

硫化物沉淀分离 LiF-BeF₂ 熔盐中稀土类 裂变产物

王玉娇^{1,2} 曲雅馨^{2,3} 付海英^{2,3} 程明^{2,3} 窦强^{2,3} 龚昱^{2,3}

1(上海科技大学 上海 201210)

2(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

3(中国科学院大学 北京 100049)

摘要 熔盐堆核燃料后处理过程中分离去除裂变产物,回收载体熔盐,既可减少废物量,又有利于实现有用物质的循环利用。采用水合硫化钠(Na₂S·5H₂O)作为沉淀剂,研究了 LiF-BeF₂ 熔体中研究了氟化稀土(Ce、Nd、Sm、Eu、Y、Yb)以及氟化钍的高温沉淀反应,比较了不同条件下稀土的去除率。研究表明:600 °C、稀土与沉淀剂的比例为 1:2 时,稀土的去除率均低于 90%。为进一步提高去除率,采用沉淀-蒸馏联合的方法,沉淀后的混合盐继续升温至 950 °C,压力 10 Pa 的真空条件下蒸馏 20 min,冷凝收集盐中稀土 Nd 的含量降低至 1.39×10⁻⁴ g·g⁻¹,Nd 的去除率提高至 99.6%,同时氧、硫的含量分别为 8.5×10⁻⁵ g·g⁻¹、1.50×10⁻⁴ g·g⁻¹。进一步利用 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)、X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、能量色谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)等手段分析沉淀物的组成,确定沉淀物主要为稀土硫化物及稀土硫酸化物。研究表明,硫化物沉淀法从废熔盐中分离稀土具有可行性,采用沉淀-蒸馏联合处理获得稀土 99% 以上的分离效率,这为纯化废盐、实现熔盐的重复利用提供参考。

关键词 熔盐, 硫化物, 沉淀, 稀土, 分离

中图分类号 TL277

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.010302

Separation of rare earth fission products from LiF-BeF₂ molten salt by sulfide precipitation

WANG Yujiao^{1,2} QU Yaxin^{2,3} FU Haiying^{2,3} CHENG Ming^{2,3} DOU Qiang^{2,3} GONG Yu^{2,3}

1(ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

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

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

Abstract [Background] The separation and removal of fission products and the recovery of carrier molten salt during nuclear fuel reprocessing in molten salt reactors reduces waste and facilitates useful substance recycling. [Purpose] This study aims to separate and remove the rare earth (RE) fission products and recovery of carrier molten salts. [Methods] Firstly, high temperature precipitation reactions of rare earth (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Y, Yb) and thorium fluorides were studied in LiF-BeF₂ melt using sodium sulfide hydrate (Na₂S·5H₂O) as the precipitant. Their removal ratios were subsequently compared under different conditions. Then, a combined precipitation distillation method was employed to further heat the precipitated mixed salt to 950 °C and distilled under vacuum conditions at a

国家自然科学基金(No.12275349)资助

第一作者: 王玉娇, 女, 1997 年出生, 2020 年毕业于山东理工大学, 现为硕士研究生, 研究领域为无机化学专业

通信作者: 付海英, E-mail: fuhaiying@sinap.ac.cn

收稿日期: 2023-07-23, 修回日期: 2023-10-11

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.12275349)

First author: WANG Yujiao, female, born in 1997, graduated from Shandong University of Technology in 2020, master student, major in inorganic chemistry

Corresponding author: FU Haiying, E-mail: fuhaiying@sinap.ac.cn

Received date: 2023-07-23, revised date: 2023-10-11

pressure of 10 Pa for 20 min. The content and removal ratio of rare earth Nd, as well as contents of oxygen and sulfur, in condensed collected salts were investigated after using above improved precipitation-distillation processing. Finally, further analysis of the composition of sediment was conducted using X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Energy Dispersive Spectrometer (EDS). **[Results]** The results demonstrate that RE removal ratios are less than 90% when the RE to precipitant ratio is 1:2 at 600 °C whilst the RE Nd content in the salt collected by condensation is reduced to $1.39 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, and its removal ratio is increased to 99.6% with further improved precipitation-distillation processing. Simultaneously, the oxygen and sulfur contents are $8.5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ and $1.50 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Analysis results of XRD, XPS and EDS indicate that the sediment mainly consists of RE sulfide and sulfur oxide. **[Conclusions]** This study confirms the feasibility of separating RE from waste salt using the sulfide precipitation method and that over 99% RE separation efficiency can be achieved using precipitation-distillation combined treatment. Therefore, this provides a reference method for purifying waste salt and realizing molten salt reuse.

Key words Molten salt, Sulfide, Precipitation, Rare earth, Separation

随着人类科技的不断发展以及对于生态环境的愈发重视,同时化石燃料的储量有限,核能又一次受到广泛的关注。但是随着核电的发展,世界范围内产生的乏燃料越来越多,实现核燃料的循环利用和核废料最少化也日益成为核能领域备受关注亟需解决的一个重大问题。

到目前为止,核燃料后处理最常用的方法主要包括水法后处理技术和干法后处理技术两大类。相较于传统的水法后处理技术,干法后处理过程中不用水或有机试剂作溶剂,其主要步骤在高温下进行,并且不引入中子慢化剂,既降低了临界安全风险^[1],又能避免水法后处理中出现的溶剂辐解问题。同时干法技术由于具有结构紧凑、临界风险低、耐辐照等特点,使之成为熔盐堆核燃料处理的首选技术。熔盐堆(Molten Salt Reactor, MSR)是四代反应堆中唯一的液态燃料堆,被认为是实现钍资源综合利用的理想堆型。中国科学院上海应用物理研究所承担钍基熔盐核能系统项目,致力于研发第四代先进反应堆——钍基熔盐反应堆(Thorium Molten Salt Reactor Nuclear Energy System, TMSR),主要采用氟化物熔盐作为冷却剂和燃料载体,易于实现燃料的在线添加与处理^[2-3]。钍基熔盐堆的燃料盐由氟化锂、氟化铍、氟化锆、氟化铀和氟化钍等熔融混合组成,其中,氟化锂-氟化铍-氟化锆同时承担载体熔盐和冷却剂的功能。目前,钍基熔盐堆正在研发的后处理技术主要有氟化挥发法^[4],熔盐电化学法^[5]和减压蒸馏法^[6-7]。减压蒸馏法利用组分蒸气压差异进行组分分离,实验证明熔盐蒸馏法可以回收大部分载体盐。蒸馏过程,难挥发的裂变产物逐步富集,少部分的载体盐难以分离回收,另一方面TMSR燃料盐中含有一定浓度的ThF₄,其挥发性不及载体盐,经减压蒸馏后,ThF₄与其他裂变产物残留在剩余盐中。

