

1. 摘要

乏燃料干法后处理, 或称高温化学后处理, 是在熔盐和高温电化学体系中回收乏燃料中有价值核素的技术路线. 与已经工业化的 PUREX 水法后处理相比, 干法后处理更适用于高燃耗乏燃料, 快堆燃料, 金属燃料以及部分先进堆燃料的处理场景. 当前研究主要集中在五个方向: 氧化物乏燃料颗粒的电还原, 电还原阳极材料, 电精炼固体阴极材料, 电精炼液体阴极材料, 以及电还原和电精炼使用的熔盐体系[1].

乏燃料管理需要放在贮存, 运输, 后处理, 废物固化和地质处置的完整后端燃料循环中考察 [2]. 在这一背景下, 干法后处理的研究重点已由单个电化学步骤的可行性, 逐步转向流程放大, 远程维护, 长周期运行和燃料循环耦合等工程化问题.

当前工业后处理能力仍集中在少数国家, 既有设施更新窗口与先进反应堆部署时间正在逐步接近. 以法国为例, La Hague 后处理设施已进入面向 2040 年前后运行需求的更新与接续准备阶段. 这意味着, 先进反应堆后端燃料循环问题不能被推迟到堆型商业化之后再集中考虑, 后处理, 运输, 贮存和处置能力需要同步规划[2].

2. 前言

乏燃料从反应堆卸出后仍含有大量可利用核素, 同时也含有裂变产物, 次锕系核素和结构材料等复杂组分. 对它的管理通常包括池式或干式中间贮存, 运输, 后处理或直接处置, 高放废物固化, 以及最终地质处置. 无论国家选择开式燃料循环还是 闭式燃料循环, 地质处置能力都是后端体系中的必要组成部分: 开式循环需要处置完整乏燃料, 闭式循环则需要处置后处理产生的高放废物[2].

各国策略存在明显差异. 法国坚持闭式循环, 通过 La Hague 后处理厂回收铀并制造 MOX 燃料, 同时研究设施更新和多次循环; 印度由于天然铀资源有限而长期推进 PHWR-快堆-钍循环的闭式路线; 英国则在 THORP 和 Magnox 后处理结束后转向集中贮存和最终处置; 美国没有商业乏燃料后处理, 但先进快堆和私营燃料回收方案重新提出了干法处理的商业可能性. 这些差异表明, 后处理不仅是技术选择, 还受到资源战略, 反应堆结构, 核不扩散政策, 处置路径和社会接受等因素的共同约束.

干法后处理的重要性主要来自两个变化. 一是先进反应堆和高燃耗燃料带来更高放射性, 更高衰变热, 更复杂燃料形态和更短冷却时间需求. 二是闭式燃料循环希望把 U, Pu 和小锕系核素重新纳入燃料, 降低最终废物的体积, 热负荷和长期放射毒性. 传统水法后处理虽然成熟, 但对高燃耗, 高铀含量和短冷却燃料存在萃取剂辐解, 临界安全和流程复杂性压力. 因此, 在熔盐中进行电还原和电精炼的干法路线成为重要研发方向.

3. 干法后处理技术介绍

干法后处理通常指在高温熔盐或液态金属体系中, 通过化学或电化学反应分离乏燃料中的锕系元素与裂变产物. 其主要流程包括电还原, 电精炼, 电沉积和盐净化等环节, 其中电还原和电精炼是研究最集中的两个步骤 [1].

3.1. 典型工艺流程

典型流程通常以头端处理开始. 对氧化物乏燃料而言, 燃料组件需要先经拆解, 剪切, 脱壳或高温氧化, 使燃料颗粒转化为适合装入阴极篮的形态. 随后的电还原步骤在 LiCl-Li₂O 等熔盐体系中将氧化物转化为金属相, 其目的不是直接得到最终产品, 而是为后续电精炼创造可分离的进料形态. 进入电精炼后, U 往往优先沉积在固体阴极上, 而 Pu, TRU 和部分残余组分则进一步向液体阴极或其他收集单元转移. 在这一基础上, 还需要配置盐净化, 废盐处理和残盐去除步骤, 才能形成闭合的流程系统 [1].

