

干法后处理熔盐中 Sr/Cs 去除方法的研究进展

刘 占 一^{1,2,3}, 李 勉^{2,3}, 欧阳晓平⁴, 柴之芳^{2,3}, 黄 庆^{2,3}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 宁波 315211; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 先进核能材料实验室, 宁波 315201; 3. 宁波杭州湾新材料研究院, 宁波 315336; 4. 西北核技术研究院, 西安 710600)

摘 要: 干法后处理技术具有耐辐照、防扩散和简化废物处理等特点, 是未来先进快堆乏燃料后处理的优选技术。其中, 熔盐电解精炼是干法后处理的核心技术, 主要利用铀、钚等锕系元素与其他裂变元素在熔盐体系中的氧化还原电位差来实现锕系元素的分离回收。然而, 在电解精炼过程中, 镧系元素和 Sr/Cs 等裂变元素在熔盐中不断积累, 改变了熔盐的理化性质, 严重影响电解精炼效率。另外, ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 等裂变产物属于水溶性长寿命核素, 若处理不当, 将对环境造成巨大危害。因此, 有效净化熔盐中的 Sr/Cs 等裂变元素不仅是提高熔盐电解干法后处理效率的迫切需求, 也是减少放射性废物排放的重要手段。本文总结了熔盐中的 Sr/Cs 去除方法的研究现状, 对比分析了电解法、结晶法、减压蒸馏法、沉淀法和离子交换法等不同方法的分离原理和分离效果, 并探讨了未来的发展方向及潜在的可用材料体系。

关 键 词: 干法后处理; 电解精炼; Sr; Cs; 熔盐净化; 综述

中图分类号: TL24 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)02-0150-09

Recent Progress on Removal of Sr/Cs from Molten Salt in Dry Reprocessing

LIU Zhanyi^{1,2,3}, LI Mian^{2,3}, OUYANG Xiaoping⁴, CHAI Zhifang^{2,3}, HUANG Qing^{2,3}

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Laboratory of Advanced Nuclear Materials, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3. Qianwan Institute of CNITECH, Ningbo 315336, China; 4. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710600, China)

Abstract: Dry reprocessing technology has advantages of irradiation resistance, proliferation resistance and simplified waste treatment, thereby rendering it a preferred technology for reprocessing of spent fuel of advanced fast reactors. Molten salt electrolytic refining serves as the core technology of dry reprocessing, primarily capitalizing on the difference in redox potential between actinides such as uranium and plutonium and other fissionable elements within a molten salt system. This technology facilitates separation and recovery of actinides. During the electrolytic refining process, lanthanide elements and fission elements, such as Sr and Cs, tend to accumulate within the molten salt, which can change the physicochemical properties of molten salt, thus seriously affecting the efficiency of electrolytic refining. In addition, fission products such as ^{90}Sr and ^{137}Cs are water-soluble and long-lived nuclides, posing significant environmental hazards if inadequately managed. Therefore, effective purification of fission elements such as Sr and Cs from molten salt is imperative, not only to improve the efficiency of dry reprocessing via molten salt

收稿日期: 2025-03-08; 收到修改稿日期: 2025-04-16; 网络出版日期: 2025-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(52172254, U23A2093)

National Natural Science Foundation of China (52172254, U23A2093)

作者简介: 刘占一(2001—), 男, 硕士研究生. E-mail: liuzhanyi@nimte.ac.cn

LIU Zhanyi (2001—), male, Master candidate. E-mail: liuzhanyi@nimte.ac.cn

通信作者: 李 勉, 研究员. E-mail: limian@nimte.ac.cn; 黄 庆, 研究员. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

LI Mian, professor. E-mail: limian@nimte.ac.cn; HUANG Qing, professor. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

electrolysis, but also as a crucial strategy to reduce the discharge of radioactive waste. This paper summarizes the current research status of Sr and Cs removal methods in molten salts, comparatively analyzes the separation principles and separation effects of different methods, such as electrolysis, crystallization, decompression distillation, precipitation, and ion exchange. Furthermore, it explores prospective direction of development and potential applicability of various material systems.

Key words: dry reprocessing; electrolytic refining; Sr; Cs; molten salt purification; review

核能作为一种经济、清洁且高效的新型能源,在保障能源供应中发挥着重要作用^[1]。作为未来第四代核反应堆的主力堆型,快中子反应堆能够显著提高铀资源的利用率,同时也对乏燃料的后处理技术提出了更高的要求^[2-3]。基于熔盐电解的干法后处理技术具有耐辐照性能好、分离效率高、操作简单等特点,成为先进快堆乏燃料后处理的最佳候选技术^[4-6]。电解精炼技术通常以 LiCl-KCl 为工作盐,利用铀、钚等锕系元素与其他裂变元素在熔盐体系中的氧化还原电位差实现锕系元素的分离与回收^[7-9]。图 1 展示了乏燃料电解精炼工作示意图^[10]。以典型的轻水反应堆为例,其乏燃料中锕系元素、碱金属和碱土金属等活泼裂变元素的产额相对较高(图 2)^[11]。在电解精炼过程中,上述裂变元素在熔盐中不断积累^[10],使熔盐的理化性质发生改变,从而严重影响电解精炼效率^[12-14]。因此,必须定期净化熔盐并分离活泼裂变元素^[15-16]。目前,锕系元素的分离技术较为成熟,可以通过铝电极直接进行电解分离^[17-19],也可以采用 KAlCl₄ 作为铝源去除锕系元素^[20]。而以 Sr、Cs 为代表的碱土金属和碱金属由于其与工作盐 LiCl-KCl 中的 Li⁺和 K⁺具有十分相近的氧化还原电

