

原環センター トピックス

RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT FUNDING AND RESEARCH CENTER TOPICS

2023.1.NO.144

目次

年頭のご挨拶	①
センターの活動状況	②
ガラス固化体の性質とその長期評価に向けた課題と取り組み — I-129 の代替固化を例に —	⑤

年頭のご挨拶

新年あけましておめでとうございます。

年頭に当たりまして、私から一言ご挨拶を申し上げます。

旧年中は、新型コロナウイルス感染症のまん延の中でも、つつがなく調査研究業務、資金管理業務などを事業計画に則って実施することができ、これも一重に皆さまのご理解・ご協力の賜と感謝を申し上げます。現在も2020年2月に発動しました事業継続計画（BCP）を継続中ですが、感染予防策を取りながらも、政府の対処方針に留意しながら、通常の業務体制に移行しつつあります。

最近の核燃料サイクル関連の動きとしては、原子力発電環境整備機構（NUMO）による北海道神恵内村・寿都町での文献調査が国の地層処分技術ワーキンググループでの評価を受けることになっています。また、日本原燃（JNFL）の六ヶ所再処理施設はしゅん工時期が2024年度上期のできるだけ早期と変更になりました。さらに、地層処分の研究開発に関しては、国の地層処分研究開発調整会議での全体計画の検討により、新たなフェーズの研究開発が開始されることとなっています。いずれも当センターと大きく関連する動きであり、その進展に期待しています。

新しい年は、ウイルス自体の変異やワクチン接種の効果によってウイルスを克服した新しい生活が始まること、また、世界情勢に端を発する物価の高騰、食料危機などの問題による生活環境の劇的な変化が平穏化することを祈念して、私のご挨拶に代えさせていただければと存じます。



公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター
理事長 高橋 彰

センターの活動状況

成果等普及活動の実施状況

2022 年度 第 3 回原環センターセミナーの開催

放射性廃棄物処分の安全評価の基礎的知識の上に、最新の実践的な安全評価の体系を講義と演習で理解することを目標として、第3回原環センターセミナー「放射性廃棄物処分の安全評価の基礎Ⅲ」を以下のとおり開催しました。GoldSim Player を使用した解析演習を、講師の指導の下に行い、安全評価の基礎の理解を深めていただきました。

開催日時：2022 年 11 月 22 日（火）10：00～18：00

開催会場：京都アカデミアフォーラム in 丸の内

講 師：東海大学 工学部 応用化学科

教授 若杉 圭一郎 氏

プログラム：

講義 1 安全評価の概要と評価事例

放射性廃棄物処分の安全評価において標準的に用いられている方法を概説するとともに、我が国の低レベル放射性廃棄物処分及び高レベル放射性廃棄物処分における安全評価事例について説明しました。また、近年の安全評価において積極的に用いられている安全機能を軸としたシナリオ設定の考え方やストーリーボードなどについても紹介しました。

講義 2 核種移行解析で考慮するプロセスと基本式

核種移行解析の支配方程式を構成する各種プロセスとして、廃棄体からの核種の溶出、核種の収着、拡散、移流・分散、崩壊、などの現象及び数理モデルについて概説するとともに、支配方程式の導出及びその解法について説明しました。

講義 3 総合安全評価による処分システム性能の理解

第2次取りまとめのレファレンスケースを題材として、ガラス固化体を対象とした地層処分の安全評価に関する演習を行いました。演習では、GoldSim Player を用いて代表的な核種について移行挙動解析を実施するとともに、安全機能の劣化による線量への影響分析等を通じて、多重バリアの概念に基づく処分システムの性能や安全機能の相互補完性について説明しました。



基礎知識の講義



GoldSim Player による演習

2022 年度 原環センター研究発表会の開催

2022 年度原環センター研究発表会を開催しました。今般の新型コロナウイルス感染症対策を考慮して、対面とオンラインでの開催とし、各界から約 160 名にご参加いただきました。高橋理事長の開会挨拶に引き続き、当センターからの研究発表と防衛大学校国際関係学科教授 宮坂直史氏による特別講演「これからのテロと武力攻撃に備えて ― 未然防止と国民保護の課題」を行いました。

開催日時：2022 年 12 月 13 日（火）13：30～16：30

開催形式：対面及びオンライン方式

開催場所：星陵会館ホール（星陵会館）

プログラム：

開会挨拶 理事長 高橋 彰

研究発表 地層処分における地下構成要素の品質保証体系について考える ― 何をモニタリングするか？

地層処分工学技術研究開発部 川久保 政洋

特別講演 これからのテロと武力攻撃に備えて ― 未然防止と国民保護の課題

防衛大学校 総合安全保障研究科・国際関係学科 教授 宮坂 直史 氏



高橋理事長の開会挨拶



研究発表



宮坂教授の特別講演



研究発表での質疑応答

国際交流

NAGRA との情報交換

2022年9月22日に、スイス NAGRA（放射性廃棄物管理共同組合）International Services & Projects 部の Stratis Vomvoris 氏、Herwig Muller 氏、Andrew Martin 氏を迎え、情報交換を行いました。

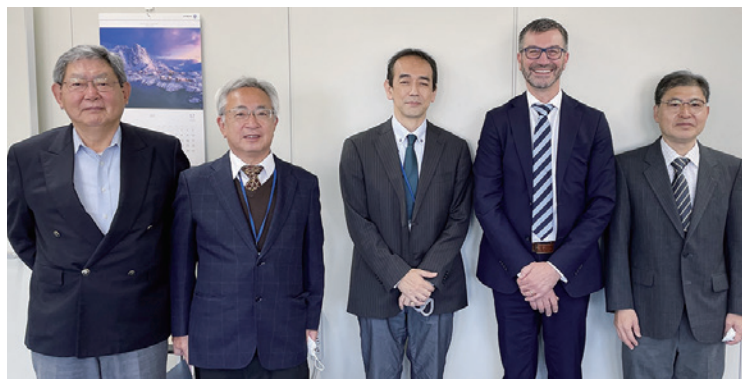
会合では、NAGRA からスイスの地層処分場のサイト選定の状況及びグリムゼル試験サイト（GTS）での活動状況の説明を受けたのち、原環センターより技術情報部門、地層処分の工学技術及びバリアシステムの研究開発部門の活動状況を説明し、質疑応答を行いました。