除上述电还原-电精炼主线外, 近年的研究还展示了氧化物燃料经高温氧化, 氯化 and 熔盐电沉积 回收 UO₂ 的另一类流程. 相关实验以 U₃O₈ 为原料, 在 NaCl-2CsCl 熔盐中经 NH₄Cl 氯化后进行电沉积, 获得了约 97% 的 UO₂ 回收率, 说明氧化物乏燃料的干法处理并不局限于 单一的 LiCl-Li₂O 电还原路线[3].

环节	基本作用	典型研究问题
头端处理	将燃料组件拆解, 剪切或氧化破碎, 使 UO ₂ 或 U ₃ O ₈ 颗粒适合进入电化学单元.	颗粒尺寸, 孔隙率, 残盐夹带, 挥发性裂变产物释放和阴极篮结构.
电还原	在 LiCl-Li ₂ O 等熔盐中将氧化物燃料还原为金属, 为后续电精炼创造条件.	还原速率, O ₂ - 迁移, 阳极析氧, 电极腐蚀, Li ₂ O 浓度和产物再氧化.
电精炼	利用不同元素在熔盐和电极中的电化学行为差异, 回收 U, Pu 或 TRU.	固体阴极上 U 枝晶沉积, 液体阴极回收 Pu/TRU, An/Ln 分离和去污因子.
盐净化与废物流	控制熔盐中 Li ₂ O, UCl ₃ , CsCl, BaCl ₂ , 水分和氧离子等杂质, 延长盐寿命.	残盐分离, 熔盐循环使用, 腐蚀性气体控制, 废盐固化和远程维护.

该路线的优势在于流程紧凑, 临界风险较低, 适应高放射性和高燃耗燃料, 并可与快堆或金属燃料循环结合. 其局限也较明确: 裂变产物去污因子通常不如 PUREX, 高温氯盐对材料腐蚀严重, 熔盐净化和废盐处置复杂, 镅等液体阴极材料存在毒性和挥发问题, 整个系统还需要在热室或惰性气氛中远程运行.

3.2. 国际研发现状

当前国际研究总体处于实验室到中试验证之间的过渡阶段. 公开资料表明, 多个国家已完成电还原和电精炼的实验室研究, 并开始推进更大尺度的台架验证. 美国已使用熔盐电精炼处理近 5 t 乏燃料, U 和 Pu 的溶解率分别达到 99.8% 和 99% 以上, 最大电流效率约为 80%; 与此同时, 液态 Cd 阴极回收 TRU 的工程尺度验证已完成 4 次, 每次均得到 千克级 TRU 产物[1].

日本和韩国的工作重点集中在氧化物乏燃料的电还原-电精炼路线, 包括高温熔盐和液态 Cd 转运装置, 连续电精炼设备以及系统集成等工程问题. 法国和德国则系统研究了 U 在 LiF-CaF₂ 等熔盐中的电化学行为和选择性分离条件, 并验证了特定电极材料在选择性回收中的作用. 这些进展表明, 干法后处理已经不再停留于单纯的原理验证阶段, 但距离形成成熟工业 流程仍存在明显的尺度和工程鸿沟[1].

4. 研究焦点

4.1. 氧化物乏燃料的电还原入口问题

目前大量乏燃料仍为氧化物形态, 因此干法处理首先需要解决 UO_2 或 U_3O_8 颗粒进入阴极篮后的高效还原问题. 常见路线包括机械剪切燃料棒后直接对以 UO_2 为主的颗粒实施电还原, 以及先经高温氧化使 UO_2 转化为体积膨胀且易于破碎的 U_3O_8 , 同时释放部分低沸点核素, 再进入电还原步骤[1].

