

# ガラス固化

1991年3月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :  
Technology Management Section Tokai Works Power Reactor and  
Nuclear Fuel Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura,  
Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation) 1991

公 開 資 料

PNC TN 8420 91-002

1 9 9 1 年 3 月

## ガ ラ ス 固 化

佐々木 憲明\*

### 要 旨

ガラス固化やガラス固化体について概説した。ガラス（硼珪酸ガラス）固化が各国で選定された理由、ガラス固化体の性質、ガラス固化の方法について述べたものである。

この資料は〔エネルギー〕No.9（1991）に投稿したものです。

---

\* 環境技術開発部 地層処分開発室

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. なぜガラス（珪酸ガラス）固化なのか .....	1
3. ガラス固化体はどんな性質を持つのか .....	3
4. ガラス固化体はどのようにして製造するのか .....	6
5. おわりに .....	8

## ガラス固化

### 1. はじめに

ウランとそれから生成したプルトニウムの核分裂を利用する原子力発電では、必然的に核分裂生成物とアクチノイド元素が生成する。核分裂生成物には非放射性のものがかかなりあるが、一部に放射能の高いものや寿命の長いものが存在する。一方のアクチノイド元素は、すべてが放射性であるが、放射能はそれほど高くない。しかし、寿命の長いものがある。このような核分裂生成物とアクチノイド元素は、原子炉燃料中に閉じ込められているが、原子炉から取り出したこの燃料を硝酸に溶かし、燃え残りのウランとウランから生成したプルトニウムを回収する過程（再処理）で分けられ、硝酸廃液となる。これが高レベル放射性廃液である。

高レベル放射性廃液の貯蔵の技術はすでに確立し、長年にわたって安全に管理されてきている。しかし、管理（貯蔵）をいっそう容易にし、将来安全に人間の生活圏から隔離（地層処分）することを目標として、この廃液を硼珪酸ガラス固化することが、原子力委員会の方針となっている。日本では動燃事業団を中心に、昭和50年頃からガラス固化の技術開発が進められ、現在この技術の実証施設が建設中であり、一方、世界ではすでに工業規模でガラス固化を行っている国あるいは施設を完成し、運転間近という国もある。

“原子力の安全性”というとき、放射性廃棄物の処理・処分のことがよく問われる。特に高レベル廃棄物は、その放射線のレベルが高く、かつ長半減期の核種が含まれているということから、近年人々の関心がとりわけ高くなった。ガラス固化についても注視している人も多いであろう。ここでは、日本を含め世界各国で膨大な研究開発の結果として実用化されてきたガラス固化やガラス固化体について概説する。

### 2. なぜガラス（硼珪酸ガラス）固化なのか

高レベル廃液を液体のまま長期管理するよりも、固体にして管理する方が容易であることはよくわかる。それでは、どのような固体（固化体という）がよいのであろうか。我々が固化体に期待する機能は、「放射性核種の閉じ込め」である。この閉じ込めを果たすために、各国で多くの種類の固化体が研究されてきている。大きく分けると表1に示す6種類になる。第1は仮焼体（酸化物の粉末）である。第2はコンクリート固化体、第3はガラス固化体であり、リン酸ガラス、硼珪酸ガラス等多くの種類のガラスが研究されている。第4は結晶化ガラス、第5はセラミックスである。第6は多重閉じ込め性（マルチバリア）のあるもので、例えばコーティングあるいはカプセル化したものである。

表1 研究された主な固化体

---

1. 仮焼体（酸化物の粉末）
2. コンクリート
3. ガラス
(1) リン酸ガラス
(2) 硼珪酸ガラス
(3) その他のガラス
4. 結晶化ガラス
5. セラミックス
(1) スーパーカルサイン
(2) シンロック*
(3) その他
6. マルチバリアー固化体