SKB インターナショナル社との情報交換

2022年11月8日に、スウェーデンのSKB インターナショナル社の Magnus Holmqvist 社長、竜啓介氏を迎え、スウェーデンにおける高レベル放射性廃棄物処分計画の進捗状況、処分場の許可発給に関する状況や2022年9月に公表されたRD&D プログラム 2022 などについて説明を受け、質疑応答を行いました。

また、同社は、地層処分に関する人材育成プログラムとして「School of Geological Disposal」というコースを開催しており、2022年～2023年のコースの実施方法や内容、今後のわが国での活用の可能性などについて意見交換を行いました。



ガラス固化体の性質とその長期評価に向けた課題と取り組み — I-129 の代替固化を例に —

地層処分バリアシステム研究開発部
大和田 仁

使用済燃料の再処理において、燃料溶解工程から発生する高レベル濃縮廃液はホウケイ酸ガラスのガラスフリットとともに熔融固化され、ガラス固化体（高レベル放射性廃棄物）として地層処分される¹⁾。一方、主にオフガス系に排出される I-129 は、 AgNO_3 を添着した多孔質アルミナ（銀吸着材）を用いたフィルタによって AgI の形態で捕集され¹⁾、廃銀吸着材として、セメント固化等の方法で固化して地層処分することが考えられている²⁾。

我が国の地層処分において、廃銀吸着材から脱離する I-129 は、最も大きい影響を示す核種である¹⁾。これは、 AgI が地層処分で想定される還元性雰囲気では容易に分解することから、固化体に含まれる I-129 が瞬時放出成分として評価されていることに加え、バリア材や地質媒体による移行遅延効果が極めて小さいことに起因している。このため、その影響を低減するためには、固化体からのヨウ素の放出を抑制することが有効である。原環センターでは、この廃銀吸着材から発生する I-129 の影響を抑制するための技術開発を、以下に示す技術的要求を満足することを目標に実施している³⁾。

- ①固化体からのヨウ素の放出期間が 10 万年以上であること
- ②固化体の製造時のヨウ素の捕集率が 95% 以上であること
- ③工業的な固化体製造の可能性
- ④再処理工程との親和性

本稿では、I-129 の代替固化技術の開発の概要を紹介するとともに、I-129 の代替固化技術の一つとして開発してきた、 $\text{PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ 系ガラスに閉じ込める技術（以下、BPI ガラス固化という）を例に、ガラスの基本的な特徴と、それに基づくガラス固化体の長期的な性能評価の難しさ及び、BPI ガラス固化に於ける長期評価の試み、ならびにそれらのこれまでの成果について紹介する。

1. はじめに

1.1 I-129 の代替固化技術の開発の概要

地層処分において I-129 が大きい影響を示す核種であることは、TRU 廃棄物処分概念検討書において

明らかになった⁴⁾。上述の通り、I-129 の影響が大きい原因は、その半減期が約 1570 万年と長いため、減衰による影響低減が望めないことに加え、地質媒体やバリア材への収着等による移行遅延効果が極めて小さいことに起因している。

そこで、2001 年度から、長期間の核種閉じ込めを想定して国内で検討されていた技術を対象として、I-129 の代替固化技術の開発を開始した。

当時国内で開発が進められていた I-129 の代替固化技術は、大別すると以下の 4 種類に分類された⁵⁾。

- ①難溶性の鉱物の成分の一部としてヨウ素を固定する技術（2 種類）
- ②難溶性の鉱物や耐食性の高い金属のマトリクスに、 AgI またはヨウ素を固定させた鉱物を分散させたマトリクス固化技術（3 種類）
- ③ガラスの構成成分としてヨウ素を取り込むガラス固化技術（2 種類）
- ④ IO_3^- の形態でヨウ素を置換固溶させたエトリンガイトを多量に含有させたセメントを用いるセメント固化技術（1 種類）

これらの技術について、要素試験によってその性能及び製造プロセス等について検討を進める一方で、冒頭で述べた技術的要求のうち、①及び②を満たせる見込みの有無や、③の工業的な固化体の製造の可能性に基づいて順次絞り込みを行ってきた。

廃銀吸着材に含まれる I-129 の被ばく線量は、地質媒体の透水性が高い環境や動水勾配が大きい環境では、その影響をダイレクトに受けることから、より大きい値を取り、目安線量である $10\mu\text{Sv/y}$ に非常に近づく、あるいは上回る可能性があることが分かっている^{4, 6)}。これに対して、図 1-1 に示すように、固化体からのヨウ素の放出を抑制した場合、放出期間が約 1 万年を超えるとその効果が現れ、技術的な目標としている約 10 万年とした場合には、地質媒体の透水性が高い環境でも、I-129 の影響をレファレンスとして設定したケースと同等に抑制することが可能である⁶⁾。