这一方向的关键在于还原前后的物理形态如何影响工程效率. 颗粒尺寸过大时, O_2^- 从固体内部迁移到熔盐中的路径变长, 还原速率受限; 颗粒和孔隙结构有利于反应进行时, 又可能增加残盐夹带, 给后续电精炼带来杂质. 因此, 研究重点集中在阴极篮结构, 颗粒尺寸, 致密度, 孔隙率和电极间距之间的优化.

已有研究显示, 高孔隙度烧结 UO_2 虽然有利于 O_2^- 在熔盐中的迁移并可提高还原速率, 但同时会增加残盐夹带, 使还原产物后处理更加困难. 相比之下, 小尺寸, 高致密度的 UO_2 芯块更有利于减小阴极篮尺寸并简化后续操作, 但仍需通过缩短电极间距来改善反应速率. 另一条重要路线是先在 $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ 下对燃料短节进行 $2\text{--}4\text{ h}$ 的高温氧化, 将 UO_2 转化为更易破碎的 U_3O_8 , 同时释放 3H , 14C 和 129I 等部分挥发性核素. 由于体积膨胀和颗粒密度下降, U_3O_8 往往比 UO_2 更易被电还原, 因而成为头端处理研究的重要对象 [1].

4.2. 电还原阳极材料

电还原阶段需要阳极完成析氧或参与氧离子转移. 早期实验常用 Pt, 原因在于其稳定且电化学行为明确. 但 Pt 价格高, 且会发生氧化, 溶解或与熔盐中其他组分反应, 不适合大规模长周期运行. 因此, 阳极材料是干法后处理工程化的关键瓶颈之一.

候选路线包括贵金属 Ir/Au, W, NiFe_2O_4 , Ni/NiO , Fe 或 Fe-Ni 预氧化阳极, 硼掺杂金刚石电极, 石墨阳极和 SiC 涂层石墨等 [1]. 这些材料分别面临成本, 长期稳定性, 氧化膜控制, 副产物生成和高温服役能力等问题. 相关研究主要集中在阳极材料的成本, 导电性, 过电位, 抗氯盐腐蚀能力, 长周期析氧稳定性以及副产物控制等方面. 这一问题同时涉及材料科学, 电化学和核化工工程.

从现有结果看, 几类材料各有代表性优势与限制. W 阳极具有较好的抗氧化稳定性, 但大尺度应用证据仍不足; Ir 相比 Pt 腐蚀损失更小, 但成本更高; NiFe_2O_4 具备与 Pt 接近的析氧能力且成本较低, 但电阻率较高, 过电位偏大, 长期运行稳定性仍待验证. Ni/NiO 和 Fe-Ni 预氧化阳极的研究则显示, 通过构造致密氧化膜或含 Li 的导电氧化层, 有可能同时改善抗腐蚀性和导电性. 石墨和 SiC 涂层石墨的优势在于成本和耐腐蚀性, 但前者存在 Li_2CO_3 积累问题, 后者则受限于导电性和涂层可靠性. 因此, 阳极研究的核心已从单一材料筛选转向“保护层形成机制-导电性-长期服役”的综合设计 [1].

其中, 2024 年关于 Fe 牺牲阳极的研究给出了较为直接的定量证据: 当阳极电位升高到 0.4 V (vs Ni/NiO) 左右时, 表面开始形成 FeO 氧化层; 若未预先形成氧化层, 约 0.7 V 时会出现明显腐蚀并导致盐中 Fe 浓度上升; 当氧化层先形成后, 盐中 Fe 浓度不再显著增加, 且在 1.0 V 时可以观察到 O_2 析出. 这说明低成本可消耗阳极的可行性, 取决于氧化保护层能否稳定生成并在运行过程中保持完整[4].

4.3. 电精炼固体阴极的回收与去污

电精炼需要将电还原产物中的 U, Pu, TRU 和裂变产物进一步分离. 固体阴极通常用于沉积 U, W, Mo 和不锈钢是常见候选材料. 现有结果表明, W 上铀枝晶较易刮取, 有利于提高回收率; Mo 的腐蚀较慢; 304SS 和 C276 等合金也显示出一定耐蚀潜力[1].

