

# 熔盐反应堆——放射化学创新发展的新源泉

李文新<sup>1,2</sup>, 李晴暖<sup>1,2,\*</sup>

1. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800;  
2. 中国科学院 核辐射与核能技术重点实验室, 上海 201800

**摘要:** 本文从放射化学视角简略介绍了熔盐堆及其在钍铀燃料循环应用中的优势, 然后叙述了与熔盐堆相关的放射化学研究的三个方向: 即燃料供给、辐照后燃料的再处理以及熔盐堆运行的工艺监测和核素诊断。在燃料的再处理中推荐了一种类似文献报道的 AIROX 流程的干法后处理的新技术路线, 指出其在熔盐堆在线燃料处理中的优点和重要价值。由于熔盐堆的运行中存在大量的化学与放射化学问题, 因此熔盐堆堪比“化学堆”, 放射化学监测和诊断对于熔盐堆的运行有极其重要的意义。由此可见, 熔盐堆研发促使形成了放射化学的一门新的分支学科——以监测和诊断为目的的熔盐反应堆化学。最后给出了放射化学工作者在熔盐堆发展过程中应该注意的若干建议。

**关键词:** 熔盐反应堆; 放射化学; AIROX; 熔盐反应堆化学

**中图分类号:** TL31 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)06-0327-10

**doi:** 10.7538/hhx.2016.38.06.0327

## Molten Salt Reactor: A New Source of Innovation Development for Radiochemistry

LI Wen-xin<sup>1,2</sup>, LI Qing-nuan<sup>1,2,\*</sup>

1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China;  
2. Key Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Energy Technology,  
Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China

**Abstract:** From the version of radiochemistry, this paper introduced molten salt reactor (MSR) and its advantages in the application of thorium-uranium fuel cycle briefly. Then three radiochemical research fields related to MSR were stated: fuel supply, reprocessing for irradiated fuels, and monitoring and diagnosis during the reactor operation. In the fuel reprocessing, a novel pyroprocessing technical roadmap, similarly to AIROX flowsheet reported in references, was recommended, and its advantages and important value in on-line fuel processing of MSR were illustrated. Due to great amount of issues on the chemistry and radiochemistry occurred in MSR operation, MSR is just like a “chemical reactor”, thus radio-

**收稿日期:** 2015-09-24; **修订日期:** 2016-01-18

**基金项目:** 中国科学院战略性科技先导专项——钍基熔盐堆核能系统(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(QYZDY-SSW-JSC016)

**作者简介:** 李文新(1943—), 男, 江苏苏州人, 研究员, 核化学与放射化学专业

\* **通信联系人:** 李晴暖(1973—), 女, 浙江余姚人, 研究员, 放射化学专业, E-mail: liqingnuan@sinap.ac.cn

chemical monitoring and diagnosis have a significant meaning to the operation of MSR. It is pointed out that a new discipline branch of radiochemistry, i. e. the molten salt reactor chemistry, aiming to the monitoring and diagnosis of MSR is formed. At the end of the paper, some suggestions that radiochemistry researchers should keep in mind during the development progress of MSR were advised.

**Key words:** molten salt reactor; radiochemistry; AIROX; molten salt reactor chemistry

为了满足能源快速增长的需求,应对资源、环境和气候保护的严峻挑战,我国的能源结构正处于由以煤、油、气为主的高碳能源向低碳能源过渡的战略转型期。核能作为一种能量密度高、洁净、低碳的能源,将与水电、风能、太阳能和生物能等新能源一起在我国能源结构的战略转型中发挥重要作用。当前,我国已经切实重启核电建设,2015年国内有4~6台机组新投入运行,另有4~6台机组的建造得到核准。到2015年年底,我国运行机组的总装机容量将达到30 GW,核电发电量将进入世界前三位<sup>[1]</sup>。

核能的可持续发展离不开核燃料,因此,随着核电和核能科技的发展,以核燃料为主要研究对象的放射化学经过多年的低谷徘徊,再次迎来发展的大好时机。如何振兴放射化学?新时期放射化学的特点是什么?放射化学新的发展方向和挑战又在那里?这些都是放射化学工作者经常在认真思考的问题。

中国科学院上海应用物理研究所(简称:上海应物所)承担中国科学院“创新2020”战略性先导科技专项——“未来先进核裂变能”项目,其任务是发展基于钍铀核燃料循环的熔盐反应堆及其在线燃料处理装置,即钍基熔盐堆核能系统(TMSR)<sup>[2]</sup>。近年来,以燃料处理为目标的放射化学工程和工艺研究正在逐步推进,与此同时,对熔盐堆相关放射化学的认识和思考也不断在深化<sup>[3-5]</sup>。鉴于此,本文从放射化学角度出发对熔盐堆和钍铀燃料循环特点作简略介绍之后,叙述了环绕熔盐堆开展的放射化学研究方向和研究内容。本文没有过多叙述放射化学在分离和分析技术方面的具体内容和细点,而是从钍基熔盐堆核能系统这个总体高度上探讨了放射化学的定位、作用、发展战略和学科建设等问题。文章重点阐述了二个问题:一是熔盐堆燃料后处理的干法技术,着重推荐了在线处理的新思路;二是熔盐堆运行时的放射化学监测和诊断,指出由此催生了放射化学的一门新分支学科——熔盐反应堆化学。

## 1 熔盐反应堆与钍铀循环

放射化学一开始就与核能科学技术的发展有着最紧密的联系,探讨放射化学在新时期的发展方向必须首先了解核能科技的现状和发展趋势。核能科技的核心是反应堆,反应堆按照安全性、经济性、燃料使用效率等指标被分为四代。当今世界上运行的核电反应堆中有80%以上为轻水堆(LWR),包括压水堆(PWR)和沸水堆(BWR),它们大多都属于第二代反应堆。美国在20世纪90年代提出了第三代核反应堆的概念,代表当前先进发展水平的第三代非能动轻水堆有西屋公司的AP1000、法国的EPR和我国的ACP1400等。

