

放射性廃棄物のガラス固化

動力炉・核燃料開発事業団（動燃）

東海事業所 環境技術開発部

五十嵐 寛

Vitrification of Radioactive Wastes

Hiroshi Igarashi

Waste Technology Development Division, Power Reactor and
Nuclear Fuel Development Corporation(PNC), Tokai-Works

1. はじめに

原子力発電所から発生する使用済燃料には再び燃料として使用できるウランとプルトニウムが含まれる。これらの元素を発電用原子炉で再利用するための使用済み燃料再処理工程で、高レベル放射性廃液（以下高レベル廃液）が分離される。また、再処理工程からは、低レベル放射性の液体、固体廃棄物も発生する。

高レベル廃液は安定なガラス固化体に固化した後、30～50年貯蔵し地下の深い地層中に処分することが基本的な方針とされている。低レベル放射性廃棄物（以下低レベル廃棄物）についても安定な形態に減容、固化した後、超ウラン元素の含有率に応じて浅地中処分あるいは地下埋設処分等が可能と考えられている。高レベル廃液のガラス固化技術は日本を含め各国でプラント規模のガラス固化施設が廃液処理運転に入っている段階にある。低レベル廃棄物については、アスファルト固化、セメント固化等の処理が行われているが、海外では減容効果が高く、安定な固化体のひとつとしてガラス固化法の研

究が進められている。

高レベル廃液ガラス固化技術の開発経緯やガラス特性評価については、すでにいくつかの報告がある[1～4]。ここでは、国内最初の高レベル廃液ガラス固化施設である動燃・東海事業所「ガラス固化技術開発施設」(TVF: Tokai Vitrification Facility)の現況とともに、ガラス固化の高度化技術開発の現状について述べる。また、低レベル廃棄物処理へのガラス固化技術の適用についても海外の動向を中心に紹介する。

2. 高レベル廃液のガラス固化

日本における高レベル廃液ガラス固化については、動燃が中心となって国の研究機関、大学、民間企業、海外の研究機関等の協力の下に、国の方針に従って昭和50年以来研究開発を行い、1992年4月にTVFを完成した。TVFは東海再処理工場から発生する高レベル廃液を安定かつ取扱い容易な形態に固化処理し保管する施設であり、ガラス固化技術の実証を目的としている。すでにコールド試験を終え、実高レベル廃液の固化処理運転を行っている[5]。1996年6月現

在で42本のガラス固化体を製造した。TVF の設計建設にあたっては、処理・貯蔵・処分に適した性質を有するガラスの開発を目的とする基礎試験、機器開発、運転技術開発、実規模装置での安全性データの取得等を主目的とする工学試験ならびに東海再処理工場の高レベル廃液を用いたガラス固化及び固化体の物性測定を行うホット確認試験を組み合わせ実施して来ている。また、青森県六ヶ所村に計画されている日本原燃(株)のガラス固化施設にも、動燃の技術が採用されている。

2.1 高レベル廃液について

使用済燃料の再処理によって1MTU当たり0.5～1.0m³の高レベル廃液が発生する。廃液は硝酸溶液で、セシウム、ストロンチウム等の核分裂生成物(F.P.)、回収残さのウラン、プルトニウムやネプチニウム、アメリシウム等のアクチノイド元素、鉄などの腐食生成物および再処理工程で添加するナトリウム試薬が含まれている。高レベル廃液の組成例を表-1に示す。含有する放射性核種の崩壊により廃液は発熱しており、例えば、燃焼度が28,000 MWD/MTU、比出力が35 MW/MTU、炉取り出し後5.5年時点の使用済燃料を再処理した場合の廃液の発熱量はウラン1t当たり約1.4kWになる。この時の放射能は約 1.5×10^7 GBq(4×10^3 Ci)である。高レベル廃液の特徴は発熱量と放射能が高く、長半減期核種を含む多種の元素を含有していることである。

表1 An example of composition of high-level liquid waste [2]