工程评价不能只依据单次沉积量. 相关指标还包括枝晶形貌控制, 产品剥离难度, 多次循环后的腐蚀速率, 材料对产品的污染程度, 以及阴极结构在远程维护条件下的可靠性. 固体阴极研究已从单纯比较沉积能力, 转向评价重复运行条件下的稳定产物获取能力.

除 W, Mo 和不锈钢等用于回收 U 的固体阴极外, Al 阴极也受到关注. 相关研究表明, Al 阴极能够扩大镧系与锕系元素在沉积电位上的差异, 并提高裂变产物去污能力. 但其缺点是 沉积生成的合金产物容易向电极内部扩散, 增加后续产物提取和再加工难度. 基于这一问题, Al-Zn 合金作为低熔点改性路线被提出, 试图兼顾分离性能和产品提取便利性, 但合金体系更复杂, 又引入了新的分离问题[1].

4.4. 液体阴极中的 Pu/TRU 分离

除 U 外, 干法后处理还需要考虑 Pu 和 TRU 的回收. 液体 Cd 阴极由于对 TRU 具有较低活度系数, 曾被广泛研究, 也有工程尺度验证. 但 Cd 有毒, 沸点低, 易形成气态 Cd 并在设备缝隙中凝结, 同时对部分裂变产物分离效果有限, 因此液体阴极材料仍是研究重点.

当前替代方向包括 Bi, Al, Al-Zn, Ga 和 Ga-In 等液态或低熔点金属体系. Bi 阴极可与 Pu 或其他锕系元素形成金属间化合物, 并可能利用密度差分层分离 An/Ln; Ga 阴极对锕系和镧系元素具有较高去污潜力, 但成本较高; Ga-In 阴极显示出一定折中优势[1].

这一方向的核心问题是热力学和相行为. 需要明确不同 An/Ln 在熔盐和液体金属之间的分配规律, 金属间化合物形成行为, 溶解度和活度系数的温度依赖关系, 以及共存体系中的共沉积现象. 这些基础数据是液体阴极从小规模实验走向多级分离流程设计的前提.

Bi 阴极研究的一个重要进展在于密度分层分离的提出与验证. 相关实验表明, 某些 Ln-Bi 合金可富集于液态 Bi 上层, 而 An-Bi 合金或其他高密度中间相则趋于下沉, 从而为 An/Ln 分步分离提供了新的思路. 但该机制对溶解度窗口高度敏感: 当 An 浓度超过在液态金属中的溶解度上限时, 容易与 Ln 共沉积, 导致去污因子下降. 相比之下, 液态 Ga 和 Ga-In 阴极在裂变产物去污方面通常优于 Cd 阴极, 但成本和规模化 仍然是限制因素. 因此, 液体阴极研究正在从单元素电化学行为测量转向多组分体系中的 热力学-传质-相分离耦合问题[1].

2024 年的液态 Bi 实验进一步验证了这一思路. 以 Ce 和 Hf 分别代表 Ln 和 An 的研究表明, 在一定条件下形成的 Bi 金属间化合物可以发生明显的空间分层: Ce 相关相更容易富集于上层, 而 Hf 相关相更倾向于位于下层或保持在盐相中. 但当目标元素浓度超过在液态 Bi 中的溶解度上限时, 共沉积和分层失效会显著降低分离效果, 因而液体阴极设计必须与溶解度, 相组成和传质条件同时匹配[5].

4.5. 熔盐体系与盐净化

电还原常用 LiCl-Li₂O 体系. LiCl 熔点较低, 电化学兼容性较好, Li₂O 可提供 O²⁻ 并影响还原速率. 但 Li₂O 浓度存在窗口: 太低会加剧阳极腐蚀, 太高又可能降低稀土氧化物还原速率, 导致 U 金属再氧化, 或在后续电精炼中消耗 UCl₃. 因此, Li₂O 的浓度控制和残留去除是电还原与电精炼衔接的核心问题.