放出期間が 1 万年以下でのヨウ素の影響がほぼ一定となるのは、緩衝材として用いられたベントナイトによって、廃棄体の周囲が拡散場に保たれた結果、

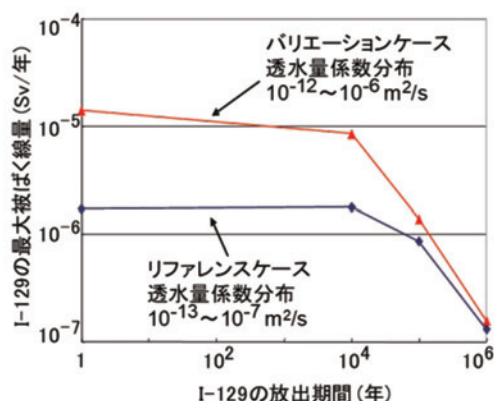


図 1-1 I-129 からの最大被ばく線量と固化体からのI-129の放出期間との関係⁶⁾

ニアフィールドとファーフィールドとの境界でのヨウ素の移行が駆動力となっているためである。

現在原環センターでは、前述の絞り込みを経て選定した HIP 固化技術と、BPI ガラス固化技術とを開発している。

1.2 HIP 固化技術の概要

HIP 固化技術は、廃銀吸着材に焼結性の改善を目的として工業用アルミナ原料を添加し、カプセルに真空封入した後に熱間等方圧プレス (Hot Isostatic Pres) によって焼結し、アルミナをマトリクスとする焼結体を得る技術であり、廃銀吸着材からヨウ素を脱離するプロセスを経ないため、二次廃棄物が発生しないという特徴が有る。

HIP 固化体では、I-129 は AgI の形態で固定されているが、マトリクスであるアルミナの粒界等の微細な空隙を通じた還元性の地下水の浸透によって生じる、AgI の分解によって I-129 が放出される。

この地下水の浸透と、AgI の還元によって放出される I-129 の固化体内の拡散挙動に基づいて、固化体の寿命を評価したところ、AgI の還元を加速する地下水中の HS⁻ の濃度が極端に高い (概ね 10⁻³mol/L 程度以上) 環境を除いて、10 万年の放出期間を満足することが示されている³⁾。

1.3 BPI ガラス固化技術の概要

BPI ガラス固化技術は、図1-2 に示すように、廃銀吸着材から乾式脱離プロセスを経て脱離したヨウ素を、無機イオン交換体である BiPbO₂NO₃ とのイオン交換によって BiPbO₂I に固定した後に、PbO₂-B₂O₃-ZnO₂ ガラスのガラスフリットと混合して、ヨウ素の揮発温度である約 700℃ より低い 520℃ で溶融したのち、徐冷炉内に設置した型枠に流し込んで (図 1-3) 固化したのち、歪みによる割れ等を抑制するため、徐冷 (アニール) するものである。

得られる BPI ガラスの標準組成を表1-1 に示す。

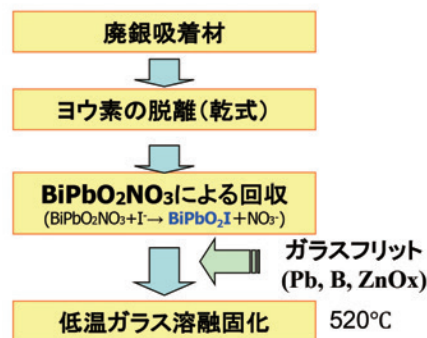


図 1-2 BPI ガラス固化体の製造フロー

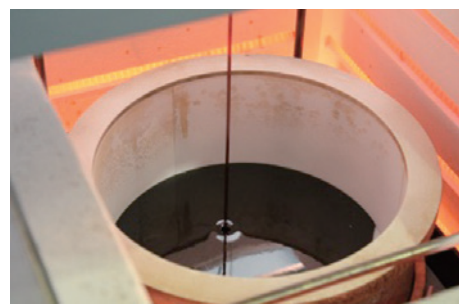


図 1-3 2.5 リットルサイズの BPI ガラス製造時の溶融炉からガラスの流下の様子

表 1-1 BPI ガラスの組成

組成	I	B	Pb	Zn	Bi	O
mol%	1.0	19.8	22.1	1.6	1.0	54.5
wt%	2.0	3.5	75.2	1.8	3.3	14.3

製造されたガラスは、図1-4 に示すようにやや黄色みを帯びており、ボイドや分相がなく、また、密度ムラ等もない均質なガラスを得ることができている。

BPI ガラス固化体の性質の詳細については後述するが、ヨウ素の放出は主にガラスの地下水との水和反応による溶解に伴って生じる。そのため、ガラスの溶解を促進する高アルカリ環境ではヨウ素の放出期間が短くなる傾向にある。また、地下水の組成によってヨウ素の放出速度は異なるが、とくにヨウ素の放出に影響を及ぼす炭酸イオン、重炭酸イオンの

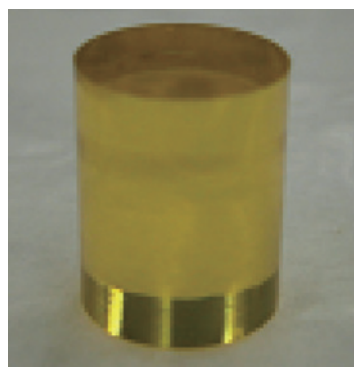


図 1-4 BPI ガラスの外観 (円筒形試料の切り出し加工後)

濃度が高い場合にも、ヨウ素の放出期間が短くなる。これらを考慮しても、高 pH となる場合を除いて、我が国の地下水成分の組成の範囲のほとんどで、目標としている 10 万年の放出期間を満足することが示されている³⁾。

2. ガラス固化体の特徴

一般に言われるガラスの性質としては、均質なガラスを得られる組成の範囲が広い（組成の柔軟性と均一性）、粒界、ボイドや分相が無いことに起因する透明性（水の浸透に対する抵抗性）、一般にはアルカリに対する溶解性を有するが、耐酸性、耐薬品性が高い（長寿命）、流し込み成形が可能であることから任意の形状の硬化体を得られる（成形性）一方で、硬いが脆く、製造工程によっては歪みが残っているなど、割れの発生の可能性があること（脆性）、ガラス転移点以下の温度では安定であるが、熱膨張による割れの可能性があること、これらに加えて、一般的には熔融状態からの急冷によってガラスを得るため、熔融時の高温による成分の揮発の可能性があることなどが挙げられる。