尽管20世纪末世界范围内商用核电发展处于“蛰伏期”,但是同一时期国际上各种先进的反应堆概念设计从未止步。为了让核电系统更安全、更经济、更环保,并能防止核扩散,走上可持续发展的道路,2001年,美国牵头会同10个国家和欧洲原子能共同体成立了第四代核能系统国际论坛(Generation IV International Forum, GIF),对未来第四代核能系统发展模式进行研究。2002年底,GIF和美国能源部联合发布了《第四代核能系统技术路线图》,从上百种反应堆中推荐了优先发展的六种堆型,即气冷快堆(GFR)、铅冷快堆(LFR)、钠冷快堆(SFR)、超临界水冷堆(SCWR)、超高温气冷堆(VHTR)和熔盐堆(MSR),作为GIF未来国际合作研究的重点<sup>[6]</sup>。

熔盐堆是先进四代堆中唯一的液态燃料反应堆,其主要特征是使用熔融的氟盐同时作为核燃料载体和反应堆冷却剂。氟化物燃料溶解并均匀分布在由LiF和BeF<sub>2</sub>组成(摩尔比为69:31)的载体盐(FLiBe)中构成液态燃料盐。反应堆运行时,核燃料和溶于载体盐的裂变产物随熔盐在反应堆堆芯和热交换器组成的一回路中不断循环流动,把裂变产生的热量源源不断地从反应堆内输送到堆外。熔盐堆作为先进的第四代堆具有众多优势<sup>[7]</sup>,主要有以下4方面。

(1) 氟化物熔盐作为冷却剂,与轻水堆和气冷堆的冷却剂水和氦气相比,具有热容量大、传热性能好、运行温度高和系统压力低等诸多优点,使得反应堆能够在高温常压下运行,既能获得更高的能量转换效率,又保证有更高的安全性。

(2) 熔盐堆有很高的本征安全性。熔盐堆具有较高的负温度系数,且设计有安全阀门,当熔盐堆内熔盐温度超过预定值时,设在底部的冷冻阀将自动熔化,携带核燃料的熔盐随即全部流入应急储存罐,使核反应瞬间终止。

(3) 采用液体燃料熔盐,无需其他反应堆所用的燃料元件。这不仅降低了研制费用,也避免了最为担心的燃料元件破损或熔融引起安全的风险。

(4) 无需停堆就能直接抽取或补充燃料,抽取的燃料进行在线处理后就能返回熔盐堆。其结果使得熔盐堆反应性控制更加方便,且避免了大量的燃料储备。更加重要的是,由于能够从燃料熔盐中不断清除高中子毒性的裂变产物,因此使反应堆的中子经济性更高,获得更高的燃料利用率和燃料增殖效率。

从放射化学来看,更关注的是上述最后一个优势,它蕴含着两个含义:一是熔盐堆对于钍的核能利用更加有利;二是熔盐堆为放射化学提出了更多的任务和挑战。众所周知, $^{232}\text{Th}$ 是潜在的核资源。与 $^{238}\text{U}$ 相似,它吸收中子再通过二次 $\beta$ 衰变后可转换成易裂变核素 $^{233}\text{U}$ 。公开资料表明,地球上钍资源的储量是铀资源的3~4倍,除了储量优势之外,与铀钚燃料循环相比,发展钍铀燃料循环具有转换率高、放射性废物量少、有利于防止核扩散等优点<sup>[8]</sup>。但是在钍铀循环中, $^{232}\text{Th}$ 转换成易裂变核素 $^{233}\text{U}$ 要经过中间核素 $^{233}\text{Pa}$ ,后者的衰变半寿命为27.0 d,比铀钚循环的中间核素 $^{239}\text{Np}$ 的2.355 d长。较长的半寿命延缓了 $^{233}\text{Pa}$ 向 $^{233}\text{U}$ 的转换周期,增加了 $^{233}\text{Pa}$ 在堆内的积累。再加上 $^{233}\text{Pa}$ 的中子俘获截面大(41 b,  $1\text{ b}=10^{-28}\text{ m}^2$ ),比 $^{232}\text{Th}$ 的7.4 b还高数倍。两种效应的叠加引起 $^{233}\text{Pa}$ 和中子的大量损失,最终导致 $^{233}\text{U}$ 增殖系数的下降。熔盐堆的优势在于通过熔盐燃料的即时处理和分离,将 $^{233}\text{Pa}$ 从反应堆中转移到堆外,待它衰变成 $^{233}\text{U}$ 后再回堆利用,从而降低了由于堆内 $^{233}\text{Pa}$ 过多的积累导致的中子和 $^{233}\text{Pa}$ 自身的损失。所以从燃料增殖效果看,熔盐堆显然更适合于钍资源的核能利用。为了将熔盐

堆的优势转变成现实,需要不断清除高中子毒性的裂变产物,需要将堆内 $^{233}\text{Pa}$ 及时转移到堆外,这就意味着熔盐堆比常规反应堆有更多的放射化学工作。

早在1954年美国橡树岭国家实验室(ORNL)建成了功率为2.5 MWt的世界上第一个使用 $\text{NaF-ZrF}_4$ 共晶盐为载体盐的熔盐堆ARE<sup>[9]</sup>。1960年ORNL开始建设功率为10 MWt的熔盐反应堆实验装置MSRE<sup>[10]</sup>,一回路熔盐是由 $^7\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4\text{-UF}_4$ (摩尔比为65:29.1:5:0.9)组成的混合盐。该装置于1966年建成后分别用 $^{235}\text{U}$ 、 $^{233}\text{U}$ 及 $^{239}\text{Pu}$ 作为燃料进行了实验,运行时间长达4 a。20世纪70年代后美国在MSRE基础上开始熔盐增殖堆(MSBR)的概念设计<sup>[11]</sup>。该项目于1973年终止而未能实施,但依旧留下大量值得借鉴的技术资料。

此后的数十年间,印度、日本、俄罗斯、法国、加拿大和捷克等先后开展熔盐堆的研究,并取得不同程度的进展,其中多个研究计划都把钍的使用作为熔盐堆应用的目标之一。2011年钍基熔盐堆核能系统TMSR项目获中国科学院批准,同年启动<sup>[2]</sup>,引起国内外同行的瞩目。2012年12月美国DOE发布了《先进反应堆概念技术评审报告》,对8种反应堆概念设计进行了技术评审<sup>[12]</sup>,其中就包括Flibe能源公司设计的40兆瓦的液态氟化钍反应堆(LFTR)。接着,2013年英国政府发布了新的核工业战略,意欲成为钍燃料和熔盐堆方面世界领先国家<sup>[13]</sup>。由此可见,熔盐堆,尤其是使用钍的熔盐堆已经成为第四代堆研制的热点之一,所有这一切都给放射化学带来了利好的消息。