为实现废物最小化,仍需进一步分离稀土裂变产物、钍和载体盐。

近年来,各国均发展了一些去除乏燃料废盐中稀土元素(Rare Earth, RE)的方法,主要有熔盐电解法^[8]、蒸馏法^[9-10]、分子筛交换法^[11]和沉淀法^[12-15],而其中沉淀法选择的沉淀剂通常为氧气^[12]、氧化物^[13]、碳酸盐^[14]和磷酸盐^[15]。这些方法也存在一些缺点有待改进:熔盐电解法在氟化物熔盐体系下电极易被腐蚀;蒸馏法存在稀土的夹带;分子筛交换法在氟化物熔盐体系下容易失效;氧气鼓泡沉淀法和氧化物沉淀法容易生成氯氧化合物,仍需要进行脱氯处理且低温下效率不高;磷酸盐容易和氟化物熔盐生成磷酸盐基玻璃态产物,只是将氟化物熔盐连同稀土元素固化,无法将稀土元素从氟化物熔盐中分离出来,难以回收氟化物熔盐;碳酸盐沉淀法容易反应不完全,生成有毒气体CO,存在安全隐患。

基于此,本课题组先期在氯化物熔盐(LiCl-KCl)体系中,开展了硫化物为沉淀剂去除稀土裂变产物的实验研究^[16],观察到水合硫化钠作沉淀剂时,相同条件下,稀土元素去除率高于加入硫化钾的沉淀反应,结合X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)分析推测由于水合硫化钠中氧、硫元素的协同作用,提高了稀土的分离度。熔盐堆用熔盐为氟化物体系,主要为LiF-BeF₂共晶盐,氟/氯熔盐物理化学性质的差异是否会影响沉淀反应,尚不可知。同时,稀土硫化物是一类新型功能材料,具有复杂的晶体结构和独特的光、电、磁性能,在颜料、能源电池、纳米材料、光学领域、催化剂等方向上都有广泛的应用^[17],这也为提取乏燃料中的有用物质再利用提供了可能。本工作在含有模拟稀土裂变产物的氟化物熔盐(LiF-BeF₂)体系,探索不同沉淀条件下,水合硫化钠做沉淀剂对不同稀土元素的去除率的影响,同

时采用沉淀-蒸馏相联合的方法提高稀土、钽的去除率,为真实熔盐体系分离回收稀土元素、纯化载体熔盐提供参考。

1 实验及方法

1.1 试剂与仪器

试剂:LiF(纯度99%),上海中锂实业有限公司;BeF₂(纯度99.9%),富蕴恒盛铍业有限责任公司;EuF₃、SmF₃、NdF₃、CeF₃、YF₃、YbF₃(纯度99.9%),Sigma-Aldrich;硫化钠水合物(纯度≥99%),国药集团化学试剂有限公司;ThF₄(纯度99.99%),中国科学院长春应用化学研究所;氩气(纯度99.999%),上海祥莜气体有限公司。

仪器:电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES):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;X射线光电子能谱(X-ray Photoelectric Energy Spectroscopy, XPS):ESCALAB Xi+,ThermoFisher Scientific公司;扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM):Merlin compact,德国蔡司公司;能量色散谱仪(Energy Dispersive Spectroscopy Systems, EDS):Ultim MAX,牛津仪器公司;氧含量

分析仪:O836,美国Leco公司。

原料盐的制备和高温下Li₂BeF₄熔盐体系沉淀的反应均在与手套箱相连的自制电阻炉^[9]中进行,炉膛材质采用不锈钢310 s,内径为120 mm,最高温度1 000 °C。氩气气氛(99.99%,H₂O<1.0×10⁻⁶ g·mL⁻¹,O₂<1.0×10⁻⁶ g·mL⁻¹)。

1.2 实验方法

1.2.1 LiF-BeF₂混合盐的制备

将LiF、BeF₂在400 °C惰性气氛下进行干燥预处理,而后LiF:BeF₂按摩尔比0.67:0.33混合后,600 °C熔融8 h,此时熔盐的氧含量约为1.2×10⁻³ g·g⁻¹,继续H₂/HF法^[18]处理24 h后,氧含量降至约3.6×10⁻⁴ g·g⁻¹。以此熔盐为载体盐开展后续实验。

1.2.2 LiF-BeF₂-REF₃混合盐的制备

将熔融好的LiF-BeF₂熔盐粉碎后与氟化稀土REF₃(RE=Nd, Ce, Sm, Eu, Y, Yb)按照质量比97:3均匀混合(即3%(w/w)的REF₃),称量和混合均在手套箱中进行。将均匀混合的熔盐粉末置于纯镍坩埚中,放入电阻炉内,以10 °C·min⁻¹的速度升温至190 °C保温1 h,再升温至300 °C除去水氧,继续升温至700 °C,保温5 h,自然冷却至室温。各熔盐的断面比较均匀,如图1所示。除NdF₃-LiF-BeF₂图1(b)呈浅红色,其余均呈乳白色。将混合盐块在手套箱内粉碎,研磨后作为后续实验的原料盐。

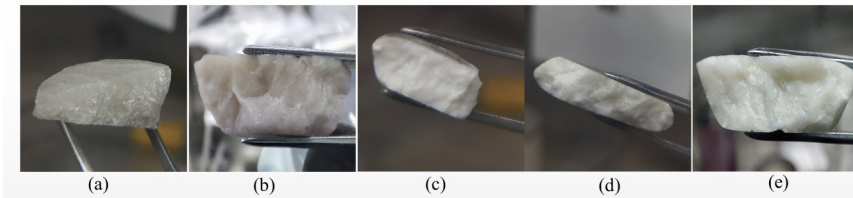


图1 LiF-BeF₂和REF₃-LiF-BeF₂的混合熔盐图片(彩图见网络版)
(a) LiF-BeF₂, (b) NdF₃-LiF-BeF₂, (c) CeF₃-LiF-BeF₂, (d) SmF₃-LiF-BeF₂, (e) YbF₃-LiF-BeF₂
Fig.1 LiF-BeF₂ and REF₃-LiF-BeF₂ mixed molten salts (color online)
(a) LiF-BeF₂, (b) NdF₃-LiF-BeF₂, (c) CeF₃-LiF-BeF₂, (d) SmF₃-LiF-BeF₂, (e) YbF₃-LiF-BeF₂

1.2.3 高温沉淀反应

手套箱内分别称取3%(w/w)REF₃-LiF-BeF₂混合盐和一定量的水合硫化钠(Na₂S·5H₂O)。混合均匀后放入容器中,垂直置于与手套箱相连的电加热炉中,以10 °C·min⁻¹的速度升温至300 °C,保温1 h以除去游离的水分,继续升温至目标温度,保温6 h。冷却后取出,观察反应后混合盐外观,分离上层盐与下层沉淀物,分别进行分析。

1.2.4 样品分析

RE³⁺的浓度测定:样品的前处理参照文献^[16],准确称量粉碎后的REF₃-LiF-BeF₂盐0.05 g,加入10 mL浓硝酸,利用微波消解仪190 °C,保持时间