放射性廃棄物の固化方法として広く用いられているセメント（モルタル）による均質固化体と、ガラス固化体の特性を比較すると、廃棄物に含まれる核種の固定の形態が、均質固化体では、含まれる廃棄物その物に固定されている場合を除くと、セメント水和物への固定、セメント水和物への吸着、及び固化体の間隙への析出などが考えられ、このうち水和物に吸着、または間隙に析出した核種は、浸透・拡散によって到達した地下水に容易に溶解すると考えられるため、安全評価においては、瞬時放出するものと仮定される。これに対して、ガラス固化体では、廃棄物成分はガラスマトリクスの一部として、またはその修飾イオンとしてガラスの構造に取り込まれており、地下水との接触によるガラスの溶解に伴って放出されるため、ガラスの地下水成分への耐性が高いほど、その成分の溶出は遅くなり、また、核種の放出期間も長くなる。

3. BPI ガラス固化体の性質

3.1 BPI ガラスの一般的な特性

2 章で述べたガラス固化体の性質を BPI ガラスの性質に当てはめると、ガラス化できる組成の範囲は、**図3-1**に示すように BPI ガラスの目標組成に対して広くとることができており、これは BiPbO_2I の添加量やその組成のバラツキ等に裕度を有することを示している。また、上述の通りガラス製造時の熔融温度は約 520℃ と、ヨウ素の揮発温度よりも低く抑えられていることから、ガラス製造時の I-129 の揮発の抑制が可能である。製造されたガラスは 1.3 節で述べたとおり均質なものであり、その後の浸漬試験等の実施を容易にする観点から、割れの発生等の抑制のため徐冷を行ったため、力学的な安定性も十分に有したものとなっているが、一方で徐冷を行わない場合には、急冷時に生じる歪み等に起因して、割れが生じることが分かっている。

BPI ガラス固化体の化学的耐久性については、次節「ガラス固化体からの I-129 の放出挙動」で述べる。

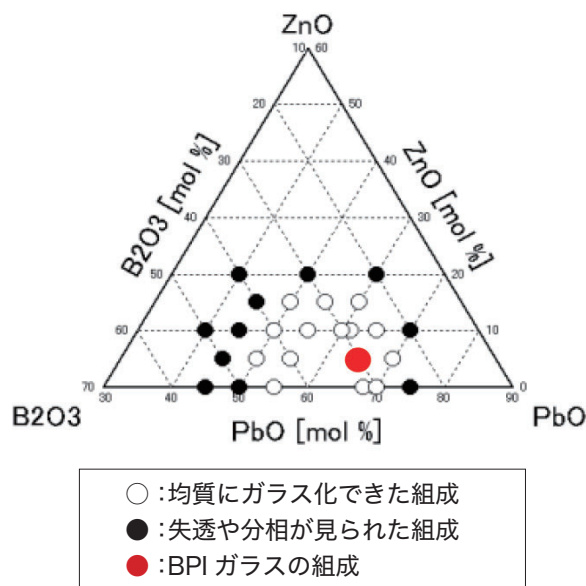


図3-1 BPI ガラスの製造に用いる $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ガラスフリットのガラス化範囲⁶⁾

表 2-1 セメント固化体とガラス固化体との比較

性 質	セメント固化（均一固化）	ガラス固化
核種の固定	・セメント水和物に固定（a） ・セメント水和物に吸着（b） ・間隙に析出（c）	ガラスマトリクス中にネットワークフォーマー、ネットワークモディファイヤー、中間イオンとして固定
地下水の浸入	セメント水和物間の間隙を通じて浸透	ガラスの難透過性により内部への水の浸透はない（拡散のみ？）
核種の放出	浸透した地下水に溶出 → 上記 b の一部及び c が瞬時放出となる可能性	→ ガラスマトリクスの溶解にともなって放出
安全評価での扱い	瞬時放出として扱う（Ksp, Kd, Da は設定）	割れ係数を設定 ガラスからの浸出率を設定

3.2 BPI ガラスからの I-129 の放出挙動

図3-2 に示す、ベントナイト平衡水への浸漬試験に於ける浸漬時間の平方根に対する BPI ガラスからのヨウ素の規格化浸出量（単位表面積当たりの放出ヨウ素量を、浸漬したガラスに含まれる全ヨウ素量で除した値）の変化のプロットからは、BPI ガラスからのヨウ素の放出量が浸漬時間の平方根に対して直線的に増加している⁷⁾ことが分かる。

浸漬試験は、処分場で使用されるセメント系材料の影響を考慮した、低アルカリ性セメント及び普通セメントへの平衡水や、海水系の地下水を考慮した NaCl 濃度や CO_3^{2-} 濃度の異なる浸漬液、及び、地下水と BPI ガラスとの反応において 2 次鉱物の生成が予測された HS^- 及び PO_4^{3-} を含む溶液など、多岐に

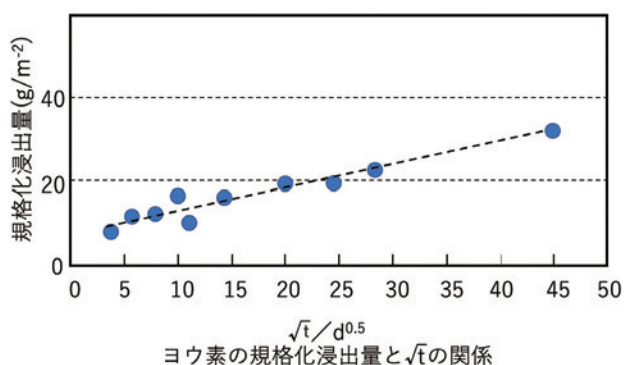


図3-2 BPI ガラスの浸漬試験に於けるヨウ素の規格化浸出量の変化

わたる浸漬液に対して実施したが、浸漬時間に対する傾きは異なるものの、いずれの場合でもこの傾向は変わらなかった。

一方で、浸漬に伴う他のガラス成分の挙動を見ていくと、鉛、亜鉛、ビスマスの濃度は浸漬試験の期間を通じて検出限界以下、または検出下限値と同等程度の濃度であった。また、ホウ素の溶出については、図3-3 に示すように、ヨウ素の放出がホウ素の放出量に対して調和的になるケースと、非調和的になるケースとがあることが分かった。

