

干法后处理含盐废物陶瓷固化技术研究进展

刘雅兰¹, 柴之芳², 石伟群¹

(1. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘要: 对于未来先进核燃料循环系统, 基于熔盐电解的干法后处理技术是一种最具发展前景且可靠性好的后处理技术。对干法后处理各环节产生的含盐废物进行陶瓷固化处理, 使之以稳定的废物形式在地质处置库中长期处置, 是干法后处理最终实现工业化应用的重要保障。本文针对目前国际上主要的干法后处理废物陶瓷固化技术研究进展进行综述, 重点介绍熔盐电解还原和电解精炼过程产生的含盐废物陶瓷固化技术的研究进展。

关键词: 干法后处理; 含盐废物; 陶瓷固化; 熔盐电解; 综述

中图分类号: TL24 文献标识码: A

Ceramic Solidification of Salt-containing Waste from Pyrochemical Reprocessing of Spent Nuclear Fuel

LIU Yalan¹, CHAI Zhifang², SHI Weiqun¹

(1. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. Ningbo Institute of Industrial Technology, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: For the future advanced nuclear fuel cycle system, pyrochemical technology based on molten salt electrolysis is generally considered to be one of the most promising and reliable reprocessing technologies. The salt-containing waste generated in each step of the pyrochemical process needs to be converted into a ceramic waste form, which can be stably disposed in a long term manner in deep geological repository. This is of pivotal importance for the scale-up and industrialization of molten salt electrolysis based pyrochemical processing. In this review, the current research progresses of ceramic solidification technology in main nuclear energy countries with respect to salt-containing wastes were summarized and reviewed, with emphasis on ceramic solidifications of salt-containing wastes from electro-reduction process in LiCl-based salt and electro-refining process in LiCl-KCl salt. In addition, future perspectives in this field are also given.

Key words: pyrochemical technology; salt-containing waste; ceramic solidification; molten salt electrolysis; review

核能是我国能源发展的一个重要方向。为了保持核能的可持续发展, 我国将实施先进核燃料循环技术发展战略, 而干法后处理在未来先进核燃料循环技术发展中具有重要意义。目前干法后处理技术在国际上已得到广泛研究, 并在美、俄、日等国已实现半工程化应用, 其中美国开发的熔盐电精炼流

程是目前最具前景的干法后处理技术。近年来, 美、日、韩等国在熔盐电精炼流程的基础上进一步开发了熔盐电解还原技术用于处理氧化物乏燃料, 即先将氧化物乏燃料转化为金属乏燃料, 然后再进行熔盐电解精炼过程来处理钚铀氧化物混合燃料(MOX)乏燃料。其处理过程包括: 首端处理、电解还原

收稿日期: 2019-10-15; 收到修改稿日期: 2019-12-01

基金项目: 国家自然科学基金(21790373, 51604252)

National Natural Science Foundation of China (21790373, 51604252)

作者简介: 刘雅兰(1982-), 女, 副研究员. E-mail: liuyalan@ihep.ac.cn

LIU Yalan(1982-), female, associate professor. E-mail: liuyalan@ihep.ac.cn

通讯作者: 石伟群, 研究员. E-mail: shiwq@ihep.ac.cn

SHI Weiqun, professor. E-mail: shiwq@ihep.ac.cn

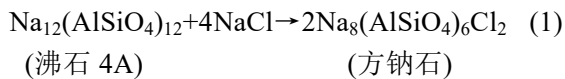
(OR)、电解精炼(ER)以及废物处理四个关键环节^[1-3]。如图 1 所示, 整个处理过程中会产生两种形式的废盐: 电解还原 LiCl 废盐和电解精炼 LiCl-KCl 废盐。对于这两种废盐目前有两种处理策略: 一种是直接进行固化处理, 另一种是对其中的放射性元素进行分离, 对主体盐进行纯化并重复利用, 然后对产生的废物进行固化处理。电精炼过程产生的 LiCl-KCl 废盐 Cl⁻ 含量高, 与大多数固化材料不相容、难以固化, 因此上世纪 90 年代美国开发了一种两相玻璃粘结方钠石材料, 通常称为陶瓷固化体(CWF), 用于固定电解精炼废盐。

CWF 的发展经历了三个阶段^[4]: 第一个阶段是 20 世纪 90 年代确定硼硅酸盐玻璃为合适的粘结剂, 玻璃粘结剂的作用是包裹形成的方钠石; 第二个阶段发生在 21 世纪初, 构建尤卡山存储库的测试和建模活动, 以支持在 DOE 许可证申请中包含 CWF; 第三个阶段开启于 21 世纪 10 年代, CWF 被确定为富含镧系元素和其他裂变产物的电精炼废盐的基准固化体^[5]。在 CWF 的基础上, 美国和韩国对其性能进行改进, 继续开发了用于固定含 LiCl 盐废物、镧系氧化物、氯化物等其他废物的固化体。本文将对这些固化方式进行综合阐述。