电精炼中 LiCl-KCl 是最常用低温熔盐体系, 共晶点约 352 °C, 适合约 500 °C 下实验; NaCl-KCl 可用于更高温区, 吸湿性较低, 但操作温度高, 对设备要求更高. 另一类路线是 AlCl₃ 氯化-溶解与 Al 阴极电分离, 其优点是体系引入杂质类型较少, 但 Al₂O₃ 副产物移除问题仍需研究[1].

熔盐不仅是反应介质, 还直接影响离子迁移, 电极腐蚀, 产品夹带, 杂质积累和废盐处置. 干法后处理的工程化需要将熔盐净化, Li 回收, Cs/Ba 等裂变产物控制, 水分和 LiOH 控制, 残盐蒸馏或离心分离等问题纳入整体流程.

从工艺演化看, 早期还原路线曾使用溶解于 LiCl 中的金属 Li 进行冶金还原, 也曾借鉴 FFC-Cambridge 工艺使用 CaCl₂ 熔盐. 但对乏燃料而言, CaCl₂ 熔点高达 772 °C, 会显著增加操作难度和设备腐蚀风险. 因而 LiCl-Li₂O 逐渐成为主流体系. 现有研究通常将 Li₂O 质量分数控制在 0.5-3 wt% 范围内, 工程上多取约 1 wt% 作为折中, 以兼顾还原效果与阳极腐蚀; 若未来获得更耐蚀的阳极材料, 更高 Li₂O 浓度可能进一步改善还原性能[1].

熔盐中的杂质积累会显著改变还原行为. CsCl 和 BaCl₂ 等盐溶裂变产物会降低 O²⁻ 在熔盐中的有效溶解度, 其中 CsCl 对 UO₂ 还原的抑制最明显, 因而通过高温挥发预先去除 Cs 成为延长盐寿命的重要措施. 此外, 残余水分难以仅靠加热完全去除, 可能在过程中生成 LiOH 并腐蚀电极, 需要通过预电解和补加适量金属 Li 抑制其影响. 对产物中的残盐, 蒸馏可去除 LiCl, 而离心分离更适合去除残余 Li₂O; 过量 Li 还可通过调节电压回收并用于下一轮电还原. 这些问题表明, 熔盐体系的管理本身就是干法后处理能否闭合的重要判据 [1].

最近关于 LiCl-Li₂O 体系的基础研究还表明, UO₂ 在该熔盐中虽然溶解度很低, 但并非完全不进入盐相. 在 650 °C, LiCl-2 wt% Li₂O 条件下, 盐中 U 的测得浓度约为 0.02-0.06 wt%; 同时, UO₂ 与熔盐接触过程中会持续消耗 Li₂O, 并可能形成 Li₂UO₄. 这一结果说明, 电还原体系中的 Li₂O 平衡不仅受电化学过程控制, 也受 UO₂ 与熔盐之间的化学反应影响, 因此 Li₂O 浓度调节, 盐样分析和杂质监测都应被纳入运行控制 [6].

4.6. 工程放大与模型验证

目前许多研究仍停留在克级或实验室尺度, 少数达到千克级或工程验证. 共性问题在于实验室中可行的电极材料和熔盐条件在放大后是否仍然可靠. 工程放大会引入更复杂的温度场, 电流分布, 枝晶生长, 产物夹带, 腐蚀和远程维护问题.

后续研究需要同时推进实验和模型两类工作. 前者包括模拟快堆乏燃料氧化物的阴极篮实验, 多次循环腐蚀实验, 大尺寸电极稳定性实验和废盐处理实验. 后者包括熔盐热力学, 电极界面动力学, 分子动力学, 多级分离流程模拟和工程尺度电化学场模拟. 模型与实验的相互校验是干法后处理由反应可行性走向流程设计能力的重要基础.