このうち、調和的なケースではガラス試料の表面に厚い変質層が形成しており、その厚さはホウ素の規格化浸出量から算出されるガラス相の厚さと同等であり、電子線励起 X 線微小分析装置 (EPMA) 及び走査型電子顕微鏡 - 特性 X 線分析 (SEM-EDX) による分析結果からは、この相にはヨウ素をほとんど含まないことが示されている。また、調和的となる代表的なケースである炭酸イオンを含む溶液への浸漬では、この変質層が鉛の炭酸塩である、ハイドロセルサイト及びセルサイトから成ることが分かっている。

これに対して、非調和的となるケースでは、ガラス表面に薄い変色層が見られ、また、この変質層が薄く剥離する様子なども観察された。

この変質層の分析では、未変質のガラス相と同様の組成を持つ相、ヨウ素の濃集が見られる相、ヨウ素を含まない析出物などが観察された。また、これ

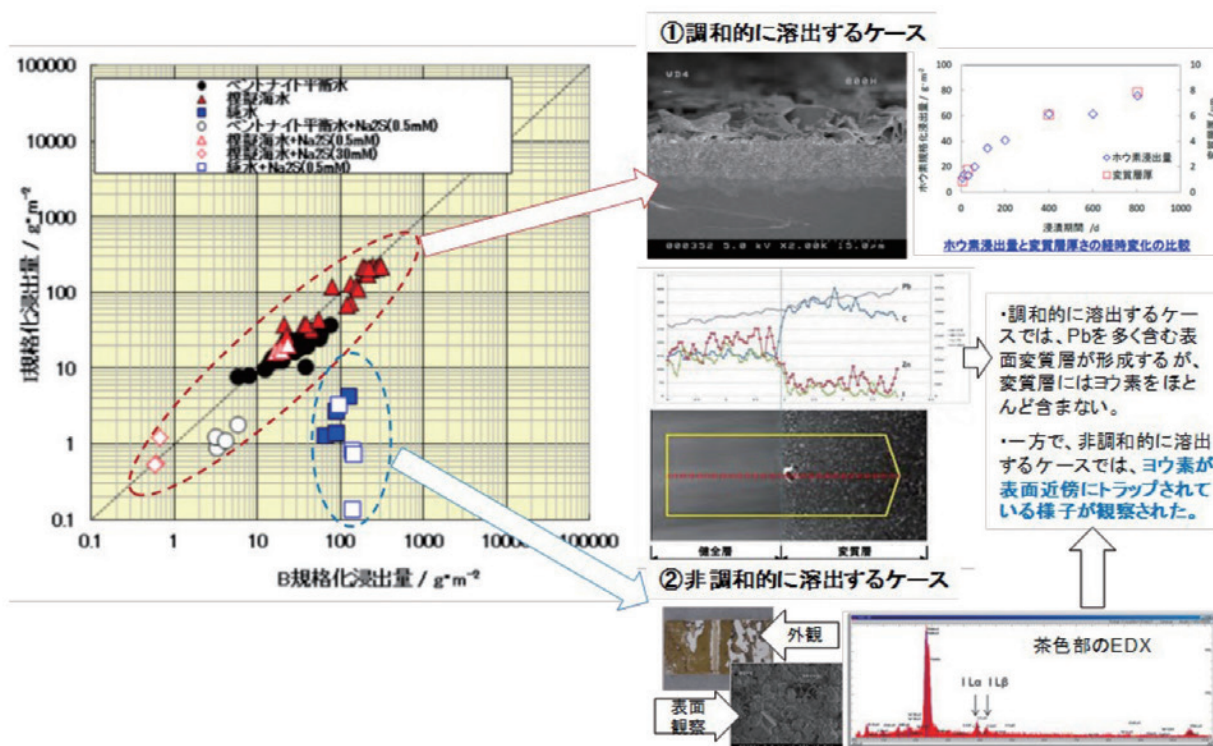


図3-3 BPI ガラスの浸漬試験に於けるヨウ素の規格化浸出量とホウ素の規格化浸出量の関係と、その調和／非調和のケースごとの固相表面近傍の状態の比較

ら変質層の直下のガラス部分の組成は、内部の未変質部のそれと同等であり、ホウ素のみが選択的に溶出するような挙動は見られなかった。

浸漬試験と同等の液相を用いたマイクロリアクターによるヨウ素放出挙動試験も実施したが、実施後の固相表面の状態は浸漬試験と同様であった。マイクロリアクター試験は、その速い流速から、液相での反応による生成物は固相表面に堆積せずに洗い流されるのに対して、BPI ガラスでは固相表面の状態が浸漬試験と同等であったことから、BPI ガラスではその表面で液相成分と直接反応し、2次鉱物の生成やガラス成分の溶出が起きていることが分かった。

これらの結果から、BPI ガラスの地下水との反応はガラス表面での直接反応であり、地下水成分との反応によってヨウ素を含まない変質層を生成する場合には、ヨウ素とホウ素とは調和的に溶出し、ヨウ素を含む変質相（ヨウ素と鉛から成る生成物を含む）を生成する場合にはヨウ素の放出が抑制されるため、ヨウ素の放出がホウ素のそれに対して非調和となることが明らかになった。