1. 発生量	0.5～1 (m ³ /MTU)
2. 組成	(kg/MTU)
F.P. 酸化物	30
アクチノイド酸化物	7.5
Na ₂ O	30
その他の酸化物	9
HNO ₃	2～7(N)

2.2 ガラス組成と特性

高レベル廃液中の放射性核種を閉じ込めるため、各国において多くの種類の固化体が研究されてきた。仮焼体(酸化物粉末)、コンクリート固化体、リン酸ガラスやホウケイ酸ガラスなどのガラス固化体、セラミックス(SYNROC等)、結晶化ガラスなどが研究され、固化プロセスの実現性、化学的耐久性(浸出率)、廃棄物の含有量、耐放射線性、熱的安定性などの比較評価の結果、ホウケイ酸ガラスが各国で採用された。我が国においても昭和59年、原子力委員会によってホウケイ酸ガラスが選定されている。固化ガラス組成の開発は以下の点に留意して進められた。

- (1)廃棄物成分をできるだけ多量、かつ均一にガラス化できる。
- (2)ガラス熔融温度が低い。(1100～1200℃程度で熔融可能なこと)
- (3)化学的耐久性に優れている。
- (4)廃棄物成分の組成の変動に対し、許容幅が広い。
- (5)結晶化の傾向が小さい。

表-2に、固化ガラスの組成および特性の例を示した[6]。熔融工程関連ではナトリウム濃度の影響、白金族元素の影響について測定した。また貯蔵工程関連ではガラス転移点(約500℃)周辺での1年間までの加熱保持後の結晶析出状況を調べ、浸出率への影響は有意でないことが分かっている[7]。さらに地層処分環境で想定される条件を考慮して固化ガラスの化学的耐久性が調べられている[8,9]。図-1に種々の水溶液中でのガラス固化体浸出試験結果の例を示す。

2.3 ガラス固化法

高レベル放射性廃液のガラス固化法として二つの方式が工業規模で実用化されている。一つはセラミック製の熔融炉で廃液を液体のまま供給し、直接通電により加熱する方式(LFCM: Liquid-Fed Joule-Heated Ceramic Melter)であり、もう一つは廃液を仮焼炉で酸化物にしてから金属製の炉に供給し、誘導加熱により加熱

表2 Typical composition and properties of vitrified product of HLLW for the TVF

(a) Chemical composition[6]

(b) Properties

成分	組成(wt%)	物性	条件	測定値
ガラス原料成分	75.0	密度 [kg/m ³]	室温	2.74×10 ³
SiO ₂	46.7	熱膨張係数 [×10 ⁻⁷ /K]	室温~500℃	88
B ₂ O ₃	14.3	熱伝導率 [W/mK]	100℃	1.0
Al ₂ O ₃	5.0	比熱 [kJ/kg·K]	100℃	0.9
Li ₂ O	3.0	転移点 [℃]		501
CaO	3.0	粘度 [dPa·s]	1150℃	40
ZnO	3.0	浸出率 [×10 ⁻⁴ kg/(m ² ·d)]	90℃,static(MCC-1法)	2.3
廃液成分	25.0	ヤング率 [GPa]	室温	86
Na ₂ O	9.6	曲げ強度 [MPa]	W ₂₀ × ^t 10× ^t 100mm,室温 表面は切断砥石による切断面	75
P ₂ O ₅	0.3			
Fe ₂ O ₃	1.9			
NiO	0.5			
Cr ₂ O ₃	0.5			
核分裂生成物	9.8			
アクチノイド	2.4			