60 min,降温后利用石墨加热仪挥发多余的硝酸,待硝酸剩余2 mL左右时,加入去离子水定容至100 mL。所有样品利用ICP-OES测量稀土的浓度,每个样品平行测定3次,相对误差在5%以下,稀土浓度取测试结果的平均值。

去除率 R 的计算公式为:

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \quad (1)$$

式中: C_0 原料盐中初始的稀土浓度; C_1 反应后上层盐中的稀土浓度。

下层沉淀物分析:在手套箱中将下层沉淀部分粉碎后,加入去离子水,超声仪中加热溶解,反复离

心清洗3次后,沉淀物置于烘箱中,120 °C保持8 h。烘干后的固体磨碎制样,进行XRD分析,与Jade软件中的数据库进行物相对比分析。

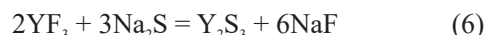
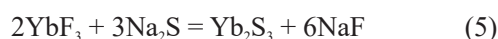
另取少量固体沉淀物,加入无水乙醇使其分散,用胶头滴管吸取滴于导电胶上,继而在样品舱中喷金镀膜60 s后,将样品装入扫描电镜观察室内进行形貌观察及EDS扫描。

2 结果与讨论

2.1 热力学计算

本工作将RE₂F₃与LiF-BeF₂(67 mol%-33 mol%)烧结均匀后,加入Na₂S·5H₂O采用高温沉淀法分离去除稀土元素,并利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对去除率进行分析,利用XRD、SEM、EDS、XPS等手段分析表征沉淀物组成。

在不考虑结晶水对体系的干扰时,含有RE₂F₃的LiF-BeF₂盐中加入水合Na₂S,可能发生的反应如下:



根据不同温度下的纯物质生成焓,利用HSC6.0软件进行计算^[19],可获得各反应的吉布斯自由能 $\Delta_r G_m$ 。由图2数据可知,400~800 °C下,氟化稀土RE₂F₃(RE=Ce, Nd, Sm, Yb, Y, Eu)与Na₂S可能发生反应的 $\Delta_r G_m$ 均小于0,理论上反应可以自发进行,稀土氟化物可以转化为稀土硫化物。其中Eu³⁺具有不稳定性^[20-21],Eu₂S₃难以稳定存在,无法获得高温下Eu₂S₃的相关热力学数据,Eu的主要反应方式如式(7),相应的热力学数据如图2所示。

LiF-BeF₂共晶盐的熔融温度454 °C,密度为2.279 7~4.884×10⁻⁴ t·g·cm⁻³(*t*为温度,单位°C)^[22],硫化稀土的熔点均在800 °C以上,密度大于5 g·cm⁻³,且硫化稀土在熔盐中溶解度也很低^[23]。因此,推测氟化物熔盐体系生成的稀土硫化物会以沉淀的形式存在,而且位于混合熔盐的底部。

2.2 高温沉淀反应

2.2.1 温度的影响

由于LiF-BeF₂共晶盐的熔融温度为454 °C,反应堆设计温度为650 °C,因此,设计550~700 °C之间开展温度对沉淀反应的影响。同时根据方程式(2),理论上NdF₃与Na₂S反应的物质的量之比为2:3,采

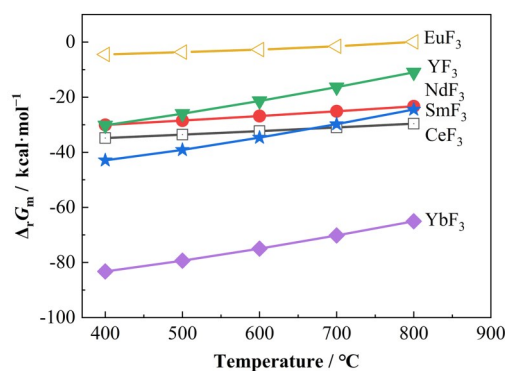


图2 RE₂F₃与Na₂S反应的吉布斯自由能趋势图
Fig.2 Gibbs free energy ($\Delta_r G_m$) change of RE₂F₃-Na₂S reaction

用沉淀剂稍过量即RE₂F₃:Na₂S·5H₂O为1:2的摩尔比,在含有3%(w/w)NdF₃的LiF-BeF₂混合盐中加入Na₂S·5H₂O开展实验研究。

加入Na₂S·5H₂O反应结束后,体系出现了明显的分层,上层盐为白色,下层为深灰色。含NdF₃的LiF-BeF₂混合盐特有的紫色在反应后消失,底部出现了深灰色物质,推测发生了沉淀反应生成新的物质。将盐柱的上层盐粉碎研磨,取样,通过ICP-OES测定RE³⁺浓度,并且利用式(1)计算去除率,去除率*R*随温度的变化如图3所示。可以看出,氟化物熔盐体系,温度对于沉淀率的大小影响不显著。550~700 °C之间,以50 °C递增的4组沉淀反应,各温度下去除率平均值分别为81.64%、81.4%、83.32%和81.52%,而氯化物体系中温度对稀土的去除率影响较明显,且均达90%以上^[16]。同时观察到500 °C下,反应后混合盐为稀疏多孔状,沉淀物较少;而700 °C时,盐与反应容器壁发生黏结。600 °C下3次沉淀反应的平行实验重现性较好,因此后续选择600 °C作为反应温度。

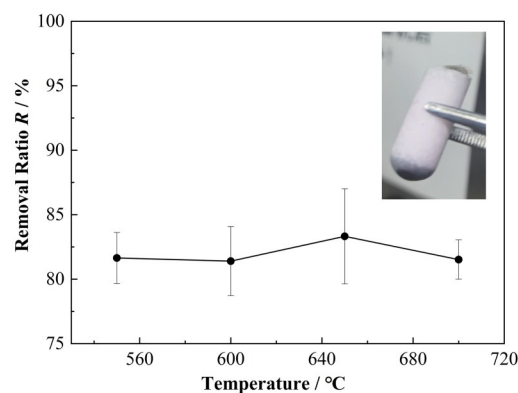


图3 NdF₃:Na₂S·5H₂O含量比为1:2时,不同温度下反应5 h的去除率
Fig.3 Removal ratios when the ratio of NdF₃ to Na₂S·5H₂O content is 1:2 under different temperatures for 5 h

2.2.2 不同比例下去除率比较

确定了反应温度后,继续探索水合 Na_2S 的含量对稀土去除率的影响。在 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}:\text{NdF}_3$ 的摩尔比为分别为1:1、1.5:1、2:1、3:1时比较沉淀后Nd的去除率。每个实验均在相同条件下开展3次平行实验,分析结果为3次平行实验的平均值,结果见表1,去除率随着沉淀剂的含量增加而提高,但均低于90%。同时利用ICP-OES测量了上层盐中S元素的

浓度, S^{2-} 的含量从 $4.03\times 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升到 $2.45\times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$;熔盐中的O含量也上升至 $2.56\times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。结果表明,提高硫化物的浓度,稀土氟化物转化成沉淀物效果并不显著,同时更多的硫和氧转移到上层熔盐。因此,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{REF}_3:\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为1:2的条件下改变稀土种类,探究不同稀土的去除率 R 。

