

“放射性核廢料玻璃化”

一項成熟的製程



自50年代以來，“玻璃化”方法已被證明是冷卻固化來自於用過核燃料再處理運作產生之高階放射性廢物所不可缺少的技術。事實上，這些高階的放射性裂變產物(*Fission Product, FP*)儘管它們只佔總放射性廢物體積的一小部分，卻含有總放射性活性的96%。很快地，無論是在法國和國外各地(包括美國、俄羅斯、英國、德國、日本等)，玻璃基體已成為包封高階放射性廢物必不可少的成分。事實上，玻璃能包封放射性元素，不是僅僅只是經由外表包裹它們，乃是透過氧化物形成的化學鍵所組成的玻璃非晶狀組織結構，牢牢地牽制了這些放射性元素的活動。

在玻璃中的用過核燃料

1978年首次工業級玻璃化生產線於法國 **Marcoule** 正式投產，當時在 **Marcoule** 的玻璃化設施，主要是為了處理來自於石墨緩衝氣冷式反應器其經過再處理後的用過核燃料所產生之高階放射性廢物，俾提供解決方法。今天，有六條生產線在 **La Hague** 的 **R7** 和 **T7** 設施廠房中進行營運。這些設施已分別於1989年和1992年開始運作，主要是以玻璃化處理來自於壓水式反應器產出之高階放射性廢物。這些設施也能為來自於用過核燃料再處理活動所產生的高階放射性廢物提供玻璃固化的解決方法，並成為全球的工業標準。

當前營運中的工業級連續性玻璃化製程，係由兩個不同的階段所構成。第一階段涉及在 400 °C 溫度下，乾燥並焙燒液態的高階放射性裂變產物；接下來是煅燒融化階段，其間玻璃化佐劑（玻璃基材）和經焙燒過的高階放射性裂變產物被均勻混合，然後倒入一個被加熱至大約 1100 °C 的金屬容器中煅燒融化之。

獨特的經驗回饋

15年來，產業化方式經營的這些設施都提供了獨特的經驗回饋，並以展現了法國在玻璃化製程的成熟度。然而，其中之材料和製程必須根據需要持續進行調整，譬如：根據待處理的用過核燃料之特質演化來優化玻璃的數量（因為更高的燃耗率可能伴隨產生更多的 α -發射源濃度於玻璃中）、以往處理的用過核燃料所圍阻之高階放射性裂變產物，以及所處理的長壽期中階放射性核廢物(LL-IL)等。

為了因應這些挑戰，將摻雜了 α -發射源的放射性廢物予以玻璃化之研究，目前正在進行試驗中。新配方的玻璃已經被研發出來，它是依據將被處理之放射性廢物的自然本質以及玻璃化新技術予以優化，這使玻璃化製程能夠在更高的融合溫度下進行。

探索行動是從亞維儂 (Avignon)附近開始的

目前用於 Areva 公司 La Hague 工廠的玻璃化製程是在法國 **Marcoule** 誕生的。在法國原子能及替代能源署(CEA) **Marcoule** 實驗室的許多科學家、技術人員和工程師都參與了有關玻璃之配方、特性規格化和優化的研究，俾開發能夠熔化放射性廢物和其玻璃化基材之技術，並展示它們在玻璃固化冷卻後的長期行為表現(諸如：熱穩定性、化學穩定性、抗自發輻射性)。

放射性元素被納入玻璃的結構中，它並不是簡單的表面被覆而已，而是在原子尺度裡的牽制及圍阻。玻璃化技術的研發檢驗利用了範圍相當廣泛的技能和許多的專家們，包括化學家、物理學家、物理和化學材料科學家、地質學家、地質化學家、電腦模擬程式設計師、數學家和計算機科學家等。

研究與發展(R&D)是圍繞著以下四個主要的領域進行研究：

- 發展適合不同類型放射性廢物的玻璃配方。
- 持續精進目前在 La Hague 使用的技術—**熱坩堝²**—俾支持產業界，並於2010年在 La Hague 建設並安裝完成一項新技術，即所謂的**冷坩堝²**。
- 研究玻璃固化後的長期行為表現。
- 發展未來的新製程，例如，該技術的優點之一將會是能夠處理一個更寬廣範圍的放射性廢物。