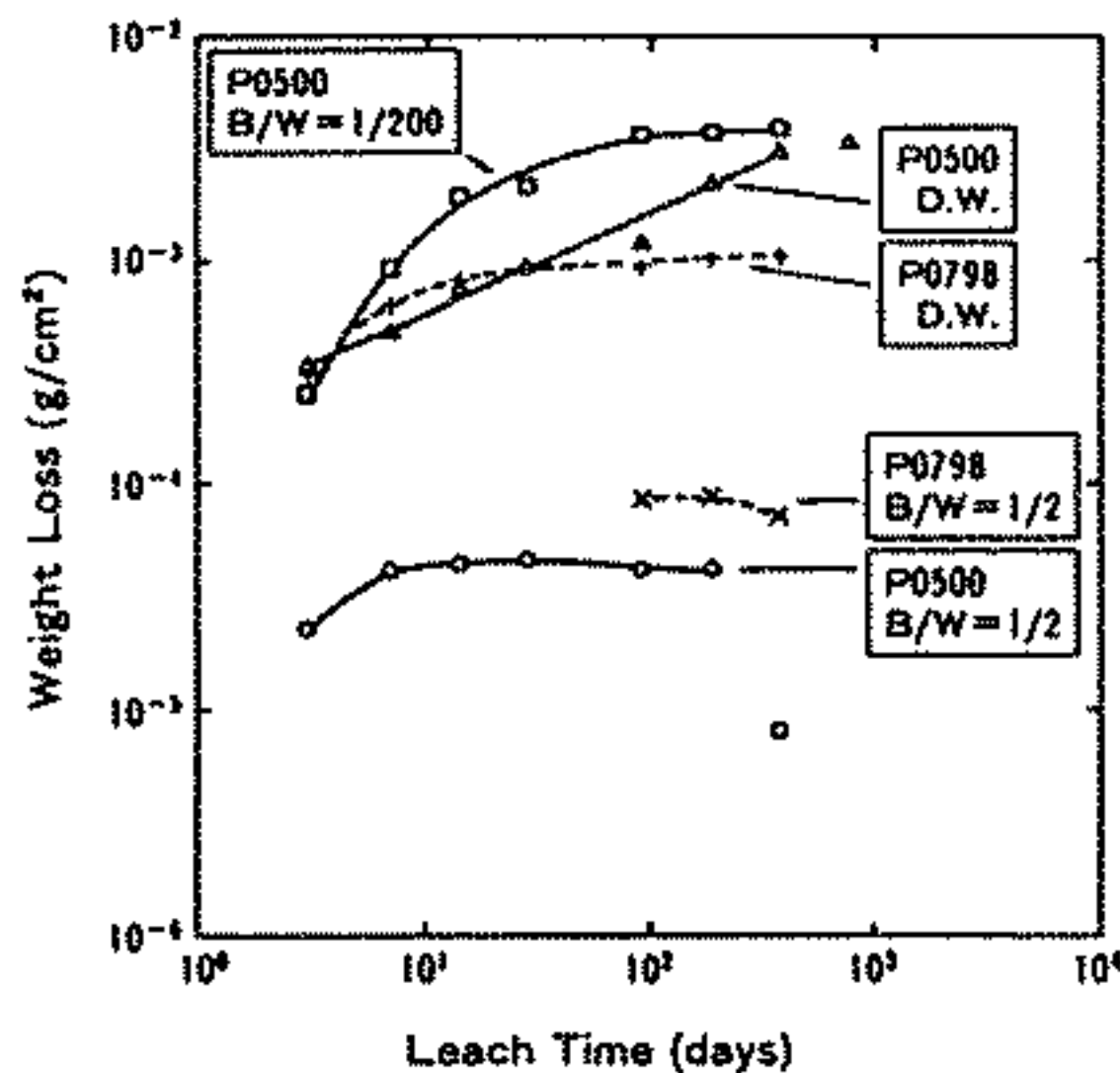


図1 Weight losses of PNC reference glasses leached in various media at 98℃ [8]
D.W.:distilled water
B/W:weight ratio of bentonite and water

する方法(AVM/AVH法)である。両固化法を図-2に示す。TVFのガラス固化プロセスはLFCM法に基づいている。

2.4 TVFのガラス固化プロセス

1日当たりの高レベル廃液の最大処理量は0.35m³である。ガラス固化プロセスは、高レベル廃液を受け入れ、ガラス固化体に転換し、保

管するまでの工程であり、受入れ工程、前処理工程、ガラス溶融工程、オフガス処理工程、ガラス固化体取扱い工程等から成る。TVFのプロセス構成を図-3に示す。

(1) 受入れ工程

高レベル廃液を再処理工場の貯槽からTVFの受入槽に受け入れる工程である。受入れ頻度は1週間に1回程度で、受入毎に元素分析を行うことにより、廃液濃縮度等の工程パラメータを決定するとともに、固化ガラス組成の品質管理に反映する。