1 阿贡国家实验室开发的 EBR-II 固化体

1.1 CWF 固化体简介

为了固定 EBR-II 快堆乏燃料电精炼处理产生的废盐(ER 废盐), 美国阿贡国家实验室(ANL)开发了 CWF 废物形式。如图 2 所示^[6], CWF 由两个步骤制成: 第一步是将废盐冷却后粉碎, 然后封闭在 4A 沸石中, 该过程是通过 500 °C 左右将废盐和 4A 沸石颗粒混合保温约 80 h 来实现, 反应完成后产生盐负载的 4A 沸石(SLZ)。



第二步是将 SLZ 与粉碎的玻璃粘结剂机械混合, 然后装入固结罐中进行无压固结(PC)处理。PC 处理

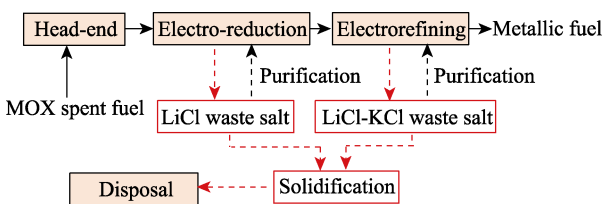


图 1 干法后处理流程中产生的废盐
Fig. 1 Waste salt produced in the pyrochemical process

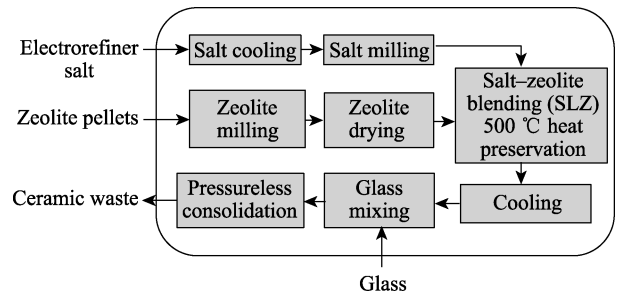
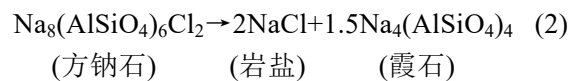


图 2 陶瓷废物制备流程示意图^[6]
Fig. 2 Schematic flowsheet for ceramic waste preparation process^[6]

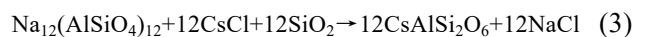
是将 SLZ 和玻璃的混合物加热到 900 °C 左右并保温约 72 h, 玻璃在该温度下具有足够的流动性, 可以渗透并包裹转变成方钠石晶体的 SLZ^[7]。方钠石在 CWF 固化体中极为重要, 它的作用是承载废盐中的氯离子, 使放射性核素阳离子能够溶解于玻璃中。

根据反应(1), NaCl 的量在制备 CWF 的过程中至关重要, NaCl 含量超过化学计量会产生岩盐^[8-10]。为了防止固化体中产生岩盐包裹物, 用于固化 EBR-II 盐的 CWF 是用亚化学计量的盐配制的, 但是方钠石分解仍然会产生霞石和岩盐。虽然霞石的形成不会损害玻璃的耐久性^[11], 但是会消耗 4A 沸石降低废盐负载量^[4]。

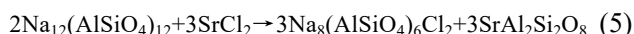
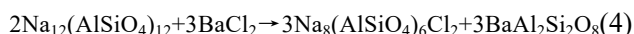


EBR-II 电精炼废盐中镧系元素、锕系元素、活泼金属和共晶盐分别约占总质量的 13.7wt%、9.8wt%、16.9wt%和 59.6wt%。在处理过程中期望从盐中回收锕系元素(以及可能的稀土元素), 将 Ba、Cs、Sr 和 Rb(以及可能的稀土元素)在盐中浓缩。目前正在研究几种浓缩盐废料成分的方法, 包括沉淀法和吸附法等^[12-14]。