表1 不同 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时去除率、氧及硫含量比较
Table 1 Removal ratios, oxygen and sulfur content for various $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ contents at $600\text{ }^\circ\text{C}$

| $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}:\text{NdF}_3$ | 去除率 R Removal ratio $R / \%$ | 氧含量 Oxygen content / $10^{-6}\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ | 硫含量 Sulphur content / $10^{-6}\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ |
|---|-----------------------------------|--|---|
| 1:1 | 72.3 | 1 120 | 403 |
| 1.5:1 | 78.9 | 1 830 | 1 160 |
| 2:1 | 81.4 | 2 119 | 1 275 |
| 3:1 | 88.9 | 2 560 | 2 450 |

2.2.3 稀土去除率比较

改变稀土的种类,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$,稀土氟化物与沉淀剂的比例为1:2时,比较稀土的去除率。与 NdF_3 沉淀反应相似,含有 CeF_3 、 SmF_3 、 EuF_3 、 YbF_3 的 $\text{LiF}-\text{BeF}_2$

体系中分别加入水合硫化钠, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应5 h后混合盐呈现分层现象如图4所示,下层为深颜色沉淀物,上层盐较白净。

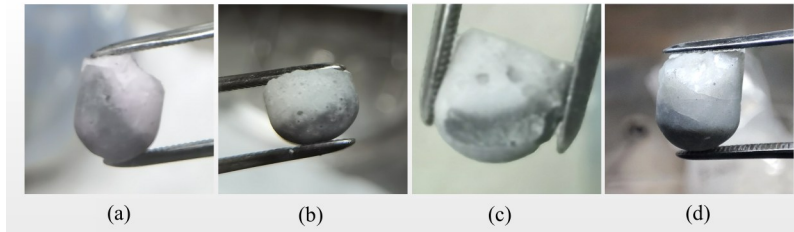


图4 $600\text{ }^\circ\text{C}$,含不同稀土氟化物的沉淀反应后混合盐照片
(a) NdF_3 , (b) CeF_3 , (c) SmF_3 , (d) YbF_3

Fig.4 Photograph of Salt after adding $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to $\text{REF}_3-\text{LiF}-\text{BeF}_2$ at $600\text{ }^\circ\text{C}$
(a) NdF_3 , (b) CeF_3 , (c) SmF_3 , (d) YbF_3

对上层盐进行粉碎研磨取样,并利用ICP-OES分析 RE^{3+} 的浓度,进一步计算稀土去除率(R_{RE}),结

果如表2所示,实验条件下稀土元素的去除率在60%~85%,均低于氯盐体系^[16]下各稀土的去除率。

表2 $600\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{REF}_3:\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为1:2时的稀土元素去除率
Table 2 Removal ratios of RE with $\text{REF}_3:\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1:2$ at $600\text{ }^\circ\text{C}$

| 样品 Sample | 上层盐中 RE^{3+} 的浓度 RE^{3+} concentration in salt / $\%(\text{w}/\text{w})$ | | 去除率 R Removal ratio $R / \%$ |
|--|--|--------------------|-----------------------------------|
| | 反应前 Before reaction | 反应后 After reaction | |
| $\text{NdF}_3-\text{LiF}-\text{BeF}_2$ | 2.151 | 0.398 1 | 81.4 |
| $\text{CeF}_3-\text{LiF}-\text{BeF}_2$ | 1.541 | 0.338 0 | 78.0 |
| $\text{SmF}_3-\text{LiF}-\text{BeF}_2$ | 2.501 | 0.996 2 | 60.1 |
| $\text{EuF}_3-\text{LiF}-\text{BeF}_2$ | 2.052 | 0.271 5 | 86.2 |
| $\text{YF}_3-\text{LiF}-\text{BeF}_2$ | 1.197 3 | 0.347 1 | 71.0 |
| $\text{YbF}_3-\text{LiF}-\text{BeF}_2$ | 1.296 6 | 0.491 0 | 62.2 |

2.3 沉淀物的表征

利用XRD分析沉淀物时,由于氟化物盐极易吸潮,制样时在手套箱内用密封膜包裹在样品表面。

此膜在 21.5° 有强的衍射峰,为了便于分析,将塑封膜的衍射峰作为本底扣除。从图5可以看出,沉淀物组成较为复杂,除了 38.3° 、 35.7° 、 40.7° 的 Li_2BeF_4

特征衍射峰,还观察到稀土硫化物和硫酸化物的衍射峰。Li₂BeF₄的存在是由于Li₂BeF₄水溶性较低,难以从沉淀物中完全分离。当NdF₃-LiF-BeF₂体系使用水合硫化钠作为沉淀剂,观察到32.7°、36.5°、38.5°、40.3°、57.1° Nd₂S₃的特征衍射峰,27.1°、31.4°、74.5° NdS的特征衍射峰,以及26.6°、38.4°、69.1° Nd₂O₂S的特征衍射峰,如图5(a)所示,表明在氟盐体系下,O离子与S离子具有协同作用。

为了分析氧元素对LiF-BeF₂纯度的影响,我们采用Leco氧气含量分析仪测量了熔盐中的氧含量,

结果如表3所示。加入氟化稀土之前,LiF-BeF₂盐中的氧含量为 $3.60 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$,而加入氟化稀土混合熔融,再测氧含量。4种稀土元素的氧含量均升高,表明稀土氟化物原料中含有少量氧,同时加热熔融过程中不可避免地环境中引入了少量O。除SmF₃-LiF-BeF₂外,其余三种体系的O含量在加入Na₂S·5H₂O后约增加一倍。从表3中同样可以看出,不同稀土元素对于O的敏感程度不同,其中Sm元素对于O元素较敏感,O含量的增幅也较大。