(2) 前処理・供給工程

高レベル廃液の組成調整および濃縮を行う工程である。廃液は、繊維状ガラスを円柱形(φ70×L70)に焼結・成型したファイバ原料に染み込ませた後にガラス溶融炉に供給する。ファイバ原料に染み込んだ廃液は、炉内で比較的穏やかに乾燥・仮焼・溶融される。ファイバ原料はそのフィルタ効果により、粉末原料やビーズ原料に比べ溶融時に発生する粉塵が少ない特徴[10]がある。

	LFM 法	AVM/AVH 法
プロセス概念	<p>高放射性廃液 ガラス原料 槽類換気系 廃気処理へ 耐火物 主電極 金属 ケーシング 流下ノズル ガラス固化体</p>	<p>高放射性廃液 洗浄 ガラス原料 誘導コイル 金属製炉体 廃気 ロータリー キルン</p>
採用国	米国 (RLFCM, DWPF, WVDP, HWVP) ベルギー (PAMELA), ドイツ, ロシア, 中国 日本 (CPF, TVF, 商用施設)	仏国 (AVM, AVH: R-7, T-7) 英国 (THORP WVP)

図2 Vitrification methods demonstrated on an industrial scale for high-level liquid waste

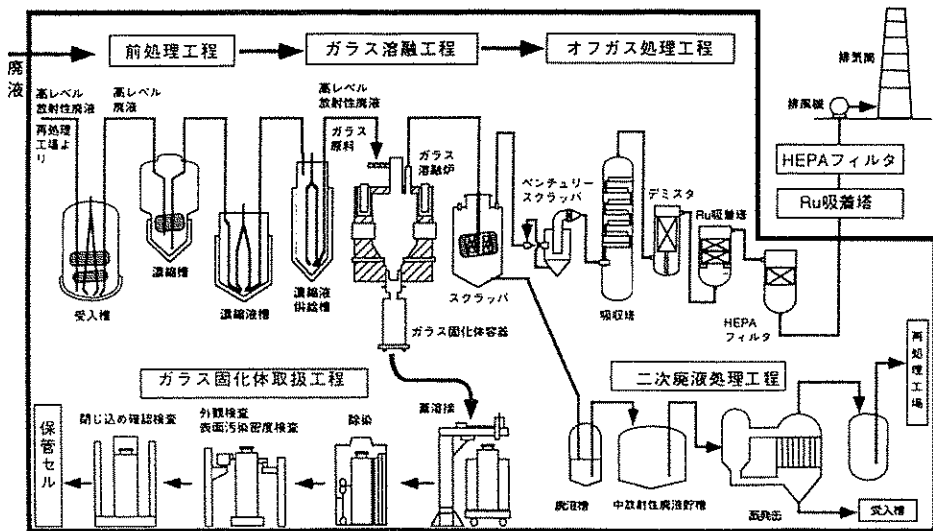


図3 Vitrification process of the TVF (出典: 動燃技報 No.91, 1994.9)

(3) ガラス熔融工程

前処理工程で調整された廃液をガラス原料とともに受入れ、水分の蒸発、仮焼を経て熔融し、キャニスタと呼ぶステンレス鋼(SUS 304L)製のガラス固化体容器に注入する。

(4) ガラス固化体取扱い工程

熔融ガラスを注入したキャニスタ(以下ガラス固化体)は、ノンフィルターTIG溶接機により蓋を溶接し、溶接部外観を検査する。蓋溶接後、高圧水スプレーとワイヤブラシでキャニスタ表面に付着した放射性物質を除染する。検査を終了したガラス固化体は、保管庫へ搬送し冷却ピットに収納する。