EBR-II 电精炼废盐中 Cs 的含量约为盐的 0.1wt%。¹³⁵Cs 半衰期长而且在水中的溶解度高, 难以固定, 因此 Cs 在 CWF 中的固定很重要。Lambregts 等^[15]为了研究 Cs 在 CWF 中的固定情况, 以 100% CsCl, 50% CsCl-50% NaCl 混合盐或 25% CsCl-75% NaCl 混合盐代替电精炼废盐制备了 CWF 产品,发现 Cs 不能代替 Na 形成“Cs-方钠石相”, 但可以形成“Cs-铯榴石(CsAlSi₂O₆)”相(公式 3)。Cs-铯榴石生成需要的 SiO₂ 由熔融玻璃提供, 这会影响剩余的玻璃量进而影响固化体的性能。Lambregts 等还发现盐混合物中 NaCl 含量的增加可以增加方钠石的含量, 且降低 CWF 中 Cs-铯榴石的含量。同样, 增加玻璃中可用 Na 的量也可以减少 Cs-铯榴石的含量。



除 Cs 外,废盐中还含有 Rb、Sr 和 Ba。对于 Rb,是否形成 Rb-铯榴石或是全部溶解在玻璃中目前仍未知。而 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 可能有两种存在形式,即通过与两个 Na^+ 离子交换溶解在玻璃中,或与 4A 沸石反应,形成钡长石($BaAl_2Si_2O_8$)和锶长石($SrAl_2Si_2O_8$) (公式(4~5))。



废盐负载量是 CWF 产品的一个关键指标。理论上的最大废盐负载量可以通过整合 Na、Li、K、Rb、Cs、Ba 和 Sr 的矿物相化学计量及其相关反应来计算。假设 LiCl-KCl 废盐中 Li、K 全部形成类铯榴石相,除去镧系元素和铷系元素后,最大废盐负载量估计为 21.8wt%。而用于 EBR-II CWF 的目标负载量为 8wt%~10.7wt%^[16]。在实际制备过程中,CWF 可达到的最大废盐负载量是由盐的 Cl^- 含量、可用于反应的 NaCl 和 4A 沸石的相对量,以及用于包裹方钠石和其它相所需的玻璃粘结剂的量来决定的。除 Na 以外,盐中的其他碱金属均不能有效地生成方钠石,而是与玻璃中的 Na 交换或形成其它相。因此盐和玻璃中的 Na 含量确定了 CWF 的实际最大负载量。由于废盐仅能提供将所有 Cl^- 固定在方钠石中所需 Na^+ 的 10wt%,因此设计有较高 Na_2O 含量的粘结玻璃可以提高固化体的盐废负载量。

1.2 ACWF 固化体开发

在 CWF 的基础上,阿贡国家实验室、爱达荷国家实验室(INL)和西北太平洋国家实验室(PNNL)合作开发了“先进”CWF 固化体(ACWF)。ACWF 粘结玻璃中 Na_2O 含量更高,可以提高废盐负载量。CWF 的玻璃粘结剂是根据经验评估选出的 P57 玻璃^[17-18],其中 Na 的含量约为 5.27wt%。而 ACWF 采用的玻璃为 NBS 玻璃,该玻璃中 Na_2O 含量约为 P57 玻璃的 3 倍^[4]。随后采用 NBS 玻璃粘结剂制造出盐负载量 11wt%、12wt%、14wt%的 ACWF 固化体^[4]。

使用 NBS 玻璃制成的 11wt%盐负载 ACWF 产品所产生的方钠石约是使用 P57 玻璃制成的 11wt%盐负载材料的两倍。对 CWF 和 ACWF 固化体性能进行分析,发现与废盐负载量 8wt% CWF 固化体相比,负载废盐 11wt%的 ACWF 的孔隙率更高,与废盐负载量 11wt%的 CWF 相当,但随着样品体积的增大和热处理时间的延长,孔隙率可能会有所降低。

通常采用美国材料实验协会标准(ASTM)C1308 分解试验方法或根据其改进的方法来评估固化体的稳定性。将固化体浸泡在软化水中,测试固化体中相关离子在水中的释放情况。测试结果表明,所有 ACWF 产品的初始 Cl^- 和 Na^+ 释放速率都比 8wt%盐

负载的 CWF 产品高。12wt%盐负载条件下,所有污染物都包含在玻璃相中,但 ACWF 孔隙率比 CWF 高。负载 14wt%废盐的 ACWF 中,Cs 没有完全掺入到玻璃相,未反应的盐仍然作为可接触盐包裹体存在,这导致 Cs 初始释放速率增大,但又不会大幅降低固化体耐久性。对固化体溶解行为的研究发现,使用质量分数为 11wt%、12wt%或 14wt%的 ER 盐负载制备的 ACWF 产品与使用 8wt% EBR-II 盐负载制备的标准 CWF 产品的溶解行为一致^[4]。