尚、上述の非調和的なケースで生成する変質層のうち、鉛とヨウ素とからなる生成物については、その生成量がごく僅かであり、分析が困難であったため、現時点ではその詳細は不明であるが、現在詳細な分析を進めている。

4. BPI ガラス固化体のヨウ素放出挙動のモデル化

放射性廃棄物を固化した固化体からの核種の溶出挙動は、固化体成分に鉱物として固定される、あるいは強固なマトリクスによって物理的に閉じ込められている場合などを除いて、核種そのもの、または核種を含む固相の溶解度に応じた液相への溶出としてモデル化されている。

ガラス固化体にこのような放出モデルを適用しようとする場合、液相に対するガラスの溶解度または溶解速度を設定する必要があるが、結晶相から成る無機固体とは異なり、マクロには均一な組成をとるものの、ミクロにはその組成及び構造は一定ではなく、広い幅をもった分布を有していること、それに伴って水和溶解に要するエネルギーも幅が広く、一定の値を与えて評価することが難しい。そのため、ガラスの溶解過程はこれまで、浸漬試験や標準的な溶解試験の結果に基づいた経験的な手法によることが多く、数万年以上にわたる長期間の溶解挙動の継続性を根拠を持って説明することが難しかった。

近年ではこのようなガラスや非晶質特有の問題点を克服する手法として、その微細構造に基づいて設定した結合エネルギー等によって、ガラスの諸物性の説明や設計を行う試みが広く行われるようになってきている⁹⁾。

そこで、BPI ガラスについても、ガラスの構造に基づいてその溶解挙動をモデル化し、長期にわたるヨウ素の放出の説明を試みることにした。

ここでは、まずその前提となるガラス構造のモデル化と、それに基づくガラスの溶解及びヨウ素の放出挙動の解析の方法とその結果について述べる。

4.1 BPI ガラスの微細構造のモデル化

BPI ガラスでは、まずガラスの微細構造（ガラスに含まれる各元素の周囲の配位構造）を調べ、それらと浸漬試験の結果とから、溶解過程とヨウ素の放出挙動とのモデル化を試みることにした。

BPI ガラスの微細構造の分析としては、X線回折法（XRD）による動径分布関数の取得、B-11を対象核種とした核磁気共鳴スペクトル（¹¹B-NMR）によるホウ素周辺の配位構造の取得、X線励起光電子スペクトル（XPS）を用いた酸素及びヨウ素の周辺の配位構造の取得、X線吸収微細構造分析（XAFS）による鉛、ヨウ素、亜鉛及びビスマスの周辺の配位構造の取得、及び、中性子線回折によるホウ素の周囲の配位構造の取得を実施した。

これらから得られたガラスに含まれる各元素周囲の配位構造に関するデータに対して、リバースモンテカルロ（RMC）法によって、それらから得られたデータと矛盾しないBPI ガラスの微細構造モデルを構築した。図3-4に、例としてガラスの動径分布曲線とリバースモンテカルロ法で構成した構造モデルの動径分布曲線とを示す。

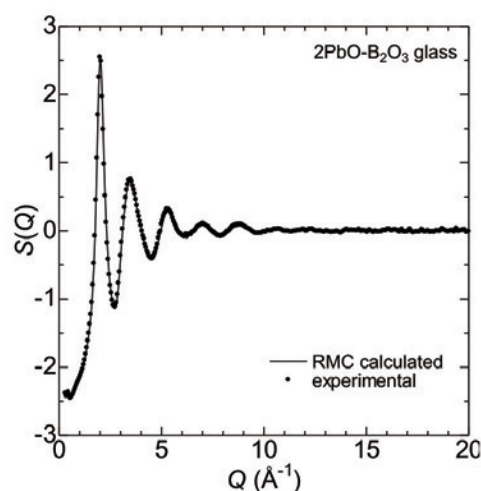


図4-1 2PbO-B₂O₃ ガラスの動径分布曲線（・）と、リバースモンテカルロ法によって構成したガラスの構造モデルの動径分布曲線（—）

4.2 BPI ガラスの溶解挙動の解析

BPI ガラスの溶解挙動の解析では、まず4.1節で述べたガラスの微細構造に基づいて、各構成元素の配位構造を再現するよう、図4-2の模式図に示すよ

溶解過程

Pb, B分子の溶解確率

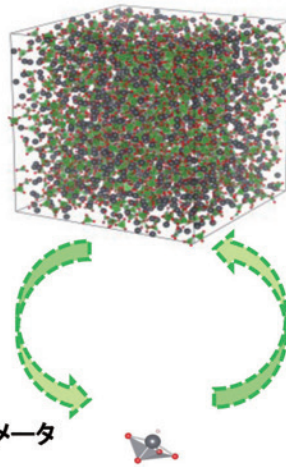
$$p_i(n) = p_0 \exp\left\{-n\left(\frac{dE}{kT}\right)_i\right\}$$

$p_i(n)$: 分子iの溶解確率

p_0 : 分子iの規格化された溶解速度定数

n : 結合数

$(dE/kT)_i$: 分子iの結合当たりの結合パラメータ



【液相】

元素	1 配位当たりの結合に関するパラメータ
B	2.0
Pb	3.2
Bi	3.2
Zn	3.0

再沈殿過程

Pb分子の沈殿確率

$$w_{r,i} = w_{c,i} \cdot C_{aq,i}$$

$w_{r,j}$: 分子jの沈殿確率

$w_{c,j}$: 分子jの規格化された沈殿速度定数

$C_{aq,j}$: 液相中の分子jの濃度

図 4-2 ガラスの構造モデルに基づいたモンテカルロシミュレーションの解析過程の模式図

うに、水分子のアタックによる結合の切断（溶解過程）と、可溶性ではない元素の再結合（再沈殿過程）とを確率過程としてモデル化し、結合パラメータ（結合強度）をフィッティングパラメータとして、モンテカルロ（MC）法で変質層の形成過程とガラスからの各元素の放出過程をシミュレートした。