(5) オフガス処理工程

ガラス熔融炉からの廃気は洗浄、吸着、ろ過等の処理を行う。

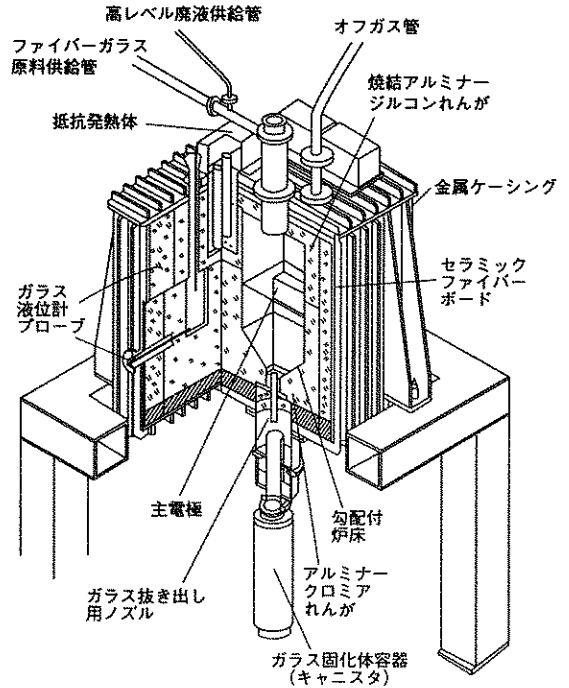


図4 Glass melter of the TVF[11]

2.5 ガラス熔融炉

(1) ガラス熔融炉の構造

加熱や構造の基本的な考え方は、一般ガラス産業に使用されているガラス熔融炉と共通する部分が多いが、細部の構造については、放射性物質の閉じ込め性確保、遠隔保守、核分裂生成物成分である白金族元素への対応等の観点から高レベル廃液処理のために工夫がなされている。図-4にガラス熔融炉の構造[11]を示す。熔融槽は複層の耐火れんがで構成し、最外部はステンレス鋼ケーシングで覆っている。熔融ガラスの加熱は対向する板状電極間の直接通電により行う。また、熔融槽の底部を加熱するために補助電極を設置している。熔融ガラスと接触する耐火れんがに耐食性に優れた電鍍クロムれんがを、電極材料には耐熱性Ni-Cr合金を使用している。電極は熔融ガラスによる腐食を低減するため空冷構造としている。熔融槽炉床部には、熔融ガラスに溶解し難い白金族元素の沈澱物を抜き出し易くするため、流下ノズルに向かって45~55°の勾配を設けている。その他、液位計を設置するための液位測定槽を設置してい

る。ガラス熔融炉の長寿命化の観点から電極材料の耐食性の向上を図ったCo-Ni-Cr系合金の開発も進めている[12]。

(2) ガラス熔融炉の熱流動解析

ガラス熔融炉の開発・設計および運転の効率化の観点から、ガラス熔融炉内の流動、温度分布、通電状況等に関する数値解析技術の開発を進めている[13]。解析モデルについては実規模の試験熔融炉の運転データとの比較により検証を行っている。境界条件および熔融ガラスと耐火れんがの物性値に関する感度解析によれば、流動や温度分布に対しては熔融ガラスの体膨張係数、比熱量および粘度の影響が比較的大きい[14]。廃棄物固化ガラスは低速度で粘度が増加する非ニュートン流体の挙動を示し[15]、熔融ガラスの熔融温度域での比熱量を高精度に測定することが現状では困難なことから、数値解析ではこれらの物性値の取扱が重要である。また、模擬流体(グリセリン)を使用した直接通電型熔融炉物理モデルによる検証評価も実施して

いる[16]。

2.6 各国のガラス固化施設の運転状況

高レベル廃液のガラス固化体の製造量実績についてはAVM/AVH法ではフランスが、LFCM法ではベルギー(ドイツ)で最も実績がある。各施設の運転実績を表-3に示す。

