的 XRD 图谱 (a) 蒸发比例 24%, (b) 蒸发比例 90%, X: 聚乙烯膜
Fig.1 XRD spectra of the collected salt from the low pressure distillation of 5% CeF_3 -LiCl-KCl mixture
(a) Evaporation ratio 24%, (b) Evaporation ratio 90%, X: polythene film

2.2 不同氟化物对 LiCl-KCl 蒸馏行为的影响

对于真实的熔盐堆乏燃料盐, 其中涉及的氟化物远不止 CeF_3 一种。前期开展的氟化物蒸发行为研究表明, 不同氟化物对载体氟盐的蒸发行为存在着一定的影响^[19], 因此有必要对含有不同氟化物的氟盐蒸发行为进行研究。除了 §2.1 中提到的 CeF_3 , 我们选取了其他几种典型的氟化物, 如稀土氟化物 LaF_3 、 NdF_3 、 EuF_3 、碱土氟化物 SrF_2 以及 ZrF_4 。之所以选取 ZrF_4 是由于熔盐堆载体盐中除了氟化铍, 还含有一定浓度的氟化锆^[6]。表 2 列出了含有 5% 氟化物的 LiCl-KCl 熔盐在蒸发比例约为 95% 时, 收集盐中各元素的浓度及去污系数。可以看出, 大部分稀土氟化物和 SrF_2 的去污系数都比较接近, 均能达到 10^3 , 这与它们相比于氟盐具有较低的蒸气压是一致的。相比之下, Eu 的去污系数明显低于其他稀土, 这一结果与 FLiNaK 体系中得到的结果相似^[19], 表明在氟化物熔盐体系中 EuF_3 也是容易还原为 EuF_2 , EuF_2 的存在导致了铈的去污系数降低。对于 ZrF_4 来说, 已有的实验结果表明, 在 LiF- BeF_2 - REF_3 的混合物中, 氟化稀土相对氟化铍的挥发度在 10^{-3} ~ 10^{-5} 级, 而氟化锆相对氟化铍的挥发

表 1 不同蒸发比例下 5% CeF_3 -LiCl-KCl 蒸馏收集盐中 Ce 的去污系数(1 050 K, 130 Pa)

Table 1 DFs of Ce in the collected salts from low pressure distillation of 5% CeF_3 -LiCl-KCl at different evaporation ratios (1 050 K, 130 Pa)

蒸发比例 Evaporation ratio / %	去污系数 Decontamination factor	收集盐中 Ce 质量分数 Content of Ce in the collected salt / %
24	2.3×10^3	0.001 5
42	1.8×10^3	0.002 0
77	1.4×10^3	0.002 5
95	1.1×10^3	0.003 3

度为 $1.4^{[6]}$, 而且 ZrF_4 在 1 050 K 时, 饱和蒸气压为 4 000 Pa, 远高于 LiCl 和 KCl 的饱和蒸气压 (130 Pa 和 70 Pa)^[20], 这也是造成铈的去污系数非常低的重要原因。

表 2 蒸发比例为 95% 时蒸馏收集盐中金属氟化物的去污系数(1 050 K, 130 Pa)

Table 2 DFs of metal fluorides in the collected salts after low pressure distillation at the evaporation ratio of 95% (1 050 K, 130 Pa)

氟化物 (5%) Fluoride	去污系数 Decontamination factor	收集盐中元素质量分数 Content of metal element in the collected salt / %
NdF_3	9.8×10^2	0.003 6
LaF_3	1.5×10^3	0.002 4
EuF_3	2.4×10^2	0.014 8
CeF_3	1.1×10^3	0.003 3
SrF_2	1.9×10^3	0.001 8
ZrF_4	70	0.04

对蒸馏后剩余盐的 XRD 谱图分析 (图 2(a)) 表明, 含有 5% NdF_3 的 LiCl-KCl 盐在蒸发比例为 95% 时, 剩余盐中基本观察不到 LiCl 及 KCl 的衍射峰, 出现了位于 25.73° 、 31.43° 、 34.58° 、 45.02° 、 41.40° 、 57.99° 及 59.14° 的 NdOCl 的特征衍射峰以及 NdF_3 。

