基于先进固化技术“SIAL®”的放射性废弃物处理

Radioactive Waste Treatment Using the Advanced “SIAL® ” Solidification Technology

关根　伸行 SEKINE, Nobuyuki　　见上　　寿 MIKAMI, Hisashi　　小野崎 公宏 ONOZAKI, Kimihiro

地聚合物作为放射性废弃物处理的固化材料，与水泥相比，物理性质和化学性质更稳定，对放射性核素和重金属等封闭性更佳，因此备受关注。为了将使用了地聚合物的先进固化技术“SIAL®”应用于日本国内，富士电机利用核电站产生的过滤淤泥和用过的离子交换树脂在日本国内进行了首次实证试验。经确认，放射性废弃物填充至 40wt% 的固化体，其压缩强度高于填埋处理要求数值。另外，还确认了典型放射性核素的分配系数满足填埋设施设定值，结果良好。

Geopolymer has been attracting attention as a solidifying agent for radioactive waste treatment because it is physically and chemically more stable than cement and provides better confinement of radionuclides and heavy metals. Fuji Electric conducted the first demonstration test in Japan using the filter sludge and spent ion exchange resin disposed by nuclear power plants to facilitate the application of the geopolymer-based advanced solidification technology“ SIAL®”. We confirmed that solidified products filled with radioactive waste up to 40 wt% had higher compressive strength than required for geological disposal. In addition, we confirmed that the partition coefficients of representative radionuclides sufficiently satisfied the configuration values for geological disposal facilities.

1　引言

核电站可稳定地供应大量电力。另一方面，核电站在运行过程中会产生浓缩废液等液体状废弃物和用过的离子交换树脂等固体状废弃物等放射性废弃物。这些放射性废弃物可通过水泥、沥青、塑料等固化材料稳定固化在圆筒罐内，作为废弃物于青森县六所村日本原燃株式会社的六所低强度放射性废弃物填埋中心进行填埋处理。

目前，水泥正在成为主流放射性废弃物固化材料，而作为新型固化材料，与水泥同样为无机类材料的地聚合物近年来也备受瞩目。与水泥相比，该材料具有物理性质和化学性质稳定，对放射性核素和重金属等封闭性好等特点。

在国外，AllDeco Ltd.（现 Jacobs 公司）开发了使用地聚合物的先进固化技术“SIAL®”〈注 1〉，并于 2003 年和 2006 年分别获得斯洛伐克共和国核监管局（UJD SR）和捷克共和国核安全局（SUJB）的放射性废弃物处理固化材料许可，在全球首次应用于放射性废弃物处理。为了将 Jacobs 公司拥有的 SIAL® 应用于日本国内的放射性废弃物处理，富士电机正在推进相关技术的开发。本文对该技术的特点及实证试验进行介绍。

2　“SIAL®”的特点

地聚合物是由硅铝粉和碱性二氧化硅溶液形成的无机材料的缩合物。SIAL® 用偏高岭土（SIAL–B 材料）作为硅铝粉，用水玻璃（SIAL–A 材料）作为碱性二氧化硅溶液，采用与水泥同样的方式在室温下固化。另外，SIAL® 通过优化 SIAL–A 材料、SIAL–B 材料及各种添加剂配方组成，与水泥相比，在稳定和固化含有高浓度硫酸盐和硼酸盐等无机盐的浓缩废液和含有有机物的离子交换树脂、焚烧灰和油等方面特性优异，无需进行废弃物的高填充和预处理即可直接固化。

〈注 1〉SIAL：Jacobs Slovakia s.r.o 的商标或注册商标

3　“SIAL®”的基本性能

3.1　与水泥的性能比较

为了解 SIAL® 的基本性能，通过冷试验〈注 2〉评估了钴（Co）、锶（Sr）、铯（Cs）的分配系数〈注 3〉K_d[1]，与水泥进行了性能比较。**表 1** 所示为 SIAL®（由 SIAL–A 材料和 SIAL–B 材料组成）与水泥的分配系数比较。与水泥相比，Sr 和 Cs 的封闭性高，Co 的封闭性低。但作为基本特性，已具备足够的封闭性。

