

JAERI-M
8706

模擬高レベル廃棄物ガラス固化体の
安全性試験 (I)
(固化体の熱的安定性)

1980年2月

馬場 恒孝・田代 晋吾

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

模擬高レベル廃棄物ガラス固化体の安全性試験(I)
(固化体の熱的安定性)

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部
馬場 恒孝・田代 晋吾

(1980年1月25日受理)

高レベル廃棄物ガラス固化体を貯蔵および処分したときの安全性を確かめる試験の一環として、廃棄物の崩壊熱によって受ける固化体の影響、すなわち熱的安定性を知るため、模擬廃棄物を含有したゼオライト添加のホウケイ酸ガラス固化体について、転移温度、失透温度、廃棄物成分の揮発等を調べた。その結果、次のような知見を得た。

- (1) 示差熱分析結果から推定した固化体含水量の多いものほど(最大、0.23 wt%) 固化体の物性(浸出性)は劣っており、この含水量の測定結果が固化体物性の評価の目安として使用できる。
- (2) 固化体組成中の B_2O_3 配合比を増加させることにより、失透温度域が低温側に移行する。また、廃棄物およびCaO 配合比の増加は、最大結晶化温度を高温側に移行させる。
- (3) 高温加熱時におけるガラス固化体中の廃棄物成分の揮発率は、850℃以上の温度で急増し、950℃では850℃での揮発率の2~4倍になる。

Safety Evaluation of Simulated High-level Waste
Glass Products (I) (Thermal Stability)

Tsunetaka BANBA and Shingo TASHIRO

Division of Environmental Safety Research, Tokai
Research Establishment, JAERI

(Received January 25, 1980)

In safety evaluation of vitrified high-level waste products for long-term storage and disposal, their thermal properties have been examined. Described are the results of transformation, devitrification and volatility in zeolite borosilicate glasses containing simulated high-level waste.

(1) Increase of the water content, 0 - 0.23 wt%, leads to deterioration of the products such as high leachability. The water content measured thus serves as an evaluation criterion for the products.

(2) By increasing the B_2O_3 content, the devitrification temperature shifts to lower temperatures. By increasing the waste or CaO content, the maximum crystallization temperature shifts to higher temperatures.

(3) Volatility of the waste components from the products increases rapidly with rise of the temperature beyond 850 °C; the value at 950 °C is 2 - 4 times as large as at 850 °C.

Keywords; High-level Waste, Safety Evaluation, Vitrified Product, Zeolite Borosilicate Glasses, Thermal Stability, Differential Thermal Analysis, Transformation Temperature, Devitrification, Crystallization Temperature, Leachability, Volatility, Water Content.

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	2
2.1 試料の調製	2
2.2 測定法	3
2.2.1 示差熱分析	3
2.2.2 揮発量の測定	3
2.2.3 失透試験	3
3. 結果と考察	4
3.1 示差熱分析曲線	4
3.2 ガラス固化体の含有水分	4
3.3 ガラス固化体の転移温度	5
3.4 最大結晶化温度に対する固化体混合成分の影響	5
3.5 ガラス固化体の失透	6
3.6 ガラス固化体の高温加熱時における廃棄物成分の揮発	7
4. 結 語	8
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental methods	2
2.1 Preparation of samples	2
2.2 Methods of measurements	3
2.2.1 Differential thermal analysis	3
2.2.2 Measurement of volatility	3
2.2.3 Test of devitrification	3
3. Results and Discussion	4
3.1 Differential thermal analysis curve	4
3.2 Water in glass products	4
3.3 Transformation temperature of glass products	5
3.4 Effect of constituents of glass product on maximum crystallization temperature	5
3.5 Devitrification of glass products	6
3.6 Volatility of waste components from glass products	7
4. Conclusion	8
References	10

1. 緒 言

使用済核燃料の再処理によって発生する高レベル廃液は長寿命の放射性核種を高濃度で含有している。そのため、高レベル廃液の処理処分は長期間に及ぶ潜在的危険性と放射性核種の崩壊熱の影響を考慮して行う必要があり、この2点が高レベル廃棄物処理処分を特徴付けている。¹⁾

高レベル廃液の固化マトリックスとしては、ガラス、セラミックス、金属複合体等、種々の材料が提案されている。^{2)~9)} そのうち、ホウケイ酸ガラスにするガラス固化法が現在もっとも技術的到達度の高い方法として有力である。^{*} そのガラス組成については世界各国でそれぞれ異ったものを開発している。

廃棄物からの発熱は主に廃棄物中に含まれる ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 等の β 崩壊に依存しているので、廃棄物発生から数十年の間が特に大きく、数百年で急激に小さくなり、それ以後は β 崩壊に換って ^{243}Am 、 ^{245}Cm 等の α 崩壊が主原因となる。この数十年から数百年間の崩壊熱発生に対応して、熱的性質の秀れた固化体の開発、冷却貯蔵技術の開発が進められている。

一般にガラスの熱的な性質、特に転移現象や失透現象等については、従来数多くの研究がなされている。これらによると、ガラスには転移温度、およびこの温度より高温でガラス中の成分の1つ、または数種の成分によって構成される結晶体の分離、析出する失透域温度が存在する。^{10) 11)}

ガラスの転移現象はガラス状態から過冷却液体に変わる現象として受け取られており、転移温度以上では流動性がある、原子集団間の離合集散が繰返されている。この状態では、時間的にも空間的にも不規則な構造である。しかし、温度が低下して転移温度に達すると、ある原子集団に注目したときの時間的構造変化はほとんどなくなり、空間的な不規則性のみが残って、ガラス構造をとると考えられている。^{10) 11) 12)} それゆえ、この転移温度の高温側と低温側で熱膨張係数、比熱、化学的耐久性等の物性の変化が生じる。¹¹⁾

失透現象については、その機構として、まず微小空間での相分離によって結晶核が生成する過程と、次にこの核が結晶として成長する過程とに分けられる。失透の防止法としては、結晶核として有効に働く成分の含有をさけること、液相温度のなるべく低い組成を選ぶこと、作業温度範囲におけるガラスの粘度を高くすること等があげられ、これらの目的でソーダ石灰ガラス等では適量の MgO 、および Al_2O_3 を含有させるようにしている。¹⁰⁾ また、一般に B_2O_3 の添加は失透、すなわち結晶の生成を防止すると言われている。¹²⁾ これはホウケイ酸ガラスが高レベル廃棄物固化体マトリックスとして選択されている理由の一つである。

以上のように、一般のガラスについてはかなりのデータの集積があるものの、高レベル廃棄物固化体としてのガラスを扱ったものは非常に少ない。Heimerl,¹³⁾ Kelley,^{14)~16)} Walton,¹⁷⁾ および Ross¹⁸⁾ らは、転移温度、および失透温度の測定とそれらの現象による固化体物性の劣化について研究しているが、それぞれ適用範囲の限られた固化体を対象としているため、現在検

*) フランス、マルクール研究所のAVMは、1978年にガラス固化のホット実証プラントとして完成し、現在ホット試験中である。

討中の配合に対しては適用できない。

ガラス固化体からの高温加熱時における廃棄物成分の揮発は、固化体作製時、および貯蔵時の安全性と関係する。固化体中には、揮発性の放射性核種として、Ru, Cs がそれぞれ、約 0.7 wt %, 約 1.6 wt % 含まれており、このような放射性核種はガラス熔融時や貯蔵時における冷却装置の故障等で固化体温度が上昇した場合に固化体から揮発する。それゆえ、固化体からの廃棄物成分の揮発についてはこれまでもいくつかの試験が行われている。たとえば、英国、Harwell 研究所では 6 時間加熱による Cs, Ru などの核分裂生成物 (FP) 元素の揮発試験を 600°C から 1200°C の温度範囲で行っている。¹⁹⁾

本報では、ガラス固化素材として天然ゼオライトを用いたホウケイ酸ガラス固化体¹⁾についての転移現象、失透現象、高温加熱時における廃棄物の揮発等の熱的性質に関する知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