位,难以直接电解分离。放射性同位素 ⁹⁰Sr 和 ¹³⁷Cs 属于水溶性长寿命核素,若得不到妥善处理,将对环境造成巨大危害^[21-22]。此外,如果能有效回收提纯 ⁹⁰Sr 和 ¹³⁷Cs,将其作为同位素放射源用于医疗、工业和农业等领域,可以带来经济价值^[23-25]。因此,开发高效的 Sr 和 Cs 核素去除方法不仅有助于降低核废料的危害,还有助于回收利用资源,具有重要的研究价值与实际意义。本文综述了熔盐废料中 Sr 和 Cs 核素去除方法的研究现状,旨在为熔盐废料净化技术的进一步研究和应用提供参考。

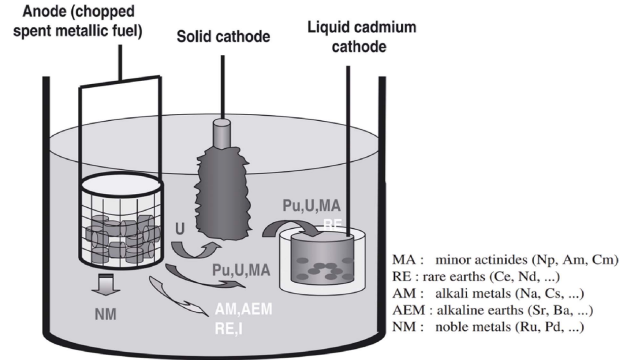


图 1 乏燃料电解精炼示意图^[10]
Fig. 1 Schematic diagram of electrorefining for spent metallic fuel^[10]

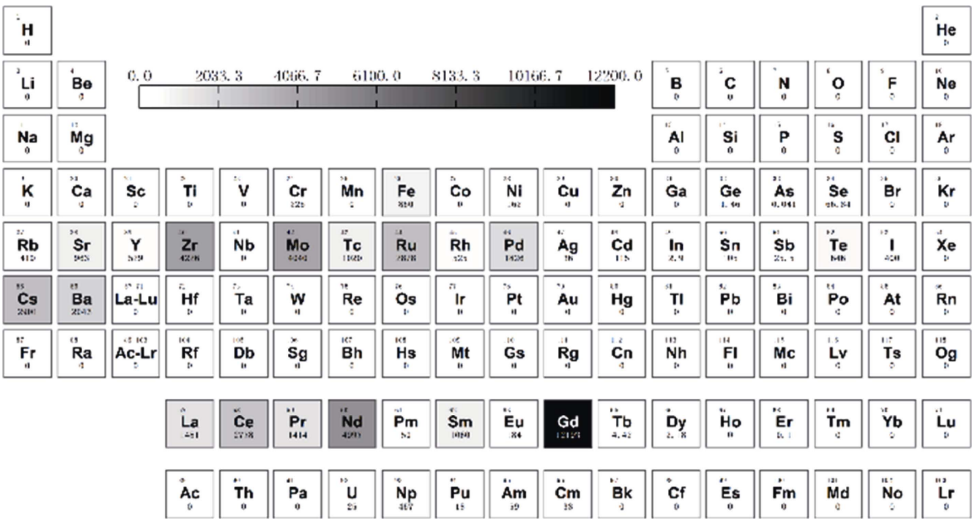


图 2 典型轻水反应堆燃料辐照至 40000 兆瓦天/吨产生的废物^[11]
Fig. 2 Wastes arising from typical light water reactor fuel irradiated to 40000 MW·d/t^[11]
Elements present shadowed in grey. Numbers represent amount in milligram per kilogram of uranium

与晶体生长时间为 15 min 的条件下, 纯化后 LiCl 中的 CsCl 残留量降至 0.33%(质量分数), CsCl 去除率为 93.4%。不同初始浓度下纯化晶体中 CsCl 质量分数差异小于 0.5%, 表明初始浓度对分离纯度影响较小。过快的冷却速率和晶体生长速率会加剧 LiCl-CsCl 共晶效应, 增加 LiCl 晶体中 CsCl 的残留量, 通过精确调控氩气流速可减缓结晶速率, 抑制杂质夹带。冷指分离法的优势在于无需引入新试剂即可回收较为纯净的 LiCl, 但晶体生长速率较慢, 与实际工业化应用仍存在差距。

与冷指分离法类似, 层熔结晶法也是通过氩气冷却结晶板, 使 LiCl 在冷却板上结晶生长。韩国原子能研究院的实验结果显示, 层熔结晶法对 LiCl 熔盐中 Sr 和 Cs 的去除率分别为 69.75%、60.56%, 但高温熔盐废渣会腐蚀结晶板^[32]。针对此问题, 2020 年该机构又提出了一种反应结晶法^[33], 通过添加碳酸锂作为沉淀剂来沉淀腐蚀产物, 这不仅减少了对设备的腐蚀, 还降低了熔融结晶过程中的废物浓度, 大幅提高了核素分离效率(Sr、Cs 去除率均大于 97%)。

1.2.2 熔融结晶法

熔融结晶技术也是利用杂质氯化物与工作盐的熔点差来实现分离。该方法首先将废盐熔化, 然后由坩埚携带熔融盐向冷区移动, 在移动过程中熔盐开始结晶, 而杂质则集中在熔融相中, 最终形成顶部高纯盐层与底部杂质富集层的盐锭结构。