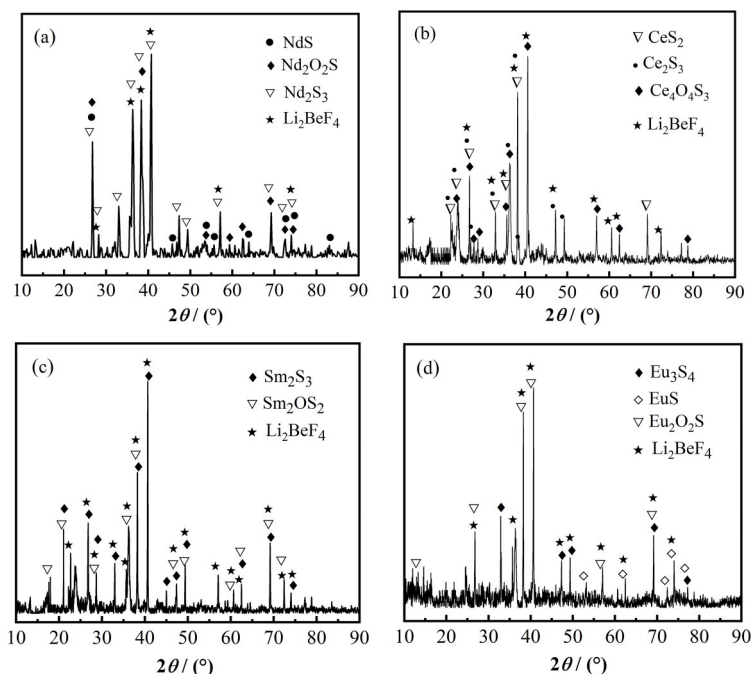


图5 REF₃-LiF-BeF₂中加入Na₂S·5H₂O后沉淀物的XRD图谱

(a) NdF₃, (b) CeF₃, (c) SmF₃, (d) EuF₃

Fig.5 XRD patterns of the precipitates after adding Na₂S·5H₂O to REF₃-LiF-BeF₂

(a) NdF₃, (b) CeF₃, (c) SmF₃, (d) EuF₃

图6为沉淀物的形貌,可以看出,NdF₃和SmF₃在沉淀反应后,得到不规则板状产物,尺寸为6~8 μm。推测原因可能是由于氟化物熔盐黏性较高,沉淀产物在熔盐中溶解度相较于氯化物熔盐低,沉淀物产生团聚,难以分散。而沉淀物分离时,如采用热水超声振荡溶解的方式,会导致其破碎,难以获得规则的形貌图。

进一步用EDS扫描沉淀物,分析沉淀物碎片表面的元素种类。以EuF₃-LiF-BeF₂熔盐产生的沉淀物为例,观察到较为明显4种元素Eu、Na、F、S的信号(图7),说明沉淀物成分复杂,为多种盐的混合物。其他三种稀土元素Nd、Sm、Ce,沉淀反应后产物的EDS分析也明显地观察到清晰形状的RE、Na、F、S的信号,这与XRD图谱中观察到Li₂BeF₄和多种稀土硫化物的衍射峰相一致。

表3 反应前后熔盐中的氧含量
Table 3 Oxygen content in molten salt before and after reaction

| 样品 Sample | 氧含量 Oxygen content / $10^{-6} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ |
|---|---|
| LiF-BeF ₂ | 360 |
| CeF ₃ -LiF-BeF ₂ | 974 |
| CeF ₃ -LiF-BeF ₂ -Na ₂ S·5H ₂ O | 1 621 |
| NdF ₃ -LiF-BeF ₂ | 1 093 |
| NdF ₃ -LiF-BeF ₂ -Na ₂ S·5H ₂ O | 2 119 |
| SmF ₃ -LiF-BeF ₂ | 625 |
| SmF ₃ -LiF-BeF ₂ -Na ₂ S·5H ₂ O | 2 113 |
| EuF ₃ -LiF-BeF ₂ | 985 |
| EuF ₃ -LiF-BeF ₂ -Na ₂ S·5H ₂ O | 2 095 |

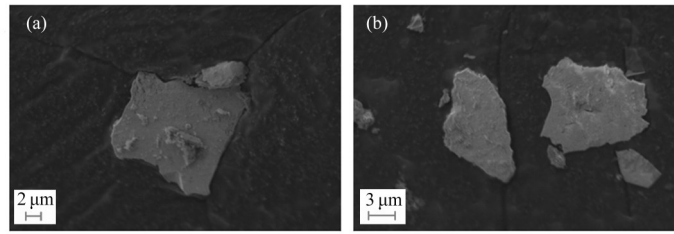


图6 NdF_3 (a)、 SmF_3 (b)- LiF-BeF_2 熔盐中加入 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 后沉淀物的SEM照片
Fig.6 SEM images of the precipitates after adding $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to NdF_3 (a), SmF_3 (b)- LiF-BeF_2 molten salt

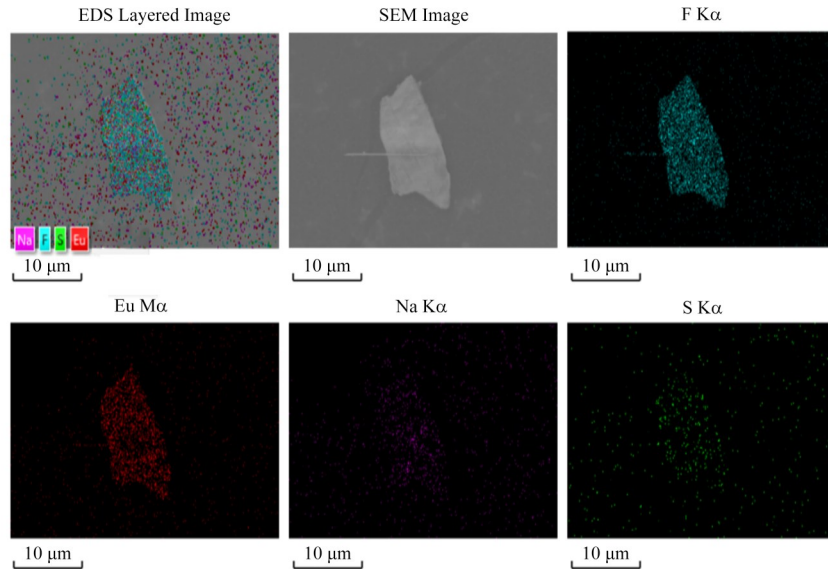


图7 EuF_3 - LiF-BeF_2 熔盐中加入 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 后沉淀物的EDS照片
Fig.7 EDS images of precipitates after adding $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to EuF_3 - LiF-BeF_2 molten salt

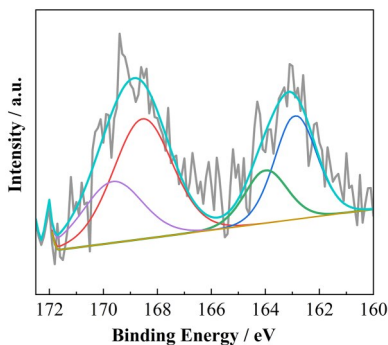


图8 NdF_3 - LiF-BeF_2 熔盐中加入 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 后沉淀物的S 2p XPS谱图

Fig.8 S 2p XPS spectra of precipitate after adding $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to NdF_3 - LiF-BeF_2

为进一步探究 NdF_3 - LiF-BeF_2 熔盐中加入 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 后沉淀物的组成,进行了X射线光电子能谱分析,以单色器 Al 靶为靶源,在获得光谱的同时将 C 1s 峰(284.8 eV)作为参考进行校正以消除荷电效应的影响。在窄扫过程中,通过能为 30 eV、步长为 0.1 eV,在全谱扫描过程中,通过能为 100 eV、步长为 1 eV。XPS 图全谱中由于 F 元素的谱峰非常