試料は高レベル模擬廃棄物をガラス固化素材と混合、熔融固化したガラス固化体である。模擬廃棄物には、燃焼率、28,000 MWD/MT の軽水炉使用済核燃料の再処理工程で発生する高レベル廃液の推定計算値をもとに、一部の元素を化学的に類似した元素で置き換えて調製した非放射性模擬廃棄物²⁰⁾を使用した。Table 1 にその組成を配合における酸化物の重量比で示した。固化素材原料としては、Table 2 に示した組成を持つ、北海道、長万部産の天然ゼオライト^{*)}、無水炭酸ナトリウム、ホウ酸、炭酸カルシウムを使用した。

ガラス固化体試料の種類は、固化素材および模擬廃棄物の混合割合、その他、熔融温度、熔融時間を変化させた 15 種類とした。その配合比および作製条件を Table 3 に示した。試料番号 J-1 ~ J-4 は熔融時間を変えた試料、試料番号 J-5, J-2, J-6 は熔融温度を変えた試料、試料番号 J-7 ~ J-10 は B₂O₃ 配合比を変えた試料、試料番号 J-2, J-11, J-9, J-12 は CaO 配合比を変えた試料、試料番号 J-13 ~ J-15 は廃棄物配合比を変えた試料として準備した。各試料の配合比、熔融温度、熔融時間の範囲決定にあたっては、浸出試験結果を参考に²¹⁾した。

固化体試料の作製手順は Fig. 1 に示すように、まず磁製るつぼ内で模擬廃液を赤外線ランプを用いて蒸発乾固し、それを電気炉内にて 600°C、1 時間で仮焼した。それにガラス固化素材を添加、混合して電気炉内で加熱熔融した。熔融温度 (1150 ~ 1250°C) で、所定時間 (1 ~ 4 時間) 保持し、その後、この熔融ガラスを黒鉛るつぼに流し込み、あらかじめ 600°C に保持してあるマッフル炉内に入れて約 20 時間かけて室温まで徐冷した。室温まで冷却した固化体は黒鉛るつぼから取り出し、粉碎後、それぞれの測定に必要な粒度に分けた。これらの測定試

*) このゼオライトの入手にあたっては、浜道興産、藤橋雄一郎氏の協力を得た。

討中の配合に対しては適用できない。

ガラス固化体からの高温加熱時における廃棄物成分の揮発は、固化体作製時、および貯蔵時の安全性と関係する。固化体中には、揮発性の放射性核種として、Ru, Csがそれぞれ、約0.7 wt%, 約1.6 wt%含まれており、このような放射性核種はガラス熔融時や貯蔵時における冷却装置の故障等で固化体温度が上昇した場合に固化体から揮発する。それゆえ、固化体からの廃棄物成分の揮発についてはこれまでもいくつかの試験が行われている。たとえば、英国、Harwell研究所では6時間加熱によるCs, Ruなどの核分裂生成物(FP)元素の揮発試験を600°Cから1200°Cの温度範囲で行っている。¹⁹⁾

本報では、ガラス固化素材として天然ゼオライトを用いたホウケイ酸ガラス固化体¹⁾についての転移現象、失透現象、高温加熱時における廃棄物の揮発等の熱的性質に関する知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

試料は高レベル模擬廃棄物をガラス固化素材と混合、熔融固化したガラス固化体である。模擬廃棄物には、燃焼率、28,000 MWD/MTの軽水炉使用済核燃料の再処理工程で発生する高レベル廃液の推定計算値をもとに、一部の元素を化学的に類似した元素で置き換えて調製した非放射性模擬廃棄物²⁰⁾を使用した。Table 1 にその組成を配合における酸化物の重量比で示した。固化素材原料としては、Table 2 に示した組成を持つ、北海道、長万部産の天然ゼオライト^{*)}、無水炭酸ナトリウム、ホウ酸、炭酸カルシウムを使用した。

ガラス固化体試料の種類は、固化素材および模擬廃棄物の混合割合、その他、熔融温度、熔融時間を変化させた15種類とした。その配合比および作製条件をTable 3 に示した。試料番号J-1~J-4は熔融時間を変えた試料、試料番号J-5, J-2, J-6は熔融温度を変えた試料、試料番号J-7~J-10はB₂O₃配合比を変えた試料、試料番号J-2, J-11, J-9, J-12はCaO配合比を変えた試料、試料番号J-13~J-15は廃棄物配合比を変えた試料として準備した。各試料の配合比、熔融温度、熔融時間の範囲決定にあたっては、浸出試験結果を参考に²¹⁾した。

固化体試料の作製手順はFig. 1に示すように、まず磁製るつぼ内で模擬廃液を赤外線ランプを用いて蒸発乾固し、それを電気炉内にて600°C、1時間で仮焼した。それにガラス固化素材を添加、混合して電気炉内で加熱熔融した。熔融温度(1150~1250°C)で、所定時間(1~4時間)保持し、その後、この熔融ガラスを黒鉛るつぼに流し込み、あらかじめ600°Cに保持してあるマッフル炉内に入れて約20時間かけて室温まで徐冷した。室温まで冷却した固化体は黒鉛るつぼから取り出し、粉碎後、それぞれの測定に必要な粒度に分けた。これらの測定試

*) このゼオライトの入手にあたっては、浜道興産、藤橋雄一郎氏の協力を得た。

料はデシケータ内に保管し、順次測定を行った。

Table 4 に作製時の配合比から計算によって求めた全組成を典型的な固化体試料について示した。J-2 は熔融条件を変化させたガラス固化体の代表例、J-10 は B_2O_3 をもっとも多く含有した固化体、J-11、J-13 は揮発試験に使用した固化体として選んだものである。

2.2 測定法

2.2.1 示差熱分析 (DTA)

示差熱分析の測定に用いた装置は測定温度範囲が室温から 1000℃ の理学電機社製、標準形示差熱天秤である。

測定にはデシケータ内保管の粒径 100~200 メッシュの試料を使用した。この試料を秤量後、直径 5 mm ϕ 、深さ 5 mm の白金製円筒試料皿に充填し、乾燥アルミナ ($\alpha-Al_2O_3$) 粉末を標準試料として測定した。温度の測定にはプラチネル熱電対を使用し、炉内雰囲気は空気とした。測定条件は電気炉の昇温速度が 10℃/min、チャート速度；2.5 mm/min、試料重量；71.0~73.0 mg、示差熱 (DTA) 感度； $\pm 50 \mu V$ /full scale (1 μV の変化が検知可能) であった。

2.2.2 揮発量の測定

高温に保持されたガラス固化体からの揮発量の測定は示差熱天秤を使用した重量法で行った。測定法は示差熱分析の場合と同様で、100~200 メッシュの試料粉末を白金製試料皿に充填し、20℃/min の昇温速度で、測定するそれぞれの温度 (700℃, 800℃, 850℃, 900℃, 950℃) まで昇温した。試料温度が揮発量測定温度に達した後、この温度で 2 時間保持し、その間の減量を熱重量曲線 (TG 曲線) から求めた。加熱中の炉内雰囲気は空気であり、重量分析感度は 5 mg/full scale で、検出可能な最小変化重量は 0.025 mg であった。試料重量は標準試料と測定試料の両試料皿を使用して、120~125 mg とした。予備実験の結果から、本実験で扱う試料の減量が非常に少ないことがわかったため、測定時には試料皿、および試料ホルダーの空焼きを行い、誤差を小さくすることに努めた。

2.2.3 失透試験

ガラス固化体の失透試験には昭栄科学工業社製のガラス失透試験装置を使用した。この装置は電子式温度調節器、試料温度測定熱電対 (白金-白金ロジウム (13%)) を備えた横型電気炉とその内部に入れる 1 cm 間隔に孔をあけた試料保持白金板から構成されている。(Fig. 2 にそのブロックダイアグラムを参考のため示す。) 電気炉は横軸方向に一定の温度勾配を持つように制御でき、白金板上の試料温度は備え付けの 6 本の熱電対の指示温度から決定される。

測定には、粒径約 20 メッシュの試料を使用した。この試料を 400℃ から 900℃ の温度勾配を持つように設定された電気炉内の白金板上で 30 時間保持した。その後、試料を白金板とともに室温まで急冷し、各試料を光学顕微鏡で観察した。顕微鏡倍率として 100~400 倍を使用した。

3. 結果と考察

3.1 示差熱分析曲線

ガラス固化体の示差熱分析(DTA)曲線によって、含有水分、転移温度、失透温度を知ることができる。

Fig.3に模擬廃棄物を含有したガラス固化体の典型的なTG-DTA曲線として、J-2固化体のものを示した。ガラス固化体試料を加熱していくと、まず100℃付近で吸熱ピークが現われ、次に400℃付近から吸熱が始まり、536℃でピークに達している。さらに昇温を続けると、630℃付近から発熱に転じ、670℃でピークに達する。さらに、740℃、820℃付近にも発熱ピークが生じている。