工程放大还意味着实验边界条件的根本变化. 在克级实验中被忽略的局部温差, 三相界面迁移, 阴极枝晶脱落, 阳极膜层破裂和盐中杂质累积, 在千克级乃至更大尺度上都会放大为系统性风险. 同时, 干法后处理

设备往往需要在热室或惰性气氛手套箱内远程运行, 这使得设备可维护性, 在线监测, 材料更换和故障处置都成为流程设计的一部分. 因而, 能否形成与热工, 结构和运维条件相一致的工程模型, 是判断一项电化学结果能否转化为工艺能力的关键 [1].

5. 关键议题

干法后处理的关键议题可进一步归纳如下.

议题	重要性	研究展开方向
氧化物燃料预处理	决定电还原速率, 阴极篮尺寸和残盐夹带.	UO ₂ /U ₃ O ₈ 形态, 高温氧化, 颗粒尺寸, 孔隙率, 挥发性核素释放.
阳极长期服役	决定电还原能否从实验室走向工程系统.	Pt 替代, 铁基预氧化阳极, W/SiC/BDD/石墨复合电极, 氧化膜自修复.
U 与 TRU 协同回收	决定干法后处理能否服务闭式燃料循环.	固体阴极沉积 U, 液体阴极回收 Pu/TRU, An/Ln 分离系数和金属间化合物.
熔盐循环使用	废盐体积和盐中杂质会直接影响经济性和废物处置.	Li ₂ O 控制, UCl ₃ 调节, Cs/Ba 积累, 水分/LiOH 去除, 蒸馏和离心分离.
工程可行性验证	核化工系统最终要在热室, 惰性气氛和远程维护条件下连续运行.	千克级到工程尺度放大, 腐蚀寿命, 设备可维护性, 在线监测和保障监督.

6. 小结

乏燃料后处理需要服从完整后端燃料循环的战略安排: 资源回收, 中间贮存, 运输, 废物固化和地质处置缺一不可[2]. 在这一背景下, 干法后处理的研究价值在于其对高能耗, 快堆和先进堆燃料具有较强适应性, 并可能为 U/Pu/TRU 回收和多次循环提供新的技术路线.

当前研究的核心问题集中在工程化前的若干关键环节: 氧化物燃料的高效电还原, 电极材料在高温氯盐中的长期稳定性, 液体阴极实现 An/Ln 分离的能力, 熔盐净化与循环使用, 以及各单元过程的放大和系统耦合[1]. 总体上, 干法后处理已不再只是单一电化学分离问题, 而是一个由材料, 熔盐, 电化学, 远程维护和废物管理共同决定的系统工程问题.

Bibliography

[1] J. Wang, P. Wu, W. Zhou, Y. Chen, L. Hou, and others, Research progress in pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel, *Transition Metal Chemistry* **50**, 813 (2025), <https://doi.org/10.1007/s11243-025-00660-8>.

[2] International Atomic Energy Agency, editor, *Management of Spent Fuel from Nuclear Power Reactors: Meeting the Moment* (International Atomic Energy Agency, Vienna, 2025).

[3] P. Wu, L. Wang, J. Wang, J. Luo, Y. Lu, and others, Study on the electrodeposition of uranium in chloride molten salt, *RSC Advances* **14**, 7031 (2024), <https://doi.org/10.1039/d4ra00607k>.

[4] M. A. Gonzalez, J. M. Holland, and M. F. Simpson, Reactive Fe anode for electrolytic reduction of solid metal oxide in molten LiCl-Li₂O, *Electrochimica Acta* **503**, 144869 (2024), <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144869>.

- [5] G. Seo, H.-W. Shin, and J. Park, Feasibility of density-based separation of Ce and Hf intermetallics in liquid Bi, *Chemosphere* **363**, 142882 (2024), <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142882>.
- [6] M. A. Gonzalez, C. Leavitt, J. M. Holland, and M. F. Simpson, UO₂ solubility and chemical interactions in molten LiCl-Li₂O, *Journal of Nuclear Materials* **599**, 155220 (2024), <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2024.155220>.