

干法后处理中含氯放射性废熔盐固化方法研究进展

高贝贝, 唐浩, 邵浪, 褚明福*

中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 江油 621907

摘要: 熔盐电解法处理乏燃料产生的废熔盐属于高放废物, 该类废熔盐具有水溶性较高、元素复杂、放射性高、腐蚀性强及高挥发性等特点, 需要将其封装在结构稳定、耐辐照的固化基材中, 形成稳定的耐浸出固体废物, 使其与人类生存环境隔绝。由于常规硅酸盐玻璃与氯化物相容性较低, 无法直接用于固化废熔盐, 因此, 需要进行大量研究来寻找合适的固化材料。含氯废盐的处理有两种途径: 一是选择合适的基体进行包容处理, 常见基体有方钠石、磷灰石或磷酸盐玻璃; 二是先把氯化物转化为其他形式化合物, 如磷酸盐、氧化物等化合物, 再进行固化处理。鉴于我国在该方面的研究起步较晚, 本文综述了国内外已经开发的氯化物熔盐废物处理处置方法, 介绍了每种方法的原理、路线和性能特点等。

关键词: 乏燃料; 干法后处理; 熔盐废物; 氯化物; 废物处理

中图分类号: TL99 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)02-0159-11

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2020039

Review on Solidification of Chlorine-Containing Radioactive Molten Salt Waste From Dry Reprocessing

GAO Bei-bei, TANG Hao, SHAO Lang, CHU Ming-fu*

Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jianguyou 621907, China

Abstract: The molten salt waste produced by disposal of spent fuel via molten salt electrolysis is classified as high-level waste. Because of high water solubility, complex elemental composition, high radioactivity, strong corrosiveness and high volatility, the nuclear waste forms used to immobilize molten salt waste needs to be thermal and chemical stabilities and irradiation resistance, which forms a stable leaching-resistant nuclear waste to isolate from the human living environment. Due to low compatibility with chloride, conventional silicate glass cannot be directly used to immobilize molten salt waste. Therefore, a great deal of research is focused on finding new suitable waste forms. This paper reviewed the treatment and disposal methods of chlorine-containing molten salt waste generated from reprocessing of spent fuel at home and abroad. There might be two routes to deal with chlorine-containing molten salt: the first one is to find a suitable host matrix for direct solidification, and common substrates are sodalite, apatite or phosphate glass; the second one is to convert the chloride to other forms of compounds, such as phosphates and oxides, followed by solidi-

收稿日期: 2020-05-07; 修订日期: 2020-07-06

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(21806152)

* 通信联系人: 褚明福

fication. In view of the fact that China's research in this field started late, this paper summarizes the chloride molten salt waste treatment and disposal methods that have been developed domestically and internationally, and introduces the principles, routes, and performance characteristics of each method.

Key words: spent fuel; dry reprocessing; molten salt waste; chloride; waste disposal

随着化石资源的过度开发利用,人类赖以生存的生态环境逐渐失衡,对于环境污染严重及用电需求庞大的我国,大力发展核电是解决此问题的有效途径^[1-2]。然而,核电并非取之不尽的清洁能源,有限的铀资源和大量的放射性废物限制了核电的可持续发展,而解决问题的关键在于乏燃料的处理处置。国际上,乏燃料处置路线有一次通过式和闭式核燃料循环两条路线。一次通过式路线直接将乏燃料打包进行地质埋藏处置,存在铀资源利用率低、环境安全性差、生产经济性低等缺点。因此,包括我国在内的大多数国家选择闭式核燃料循环途径,将乏燃料进行后处理,回收利用铀和钚,实现核能的可持续发展^[3-6]。

乏燃料后处理主要有水法和干法两大类处理方式,目前广泛使用的方法是水法后处理技术,其典型流程是 PUREX 流程,采用磷酸三丁酯(TBP)作为萃取剂,经过多级逆流萃取从乏燃料中回收铀、钚进行回收利用,分离效果较好^[7]。但是随着快堆技术的发展,水法后处理技术很难满足快堆乏燃料的要求,而干法后处理更适用于处理这种高辐照、高能耗、高钚量的快堆乏燃料。与水法后处理相比,干法后处理的优势有:流程简单,无高放有机废液,工艺设备临界危险小,可处理冷却时间短、能耗高的乏燃料^[8]。国际上,开展干法后处理技术研究的国家包括中国、美国、日本、英国、俄罗斯、法国、韩国等,大多数技术方向是基于高温熔盐的电解流程,这是一种处理范围广、流程简单、紧凑经济的后处理方法^[9-10]。其中最具代表性的有两种流程,一种是俄罗斯核反应堆研究所(Research Institute for Atomic Reactors, RIAR)开发的氧化物电解沉积流程,熔盐体系采用 NaCl-KCl^[11];另一种是美国阿贡实验室(Argonne National Laboratory, ANL)开发的氧化物电解还原流程和金属电解精炼流程,熔盐体系分别采用 LiCl-Li₂O 和 LiCl-KCl^[12-13]。

电解还原流程通常以 LiCl-Li₂O 熔盐体系为电解液,阴极为氧化物乏燃料,阳极为 Pt,在 650 °C 下将氧化物乏燃料还原成金属乏燃料,碱金属和

碱土金属、部分稀土元素及腐蚀产物溶解到了熔盐中,随着这些裂变元素的积累,电解液性质会发生改变造成电流效率降低,需要将受污染的熔盐重结晶再利用,然后将含有残留高含量裂变产物(例如 Cs 和 Sr)的 LiCl 盐作为废熔盐处理^[14]。在电解精炼工艺中,金属乏燃料为阳极,圆柱形低碳钢为固体阴极,液态镉为液体阴极,在 LiCl-KCl 体系中通过控制电流电位,使铀和超铀元素沉积在阴极。经过几批次电解精炼流程后,乏燃料中裂变产物不断溶解于熔盐中,会改变熔盐的物理化学性质且使锕系元素和裂变元素的沉积电位相互接近,当熔盐中稀土裂变元素质量分数超过约 10% 时,将严重影响次锕系元素与稀土元素的分离效率,此时熔盐不能再作为电解质进行电解精炼。而且若电精炼池的盐水平达到最大允许浓度或 Pu 库存达到设备限值,也需将废熔盐卸载后作进一步处理^[15-16]。从电解精炼池中卸载的熔盐中含有较多裂变元素及锕系元素,通过多级还原萃取回收超铀元素后,熔盐中的超铀元素含量将小于 20 mg/kg,最终的熔盐废物中有少量残留锕系元素,可将其直接进行废物处置或者通过完全电解回收残留锕系元素,完全电解后的废熔盐中最低含有 0.1%(质量分数)铀元素^[17-18]。废熔盐来源主要是电解还原及电解精炼池卸载的熔盐经过回收锕系元素后的剩余部分,其中含有大量的氯离子,还含有较多裂变元素,主要包括碱金属、碱土金属、稀土元素和卤化物,以及一些腐蚀产物及低含量的残留锕系元素(U、Pu、Am 等)^[10]。废熔盐中元素种类复杂且性质不稳定,需要将其封装在结构稳定、耐辐照的固化基材中,形成稳定耐浸出的固体废物,使其与人类生存环境隔绝。但是由于常规硅酸盐玻璃与氯化物相容性较低,因此不能采取一般高放废物的玻璃固化方法处置。废熔盐具有水溶性较高、元素复杂、放射性高、腐蚀性强及高挥发性等特点,满足耐受条件的合适基体材料较少,需要进行大量研究来寻找合适的固化材料^[19-23]。目前,处理含盐废物有两种思路:一是选择合适的基体进行直接包容固