---

\* 合成岩石で、主にチタン系の3つの鉱物から成る。

このように、数多くの固化体が研究されてきたが、世界各国とも硼珪酸ガラス固化体を選んでいる。その理由は、次の通りである。

一般にガラスは、

- (1) 作りやすく、技術的蓄積が多い。
- (2) ほとんどの成分を均一に溶かすことができるとともに、組成の変動に対する物性の変化が小さい。
- (3) 適度な熱的安定性、機械的性質、物理的性質を持つ。
- (4) 耐浸出性、耐放射線性に優れている。

などの利点を持つ。ガラスの中でも特に硼珪酸ガラスが選定されている理由は、一般に

- (1) 比較的低い熔融温度（1000～1200℃）で優れたガラスを作製できる。
- (2) 耐熱性、耐薬品性に優れる。
- (3) 特に、ガラス構造になじみにくいといわれているモリブデン（核分裂生成物の一種）を溶かし込みやすい。

という性質を持つからである。

核分裂生成物やアクチニド元素などはほとんど、ガラスの構造の中に組み込まれ、安定な化学結合をとる。

なお、表2は硼珪酸ガラスの一般的な用途及び製品である。

3. ガラス固化体はどんな性質を持つのか

ガラス固化体の例を図1に示す。動燃で開発された代表的なもので、廃棄物の含有量が酸化物換算で25重量%である。この場合、ガラス固化体はウラン1トン当たり 110ℓ (約 300kg) 発生する。代表的な 100万kWの原子力発電所1基当たり、年間これの30倍程度のガラス固化体が発生することになる。

表2 硼珪酸ガラスの用途及び製品

用途	製品	利用特性
光学用	・ レンズ	低分散 (色収差修正)
	・ ガラスレーザー	低膨脹性 耐熱性
医療用	・ アンプル ・ 採血管, マイクロピペット ・ リンゲル瓶 ・ 注射筒 ・ 輸血用ガラス器具 ・ 試薬瓶 ・ 体温計 ・ 抗生物質用バイアル瓶 ・ 哺乳瓶	化学的耐久性 耐熱性
理化学用	・ 試薬管 ・ フラスコ ・ ロート ・ 分留装置 ・ ビーカー ・ ピペット ・ 冷却器 ・ 化学反応装置	化学的耐久性 耐熱性
照明用	・ 水銀灯 ・ 赤外線電球 ・ 特殊照明用ガラス ・ キセノンランプ ・ 殺菌灯 ・ 投光球 ・ 集光レンズ ・ ハロゲンランプ ・ 映写球 ・ 集魚灯 ・ シールドビーム	低膨脹性 (金属封着性) 耐熱性
電子管用	・ 送信管 ・ X線管, ベータ管 ・ マイクロ波管 ・ レーザー管 ・ 整流管 ・ サイクロン ・ 撮像管 ・ 真空スイッチ	低膨脹性 (金属封着性) 耐熱性
厨房用	・ 魔法瓶 ・ ジュースカップ ・ 耐熱ガラス 蓋 ・ 耐熱ガラス 食器 ・ ガス・石油ストーブ用ガラス ・ コーヒー器具 ・ 電子レンジ 棚板	耐熱性 耐磨耗性
ファイバー用	・ バイコル ・ 電気絶縁用ガラス ・ 不燃布 ・ E タイプファイバー ・ 積層用ファイバー ・ 強化プラスチック用ファイバー(FRP) ・ 断熱防音材	化学的耐久性 紡糸性
工業用	・ 液体輸送用ガラスパイプ ・ 工業用ウォーマー ・ ゲージ用ガラス ・ 焼成・熱処理用セッター ・ プラスチックレンズ 成型モールド ・ バイコル 硝子器具	化学的耐久性 耐熱性
電子部品用	・ 液晶セル用板ガラス	化学的耐久性
	・ ブラウン管電極支持棒ガラス ・ 封着用硬質粉末ガラス	耐熱性 電気抵抗性 金属封着性