高,而且尖锐,无法直接观测到 Nd 和 S 元素,继续对 S 元素 2p 层电子进行窄扫描,得到谱图如图 8 所示。进一步采用 Avantage 软件对谱图进行分峰拟合,可知沉淀后的 S 元素主要有两种存在形态,结合能 160~166 eV 处的 162.5 eV 和 163.7 eV 归属于无机硫化物,即稀土金属硫化物。而 166~172 eV 之间 168.8 eV 和 169.2 eV 归属于氧硫化物,这与文献报道利用 XPS 分析高温处理煤炭时硫化物种类的研究结果一致^[24],说明沉淀物中硫化物的多样性。

2.4 不同熔盐体系的比较

比较分别在氟化物熔盐、氯化物熔盐体系下^[16] $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作沉淀剂开展的高温沉淀实验结果,相同稀土元素的去除率如图 9 所示。可以看出,氯化物熔盐体系下,除 Eu 元素,其余稀土(Ce、Nd、Sm)的去除率较高,大于 90%。氟化物熔盐体系 4 种稀土元素的去除率均低于 90%,推测由于相同条件下氟化物熔盐较高的黏度影响了离子的扩散,沉淀反应不完全,导致去除率降低。另一方面,沉淀物的 XRD 分析,如图 5 所示,观察到 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作沉淀剂

时,产物中不仅有稀土硫化物,还有稀土氧化物,表明不论在氯化物熔盐或氟化物熔盐体系下,S和O元素都表现出了协同作用。

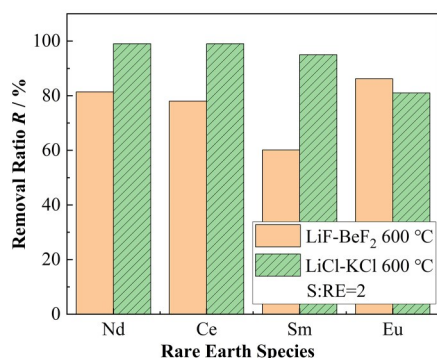


图9 两种体系下稀土元素(Nd、Ce、Sm、Eu)的去除率比较
Fig.9 Removal ratio comparison of two systems for RE elements (Nd, Ce, Sm, and Eu)

沉淀反应在氟化物熔盐体系下可以顺利发生,但去除率低于氯化物熔盐,且受温度、沉淀剂用量的影响不大。比较两种熔盐的性质可知,LiCl-KCl (59%-41%)的熔点 355 °C,600 °C时的黏度为 1.65 mPa·s^[25],密度为 1.52 g·cm⁻³;而 LiF-BeF₂

(67%-33%)在 600 °C时黏度约为 8.10 mPa·s^[22],密度约为 2.02 g·cm⁻³。黏度是熔融盐最重要的热物性参数之一,它的大小直接影响传热蓄热和介质的流动状态,而在相同温度下,LiF-BeF₂熔盐的黏度约为 LiCl-KCl 混合熔盐的 5 倍,而且氟化物熔盐中 BeF₂ 是一种典型的 Lewis 酸,容易形成的 [BeFn]²⁻ⁿ 配合物,呈现网状结构,稀土影响金属离子在盐中的扩散^[26]。同时氟化物熔盐中氟阴离子的电负性更大,稀土与氟之间的 RE-F 键的键能比 RE-Cl 的键能大,RE-F 键的断裂需要的能量更大,多种因素导致氟化物熔盐的稀土沉淀反应不完全。

2.5 沉淀-蒸馏耦合

由于氟化物体系下仅利用硫化物作沉淀剂,将稀土氟化物转化为稀土硫化物,稀土的去除率较低。结合课题组前期的蒸馏技术基础^[7,27-28],将沉淀法和蒸馏技术连用,探索提高稀土分离度、获得高纯度氟化物熔盐的可行性。

利用如图 10 所示的装置,在 3%(w/w) NdF₃-LiF-BeF₂ 混合熔盐中加入 Na₂S·5H₂O,600 °C 下反应 3 h 后,继续升温至 950 °C,开启真空泵,保持炉内压力 5~10 Pa,蒸馏 20 min 后,切断电源,关闭真空泵。

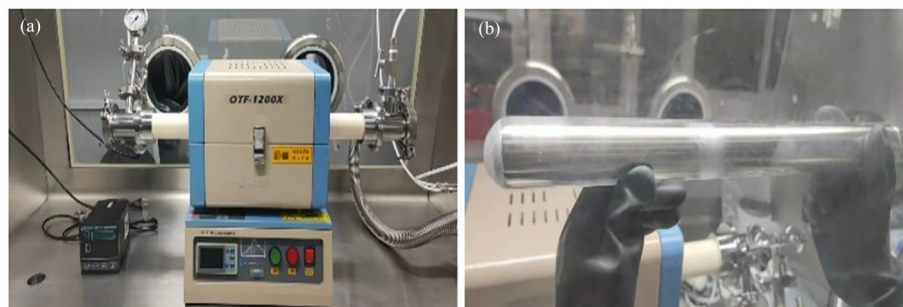


图 10 减压蒸馏装置图(a)和石英管镍箔收集装置(b)^[28]
Fig.10 Snapshots of distillation equipment (a) and quartz tube with nickel foil collection device (b)^[28]

装置温度降至室温后,取出石英管,观察到镍坩埚内残留物呈浅蓝色。这与氯化物熔盐体系下蓝灰色沉淀相似,收集镍收集箔上的冷却盐,利用 ICP-OES 测定 Nd 元素含量,计算 Nd 的去除率。结果表明,Nd 元素含量约为 0.007%(w/w),比较沉淀反应后的上层盐中 Nd 含量为 0.398%(w/w),蒸馏后收集盐中 Nd 含量降低为原来的 1/50,此时收集盐中稀土 Nd 去除率 R 达到 99.6%。同时分析氧、硫含量分别为 8.5×10⁻⁵ g·g⁻¹ 和 1.50×10⁻⁴ g·g⁻¹,低于沉淀后上层熔盐中氧、硫含量,说明沉淀与蒸馏的联合使用能有效降低氧、硫的含量。这是由于先沉淀,后蒸馏是利用高温下上层盐熔融成液态,而下层沉淀物熔点较高仍为固态,真空条件下沉淀物与熔盐的分离是固-液分离,组分间挥发性差异比熔盐体系下液-液分离

更显著,减少了沉淀物的夹带,提高了熔盐的纯度。

2.6 含有 ThF₄ 的沉淀分离

TMSR 拟采用的核燃料熔盐组成为 LiF-BeF₂-ZrF₄-UF₄-ThF₄,后处理流程主要利用氟化挥发法回收未燃烧完全的铀,继续采用减压蒸馏方法分离回收大部分载体盐。经蒸馏处理的核燃料熔盐中除种类繁多、成分复杂的大量稀土裂变产物外,ThF₄ 进一步富集,留在残留盐中。因此,继续开展含有 ThF₄ 的 LiF-BeF₂ 体系的沉淀实验,探索在去除稀土裂变产物的同时,钍沉淀分离的可行性。

