

企画セッション | 部会・連絡会セッション：バックエンド部会

■ 2016年9月9日(金) 13:00 ~ 14:30 | ■ F会場 久留米シティプラザ Cボックス

[PL3F] ガラス固化体の実力は？ 地層処分におけるガラス固化体性能評価の現状

座長：亀井 玄人 (JAEA)

[PL3F01] 性能評価の観点から

*大江 俊昭¹ (1.東海大)

[PL3F02] 世界の研究の現状

*稲垣 八穂広¹ (1.九大)

[PL3F03] 基礎研究の観点から

*大窪 貴洋¹ (1.千葉大)

[PL3F04] 計算科学の観点から

*千葉 保¹ (1.日揮)

[PL3F05] 日本の研究の現状と課題

*三ツ井 誠一郎¹ (1.JAEA)

[PL3F06] ディスカッション

司会：石黒 勝彦¹ (1.NUMO)

バックエンド部会セッション

「ガラス固化体の実力は？—地層処分におけるガラス固化体性能評価の現状—」

(1) ガラス固化体の実力は？ —性能評価の観点から—

(1) In an aspect of performance assessment

*大江 俊昭¹¹東海大学

1. はじめに

我が国における地層処分の実現可能性を論じた第2次取りまとめ（取りまとめ）では、ガラス固化体は処分後約7万年で全量が溶解するとしている。しかし、7万年では¹³⁵Csや²³⁷Npなどの長半減期核種を隔離することは覚束ず、そのためか、その後の固化体性能に関する研究開発は停滞していたといっても過言ではない。一方、取りまとめは15年前の技術情報に立脚していたこと、メカニズムが十分把握されていない部分は安全側の仮定に立った評価をせざるを得なかったこと、などの理由で寿命を過小評価していたことは否めない。そこで、ガラス固化体にどの程度の核種保持能が期待できるか再吟味し、新たな役割を付与できるか否かを検討した。

2. 前提の再吟味

2-1. 温度

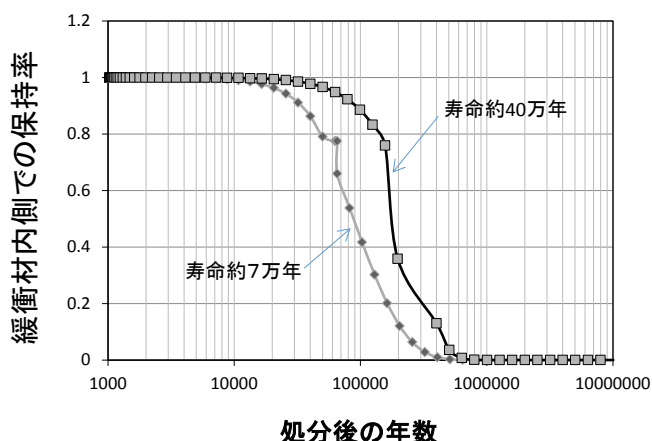
ガラス固化体の温度は時間とともに低下し、約3000年後には地温（設定45℃）とほぼ等しくなるが、取りまとめでは保守的に廃棄体定置後1000年での温度60℃が継続するとしている。この温度差では残存溶解速度定数に約3倍の違いがあり、現実的な温度設定によりガラス固化体溶解寿命は3倍となる。

2-2. 表面積

ガラス固化体の溶解に伴い表面積は徐々に減少し、溶解速度も低下する。一方、取りまとめでは、製造時の割れを考慮して表面積は初期値の10倍としているものの、そのまま表面積一定としているので溶解速度が過大評価されている。そこで、実験的に求められた割れの幾何学的長さと同じ長さの平板に置き換えたモデルや、小球に分割したモデルを使って表面積の減少を考慮すると、溶解寿命は40万年を超える可能性が見えてくる。

3. 長寿命化が与える効果

ガラス固化体の溶解寿命が40万年に伸びた場合、ガラス固化体と緩衝材中に残存する¹³⁵Csの割合を時間の関数で示したのが右図である。約15万年程度は80%以上の¹³⁵Csを保持している結果となった。これは7万年の場合と比較しても約3倍の保持期間である。