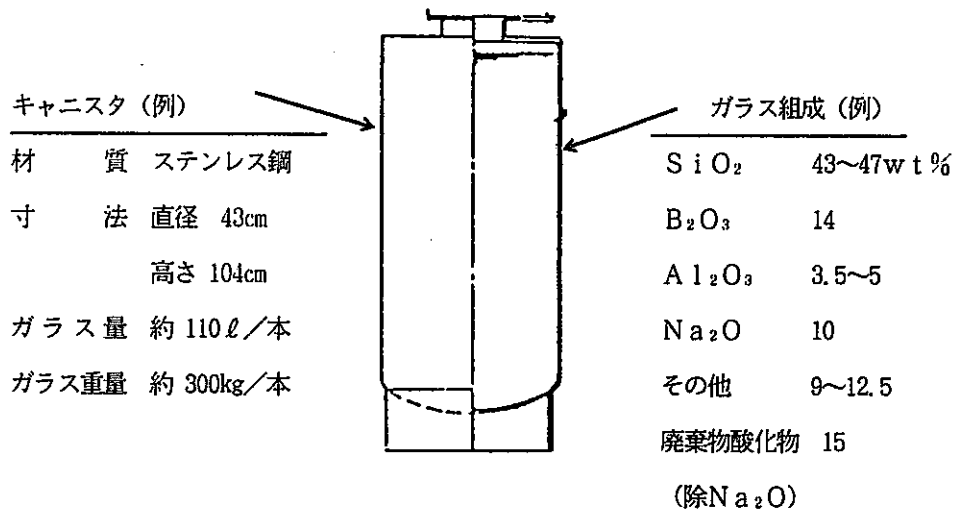


図1 ガラス固化体の例

ガラスの組成を決定するに当たっては、多くの因子を考慮しなければならない。例えば、減容性ができるだけ大きいこと、物性が適切であること、熱や放射線によって性質が大きく変化しないこと、核種の閉じ込め性ができるだけ大きいこと、などである。図1の組成は数100を超える組成の中から選定されたもので、成分選定及びそれらの含有量の決定が最も苦心されたところである。

表3はガラス固化体の物性例である。この中で最も関心の高いものの1つは、地層処分の安全性の予測との関連から浸出率であろう。すなわち、ガラス固化体は、地下水への程度溶けるかということである。表3の浸出率の値は、処分の条件に近い条件で測定されたものでないので、ガラスの基本物性の1つとして理解するには有用であるが、処分の観点からは、これだけでは不十分である。処分システムを構成すると考えられている物質（粘土など）の存在、地下水組成、温度等を考慮した実験及び数千年～数万年前に噴火により生成して堆積していた火山ガラスの変質の研究の結果によると、ガラス固化体の水への浸出は十分に小さく、万年のオーダーにわたって安定に存在すると予測されてきている。



表3 ガラス固化体の物性の例（動燃の例）

密度	2.7 g/cm <sup>3</sup>
熱膨張係数	83×10 <sup>-7</sup> /°C (30~300°C)
熱伝導率	0.87 kcal/m <sup>2</sup> ·h·°C (at 100°C)
転移点	501°C
軟化点	604°C
粘性	40poise (at 1150°C)
浸出率	2.3×10 <sup>-5</sup> g/cm <sup>2</sup> ·d (蒸留水静的 100°C-24hr)
比放射能*	4.9×10 <sup>10</sup> Bq/g (1.3Ci/g)
発熱密度*	4.7×10 <sup>-3</sup> W/g

\* 原子炉から燃料を取り出し後、5.5年経過した時点での値。時間とともに減少する。

ガラス固化体の物性で次いで関心の高いところは、長期に及ぶ熱あるいは放射線の影響であろう。ガラス固化体は、その中に閉じ込めている放射性核種の崩壊熱で温度が高くなる。保管中に性質が変化しないことが望ましいので、温度による影響、特に、ガラスの中に結晶が生成して（結晶化あるいは失透という）核種の閉じ込め性（浸出率）が著しく悪くならないかがよく調べられている。結論的には、ガラスの転移点(500°C前後)を超えない温度で管理すれば失透をほとんど生じることはないことがわかっている。なお、硼珪酸ガラス固化体の場合、仮に失透したとしても浸出率の増加は一般的に数倍以下の例が多い。