Lee 等^[34]采用熔融结晶法从 LiCl 熔盐中分离 CsCl 和 SrCl₂, 实验结果表明, LiCl 晶体中的 Sr 和 Cs 质量分数分别从初始的 1.81%和 4.18%降至 0.0114%和 0.0036%, 得到了较纯净的 LiCl。2017 年, Shim 等^[35]对熔融结晶法进行优化, 开发了一种区域精炼工艺(图 6), 该工艺设计了多加热器协同精炼装置, 通过多次熔融-凝固循环实现杂质富集。结果发现, 较低的加热器移动速度(0.25 mm/min)和更多的重复次数能够显著提高 LiCl-KCl 中 Sr 和 Cs 的分离效果。在此基础上, 韩国原子能研究院^[36]将沉淀法与结晶法相结合(图 7), 通过沉淀法预先去除镧系元素, 从而提高对 Sr 和 Cs 的分离效率。首先通过氧气喷射将熔盐中大量存在的镧系元素转化为氧化物或氢氧化物沉淀, 随后进行区域结晶, 最终得到上层为纯净盐、下层为沉淀层的盐锭。结果表明, 在 60%的共晶盐再利用率下, 裂变产物的分离效率可达 90%以上。为了更好地指导结晶实验的参数设置并提升研究效率, 美国爱达荷国家实验室构建了 CsCl-NaCl-LiCl-KCl 四元体系热力学模型^[37], 通过精准控制固液界面的传质动力学, 结晶法对 Cs 的回收率可达 92.8%。总的来说, 结晶工艺能够有效

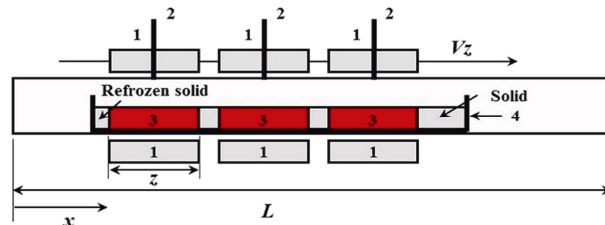


图6 区域精炼工艺示意图^[35]

Fig. 6 Schematic diagram of multi-pass zone-refining process^[35]

1-Heater; 2-Thermocouple (k type); 3-Melt of the salt; 4-Boat

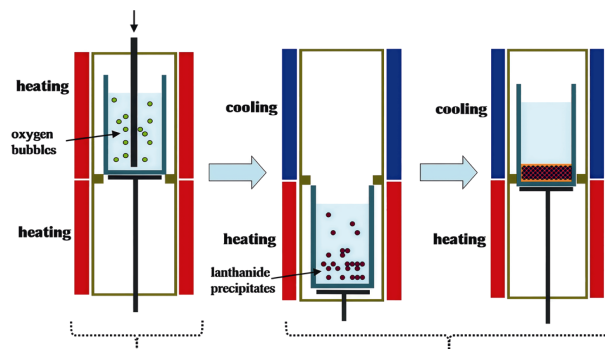


图7 顺序分离工艺示意图^[36]

Fig. 7 Schematic diagram of sequential separation process^[36]

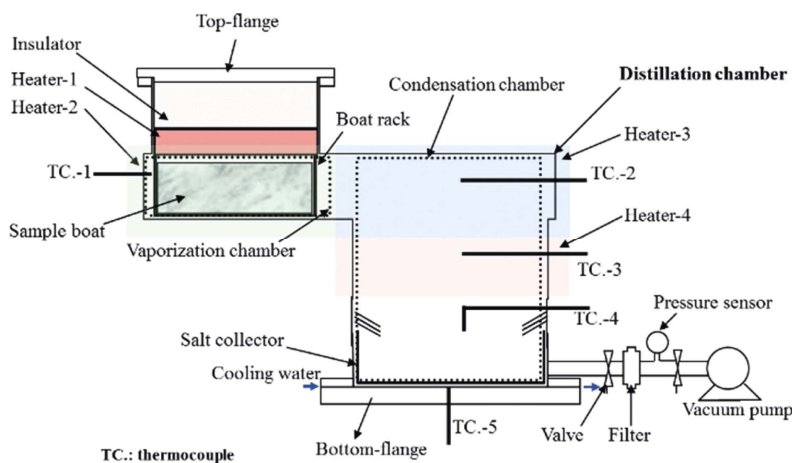
分离熔融盐中的 Sr 和 Cs 元素, 操作简单且不引入新的杂质, 但其局限性在于分离周期长和对工艺参数要求严苛, 分离出的核素仍以氯化物形式存在, 这使其与玻璃陶瓷相容性较差, 从而增加了后续固化处理的难度。因此, 建立合适的数学模型可以更好地研究熔盐组成、移动速度、区域温差等因素对熔融结晶过程的影响^[38-40], 为后续工艺优化提供依据。

1.3 减压蒸馏法

减压蒸馏法本质上也是一种物理分离技术, 通过低压环境下熔盐基体(如 LiCl-KCl)与裂变产物(Sr、Cs)之间的蒸气压差实现分离。该方法最早主要用于去除电解精炼后阴极金属(如 U、Pu)中的残留 LiCl-KCl 熔盐^[41-42]。近年来, 研究者通过“化学转化-蒸馏”的联用策略成功拓展了其应用范围。

2016 年, 韩国原子能研究院开发了反应蒸馏工艺, 其装置如图 8 所示^[43]。该设备由反应蒸馏室、电加热器、冷却水循环器和真空泵组成。与传统减压蒸馏法相比, 该工艺创新性地引入化学转化步骤, 通过添加 K₂CO₃ 等试剂将稀土氯化物转化为低挥发性氧化物或氧氯化物, 利用产物蒸气压的显著差异高效分离 LiCl-KCl 熔盐中的稀土元素。