Eun 等^[21]通过研究发现, 氧气鼓泡可以使 LiCl-KCl 熔盐中的 NdCl_3 转变为 Nd_2O_3 及 NdOCl , 并且其转化率与通入氧气的时间及反应温度有关。由于设备的密封性, 蒸馏过程中含有 NdF_3 的 LiCl-KCl 熔盐体系可能与泄露进入系统内的氧气反应从而生成卤

氧化物。另外, 已有研究表明, 氯化稀土在 923 K 且有氧的环境中可转变为氯氧化物, 继续升高温度导致氯氧化物稀土脱氯并转化成稀土氧化物^[11]。氯化钕与氧气反应的吉布斯自由能变小于 0, 表明转化反应在高温下是可以发生的^[22]。

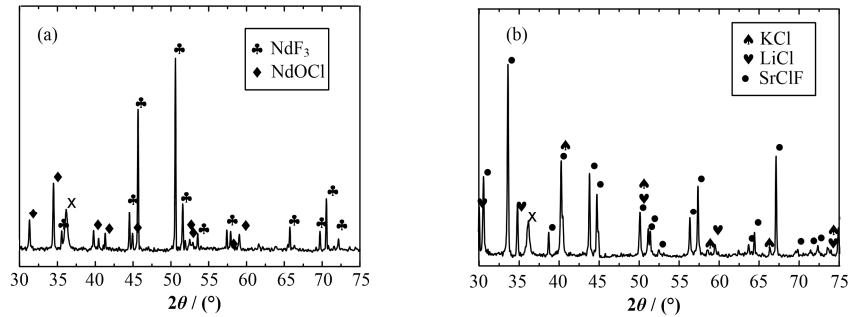


图2 蒸发剩余盐的 XRD 图谱 (a) NdF_3 -LiCl-KCl, (b) SrF_2 -LiCl-KCl, X: 聚乙烯膜
Fig.2 XRD spectra of the collected salts from low pressure distillation of NdF_3 -LiCl-KCl (a), SrF_2 -LiCl-KCl (b), X: polythene film

含有碱土金属 SrF_2 的蒸馏剩余盐的 XRD 谱图 (图 2(b)B) 显示了 KCl、LiCl 的存在, 但并没有观察到 SrCl_2 或 SrF_2 的衍射峰。相反, 在谱图中出现了氟氯混合物 SrClF 的特征衍射峰, 其特征信号峰为 25.70° 、 25.58° 、 30.62° 、 33.67° 、 40.32° 、 43.85° 、 56.41° 。含有 LaF_3 、 EuF_3 的氯盐经蒸馏后所得剩余盐的 XRD 谱图显示, 这些稀土元素仍以氟化物的形式存在。在 ZrF_4 -LiCl-KCl 的蒸馏剩余盐中没有出现氟化锆的信号, 这与 ZrF_4 容易挥发的性质一致。

对于 CeF_3 -LiCl-KCl 蒸发收集盐的分析结果表明, 收集盐中 LiCl 和 KCl 的摩尔分数分别为 59.25% 和 40.75%, 其摩尔比与初始盐的摩尔比相近。进一步利用离子色谱分析收集盐中的氟离子浓度, 确定氟离子浓度低于 0.3%, 表明利用减压蒸馏收集得到的 LiCl-KCl 盐满足回收再利用的要求。

3 结语

本工作采用了减压蒸馏方法研究了 NdF_3 、 CeF_3 、 EuF_3 、 LaF_3 、 SrF_2 、 ZrF_4 等氟化物掺杂的 LiCl-KCl 混合盐在 1050 K、130 Pa 条件下的蒸发行为。研究结果表明: 随着蒸发比例的增大, 5% CeF_3 -LiCl-KCl 混合盐经蒸馏后得到的剩余盐中 Ce 的去污系数逐渐减小, 而剩余盐中 CeF_3 的量逐渐减小, 同时出现了 CeOCl 和 CeO_2 。含有氟化物 NdF_3 、 CeF_3 、 LaF_3 、 SrF_2 的 LiCl-KCl 盐在蒸发比例为 95% 时, 收集盐的去污系数约为 10^3 , 而 EuF_3 和 ZrF_4 的去污系数则明显低于其他氟化物。 EuF_3 在高温下发生还原反应形成了相对易挥发的 EuF_2 , 导致了收集盐中 Eu 的去污系数偏低。 ZrF_4 则由于其较高的蒸气压导致 ZrF_4 和 LiCl-KCl 同时蒸发, 使其去污系