$$K_d = (V/W_s) \cdot (C_0 - C_i) / C_i$$

K_d：分配系数
C_0：初始溶液中的元素浓度（ppm）
C_i：反应结束时溶液中的元素浓度（ppm）
V：溶液的体积（m^3）
W_s：固化体的重量（kg）

表 1　分配系数的比较　　初始浓度 100 ppm

	分配系数（m^3/kg）		
元素	Co	Sr	Cs
SIAL® 固化体	0.28	0.95	0.55
水泥固化体	37	0.004	0.0003

〈注 2〉冷试验：不使用放射线或放射性物质进行的预备试验或模拟试验

〈注 3〉分配系数：分配系数是表示分配平衡模型特性的指标，表示放射性核素等元素的封闭性，数值越高封闭性越高。

3.2 无机盐的固化

为调查放射性废弃物中可能含有的碳酸盐、硼酸盐、硫酸盐等无机盐对地聚合物固化的影响，使用 SIAL® 的基本配方组成进行了固化试验[2]。

首先，确认了混合后粘度的经时变化。**表 2** 所示为混合后的初始粘度。随着无机盐填充率提高，初始粘度上升。**图 1** 所示为无机盐填充率为 10wt% 时以初始粘度为基准的粘度增加率的经时变化。由**图 1** 可知，与基准未填充状态下的粘度上升变化相比，碳酸盐可促进硬化，而偏硼酸盐则延迟固化。硫酸盐则具有轻微的凝结促进效果。2 小时以后，硫酸盐粘度超过了测量上限值，因此未显示数据。由上述结果可知，无机盐对地聚合物固化的影响与以往使用水泥的趋势相同。此外，还评价了填充无机盐的固化体的压缩强度。确认无机盐填充率在 40wt% 以下时可固化。如**图 2** 所示，压缩强度虽然与 10 xt% 相比有所降低，但碳酸盐时的压缩强度为 32 MPa、偏硼酸盐时为 9.0 MPa、硫酸盐时为 10 MPa，压缩强度高于 1.5 MPa 的废弃体要求数值，具有足够的强度。此外，在使用 SIAL® 对含有这些无机盐的放射性废弃物进行固化的实际操作中，计划进一步优化填充率和配方组成，从而使固化速度、粘度和强度更适合实际操作。