在此基础上, 2017 年韩国原子能研究院将该技术拓展至 Sr 核素的分离^[44]。具体工艺流程为: 将含 SrCl₂ 的废盐与 K₂CO₃ 混合, 通过 450 °C 加热反应将 SrCl₂ 转化为 SrCO₃, 然后真空蒸馏, 最终实现了盐回收纯度>99%, Sr 去除率达到 99.8%。由于裂变

图 8 反应蒸馏实验设备示意图^[43]Fig. 8 Schematic diagram of experimental equipment for the reactive distillation^[43]

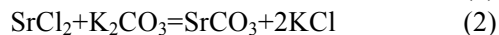
产物氯化物与 LiCl-KCl 基盐的蒸气压差异较小^[45], 仅依赖物理蒸馏难以实现有效分离。因此, 将化学反应(如氧化、沉淀)与减压蒸馏联用, 成为净化熔盐中 Sr、Cs 等裂变产物的关键策略, 为减压蒸馏法去除熔盐中的 Sr、Cs 提供了可能。

1.4 沉淀法

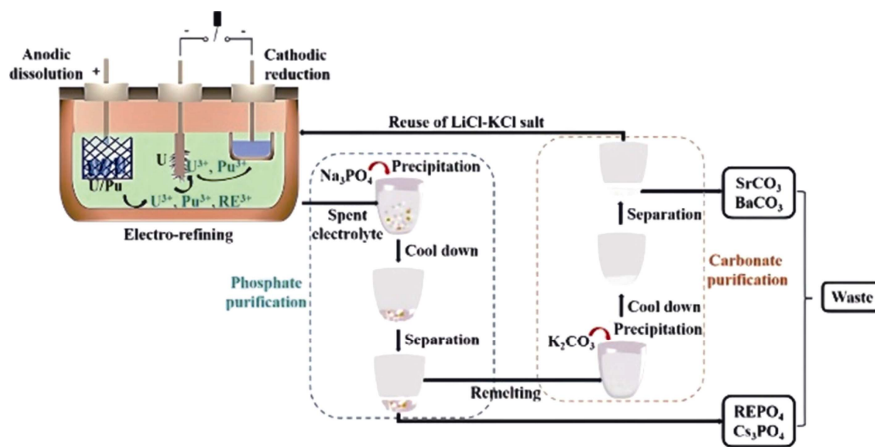
沉淀法主要通过化学反应形成不溶性化合物, 从而去除熔盐中的 Sr、Cs 和镧系元素, 实现熔盐净化。常用的沉淀物类型包括氧化物、磷酸盐和碳酸盐。镧系元素可以转化为氧化物沉淀或磷酸盐沉淀^[46-48], 而 Cs 可以与磷酸盐反应生成 Cs_3PO_4 沉淀, Sr 则与碳酸盐反应生成 SrCO_3 沉淀^[49]。

Volkovich 等^[11]研究了磷酸盐沉淀法去除 LiCl-KCl 和 NaCl-KCl 熔盐中的裂变产物。结果显示, 在 NaCl-KCl 熔盐中, Sr 与沉淀剂 Na_3PO_4 反应生成双磷酸盐(NaSrPO_4)沉淀, 去除了 99% 的 Sr 元素。而在 LiCl-KCl 熔盐中, Sr 与沉淀剂 Li_3PO_4 无法形成双磷酸盐沉淀, 仅能通过物理包裹方式实现少量去

除, 去除率为 25%; 而 Cs 则更容易转化为可溶于水的 Cs_3PO_4 , 这增加了后续沉淀分离的难度。近期, 研究者们开发了新型沉淀剂和沉淀工艺, 用于去除氯化物熔盐中的 Sr、Cs。例如, Han 等^[49]提出了一种顺序沉淀法, 流程图如图 9 所示。该方法首先添加磷酸盐(Na_3PO_4)去除 Cs^+ , 随后添加碳酸盐(K_2CO_3)去除 Sr^{2+} 。反应方程式如下:



熔盐冷却固化后, 生成的 Cs_3PO_4 和 SrCO_3 因密度差异与熔盐分层, 沉积于固化盐底部。通过切割分离沉淀层, 并用蒸馏水洗涤去除可溶性盐(如 LiCl、KCl), 以保留沉淀物。结果表明, 该顺序沉淀法对 LiCl-KCl 熔盐中 Sr、Cs 的去除率分别达到 95.00%、79.17%。Cs 去除率较低可能是 Li_3PO_4 竞争相的生成以及 Cs_3PO_4 部分溶于水所致。由于沉淀物 Cs_3PO_4 溶于水, 不适合长期地质储存, Han 等^[50]进一步对沉淀物(Cs_3PO_4 、 SrCO_3)进行玻璃陶瓷固化, 实现了放射性核素的长期稳定化。

图 9 顺序沉淀法流程图^[49]Fig. 9 Flow chart of sequential precipitation method^[49]

总之, 沉淀法在处理成本上具有优势, 且所生成的 Sr、Cs 核素沉淀物与后续玻璃固化过程的兼容性更好, 但沉淀剂会向熔盐中引入杂质^[51]。因此, 开发低副反应倾向的靶向沉淀剂, 并探索其与玻璃陶瓷基质的兼容性固化路径, 是沉淀法值得关注的研究方向。

1.5 离子交换法

离子交换法是一种利用离子交换剂, 使熔盐中的 Sr 和 Cs 离子发生交换反应, 从而将上述离子从熔盐中去除的技术。沸石是一种具有规则孔道结构的铝硅酸盐矿物(图 10(a, b))^[52], 其内部存在大量离子交换位点和吸附位点, 广泛用于吸附水溶液中的放射性核素^[53-54]。美国阿贡实验室的研究表明, 沸石材料也可以用于净化熔盐中的 Sr 和 Cs^[55]。