使用高 Na_2O 含量粘结玻璃提供 Na^+ ,产生方钠石来隔离废盐产生的 Cl^- 制备 ACWF 固化体已经得到成功验证。但在常压下制成的 ACWF 产品,其废物负载量会受到玻璃量的限制,因为玻璃量要控制在一定范围内才能保证产品的低孔隙率。改变 ACWF 的加工条件或者改进玻璃/SLZ 比有可能提高 ACWF 产品的密度。例如,采用热等静压法(HIP)可以生产出高废物负载和低孔隙率的 ACWF 产品^[19],但是 HIP 加工比 PC 方法更复杂。

1.3 扩大规模的 CWF 固化体研究

除了设计 ACWF,近几年关于 CWF 的研究还集中在 CWF 容器设计和实验规模扩大上。INL 的 Bateman 等^[20-21]已开发出一种全尺寸(约 400 kg) CWF 工艺来固化 ER 盐。该工艺过程与上文介绍的 CWF 制备过程一致,包括盐粉碎、与 4A 沸石混合、与玻璃粘结剂混合以及高温炉中 PC 处理等。

Bateman 等用三批非放射性的模拟 ER 废盐进行了验证,三次试验均得到了由方钠石主相和岩盐次相组成单块废料形式。三次试验得到的固化体密度一致,而且与前期实验室规模得到的 CWF 密度相近。此外,INL 还开发了一个模型来模拟和预测整个热循环过程中 CWF 的行为,该模型有助于排除故障并优化热循环。INL 在其设计的扩大 CWF 工艺设备中还添加了数据可视化工具,以帮助分析和解释模拟结果^[20]。

INL 已证明 CWF 工艺可扩展至生产规模,并且只需进行一些调整即可使该工艺用于 ER 盐废料的热室处理。他们认为 PC 法是固定 ER 盐的可行方法,但是需要进一步完善以适应远程热室环境,主要是必须改进高温密封件。此外,用于热室处理时,组装 CWF 容器的夹具、高度测量计、远程组装和拆卸配件等也需要改进。

2 西北太平洋国家实验室开发的固化体

2.1 碲酸盐玻璃

为了提高 CWF 产品中废盐的负载量,PNNL 开

发了碲酸盐(TeO_2)基玻璃。与硼硅酸盐玻璃相比,碲酸盐玻璃的结构中可以容纳更多的 Cl, 适用于各种单卤化物和混合卤化物, 密度高, 提供更高的容积废物负载能力。

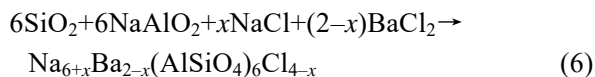
最初, 人们认为碲酸盐玻璃可以作为 LiCl-KCl 盐废物的候选固化体时, 有文献报道了不同组分的碲酸盐玻璃。如 Riley 等^[22]制造了几种不同的二元和三元玻璃(TeO_2 混合 PbO、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3$ 、 WO_3 、 P_2O_5 或 ZnO), 这些玻璃具有多种优良性质, 包括熔化期间的挥发性、高密度和化学耐久性等。随后对该玻璃体系进行了深入探索, 选择 TeO_2/PbO 玻璃, 主要研究了不同 TeO_2/PbO 比例的玻璃是否可以达到更高的废物负载量。结果表明, 对于模拟的 ER 废盐, 在没有相分离的情况下最大废物负载约 13wt%~14wt%, TeO_2/PbO 玻璃的理想组成比例为 78/22。McCloy 等^[23]在较高的盐负载量($\geq 14\text{wt}\%$)下, 观察到玻璃相分离, 主要是共晶盐(含有一些 Pb)的盐滴在玻璃内形成的纳米球沉淀。

目前正在评估碲酸盐玻璃是否可以作为 LiCl-KCl 共晶盐固定的主体材料。这些玻璃制成废物的主要缺点是 TeO_2 的成本高和商业可用性有限, 应用于盐废物的许多相关的工程特性不详。美国能源部没有进一步开发碲酸盐基固化体, 因此 CWF 仍然是固定 LiCl-KCl 基盐废的最佳固化体。

2.2 溶液基-方钠石

传统的 CWF 固化体制造方法是在转化为方钠石之前将废盐封闭到沸石结构中。然而, 采用这种方法固化 KAERI 和 INL 氧化物还原(LiCl-Li₂O)OR 废盐时不能生成方钠石, 而是生成各种锂铝硅酸盐。为此, PNNL 开发了溶液基方钠石法, 用于固化 OR 废盐^[24-25]。

Riley 等^[24]报道了由二氧化硅(SiO_2)的胶体悬浮液、铝酸钠(NaAlO_2)溶液和模拟废液合成方钠石的方法(图 3), 反应方程式如下:



采用这种方法成功合成了方钠石, 并且与传统的 CWF 合成方法相比温度较低。随后 Riley 等^[25]继续采用该方法对 LiCl 盐进行固定, 对采用多种初始原料合成方钠石固定 OR 废盐的可行性进行评估。研究表明, 可以用 OR 盐(LiCl-Li₂O)、 NaAlO_2 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 TEOS 或 CS(胶体二氧化硅)制成方钠石, 在没有玻璃粘结剂的情况下, TEOS 硅源合成的固化体(88wt%)比基于 CS 的固化体(63wt%~67wt%)中的方钠石含量高。

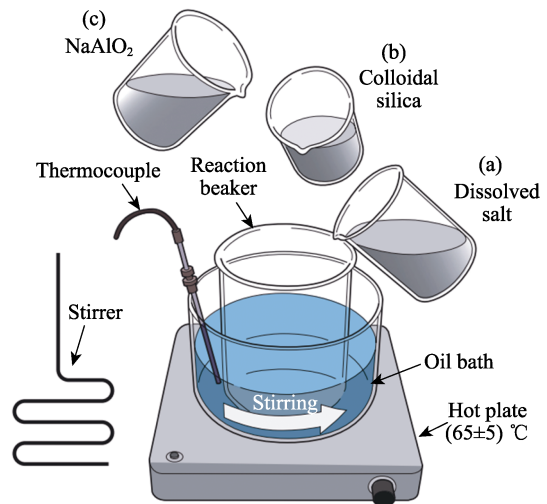


图 3 溶液基-方钠石合成方法示意图^[24]

Fig. 3 Schematic of the simplified solution-based process^[24]

这种方法对于高 Li 含量盐的固化具有一定的优势, 采用这种方法固定 OR 盐可以成功制得方钠石。其不足之处在于产品中含有少量硅酸锂, 导致产品耐久性差。而且该方法是在水溶液中进行, 在热室环境中实施会增加操作的复杂性。

2.3 镧系硼硅酸盐玻璃

镧系硼硅酸盐玻璃(LABS)从 20 世纪 80 年代后期开始一直是将镧系元素从萨凡纳河运输到橡树岭的主体固定基质, 后来美国能源部认为这种玻璃是一种可以用于固化武器中回收 Pu 的固化体。LABS 具有良好的高放射性固化体的性能, 对氧化物形式的废物具有非常高的负载量($>60\text{wt}\%$), 固化体耐久性好, 且成本低^[26]。而对于 ER 废盐, 其中绝大部分镧系裂片元素可以与氧气反应转化成氧化物和氟氧化物沉淀。

用于镧系氧化物固化实验的 LABS 玻璃的组成为 41.98wt% SiO_2 、41.07wt% Al_2O_3 和 16.95wt% B_2O_3 。将该玻璃负载 60wt% La_2O_3 , 在 1350 °C 熔化 1 h 后冷却, 碾碎成粉末, 再在 1400 °C 重新熔化 1 h, 冷却后得到完全均相的产品^[27]。尽管研究表明 LABS 玻璃用于镧系元素废物的固化是可行的, 但是目前在韩国或美国并没有采用这种固化体。

3 韩国原子能研究院开发的固化体

韩国原子能研究院(KAERI)对其在氧化物乏燃料干法后处理中产生的 OR 废盐和 ER 废盐均进行了纯化处理研究。而在纯化过程中分离得到的含有裂片元素的废盐则需要进一步处理才能得到最终废物形式。经过广泛研究, KAERI 已经开发出两种固化体 ZIT 和 SAP, 其中 ZIT 固化体(以独居石为主相)

用于固定氧化物、氯化物或磷酸盐形式的镧系元素裂变产物, 而 SAP 固化体用于固定废盐中的 FP。

3.1 ZIT 固化体

采用选择性沉淀或蒸馏过程纯化处理 LiCl-KCl 盐, 废盐中会存在镧系元素沉淀物(氯化物、氧化物、磷酸盐或混合物)并伴随着少量铯系元素。为了固定这些镧系元素沉淀物, 需要选择适当的固化主体基质。当沉淀物为镧系元素氧化物时, LABS 玻璃非常有效, 因为它的镧系元素氧化物负载量极高(达到 50wt%~60wt%), 而且得到的固化体具有高化学耐久性。但是这种基质材料加工温度很高, 通常需要约 1450 °C 的高温。为此 KAERI 开发了一种称为 ZIT 的 ZnO-TiO₂ 基质, 通过混合化合物(ZnO、TiO₂、B₂O₃、SiO₂ 和 CaHPO₄)在 600 °C 下热处理得到 ZIT 复合材料。再将该复合物与镧系氧化物(氯化物)混合, 在 1200 °C 下热处理制备固化体^[28], 主要结晶相是 LnPO₄、Zn₂TiO₄ 和 Zn₂SiO₄。ZIT 的废物负载量约为 40wt%, 并且具有良好的抗浸出性^[29]。