化处理,常见基体有方钠石、磷灰石或磷酸盐玻璃;二是先把氯化物转化为磷酸盐、氧化物等其他化合物,再进行固化处理^[24]。

1 直接固化处理

针对含氯废熔盐,直接包容固化是指通过合适的基体材料将裂片元素及氯元素直接固化形成可处置废物形式,其基本设想是对照含有卤素和碱金属的天然矿物材料,通过人工合成的方法,将碱金属卤化物作为原料,合成类似于天然矿物的陶瓷材料。固化废熔盐的潜在天然矿物材料应该具备以下特点:(1)可在实验室人工合成;(2)能够掺入多价锕系元素,并具有稳定性;(3)对辐射引起的损害有较强的抵抗力^[25-26]。直接固化处理方法没有前处理过程,流程相对简便,已进行研究的基体材料主要有方钠石、磷灰石及磷酸盐玻璃。当采用方钠石和磷灰石基体时,均是将元素包容到其结构中,再使用玻璃进行固化,以提高稳定性及抗浸出性能;磷酸盐玻璃可直接将裂片元素固定在玻璃中,在固化过程中氯元素部分挥发。

1.1 方钠石基体

方钠石是一种矿物结构,其组分较灵活,一般结构为 $M_8^+(AlSiO_4)_6X_2^-$, 其中 M^+ 可以是碱金属离子,即 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Rb^+ (Cl型方钠石), X^- 可以是卤化物,即 Cl^- 、 Br^- 和 I^- (Na型方钠石)^[27]。ANL 首先提出采用沸石处理金属氯化物废物^[28-32]。沸石固化氯化物的原理为: $Na_{12}(AlSiO_4)_{12} + 4MCl \rightarrow 2M_2Na_6(AlSiO_4)_6Cl_2$, 由于沸石具有“笼形”晶体结构,能将金属氯化物吸附进这些“笼”内。

该法(图 1^[24])首先将冷却废熔盐在无水无氧环境中进行破碎研磨,粒径控制在 $45 \sim 250 \mu m$, 同时将沸石干燥至水分含量低于 0.1% (质量分

数),并研磨至与废熔盐同样颗粒大小,再把熔盐与沸石在 V 型混合器中充分搅拌混合,并加热至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温约 18 h,以将废盐吸附到沸石的笼形结构中,冷却后,将其与硼硅酸盐玻璃粉混合,放入炉中并加热至 $925 \text{ }^\circ\text{C}$,将沸石转变为方钠石形式。再将方钠石在高温高压下封装到玻璃体中,形成致密耐浸出的废物固化体,用于最终地质处置。ANL 采用 PCT(product consistency test)、VHT(vapor hydration test)、MCC-1(material characterization center-1)等方法对陶瓷废物进行了耐浸出性能实验,结果达到了高放废物的管理标准。ANL 方钠石陶瓷固化法流程简便易操作,是目前最有希望应用于工业处理的方法,但此流程未能选择性地分离裂片元素,未能实现分类贮存,且整体废盐量较大,导致最终废物体积过大,违背了废物最小化原则。近年来,许多学者采取不同反应机制、不同反应原料、多种方钠石合成方法来优化方钠石陶瓷固化过程。例如美国 ANL 和爱达荷国家实验室(INL)采用离子交换法,先将熔盐中的碱金属、碱土金属和剩余的稀土裂变产物通过沸石床用钾或锂元素取代,使得熔盐得以净化,实现重新利用,降低了废物量^[33];Leturcq 等^[34]采取热合成法,以高岭石 ($Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$) 和氢氧化钠为原料,在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 2 h 合成了霞石 ($NaAlSiO_4$),然后按照化学计量比 ($Na_6K_{0.8}Li_{1.2}Al_6Si_6O_{24}Cl_2$),将霞石、氯化钾和氯化锂反应 48 h 后生成方钠石粉末,再在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对其进行烧结,此法无需高温等静压操作,更为简便;Riley 等^[35]比较了水热法与盐合法(salt-occlusion)合成方钠石的差异性,水热法以铝酸钠($NaAlO_2$)、胶体二氧化硅(SiO_2)或者 4A 沸石与氯化盐为原料在高压釜中 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 6 d 合成方钠石结构产品;而盐合法将 4A 沸石磨成粉末,在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 将盐封装到沸石中,加入玻

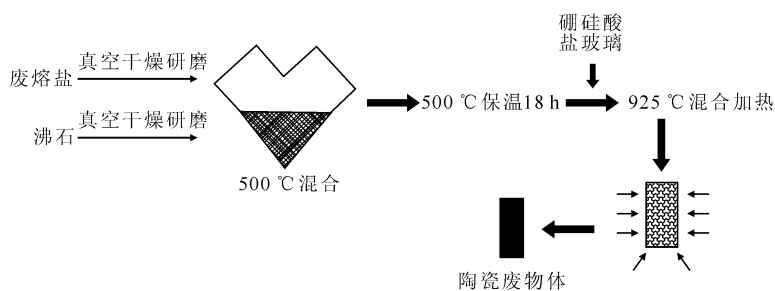


图 1 方钠石陶瓷废物的制备过程^[24]

Fig. 1 Preparation of sodalite ceramic waste form^[24]

璃黏结剂,在915 °C烧结形成产物。结果显示,虽然水热法可以从不同的前驱体中产生方钠石,但仍有残留卤素存在。通过对生成的晶体中氯代方钠石产率比较,盐合法产率为100%(质量分数),水热法中以4A沸石为前驱体的氯代方钠石产率为99%(质量分数),以 NaAlO_2 、 SiO_2 为前驱体的氯代方钠石产率为96%(质量分数)。