その結果、図4-3に示すとおり、MC法による解析で、800日までの浸漬試験結果に対してフィッティングした結合パラメータを用いて、より長期（2000日まで）の試験の結果を再現できていることから、BPIガラスの溶解の素過程が変化しなければ、より長期間のヨウ素の放出量を推定することが可能と考えられた。

5. より長期のヨウ素放出挙動評価に向けた試み

4章で述べた、実験データに基づいて構築したBPIガラスの構造モデルと、浸漬試験の結果から得られた各元素の結合パラメータに基づいたBPIガラスの溶解挙動解析では、各元素の結合パラメータをフィッティングパラメータとして用いている。

従って、このフィッティングに用いた結合パラメータの妥当性を理論的に示すことができれば、この溶解過程が長期にわたって継続する事を示すことが可能である。

そこで、ガラスの構造に基づいて、BPIガラスに含まれる各元素間の結合の相対的な強度を理論的に算出することを試みている。

理論計算によって結合エネルギーを算出するに当たっては、まず量子計算に耐える精度のガラスの構造モデルが必要であるが、RMC法で構築したガラ

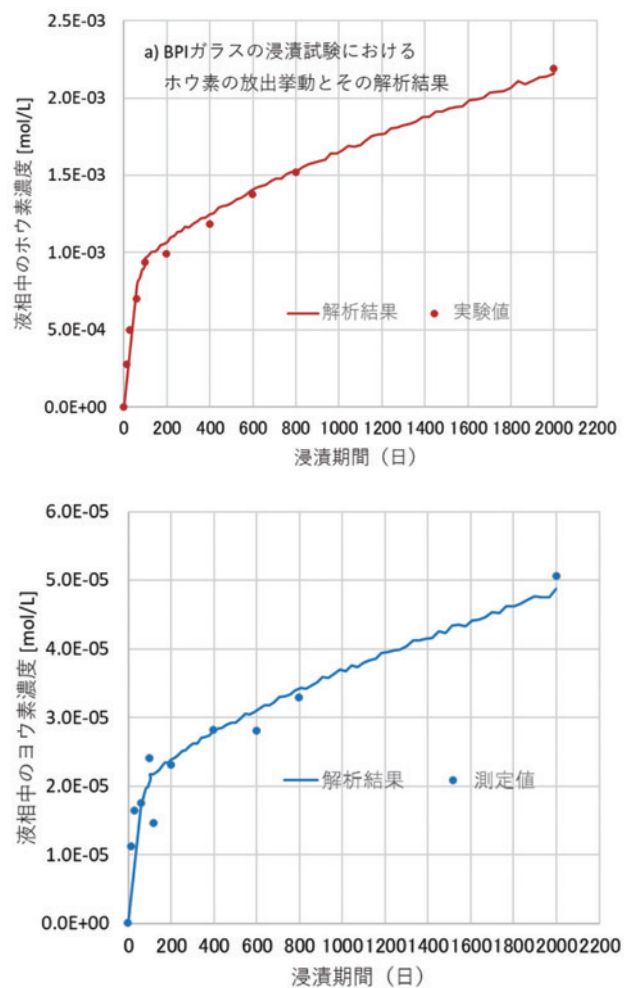


図 4-3 ガラスの800日までの溶解挙動を基に算出した結合パラメータを用いたMC解析によるホウ素（上）及びヨウ素（下）の溶出挙動解析の結果³⁾

スの構造モデルでは、例えば鉛に対する酸素の配位数が1や6以上となるような、現実的ではない構造を多く含んでいることが分かっている。

そこで、このような構造解析に広く用いられている結合電荷拘束 (Bond Valence Sum : BVS) を導入することにより、非現実的な構造を排除し、理論計算に耐えうる微細構造モデルの構築を試みた。

その結果、図5-1 に示すように BVS 拘束の導入に

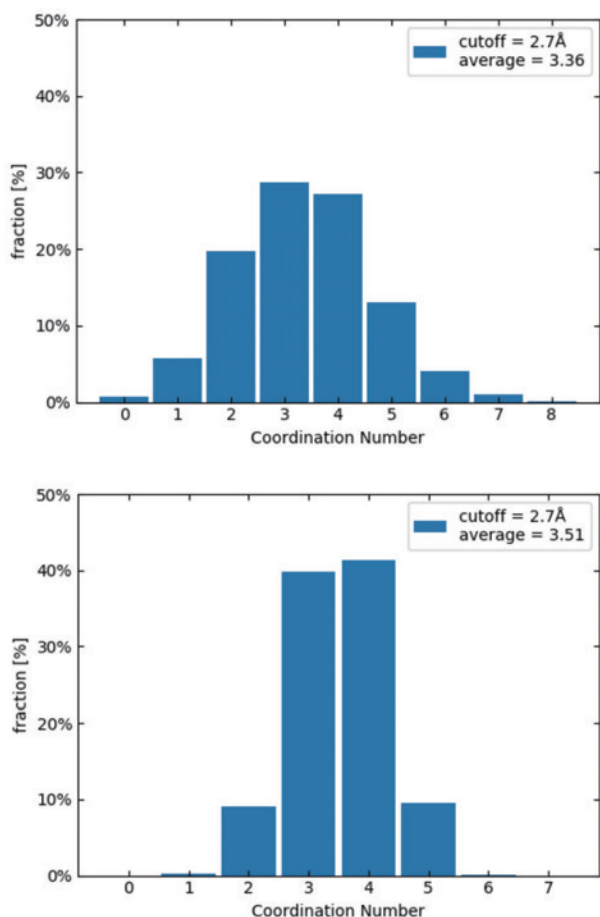


図 5-1 BVS 拘束導入前(上)と導入後(下)のBPI ガラスの構造モデルにおける鉛原子周囲の配位数の分布⁷⁾

よって、鉛の配位数分布が2から5に収束し、5配位となる構造の割合も低下し、より現実的なものとすることができた。

現在、精緻化したガラス構造モデルから局所構造 (クラスター) モデルを切り出して、含まれる結合の解離エネルギーの算出を試みている。

図5-3 は、図5-2 に示す BPI ガラスに類似の構造が含まれる $(\text{Pb}_4\text{O})\text{Pb}_2\text{B}_6\text{O}_{14}$ 結晶中の Pb (4) サイトクラスターについて解離様式 (a) 及び (b) を対象として、結合距離を引き延ばすために必要なエネルギーを算出した結果を示すものである。