## 2 熔盐堆的燃料供给

迄今为止,所有与反应堆相关的放射化学,涉及到核燃料循环前段和后段的化学过程。核燃料循环中的前处理专指核燃料钍铀从采矿开始,包括粉碎、选矿、浸取,一直到铀钍的分离、提取、纯化的过程<sup>[14]</sup>。对于熔盐堆而言,广义的前处理则扩充到为熔盐堆提供燃料与熔盐等所进行的所有化学与放射化学过程。由于在TMSR项目中上海应物所只参与了前处理的部分工作,这里仅简单罗列了与提供熔盐堆燃料和熔盐相关的若干事项。

TMSR项目中,前处理的目的是为熔盐堆提

供启动反应堆运行的核燃料、增殖材料和氟化物熔盐,内容主要包括高纯  $\text{ThO}_2$  制取以及  $\text{ThF}_4$  的转化,  $\text{LiF}$ 、 $\text{BeF}_2$ 、 $\text{NaF}$  和  $\text{KF}$  等多种氟盐的制备和纯化,熔盐堆用的燃料盐混合物配置和质量控制等工作。为了保证氟化物燃料和氟化物载体盐的质量,需要投入大量的工作对其中的痕量杂质,尤其是高中子俘获截面的毒物进行化学分析。对于钍燃料和氟化物载体盐,迄今没有现成的技术指标以及分析方法的标准可循,这都大大增加了分析工作的难度和工作量。

除了化学纯度外,对钍还有核纯度的问题。众所周知,钍-铀燃料循环过程中产生的 $^{233}\text{U}$ 中总伴生少量 $^{232}\text{U}$ 。因为 $^{232}\text{U}$ 的半衰期(70.0 a)比 $^{233}\text{U}$ ( $1.592 \times 10^5$  a)短很多,所以 $^{232}\text{U}$ 的比活度非常高。 $^{232}\text{U}$ 在衰变时发射数种 5 MeV 以上的高能  $\alpha$  粒子,它的衰变子体 $^{208}\text{Tl}$ (半衰期为 3.053 min)发射 2.6 MeV 高能  $\gamma$  射线。高能  $\alpha$  粒子容易与轻核(如 F、Li、Be 等)通过( $\alpha$ , n)反应产生中子。出于燃料处理时对高能  $\gamma$  射线和中子的辐射防护的考虑,必须预测和控制 $^{233}\text{U}$ 中 $^{232}\text{U}$ 的含量<sup>[15]</sup>。熔盐堆中, $^{232}\text{U}$ 既可以由 $^{232}\text{Th}$ 的核反应生成,也可以由 $^{232}\text{Th}$ 中含有微量的 $^{230}\text{Th}$ 的核反应生成。理论计算指出, $^{233}\text{U}$ 中 $^{232}\text{U}$ 的含量与初始钍燃料中 $^{230}\text{Th}$ 的含量线性相关,并且中子能谱越软,则 $^{230}\text{Th}$ 对 $^{232}\text{U}$ 生成的贡献越大<sup>[16]</sup>。天然钍中的 $^{230}\text{Th}$ 由天然铀中含量为 0.005 4%的 $^{234}\text{U}$ 通过  $\alpha$  衰变产生,钍矿石中钍/铀比决定了 $^{230}\text{Th}$ 在钍中的含量,部分含铀量高的钍矿石中, $^{230}\text{Th}$ 的含量可以高达 70 ppm( $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ )<sup>[15]</sup>。所以,建立钍燃料中 $^{230}\text{Th}$ 含量测定方法和含量控制标准对钍基熔盐堆核能系统的安全保障非常必要。此外, $\text{LiF}$ 是熔盐堆载体盐中重要组成部分,但是天然 Li 中丰度占 7.5%的 $^6\text{Li}$ 的中子俘获截面高达 940 b。因此,必须进行同位素分离,将天然 Li 中 $^7\text{Li}$ (中子俘获截面为 0.037 b)丰度浓缩到 99.95%以上才能在熔盐堆中使用。

熔盐堆放射化学前处理会遇到诸多非常特殊和棘手的问题。氟盐很容易潮解转化成氧化物,释放出 HF,而反应堆中熔盐中的氧含量又要求低于 30 ppm<sup>[17]</sup>。因此熔盐的储存、输运、操作和处理均必须严格在无水无氧的惰性气体氛围下进行。在密闭体系中进行燃料盐配置时,如何选择氟化物的添加顺序、如何确保氟盐完全互熔、怎样检验熔盐组成的均匀性以及最后对熔盐实施质量

标准和控制等具体问题都充满着挑战。

### 3 燃料的后处理

#### 3.1 燃料的在线处理与干法技术

燃料后处理的目的是去除裂变产物,回收裂变材料,使反应堆能够连续稳定运行。基于磷酸三丁酯(TBP)萃取的 PUREX 流程是目前唯一商业化的后处理流程。该流程主要特点是铀和钚的回收率高,产品纯度好,适合长期“冷却”后大批量乏燃料的处理。但是,熔盐反应堆的性质和独特的运行模式,使熔盐堆的燃料后处理不能借用压水堆乏燃料的后处理模式。

熔盐堆必须在不停堆条件下连续或高频度多批次抽取辐照过燃料(由于燃耗不很深,故通常称为“辐照过的燃料”,而不称“乏燃料”),从中分离回收 $^{233}\text{Pa}$ 和裂变材料铀,除去尽可能多的裂变产物,纯化后的裂变材料和 FLiBe 载体盐经重构后一起再返回熔盐堆<sup>[3]</sup>。熔盐堆燃料处理频度越高、周期越短,则燃料和中子利用率越高、增殖系数也越大。基于燃料处理高频度重复、及时(短时“冷却”)、小批量(堆芯熔盐的小部分)的特点,熔盐堆必须在现场配置一个专属的在线燃料处理设施,且设施必须具备设备紧凑、操作简捷、分离快速、易于重复处理等诸多要素。再者,燃料和裂变产物基本都以甚至在强酸水溶液中也难以溶解的氟化物形式存在。因此,熔盐堆燃料处理只能选择无水的干法技术或称高温技术。在线处理和干法技术这二者构成了熔盐堆燃料再处理的基本特征,这也是与 PUREX 流程最本质的区别。