放射線（ガラス固化体中の核分裂生成物及びアクチニド元素から放出される。主にα線、β線、γ線）の影響については、日本を含め各国で行われた試験の結果から一般に次のように結論が得られている。α線、β線、γ線の中で最も大きな影響を及ぼす可能性のあるのは、α線であり、β線、γ線の効果は小さい。密度はα線によって余り変化せず、ある値で飽和になる。変化量は±1%程度以内である。

浸出率については、α線により最大205%増加するという例が報告されているが、一般的には100%以下である。

このように、ガラス固化体に及ぼす放射線の影響は認められるが、問題になる程度ではないと結論づけられている。

以上のことからわかるように、ガラス固化体は、貯蔵や処分の観点からみて十分な性能を持っていると言える。

#### 4. ガラス固化体はどのようにして製造するのか

世界的には大体三つの技術に分かれている。表4に実施例、図2に液体供給式直接通電セラミックメルター法（LF CM法）および図3にロータリキルン仮焼—高周波加熱金属メルター法（AVM/AVH法）を示す。

液体供給式の直接通電セラミックメルター法は、液体のまま廃液をガラス原料と一緒に供給して溶融する方法である。特徴は、スケールアップが容易であること、溶融炉の寿命が長いことである。日本は、この技術を、米国、西ドイツなどと情報交換を行いながら開発してきた。

表4 ガラス固化体の主な製造法

1. 液体供給式直接通電セラミックメルター法（LF CM法）
・ 米 国
・ 西ドイツ—ベルギー
・ 日 本
2. ロータリキルン仮焼—高周波加熱金属メルター法（AVM/AVH法）
・ フランス
・ イギリス
3. その他
・ インドのWIP法、イタリアのライジングレベル法

日本（動燃）で開発されたガラス固化プロセスは次のようなものである。高レベル放射性廃液は、まず貯蔵タンクから移送され、必要に応じて濃縮あるいは組成調整が行われる。その後廃液は、ガラス繊維を円筒型に成型したガラス原料の中にしみ込ませ、それがセラミックメルターの中に投入される。メルターの中で、1100～1250℃程度で溶融された後に、ガラスはメルター底からステンレス製の容器（キャニスターと呼ばれる。外径430mm、高さ1040mm）に流し込まれる。ここでは、重量が測定されながら約300kgが注入される。冷却後、キャニスターは蓋の溶接が行われ、その後表面の除染、検査を経て最後に保管庫の中で空冷保管される。

メルターあるいは前処理装置から発生する放射性の微粉、ミスト、NO<sub>x</sub>などはオフガス処理機器で十分に除去される。

ガラス固化技術で重要なのは、安全性、遠隔操作性、運転性、保守性、寿命に係わる技術である。これまで、模擬廃液を用いた実験室規模の試験及び実規模の試験あるいは実廃液を用いた実験室規模の試験が数多く行われ、技術の確立が図られてきた。現在はよいよ最後の仕上げという段階に入っている。