2008 年, Sachdev 等^[56]开展了沸石基材料处理废盐的实验, 分别从固态离子交换和熔融态离子交换两方面进行研究。固态离子交换测试是在 500 °C 下通过 V 型混合器将盐粉与沸石混合, 成功去除了 99% 以上的 Sr 和 Cs 裂变产物, 但伴随较高的氯离子吸附(最高 68%), 增大了放射性废物的体积。熔融态离子交换装置示意图如图 10(c)所示, 其中位于炉子底部的氧化铝坩埚内装有待净化的废熔盐, 装有干燥沸石-4A 颗粒的沸石篮位于坩埚正上方。实验中, 炉子升温至 650 °C 以确保熔盐处于熔融态, 随后将沸石篮浸入熔盐中并保持一段时间, 沸石与熔盐中的裂变产物发生离子交换, 从而净化熔盐。结果表明, 在熔融态离子交换测试中 Sr、Cs 的吸收量极低, 这是由于高温熔融 LiCl 使沸石发生相变, 转化为锂铝硅酸盐(LiAlSiO₄), 从而丧失了对 Sr 和 Cs 的去除能力。韩国原子能研究院也证明了不同结构的沸石会在高温 LiCl 熔盐中发生相变, 这严重降低了其对 Cs 核素的去除能力^[57]。2012 年, Shaltry 等^[58]以 LiCl-KCl 作为基盐, 在 500 °C 左右开展实验, 发现沸石并未发生相变, 对 Sr、Cs 实现了负载, 这意味着沸石的结构稳定性与熔盐类型和反应温度密切相关。随后, 研究者将实验与建模相结合, 建立了离子交换位点和吸附位点的双点位模型, 成功描述了熔盐中 Sr、Cs 与沸石-A 之间的离子交换动力学, 为进一步优化沸石的离子交换过程提供了参考^[59]。沸石的熔盐净化主要是基于离子交换机制, 即熔盐中的 Sr、Cs 离子与沸石内部的可交换阳离子(Na⁺、K⁺)发生置换反应, 进入沸石的微孔结构。目前研究表明, 沸石材料与熔盐之间的作用机制较为复杂, Sr、Cs 的去除效果受到熔盐组成、沸石结构、接触时间及反应温度等多重因素的影响^[60-61]。

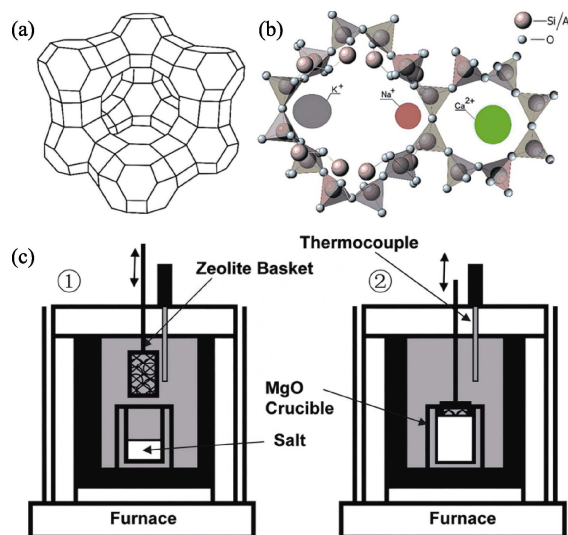


图 10 沸石结构及沸石离子交换装置示意图^[52, 56]

Fig. 10 Schematic diagrams of zeolite structure and zeolite ion exchange device^[52, 56]

(a, b) Schematic structure of zeolite^[52]; (c) System for molten salt-zeolite ion exchange tests^[56]

离子交换法对核素捕获具有良好的选择性和高去除率, 且沸石与玻璃结合转化为玻璃-方钠石陶瓷的固化技术已较为成熟, 是一种极具发展潜力的熔盐净化技术。但该方法在实际应用中仍存在以下挑战: 首先, 离子交换材料(沸石)在熔盐中的稳定性有待提高; 其次, 离子交换法引入的外源阳离子(如 Na⁺)可能导致熔盐二次污染。此外, 考虑到成本和放射性核素的回收利用, 离子交换剂的重复使用性也具有重要的研究价值。为解决现有离子交换材料的相变问题, 拓展离子交换法在熔盐净化中的应用范围, 探索与开发新型离子交换材料成为一个值得关注的研究方向。

研究表明, 离子交换机制与材料的表面特性和孔隙结构密切相关, 因此具有大比表面积和可调控表面化学结构的层状材料(如层状硫化物、MXenes), 有望高效吸附目标离子。目前, 层状硫化物、MXenes 等材料在水溶液中对核素的吸附已显示出较好的潜力^[62-63]。从化学机制角度考虑, 利用上述材料对熔盐中的 Sr 和 Cs 进行捕获也是可能的, 但面临一定挑战。首先, 高温熔盐更容易腐蚀材料, 这对其稳定性提出了更高的要求; 其次, 熔盐的高黏度可能会降低核素传质效率, 使相关吸附反应动力学更加复杂。因此, 层状硫化物、MXenes 等新型材料作为熔盐中 Sr 和 Cs 的去除材料值得深入的研究和探索。

2 不同方法的比较分析

目前的熔盐净化方法主要可以分为物理法与化学法两条路线。表 1 归纳了上述两条路线包含的方

表 1 去除熔盐中 Sr/Cs 的可用方法及其优缺点

Table 1 Available methods for removing Sr and Cs from molten salts and their advantages and disadvantages