ORNL 于 20 世纪 60 年代分别针对 MSRE 和 MSBR 的燃料处理要求开展了大量干法分离的实验研究,相关的分离技术有铀的氟化挥发、金属还原萃取、氧化物沉淀和减压蒸馏等技术。主要内容是铀、钚和载体氟盐的分离和回收以及稀土等裂变产物的净化,在此基础上 ORNL 提出了 MSBR 在线干法处理方案和流程<sup>[18-22]</sup>。虽然 ORNL 最终没有进行熔盐堆燃料的在线处理,但是研究结果表明,使用干法在线或批次处理熔盐堆燃料是可行的。

由此可见,熔盐堆必须配置基于干法的在线燃料处理设施,二者组成的“钍基熔盐堆核能系统”是实现熔盐堆钍燃料应用的唯一可行的技术路线。因此,熔盐堆的研制计划必须包含在线燃

料干法处理方案,熔盐堆的研制必须同步启动燃料处理设施的研制和干法工艺的研究,这是熔盐堆与其他反应堆都不同的特征,并且在国际上取得了共识。

### 3.2 熔盐堆干法后处理的新技术路线

始于 20 世纪 50 年代的干法技术是采用熔盐或者液态金属作为介质,通常在数百度甚至上千度的高温条件下进行的分离技术,它具有分离过程简捷、耐强辐照、废物量少、临界事故概率低、防核扩散以及设备和场地紧凑等优点。随着先进核能技术发展,燃料的燃耗越来越深,从反应堆中卸出的乏燃料的放射性活度越来越高。自 ORNL 以熔盐堆燃料处理为目标启动核燃料干法后处理研究以来,干法技术得到明显的进展。铀的氟化挥发分离技术甚至应用到从轻水堆卸出的氧化铀乏燃料的分离<sup>[23]</sup>,形成干法与水法结合的氧化铀乏燃料处理新的 FLUOREX 流程<sup>[24]</sup>。干法中的熔盐电化学分离技术更是在美国、俄罗斯、日本和韩国等广泛应用于轻水堆和快堆的多种形式燃料的处理,处理规模达到公斤级乃至吨级<sup>[25]</sup>。干法后处理已经成为先进核能燃料后处理体系的最有吸引力发展方向之一,关于核燃料的干法处理概况和进展可以参阅有关的综述报道<sup>[26-28]</sup>,这里就不再赘述。在熔盐堆燃料的在线干法后处理中,将会遇到许多难点和挑战,例如高温强腐蚀的体系、苛刻的无水无氧的工作氛围、强放射性的远程操作和控制技术以及在这些极端条件下的化学工艺问题等,而且鲜有成熟经验。为了应对这些严峻的挑战,需要放射化学工作者努力实现干法分离关键技术的突破和分离流程的集成创新。为此,这里不能不提到一种体现干法处理新思路和新策略的 AIROX 流程。

AIROX 流程是美国在 20 世纪 60 年代前后报道的一种干法技术,其目的是循环利用 LWR 乏燃料,提高燃料的燃耗深度<sup>[29]</sup>。该流程在 400~600 °C 下通过氧气和氢气的反复氧化还原处理使燃料棒中的  $\text{UO}_2$  变成  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,体积的膨胀使得包壳破裂,燃料粉碎并与包壳相互分离。氧化物燃料进一步在 1 700 °C 高温处理,可以除去几乎所有的挥发性裂变产物(氟、氦、氙和碘)、大部分的半挥发性的裂变产物(如 95% 的铯和 50% 的钡)、以及一部分的镉、碲、钼和铟等裂变产物。处理过的氧化物燃料,或在添加新的高浓缩铀以后,再返回反应堆。据文献<sup>[30]</sup>报道,经三次 AIROX 循

环处理后氧化铀的燃耗能够增加到 120 MWd/kg (以 U 计)。AIROX 的优点是仅仅使用简单的工艺就清除了数量可观的裂变产物,提高了核燃料利用度,没有液体放射性废物产生,又能保证核不扩散。正是这些优点使得 AIROX 技术在此后的数十年间逐步得到推广和应用,并产生了多个衍生或改进版本,如美国 ORNL 的 Voloxidation<sup>[31]</sup>和 INL 的 Dorex<sup>[32]</sup>、加拿大和韩国的 Dupic 和 Oreox<sup>[33]</sup>。

在这里推荐 AIROX 流程的原因不在于具体的分离方法,而在于它启示了一种不同的分离思路和分离策略。当面对一个分离对象时,化学家往往把注意力集中在欲回收的组分上,即把需要的组分从含不需要组分(杂质)的大量介质中逐个分离出来,然后进一步纯化和回收(在本文暂称“提取”模式);AIROX 则正相反,是把少量不需要组分从含大量需要组分中剔除出去(称“剔除”模式)。之所以“提取”模式成为首先考虑的工作方式,可能源于以往的分离对象大多是水溶液体系。对于化学家来说,水溶液中大量的水仅仅是分离的介质,本身并无更多的使用价值。因此,分离目标是把需要的组分从含不需要杂质和不需要的大量水中分离出来是合乎逻辑的结果。但是熔盐堆燃料处理正相反,FLiBe( ${}^7\text{Li}$ )熔盐载体资源稀缺,价格昂贵,必须加以回收。从熔盐中剔除数量不多(虽然种类多)的裂变产物,让需要的铀、钍连同大宗需要的熔盐一起直接回堆当然是熔盐堆最合乎逻辑的分离策略。虽然 AIROX 不是为熔盐堆燃料处理而量身打造的,但是,综合考虑分离步骤、分离设施和投资、分离过程的能量消耗等,不难作出结论,类似 AIROX 的“剔除”模式的燃料处理策略更加适合于熔盐堆核能系统。更值得注意的是它还给熔盐堆燃料处理带来额外的,但意义却不同凡响的另两个好处。

(1) AIROX 分离技术建立在物理挥发性的基础上,该过程主要发生在氧化铀燃料颗粒的表面,其分离效果非常有限。熔盐堆是液体燃料,在“剔除”工作模式下,放射化学工作者完全可以凭借多种放射化学分离技术的优势,将更多的裂变产物从熔盐中清除出去。比如高温除去挥发性和半挥发性的裂变产物;金属还原过滤/萃取除去贵金属裂变产物;沉淀反应除去低溶解性的裂变产物氟化物等,其结果必然大大提高燃料净化的效果。