数明显降低。对蒸发剩余盐的分析表明, La、Eu 等稀土元素仍以氟化物的形式存在, Nd 的剩余盐中出现了 NdOCl 而 Sr 的剩余盐中出现了 SrClF 。在 ZrF_4 -LiCl-KCl 的蒸馏剩余盐中没有出现氟化锆的信号, 这与 ZrF_4 容易挥发的性质是一致的。从 CeF_3 -LiCl-KCl 蒸发收集盐的分析结果来看, 利用减压蒸馏收集得到的 LiCl-KCl 盐满足回收再利用的要求。由于 EuF_3 与 ZrF_4 在同等条件下的去污系数较低, 无法通过减压蒸馏净化含这两种氟化物的氯盐, 因此还需要与其他技术相结合才能提高这两种元素的去污效果。

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, 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(s1): 35-44.
LIU Xuegang. Research on dry reprocessing technology of spent nuclear fuel[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2009, 31(s1): 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.
- 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.
- 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.
- 7 Cantor S. Transpiration studies in support of the vacuum distillation process[R]. ORNL-4037, USA: ORNL, 1967: 140–142.
- 8 Scott C D, Carter W L. Preliminary design study of a continuous fluorination-vacuum distillation system for regenerating fuel and fertile streams in a molten salt breeder reactor[R]. ORNL-3791, Tennessee, USA: Oak Ridge National Laboratory, 1966.
- 9 Lacquement J, Bourg S, Boussier H, *et al.* Pyro-chemistry assessment at CEA-last experimental results[C/CD]. Proceedings of Global 2007, Boise, Idaho, 2007.
- 10 Lee H, Park G, Kang K, *et al.* Pyroprocessing technology development at KAERI[J]. Nuclear Engineering & Technology, 2011, **43**(4): 317–328. DOI: 10.5516/NET.2011.43.4.317.
- 11 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.
- 12 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, 2014, **303**: 223–227. DOI: 10.1007/s10967-014-3330-8.
- 13 Cho Y Z, Lee T K, Eun H C, *et al.* Purification of used eutectic (LiCl-KCl) salt electrolyte from pyroprocessing[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **437**(1–3): 47–54. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.01.344.
- 14 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.
- 15 Wang X B, Huang W, Gong Y, *et al.* Electrochemical behavior of Th(IV) and its electrodeposition from ThF₄-LiCl-KCl melt[J]. Electrochimica Acta, 2016, **196**: 286–293. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.02.184.
- 16 徐千惠, 朱铁建, 郑海洋, 等. ThF₄-LiCl-KCl 熔盐体系中 F⁻浓度对 Th(IV)电解提取的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2018, **36**(3): 030301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2018.rj.36.030301.
- XU Qianhui, ZHU Tiejian, ZHENG Haiyang, *et al.* Effect of F⁻ concentration on the electrolysis of Th(IV) in ThF₄-LiCl-KCl[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2018, **36**(3): 030301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2018.rj.36.030301.
- 17 贾昀澎, 王子豪, 耿俊霞, 等. FLiNaK 熔盐中 CsF 的蒸发与分离[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.
- 18 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, 2009, **84**: 751–755. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.06.011.
- 19 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.
- 20 Yaws C L. Handbook of vapor pressure: inorganic compounds and elements[M]. Gulf Professional Publishing, 1995, Vol 4.
- 21 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.
- 22 Katayama Y. Precipitation of rare earth compounds in LiCl-KCl eutectic[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, **142**(7): 2174–2178. DOI: 10.1149/1.2044271.