ガラス固化体の寿命を延伸させる現象として、上記以外にも、①反応表面に形成される保護皮膜、②亀裂内部での実効的な接液面積の低下、などが十分期待できる。ガラス固化体の溶解寿命の延伸は、これまで長期の核種保持能を期待されていなかったガラス固化体に新たな役割を付与できる可能性があり、そのためには、これまで停滞していた研究開発を再度活性化することが不可欠である。

*Toshiaki Ohe¹, ¹Tokai University

バックエンド部会セッション

「ガラス固化体の実力は？—地層処分におけるガラス固化体性能評価の現状—」

(2) ガラス固化体の実力は？—世界の研究の現状—

(2) Current international studies

*稲垣 八穂広¹¹九州大学

1. はじめに

ガラス固化体は核燃料サイクルから発生する全放射能の大半を含有する廃棄物であり、多種の放射性核種をホウケイ酸ガラスのマトリクス中に固溶という形態で安定に閉じ込めた廃棄体である。従って、その核種保持性能は高レベル放射性廃棄物の冷却保管（数十年）および地層処分（数万年以上）の安全性を担保する重要な役割を担っている。ガラス固化体の性能評価研究は 1980 年頃からガラス固化体を有する国々において本格的に開始され、現在まで継続して進められているが、近年、フランスおよび米国を中心とした国際協力研究が活発になっている。ここでは近年の国際協力研究の背景とその内容について述べる。

2. 近年の国際協力研究の背景

ガラス固化体は先述の様に地層処分される全ての放射性核種を固溶という形態で物理化学的に固定した廃棄体であり、ガラス固化体からの核種の溶出は地層処分における核種移行のソースタームとなる。また、仮に他の人工バリアの機能が喪失した場合、ガラス固化体からの核種溶出が核種移行を支配することになる。従って、ガラス固化体の数万年以上にわたる物理化学的挙動を十分に理解することは、地層処分の長期性能の信頼性向上のための現実的かつ有効な手段である。このような理由からガラス固化体の地層処分を計画する国々ではガラス固化体の性能評価研究が継続して実施されてきた。2010 年代に入り、フランスでは地層処分の候補地が選定され、実際の処分の実施を見据えたガラス固化体性能評価研究がより活発になっている。また、米国にはそれまでのヤッカマウンテンにおける直接処分の方針の見直しにより、再処理および高レベル廃棄物のガラス固化を含む基盤研究が再開され、ガラス固化体の性能評価研究も活発になっている。このような経緯から、フランス、米国を中心としてガラス固化体の性能評価に関する国際協力研究体制（International Glass Corrosion Workshop）が発足し、現在に至っている。現在の参加国は、フランス、米国、ベルギー、英国および日本である。

3. 近年の国際協力研究の内容

ガラス固化体の性能評価研究は、以下の 3 種類に大別できる。

(1)基礎科学的研究：現象の基礎科学的理解、反応機構の解明と反応モデルの構築、等

(2)工学的研究：処分時の環境条件の評価設定、反応パラメタの取得、定量的／体系的評価、等

(3)性能評価研究：基礎科学的研究および工学的研究の成果の統合化と整理／単純化による性能評価モデルの構築および核種移行解析への適用、等

また、これら 3 種類の研究成果の一貫性、整合性、合理性を検証していくことが評価の信頼性の観点から重要である。以上を踏まえて、現在の国際協力研究で取り組んでいる課題は、「ガラスの原子配列構造、表面変質層構造の理解（基礎科学的研究）」「ガラス長期溶解メカニズムの理解（基礎科学的研究、工学的研究）」「処分環境で起こりうる各種プロセスとのカップリング（基礎科学的研究、工学的研究、性能評価研究）」等である[1]。なお、処分環境等は各国で異なるため、各国独自の研究が求められ、それらの成果を統合したガラス固化体性能評価の国際的コンセンサスの構築が最終的な目標である。

[1] J.Vienna, J.Ryan, S.Gin, Y.Inagaki, International journal of Applied Glass Science, 4[4]283(2013).