(2) 采用“提取”模式的熔盐堆燃料处理流程,操作步骤多,产品还需重构,再混合配置后回堆。流程耗时长,只能进行批次处理,与熔盐堆燃料盐的在线处理概念有相当大的差距。相反,“剔除”模式分离速度快,去除裂变产物后,熔盐连同燃料不需要再经过重构和混合配置就能直接返回堆内,可以使熔盐堆实现真正意义上的在线分离目标。

新的分离思路和策略给放射化学干法后处理创新发展提供了广阔的空间,也为放射化学工作者提供了一个施展才华的广阔大舞台。最后需要指出,AIROX 缺点是杂质去污因子欠高,可是,熔盐堆处理过的燃料还要返回“脏”的熔盐堆内,所以并不刻意追求很高的去污因子。但这并不是说“剔除”模式将取代其他分离模式。“剔除”与“提取”二种模式,应该互相搭配,交替使用。但是毫无疑问,在熔盐堆运行之初的一段相当长时期内,“剔除”处理模式因其实用性和创新性,将首先被使用,因此现在应该把它放在优先考虑位置。

## 4 熔盐反应堆化学

### 4.1 放射化学监测和诊断的必要性

从数十年来核能发展过程和实践来看,放射化学工作核心就是核燃料,具体任务就是入堆燃料的制备和供给以及出堆乏燃料的再处理和循环。放射化学行使的是一种“服务”功能,只在反应堆外围开展工作,从不“走进”反应堆中,形成这样的工作格局主要由业已成熟的轻水堆为代表的核动力堆型所决定。熔盐堆则打破了反应堆与放射化学这种相互关系的传统模式。为了保证熔盐堆的正常、高效、安全运行,一旦熔盐堆开始启动并达到临界,放射化学工作者就马上直接面对熔盐堆工作,参与熔盐反应堆运行的监测、诊断和调控等事务。其原因如下。

(1) 迄今运行的所有反应堆都采用固体燃料,并且这些固体核燃料都被合金、碳素或陶瓷材料密封在特制的燃料元件(棒或球)中。在反应堆物理与工程中,燃料元件看作为一种释放热量的物理器件,是反应堆设计和运行分析的基本单元。物理学家关注的主要就是燃料元件向外部冷却剂释放热量,至于元件内部,除了裂变反应外,很少考虑还发生的物理化学反应。熔盐堆则不然,燃料元件犹如“潘多拉魔盒”,熔盐堆摒弃了燃料元件包壳就如打开了这个“魔盒”,于是裂变产物就

像幽灵一样从密闭的燃料元件中逃逸,进入并充斥整个熔盐堆。熔盐堆中的锕系元素,上百种裂变产物和反应堆结构材料在高通量的中子、 $\gamma$ 射线与高温氟盐的共同作用下发生各种核反应和化学反应,由此产生许多属于核化学与放射化学的问题和挑战,必须要有放射化学工作者来应对。

(2) 在核试验中,放射化学诊断是评估、研究和改进核武器的主要利器。与物理诊断技术相比,放射化学诊断所用设备简单价廉、方法灵活可变、原理清晰、结果直观可靠,因此,常常成为核试验评估的“金”标准,为所有核大国所认可。熔盐堆也是核装置,同样需要放射化学诊断。与核试验诊断不同,熔盐堆的诊断贯穿熔盐堆运行的始终,因此就有熔盐堆运行过程中的检测和监测。熔盐堆内有上百个放射性核素,它们无一不是核裂变、钍铀转化链上的中子俘获和衰变产物、或是反应堆结构材料腐蚀后的中子活化反应产物。这上百个放射性核素就像“基因”一样,携带大量关于熔盐堆内部的信息。通过放射化学分析,人们可以鉴别这些核素和元素,检测它们的数量(活度和浓度)、堆内分布及其随时间的变化。根据这些信息就能追溯产生这些核素的核反应或化学反应,达到监测熔盐堆运行,及时发现可能存在的故障或隐患的目的,为评估、研究和改进熔盐堆研制提供科学依据。

(3) 熔盐堆需要配置近场后处理设施进行在线的燃料净化处理,净化后的燃料再循环回堆使用。因为燃料处理频度、熔盐处理量、熔盐更换周期、裂变材料的回收率、各种裂变产物的净化因子等都对熔盐堆的正常运行产生不同程度的影响。要实施以熔盐堆为中心的“个体化治疗”,必须监测熔盐堆在燃料循环时运行状态的变化和变化幅度,随时调整燃料循环方案和燃料处理工艺,以确保熔盐堆在稳定的高水平状态运行。

除了上述三个原因外,还要指出,迄今基于铀钚循环的 LWR 的研制已经发展得非常成熟,许多问题可以通过成熟的理论计算来预测或推算。但是熔盐堆没有成熟的经验和理论计算方法,尤其对于钍铀循环,甚至有些基本核数据尚不完整。在这样情况下,以实验技术为主的放射化学工作者越发显示了他们参与熔盐堆运行的监测和诊断的必要性。

### 4.2 放射化学监测和诊断的内容

放射化学监测的基本内容就是对熔盐中关键

元素和核素进行定性与定量分析,即使用化学和放射化学技术通过化学性质和核衰变特征鉴别熔盐中关键元素(Z)和关键核素(Z和A),并确定它们的质量、浓度或活度。熔盐反应堆运行过程中,放射化学工作者通过持续的熔盐取样和放射化学检测,观察关键元素浓度和核素活度随时间的变化和变化趋势,就能监测熔盐堆运行的基本状况;一旦监察结果发现异常变化,就要追溯产生这些元素和核素的原始化学反应和核反应,探究造成异常变化原因,在此基础上才能采取相应措施予以解决。检测和监测的主要内容如下。