表 2 初始粘度的比较

无机盐填充率 （wt%）		0	10	40
初始粘度 （Pa ・ s）	碳酸盐	3	5	10
	偏硼酸盐		9	10
	硫酸盐		21	23

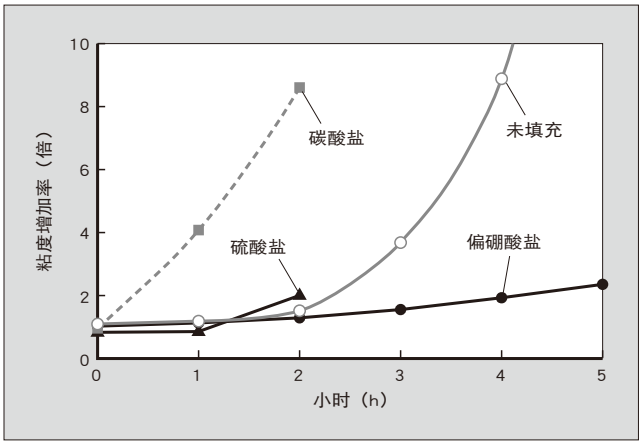


图 1 粘度增加率的比较（填充率 10wt%）

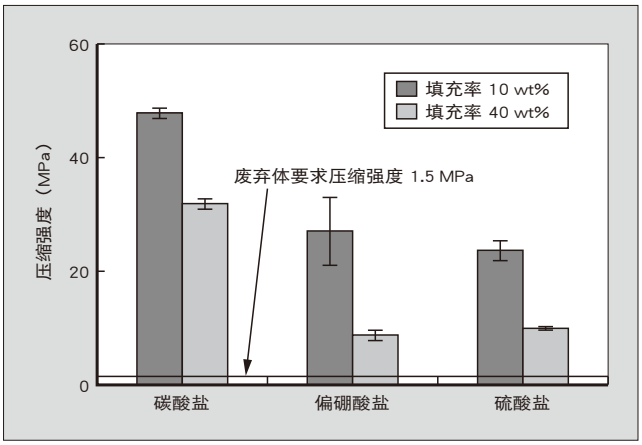


图 2 压缩强度的比较

4 放射性废弃物处理的实证试验

虽然 SIAL® 在国外的放射性废弃物处理中已经商业化，但因为日本国内的评价标准不同，所以有必要使用日本国内核电站产生的放射性废弃物进行实证试验。在日本原子力发电株式会社的协助下，利用敦贺发电站产生的放射性废弃物进行了符合日本国内标准的实证试验。

试验所使用的放射性废弃物是过滤淤泥（FS:Filter Sludge）和用过的离子交换树脂（SR:Spent Resin）。核反应堆净化系统等使用了预涂助滤剂的过滤器，FS 是含有过滤器清洗产生的助滤剂和铁锈等的淤泥状放射性废弃物。另外，SR 是离子交换树脂的放射性废弃物，用于去除液体中离子性杂质。这些放射性废弃物中含有各种放射性核素。

4.1 通过冷试验优化配方组成

为了固化放射性废弃物，需要优化每种放射性废弃物的固化材料配方组成。因此，事先使用模拟放射性废弃物试样进行了冷试验[3]。结果表明，通过优化各 FS 和 SR 模拟试样的 SIAL® 配方组成，填充率 40wt% 以下均可固化，所要求的压缩强度在 1.5 MPa 以上。

4.2 通过热试验实证 SIAL®

作为实证试验，使用**表 3** 和**图 3** 所示的放射性废弃物，按照冷试验中获得的配方进行添加了 SIAL® 的地聚合物的热试验〈注 4〉。有报告称，FS 中所含纤维素的分解物异糖酸（ISA）会大幅增高钚等 α 核素〈注 5〉的溶解度，所以担心分配系数降低，即放射性核素容易溶解。因此，我们调查了 FS 中所含 ISA 对分配系数的影响。另外，因担心实际填埋后溶出的 ISA 会对 SR 产生影响，为进一步确认，对 SR 也进行了调查。

4.3 热试验实证试验方法

(1) 放射性废弃物的固化

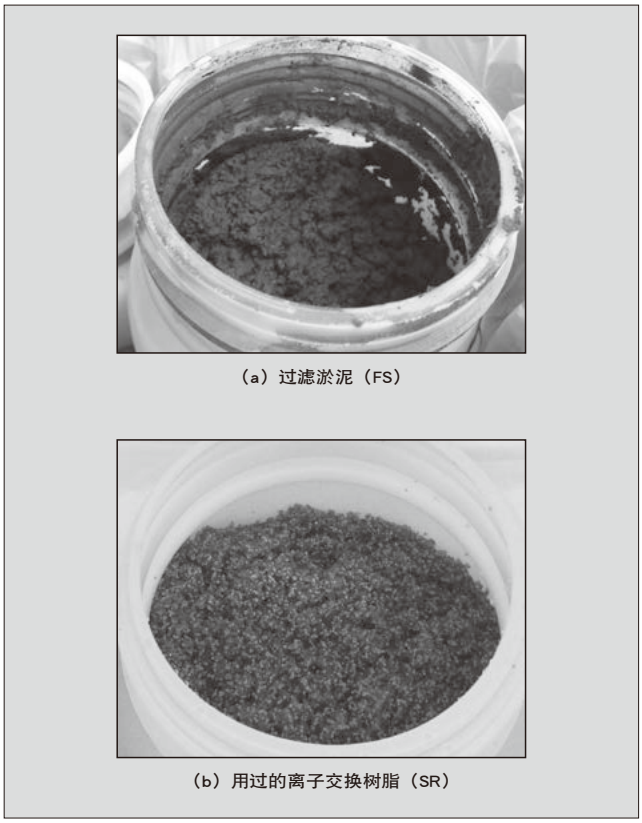
使用通过冷试验优化了配方组成的 SIAL®，固化放射性废弃物。放射性废弃物的填充率与冷试验一样，设为 40wt%。将 SIAL® 与放射性废弃物混合后，对养护 28 天后的固化体进行了性能评价。