1.2 磷灰石基体

磷灰石是最丰富的磷酸盐矿物,一般结构为 $\text{A}_5(\text{BO}_4)_3\text{X}$,其中A可以是1到3价阳离子,包括Ca、Ba、Na、Pb、Sr、La、Ce等,B通常是P、V或As,X通常为F(氟磷灰石,FAp, fluorapatite)、OH(羟基磷灰石,OHAp, hydroxyapatite)或Cl(氯磷灰石,ClAp, chlorapatite)。磷灰石可作为处理含锕系元素卤化物核废料的固化材料^[25]。磷灰石属于有空位、阳离子缺陷、过量 PO_4^{3-} 的非化学计量化合物,这表明它有能力将大量离子包容到结构中,包括废熔盐中存在的 Cl^- 及锕系元素,各种阳离子取代Ca进入磷灰石结构,产生阳离子空位以维持电荷平衡^[36]。

英国 AWE (Atomic Weapons Establishment) 就以磷酸钙作为前驱体来固化高温冶金处理中产生的放射性废物^[19,37-38]。该法将氯化钙和氯化钆(替代实际废物中 PuCl_3 和 AmCl_3)作为非放射性模拟废物,将模拟废物与磷酸钙粉末以质量比为1:4混合干燥球磨24 h,将样品转移到坩锅中,放入炉中600 °C干燥1 h后,在750~800 °C反应2 h,得到一种自由流动、无吸湿性的粉末产物,粒径 $<10 \mu\text{m}$,其中废物成分被固定在氯磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$)和氟磷钙石($\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{Cl}$)中。经过初步实验,确定了模拟废物的最大包容容量可达20%。通过MCC-1法测定粉末抗浸出性能,在40 °C水中,28 d后从废物中正常释放的Cl、Ca和Sm归一化浸出率分别为 1.6×10^{-3} 、 0.3×10^{-3} g/m²和 6.4×10^{-5} g/m²。后来又采用几种非放射性模拟废物(包括多种氧化物如 HfO_2 、 Ga_2O_3 , 卤化物 CaF_2 、KCl等),并用磷酸氢钙替代磷酸钙研究磷灰石固化其他元素的性能^[39]。磷灰石陶瓷的主要缺点是产生颗粒状产物,这会影响到浸出率及最终储存,且需要较高的烧结温度才能将粉末转化为稳定的块体,这会导致卤化物挥发。因此,该团队提出了用铝磷酸钠玻璃($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, $x(\text{Na}_2\text{O}) = 41.0\%$, $x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20.5\%$, $x(\text{P}_2\text{O}_5) = 38.5\%$)封装颗粒状产物,混合后在625~800 °C范围内烧

结或550 °C热压烧结^[40]。为了提高NaAlP玻璃的热稳定性和耐结晶性,又对铝磷酸钠玻璃进行了各种掺杂,例如 FePO_4 (作为 Fe_2O_3 的来源)、ZnO和 B_2O_3 ,研究发现掺杂 B_2O_3 摩尔分数大于2%的效果最佳^[41-44]。该团队又进一步研究了该产物的辐照稳定性,当 α 射线辐照剂量达700 Gy时,陶瓷产物晶体结构未改变,证实了氯磷灰石和氟磷钙石在固化²³⁸Pu时具有良好的抗辐射性能^[45]。

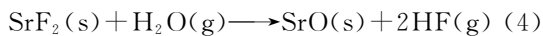
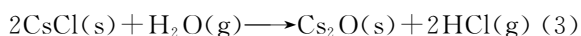
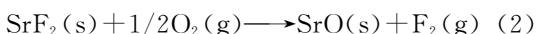
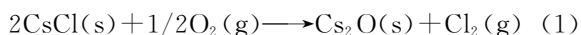
1.3 磷酸盐玻璃基体

玻璃型材料被认为适合用于固化高放废物和高锕系废物,因为它们的不规则网络结构能够容纳具有可变电荷和半径的离子。硅酸盐因其与氯化物相容性低而不适用于处理废熔盐,因此磷酸盐玻璃就被考虑用来固化废熔盐。磷酸盐玻璃由四面体磷酸盐单元组成,每个单元包括在四面体中心的磷及在四面体角的共价键合氧原子,其中一个氧原子是双键的,而其他原子是单键的。双键合氧原子导致一些磷酸盐玻璃耐久性较差,其热稳定性及化学耐久性相比硅酸盐玻璃较低^[25],但是可以通过掺入一些氧化物或其他物质来改善磷酸盐玻璃的整体性能。

Lavrionovitch等^[46]报道了用氟磷酸铝(成分为 NaPO_3 、 AlF_3 、 Al_2O_3)玻璃进行金属氯化物玻璃化的研究。该法用来解决不同混合氯化物的玻璃化问题,氯化物为不同摩尔比的 $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ 、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{CsCl}$ 、 $(\text{Na} \cdot \text{Li} \cdot \text{K} \cdot \text{Cs})\text{Cl}$,其中包括放射性¹³⁷Cs和非放射性Cs两种样品,以及有磷酸预处理与无磷酸预处理两种过程。有磷酸处理过程:将氯化物与磷酸装入Pt坩锅中,放入电炉中,匀速加热到500~550 °C并保持2 h,生成偏磷酸盐(NaPO_3 、 KPO_3 、 LiPO_3 、 CsPO_3),之后加入剩余的玻璃基料(AlF_3 、 Al_2O_3),玻璃基体的组分在900 °C下加热1 h使其熔化,将熔融玻璃倒入提前预热至300~350 °C石墨模具,然后退火冷却至室温,磷酸预处理过程将氯化物转化为偏磷酸盐,过程为 $\text{MCl} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{MPO}_3 + \text{HCl} \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ 。无磷酸预处理过程:将氯化物样品($\text{NaCl} \cdot 2\text{CsCl}$)与玻璃基料(NaPO_3 、 AlF_3 、 Al_2O_3)直接装入Pt坩锅中进行加热熔化操作。实验证明可引入到玻璃基体中的氯化物(LiCl、NaCl和KCl)总量为7%~12%(质量分数),CsCl为22%。玻璃化后X射线粉末衍射分析(XRD)显示晶相为 LiAlPO_4F 和 CsAl_2PO_6 ,Cs的归一化浸出率不超过 6.8×10^{-7} g/(cm²·d)。之后,他们又直接将废熔盐、熔盐再生过程产生的

磷酸盐沉淀废物和玻璃基料混合在1 000 °C熔融1 h,再倒入模具冷却,此过程省去前处理阶段,又能将磷酸盐沉淀废物与废熔盐共同处理,经济效益更高^[47]。

Mesko 等^[48]采用铁磷酸盐玻璃对 CsCl 和 SrF 进行固化处理。磷酸盐玻璃组成包括 Fe₂O₃、P₂O₅、Cs₂O、CsCl、SrO、SrF₂,根据不同玻璃组分比例分成几个批次。将该玻璃组分混合后放入高纯度氧化铝坩埚中并置于电炉中,然后将温度升高到1 000~1 200 °C,玻璃组分熔化形成液体熔体,每个熔体在其熔化温度下保持1 h或2 h,同时用氧化铝棒搅拌有助于均质化,熔体倒入钢模具,然后在500~550 °C之间退火2~4 h,再缓慢冷却至室温。结果表明,同时含有 CsCl 和 SrF₂的混合玻璃在950 °C下2 h就已经熔融,且几乎所有 Cl 和 F (90%~100%)在熔融过程中挥发,可能的反应如式(1)~(4),而 Cs 和 Sr 在此温度下几乎不会挥发。研究中所有铁磷酸盐玻璃废料在蒸馏水中的总离子释放量大约为10 mg/L,大概是硼硅酸盐玻璃的十分之一。