### (1) 熔盐堆基本核性能的监察和评估

核反应堆发生的基本核反应是核裂变和俘获反应,前者产生能量,后者生成新的核燃料。通过铀系核素和裂变产物的监察可以获得关于熔盐堆核裂变和核转化的许多基本资料。例如,ORNL工作人员从 $^{236}\text{U}$ 的数据得到MSRE的功率输出。根据铀和钚的同位素组成,不仅可以获得MSRE的功率资料,进一步推算MSBR的功率输出,还可以获得更正确的铀和钚同位素中子俘获截面的数据<sup>[17]</sup>。对于钚铀循环来说,从 $^{233}\text{Pa}$ 和 $^{233}\text{U}$ 的分析可以获取钚铀转化率和增殖系数资料;测定 $^{95}\text{Zr}$ 和 $^{137}\text{Cs}$ 等裂变产物活度就能计算燃料的能耗<sup>[34]</sup>。检测和监测内容还要包括堆内 $^{235}\text{U}$ 、 $^{232}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 和次铀系核素的含量;为后处理需要从熔盐堆抽取辐照过燃料的源项清单;净化后再入堆燃料盐的质量分析等。应该指出,所列技术的大部分都有LWR的相似资料可以参考,但是需要注意熔盐堆的特殊性,比如,关注的对象应该是较浅能耗产生的寿命不很长的放射性核素;关注燃料抽取和入堆时熔盐堆性能的变化;还要关注熔盐堆内存在大量Li、Be、F发生的多种轻核反应及其对熔盐堆的影响等。对于钚基熔盐堆,另一个困难和挑战是由于堆内实际存在二种易裂变核,即启动燃料 $^{235}\text{U}$ 和增殖燃料 $^{233}\text{U}$ ,因此,同时存在二个裂变系统。对于化学检测和诊断来说,预计这将增加检测的难度和工作量,但是不存在不可逾越的障碍。

### (2) 熔盐堆中熔盐工作状况的监测

以水堆为代表的各类固体反应堆内,所有燃料和燃烧产生的次铀系元素和裂变产物都密封在燃料元件中,它们无从逃逸。因此,反应产物的组成和相对量基本固定,并可以预测。随着能耗的加深,它们的变化也有规律遵循。熔盐堆则复杂

得多,首先,熔盐中的初始核燃料和产生的次铀系元素与裂变产物会发生分凝。部分铀系元素和裂变产物元素,可能从氟化物转化为金属单质、氟氧化物、氧化物和双金属混杂多配位氟盐等。其中有些化合物因限于溶解度从熔盐中析出,它们或者凝聚成小颗粒漂浮在熔盐上层,或沉淀在熔盐底层和一回路管道的死角;也可能沉积在石墨慢化剂表面或堆体合金的内表面上<sup>[35-37]</sup>,造成熔盐内铀系核和裂变产物局部集中和空间分布的不均匀。与此同时,轻核反应和重核裂变会产生大量的氟、氦和氙稀有气体。驱动熔盐在堆内流动的熔盐泵附带有除气系统,它将部分气体从熔盐堆移除<sup>[38]</sup>。因为大量的氟和中子截面极高的 $^{135}\text{Xe}$ 的去除,大大提高了中子利用率,但同时,也带来了一些复杂的影响。一方面,部分缓发中子先驱核本身就是气体或易挥发性元素(Br、I、Kr、Rb和Cs),它们中的一部分将被除气系统从熔盐堆除去,就会改变缓发中子在堆内的发射份额,其结果可能导致熔盐堆控制能力预留不足。另一方面,Kr和Xe同位素涉及裂变产物中多个高产额的质量链,它们的去除牵连着衰变链上更多衰变子体核素的丢失,造成熔盐堆内裂变产物组成改变以及相关含量数据的缺失。

熔盐堆内易裂变核,次铀系核素与裂变产物组成的变化、浓度或活度资料的缺失以及空间分布的不确定性,都将对整个堆的物理特性产生重要影响,尤其随着能耗的加深,将严重影响堆芯中子通量与通量分布,而中子学特性的变化,反过来继而再加剧核素在组成、浓度和空间分布上进一步变化。所有这一切将对熔盐堆反应活性、能耗计算、燃料处理方案和热工-水力设计的可靠性等带来严峻挑战。

熔盐堆中有上千个放射性核素,它们的基本特性,即种类、数量、存在状态和行为,对熔盐堆的设计、研制和运行都有重要意义。放射化学监察主要应该集中在与熔盐堆中熔盐工作状况密切相关的那些关键元素和核素上,主要包括大宗的核燃料、次铀系元素、裂变产物中氟化物溶解度很低的元素和挥发性元素。但是要获取这些基本特性资料实属不易,除了它们本身复杂、繁多之外,还受熔盐介质(氧化性、含氧量、辐射强度或堆功率等)以及熔盐泵除气系统(结构和运作工艺)的影响。因此,必须不间断地检测堆内重要核素的活度,监测它们行踪及其随时间和能耗的变化。通

过海量数据的分析,理清基本规律,为熔盐堆的能耗计算和燃料管理提供基本数据的支持。同时还需要研究这些核素和元素的化学结构、性质、状态和行为之间的依赖关系,寻找控制和消除诱发它们在熔盐中析出和凝聚的因素,保证熔盐堆的正常运行。

### (3) 堆材料腐蚀的监测和控制

腐蚀,主要指的是反应堆结构材料哈氏合金(Hastelloy N)的腐蚀,是熔盐堆研制的又一个关键问题。熔盐堆运行过程中腐蚀的监测和控制与放射化学有着密切的联系。首先,哈氏合金本身以及它的腐蚀产物都可以在熔盐堆中子辐照下活化,用放射化学技术分析熔盐中的放射性腐蚀产物自然是检测腐蚀和腐蚀速率的一种最简便、快速、可靠和灵敏的方法。更加重要的是,从化学观点看,腐蚀本身就是一种电化学反应,熔盐堆的腐蚀问题当属于放射性电化学研究领域。