	Method	Working salt	Nuclide	Advantages	Disadvantages	Ref.
Physical method	Cold finger separation	LiCl	Sr, Cs	No impurities introduced	Difficult to scale application	[31]
	Zone-refining process	LiCl	Sr, Cs	No impurities introduced, high removal rate, easy accessibility	Long processing time	[34]
		LiCl-KCl				[35-36]
Chemical method	Precipitation	LiCl-KCl	Sr, Cs	Short processing time, low cost	Low removal rate of Cs, introduction of impurities	[11, 49-50]
	Electrolysis	LiCl-KCl	Sr	High efficiency	Low removal rate, high corrosivity to equipment	[27-28]
		NaCl-KCl				[29-30]
	Ion exchange	LiCl-KCl/NaCl-KCl	Sr, Cs	Good selectivity, high removal efficiency	Introduction of new impurities	[57-58, 61]

法及其特点, 其中物理法包括冷指分离与区域精炼, 具备无需添加化学试剂且不引入二次污染的优势, 但存在结晶耗时长、分离速度慢的局限, 适用于大规模熔盐的初步处理。化学法包括沉淀法、电解法和离子交换法, 通常对 Sr/Cs 核素具有较好的靶向去除能力, 但也存在一些局限: 沉淀法需严格控制沉淀剂用量, 以避免引入二次污染, 多用于熔盐的初步处理; 电解法在处理过程中会产生氯气, 对设备造成腐蚀并污染环境, 因此需要进一步优化电极材料与电解工艺; 离子交换法则存在废物量大, 容易引入新杂质的缺点, 较适用于中低浓度 Sr、Cs 的精细分离。综上, 实际应用中需要根据各种熔盐净化方法自身特点来选择合适的应用场景。

针对现有熔盐净化方法的局限, 可以从以下两个方面改进。(1)系统优化。通过调控设备结构、工艺参数及材料性能, 提升核素处理效率。(2)技术联用。由于单一净化方法存在固有技术缺陷, 其应用范围受限且难以彻底净化废盐, 未来采用不同方法的联用技术可能会取得更好的效果。例如, 结晶法-离子交换法联用方案, 首先通过结晶法快速去除熔盐中大部分核素, 然后利用离子交换法精细分离残余核素, 该方案可以缩短处理时间并大幅减少二次废物的产生。再如, 沉淀法-蒸馏法联用方案, 首先通过沉淀法将熔盐中的 Sr/Cs 核素转化为碳酸盐和磷酸盐, 增大其与工作熔盐(如 LiCl-KCl)的蒸气压差, 然后通过减压蒸馏分离核素, 此方案不仅能提高蒸馏效率, 还为分离可溶性沉淀和去除二次杂质提供了一条有效路径。

3 结束语

熔盐电解干法后处理技术作为未来先进核燃料循环体系的关键环节, 其挑战之一在于如何高效去除熔盐中的 Sr/Cs 等放射性核素。近年来, 针对 Sr/Cs

的净化方法研究取得了显著进展, 主要分为物理分离路线和化学分离路线。其中物理分离路线包括区域熔融/结晶法和冷指分离法等, 不需要引入新的化学试剂, 但处理时间较长。化学分离路线主要为沉淀法和离子交换法, 且根据材料体系的不同, 分离效果存在差异。目前, 化学分离方法仍面临反应效率低、二次废物产生量大等挑战。

在熔盐中 Sr/Cs 核素的净化方面, 未来值得关注以下方向。(1)开发高效、稳定的新型净化材料。探索具有更高选择性、吸附容量和稳定性的新型沉淀剂、离子交换剂和电极材料, 是提高 Sr/Cs 去除效率的重要手段。(2)优化工艺与发展联用技术。通过优化反应条件、改进设备结构, 以及发展多种方法的联用技术(如结晶法-离子交换法、沉淀法-蒸馏法), 可以进一步提高 Sr/Cs 的去除效率并降低工艺成本。(3)加强基础理论研究, 指导工艺开发。深入研究 Sr/Cs 在熔盐中的化学形态、反应机理和传质过程, 为开发高效净化方法提供理论支持。

总之, 干法后处理熔盐中 Sr/Cs 核素的去除方法研究已取得重要进展, 但仍面临诸多挑战。未来需要多学科交叉合作, 开发高效、经济、环保的净化技术, 以支持先进核燃料循环体系的可持续发展。

参考文献:

[1] 丁焱涛, 焦立峰, 郭嵩峰, 等. 核电规模化储能集成技术进展. 热力发电, 2025, 54: 12.

[2] 王宏渊. 我国快堆闭式核燃料循环体系的现状及展望. 能源工程, 2013(5): 8.

[3] 张东辉, 王松平, 代智文. 我国快堆的创新与发展. 核科学与工程, 2024, 44: 980.

[4] 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. 原子能科学技术, 2020, 54: 115.

[5] YIN T Q, XUE Y, YAN Y D, et al. Recovery and separation of rare earth elements by molten salt electrolysis. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2021, 28(6): 899.

[6] MIRZA M, ABDULAZIZ R, MASKELL W C, et al. Electrochemical processing in molten salts—a nuclear perspective.