由于 700 °C 时,ThF₄ 难以在 LiF-BeF₂ 熔盐溶解均匀,而 LiF-ThF₄ (77 mol%-23 mol%) 共晶盐更容易在氟锂铍盐中形成均匀的 ThF₄-LiF-BeF₂ 三元盐^[29]。

因此,将先制备好的LiF-ThF₄二元盐,与LiF-BeF₂(67 mol%-33 mol%)在相同条件下混合熔融,得到约3%(w/w) ThF₄-LiF-BeF₂熔盐,如图11(a)所示。在制备好的ThF₄-LiF-BeF₂中按ThF₄:Na₂S·5H₂O=1:2的摩尔比,加入水合硫化钠开展钍的沉淀实验。

600 °C下,ThF₄:Na₂S·5H₂O摩尔比为1:2,反应5 h后,混合盐明显分层,如图11(b)所示。利用ICP-OES分析初始ThF₄-LiF-BeF₂中Th元素含量为1.86%(w/w),沉淀后上层盐中Th元素的含量平均值为0.71%(w/w),计算得到Th元素的去除率约为61%,且实验重现性较差。

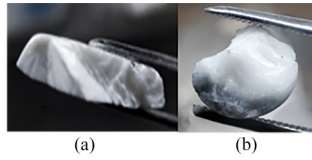


图11 ThF₄-LiF-BeF₂熔盐(a),加入Na₂S·5H₂O反应后混合盐照片(b)

Fig.11 Photograph of ThF₄-LiF-BeF₂ salt (a) and mixed molten salt after adding Na₂S·5H₂O (b)

使用XRD进一步分析在3%(w/w) ThF₃-LiF-BeF₂熔盐中添加水合硫化钠后沉淀产物的衍射谱图,如图12所示。观察到26.3°、43.8°、49.5°、50.2°典型的硫化钍的衍射峰,可能的反应如式(8)。利用软件HSC6.0进行计算,在500~800 °C反应的Δ_rG_m均小于0,证实了反应的可行性。此外,也观察到了Th₇S₁₂的衍射峰,表明在反应中部分Th的化合价发生了变化。除硫化钍外,仍有硫氧化物生成,13.1°、26.1°、41.9°、53.6°、69.6°归属于ThOS的衍射峰,推测发生的反应如式(9)。Koscielski等^[30]证实了在Ar气氛下高温合成ThS₂时,会发生副反应生成ThOS。

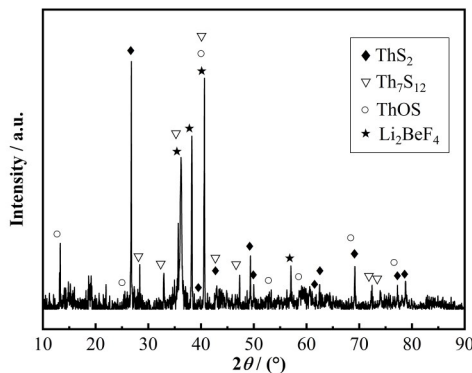
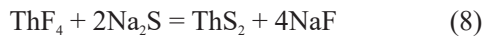


图12 ThF₄-LiF-BeF₂中加入Na₂S·5H₂O后沉淀物的XRD图谱

Fig.12 XRD patterns of precipitates after adding Na₂S·5H₂O to ThF₄-LiF-BeF₂

同样地,由于氟化物熔盐体系下的沉淀反应,钍的分离效果不佳。沉淀反应后,继续升高温度,在真空条件下蒸馏混合盐,分析收集到的产物中钍的含量,发现钍含量降低至0.005 7%,此时钍的去除率达99.7%。

3 结语

本工作以水合硫化钠为沉淀剂,分别研究了多种稀土氟化物(CeF₃、NdF₃、SmF₃、YF₃、EuF₃、YbF₃)和ThF₄的LiF-BeF₂(67 mol%-33 mol%)熔盐在不同条件下的沉淀反应,比较各元素的去除率。600 °C,氟化稀土与Na₂S·5H₂O摩尔比为1:2条件下,稀土元素的去除率(R_{RE})为60%~86%,下层产物经XRD、SEM、EDS分析主要为稀土硫化物和稀土硫氧化物,表明硫和氧共存时,沉淀反应较氟化物熔盐体系下更为复杂且去除率较低。分析是由于LiF-BeF₂熔盐主要存在的氟铍酸根阴离子,其具有的网状结构影响了稀土离子的扩散,同时氟的电负性影响、稀土与氟之间较强的键能等,多种因素导致氟化物熔盐体系下沉淀反应不完全。进一步开展沉淀反应联合减压蒸馏处理含有稀土/钍的氟化物,结果表明,稀土/钍的去除率均显著提高,达99%以上。本工作选择硫化物沉淀剂,证实高温沉淀反应去除氟化物熔盐体系中的稀土/钍具有可行性,沉淀-蒸馏联合处理的方式能有效提高分离效率。

作者贡献声明 王玉娇负责实验数据、文章的撰写和修订;曲雅馨负责文献相关数据的收集和整理;付海英负责文章最终版本的修订;程明负责文章各个版本的修订;窦强负责项目的管理;龚昱负责文章的整体规划和设计。

参考文献

- Goff K M, Simpson M. Dry processing of used nuclear fuel[C]. Paris, France: Proceeding of Global, 2009: 9516.
- 蔡翔舟, 戴志敏, 徐洪杰. 钍基熔盐堆核能系统[J]. 物理, 2016, 45(9): 578 - 590. DOI: 10.7693/wl20160904. CAI Xiangzhou, DAI Zhimin, XU Hongjie. Thorium molten salt reactor nuclear energy system[J]. Physics, 2016, 45(9): 578 - 590. DOI: 10.7693/wl20160904.
- Martinez A M, Kjos O, Skybakmoen E, et al. Extraction of rare earth metals from Nd-based scrap by electrolysis from molten salts[J]. ECS Transactions, 2013, 50(11): 453 - 461. DOI: 10.1149/05011.0453ecst.
- Sun L X, Niu Y S, Hu C W, et al. Behavior and distribution of nuclides in the fluoride volatility process