2.7 高減容処理技術

廃棄物含有率を高めれば固化体量の減少に伴い貯蔵および処分負担軽減が期待できる。高レベル廃液ガラス固化体中の廃棄物含有率は、ガラス組成の若干の違いはあっても各国とも、おおむね核分裂生成物で12wt%、廃棄物で25wt%前後である。固化体中の廃棄物含有率を増加させようとする場合、Na含有率の増加に伴う化学的耐久性の低下、水に溶けやすい相分離物の

発生および崩壊熱の増大による貯蔵温度の上昇が制約因子になる。

相分離物はモリブデン酸塩を主成分とし、Moのガラス中での溶解度が低いことに起因している。また貯蔵温度の上昇により許容温度以上に長期間保持されるとガラス特性の変化をもたらすガラスの結晶化を起こす。このため、廃棄物含有率を高める方法として廃液からあらかじめMoや発熱元素(Sr, Cs)等を分離してからガラス固化する方法が検討されている[17, 18]。また、熔融温度を高めて廃棄物含有率を増加させる研究も行われている[19]。一方、ガラス組成の高度化という観点からは、Na濃度が高くとも化学的耐久性が低下せずMoの溶解度の高いガラス組成や耐熱性の高い結晶化ガラス等の開発が望まれる。

表3 Current status of vitrification facilities for high-level liquid waste

国名	プラント名 または プロジェクト名	サイト	ガラス溶 融方式	ガラス 製造能力 (kg/h)	実 績
米国	RLFCM	ハンフォード/PNL (ワシントン州)	LFCM	15	^{90}Sr , ^{137}Cs を主成分とする ガラス固化体を38本製造
	DWPF	サバンナリバー (サウスカロライナ州)	LFCM	104	1996年4月からホット ガラス固化体製造運転開始
	WVDP	ウエストバレー (ニューヨーク州)	LFCM	45	1996年7月よりホット 運転開始
	HWVP	ハンフォード (ワシントン州)	LFCM	45	2009年から運転開始予 定
独 国	PAMELA	モル (ベルギー)	LFCM	31	1991年末までに 2,201 本の固化体を製造し処理 を完了
仏 国	AVM	マルクール (COGEMA)	AVM (円形)	15	1995年末で 2,412本を 製造
	AVH(R7) AVF(T7)	ラ・アーグ (COGEMA)	AVH (楕円)	25	1995年末で 2,434本を 製造 1995年末で 1,275本を 製造
英 国	WVP		セラフィールド (BNFL)	AVH (楕円)	25
日 本	TVF	東海村 (茨城県) (動燃)	LFCM	8.8	1996年6月までに42本 を製造
	日本原燃(株)	六ヶ所村 (青森県)	LFCM		建設準備中 2003年運転開始予定

3. 低レベル廃棄物のガラス固化

3.1 低レベル廃棄物へのガラス固化の適用

低レベル廃棄物処理にガラス固化を適用する場合は、放射性同位元素の量が少ないことから高レベルのようにその化学的性質がガラスの性質を支配することはないが、放射性物質が同伴する廃棄物の材質が多様であることに特徴がある。フランスでは再処理工場の硝酸塩を主成分とする低レベル廃液の処理をアスファルト固化からガラス固化に変更し減容性を高める計画がある[20]。米国では国防関連の原子力施設から生じた放射性廃棄物の処理のため、高レベルだけでなく低レベル廃棄物および混合廃棄物（化学毒性と放射性物質を含むもの）の処理にガラス固化の適用が検討されている[21, 22]。廃棄物中に金属成分が多い場合、化学的耐久性が確保されればガラス相中に結晶相を許容するガラス状スラグ固化体も提案されている[23]。また放射性物質で汚染された土壌を安定な形態にするため、地面に電極を挿入して直接通電する原位ガラス固化(ISV)、あるいは汚染土壌とは別の場所に地面を掘って熔融炉を形成し汚染土壌を熔融する方式(Terra-Vit)が研究されている[24]。焼却灰、金属、有機物など多様な材質からなる低レベル廃棄物を熔融する方法として直接通電型セラミック熔融炉、誘導加熱炉、プラズマアーク、DCアーク、マイクロ波加熱、グラファイト電極アークなどが比較評価されている[25]。より処理能力の高い直接通電型熔融炉として棒状型の熔融炉が開発されている[26]。