除此之外,Donze 等^[49]使用 NH₄H₂PO₄ 为磷酸盐玻璃前体,研究了磷酸盐玻璃固化城市垃圾焚烧产生的二次灰烬重金属盐 PbCl₂、CdCl₂ 和碱金属盐 NaCl、KCl 的过程。在固化过程中,Cl 以氯化铵及 HCl 的形式从体系除去,金属离子被直接固定在磷酸盐玻璃中。

1.4 硼酸玻璃基体

Ikeda 等^[50]用 H₃BO₃ 将金属氯化物氧化,可通过适当的条件直接生成硼酸玻璃,反应方程列入表1,使用的含氯化物为 LiCl、NaCl、KCl、CsCl、SrCl₂、BaCl₂·2H₂O、CeCl₃·6H₂O。具体操作为:称取混合氯化物放入 Pt 坩埚中,加入适量 H₃BO₃,放入电炉中加热,温度在2 h内从室温升高到1 000 °C并保持1 h;然后将 Pt 坩埚的底部浸泡在冷水中,使其快速冷却到室温,然后擦干表面并在干燥器上烘干,测量产品的净重。通过实际失重与化学计量学失重比较判断反应率,产物通过红外光谱分析(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和 XRD 进行分析,并测定金属、B 和 Cl 元素的浓度。结果显示,当 H₃BO₃/氯化盐摩尔比≥2 时,氯化盐才有可能完全转化为氧化物,硼酸玻璃固化可以直接完成。

表1 H₃BO₃ 与氯化物盐的反应

Table 1 Reactions of H₃BO₃ with chloride salt

反应体系	反应方程	可能的反应
MCl(M=Li、Na、K 或 Cs)	(5)	
MCl ₂ (M=Sr、Ba)	(6)、(7)、(8)	6MCl+2H ₃ BO ₃ → 3M ₂ O+B ₂ O ₃ +6HCl↑ (5)
MCl ₃ (M=Ce)	(6)、(9)	2H ₃ BO ₃ → B ₂ O ₃ +3H ₂ O↑ (6)
LiCl+KCl+NaCl	(5)、(6)	3SrCl ₂ +2H ₃ BO ₃ → 3SrO+B ₂ O ₃ +6HCl↑ (7)
LiCl+KCl+SrCl ₂	(5)、(6)、(7)	3BaCl ₂ ·2H ₂ O+2H ₃ BO ₃ → 3BaO+B ₂ O ₃ +6HCl↑+2H ₂ O↑ (8)
LiCl+KCl+BaCl ₂ ·2H ₂ O	(5)、(6)、(8)	4CeCl ₃ ·6H ₂ O+O ₂ → 4CeO ₂ +12HCl↑+18H ₂ O↑ (9)
LiCl+KCl+CeCl ₃ ·6H ₂ O	(5)、(6)、(9)	

2 间接固化处理

间接固化处理是指先将废熔盐中氯元素从体系中去除,氯元素以氯气或 HCl 等形式挥发,金属氯化物转化为磷酸盐或者氧化物等稳定形式,再用常规玻璃材料进行固化。这种方法步骤较多,但固化效果较好,包容量相对较高,抗浸出性能较好。

2.1 氯化物转化为磷酸盐

在氯化物熔盐中,多种无机磷酸盐的溶解度较低甚至不溶,因此通过将熔盐中的一些碱金属、碱土元素及镧系元素转化为磷酸盐沉淀,使一些裂片元素从含盐废物中分离,再进行下一步的玻璃固化,可形成适于最终处置的稳定废物形式。

英国学者 Volkovich 等^[51-52]以 Na₃PO₄、Li₃PO₄ 作磷酸盐沉淀剂,研究了在 LiCl-KCl 共晶盐和

NaCl-KCl 等摩尔混合物中分离裂片元素。实验采用垂直管式炉加热,将 LiCl-KCl 共晶盐或 NaCl-KCl 混合物与无水金属氯化物在干燥氧化铝坩埚中混匀,然后将装有混合物的坩埚转移到恒温炉中特定温度的反应室中(LiCl-KCl:550 °C; NaCl-KCl:750 °C),在真空中保持 20~30 min 直到盐熔化,然后在反应室中填充干燥氩气并将磷酸盐(圆饼状,直径 5 mm,厚 1~2 mm,有利于混合)引入熔体中,磷酸盐需要提前在 250~300 °C 干燥 6~10 h。针对一些低熔点、低沸点的金属氯化物,可将磷酸盐沉淀物研磨成粉末,加热前将其与氯化盐混合再进行接下来的操作。实验结束后,将坩埚迅速取出并转移到干燥器中,在干燥器中熔体冷却时迅速凝固,得到固态产物。用水或稀盐酸溶液处理坩埚中的固态产物,使所有可溶性盐溶解,用蒸馏水洗涤沉淀后 120 °C 干燥,并对洗涤液和沉淀物进行分析。结果表明,在 LiCl-KCl 熔体中,上述元素中的大多数不形成单独的磷酸盐沉淀相,镧系元素以及 Mg、Zr 和 Cr 形成常规磷酸盐或双磷酸盐沉淀,Cd 不能生成沉淀。在 NaCl-KCl 基熔体中,产生了一系列金属氧化物和磷酸盐相,镧系、Sr、Ba、Fe、Ru 和 Cd 形成沉淀相,Bi 不能生成沉淀。因此,磷酸盐沉淀有可能从熔盐废物中去除某些裂变产物元素,以便熔盐能够被回收利用以及裂片元素沉淀物能够进行后续硅酸盐玻璃固化处理。

魏百聪^[53]以无水磷酸钠为沉淀剂,分别在 400、450、500、550 °C 下,通过绘制无水磷酸钠投加量与 LiCl-KCl 熔盐中剩余稀土离子浓度的关系图,来研究温度对无水磷酸钠与熔盐中沉淀反

应的影 响,并将磷酸盐沉淀进行玻璃化处理。以钨电极为工作电极、光谱纯石墨棒为辅助电极、Ag/AgCl 为参比电极,向 LiCl-KCl 熔盐体系中加入适量的 $DyCl_3$,并接入上述三电极体系中。再把沉淀剂逐渐加入,每次加入后需静置至少 30 min 以确保每次加入的沉淀剂与稀土元素反应完全,并用方波伏安法实时检测剩余稀土离子浓度。反应结束后,将稀土沉淀物过滤并清洗,将沉淀物与定量的氧化铝和硼砂混合并研磨均匀,再加入一定量的磷酸,在 200 °C 下烘干后再在 1 200 °C 进行玻璃化。结果显示,沉淀物为 $DyPO_3$,沉淀温度与沉淀效果成反比,实验中最佳沉淀温度为 400~500 °C,浸出实验也显示了玻璃固化体良好的抗浸出性能。