*Yaohiro Inagaki¹, ¹Kyushu University

バックエンド部会セッション

「ガラス固化体の実力は？—地層処分におけるガラス固化体性能評価の現状—」

(3) ガラス固化体の実力は？—基礎科学の観点から—

(3) In an aspect of scientific fundamentals

*大窪 貴洋¹¹千葉大院 (工)

1. はじめに

ガラス固化体の長期溶解挙動を精密に予測するためには、ガラス溶解に関連する素反応を明らかにし、溶解挙動に影響を与える化学反応や物質移動をガラス溶解モデルに組み込む必要がある。ガラス溶解に強い影響を与える現象としてガラス表面に生成される表面変質層が知られている。表面変質層は、生成過程やその中の物質移動に関連する現象理解が進んでいないため現行のガラス溶解モデルに組み込まれていない。しかし、基礎科学の進展に伴う分析技術やシミュレーション技法の向上により変質層の化学構造やその中の核種挙動が明らかになりつつある。本報告では、それらの結果について説明する。

2. 変質層の構造解析

実験室レベルで行われるガラス溶解試験の期間で生成するガラス表面の変質層は、マイクロメートルのスケールであり、変質層の生成速度、構造、化学的性質を精密に分析することが難しい。検出感度が高く深さ方向の分析が可能な二次イオン質量分析(SIMS)によってガラス表面に生成した表面変質層の Si、B、Na および H の深さ方向プロファイルを解析した結果が報告されている。また溶液組成やガラス組成、温度等をパラメータとしたガラス溶解試験を行い、SIMS により表面状態を観察することでガラスの溶解特性に影響を与える表面変質層の生成プロセスが観察されている。表面に生じる変質層は、B や Na の溶出したゲル相と B 濃度に勾配のある拡散層の 2 つの層で存在することが認識されている。深さ方向の元素分布に加えて、変質層の化学構造を求めることを目的に分光法による構造解析が行われている。固体 NMR 法は、ガラス表面に生成する変質層の Si や B の化学構造を選択的に検出することが可能で、変質相のシリケート構造は、溶液中に溶出した Si の再結合により架橋が進展することが報告されている。

3. 変質層中の物質移動

水と接触したガラス表面の微小な領域で起こる物質移動を実験的に取得することは難しいが、SIMS から得られる元素の濃度プロファイルから拡散係数を評価する試みがなされている。ガラス表面の変質層は、未変質ガラスから放出される放射性核種のバッファとして働きガラス溶解の保護層として働くと考えられるが、現状では精密な物質移行を予測できるモデルの構築に至っていない。変質層による核種移行の保護的役割を解明することができれば、現行モデルのガラス固化体の寿命をより長く設定した核種移行解析が可能となると考えられる。また実際の処分環境ではガラス固化体は水と接触していることから、変質層と水の界面で起こる素反応を明らかにすることで新しい溶解モデルの進展につながると考えられる。本報告では、変質層中で起こる物質移動の反応を明らかにするために分子動力学計算によるガラス変質層中のシミュレーションを試みたので紹介する (図 1)。

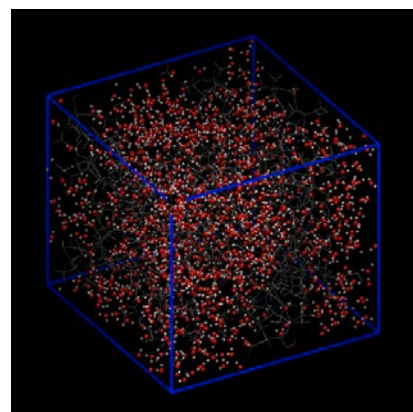


図 1: 変質層の構造。赤白は水分子、灰色はシリケート

* Takahiro Ohkubo¹, ¹ Chiba University

バックエンド部会セッション

「ガラス固化体の実力は？—地層処分におけるガラス固化体性能評価の現状—」

(4) ガラス固化体の実力は？ —計算科学の観点から—

(4) In an aspect of computational modeling and simulation

*千葉 保¹¹日揮株式会社

1. はじめに

ガラスの原子配列構造、あるいはガラスの長期性能に係る諸現象において、近年の計算機能力の向上に伴い、従来は適用が困難であった計算負荷の大きいシミュレーションも試みられるようになってきている。本報告では、それらの手法について概説する。