- of uranium containing molten salt fuel[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2022, **261** - **262**: 110016. DOI: [10.1016/j.jfluchem.2022.110016](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2022.110016).
- 5 Jiang F, Ji N, Huang W, *et al.* The electrochemical behavior of neodymium(III) in FLiNaK molten salt on Pt cathode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2022, **169**(10): 102505. DOI: [10.1149/1945-7111/ac972e](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac972e).
- 6 Zhou J H, Geng J X, Luo Y, *et al.* Evaporation behavior of 2LiF-BeF₂-ZrF₄ molten salt with irradiated nuclear fuel [J]. RSC Advances, 2021, **11**(42): 26284 - 26290. DOI: [10.1039/d1ra05195d](https://doi.org/10.1039/d1ra05195d).
- 7 Geng J X, Yang Y, Fu H Y, *et al.* Process optimization of a closed-chamber distillation system for the recovery of FLiNaK molten salt[J]. Nuclear Science and Techniques, 2021, **32**(1): 3. DOI: [10.1007/s41365-020-00843-1](https://doi.org/10.1007/s41365-020-00843-1).
- 8 Choi E Y, Lee J. Highly enhanced reduction of rare earth oxides in simulated oxide fuel in Li₂O-LiCl salt using lithium metal[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, **511**: 367 - 374. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2018.09.017](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.09.017).
- 9 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](https://doi.org/10.1007/s10967-016-5110-0).
- 10 Eun H C, Cho Y Z, Lee T K, *et al.* An improvement study on the closed chamber distillation system for recovery of renewable salts from salt wastes containing radioactive rare earth compounds[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, **295**(1): 345 - 350. DOI: [10.1007/s10967-012-1856-1](https://doi.org/10.1007/s10967-012-1856-1).
- 11 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[J]. Nuclear Technology, 2010, **171**(3): 306 - 315. DOI: [10.13182/nt10-a10866](https://doi.org/10.13182/nt10-a10866).
- 12 Cho Y J, Yang H C, Eun H C, *et al.* Characteristics of oxidation reaction of rare-earth chlorides for precipitation in LiCl-KCl molten salt by oxygen sparging[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2006, **43**(10): 1280 - 1286. DOI: [10.1080/18811248.2006.9711221](https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711221).
- 13 Cho Y Z, Yang H C, Park G H, *et al.* Treatment of a waste salt delivered from an electrorefining process by an oxidative precipitation of the rare earth elements[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, **384**(3): 256 - 261. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2008.11.020](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.020).
- 14 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[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, **547**: 152784. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2021.152784](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152784).
- 15 Lee T K, Cho Y Z, Eun H C, *et al.* Study on the phosphate reaction characteristics of lanthanide chlorides in molten salt with operating conditions[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2013, **50**(7): 742 - 750. DOI: [10.1080/00223131.2013.799396](https://doi.org/10.1080/00223131.2013.799396).
- 16 Qu Y X, Cheng M, Luo Y, *et al.* Removal of rare earth fission products from LiCl-KCl molten salt by sulfide precipitation[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2022, **331**(9): 4011 - 4019. DOI: [10.1007/s10967-022-08436-5](https://doi.org/10.1007/s10967-022-08436-5).
- 17 娄晨杰, 傅继澎, 唐明学, 等. 稀土硫化物的制备与应用[J]. 中国科学: 化学, 2021, **51**(7): 803 - 830. DOI: [10.1360/SSC-2020-0219](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0219).
- LOU Chenjie, FU Jipeng, TANG Mingxue, *et al.* Preparation and application of rare earth sulfides[J]. Scientia Sinica Chimica, 2021, **51**(7): 803 - 830. DOI: [10.1360/SSC-2020-0219](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0219).
- 18 Lindauer R B. MRSE design and operation report Part VII fuel handling and processing plant[R]. Oak Ridge National Laboratory, ORNL-TM-907, 1965.
- 19 Roine A. Outokumpu HSC chemistry chemical reaction and equilibrium software (HSC-6) [M]. Outokumpu Research Oy, ISBN 952-9507-12-7. 2006.
- 20 Li L, Hirai S, Nakamura E, *et al.* Influences of Eu₂O₃ characters and sulfurization conditions on the preparation of EuS and its large magnetocaloric effect[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, **687**: 413 - 420. DOI: [10.1016/j.jallcom.2016.06.053](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.053).
- 21 吴郢, 石春山. 稀土元素价态及变价稀土元素[J]. 稀土, 1994, **15**(5): 37 - 41. DOI: [10.16533/j.cnki.15-1099/1994.05.011](https://doi.org/10.16533/j.cnki.15-1099/1994.05.011).
- WU Ying, SHI Chunshan. Valence states and variable valence rare earth elements of rare earth elements[J]. Chinese Rare Earths, 1994, **15**(5): 37 - 41. DOI: [10.16533/j.cnki.15-1099/1994.05.011](https://doi.org/10.16533/j.cnki.15-1099/1994.05.011).
- 22 Tasidou K A, Magnusson J, Munro T, *et al.* Reference correlations for the viscosity of molten LiF-NaF-KF, LiF-BeF₂, and Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2019, **48**(4): 043102. DOI: [10.1063/1.5131349](https://doi.org/10.1063/1.5131349).
- 23 杨凯, 穆萍, 余长林, 等. 一种 In₂S₃@CdS:Yb,Er 催化剂、制备方法及应用[P]. 中国. CN 113042070 A. 2021.

- YANG Kai, MU Ping, YU Changlin, *et al.* A kind of $\text{In}_2\text{S}_3@\text{CdS}$: Yb, Er catalyst, preparation method and application[P]. CN 113042070 A, 2021.
- 24 Tang H, Xu M, Hu H Y, *et al.* *In-situ* removal of sulfur from high sulfur solid waste during molten salt pyrolysis [J]. Fuel, 2018, **231**: 489 - 494. DOI: [10.1016/j.fuel.2018.05.123](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.123).
- 25 Williams D F. Assessment of candidate molten salt coolants for the NGNP/NHI heat-transfer loop[R]. Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 2006.
- 26 Brawer S A, Weber M J. Molecular dynamics simulations of the structure of rare-earth-doped beryllium fluoride glasses[J]. The Journal of Chemical Physics, 1981, **75**(7): 3522 - 3541. DOI: [10.1063/1.442462](https://doi.org/10.1063/1.442462).
- 27 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[J]. 核技术, 2018, **41**(4): 040001. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.040001](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.040001).
- FU Haiying, GENG Junxia, YANG Yang, *et al.* Low pressure distillation technology of molten salt in spent fuel pyroprocessing field[J]. Nuclear Techniques, 2018, **41**(4): 040001. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.040001](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.040001).
- 28 郑小强, 窦强, 程明, 等. 减压蒸馏法对熔盐堆载体盐中氧的去除研究[J]. 核技术, 2022, **45**(4): 040302. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.040302](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.040302).
- ZHENG Xiaoqiang, DOU Qiang, CHENG Ming, *et al.* Study on removal of oxide from carrier salt in molten salt reactor by vacuum distillation[J]. Nuclear Techniques, 2022, **45**(4): 040302. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.040302](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.040302).
- 29 Luo Y, Dai J X, Dou Q, *et al.* Recovery of FLiBe from ThF_4 -FLiBe salt using precipitation - distillation coupled method[J]. RSC Advances, 2023, **13**(10): 6637 - 6642. DOI: [10.1039/d3ra00253e](https://doi.org/10.1039/d3ra00253e).
- 30 Koscielski L A, Ringe E, Van Duyne R P, *et al.* Single-crystal structures, optical absorptions, and electronic distributions of thorium oxychalcogenides ThOQ (Q = S, Se, Te) [J]. Inorganic Chemistry, 2012, **51**(15): 8112 - 8118. DOI: [10.1021/ic300510x](https://doi.org/10.1021/ic300510x).