- Energy & Environmental Science*, 2023, **16**(3): 952.
- [7] WILLIAMSON M A, WILLIT J. Pyroprocessing flowsheets for recycling used nuclear fuel. *Nuclear Engineering and Technology*, 2011, **43**: 329.
- [8] YIN T, LIU Y, JIANG S, *et al.* Kinetic properties and electrochemical separation of uranium on liquid bismuth electrode in LiCl-KCl melt. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, **168**(3): 032503.
- [9] 伍思达, 林如山, 张磊, 等. 干法后处理废盐中活泼裂片元素的净化工艺研究进展. *无机盐工业*, 2022, **54**: 81.
- [10] IIZUKA M, UOZUMI K, OGATA T, *et al.* Development of an innovative electrorefiner for high uranium recovery rate from metal fast reactor fuels. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2009, **46**(7): 699.
- [11] 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. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, **323**(1): 49.
- [12] SIMPSON M F. Projected salt waste production from a commercial pyroprocessing facility. *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2013, **2013**(1): 945858.
- [13] 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. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, **304**(2): 535.
- [14] KIM S W, JEON M K, CHOI E Y. Electrolytic behavior of SrCl_2 and BaCl_2 in LiCl molten salt during oxide reduction in pyroprocessing. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, **321**(1): 361.
- [15] CHO Y Z, PARK G H, LEE H S, *et al.* Concentration of cesium and strontium elements involved in a LiCl waste salt by a melt crystallization process. *Nuclear Technology*, 2010, **171**(3): 325.
- [16] VANCE E R, DAVIS J, OLUFSON K, *et al.* Candidate waste forms for immobilisation of waste chloride salt from pyroprocessing of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, **420**(1/2/3): 396.
- [17] WANG D D, LIU Y L, JIANG S L, *et al.* Separation of uranium from lanthanides (La, Ce, Nd) and purification of waste salt via aluminum electrodes with different structures in LiCl-KCl eutectic. *Separation and Purification Technology*, 2025, **353**: 128328.
- [18] WANG D D, LIU Y L, YANG D W, *et al.* Separation of uranium from lanthanides (La, Sm) with sacrificial Li anode in LiCl-KCl eutectic salt. *Separation and Purification Technology*, 2022, **292**: 121025.
- [19] YANG D W, JIANG S L, LIU Y L, *et al.* Electrochemical extraction kinetics of Nd on reactive electrodes. *Separation and Purification Technology*, 2022, **281**: 119853.
- [20] YANG M C, ZHONG Y K, WANG D D, *et al.* Rapid and efficient extraction of cerium by forming Al-Ce alloys in LiCl-KCl molten salts. *Separation and Purification Technology*, 2024, **341**: 126868.
- [21] FIGUEIREDO B R, CARDOSO S P, PORTUGAL I, *et al.* Inorganic ion exchangers for cesium removal from radioactive wastewater. *Separation and Purification Reviews*, 2018, **47**(4): 306.
- [22] VINCENT T, VINCENT C, BARRE Y, *et al.* Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(26): 10007.
- [23] CHEN S, HU J, HAN S, *et al.* A review on emerging composite materials for cesium adsorption and environmental remediation on the latest decade. *Separation and Purification Technology*, 2020, **251**: 117340.
- [24] LIZAGA I, GASPAR L, QUIJANO L, *et al.* NDVI, ^{137}Cs and nutrients for tracking soil and vegetation development on glacial landforms in the Lake Paron Catchment (Cordillera Blanca, Peru). *Science of the Total Environment*, 2019, **651**: 250.
- [25] MENENDEZ-DUARTE R, FERNANDEZ S, SOTO J. The application of ^{137}Cs to post-fire erosion in north-west Spain. *Geoderma*, 2009, **150**(1/2): 54.
- [26] KIM G Y, JANG J, PAEK S, *et al.* Electrochemical removal of rare earth element in LiCl-KCl molten salt. *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2020, **2020**: 2392489.
- [27] JANG J, LEE M, KIM G Y, *et al.* Cesium and strontium recovery from LiCl-KCl eutectic salt using electrolysis with liquid cathode. *Nuclear Engineering and Technology*, 2022, **54**(10): 3957.
- [28] NIGL T P, LICHTENSTEIN T, KONG Y, *et al.* Electrochemical separation of alkaline-earth elements from molten salts using liquid metal electrodes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8**(39): 14818.
- [29] CHEN X, ZHANG Y, QU J, *et al.* Integrating preparation of borides and separation of alkaline- and rare-earth ions through an electrochemical alloying approach in molten salts. *Separation and Purification Technology*, 2022, **285**: 120391.
- [30] YUAN Y, ZHANG Y, CHEN X, *et al.* Electrochemical purification of waste salt from pyro-processing of spent nuclear fuels. *Separation and Purification Technology*, 2023, **326**: 124805.
- [31] VERSEY J R, PHONGIKAROON S, SIMPSON M F. Separation of CsCl from LiCl-CsCl molten salt by cold finger melt crystallization. *Nuclear Engineering and Technology*, 2014, **46**(3): 395.
- [32] CHOI J H, CHO Y Z, LEE T K, *et al.* Inclusion behavior of Cs, Sr, and Ba impurities in LiCl crystal formed by layer-melt crystallization: combined first-principles calculation and experimental study. *Journal of Crystal Growth*, 2013, **371**: 84.
- [33] LEE B, KIM G Y, CHOI J H, *et al.* Reactive-crystallization method for purification of LiCl-KCl eutectic salt waste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2024, **333**(12): 6331.
- [34] LEE H S, OH G H, LEE Y S, *et al.* Concentrations of CsCl and SrCl_2 from a simulated LiCl Salt waste generated by pyroprocessing by using Czochralski method. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2009, **46**(4): 392.
- [35] SHIM M, CHOI H G, CHOI J H, *et al.* Separation of Cs and Sr from LiCl-KCl eutectic salt via a zone-refining process for pyroprocessing waste salt minimization. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, **491**: 9.
- [36] CHO Y Z, LEE T K, CHOI J H, *et al.* Eutectic (LiCl-KCl) waste salt treatment by sequential separation process. *Nuclear Engineering and Technology*, 2013, **45**(5): 675.
- [37] RODRIGUEZ-LAGUNA M D R, TOLMAN K R, KROPP M T, *et al.* Separation of fission products from high-level waste salt systems by partial crystallization: CsCl-NaCl-LiCl-KCl study. *Separation and Purification Technology*, 2024, **332**: 125602.
- [38] WILLIAMS A N, PHONGIKAROON S, SIMPSON M F. Separation of CsCl from a ternary CsCl-LiCl-KCl salt via a melt crystallization technique for pyroprocessing waste minimization. *Chemical Engineering Science*, 2013, **89**: 258.
- [39] CHOI H G, SHIM M, LEE J H, *et al.* Numerical analysis of impurity separation from waste salt by investigating the change of concentration at the interface during zone refining process. *Journal of Crystal Growth*, 2017, **474**: 69.
- [40] DIVAKARAN S, JOSEPH J, MANOHARAN M, *et al.* CsCl enrichment during solidification of molten LiCl-KCl-CsCl salt mixture. *Nuclear Engineering and Technology*, 2024, **56**(11): 4716.
- [41] 付海英, 耿俊霞, 杨洋, 等. 乏燃料干法后处理中的熔盐减压蒸馏技术. *核技术*, 2018, **41**: 5.
- [42] 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. *Journal of*