重量変化曲線の減量から判断して、100℃付近に生じた吸熱ピークはガラス固化体中の含有水分の離脱によるものと推定できる。

530℃付近の吸熱ピークは転移温度既知のバイレックスガラスの示差熱分析結果との比較から、ガラスの転移現象によるものと解釈した。西ドイツのHahn-Meitner研究所のHeimerl¹³⁾もこの示差熱分析法でガラス固化体の転移温度を決定している。

670℃付近の発熱ピークはガラス固化体中に結晶が分離、析出する現象—失透現象—にもなりものと考えられる。失透現象は熱力学的に準安定なガラスから安定な状態の結晶質に変化する過程であるから、示差熱分析曲線では発熱ピークとして現われる。このピークは結晶化にもなり発熱がもっとも大きくなる温度、すなわち、結晶化がもっとも進む温度に生ずると解釈できる。以下、この温度を最大結晶化温度と呼ぶことにする。

3.2 ガラス固化体の含有水分

示差熱分析における試料中の含有水分の離脱を示す吸熱ピークに基き、固化体の安全性について考察する。

試験の結果、Table 5に示すように100℃における吸熱ピークの大きさは固化体のCs浸出率の大小²¹⁾に対応づけられることが判った。例えば、試験固化体中でもっともCs浸出率の小さい2つ、J-6、J-10固化体ではこのピークが現われなかった。一方、浸出率の大きい、J-7、J-8固化体ではこのピークが大きく現われた。

この吸熱ピークの生じる温度が100℃付近であることから、この水分は1150℃~1250℃のガラス熔融過程におけるガラス固化体作製時の残留水分^{22),23)}として考えることは困難で、むしろ、その後の破碎等の試料調製中に収着したものと思われる。すなわち、収着水量の顕著なガラス固化体ほど浸出率が大きい結果を与えるということは、ガラス中の廃棄物の分散性と密接な関係があり、廃棄物がガラスマトリックスの中に完全に分散されて取り込まれておらず、局部的に偏在しており、それが吸湿の原因となり、また浸出率の増加の原因となっているものと推定

できる。

以上の検討結果から、今後ガラス固化体の良好度を評価する上で、示差熱分析による固化体中の含有水分の測定データが品質管理、および製造条件の最適化に使えるものとする。

3.3 ガラス固化体の転移温度

本試験に使用したガラス固化体の転移温度は示差熱分析の結果、520℃から545℃の間にあることがわかった。この転移温度はガラス固化体の均質性と相関関係があり、さらに、固化体の貯蔵時の安全性と関連している。これらについて検討する。

Fig.4に、試験固化体中で熔融温度を1150℃から50℃ずつ1250℃まで変化させた固化体、J-5, J-2, J-6, および1200℃において熔融時間を1時間から4時間まで変化させた固化体、J-1, J-2, J-3, J-4の転移温度を熔融温度、熔融時間について整理したグラフを示した。転移温度は熔融温度100℃の上昇により8℃高温側に移行し、熔融時間3時間の増加により12℃高温側に移行した。

ガラスは、組成一定の条件のもとでは熔融温度が高いほど、また熔融時間が長いほど、均質性の優れた良質のガラスになるので、Fig.4に示した結果はガラスの均質度が良くなるほど高い転移温度を持つことを表わしている。これは、前節で述べた含有水分の大小による固化体の均質性の判断とも一致している。たとえば、含有水分の全く認められなかった固化体、J-6の転移温度は538℃であって、この値は試験固化体中でも高い転移温度の部類に含まれる。

ガラス固化体の貯蔵においては、固化体物性の変化が生じないように転移温度を越えないことが望ましい。それゆえ、均質性の優れたガラス固化体の転移温度が高くなるという結果は、貯蔵時の固化体の安全性の上からも好ましいものと考えられる。

3.4 最大結晶化温度に対する固化体混合成分の影響

ガラス固化体の失透の生ずる温度が B_2O_3 , CaO , および廃棄物の添加量の変化によって受ける影響についての知見を得るために、示差熱分析結果から得られた最大結晶化温度とこれらの添加物の配合比との関係について考察する。

まず、ガラス固化体成分の1つである B_2O_3 の配合比を2.1wt%から12.2wt%まで変化させた固化体、J-7 (B_2O_3 ; 2.1wt%), J-8 (6.4wt%), J-9 (9.1wt%), J-10 (12.2wt%)の最大結晶化温度とその B_2O_3 配合比の関係として整理したグラフをFig.5に示した。固化体中の B_2O_3 配合比が2.1wt%から12.2wt%に増加すると最大結晶化温度は696℃から666℃へと30℃低温側に移行することがわかる。

これは模擬廃棄物を含むような複雑な系において、 B_2O_3 の添加が結晶核の生成に必要な再配列のための分子運動を比較的低温で可能ならしめることを示唆している。一方、600℃付近の吸熱ピークの温度は B_2O_3 の添加により、615℃から598℃へと低下する傾向を示し、 B_2O_3 の添加量が12.2wt%においてはもはや独立のピークとしては認められなくなった。この温度領域は転移温度以上の領域であり、高粘性流動を開始する。従ってガラス状態における分

子運動よりもやや活発な過冷却液体としての分子運動をしている。 B_2O_3 の添加により、高粘性流動域が低温域に移るとともに、この分子運動状態が一層活発になると考えられ、ホウケイ酸ガラス中においては B_2O_3 の添加が SiO_2 の規則性を乱し、活発な分子運動をもたらす、このため結晶核生成を容易ならしめたものと推定される。

次に、廃棄物配合比を10.6 wt%から20.7 wt%まで変化させた固化体、J-13 (10.6 wt%), J-14 (16.0 wt%), J-15 (20.7 wt%), およびCaO配合比を0 wt%から7.3 wt%まで変化させた固化体、J-2 (0 wt%), J-11 (3.6 wt%), J-9 (5.5 wt%), J-12 (7.3 wt%)の示差熱分析結果から、廃棄物配合比と最大結晶化温度の関係、CaO配合比と最大結晶化温度の関係として整理したグラフをFig.6, Fig.7に示した。廃棄物、CaOともに配合比の増加に伴って最大結晶化温度は高温側に移行している。

ガラス固化体の相分離によって析出する結晶はその構造によって固有の発熱ピークを示差熱分析曲線上に示すと考えられるが、析出温度の違う結晶が数種類析出する場合には、DTA曲線上に現われる発熱ピークはそれぞれの結晶析出に伴う発熱量が重ね合わされた見かけの量を示すものと考えられる。この考えに立つと、Fig.6, Fig.7の結果は廃棄物やCaOのような修飾酸化物の増加によって高温で析出する結晶(例えば、diopside ($CaMg(SiO_3)_2$; 析出温度、700~900°C)の量が増え、これが見かけ上、最大結晶化温度を示す発熱ピークを高温側に移行させていると解釈できる。一方、Heimerlらによると、修飾酸化物でも Na_2O については、その混合割合が増加するに従って最大結晶化温度が低温側に移ると報告している¹³⁾。しかし、上記の考えから、ガラス中にNaイオンの量が多くなると、比較的低温で析出する結晶、nepheline ($NaAl_3Si_3O_{10}$; 析出温度、600~800°C)の量が増えるために最大結晶化温度が低くなると解釈することができ、矛盾は生じない。

3.5 ガラス固化体の失透

浸出試験において良好な結果を得た固化体、J-11(粉末煮沸法による浸出率結果、Si; 0.059 wt%, Na; 0.19 wt%, Cs; 0.10 wt%)²¹⁾について、廃棄物の添加が析出結晶に与える影響を考察する。

まず、Fig.3に示したJ-11固化体のDTA曲線とほとんど変わらないJ-11の基礎ガラス(模擬廃棄物を含有しないもので、以下これをJ-11'と呼ぶことにする。)の失透試験結果によると、660~690°Cの温度域では50~100ミクロンの大きさを持つツリー状の結晶が析出し、700~800°Cの温度域では10~30ミクロンの立方格子状の結晶が析出した。それぞれの結晶の典型例を680°C、および750°Cで保持した試料の顕微鏡写真としてFig.8に示した。