ORNL 花费大量工作致力于腐蚀与熔盐氧化还原电位关系研究,发现过高的氧化电位导致腐蚀加剧,过低的氧化电位会引起熔盐中裂变产物中的贵金属元素的沉积;氧化还原电位可以用电化学技术或分光光度方法通过测定熔盐中 U(IV)和 U(III)的浓度比获得;合适的氧化还原电位则用金属铍调节<sup>[17,35]</sup>。熔盐堆的氧化还原电位应该进行在线的实时测量,尽管 ORNL 做了大量工作,但最终尚未获得成功。至于熔盐电位变化的规律以及变化的原因尚不很清楚,估计与核裂变过程以及熔盐中的杂质氧有关<sup>[36-37]</sup>,实验还发现裂变产物中的碲(Te)会加剧哈氏合金的腐蚀<sup>[38]</sup>。总之,熔盐堆的腐蚀机制相当复杂,预计还应该与熔盐中的氟、氘以及中子和  $\gamma$  辐射等有关。另外,钍基熔盐堆中大量钍的存在对氧化还原电位测量和控制都产生了新的研究课题。所以,熔盐堆腐蚀的监察、控制以及机制研究等大量工作有待包括放射化学在内的众多科学家协同解决。

## 4.3 熔盐反应堆化学

如上所述,熔盐堆本身充满了许多化学问题,因此。熔盐堆就是一个化学反应堆,其中发生的各种核化学反应与无机化学反应,这些反应以及反应产生的众多产物大多会对熔盐堆运行产生不容忽视的影响。因此,熔盐堆的运行必须有放射化学工作者从事熔盐堆的监测和诊断工作,放射化学也就此“走进”了熔盐堆。为了更深入梳

理熔盐堆涉及的各种化学问题,凝练出其中蕴涵的科学本质,提高化学监测和诊断水平,保障熔盐堆高效、安全运行,有必要将相关研究方向和研究内容归结于放射化学学科的一个新分支领域,即熔盐反应堆化学。

扼要地说,熔盐反应堆化学的研究方法、内容和目标就是放射化学工作者使用化学和放射化学技术,通过熔盐堆中化学元素和放射性核素的分析测量,了解正在运行中的熔盐反应堆中发生的化学反应和核反应,从而实施对熔盐堆运行的现场监测,达到保证熔盐堆的正常、安全运行的目的;在发现非正常现象时,能够正确、及时诊断出问题的症结,调控熔盐堆内的化学反应和核反应,消除潜在的安全隐患。

还需要指出,熔盐堆与发展得相当成熟的基于铀钍循环的轻水堆不同,熔盐堆没有用钍的成熟先例和经验,所以,熔盐反应堆化学的研究成果还将承担检验和评估钍基熔盐堆的物理设计和建造工艺的合理性和科学性的重担,为反应堆物理和工程科研人员完善和发展物理设计的计算模型和计算策略提供第一手试验资料。如果说熔盐堆的研制建立在原子核物理和核反应堆工程的基础之上,那么熔盐堆化学就通过熔盐堆运行的实践来检验和发展熔盐堆的研制水平,从这个意义上来说,熔盐堆化学与堆核物理和核反应堆工程一起,成为熔盐堆发展进程中的三大支柱。

总结上面叙述可以得出结论,熔盐堆比其他任何反应堆都更依赖于放射化学;反过来,熔盐堆将为放射化学的发展提供多年来未有的好机会。正由于熔盐堆,使放射化学从始终环绕反应堆的燃料供给、燃料后处理的外围工作,第一次“走进”了熔盐堆。熔盐堆拓展了放射化学的研究内容,提升了放射化学的研究层次,甚至创造了新的研究方向和领域。与钍基熔盐堆核能系统研制相关的放射化学涉及核化学、熔盐中的锕系元素化学,熔盐中的裂变产物化学、放射性元素的电化学、热原子化学以及辐射化学等众多领域,它们都将因熔盐堆的“牵引”而进入新一轮的发展阶段,它们构成了熔盐反应堆化学的主要研究内容和发展方向。所以熔盐堆开创了放射化学发展的巨大空间,成为放射化学在新时期创新发展的源泉和推进剂。

## 5 结束语

上海应物所启动了中国科学院的“钍基熔盐

堆核能系统”研制项目,给放射化学工作者提供了大好的发展机会。也为放射化学的创新发展提供了难能可贵的契机。为了更好地完成钍基熔盐堆核能系统研制项目,取得工程研发与放射化学学科发展的双赢,需要注意如下几个问题。

(1) 钍基熔盐堆少有成熟的先例,因此,无论是干法处理技术还是熔盐堆的放射化学诊断都孕育着巨大的发展空间和创新机遇。要善于从学习国外的经验和实践中创新,走出一条既顺应当今科技发展趋势,又符合中国特色的发展之路来。

(2) 加强熔盐放射化学的基础研究。放射化学作为一门基础学科至今已经发展得非常成熟,那是因为过去的几十年间放射化学都环绕轻水堆、重水堆和快堆的燃料需求而展开,基本上都建立在水溶液化学基础上。熔盐反应堆将放射化学从开放的水溶液体系跨越到无氧、无水、密闭的熔盐体系,在某种程度上颠覆了传统的放射化学的根基。燃料的干法处理和熔盐堆的放射化学监测和诊断等都需要有锕系元素和裂变产物在熔盐中的种态、结构、性质和反应等系统知识的支撑,但现实是目前它们都受制于熔盐放射化学的基础知识和基本理论不足的短板。所以应该妥善处理工程建设和基础研究之间的关系,同时抓好工程 and 基础研究,努力做到工程建设促进放射化学的应用基础研究,放射化学基础研究提升工程质量和水平的目的。

(3) 充分重视熔盐体系的放射化学分析技术。随着熔盐堆化学与干法技术的发展与崛起,必然有熔盐放射化学分析技术与之伴行。如何在处于高温密闭状态下的熔盐中分析指定的核素和元素,尤其是现场或“原位分析”,在今后相当长时期内仍是一个没法回避的严峻挑战。除了在线 $\gamma$ 能谱分析技术外,近一二十年来一些先进科学技术的问世和迅速发展,特别是激光光谱技术、高温同步辐射分析技术、视频和传感技术、纳米和纳米机器人技术、远程控制和智能化技术等都可能成为熔盐放射化学分析技术的新亮点和新热点。切忌把涉及熔盐的分析技术简单视为工具和手段,对于具有巨大创新空间和创新潜能的熔盐反应堆来说,新的分析技术的问世有望窥测到熔盐堆关键的奥秘和核心,引导熔盐堆和熔盐放射化学科学与技术的重大突破。