2. ガラスの微視的構造とガラスの溶解

2-1. 第一原理計算

第一原理計算 (ab initio calculation) では、原子レベルで化学反応をシミュレートするものであり、非時間依存型のシュレディンガー方程式を解くことが求められる。ガラスの分野においては、Si-O-Si や Si-O-Al の結合を水、 H_3O^+ 、 OH^- が切断する際の活性化エネルギーの計算などへの適用事例が報告されている。

2-2. 分子動力学

分子動力学では、第一原理計算よりは大きな系を対象とし、通常、多体間のポテンシャルを相互作用の駆動力として設定する。ガラスの分野への適用例としては、熔融から冷却までの遷移過程をシミュレートすることで、ガラスの構造を再現するのに広く用いられている。シミュレーションからは、ホウ素 B の異なる配位 (3 配位 B と 4 配位 B) の存在比率など、主要元素の基本構造に関する情報を得ることができる。

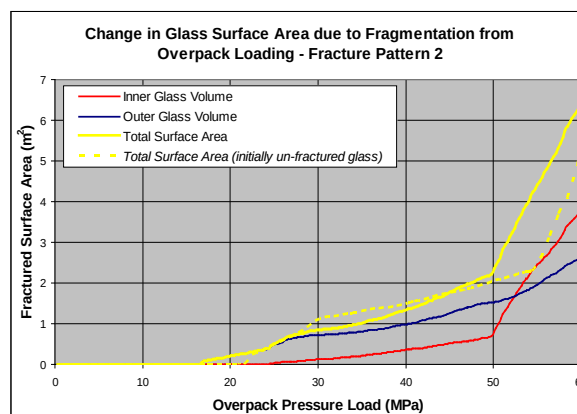
2-3. モンテカルロシミュレーション

ガラスの分野におけるモンテカルロシミュレーションへの適用例としては、以下が挙げられる。ガラスの初期構造を格子状に構築した上で、水分子との接触による Si-O-Si や B-O-B などの結合の解離 (及び再結合) を統計論的な確率過程としてとらえ、ガラスの溶解と変質層の形成過程をシミュレートするものである。

今後の課題としては、第一原理計算でマイクロ構造及び解離・再結合のエネルギーを算出、分子動力学で基本構造を決定した上でモンテカルロ法を適用する、といった上記手法の統合化が期待される。

3. ガラスの割れ

オーバーパックの腐食膨張による応力の増大で生じるガラス固化体の割れの進展は、FDEM (Finite and Discrete Element Method) 法によってシミュレートすることが出来る。割れによって新たに生じたガラス表面積の増大をガラスに加わる応力の大きさの関数として示したのが右図である。①表面積の増大は初期の表面積の数倍程度であること、②表面積の増大は初期の割れ (冷却時) を考慮した場合でも必ずしも顕著に変化する訳ではないこと、が示されている。