3.2 コールドクルーシブル誘導熔融技術(CCIM)

CCIMは、図-5に示すように高周波コイルの中に多数のスリットを有する水冷式の金属製容器を設置し、容器内の物質を直接誘導加熱して熔融するものである。この方法は、熔融物を浮上あるいは熔融物と容器が接触する部分に未熔融の固体層を形成させることにより、熔融物を容器と直接接触させずに熔融できるため、高融点の物質を熔融できることに加え、容器の寿命が長いという特徴を持っている。これらの特徴から、一般工業界では、チタンなどの活性金属の熔融やシリコンなどの高純度材料の無汚染熔融に应用されている。放射性廃棄物処理への適用については、海外では、フランス、ロシア、日本等で使用済燃料被覆管廃棄物の処理および放射性廃液のガラス熔融への適用に関する研究開発が進められている[27～29]。

3.3 円筒電極直接通電型熔融炉(JCEM)

直接通電型熔融炉の廃棄物処理への多様な適用性を評価する観点から、より長寿命で寿命に達した後の解体廃棄物発生量が少ないガラス熔融炉の開発を進めている。本熔融炉は図-6に示すように断熱レンガが構造物の中に円筒状の電極とその中心に棒状の電極を配置し、両電極間でガラスに通電することにより加熱するものである。侵食に伴う交換対象材料が限定されるため、

コールドクルーシブル

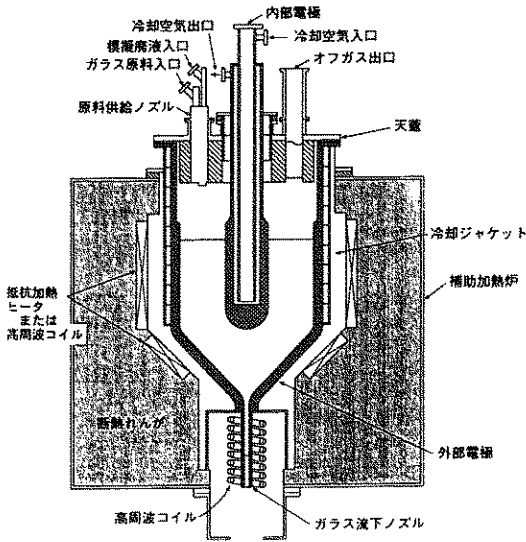


図6 Concept of Joule-Heated Cylindrical Electrode Melter (JCEM)
(出典：日本原子力学会「1994春の年会」A37, p37)

寿命に達した後の廃棄物発生量が従来型熔融炉に比べ少ない。小型および工学規模の試験装置の運転試験により運転特性および炉材料の耐食性について評価している[30, 31]。

4. おわりに

放射性廃棄物のガラス固化は高レベル放射性廃棄物への適用から始まった。高レベルのガラス固化についてはすでに工業規模で実証された技術である。固化ガラス特性についても多くの研究成果が蓄積されている。ガラス固化は低レベル廃棄物の処理にも適用されつつある。高レベル廃棄物は発生元が異なっても性状が比較的類似しているのに対し、低レベル廃棄物は発生元によって材質・組成が多様で発生量も多いことが特徴である。従って、低レベル廃棄物については組成だけでなく熔融方法も材質等に応じて最適化する必要がある。このほど、米国の科学アカデミー主催のワークショップで放射性廃棄物のガラス固化体とガラス固化技術についてレビューが行われ、固化体特性と熔融技術の現

状が整理されるとともに今後の課題が議論された[32]。このワークショップでも議論されたように、今後は、廃棄物含有率を一層高めたガラス組成、ガラス固化体を地層中に処分した後のガラス固化体の長期的耐久性に関するより精密なメカニズムの理解、高温熔融が可能で二次廃棄物の少ない熔融炉の開発等が期待される。