在磷酸盐沉淀中, 独居石形式(LnPO₄)是 ZIT 固化体的目标主体基质。LnPO₄ 是非常稳定的化合物并且密度高。KAERI 曾尝试对 ZIT 材料的组成进行改进, 以降低复合材料中 P 的含量, 但是改进后 ZIT 的孔隙率会增加, 相对密度降低, 对磷酸盐沉淀物固化不利。

通常, 固化体的加工是将废物和固化基质混合, 然后进行热处理。但是在磷酸盐固化过程中, 由于磷酸盐在熔融相中不溶, 机械混合很难均匀。如果将磷酸盐沉淀剂包含在固化基质组成中, 则可以同时进行分离和固化, 并且得到均匀的固化体。为此 KAERI 设想通过使用 Li(K)基复合物 Li(K)-Al-Si-P 材料(SAP)进行分离和固结试验来开发基于独居石的固化体。

3.2 SAP 固化体

为了消除废盐固定中 Cl⁻离子引起的问题, KAERI 对合成复合材料进行脱氯反应, 并将其用于金属氯化物的转化。KAERI 采用金属氧化物复合材料捕获 Cl₂, 使其可以转化为金属氯化物, 随后作为电解质在电解过程中循环利用, 如图 4 所示。该概念系统以 SAP(二氧化硅-氧化铝-磷酸盐)复合物作为废盐的脱氯剂和氧化锂复合物用于捕获 Cl。

最初的 SAP 材料由 SiO₂、Al₂O₃ 和 P₂O₅ 组成, 用于脱氯反应和固结实验^[30]。SAP 产品与熔融盐接触时, 磷酸盐的化学键会发生断裂引发反应。在反应过程中, 金属元素与复合材料中的铝硅酸盐、铝磷酸盐和磷酸盐发生化学相互作用, 生成具有高热稳定性的金属化合物^[31-32]。反应方程式如下^[30]:

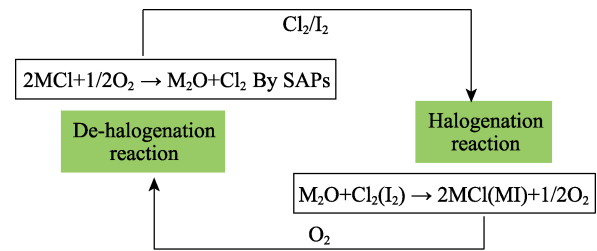
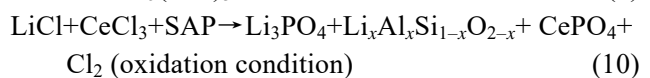
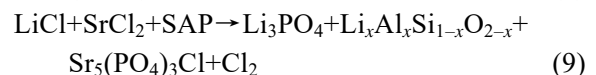
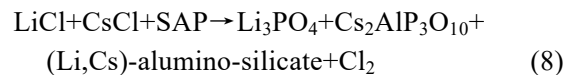
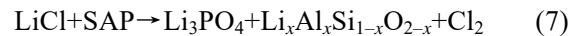


图4 KAERI 凝固工艺流程脱氯-氯化反应系统

Fig. 4 KAERI solidification process flow-sheet consisting of dechlorination-chlorination reaction system



SAP 复合物对 LiCl 的反应性高于 NaCl 或 KCl。

LiCl 和 LiCl-KCl 盐与 SAP 比较合适的反应比(SAP/盐重量)分别约为 2 和 3。当 SAP 复合材料中的反应引发剂磷酸盐与熔融盐接触时, 脱氯反应被高度活化。LiCl 盐的脱氯反应温度高于 610 °C, 而 LiCl-KCl 盐具有两个反应温度范围, 分别为 400 和 700 °C。这两种盐最合适的反应条件是 650 °C, 反应 24 h。在该条件下可以实现 99% 以上的脱氯效率, 反应产物可在约 1150 °C 下固结。

最初制备 SAP 复合材料需要加入硼硅酸盐玻璃作为化学粘结剂, 因为硼硅酸盐玻璃比铝磷酸钠玻璃更具耐久性。为了获得更好的反应性和耐久性, KAERI 将 Fe₂O₃ 作为磷酸盐玻璃的添加剂添加到 SAP 复合材料中, 使用 Si、Al、P 和 Fe 试剂通过溶胶-凝胶法制备改性 SAP(M-SAP)。M-SAP 具有更高的反应性, 其中 LiCl 盐与 M-SAP 合适的反应比约为 1.6(SAP/LiCl), 然而该材料仍然需要玻璃粘结剂。随后, KAERI 开发了不含玻璃粘结剂的 U-SAP 组合物^[32]。U-SAP 固化体在 650~1150 °C 反应和固结之后, 结构没有很大变化, 仍保持了其亚微米级的结构尺寸。KAERI 正在计划进行一系列实验以研究 U-SAP 固化体的形态、元素分布、热性质和化学/物理性质等^[33]。