玻璃配方

用於圍阻作用的玻璃配方是爲了遏制放射性物質釋出而作出的特殊材料，其化學成分是為了兼容該將被玻璃化的放射性廢物特性及優化其物理與化學性質而作出改進。這些屬性無論是處於熔融狀態和固體狀態下都必須符合一定的規格要求。

爲了設計可圍阻來自於再處理 UOX 燃料所產生之放射性裂變產物，法國在本世紀的 80 年代裡進行了一個龐大的研究計畫。該項研發計畫一直持續到今天(調整爲發展適用於冷坩堝玻璃化製程的玻璃配方)，發展適用於玻璃化處理來自再處理高燃耗度核燃料所產生之高階放射性污水新配方，處理氣冷式反應器(GCR)的金屬核燃料和來自除役設施之污水。

每一批次有關圍阻玻璃配方成分的決定，是根據下列三個需求目標之間達成妥協的結果：(1)該玻璃的化學靈活性，因爲它必須在原子尺度下有超過 30 個化學元素插入到它的結構中；(2)玻璃化的技術可行性；和 (3)玻璃包封後長期良好的行為表現，它必須確保能夠圍阻放射性元素釋出。

有關可玻璃化混合物的物理和化學性質的知識是必需的，諸如：放射性廢物元素在玻璃的溶解度、玻璃熔融原理及其電氣和熱傳導性質、放射性裂變產物的結構，以及玻璃的結構等。

在實驗室階段裡，玻璃配方的研製是在 1100-1300 °C 的溫度之間混合不同的化學成分，歷時三個小時完成的，然後進行分析以確認其符合品質要求。之後，進行工業規模的試驗來驗證該配方。這個制定玻璃配方的過程，從開發科學方程式到完成產業的驗證，發展期程可長達 6 年。

在冷坩堝直接誘發電漿熔融進行玻璃化的原理

通過直接誘發產生的熔解融合，包括將欲加熱之玻璃置放於一個電感器創建的可變電磁場中，就在這電磁場裡誘導電流在物材中，靠著焦耳效應反覆地散發能量加熱使該物材熔化。在直接誘發感應期間，欲將之熔化的物材可以直接被加熱，而不會對坩堝加熱。事實上，在此同時，坩堝是以循環的水來進行冷卻，並以區塊分割來確保其對於電磁場的相對穿透性。

在冷坩堝進行熔融的技術具有重大的優點。首先，熔融爐裡的冷卻效果將導致形成一層很好的濃縮玻璃，它不但保護坩堝同時會阻止其被熔融的玻璃侵蝕。此外，透過直接感應在熔融玻璃浴盆中加熱，可允許使用更高的溫度。也因此，新的且更高性能的放射性廢物圍堵矩陣將可以被設計出來。在此同時，玻璃配方和控制冷坩堝玻璃化製程的可行性展示，已經被證實可以分別用來處理儲存於美國 **Hanford** 場址、中國 **Guangyuan**、英國 **Aldermaston**、以及義大利 **Saluggia** 的高階放射性污水。

玻璃化製程發展的下一階段是，通過直接餵入高階的放射性裂變產物於玻璃浴盆中，俾去除單獨煅燒的階段。此舉將有助於大幅度地減少產生二次廢物，並減輕對屏蔽腔室的維護工作。為了直接在熔爐中執行蒸發、乾燥、煅燒和熔化等各階段，有必要增加熔爐的直徑。目前一個新設計的大口徑冷坩堝熔爐正在開發中，並且一個配備了先進冷坩堝 (CFA)，直徑 1.1 米的測試設施已於 2001 年啓用運轉。在適合於產業應用的條件之下，增加熔爐的內在表面積，亦意味著增加其再處理的能量。尤其是，今天，長壽期中階放射性核廢物(LL-IL)存在的數量比高階長壽期放射性裂變產物(FP)多很多。

玻璃的長期行為表現研究

在幾千年的時間以後，被包封圍阻於玻璃內的核廢料將變成什麼？有關此等玻璃的長期行為表現，這個課題正在 CEA 的實驗室進行研究中。它牽涉到能夠更透徹地了解玻璃隨著時間的推移，其所遭受到自發輻射損害的同時，對其本身之特性演化的影響。