2.2 氯化物转化为氧化物

许多现有的高放废物的玻璃固化或其他固化方法对氧化物裂片元素是适用的,因此可以通过将金属氯化物转变成金属氧化物形式,再进行下一步的固化技术。

Leturcq 等^[34]采用湿法沉淀技术处置高氯熔盐废物,其原理是通过加入 KOH 溶液,将其中裂变产物转化为氧化物沉淀,并通过常规工艺进行硅酸盐玻璃化;而 Cl 则进一步被固定在瓦达莱石($Ca_6Al_2Si_2O_{16}Cl_3$)或氯硅酸钙($Ca_3SiO_4Cl_2$)中,如图 2 所示。该法的基本流程为先将氯化物金属盐溶解于超纯水中,再往其中加入 KOH($n(KOH):n(\text{氯化物})=1:20$),部分金属盐(Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+})生成了黄色水合氧化物金属盐沉淀,将沉淀进行过滤分为氧化物金属盐沉淀物和含 Cl^- 滤液两部分,其中沉淀物进行常

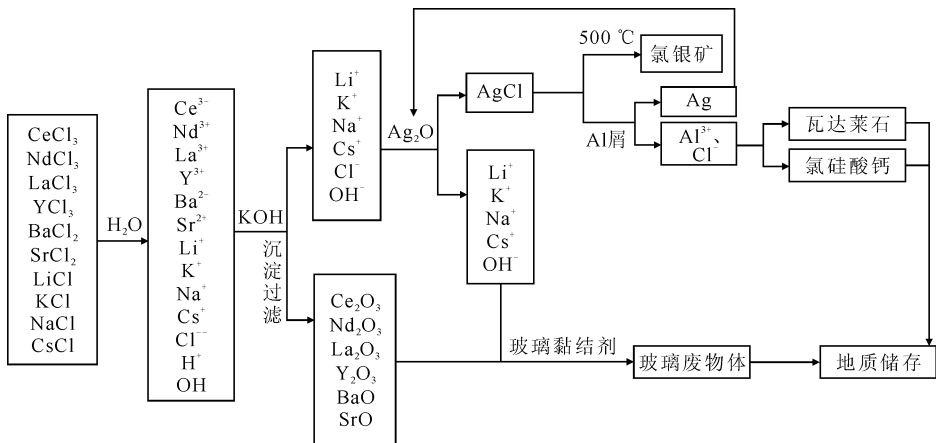


图 2 KOH 氧化处理氯化物的流程^[34]

Fig. 2 Flow chart of oxidation treatment for chloride by KOH^[34]

规硼硅酸盐玻璃固化,滤液进行下一步处理。滤液收集后往滤液中加入 Ag_2O , Cl^- 与 Ag 结合生成 AgCl 沉淀。针对 AgCl 有两种处理方式,第一种是将 AgCl 及其它残留杂质在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 直接熔融成氯银矿储存,但这种材料的耐久性、机械强度等物化特性需进一步考察;第二种方法是用铝置换回收 AgCl 中所含的 Ag ,在 Cl^- 沉淀步骤中重新氧化这种 Ag 并将其回收为 Ag_2O ,而 Cl^- 转化为 AlCl_3 形式进一步处理。针对 AlCl_3 的处理方法,可通过将其与 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 2 h 直接生成瓦达莱石 ($\text{Ca}_6\text{Al}_5\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{Cl}_3$),或者通过添加 CaO 到 AlCl_3 中并加热到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 生成 CaCl_2 和 Al_2O_3 ,加水溶解 CaCl_2 使之与 Al_2O_3 分离,再将 CaCl_2 与 CaO 和 SiO_2 混合并在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 3 h 最终合成氯硅酸钙 ($\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$) 来固定氯。梁红彦^[54] 采用水热法脱除废熔盐中的稀土及过渡元素离子 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Ni^{2+} ,也验证了 KOH 净化熔盐的可行性。

2.3 SAP 法脱氯固化

目前,对废熔盐固化的研究表明,磷酸盐和硅酸盐复合物作为组分基质可以对这些与玻璃不相容的废物进行有效地处理。由于硅酸盐与磷酸盐相的相容性较低,其同时应用于废物玻璃固化的研究较少,通常都是单独使用^[55]。在自然界中,一种具有磷灰石结构的矿物相——闪长石 [$\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_6(\text{PO}_4)_{6-x}\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{O}$ 、 OH 、卤素)],是将磷酸盐和硅酸盐相结合的例子。基于此,韩国原子能研究所(Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI)研究出了一种名为“SAP”的

脱氯剂,尝试将废熔盐化学转化为磷酸盐和硅酸盐相结合的产物,进一步用于玻璃固化。SAP 为一种具有独特结构的无机复合材料,由 SiO_2 、 Al_2O_3 和 P_2O_5 组成, $\text{Si-O-Si-O-Al-O-P-O-P}$ 依次连接,该材料与熔盐接触时可产生一系列金属氯化物的反应中心 Si-O-Al 、 Al-O-P 、 P-O-P ,如图 3^[56] 所示。

SAP 法最早由韩国原子能研究所提出,从最开始的“GRSS”(gel-route stabilization/sol-idification)方法,发展到现在的“U-SAP”。GRSS 是以硅酸钠为胶凝剂、磷酸为催化剂/稳定剂、硝酸铝为性能促进剂、水为溶剂的材料体系,该研究提出了一种新型的熔盐废物化学转化结构模型,命名为 RPRM (reaction product in reaction module),建立了一种将金属氯化物转化为稳定产物的凝胶固化路线。该方法表明,在一定的化学计量比下,磷酸盐化合物与硼硅酸盐玻璃具有一定的相容性^[57-59]。在 GRSS 研究的基础上,该团队开发了 SAP 化合物,用于将金属氯化物转化为稳定的产物,工艺路线示于图 4^[56,60-61]。SAP 以溶胶凝胶法制备,正硅酸四乙酯 (TEOS)、氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和磷酸 (H_3PO_4) 分别用作 Si、Al 和 P 源,硼硅酸盐为玻璃黏结剂, LiCl 、 CsCl 和 SrCl_2 混合物作模拟废盐,通过加入不同 Si/Al/P、盐/SAP、产物/玻璃基料比率,研究了 SAP 的设计及其与金属氯化物废物的反应性以及固化产物的性质。该研究表明,SAP 是一种有效的稳定剂,可以避免 Cl^- 的危害及控制挥发性元素蒸发,使用该方法,可以稳定和固化