表 3 用于热试验的放射性废弃物

	表面剂量当量率 (mSv/h)	含水率 (%)
FS	0.27	74 ～ 75
SR	0.50 ～ 0.60	52 ～ 55

〈注 4〉热试验：使用放射线或放射性物质的试验。

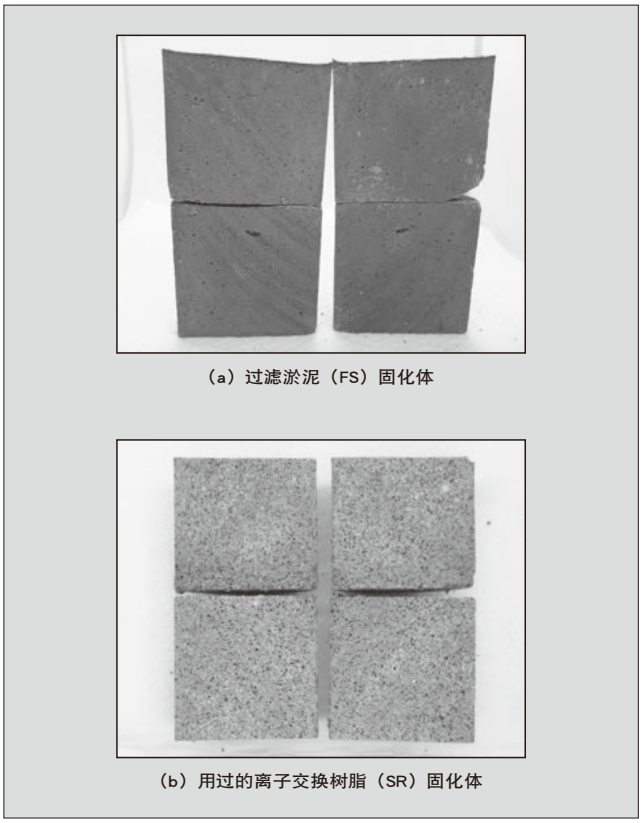
〈注 5〉α 核素：进行核分裂时放出 α 射线（He 原子核）的放射性核素



（a）过滤淤泥（FS）

（b）用过的离子交换树脂（SR）

图 3　放射性废弃物的外观



（a）过滤淤泥（FS）固化体

（b）用过的离子交换树脂（SR）固化体

图 4　固化体的截面照片（尺寸 ϕ50×100 mm）

表 4　分配系数测量条件

项目	条件
试样	FS 固化体、 SR 固化体 形状： 粒状（0.5～5 mm）
试验溶液	平衡水
固液比	固体 / 液体＝ 1/10
ISA 初始浓度	无 ISA、 10 mM
试验时间	168 小时
试验环境	氮气环境下

⑵　压缩强度

对制作的固化体，测量其单轴压缩强度。

⑶　分配系数测量试验

对典型放射性核素进行了分配系数评价。**表 4** 所示为分配系数测量条件。将 ISA 的初始浓度设定为 10 mM（M=mol/L），确保固化材料和废弃物的吸附，以及对核素浓度相对过剩（维护方）。

4. 4　结果与评价

⑴　均一性与压缩强度

图 4 所示为放射性废弃物固化体的截面照片。确认了 FS 固化体、SR 固化体已全部均匀固化。如**表 5** 所示，FS 固化体的压缩强度为 14 MPa，SR 固化体为 7.7 MPa。两者均在填埋处理所要求的压缩强度 1.5 MPa 以上，具有足够的压缩强度。

⑵　分配系数的结果

表 5　固化体的表面剂量当量率与压缩强度

	表面剂量当量率 (mSv/h)	压缩强度 (MPa)
FS 固化体	0.12	14
SR 固化体	0.08	7.7

图 5 所示为 FS 固化体和 SR 固化体的分配系数。典型的放射性核素分配系数满足“六所”低强度放射性废弃物填埋中心 3 号废弃物填埋设施的设定值，结果良好。另外，如**表 6** 所示，对 ISA 分配系数的影响，在 SR 固化体中，^{90}Sr 和全 α（放出 α 射线的全部核素）的分配系数略有降低，但所有核素均维持着比 3 号废弃物填埋设施分配系数设定值高的性能。即使是 ISA 影响最令人担心的全 α，也证实没有重大影响。

