

水冷ルツボによるガラスの溶融

寺井 良平 寺井ガラス技術事務所*

Ryohei TERAII

核廃棄物のガラス固化処理技術

使用済みの核燃料再処理過程で排出される高レベル放射性廃液は、現在どの国でも、ガラスによる溶融固化の方向で解決が図られている。ここ 20-30 年来、様々な固化技術が提案されたが、結局、危険な長寿命核種を殆ど例外なくガラス構造中に取り込み、これを長期に亘って安定化できるというガラス固化処理技術が、今のところ最も多くの技術的信頼を得ているように思われる。但しこの固化体の最終の「地層処分」方法は世界的にまだ未確立である。

(1) メタリック・メルター

そのガラス固化技術の中で、最も実績をもつのは、フランスの「メタリック・メルター」による溶融固化である。わが国も今までの使用済み核燃料をフランスに送り、委託して再処理を行っているが、ここで排出される「高レベル廃液」は、すべてこのメタリック・メルターでガラス固化され、ステンレス鋼製のキャニスターに入れられ、日本に送り返されて来る。すでに青森・六ヶ所村の「高レベル放射性廃棄物貯蔵管理センター」には、すでに 1000 本をはるかに越える数のキャニスターが返還されて来ているはずで、引続き今後も毎年、返還・搬入が続くことになる。図 1 は、この「メタリック・メルター」を模式的に示す。廃液はロータリキルンで仮焼（最高 600℃）され、ガラスフリットと混合されてインコネル（クロム鉄合金）製の溶融ルツボに投入され、10kHz の高周波によって加熱・溶融される。満杯の原料内容物は 8 時間でガラス溶融され、その後、下方のドレンからステンレス鋼製の円筒形キャニスター（厚さ 5mm）に鑄込まれる。連続一日 3 回の溶融スケジュールによりキャニスター本が充填される。内部のガラス重量は約 400kg であり、この中に高レベル放射性廃棄物が酸化物として 10% 程度含有され

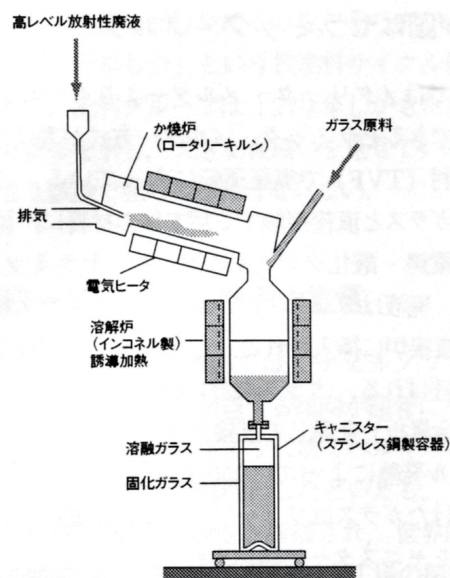


図1 メタリック・メルターによるガラス溶融固化装置の概略^{5),9)}

ることになるが、丁度これは最大約 4.5×10^{16} Bq（ベクレル）の放射能を含有するに等しく、ほぼ広島・原爆の 30 個分に相当するといわれる。そしてこの放射能が自然界のレベル以下になるには一万年以上の時間を要するのである。

溶融温度は比較的低い 1050-1100℃ であるが、これは金属ルツボの高温耐久性不足からくる制限である。このようにガラス溶融温度が低いために、シリカ含有量は 45% 程度に抑えられるので、どちらかといえば、化学的耐久性にやや乏しいガラスとなる。更にそのルツボの耐用時間は 2000 時間程度と見られ、その時間を経過した使用済みのルツボは、細かく裁断され、ガラスと一緒に別のキャニスターに鑄込まれることになる。