次に、上記のJ-11'ガラスに廃棄物を含有したガラス、J-11の失透試験で得られた顕微鏡写真をFig.9に示した。この観察から、約650°Cの温度から結晶の存在を確認できたが、この低温域(650~680°C)で生じた結晶は非常に小さく(20~30ミクロン)、その形状も不明確で数も少ない。ところが、保持温度が高温になるに従って結晶の数は増加し、710°Cから760°Cの温度域でもっとも多くなった。さらに保持温度が高くなると結晶の数は徐々に少なく

なっていき、860℃で結晶の析出が全く見られなくなった。このことはFig.3に示したDTA曲線上の失透を現わす発熱ピークの形状とも符合している。析出結晶の形状、サイズについては失透温度域内で低温域(650~760℃)と高温域(790~850℃)で明らかに相違が認められた。すなわち、低温域では結晶形状は針状で、サイズは20~30ミクロンであり、高温域では結晶面の明瞭な長さ100~200ミクロン程度の長い針状結晶が析出している。

以上の結果より、保持温度によって析出結晶の種類に明らかな違いが生ずること、含有廃棄物が析出結晶の種類に影響を与えることが明らかとなった。

3.6 ガラス固化体の高温加熱時における廃棄物成分の揮発

本節では、ガラス固化体としてJ-11, J-13の2つを選らんで実施した揮発試験結果を検討する。

Fig.3に示したJ-11固化体の示差熱分析結果から700℃以上の温度で試料の減量が大きくなっていることがわかる。これは固化体成分の揮発による減量であり、揮発試験は700℃から始め、950℃までとした。J-11固化体は模擬廃棄物を19.9 wt%含有し、ガラスの修飾イオン源となるCaOを3.6 wt%含む。一方、J-13固化体は模擬廃棄物を10.6 wt%含有し、CaOを含有していない。これらガラス固化体の他に模擬廃液を600℃、3時間で熱処理した仮焼体の揮発量をも測定した。2種類のガラス固化体については廃棄物成分のみの揮発量を求めるために、それぞれの基礎ガラス(J-11', J-13')を作製して揮発量の測定を行い、次の方法で固化体からの廃棄物成分の揮発量を求めた。すなわち、

$$(J-11 \text{ の揮発量}) - (J-11' \text{ の揮発量}) = (J-11 \text{ の廃棄物成分の揮発量})$$

$$(J-13 \text{ の揮発量}) - (J-13' \text{ の揮発量}) = (J-13 \text{ の廃棄物成分の揮発量})$$

この方法で求めた揮発分量を固化体の初期廃棄物含有量に占める割合として表わし、この値の温度による変化をFig.10に示した。

ガラス固化体、仮焼体ともに、その揮発率は850℃以上の温度で急激な増加を示し、950℃における揮発率は850℃での値の3~4倍になった。2種類のガラス固化体の比較では、J-11固化体の揮発率が小さく、特に高温度でその差が大きくなった。固化体の良好度を示す1つのめやすである浸出試験結果では、これら2種類の固化体にほとんど差が認められなかった(J-11のCs浸出率; 0.10 wt%, J-13のCs浸出率; 0.08 wt%²¹⁾)にもかかわらず、揮発率において差が生じた理由はJ-11固化体が修飾酸化物としてCaOを含有することによってJ-13固化体より高温時の粘度が高くなり、それだけ廃棄物成分の揮発量が少なくなったものと推定できる。修飾酸化物としてのCaOが高温度時のガラス粘度を高くするという結果は、Englishによっても報告されている。²⁴⁾

この試験に使用した模擬廃棄物中で1000℃以下の温度で揮発する元素はCsを除けば、ごく微量である(例えば、Harwell研究所のGroverの測定結果によると、Srで 1.5×10^{-5} %以下)ことを考えて、950℃における揮発がすべてCsであると仮定してみると、固化体中のCsの初期配合量に対する揮発量の割合は仮焼体で18.2 wt%, J-13固化体で15.2 wt%, J-11固化体で9.2 wt%になった。これらの値はGroverらがホウケイ酸系ガラスについて、

1000℃で測定したCsの揮発率、25.2 wt %¹⁹⁾に比べ、相当低いことを示している。しかし、これらの揮発量は粉末煮沸法(100℃の熱水中で1時間浸出させる浸出試験法²¹⁾²⁵⁾)によるCsの浸出率、約0.1 wt %と比べて相当大きな量であり、固化体からの放射性物質の漏洩量の評価としては高温時の揮発の問題も重要であることがわかる。

次に、Fig.10の結果をArrheniusプロットすると、Fig.11が得られる。これによると、仮焼体、J-13固化体については700℃から850℃までの揮発機構とそれ以上の温度での揮発機構とに明らかな相違のあることがわかる。850℃以下での見かけの活性化エネルギーは、仮焼体で約1.2 kcal/mol、J-13固化体で約3.8 kcal/moleとなった。これは固化体表面に比較的飛散しやすい形で存在する物質の揮発を示すものと推定できる。一方、850℃以上の温度では仮焼体、ガラス固化体ともに見かけの活性化エネルギーにほとんど差がなく、約14 kcal/molとなった。この値はガラス中におけるイオンの拡散の活性化エネルギー、約15 kcal/molと非常に近い。それゆえ、850℃以上の温度における廃棄物成分の揮発は、主としてガラス中での揮発成分の拡散に支配されるものと推定される。J-11固化体については、850℃付近での揮発機構の変化が明確に認められなかった。

4. 結 語

高レベル廃棄物ガラス固化体を貯蔵、および処分したときの安全性を確かめる試験の一環として、天然ゼオライトをガラス固化素材としたホウケイ酸ガラス固化体を組成、熔融条件等を変えて作製し、示差熱天秤及び失透試験機を用いて固化体の転移温度、失透温度及び高温加熱時における廃棄物の揮発等の熱的性質を調べた。その結果、次のような知見を得た。

- (1) 示差熱曲線上に現われる固化体含有水分の離脱による吸熱ピークの解析からこの含水量が多いものほど固化体の物性(浸出性)は劣ることがわかり、この含水量の測定結果が固化体物性の評価の目安として使用できる。
- (2) 固化体組成中の B_2O_3 配合比を増加させることにより失透温度域が低温側に移行することがわかったが、このことは、従来から知られている B_2O_3 の添加がガラスの失透防止効果を持つことと合わせて、今後最適固化体の組成を決定する上で参考となる。また、廃棄物配合比、およびCaO配合比の増加は最大結晶化温度を高温側に移行させる。この傾向の解明には析出結晶の同定が必要であり、今後に残された問題である。
- (3) Z-15ガラス固化体の失透現象の顕微鏡観察によると、熱処理温度が低温度(650~760℃)の時には20~30ミクロンの小さな針状結晶の析出がみられ、高温度(790~850℃)の熱処理では100~200ミクロンの大きな結晶の析出がみられた。結晶の数としては710~760℃の温度域でもっとも多くなることがわかった。
- (4) 高温加熱時における固化体中からの廃棄物成分の揮発率は850℃以上の温度で急増し、950℃では850℃での揮発率の2~4倍になった。950℃での揮発率は0.8~1.2 wt %であり、これは廃棄物成分の固化体からの漏洩量としては、浸出によるものと並らんで安全

1000℃で測定したCsの揮発率、25.2 wt %¹⁹⁾に比べ、相当低いことを示している。しかし、これらの揮発量は粉末煮沸法(100℃の熱水中で1時間浸出させる浸出試験法²¹⁾²⁵⁾)によるCsの浸出率、約0.1 wt %と比べて相当大きな量であり、固化体からの放射性物質の漏洩量の評価としては高温時の揮発の問題も重要であることがわかる。

次に、Fig.10の結果をArrheniusプロットすると、Fig.11が得られる。これによると、仮焼体、J-13固化体については700℃から850℃までの揮発機構とそれ以上の温度での揮発機構とに明らかな相違のあることがわかる。850℃以下での見かけの活性化エネルギーは、仮焼体で約1.2 kcal/mol、J-13固化体で約3.8 kcal/moleとなった。これは固化体表面に比較的飛散しやすい形で存在する物質の揮発を示すものと推定できる。一方、850℃以上の温度では仮焼体、ガラス固化体ともに見かけの活性化エネルギーにほとんど差がなく、約14 kcal/molとなった。この値はガラス中におけるイオンの拡散の活性化エネルギー、約15 kcal/molと非常に近い。それゆえ、850℃以上の温度における廃棄物成分の揮発は、主としてガラス中での揮発成分の拡散に支配されるものと推定される。J-11固化体については、850℃付近での揮発機構の変化が明確に認められなかった。