4 总结与展望

综上所述, 对于废盐的固化, 美国 CWF 废物形式研究比较成熟, 设备研制也已经可以做到每批 400 kg 的处理能力, 而且开发了各种玻璃粘接剂优化其性能。该方法对 LiCl-KCl 废盐固化比较可行,

但是对于 LiCl 废盐固化效果较差。对于在盐纯化过程中得到的沉淀物, RE 元素的含量较高, 韩国开发的 ZIT 废物形式 RE 元素负载量高, 且操作温度较低, 具有一定优势。但是总体来说, 目前国际上的废盐固化技术均各有优缺点, 需要改进。比较成熟的美国 CWF 固化体, 真正应用到热室阶段也需要对设备的远程化操作、密封性能、器件更换过程等进行改进, 废物负载量也需要进一步提高。而我国乏燃料干法后处理含盐废物固化的研究只是刚刚起步, 与国外有很大的差距, 目前尚未有公开报道。根据目前的文献报道, 对于我国未来干法后处理含盐废物的固化, 美国 CWF 废物形式仍然是最值得借鉴的固化体。

参考文献:

- [1] IZUKA M, KINOSHITA K, KOYAMA T. Modeling of anodic dissolution of U-Pu-Zr ternary alloy in the molten LiCl-KCl electrolyte. *J. Phys. Chem. Solids*, 2005(66): 427–432.
- [2] PARK B H, LEE I W, SEO C S. Electrolytic reduction behavior of U_3O_8 in a molten LiCl-Li₂O salt. *Chem. Eng. Sci.*, 2008(63): 3485–3492.
- [3] HUR J M, HONG S S, LEE H S. Electrochemical reduction of UO_2 to U in a LiCl-KCl-Li₂O molten salt. *J. Radioanal Nucl. Chem.*, 2013 (295): 851–854.
- [4] EBERT W L, SNYDER C T, RILEY B J, et al. Designing Advanced Ceramic Waste Forms for Electrochemical Processing Salt Waste. Fuel Cycle Research & Development, Argonne National Laboratory, FCRD-MRWFD-2016-000038, 2016.
- [5] GOMBERT D R, COUNCE A, COZZI J, et al. Global Nuclear Energy Partnership Integrated Waste Management Strategy Waste Treatment Baseline Study Vol. I and Vol. II. DOE report GNEP-WAST-AI-RT-2007-000324. Idaho National Laboratory, 2007.
- [6] SIMPSON M F, SACHDEV P. Development of electrorefiner waste salt disposal process for the EBR-II spent fuel treatment project. *Nucl. Eng. Technol.*, 2008(40): 175–182.
- [7] RICHARDSON J W. Salt-Occcluded Zeolite Waste Forms: Crystal Structures and Transformability, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII, Symposium, December 2–6, 1996. Boston, Massachusetts.
- [8] FRANK S M. Alpha Decay Damage Study of a Glass-Bonded Sodalite Ceramic Waste Form.” Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV, Symposium, November 26–29, 2001. Boston, Massachusetts.
- [9] MORSS L R, MERTZ C J, KROPF A J, et al. Properties of Plutonium-Containing Colloids Released from Glass-Bonded Sodalite Nuclear Waste Form, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV. Proceedings of the Materials Research Society Symposium, November 26–29, 2001. Boston, Massachusetts.
- [10] MORSS L R, JOHNSON S G, EBERT W L, et al. Corrosion Tests with Uranium- and Plutonium-Loaded Ceramic Waste Forms. Argonne National Laboratory report ANL-02/09.
- [11] LI H, VIENNA J D, HRMA P, et al. Nepheline Precipitation in High Level Waste Glass: Composition Effects and Impact on Waste Form Acceptability, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX, Materials Research Society Symposium Proceedings, 1997, 465: 261–268.
- [12] VOLKOVICH V A, GRIFFITHS T R, THIED R C. Formation of lanthanide phosphates in molten salts and evaluation for nuclear waste treatment. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003(5): 3053–3060.
- [13] EUN H C, KIM J H, CHO Y Z, et al. An optimal method for phosphorylation of rare earth chlorides in LiCl-KCl eutectic based waste salt. *J. Nucl. Mater.*, 2013(442): 175–178.
- [14] LIQORNIK M, MARCUS Y. Ion exchange in molten salts.V. potassium zeolite-a as an ion exchanger in nitrate melts. *J. Phys. Chem.*, 1971, 75(16): 2523–2525.
- [15] LAMBREGTS M J, FRANK S M. Characterization of cesium containing glass-bonded ceramic waste forms. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2003(64): 1–9.