玻璃是否會因此而變得脆弱、腫脹等？玻璃與水之間的接觸反應將是如何？如何才能對老化 10,000 年的玻璃進行研究，而不必等待這麼長的一段時間？

最簡單的方法是，在屏蔽的腔室裡把 鈾 - 234 元素放進玻璃內。這種同位素是一種短半衰期的鈾系元素，利用它可以用人為的方式將玻璃老化。正因為如此，技術人員和工程師正在分析放射性玻璃隨著時間推移的演變。正當我們深化此等基本知識的同時，這項研究也回應了產業界對生產承載更大 α -發射源玻璃的需求。

這些玻璃已經被進行廣泛且深入的研究，以便驗證它們在這麼長的時間還能夠保持其所有包封圍阻之性質。今天，感謝 CEA 的研究成果，AREVA 已經獲得法國核安全管理機構(ASN) 的授權，來生產更多的此等高承載型玻璃。

在實驗室裡開發創新的玻璃化處理製程

在這個單位，未來的玻璃化製程是針對更廣泛種類的放射性廢物作設想和產製。其中的一個玻璃化製程被稱為 *Shiva*²。該製程可以處理多種類型的放射性廢物，包括低階和中階長壽期放射性廢物：有機廢物如廢塑料，以及無機廢物、液體廢物、固體廢物，甚至金屬廢物。該系統是多功能的，結合三種操作於同一基台設備上，包括：放射性廢物焚燒、玻璃化和廢氣體的燃燒後熱處理。這對在屏蔽腔室中的工業應用提供了一個簡潔有力且實用的保證。

目前，*Shiva* 的每個組件採取個別研發的 - 無論是電漿火炬、坩堝或誘發組件 - 其各項技術均已日漸達到成熟的階段。在過去的幾年裡，工作團隊一直以電漿火炬的可靠度作為研究重點，其目標是要在極高的溫度下獲得一個可靠的、很長的電漿火炬運轉時間。

他們的接下來的試驗是什麼呢？那將會是一連串的整体驗證測試，以驗證該製程的耐久性以及其具有產業運用價值的代表性。AREVA 工業集團似乎也很有興趣將此類型的玻璃化製程作為建設未來玻璃化工廠的替代方案。

一個永遠持續發展的學科

這些對玻璃化技術的研究和技能顯然已演變成為一個科學上的和工業上的功能需求，就像是 AREVA 2010 年的玻璃化計畫。這項計畫已獨佔了在 *Marcoule* 的許多技術人員、研究人員和工程師。這種新方法被稱為冷坩堝技術，是一項 CEA 實驗室已開發完成的技術。它將使一個更廣泛種類的放射性廢物被納入同一個包封裝置中，如此，將更進一步減少放射性廢物的體積以及提高 La Hague 設施的生產力。