4. 結 語

高レベル廃棄物ガラス固化体を貯蔵、および処分したときの安全性を確かめる試験の一環として、天然ゼオライトをガラス固化素材としたホウケイ酸ガラス固化体を組成、熔融条件等を変えて作製し、示差熱天秤及び失透試験機を用いて固化体の転移温度、失透温度及び高温加熱時における廃棄物の揮発等の熱的性質を調べた。その結果、次のような知見を得た。

- (1) 示差熱曲線上に現われる固化体含有水分の離脱による吸熱ピークの解析からこの含水量が多いものほど固化体の物性(浸出性)は劣ることがわかり、この含水量の測定結果が固化体物性の評価の目安として使用できる。
- (2) 固化体組成中の B_2O_3 配合比を増加させることにより失透温度域が低温側に移行することがわかったが、このことは、従来から知られている B_2O_3 の添加がガラスの失透防止効果を持つことと合わせて、今後最適固化体の組成を決定する上で参考となる。また、廃棄物配合比、およびCaO配合比の増加は最大結晶化温度を高温側に移行させる。この傾向の解明には析出結晶の同定が必要であり、今後に残された問題である。
- (3) Z-15ガラス固化体の失透現象の顕微鏡観察によると、熱処理温度が低温度(650~760℃)の時には20~30ミクロンの小さな針状結晶の析出がみられ、高温度(790~850℃)の熱処理では100~200ミクロンの大きな結晶の析出がみられた。結晶の数としては710~760℃の温度域でもっとも多くなることがわかった。
- (4) 高温加熱時における固化体中からの廃棄物成分の揮発率は850℃以上の温度で急増し、950℃では850℃での揮発率の2~4倍になった。950℃での揮発率は0.8~1.2 wt %であり、これは廃棄物成分の固化体からの漏洩量としては、浸出によるものと並らんで安全

評価上無視できないものであるとの結論に達した。

謝 辞

本報告書をまとめるにあたり、多くの御教示をいただいた高レベル廃棄物処理処分研究室室長、荒木邦夫博士、環境安全研究部部長、天野恕博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) Techniques for the Solidification of High-Level Wastes, IAEA (1977).
- 2) Symposium on the Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Paris, OECD (1972).
- 3) J.E. Mendel ; BNWL-SA-5757 (1976).
- 4) S.R. Husain, G.Rudolph, W.Hild ; KFK-2162 (1975).
- 5) J.van Geel, H.Eschrich, H.Heimerl, P.Grziwa ; IAEA-SM-207/83 (1976).
- 6) Amal K.Dé, B.Luckscheiter, W.Lutze, G.Malow, E.Schiewer ; Ceramic Bulletin, 55, 500 (1976).
- 7) G.J.McCarthy, M.T.Davidson ; *ibid*, 54, 782 (1975).
- 8) G.J.McCarthy, M.T.Davidson ; *ibid*, 55, 191 (1976).
- 9) A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W.Hibberson, A.Major ; Nature, 278, 219 (1979).
- 10) 成瀬 省 ; ガラス工学, 共立出版 (1958)
- 11) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明・編 ; ガラスハンドブック, 朝倉書店 (1975)
- 12) 森谷太郎, 成瀬 省他編 ; ガラス工学ハンドブック, 479, 朝倉書店 (1963)
- 13) W.Heimerl, et al ; HMI-B-109 (1971).
- 14) J.A. Kelley ; DP-1382 (1975).
- 15) J.A. Kelley ; DP-1397 (1975).
- 16) J.A. Kelley ; DP-MS-7519 (1975).
- 17) R.D. Walton, Jr ; ERDA-14, 88-112 (1974).
- 18) W.A. Ross, J.E. Mendel, et al ; PNL-2625 (1978).
- 19) J.R. Grover ; Symposium on the Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Paris, OECD, 593 (1972).
- 20) H.Krause ; KFK-1500, 41-52 (1972).
- 21) 田代, 馬場 ; " 模擬高レベル廃棄物ガラス固化体の安全性試験 (Ⅲ), Si, Na, Cs の浸出性 " 投稿予定。
- 22) V.L. Merker, H.Scholze ; Glastechn. Ber., 35, 37-43 (1962).
- 23) 並河 洋, 宗像元介 ; 窯協, 73, 86-94 (1965).
- 24) S.English ; J.Soc. Glass Tech., 9, 83 (1925).
- 25) "Characteristics of Solidified High-Level Waste Products" (Tech. Rep. Ser. No.187), IAEA, Vienna (1979).

Table 1. Composition of Simulated High-Level Waste ^{*)}

Oxides	Weight - %	Corresponded Element
K ₂ O	0.37	Rb
SrO	2.97	Sr
ZrO ₂	12.20	Zr
MoO ₃	11.41	Mo
MnO	1.39	Tc
Fe ₂ O ₃	9.67	Ru, C.P. ⁽¹⁾
CoO	0.66	Rh
TeO ₂	1.26	Te
Cs ₂ O	8.37	Cs
BaO	3.35	Ba
La ₂ O ₃	34.66	Y, R.E. ⁽²⁾
NiO	1.45	Pd, C.P. ⁽¹⁾
Cr ₂ O ₃	2.00	C.P. ⁽¹⁾
Na ₂ O	10.23	Na

Total oxide weight ; 45.41 g/l

Acid Concentration ; 2N HNO₃

(1) Corrosion products

(2) Rare earth

*) See KFK-1500

Table 2. Composition of Natural Zeolite

Constituents	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO
Weight - %	76.5	7.05	3.77	2.98	2.40	2.28	2.17	1.92	0.12	0.11

Table 3. Composition of Glass Products

Sample No.	Constituents, g (wt %)					Melting Temp. (°C)	Melting Time (hr)
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	Zeolite	Waste		
J - 1	10.5(18.1)	5.6(9.7)	—	29.9(51.6)	12.0(20.7)	1200	1
J - 2	10.5(18.1)	5.6(9.7)	—	29.9(51.6)	12.0(20.7)	1200	2
J - 3	10.5(18.1)	5.6(9.7)	—	29.9(51.6)	12.0(20.7)	1200	3
J - 4	10.5(18.1)	5.6(9.7)	—	29.9(51.6)	12.0(20.7)	1200	4
J - 5	5.3(18.2)	2.8(9.6)	—	15.0(51.5)	6.0(20.6)	1150	2
J - 6	5.3(18.2)	2.8(9.6)	—	15.0(51.5)	6.0(20.6)	1250	2
J - 7	5.3(18.5)	0.6(2.1)	1.7(5.9)	15.0(52.4)	6.0(21.0)	1200	2 2/3
J - 8	5.3(17.7)	1.9(6.4)	1.7(5.7)	15.0(50.2)	6.0(20.1)	1200	2 2/3
J - 9	5.3(17.2)	2.8(9.1)	1.7(5.5)	15.0(48.7)	6.0(19.5)	1200	2 2/3
J - 10	5.3(16.6)	3.9(12.2)	1.7(5.3)	15.0(47.0)	6.0(18.8)	1200	2 2/3
J - 11	5.3(17.5)	2.8(9.3)	1.1(3.6)	15.0(49.7)	6.0(19.9)	1200	2
J - 12	5.3(16.9)	2.8(8.9)	2.3(7.3)	15.0(47.8)	6.0(19.1)	1200	2
J - 13	12.0(21.1)	4.6(8.1)	—	34.2(60.2)	6.0(10.6)	1200	2 2/3
J - 14	11.1(19.8)	4.3(7.7)	—	31.8(56.6)	9.0(16.0)	1200	2 2/3
J - 15	10.5(18.1)	5.6(9.7)	—	29.9(51.6)	12.0(20.7)	1200	2 2/3