引用資料

- 1) 佐々木憲明、セラミックス、18, No.7, pp592-598 (1983)
- 2) 佐々木憲明、New Glass No.3, pp44-53, (1986)
- 3) 佐々木憲明、保健物理 22, pp337-346, (1987)
- 4) Yoshioka, H., et al., Waste Management, Vol.12, pp7-16 (1992)
- 5) Tomikawa, H. et al. to be presented in the Proceedings of 10th Pacific Basin Nuclear Conference, Kobe, Japan, Oct. 20-25, 1996.
- 6) 坪谷他、「エネルギー・資源」 Vol.13, No.6, pp1-8 (1991)
- 7) 例えば Kawamura, K., et al., Proceedings of the Fourth International Symposium on Ceramics in Nuclear Waste Management, Indianapolis, Indiana, Apr.24-26, 1989, pp469-481.
- 8) 例えば Ishiguro, K., et al., Nuclear Engineering and Design, 116, pp61-70 (1989)
- 9) 例えば Werme, L. et al., J. Mater. Res., Vol.5, No.5, May, pp1130-1146 (1990)
- 10) Sasaki, N., et al., Proceedings of American Nuclear Society International Topical Meeting on the Nuclear and Hazardous Waste Management, Niagara Falls, New York, September 14-18, 1986, vol.1, pp737-744.
- 11) 動燃技報, No.63, (1987), p78.
- 12) 正木 他, 日本原子力学会「1990年年会」L54, p264.
- 13) Igarashi, H., et al., Glass Technol. Vol.32, No.6 December, p206 (1991)
- 14) 寺田 他, 第44回応用力学連合会, 平成7年1月, p139 (1995)

- 15) Igarashi, H., et al. Mat. Res. Soc. Proc. Vol.257, pp169-176 (1992)
- 16) 葛蒲, 他 日本原子力学会 1992 年会 C38 p138 (1992)
- 17) Kawamura,K., et al. Mat. Res. Soc.Proc.Vol.353, pp87-93 (1995)
- 18) Yoneya,M.,et al., Proceedings of the Fifth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (ICEM'95), Berlin, Germany, Sept. 3-7 (1995), pp389-393.
- 19) Kim, D.S., et al., PNL-SA-23453 (April 1994)
- 20) Masson, H.,et al. The Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'94), London, UK, April 24-28, 1994, Vol 1.
- 21) Shaw,P.,et al., Idaho National Engineering Laboratory ,July 1993, EGG-WTD-10640.
- 22) Peters, R.,et al. Mixed Waste Integrated Program U.S. Department of Energy Office of Technology Development ,October 1993, DOE/MWIP-11.
- 23) Feng,X., et al.,Proceedings of the Symposium on Waste Management at Tucson, Arizona, February 27-March 3, 1994, Vol.3, pp1541-1550.
- 24) Burkholder,H, et al.,Trans Am Nucl Soc, Vol.67, No.Suppl.1 1993, pp274-276.
- 25) Bickford, Proceedings of Nuclear and Hazardous Waste Management the International Topical Meeting (SPECTRUM'94), Atlanta, Georgia, USA, August 14-18, 1994,pp2442-2446.
- 26) Smith, M., Savannah River Technology Center, Feb. 1994, WSRC-RP-94-197.
- 27) Puyou,M.,et al.,The Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91), Sendai, Japan, April 14-18, 1991.,2,p909
- 28) Stefanovsky, S., et al., SPECTRUM '94, pp 1258-1262 (1994)
- 29) 下田 他「日本原子力学会 1995 秋の大会」 J35
- 30] Igarashi, H., et al. SPECTRUM '94, pp1976-1881.
- 31) 正木 他、日本原子力学会「1995 春の年会」 J47, p483.
- 32) Glass as a Waste Form and Vitrification Technology: An International Workshop, Board on Radioactive Waste Management, National Research Council, Washington, D.C., May 13-15, 1996.