(2) セラミック・メルター

* 〒 567-0815 茨木市竹橋町 11-11-303
tel & fax 072-626-9140
E-mail/rterai@earth.zaq.jp

解説

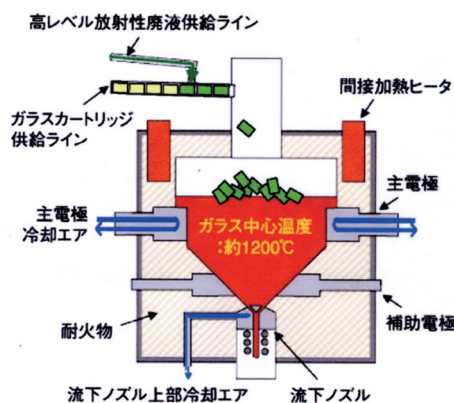


図2 セラミック・メルターによるガラス溶融固化装置の概略⁴⁾

一方、わが国では、再処理工場の稼働に備え、やはり青森・六ヶ所村にガラス固化処理施設が完成し、今年中の運転開始が計画されている。しかし、わが国の場合は、ガラス溶融に金属ルツボは使わず、ガラスと直接接触する炉本体の材料には、電鍍・酸化クロム系の耐火レンガが使われる。それで、この炉を「セラミック・メルター」と呼ぶ。炉材の寿命もメタリック・メルター比べると格段に長く、ほぼ5年になるように設計されている。そして加熱にはガラスバッチ中に挿入されたインコネル製金属板電極による直接通電法が採用され、廃液は仮焼せずに炉に液体状態のままガラスフリット（またはガラスファイバー）と混合されて炉中に投入される。いわゆる液体供給方式である。ガラスの温度は1250℃程度にまで上昇可能で、ガラスの性能（化学的耐久性）も大幅に改善されると見られる。すでに東海村では実証炉（TVF）が運転されている。この炉での問題点の一つに、廃液中に含まれている白金系貴金属の炉底部における析出現象があり、いろいろ対策が検討されている。

図2に代表的なセラミック・メルターの概略図を示す。

最近の核廃棄物ガラス固化技術の動き

ところが、最近、このガラス固化方式に新たな動きが見られる。例えば、先に述べたフランスからの返還ガラス固化体には、本体以外に、処理過程で発

生した低・中レベルの廃棄物も固化されて返還されてくるが、この低・中レベル返還廃棄物は当初、簡単なビチューメン、またはセメントで固化される方法が提案されていた。しかし、最近より安全で、減容比の大きいガラス固化処理方式が再提案され、このガラスの溶融に「コールド・クルシブル法」、言い換えれば「水冷ルツボによるガラス溶融法」が採用される可能性があるという。

実はこの技術は、1988年ごろから、中レベル放射性廃液をガラス固化する技術として、ロシアにおいて開発され、SIA “Radon” という名称でパイロット・プラントが運転され始め、その後、更に高レベル廃液にも適用が進められつつある技術である。またロシアと協力しながら、フランスにおいても、COGEMA（フランス核燃料開発機構）が中心となり、1995年ごろから非放射性廃棄物への適応から検討され始め、次第に低・中レベルから高レベル廃液にまで、その検討範囲が拡大されつつある。また、アメリカでも、ロシアと協力しつつ、アイダホ国立研究所などが検討を始め、すでにパイロット運転が行われているし、イタリアや韓国においても低・中レベル用パイロット・プラントが稼働しつつある。またインドでも検討が始まっているという。

一方、すでに日本でも、旧動力炉核燃料開発事業団が、同様なメカニズムのガラス溶融炉を検討し、特許出願（1993年）すると共に、最近では、この事業団を引き継ぐ（独）日本原子力研究開発機構において、幾らか変形した形ではあるが、基本的には「水冷ルツボ」を用いるガラス溶融炉の技術開発を実施している。

(1) 水冷式高周波誘導によるガラスの溶融

その代表的な例として、フランス・COGEMAにおいて開発中のパイロット・プラントの概要を次に示す。図3はその模式図である。

加熱は銅管コイル（水冷）による高周波誘導で行う。このコイルの内側にステンレス鋼製の水冷ジャケット（熱伝導度のよい銅やステンレス鋼の管で作られる。図4があり、やはり冷却水で絶えず冷却される。また炉底も水冷される。そのため、ガラス溶融中でも、この部分は200℃を越えることはない。この内側に原料としての廃棄物が投入される。固体および液体のどちらの供給でも可能になるように設計されている。この原料供給には、今までの「メタリック・メルター」や液体供給式「セラミック・メ