Table 4. Composition of Typical Zeolite-Borosilicate Waste Glasses

Sample No. Constituents	J-2 (20.7% Waste) wt %	J-10 (18.8% Waste) wt %	J-11 (19.9% Waste) wt %	J-13 (10.6% Waste) wt %
SiO ₂	39.44	35.97	38.00	46.06
Na ₂ O	21.46	19.67	20.77	23.66
B ₂ O ₃	9.66	12.23	9.27	8.10
CaO	0.99	6.23	4.59	1.16
Al ₂ O ₃	3.63	3.31	3.50	4.24
MgO	1.54	1.40	1.48	1.79
P ₂ O ₃	1.12	1.02	1.08	1.31
TiO ₂	0.06	0.06	0.06	0.07
K ₂ O	1.26	1.14	1.20	1.41
SrO	0.61	0.56	0.59	0.31
ZrO ₂	2.52	2.29	2.42	1.29
MoO ₃	2.36	2.15	2.27	1.20
MnO	0.35	0.31	0.33	0.22
Fe ₂ O ₃	3.94	3.59	3.79	3.29
CoO	0.14	0.12	0.13	0.07
TeO ₂	0.26	0.24	0.25	0.13
Cs ₂ O	1.73	1.57	1.66	0.88
BaO	0.69	0.63	0.67	0.35
La ₂ O ₃	7.17	6.52	6.89	3.66
NiO	0.30	0.27	0.29	0.15
Cr ₂ O ₃	0.41	0.38	0.40	0.21

Table 5. Correlation between Height of Endothermic Peak due to Water in Product and Cs-Leachability

Sample No.	Height of Endothermic Peak due to Water	Cs-Leachability*) (wt %)
J - 6	-	0.048
J - 10	-	0.068
J - 13	+	0.079
J - 12	+	0.089
J - 9	+	0.094
J - 11	+	0.100
J - 14	++	0.097
J - 3	++	0.130
J - 15	++	0.196
J - 1	++	0.205
J - 4	++	0.527
J - 2	+++	1.14
J - 5	+++	1.56
J - 8	+++	1.90
J - 7	+++	1.95

- = $0 \mu\text{V}$, $0 \mu\text{V} < + \leq 1 \mu\text{V}$

$1 \mu\text{V} < ++ \leq 10 \mu\text{V}$, $10 \mu\text{V} < +++$

*) See reference 21)

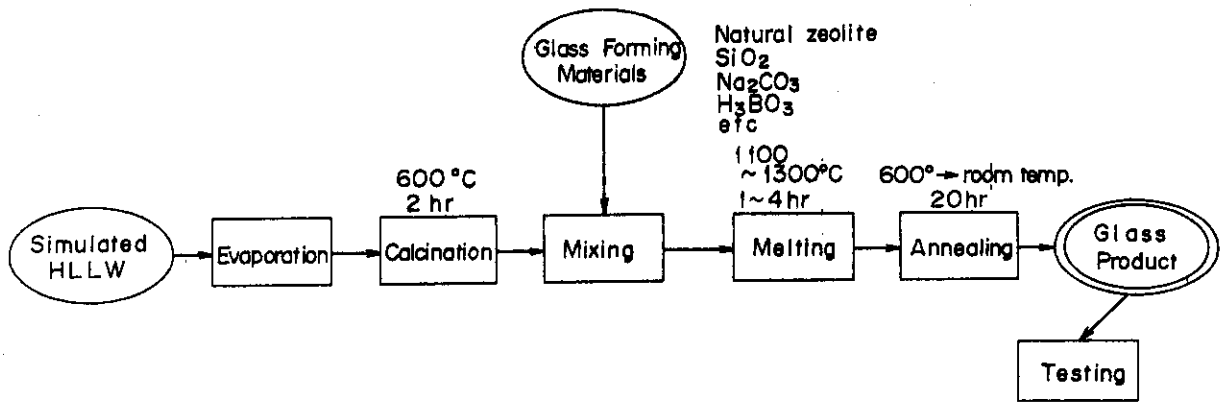


Fig.1 Preparation Scheme of Glass Products .

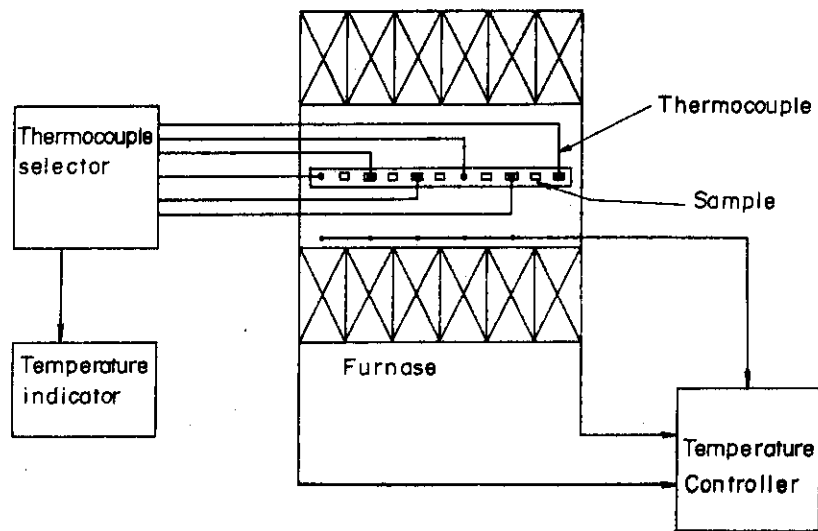


Fig.2 Block Diagram of Devitrification Test Apparatus .

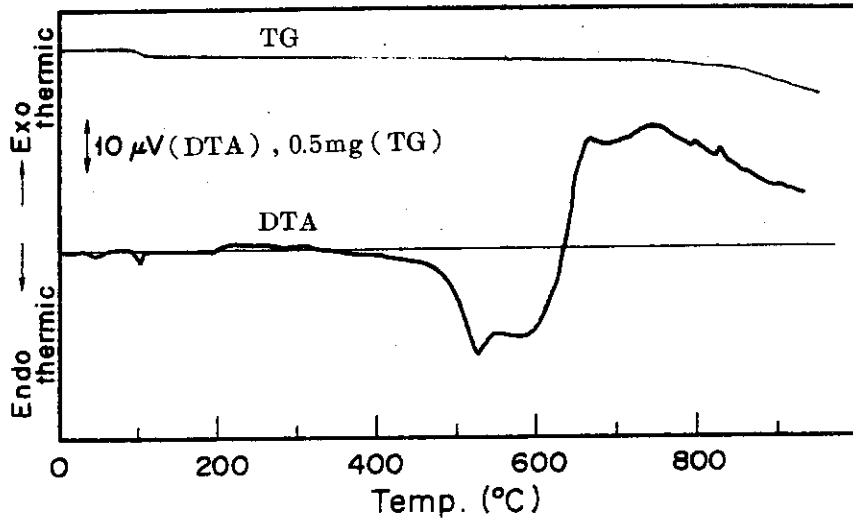


Fig. 3 DTA - curve of Zeolite-Borosilicate Glass with 19.9 wt % FP-oxides (J-11).

Sample wt.: 71.5mg, Heating rate : 10°C/min,
 Chart speed : 2.5mm/min, DTA range : ±50 μV/f.s.
 TG range : 5mg/f.s.

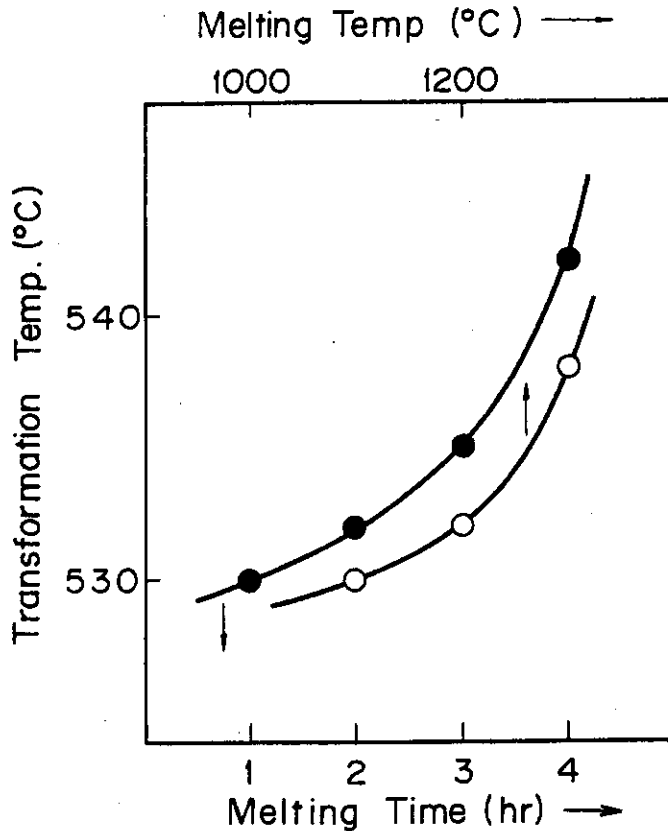


Fig. 4 Dependence of Transformation Temperature of Zeolite-Borosilicate Wast Glasses on Melting Time and Temperature .