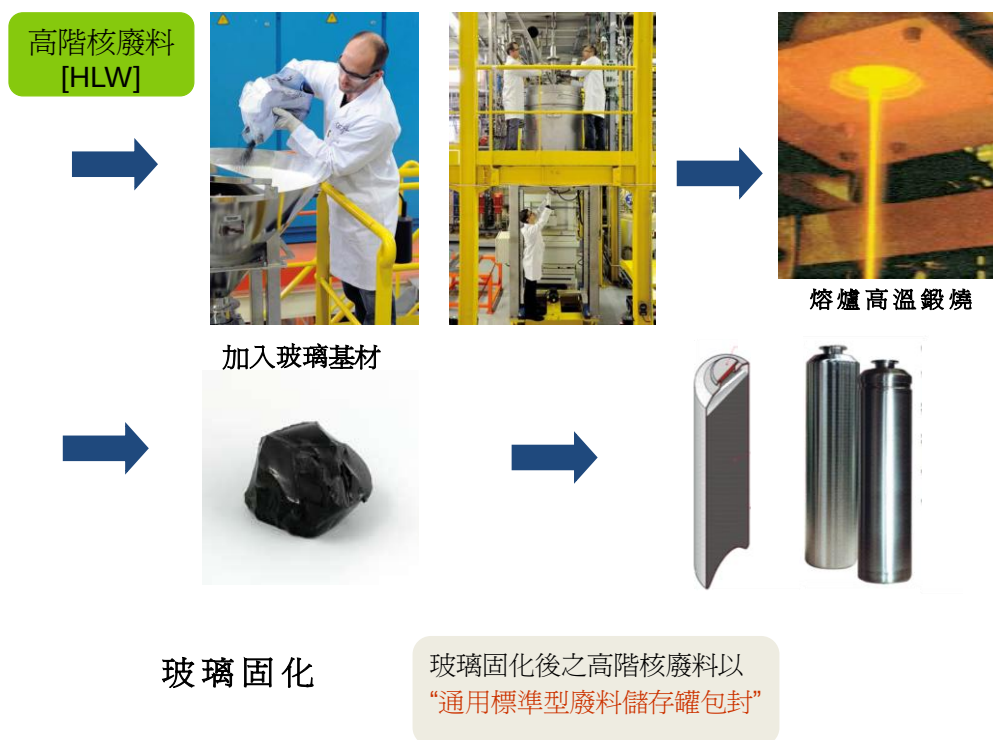
這些，對於一直追求提高生產率和經濟利益的產業界是相當具有吸引力的資產。

在 2008 年底，為創建一個共同研究玻璃化的實驗室 CEA 研發部門與 AREVA 簽署了一項合作開發意向書，俾結合這一領域的技能和知識。該實驗室將加強 CEA 與 AREVA 之間的聯繫，並強化他們在放射性廢物玻璃化領域作為世界領導者的地位。

其他許多國家，如美國，對 CEA 的玻璃化技術研究有興趣，尤其是冷坩堝技術。因此，在國際舞台上，這項技術可能很快會成為放射性廢物玻璃化的一個標準。

參考資料：CEA NEWS, “VITRIFICATION, a mature process”, Summer 2010.

玻璃固化處理流程



[註解]

1. 何謂玻璃化 (Vitrification)?

玻璃化之內涵涉及將原子裂變產物之放射性元素予以玻璃固化的解決方法，係通過捕捉放射性元素將之固定於硼矽酸鹽礦物玻璃中。這樣的處理帶來一系列的放射性或非放射性陽離子之氧化轉換反應，然後成為整個玻璃固化體其玻璃體網絡形成的各個組成部分。目前產製之放射性廢物包封容器其長期阻抗效能是完全可以被理解的。此種將放射性廢物轉變並固化於玻璃中的方法必須經過三個階段。首先，以蒸發來去除水份。下一步，運用焙燒（約 400-500°C）來分解一個部分鹽並將其陽離子轉換成氧化物或硝酸鹽。在最後的階段裡，玻璃化完成了所有鹽份的分解，在活動過程中氧化物彼此相互發生反應，並在溫度為攝氏 1000°C 至 1200°C 的環境中完全玻璃化。

2. 玻璃化製程：

今日, 熱坩堝技術 (The hot crucible)

首先，裂變產物將被放入一個金屬容器內煅燒，然後加入碎玻璃基材，加熱到攝氏 1100 度左右一起熔化，再將所得的熔融混合物倒入一個鋼容器中予以冷卻固化。

2010年, 冷坩堝技術 (The cold crucible)

此種技術已不再需要有一個金屬容器與熔融的玻璃直接接觸。在冷坩堝裡，玻璃本身就作為一個坩堝。由於冷卻效果它的外圍仍是固體，內部則由於電氣誘發加熱而進行熔融。

未來, 先進的玻璃化混合型系統製程 (Shiva^{*})

在一個電漿爐腔室內，兩個電漿火炬將被引入到一個玻璃浴盆上，對置於其中的放射性廢物進行燃燒熔融，並在冷坩堝中維持熔融狀態。此等放射性元素因此而逐步地融入玻璃中，最後這些經玻璃化的熔融物質將被倒在包封容器內予以冷卻固化。

^{*} **Shiva:** Système Hybride de Vitrification Avancée (Hybrid System for Advanced Vitrification)