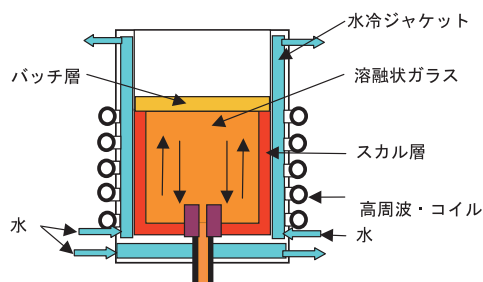


図3 コールド・クルシブルによるガラス熔融炉の模式図⁵⁾

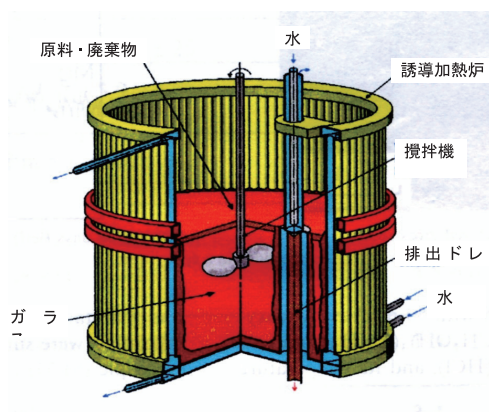


図4 コールド・クルシブル (Moscow SIA "Radon") 加熱部模式図⁴⁾

ルター」のシステムがそのまま使えるが、液体の場合はペースト状にされる。この図では示されていないが、中心にガラスを均質にする撹拌機が設けられる場合がある。いろいろなサイズのパイロット・プラントが検討されているが、おおそルツボ直径は50-150センチ、高さ100-150センチ、周波数は100-2MHz、電力供給は最大20-10MW程度のものが多い。図4はその一例として、ロシアのMoscow SIA Radonのコールド・クルシブル中心部分を模式的に示している。縦向きに並ぶステンレス鋼製のヘヤピン型水冷管がルツボを形成する。

投入される廃棄物原料（固体またはペースト状）は低温では導電率低く、そのため誘導加熱できないため、予備加熱の方法が取られる。例えば炭化ケイ素系の発熱体が直接原料中に挿入され、ガラス自体が通電可能な状態になるまで予備加熱される。熔融ガラス・メルトの導電率が上昇して、高周波の渦電流でルツボ内が発熱可能となると、予備電極を引上げ、メルト内の渦電流だけで温度が上昇し、かなり

の高温に達する。同形式の炉運転の経験のある鉄鋼業界のスラグの例では2400℃の高温が得られている。容器内容物はこのように高温に達するが、外部が水冷されているため、その水冷ジャケットと高温内容物との間には、熔融されない固体の層が形成される。これは「スカル (skull) 層」と呼ばれる。この固体層の厚さは、状況によって異なるが、少なくとも5-50mm程度以上の厚さがあり、ガラス熔融時の耐火物ルツボの役割を果たす。こうして融けた内容物ガラスが直接炉材と接触せず、高温ガラスによる炉材の侵食のない状態で熔融が進行する。図4のRadonの場合には撹拌機も備えられている。

そのため極めて長時間の運転が可能となる。実績はまだ明らかにされていないが、計画では20年を超える長寿命を予定しているものもある。また、繰返し冷却・加熱する方式の試みも行われている。融けたガラスは下方のドレン・バルブにより、予め設定されたキャニスターに注入される。このシステムも従来のメルターの方式をそのまま用いることができる。

COGEMAの例では、高周波炉に400kWのgenerator, 300kHzの周波数が採用され、そのルツボ容器内径は650mm、使用温度は1250℃、予備加熱電極には炭化ケイ素発熱体、そして融かされたガラスは主としてMoを高率に含有する放射性廃棄物とガラスの混合物であった。この種の廃棄物は通常の熔融では均質になりにくい組成であるという。

アメリカや韓国においても、低・中レベルの放射性廃棄物ガラス固化用として、試運転が続けられており、将来高レベルへの適用も考えられているという。インドやイタリアでも同じ動きがある。

(2) 水冷式耐火ルツボによるガラスの熔融

わが国の(独)日本原子力研究開発機構では、当初、上記方法と似た方式が検討され、特許申請も行われたが、現在はこの方法とはやや異なる方式で、やはり水冷ルツボを用いる高レベル放射性廃液のガラス固化技術を検討している。その概略模式図を図5に示す。

2006年から4年計画で始まったこの計画は、ガラス固化に係わるコストを引き下げ、現行のセラミック・メルターによる熔融を高度化し、併せて炉材の長寿命化を目指すとしている。前述のように、ロシアやフランスなどで開発・検討されている方式とはやや異なり、ルツボとなる水冷ジャケットの内側に