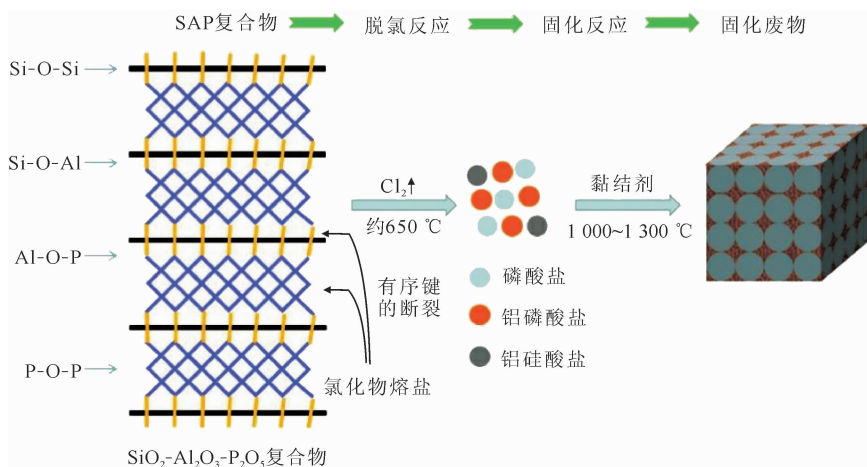
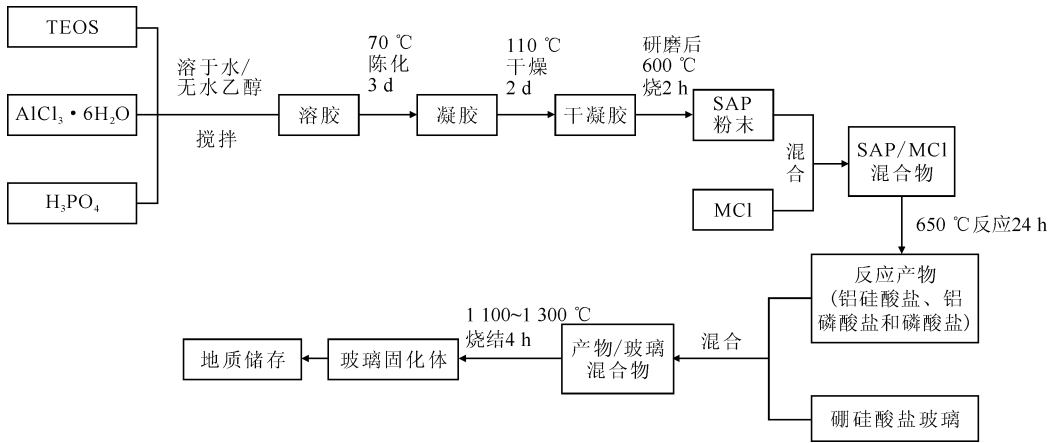


图 3 SAP 法脱氯固化的基本原理^[56]

Fig. 3 Basic principle of dechlorination and solidification by SAP method^[56]

图4 SAP法脱氯固化的工艺流程图^[56,60-61]Fig. 4 Process flow diagram of dechlorination and solidification by SAP method^[56,60-61]

废盐以形成具有良好抗浸出性的整体式废物,显著提高氯化物熔盐废物的化学耐久性和废物负荷,包容量可达到40%以上^[56,60-61]。在原始SAP中添加 Fe_2O_3 制得M-SAP, Fe_2O_3 的加入提高了SAP与LiCl-KCl的反应活性。化学黏结剂对微观结构和化学耐久性有影响,较高含量的硅酸盐玻璃作为黏结剂可使废物稳定性及耐用性更高,但会导致废物包容量降低,因此,该课题组开发了另一种不需要化学黏结剂的脱氯固化复合材料——U-SAP。U-SAP是在M-SAP的基础上引入 B_2O_3 ,采用脱氯工艺制备了包容各种含盐废物的U-SAP最终废物,通过对脱氯产物和最终废物的理化性质研究,在没有玻璃黏结剂的情况下对最终整体废物进行优化^[61-63]。在韩国研究团队的基础上,意大利的De Angelis^[64]也进行了SAP固化熔融盐的研究,为了得到反应产物,脱氯反应温度至少需要 $800\text{ }^\circ\text{C}$,最佳反应温度约为 $900\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ ^[64]。后来该团队制得SAP与方钠石并将其与商用玻璃粉或硼硅酸盐玻璃混合得到最终稳定废物,在 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行长达150 d的浸出实验。结果表明,模拟废盐的浸出率随着温度的升高而增加;在方钠石和SAP基体中加入玻璃粉增强了基体的保留能力,SAP与玻璃粉的混合显示出最佳的基质元素及裂片元素的保留性能^[65]。

3 总结和展望

直接固化处理操作步骤相对简便,耗费物资较少,但由于操作过程中仍存在 Cl^- ,会导致金属氯化物在高温固化烧结过程中挥发,产生高温废

气,对设备及产物造成损坏。此外,最终生成的陶瓷废物中包含了大量 Cl^- ,降低了废物包容量,增大了地质储存废物量。间接固化处理方法是先脱氯再固化,需将氯化物进行脱氯处理,脱氯后的废物可采用常规玻璃进行固化,稳定性更好。将氯化物转化为磷酸盐是通过生成磷酸盐沉淀的方式使部分裂片元素分离,这种方法简单但处理能力有限,若要完全去除废熔盐中的有害金属,需要采用多种磷酸盐沉淀;将氯化物转化为氧化物是将氯化物与KOH或 H_3BO_3 反应生成氧化物沉淀,由于各种元素的水溶性不同,水溶性较大的氧化物难以分离;SAP脱氯固化法处理氯化物熔盐的效率较好,脱氯率及废物包容量高,稳定性及抗浸出性能强,存在的问题是制作SAP材料时及脱氯过程中有废气产生,需要废气处理装置。综合以上方法来看,SAP脱氯固化法是相对较好的一种处理方法,但后续研究需针对消除其废气产生及废气处理进行优化,可通过原料替换,例如用氢氧化铝代替六水氯化铝,及采用氯气收集装置回收氯气加以利用。

作为核能发展大国,我国快堆技术迅速发展,掌握先进高效的乏燃料干法后处理技术是我国面临的一大挑战。为了我国核能技术的发展,我国需要大力支持干法后处理技术中的研究发展,在现有废熔盐处理方法的基础上,掌握基本废熔盐处理方法并改善其不足之处,例如大部分方法存在的二次废气及废物包容量问题,可通过原料替换及配比优化等方法降低二次废气毒性及增大废物包容量。按照我国核能发展规划,示范快堆将于2025年投入商业使用,因此,我国需要在有限