- Hazardous Materials*, 2008, **160**(2): 634.
- [43] 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. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, **480**: 69.
- [44] EUN H C, CHOI J H, KIM N Y, *et al.* A study of separation and solidification of group II nuclides in waste salt delivered from the pyrochemical process of used nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, **491**: 149.
- [45] WESTPHAV 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. *Nuclear Engineering and Technology*, 2008, **40**(3): 163.
- [46] CHO Y Z, PARK G H, YANG H C, *et al.* Minimization of eutectic salt waste from pyroprocessing by oxidative precipitation of lanthanides. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2009, **46**(10): 1004.
- [47] CHO Y Z, LEE T K, EUN H C, *et al.* Purification of used eutectic (LiCl-KCl) salt electrolyte from pyroprocessing. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **437**(1/2/3): 47.
- [48] GRIFFITHS T R, VOLKOVICH V A, YAKIMOV S M, *et al.* Reprocessing spent nuclear fuel using molten carbonates and subsequent precipitation of rare earth fission products using phosphate. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **418**(1): 116.
- [49] HAN W, ZHANG Y, LIU R, *et al.* Purification of spent electrolyte by sequential precipitation method and its on-line monitoring. *Ionics*, 2021, **27**(11): 4829.
- [50] HAN W, ZHANG Y, LIU R, *et al.* Removal of RE^{3+} , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} from molten salt electrolyte by precipitation and solidification of glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, **606**: 122208.
- [51] UOZUMI K, IIZUKA M, OMORI T. Removal of rare-earth fission products from molten chloride salt used in pyroprocessing by precipitation for consolidation into glass-bonded sodalite waste form. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, **547**: 152784.
- [52] LONIN A Y, LEVENETS V V, OMELNIK O P, *et al.* Removal of a mixture of Cs, Sr and Co cations from an aqueous solution using composite sorbents based on natural and synthetic zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022, **331**(12): 5517.
- [53] HAO W, YAN N, XIE M, *et al.* Origin of the exceptional selectivity of NaA zeolite for the radioactive isotope $^{90}\text{Sr}^{2+}$. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, **9**(23): 6258.
- [54] YANG H M, PARK C W, KIM I, *et al.* Sulfur-modified chabazite as a low-cost ion exchanger for the highly selective and simultaneous removal of cesium and strontium. *Applied Surface Science*, 2021, **536**: 147776.
- [55] LEXA D, JOHNSON I. Occlusion and ion exchange in the molten (lithium chloride-potassium chloride-alkali metal chloride) salt plus zeolite 4A system with alkali metal chlorides of sodium, rubidium, and cesium. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2001, **32**(3): 429.
- [56] SACHDEV P, SIMPSON M F, FRANK S M, *et al.* Selective separation of Cs and Sr from LiCl-based salt for electrochemical processing of oxide spent nuclear fuel. *Separation Science and Technology*, 2008, **43**(9/10): 2709.
- [57] PARK H S, KIM I T, CHO Y J, *et al.* Removal behavior of Cs from molten salt by using zeolitic materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, **283**(2): 267.
- [58] SHALTRY M, PHONGIKAROON S, SIMPSON M F. Ion exchange kinetics of fission products between molten salt and zeolite-A. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **152**: 185.
- [59] YOO T S, FRANK S M, SIMPSON M F, *et al.* Salt-zeolite ion-exchange equilibrium studies for a complete set of fission products in molten LiCl-KCl. *Nuclear Technology*, 2010, **171**(3): 306.
- [60] SIMPSON M F, GOUGAR M L D. Two-site equilibrium model for ion exchange between monovalent cations and zeolite-A in a molten salt. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**(18): 4208.
- [61] PHONGIKAROON S, SIMPSON M F. Equilibrium model for ion exchange between multivalent cations and zeolite-A in a molten salt. *AIChE Journal*, 2006, **52**(5): 1736.
- [62] TANG J H, JIN J C, LI W A, *et al.* Highly selective cesium(I) capture under acidic conditions by a layered sulfide. *Nature Communications*, 2022, **13**: 658.
- [63] QIU K, ZHANG Y, LI S, *et al.* Water-stable S-functionalized Ti_3C_2 MXene for high-performance Sr and Cs adsorption. *Surfaces and Interfaces*, 2024, **53**: 105072.