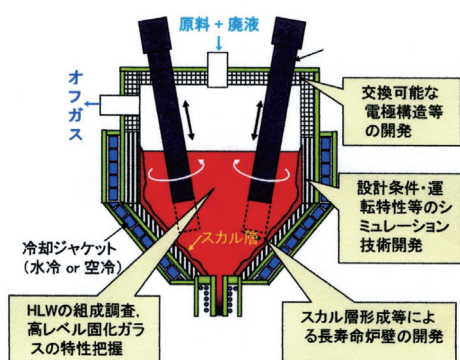


図5 長寿命ガラス固化熔融炉の模式図⁸⁾

長寿命の耐火炉材を貼り付けて用い、この炉材を水で冷却して、その内側にやはり熔融ガラスと同じガラス組成物による「スカル層」を形成させる。

加熱には熔融ガラスに直接挿入される金属電極が用いられる。しかもこの電極は、定期的に交換可能な構造とし、水冷で回転もできる機構になっている。すでに現在までに、ルツボ内部のスカル層形成機能やその役割、更に可換式電極構造についての基礎的試験と評価を済ませ、現行のセラミック・メルターの耐用年数5年を、少なくとも炉寿命20年に延長することを目標に、実証炉の検討が進められている。このようにスカル層の外側に、COGEMAの場合とは違って、健全な耐火炉材を用いる点異なる。また、加熱には可換式電極を用いて、高周波誘導加熱によらない点も異なっている。どちらがコスト的に有利か、機能的に優れているか、まだ判定できる段階にはない。

水冷ルツボによるガラス熔融の今後の展開 —「温室効果ガスの削減」に救世主となるか—

コールド・クルシブル熔融法(CCM)といわれるこの方式は、現在のところ、放射性廃棄物のガラス固化に限られて開発が行われているが、最近開かれたアメリカでの「Glass Melting Technology」のConferenceにおいて、Cold Crucible Induction Meltingについての一般的傾向が紹介され、この炉の普通の商用ガラス炉への適用も模索された模様である。それにはフランスでの商用ガラスへの応用の具体例として、有害物や難熔融性酸化物、エナメル、鉛ガラス、

ガラス・セラミックス、アスベスト、特殊ガラスなどが対象として取り上げられている。

この方式の最大の特徴である水冷ルツボ(コールド・クルシブル)は、実は内容物のガラスと同一組成の固体ガラス(正確には固体原料とガラスの層・スカル層)を持ち、これがルツボ炉材の役割を果たし、メルト・ガラスが直接その炉材(スカル層)をどんどん侵食することがない上、若干の侵食があっても、熔融ガラスがスカル層と同一組成であるため、不均質化の問題は起こりにくい。したがって炉材の役割を果たすスカル層は極めて長寿命であり、繰返しの使用にもよく耐えるし、炉材を傷めずにかんまりの高温まで上昇可能なので、難熔融性の成分をガラス化する場合にも好都合であるといえる。また、メルター中の滞留時間が比較的短いので、一般に炉を小型化・コンパクトにすることができ、築炉も簡単であるという。

特にエネルギー的には、すべて電力でまかなわれ、化石燃料を使わないので、今日的課題である「温室効果ガス削減」にも適しているといえることができる。また小型化が可能なため、これからの小規模な「再生可能なエネルギー」発生システムによる小型発電方式にもよく対応できることになる。つまり地球に優しい新しいタイプのガラス熔融炉といえる。

しかし、問題点も山積する。第一に水冷に伴う熱効率の不十分さが上げられる。また、オフガス・システムや均質化のための脱泡操作など、各種のガラスの仕様に対応するための要素技術にはいろいろと未検討な問題が多い。特に高性能の板ガラスや製びんなどの生産には、従来から(19世紀末以来)ジーマンズ型の極めて巨大な熔融炉が用いられているが、この巨大炉で得られるものと同等で良質なガラス製品を、小型のコールド・クルシブル炉によって作ることができるであろうか。その点が実用化の大きなバリアとなるように思われる。

ただこの炉は、あくまでバッチをガラス化するためのものであり、これを実際のガラス商品用の炉にするためには、2段、3段の、次のステップを考えねばならないであろう。

例えば先に述べたUS-DOE(アメリカ・エネルギー省)指導のConferenceでも、省エネで、革新的なガラス熔融技術、つまり「バッチの調製による低温熔融」や「バッチの予備加熱」、「プラズマ併用の加速熔融」、「酸素燃焼」、「液中燃焼」、「加速清澄」、「減圧脱泡」、「音波利用による清澄促進」などの新技術に