的时间内开展针对干法后处理产生的废熔盐处理的基础研究,主要针对含氯废熔盐直接固化、转化固化、新固化技术等方面发展,如研究新型废熔盐包容基材及新型转化材料和玻璃固化材料,建立相应的研究平台,开通经费资助渠道,对此研究进行系统规划和长远安排,以期我国在该领域能够处于世界领先水平。

参考文献:

- [1] 汤旸. 核能发电的优势与发展前景[J]. 科技展望, 2016, 26(28): 113.
- [2] 孙光兰, 段龙方, 董春颖. 浅谈能源危机之核能利用[J]. 北华航天工业学院学报, 2016, 26(5): 3-6.
- [3] 顾忠茂, 叶国安. 先进核燃料循环体系研究进展[J]. 原子能科学技术, 2002, 36(2): 160-167.
- [4] 唐浩. 乏燃料中稀土在熔盐中电沉积过程机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2014.
- [5] Tiznobaik H, Shin D. Enhanced specific heat capacity of high temperature molten salt-based nanofluids[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 57(2): 542-548.
- [6] 王宏渊. 我国快堆闭式核燃料循环体系的现状及展望[J]. 能源工程, 2013(5): 8-12.
- [7] 江浩, 邱孝熹, 李大明, 等. 从 Purex 流程中放废液中回收和纯化铀、钚、钍的研究[J]. 原子能科学技术, 1985, 19(2): 202-206, 152.
- [8] Nagarajan K, Reddy B P, Ghosh S, et al. Development of pyrochemical reprocessing for spent metal fuels[C]//Proceedings on Asian Nuclear Prospects, Mamallapuram, India, 10-13 October, 2010. 2010: 431-436.
- [9] 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(z1): 35-44.
- [10] 唐浩, 任一鸣, 邵浪, 等. 熔盐电解法乏燃料干法后处理技术研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2017, 39(6): 385-396.
- [11] 张凯, 肖益群, 林如山, 等. 俄罗斯氧化物乏燃料电沉积流程研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(3): 233-241.
- [12] Herrmann S D, Li S X, Simpson M F, et al. Electrolytic reduction of spent nuclear oxide fuel as part of an integral process to separate and recover actinides from fission products[J]. Sep Sci Technol, 2006, 41(10): 1965-1983.
- [13] Laidler J J, Battles J E, Miller W E, et al. Development of pyroprocessing technology[J]. Prog Nucl Energ, 1997, 31(1-2): 131-140.
- [14] Lee H, Park G, Kang K, et al. Pyroprocessing technology development at KAERI[J]. Nucl Eng Technol, 2011, 43(4): 317-328.
- [15] Hudry D, Bardez I, Rakhmatullin A, et al. Synthesis of rare earth phosphates in molten LiCl-KCl eutectic: application to preliminary treatment of chlorinated waste streams containing fission products[J]. J Nucl Mater, 2008, 381(3): 284-289.
- [16] Priebe S, Bateman K J. The ceramic waste form process at Idaho National Laboratory[J]. Nucl Technol, 2008, 162(2): 199-207.
- [17] Soucek P, Malmbeck R, Mendes E, et al. Exhaustive electrolysis for recovery of actinides from molten LiCl-KCl using solid aluminium cathodes[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 286(3): 823-828.
- [18] Ackerman J P, Johnson T R, Chow L S, et al. Treatment of wastes in the IFR fuel cycle[J]. Prog Nucl Energ, 1997, 31(1/2): 141-154.
- [19] Metcalfe B L, Donald I W. Candidate waste forms for the immobilization of chloride-containing radioactive waste[J]. J Non-Cryst Solids, 2004, 348: 225-229.
- [20] Tomilin S V, Lukinykh A N, Lizin A A, et al. Investigation of the incorporation of spent alkali chloride melt in ceramic[J]. Atomic Energy, 2007, 102(3): 217-222.
- [21] Davis J, Vance E R, Chironi I, et al. Candidate waste forms for immobilisation of waste chloride salt from pyroprocessing of spent nuclear fuel[J]. J Nucl Mater: Materials Aspects of Fission and Fusion, 2012, 420(1/3): 396-404.
- [22] Tan S H, Hand R J. Incorporation and phase separation of Cl in alkaline earth aluminosilicate glasses[J]. J Nucl Mater: Materials Aspects of Fission and Fusion, 2018, 507: 135-144.
- [23] Ilyukhina N S, Panomaryova I Y, Lashchenova T N, et al. Solubility of sulfate and chloride ions in borosilicate melts at vitrification of intermediate-level radioactive wastes[C]//WM2010 Conference, Phoenix A Z, March 7-11, 2010.
- [24] 刘丽君. 国外乏燃料高温冶金后处理产生废物的处理方法[J]. 辐射防护, 2008, 28(3): 184-188.
- [25] Bohre A, Avasthi K, Pet'kov, et al. Vitreous and crystalline phosphate high level waste matrices: present status and future challenges[J]. J Ind Eng Chem, 2017, 50: 1-14.
- [26] Audubert F, Carpena J, Lacout J L, et al. Elabora-