- [16] EBERT, W. Testing to Evaluate the Suitability of Waste Forms Developed for Electrometallurgically Treated Spent Sodium-Bonded Nuclear Fuel for Disposal in the Yucca Mountain Repository. Argonne National Laboratory report ANL-05/43, 2005.
- [17] O’HOLLERAN T P, JOHNSON S G. Ceramic Waste Form Intergranular Glass Composition. ANL-W Memo ENT-NWM-(TPO)-99-010, 1999.
- [18] FRANK S, O’HOLLERAN T P. Product Consistency Test and Density Measurement Results from Surrogate CWF Inter-Granular Glass Material. ANL-W Memo ENT-MS-(SMF)-04-005, 2004.
- [19] EBERT W L, LEWIS M A, JOHNSON S G. The precision of product consistency tests conducted with a glass-bonded ceramic waste form. *J. Nucl. Mater.*, 2002(305): 37–51.
- [20] BATEMAN K J, MORRISON M C, RAPPEYE D S, et al. Scale up of ceramic waste forms for electrorefiner salts produced during spent fuel treatment. *Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology*, 2015(13): 55–75.
- [21] MORRISON M C, BATEMAN K J, SIMPSON M F. Scale of Ceramic Waste Forms for the EBR-II Spent Fuel Treatment Process. Idaho National Laboratory, INL/CON-10-19439, 2010.
- [22] RILEY B J, RIECK B T, MCCLOY J S, et al. Tellurite glass as a waste form for mixed alkali-chloride waste streams: candidate materials selection and initial testing. *J. Nucl. Mater.*, 2012 (424): 29–37.
- [23] MCCLOY J S, RILEY B J, LIPTON A S, et al. Structure and chemistry in halide lead-tellurite glasses. *J. Phys. Chem. C*, 2013(117): 3456–3466.
- [24] RILEY B J, CRUM J V, MATYAS J, et al. Solution-derived, chloride-containing minerals as a waste form for alkali chlorides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012(95): 3115–3123.
- [25] RILEY B J, PIERCE D A, FRANK S M, et al. Efficacy of a solution-based approach for making sodalite waste forms for an oxide reduction salt utilized in the reprocessing of used uranium oxide fuel. *J. Nucl. Mater.*, 2015(459): 313–322.
- [26] MARRA J, EBERT W. Accounting for a Vitrified Plutonium Waste Form in the Yucca Mountain Repository Total System Performance Assessment (TSPA). Westinghouse Savannah River Company (Ed.), WSRC-TR-2003-00530, 2003.
- [27] YOUCHAK-BILLINGS A L, CRUM J V, MARRA J C, et al. Waste/Storage Form Baseline-Fission Products & Lanthanides. Savannah River National Laboratory, GNEP-WAST-PMO-MI-DV-2008-000151, 2008.
- [28] AHN, B H, PARK H S, KIM H Y, et al. Immobilization of radioactive rare earth waste by solid phase sintering. *Journal of the Korea Radioactive Waste Society*, 2009(8): 49–56.
- [29] CHO Y Z, PARK H S, EUN H C, et al. Development and characterization of new high-level waste form containing LiCl-KCl eutectic salts for achieving waste minimization from pyroprocessing. Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI/RR-3288/2010, 2011.
- [30] PARK H S, KIM I T, CHO Y Z, et al. Stabilization/solidification of radioactive salt waste by using $xSiO_2-yAl_2O_3-zP_2O_5$ (SAP) material at molten salt state. *Environ. Sci. Technol.*, 2008(42): 9357–9362.
- [31] PARK, H S, AHN B G, KIM H, et al. Solidification method of radioactive waste accompanying chloride recycling or radioactive iodide removing and the device thereof. Korea patent 1188650, patent pending USA US20120165594 A1, 2012.
- [32] PARK H S, CHO I H, EUN H C, et al. Characteristics of waste-form composing of phosphate and silicate to immobilize radioactive waste salts. *Environ. Sci. Technol.*, 2011(45): 1932–1939.
- [33] FRANK S, EBERT W, RILEY B, et al. Waste Stream Treatment and Waste Form Fabrication for Pyroprocessing of Used Nuclear Fuel. Idaho National Laboratory, INL/EXT-14-34014, 2015.