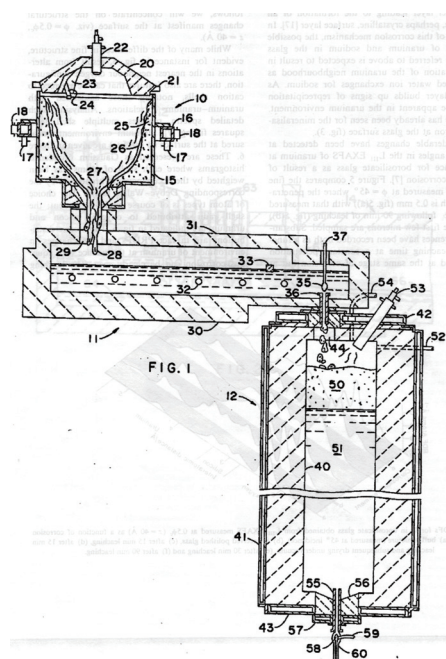


図 6 PPG P-10 ガラス溶融炉の模式図（第 1 次炉，第 2 次炉，および真空清澄炉）¹²⁾

続いて，ガラスを均質にして各種の商品化に結びつけるために，溶融過程を機能別に幾つかに分割したシステムが検討されている．一つの長大な炉の中ですべての作業を行うのではなく，必要に応じた小単位のプロセスをつなぎ合わせるのである．嘗て先進的・革新的溶融技術として評価された PPG（ピツパーク板ガラス社）の P-10 という多段式溶融炉や，オーエンス・イリノイ社の「RAMAR (rapid melting and refining) プロセス」方式などの溶融炉も，このカテゴリの中で討論された．

図 6 は評価の高かった PPG P-10 の溶融システムを図示している．第 1 次炉（最上段の炉）でバッチ反応と初期溶融を，第 2 次炉で均質溶融を，第 3 次炉で真空清澄が行われる．第 2 次炉には複数の攪拌機も装備される．そこで，この炉の第 1 次炉がちょうど水冷ルツボによるガラス溶融炉に対応するものと考えれば，CCM 炉と大型板ガラス製造装置とを結合させることもそれほど困難なことではない．

現在，ガラス業界に課せられた最大の課題は「温室効果ガス削減」であり，そのため，各企業とも，酸素燃焼，気中燃焼，減圧脱泡など様々な技術開発や対策を進めている．PPGP-10 や RAMAR のプロジェクトも同じ考えに基づいて提案されている．しかし，

まだその基本的ベースはオイルや天然ガス依存型であり，このままでは，化石燃料の高騰，環境税（炭素税）の導入，更には「化石燃料規制の強化」，「再生可能エネルギー使用の義務化」などの世界的潮流に乗り切れないケースも考えられる．

そのため，抜本的な溶融方法の確立が不可欠となる中で，化石燃料をシャットダウンした全電力による溶融システムの確立が課題となるものと思われる．そこに小型化・コンパクト化の可能な CCM 方式によるガラス溶融技術が，重要な一石を投ずることになる可能性はきわめて高いように思われる．

[参考文献]

- 1) US DOE : "Glass Melting Technology-A Technical and Economical Assessment" Glass Manufacturing Industry Council (2004)
- 2) C.P.Ross : "Innovation Glassmelting Technologies" *Am.Ceram. Soc. Bull.* **18-20**, Vol.83 (2004)
- 3) K. Guibeau *et al.*: "Induction-Melting Technology" *Am. Ceram. Soc. Bull.* **38-40**, Vol.83 (2004)
- 4) F. A. Lifanov *et al.*: "Vitrification of Low and Intermediate Wastes:Technology and Glass Performance" WM-4010, WM'04 Conference Feb.29-Mar. 4, 2004, Tucson, AZ
- 5) R. Do Quang *et al.*: "Vitrification of HLW Produced by Uranium/Molybdenum Fuel Reprocessing in COGEMA's in Cold Crucible Melter" WM'03 Conference Feb.23-27 2003, Tucson, AZ
- 6) N. Song *et al.*: "The Cold Crucible Vitrification Pilot Plant: A Key Facility for the Vitrification of the Waste Produced in the Korean Nuclear Power Plant" WM'01 Conference Feb.25-Mar.1, 2001, Tucson, AZ
- 7) G. Hawkes : "Modeling a Cold Crucible Induction Heated Melter", INEEL/CON-03-00550-Preprint, Idaho National Engineering Environmental Lab., (INEEL) Evanston, Illinois (2003)
- 8) 青嶋厚 他 : "長寿命ガラス固化溶融炉に関する技術開発 (平成 17 年度)" 日本原子力研究開発機構 (2006)
- 9) 寺井良平 : "フランスからの核廃棄物ガラス "マテリアルインテグレーション", Vol.15, No.5, 67-70 (2002)
- 10) US Patent No.6,058,741 : Installation for Vitrification of Liquid Radioactive Wastes, Cooled Discharged unit and Cooled Induction Melter for the Installation, SIA Radon (2000)
- 11) 特許公報 (B2) : 特許番号 第 2767187 号 : ガラス溶融処理方法，動燃事業団 (1998)
- 12) US Patent No.4,792,536 : Transparent Infrared Absorbing Glass and Method of Making, PPG Industries Inc.(1988)