- tion of an iodine-bearing apatite iodine diffusion into a $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ matrix[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 95(1/2): 113-119.
- [27] Borhade A V, Dholi A G, Tope D R, et al. Solvothermal synthesis and crystal structure of aluminogermanate halide sodalites using organic solvent[J]. *Indian J Pure Ap Phys*, 2012, 50(8): 576-582.
- [28] Lexa D, Leibowitz L, Kropf J. On the reactive occlusion of the (uranium trichloride+lithium chloride +potassium chloride) eutectic salt in zeolite 4A[J]. *J Nucl Mater*, 2000, 279(1): 57-64.
- [29] Lambregts M J, Frank S M. Characterization of cesium containing glass-bonded ceramic waste forms[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2003, 64(1-3): 1-9.
- [30] Ebert W L, Lewis M A, Johnson S G. The precision of product consistency tests conducted with a glass-bonded ceramic waste form[J]. *J Nucl Mater*, 2002, 305(1): 37-51.
- [31] Morss L R, Lewis M A, Lichmann M K, et al. Cesium, uranium, and plutonium behavior in glass-bonded sodalite, a ceramic nuclear waste form[J]. *J Alloy Compd*, 2000, 303-304: 42-48.
- [32] Lichmann M K, Reed D T, Kropf A J, et al. EXAFS/XANES studies of plutonium-loaded sodalite/glass wasteforms[J]. *J Nucl Mater*, 2001, 297(3): 303-312.
- [33] Shaltry M, Phongikaroon S, Simpson M F, et al. Ion exchange kinetics of fission products between molten salt and zeolite-A[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 152: 185-189.
- [34] Leturcq G, Grandjean A, Rigaud D, et al. Immobilization of fission products arising from pyrometallurgical reprocessing in chloride media[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 347(1/2): 1-11.
- [35] Riley B J, Peterson J A, Kroll J O, et al. Immobilization of $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ pyroprocessing salt wastes in chlorosodalite using glass-bonded hydrothermal and salt-occlusion methods[J]. *J Nucl Mater*, 2018, 502: 236-246.
- [36] Metcalfe B L, Donald I W, Scheele R D, et al. The immobilization of chloride-containing actinide waste in a calcium phosphate ceramic host: ageing studies[J]. *MRS Proceedings*, 2004, 824: CC4. 8. 1-CC4. 8. 6.
- [37] Metcalfe B L, Donald I W, Scheele R D, et al. Preparation and characterization of a calcium phosphate ceramic for the immobilization of chloride-containing intermediate level waste[J]. *MRS Proceedings*, 2002, 757: II6. 6. 1-II6. 6. 7.
- [38] Donald I W, Metcalfe B L, Greedharee R S. A glass-encapsulated ceramic wasteform for the immobilization of chloride-containing ILW: formation of halite crystals by reaction between the glass encapsulant and ceramic host[J]. *MRS Proceedings*, 2002, 713: JJ2. 1. 1-JJ2. 1. 5.
- [39] Fong S K, Donald I W, Metcalfe B L. Development of a glass-encapsulated calcium phosphate wasteform for the immobilization of actinide and halide containing radioactive wastes from the pyrochemical reprocessing of plutonium metal[J]. *J Alloy Compd*, 2007, 444-445: 424-428.
- [40] Michie E M, Grimes R W, Boccaccini A R. Hot-pressed phosphate glass-ceramic matrix composites containing calcium phosphate particles for nuclear waste encapsulation[J]. *J Mater Sci*, 2008, 43(12): 4152-4156.
- [41] Donald I W, Metcalfe B L, Fong S K, et al. A glass-encapsulated calcium phosphate wasteform for the immobilization of actinide-, fluoride-, and chloride containing radioactive waste from the pyrochemical reprocessing of plutonium metal[J]. *J Nucl Mater*, 2007, 361: 78-93.
- [42] Donald I W, Metcalfe B L. Thermal properties and crystallization kinetics of a sodium aluminophosphate based glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 348: 118-122.
- [43] Sengupta P. A review on immobilization of phosphate containing high level nuclear wastes within glass matrix-present status and future challenges[J]. *J Hazard Mater*, 2012, 235-236: 17-28.
- [44] Donald I W, Metcalfe B L, Fong S K, et al. The influence of Fe_2O_3 and B_2O_3 additions on the thermal properties, crystallization kinetics and durability of a sodium aluminum phosphate glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352(28-29): 2993-3001.
- [45] Metcalfe B L, Donald I W, Fong S K, et al. Ageing of a phosphate ceramic used to immobilize chloride contaminated actinide waste[J]. *J Nucl Mater*, 2009, 385(2): 485-488.
- [46] Lavrinovich Y G, Kormilitsyn M V, Konovalov V I, et al. Vitrification of chloride wastes in the pyroelectrochemical method of reprocessing irradiated nuclear fuel[J]. *Atom Energy*, 2003, 95(5): 781-785.
- [47] Lavrinovich Y G, Kuzin M A, Kormilitsyn M V, et al. Combined vitrification of chloride and phosphate wastes by pyroelectrochemical reprocessing of

- nuclear fuel[J]. *Atom Energy*, 2006, 101(6): 894-896.
- [48] Mesko M G, Day D E. Immobilization of spent nuclear fuel in iron phosphate glass[J]. *J Nucl Mater*, 1999, 273(1): 27-36.
- [49] Donze S, Montagne L, Palavit G. Thermal conversion of heavy metal chlorides (PbCl_2 , CdCl_2) and alkaline chlorides (NaCl , KCl) into phosphate glasses[J]. *Chem Mater*, 2000, 12(7): 1921-1925.
- [50] Ikeda Y, Takashima Y, Kobayashi H, et al. Conversion reactions of metal chlorides into oxides with boric acid applicability to the vitrification of molten salt wastes generated in pyro-reprocessing process[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1995, 32(11): 1138-1145.
- [51] 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[J]. *J Nucl Mater*, 2003, 323(1): 49-56.
- [52] Volkovich V A, Griffiths T R, Thied R C. Formation of lanthanide phosphates in molten salts and evaluation for nuclear waste treatment[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5(14): 3053-3060.
- [53] 魏百聪. 沉淀法净化熔盐的电化学检测及废物的玻璃化处理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
- [54] 梁红彦. 乏燃料电冶金废熔盐中放射性核素的脱除与固化[D]. 南宁: 广西大学, 2015.
- [55] Lee W E, Ojovan M I, Stennett M C, et al. Immobilisation of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics[J]. *Adv Appl Ceram*, 2006, 105(1): 3-12.
- [56] Park H S, Cho I H, Eun H C, et al. Characteristics of wasteform composing of phosphate and silicate to immobilize radioactive waste salts[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(5): 1932-1939.
- [57] Park H S, Kim I T, Kim H Y, et al. Stabilization/solidification of radioactive molten salt waste via gel-route pretreatment[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(4): 1345-1351.
- [58] Park H S, Kim I T, Cho Y Z, et al. Characteristics of solidified products containing radioactive molten salt waste[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(21): 7536-7542.
- [59] Kim I T, Park H S, Park S W, et al. Alternative technology for the treatment of waste LiCl salt by using gelation with a Si-P-Al material system and a subsequent thermal conditioning method[J]. *Nucl Technol*, 2008, 162(2): 219-228.
- [60] Park H S, Kim I T, Kim H Y, et al. Immobilization of radioactive salt waste into silica-based waste from via chemical conversion[J]. *Nucl Technol*, 2010, 172(3): 287-294.
- [61] Kim N Y, Cho I H, Park H S, et al. Dechlorination/solidification of LiCl waste by using a synthetic inorganic composite with different compositions[J]. *J Nucl Fuel Cycle Waste Technol*, 2016, 14(3): 211-221.
- [62] Lee K R, Park H S, Cho I H, et al. De-chlorination and solidification of radioactive LiCl waste salt by using $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (SAP) inorganic composite including B_2O_3 component[J]. *The Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34(9): 2390-2396.
- [63] Lee K R, Riley B J, Park H S, et al. Investigation of physical and chemical properties for upgraded SAP($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$) waste form to immobilize radioactive waste salt[J]. *J Nucl Mater*, 2019, 515: 382-391.
- [64] De Angelis G, Capone M, Fedeli C, et al. A new matrix for conditioning chloride salt wastes from the electrorefining of spent nuclear fuel[J]. *Adv Sci Technol*, 2014, 3585(188): 97-102.
- [65] Mauro C, Elena M, Marcol G, et al. An experimental study on sodalite and SAP matrices for immobilization of spent chloride salt waste[J]. *J Nucl Mater*, 2018, 499: 512-527.