位同事提供了许多与本文有关的资料,在此表示由衷的谢意。

#### 参考文献:

- [1] 朱学蕊. 中国跻身世界核电第一方阵[N]. 中国能源报, 2015-05-28.
- [2] 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): 366-374.
- [3] 李晴暖, 张岚, 周伟, 等. 钍基熔盐堆及其燃料循环[C]//第十三届全国核化学与放射化学学术讨论会论文集. 北京: 中国核学会核化学与放射化学分会, 2014.
- [4] 李文新, 李晴暖. TMSR 燃料循环的一个简化方案[C]//第十一届全国核化学与放射化学学术讨论会论文集. 北京: 中国核学会核化学与放射化学分会, 2012.
- [5] 李文新, 李晴暖. 熔盐堆催生放射化学学科的新领域[C]//第十三届全国核化学与放射化学学术讨论会论文集. 北京: 中国核学会核化学与放射化学分会, 2014.
- [6] USDOE. Nuclear energy research advisory committee and the generation IV international forum a technology roadmap for generation IV nuclear energy system, GIF-002-00[R]. US: USDOE, 2002.
- [7] Mathieu L, Heuer D, Brissot R, et al. The thorium molten salt reactor: moving on from the MSBR[J]. Progress in Nuclear Energy, 2006, 48(9): 664-679.
- [8] 顾忠茂. 钍资源的核能利用问题探讨[J]. 核科学与工程, 2007, 27(2): 97-105.
- [9] Cottrell M B, Hungerford H E, Leslie J K, et al. Operation of the aircraft reactor experiment, ORNL-1845[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1955.
- [10] Robertson R C. MSRE design and operations report: Part I, description of reactor design, ORNL-TM-728[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1965.
- [11] Robertson R C. Conceptual design study of a single-fluid molten-salt breeder reactor, ORNL-4541[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1971.
- [12] Advanced reactor concepts technical review, DOE/NE-TRP-Report-2012-Final [R]. US: USDOE Office of Nuclear Energy, 2012.
- [13] Nuclear industrial strategy[EB]. Department for Business, Innovation & Skill. GOV. UK, 2013-03-26.

致谢: 上海应用物理研究所 TMSR 项目的多

- [14] 王祥云,刘元方.核化学与放射化学[M].北京:北京大学出版社,2007.
- [15] Belle J, Berman R M. Thorium dioxide: properties and nuclear applications, DOE/NE-0060[R]. US: USDOE Assistant Secretary for Nuclear Energy, 1984.
- [16] 熊文刚,李文新,王敏.基于热堆的钍铀转换过程中<sup>232</sup>U生成的模拟计算[J].核技术,2012,35(5):395-400.
- [17] Thoma R E. Chemical aspects of MSRE operations, ORNL-4658[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1971.
- [18] Lindauer R B. Processing of MSRE flush and fuel salts, ORNL-TM-2578[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1969.
- [19] Carter W L, Whatley M E. Fuel and blanket processing development for molten salt breeder reactors, ORNL-TM-1852[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1967.
- [20] Ferris L M, Mailen J C. Equilibrium distribution of actinide and lanthanide elements between molten fluoride salts and liquid bismuth solutions[J]. J Inorg Nucl Chem, 1970, 32: 2019-2035.
- [21] Tallent O K, Ferris L M. Equilibrium precipitation of protactinium oxide from molten LiF-BeF<sub>2</sub>-ThF-UF<sub>4</sub>-PaF<sub>5</sub> mixtures between 535 °C and 670 °C[J]. J Inorg Nucl Chem, 1974, 36: 1277-1283.
- [22] Carter W L, Lindauer R B, McNeese L E. Design of an engineering-scale vacuum distillation experiment for molten-salt reactor fuel, ORNL-TM-2213[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1968.
- [23] Bychkov A V, Kormilitsyn M V, Savotchkina Y P, et al. Feasibility study of a plant for LWR used fuel reprocessing by pyrochemical methods[C]. Proc Global 2007, Boise, Idaho, 2007, Sep. 9-13.
- [24] Amano O, Yasuoka K, Sasahira A, et al. Fluorex reprocessing technology with uranium removal from spent fuel by fluorination[J]. J Nucl Sci Technol, 2002, 39(3): 890-893.
- [25] Skiba O V, Savochkin Y P, Bychkov A V, et al. Technology of pyroelectrochemical reprocessing and production of nuclear fuel: Proc Int Conf Global'93, Seattle, 1993 [C]. Seattle: ANS, 1993, 2: 1344.
- [26] OECD/NEA. Pyrochemical separations in nuclear applications, a status report [M]. Paris: OECD Publications, 2004.
- [27] 柴之芳.中国学科发展战略:放射化学[M].北京:科学出版社,2013.
- [28] 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(增刊):35-43.
- [29] Grantham L F. Airox dry pyrochemical processing of oxide fuels: a proliferation-resistant reprocessing method [R]. Actinide Separations, Chapter 16: 219-232. DOI: 10.1021/bk-1980-0117.ch016.
- [30] Majumdar D, Jahshan S N, Allison C M, et al. Recycling of nuclear spent fuel with Airox processing, DOE/ID-10423[R]. US: USDOE, 2009.
- [31] Guillermo D D, Rodney D H, Barry B S, et al. Advanced head-end processing of spent fuel: a progress report[C]. American Nuclear Society Annual Meeting, 2005.
- [32] Evaluation of the effects of advanced voloxidation process on pyroprocessing, KAERI/TR-3622[R]. Korea: Korea Atomic Energy Research Institute, 2008.
- [33] Boczar P G, Hastings I J, Celli A, et al. Recycling in CANDU of uranium and/or plutonium from spent LWR fuel, AECL-10018[R]. France: IAEA Technical Committee meeting on recycling of plutonium and uranium in water reactor fuels, 1989.
- [34] 张家骅.钍-铀核燃料循环研究论文集(1985-1998)[C].上海:上海应用物理研究所,2009.
- [35] Rosenthal M W, Rosenthal M W, Hanbenreich P N. The development status of molten-salt breeder reactors, ORNL-4812 [R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1972.
- [36] Kedl R J. The migration of a class of fission products (noble metals) in the molten-salt reactor experiment, ORNL-TM-3884[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1972.
- [37] Grimes W R. Chemical development of MSBR, ORNL-TM-1853[R]. US: Oak Ridge National Laboratory, 1967.
- [38] Delpech S, Cabet C, Slim C, et al. Molten fluorides for nuclear applications[J]. Materials Today, 2010, 13(12): 34-41.