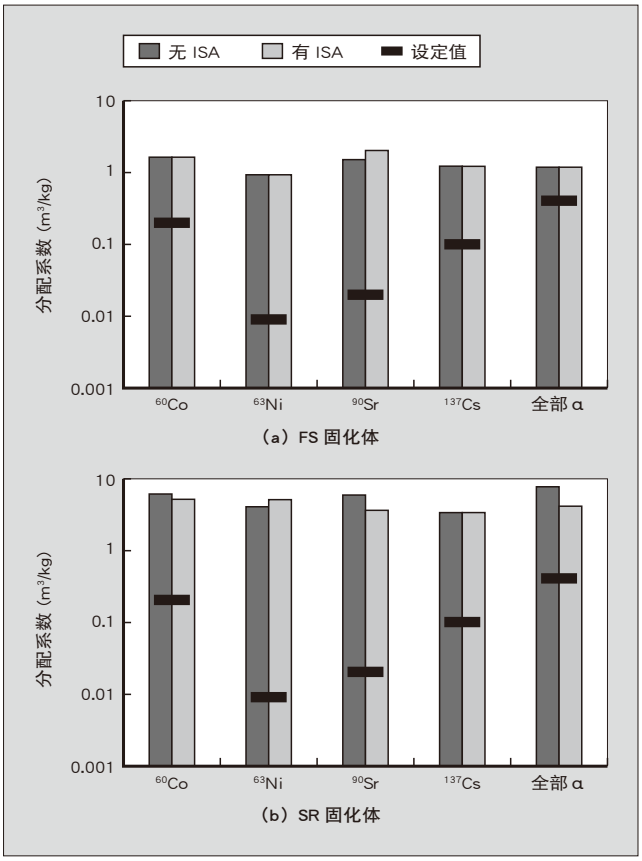


图 5　主要核素的分配系数

表 6　ISA 的影响评价结果

	分配系数的增加率 （倍）				
	^{60}Co	^{63}Ni	^{90}Sr	^{137}Cs	全部 α
FS 固化体	1.0	1.0	1.3	1.0	1.0
SR 固化体	0.9	1.2	0.6	1.0	0.5

5　后记

以上对利用先进固化技术“SIAL®”的放射性废弃物处理进行了阐述。地聚合物在国外有实际使用业绩，但在日本国内应用，如何对其中长期稳定性进行合理说明是需要解决的课题。今后，将继续对设想实际使用的 200 L 圆筒罐，进行实际规模大小的实证试验和长期性能变化评价。

放射性废弃物处理的实证试验是在日本原子力发电株式会社和 Jacobs 公司的协助下实施的。在此谨对各方所给予的合作与支持表示感谢。

参考文献

⑴　須田裕貴ほか．“固化体機能評価”．2018 年春の年会予稿集．日本原子力学会，2018, O15.
⑵　安田昌樹ほか．“SIAL® による固化阻害物質の影響評価”．2020 年春の年会予稿集．日本原子力学会，2020, B05.
⑶　関根伸行ほか．“模擬フィルタスラッジおよびイオン交換樹脂の SIAL® の固化試験”．2020 年春の年会予稿集．日本原子力学会，2020, B06.

関根　伸行
从事有机感光体材料、功率半导体密封材料的研发。现就职于富士电机株式会社发电成套设备事业本部发电事业部原子力后端技术部。日本原子力学会会员。

见上　　寿
从事放射性废弃物处理和处置技术、核辐射屏蔽评价技术、废止措施方案研讨。现为富士电机株式会社发电成套设备事业部发电事业部原子力后端技术部主查。日本原子力学会会员、日本保健物理学会会员、环境放射能除染学会会员。

小野崎 公宏
从事放射性废弃物处理和处置的工程设计业务。现为富士电机株式会社发电成套设备事业本部营业统括部营业第四部负责课长。

富士电机

Fuji Electric

＊本刊记载的公司名称及产品，有可能是各相关公司的商标或注册商标。