* Tamotsu Chiba¹, ¹JGC Corporation

バックエンド部会セッション

「ガラス固化体の実力は？—地層処分におけるガラス固化体性能評価の現状—」

(5) ガラス固化体の実力は？ —日本の研究の現状と課題—

(5) Current Japanese studies and future plan

*三ツ井 誠一郎¹¹ 日本原子力研究開発機構

1. はじめに

地層処分システムの安全評価におけるソースタームのうち、高レベル放射性廃棄物（ガラス固化体）からの Cs-135 などの可溶性放射性核種の放出率は、ガラス固化体の長期溶解速度により制限されるため^[1]、現実的で信頼性の高いガラス固化体の溶解モデルの開発が必要である。「ガラス固化体の実力」はこの溶解モデルにより示すことができる。ガラス固化体近傍の溶存ケイ酸濃度は、処分環境におけるガラス固化体の溶解速度を支配する主要因の一つとされているが、ガラス固化体周辺に存在するオーバーパックとの相互作用による Fe ケイ酸塩鉱物の析出や海水起源の地下水中に存在する Mg イオンとの反応による Mg ケイ酸塩鉱物の析出など、複数のプロセスが溶存ケイ酸濃度に影響しうることが近年の研究によって報告されている。これらのプロセスの影響の程度が大きい場合、ガラス固化体近傍の溶存ケイ酸濃度が長期的に低く維持され、ガラス固化体の溶解が高い速度で進行する可能性がある。一方、ガラス固化体の表面に形成される変質層が保護膜として作用する場合、ガラス固化体の溶解・変質抑制が期待できる。本報告では、各種プロセスを考慮した溶解モデルの開発に向けたわが国の取り組みを紹介する。

2. 第2次取りまとめ以降の研究

第2次取りまとめ^[1]以降、国内では各種プロセスに関する現象の理解と溶解モデルに用いるパラメータの取得を目的とした実験的研究等が行われてきた（以下に一部を示すが、出典や他の成果については原子力機構の CoolRep^[2]を参照されたい。）。液性および温度等の環境条件の影響については、これらの条件の制御が可能なマイクロチャネル流水試験法が新たに開発され、pH および温度依存性に関する浸出試験により正確な溶解速度やガラス溶解に関するみかけの活性化エネルギー等のデータが取得された。人工バリア材料との相互作用については、放射性ケイ素 (Si-32) を用いた圧縮ベントナイトに対する拡散試験等により、ガラス溶解モデルにおいて緩衝材との相互作用を考慮する際に必要となる拡散係数および分配係数が取得された。また、これらの研究で得られた成果を含め、各種プロセスに関する現時点での知見に基づき作成された予備的なガラス溶解モデルによる感度解析が実施され、オーバーパックとの相互作用によって形成する Fe ケイ酸塩鉱物の析出や変質層の保護効果などがガラス固化体の長期溶解速度を支配する可能性が示された。

3. 溶解モデルの信頼性の向上にむけて

処分環境におけるガラスの長期溶解に関する現象理解、データは未だ十分とは言えない。例えば、2 で述べた Fe ケイ酸塩鉱物の析出による影響の程度は、オーバーパックの腐食に伴う Fe イオンの供給速度や析出する Fe ケイ酸塩鉱物の Si/Fe 比に依存することから、実験等によりこれらのデータを取得する必要がある。また、各種ケイ酸塩鉱物が析出する条件でも変質層が保護膜として作用しうるのは現時点では明らかにされていない。溶解モデルの信頼性の向上、すなわち、より確からしい「ガラス固化体の実力」を示すには、各種のケイ酸塩鉱物の析出や変質層の保護効果といった重要なプロセスに関する研究に取り組む必要がある。

参考文献

[1]サイクル機構, JNC TN1400 99-23 (1999), [2]原子力機構, <http://kms1.jaea.go.jp/CoolRep/>

*Seiichiro Mitsui¹, ¹Japan Atomic Energy Agency

企画セッション | 部会・連絡会セッション | バックエンド部会

[PL3F] ガラス固化体の実力は？

地層処分におけるガラス固化体性能評価の現状

座長：亀井 玄人（JAEA）

2016年9月9日(金) 13:00 ～ 14:30 F会場 (久留米シティプラザ Cボックス)

[PL3F06] ディスカッション

司会：石黒 勝彦¹ (I.NUMO)

ガラス固化体は核燃料サイクルから発生する全放射能の大半を含有する廃棄物であり、多種の放射性核種を化学的に安定なホウケイ酸ガラスのマトリクス中に固溶という形態で安定に閉じ込めた廃棄体である。従って、その核種保持性能は高レベル放射性廃棄物の冷却保管から地層処分までの数万年以上にわたる長期の安全性を担保する重要な役割を担っている。近年、フランスおよび米国を中心としてガラス固化体の性能を再確認する動きが始まっており、国際協力研究が活発になっている。本セッションでは近年の国際協力研究の背景と内容について紹介するとともに、日本の今後の研究の進め方について議論する。