Wast Glass ; Zeolite (51.6 w/o), B₂O₃ (18.1 w/o)
 Na₂O (9.7 w/o), FP-OX (20.7 w/o)

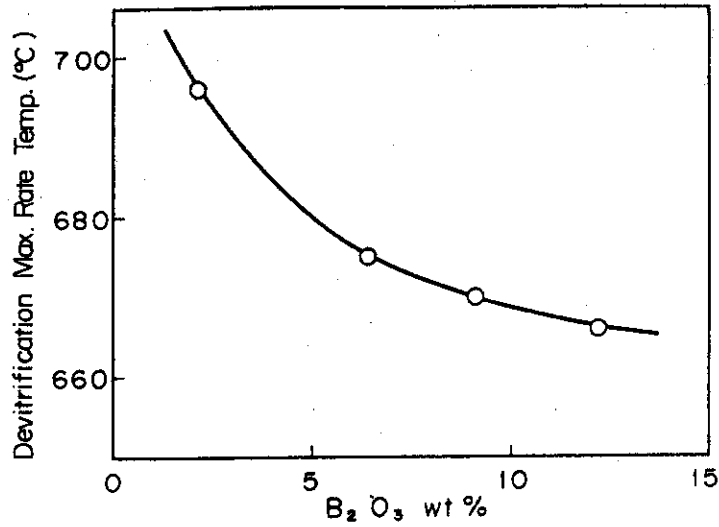


Fig.5 Dependence of Devitrification Maximum Rate Temperature of Zeolite - Borosilicate Waste Glasses on B₂O₃ Content in Original Recipe.

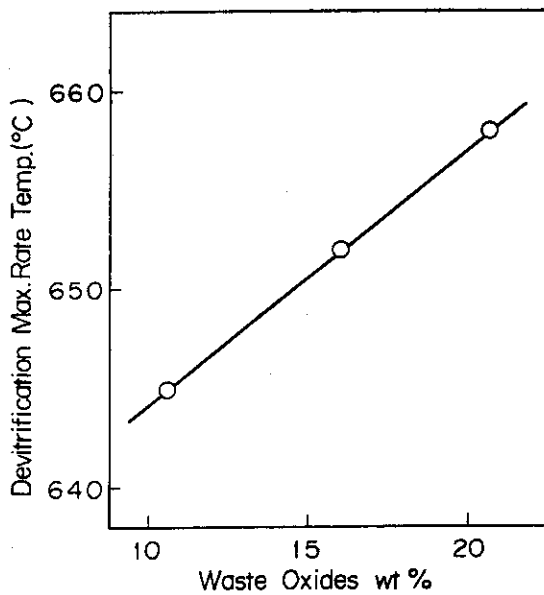


Fig.6 Dependence of Devitrification Maximum Rate Temperature of Zeolite-Borosilicate Waste Glasses on Waste Oxides Content in Original Recipe.

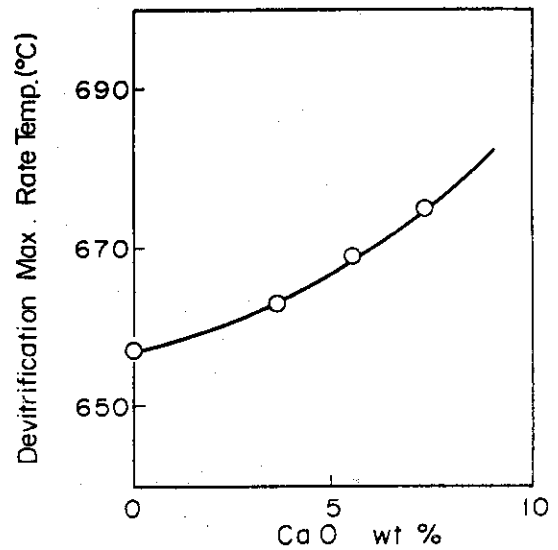


Fig.7 Dependence of Devitrification Maximum Rate Temperature of Zeolite-Borosilicate Waste Glasses on CaO Content in Original Recipe.

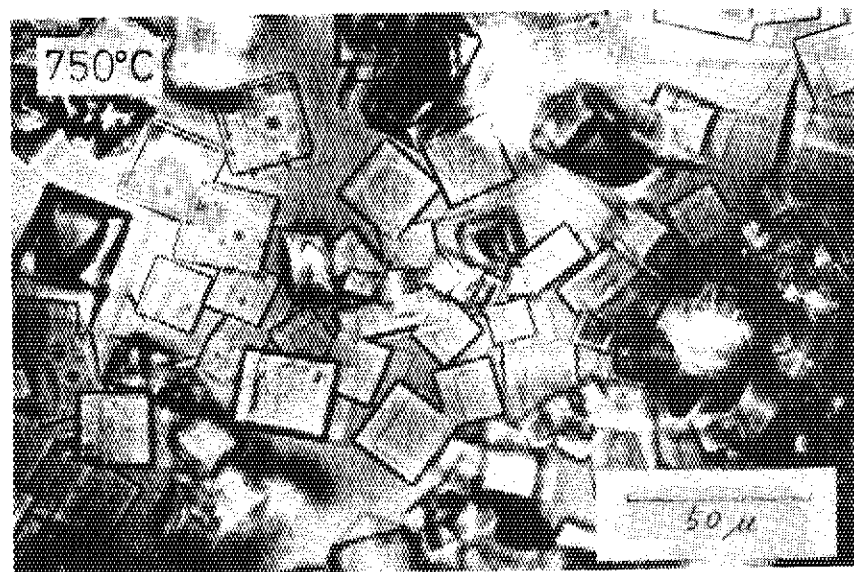
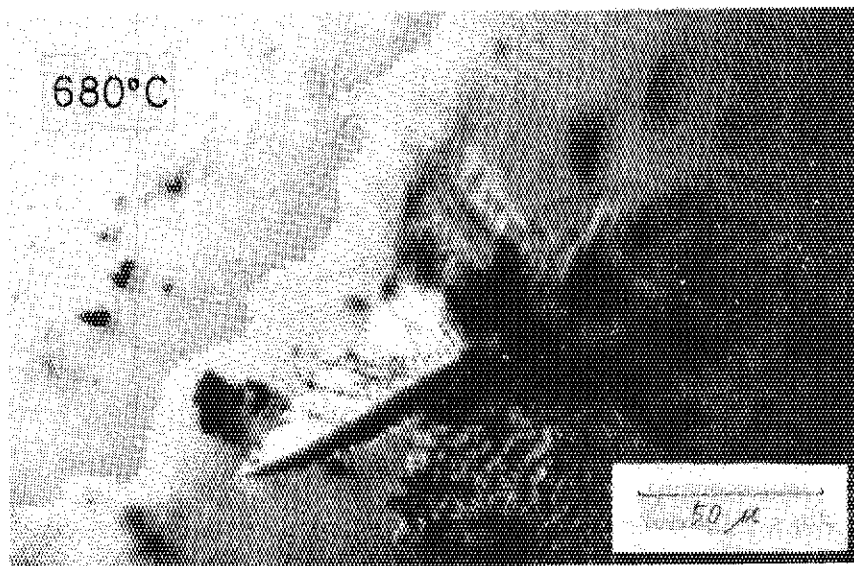


Fig. 8 Microphotographs of Zeolite-Borosilicate Base Glass (J-11') after Thermal Annealing at Different Temperatures for 30 hrs.