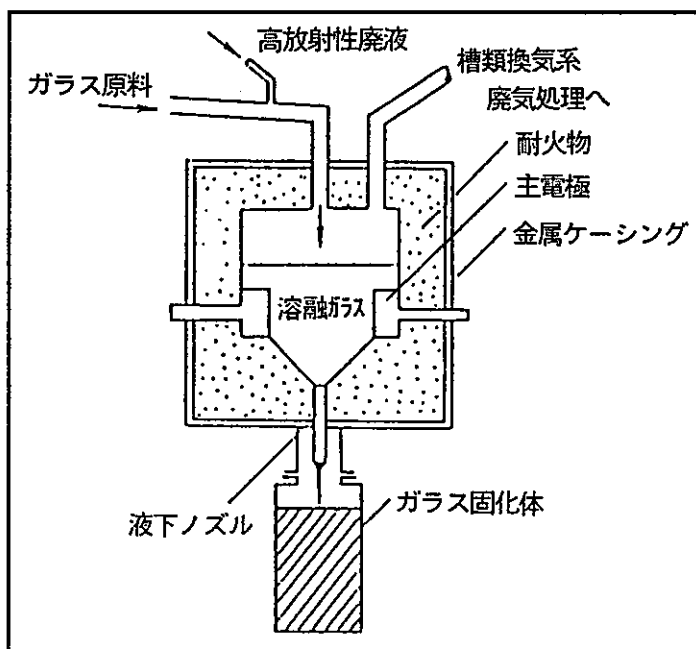


図2 LFCM法

フランスが主に開発してきたロータリキルン仮焼-高周波加熱金属メルター法は、廃液をロータリキルンで加熱して仮焼体とし、これとガラス原料とを高周波加熱金属メルターに供給して溶融する技術である。この技術は、世界で最も早く実用化されたもので、イギリスはこれを導入している。

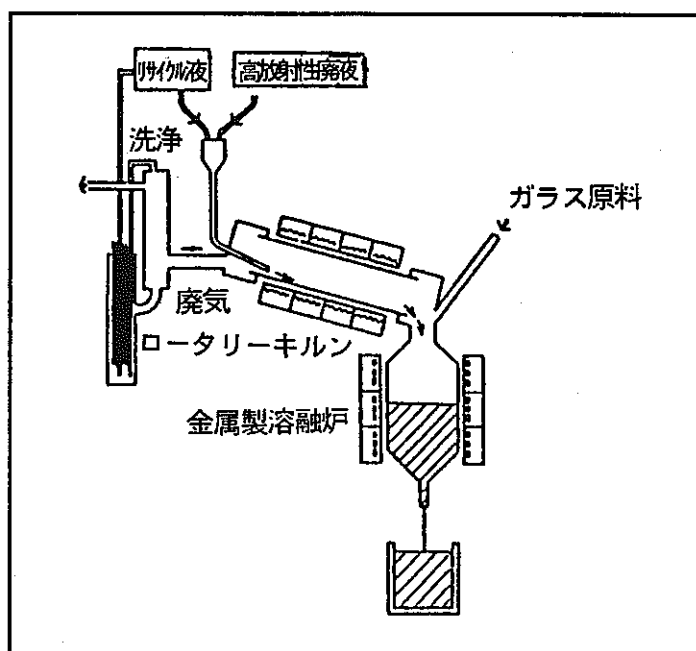


図3 AVM/AVH法

世界各国の主なガラス固化施設の現在の状況は次の通りである。

米国では、建設が完了し試運転中のものが1つ、建設中のものが1つ、設計中のものが1つある。ベルギーには西独と協力して建設し運転中の施設があり、すでに2000本以上のガラス固化体が製造されている。フランスでは2施設が運転中であるし、もう1施設の建設が続けられている。フランスでも合計2000本程度のガラス固化体がすでに製造されている。イギリスではすでに1施設が運転中である。日本では動燃事業団で実証施設が建設中である。

このように、すでに稼働している施設もあり、またほとんど完成し運転間近という施設もある。1990年代前半には、各国の大型ガラス固化施設が運転中ということになるであろう。

## 5. おわりに

以上に述べたように、世界的に見ればガラス固化の技術は十分に発達し、実用化されてきていると言えるであろう。また、ガラス固化体も良好な性質を持つことがわかっている。ガラス固化は、放射性廃棄物管理上のかなめとなる技術であり、市民の関心の高い技術でもある。長年ガラス固化の技術開発に従事してきた者の1人として、我が国はもとより世界各国でガラス固化が順調に進展し、原子力の安全性に対する市民の理解の向上に役立つことを願っている。

(以 上)

## 参 考 文 献

- (1) 佐々木憲明, 高レベル放射性廃棄物のガラス固化処理技術, ニューガラス, No.3, 44~53 (1986)
- (2) 佐々木憲明, 高レベル放射性廃棄物の処理処分の研究開発の現状について, 保健物理22, 337~346 (1987)
- (3) 日本電気ガラス(株), P & P, No.5