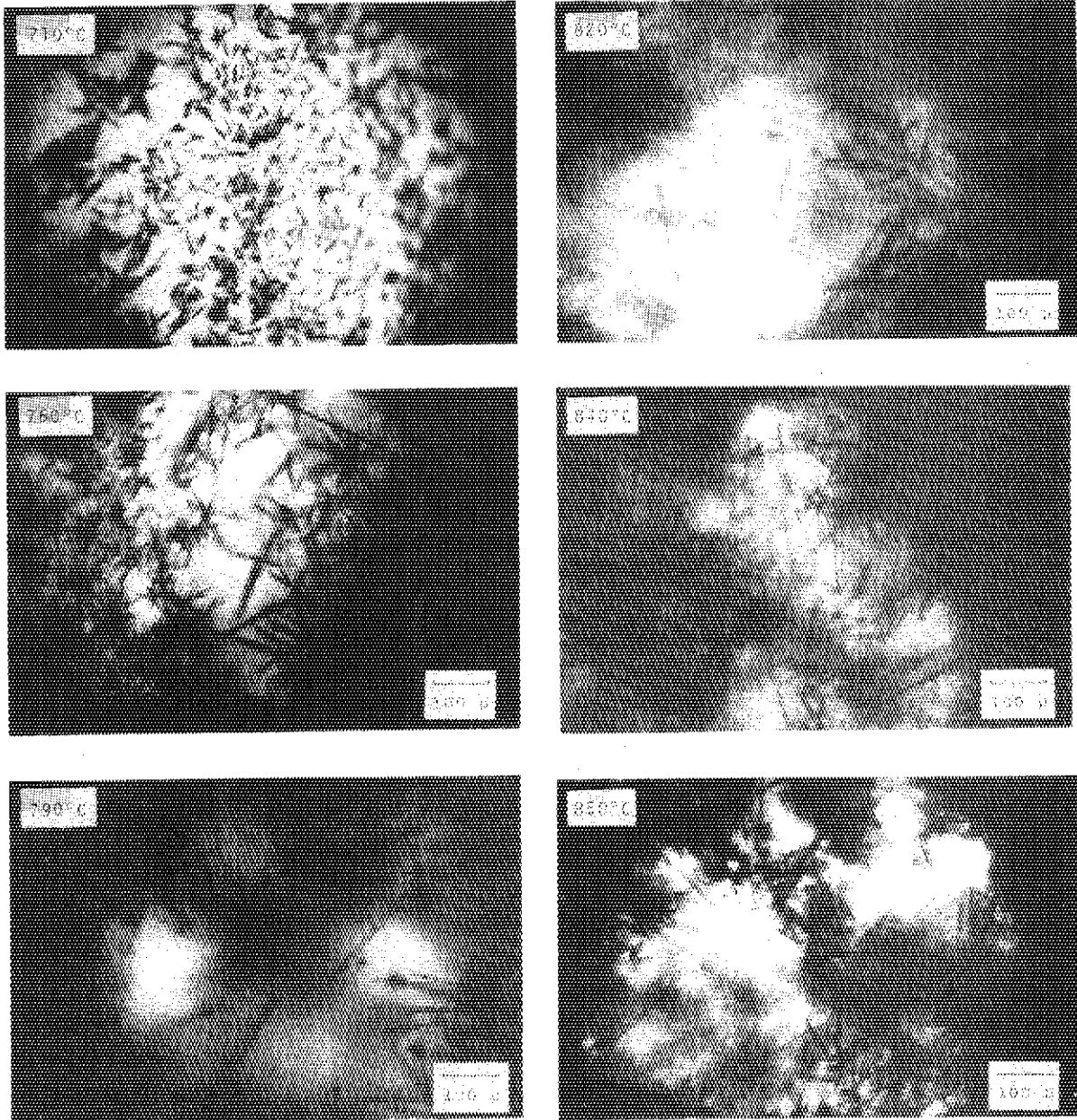


Fig. 9 Microphotographs of J-11 Glass after Thermal Annealing at Different Temperatures for 30 hrs.

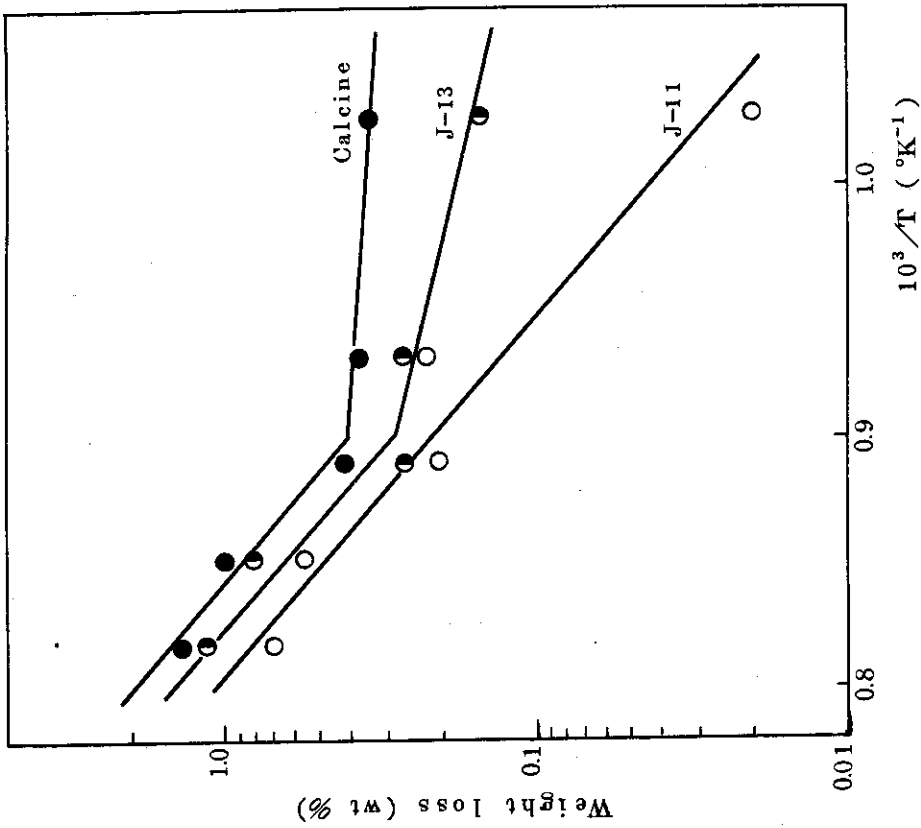


Fig.11 Arrhenius-type plot of Weight Loss of Waste Components from Various Products at High Temperature.

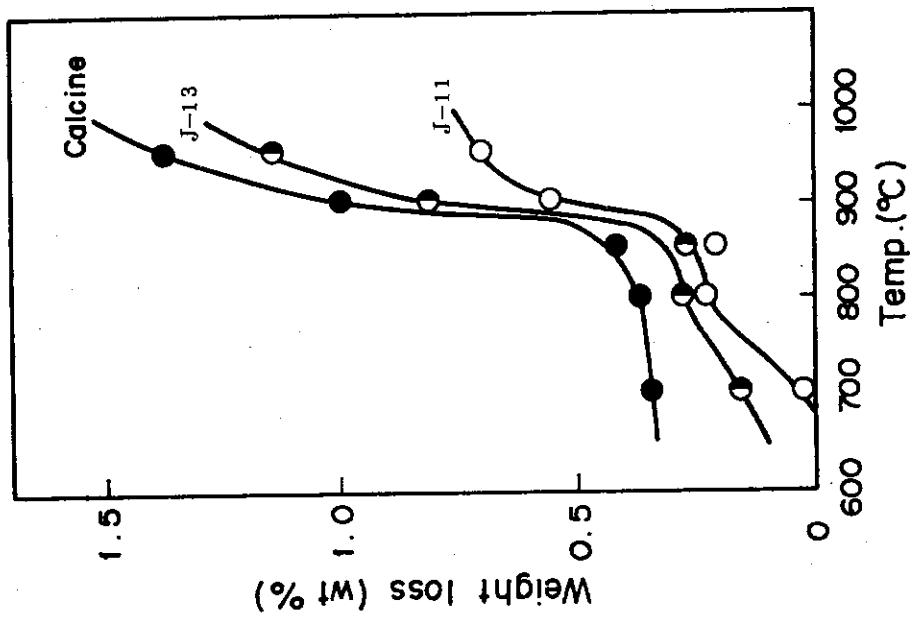


Fig.10 Weight Loss of Waste Components from Various Products at High Temperature.

Sample : 100 ~ 200 Mesh Powder