図5-3 から分かるように、結合距離の長い解離様式 (b) の方が解離様式 (a) と比較して結合を引き延ばすために必要なエネルギーが小さく、一般的に言われている結合距離と強度との関係をよく再現できている。

今後は、BPI ガラスに含まれる構造に於ける結合エネルギーの大小関係を解析することにより、溶解

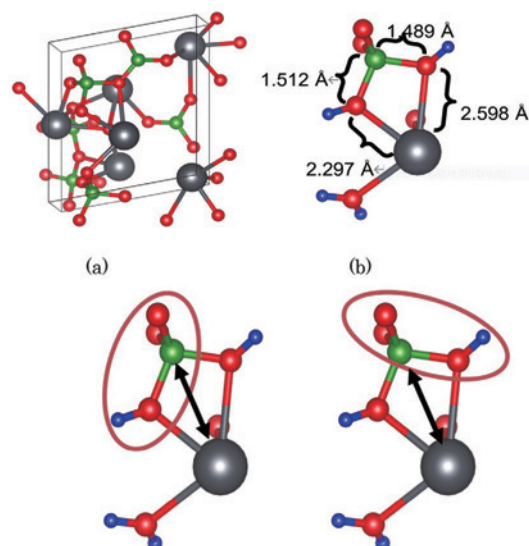


図 5-2 解離計算に用いた $(\text{Pb}_4\text{O})\text{Pb}_2\text{B}_6\text{O}_{14}$ 結晶中の Pb (4) サイトクラスターと、解離様式 (a) 及び (b)³⁾

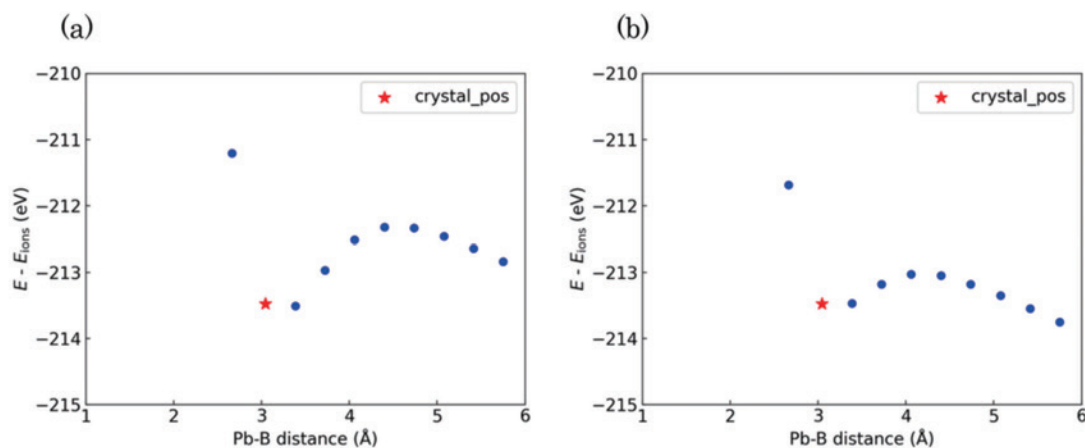


図 5-3 解離様式 (a) 及び (b) の結合距離によるエネルギー変化³⁾

挙動の解析で用いた結合パラメータの妥当性を示していく計画である。

6. おわりに

本稿では、I-129 の代替固化技術の一つである BPI ガラス固化技術を対象に、TRU 廃棄物の地層処分とガラスとの関わりと、ガラス固化体からの核種の溶出挙動の評価に向けたこれまでの成果、ならびに長期的な核種溶出挙動及びガラスの閉じ込め性の説明性の向上に向けた取り組みについて述べた。

本文でも述べたが、ガラス固化体からの長期的な核種の溶出挙動モデルは、未だに比較的短期間の浸漬試験結果に基づいて構築されており、数万年を超える長期間の挙動予測としては、用いたパラメータや、溶解に係る素反応の継続性を説明していくことが必要である。さらなる研究開発によって、ガラスの溶解、核種の放出挙動が解明されることを期待する。

謝辞

本稿の内容は、平成 30 年度から令和 3 年度の経済産業省資源エネルギー庁の委託事業「高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 (JPJ007597)」の一部である。

本稿に含まれる BPI ガラスの微細構造モデルの精緻化及び結合エネルギーの推定に係る理論計算に当たっては、岡山大学 学術研究院 環境生命科学学域の紅野安彦准教授ならびに岡山大学 大学院環境生命科学研究科の長尾正昭さんに多大なるご尽力を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

(本稿は、2022 年 8 月 10 日に開催した「2022 年度第 2 回原環センター講演会の講演「ガラス固化体の性質とその長期評価に向けた課題と取り組み — I-129 の代替固化を例に —」に基づき作成しました。)

参考文献

- 1) 原子力発電環境整備機構, 包括的技術報告: わが国における安全な地層処分の実現 — 適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築 —, NUMO-TR-20-03, (2021)
- 2) 例えば https://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/tru/tru01.html (2022 年 12 月 19 日閲覧)
- 3) (公財) 原環センター, 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構, 令和 3 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 報告書, (2022)
- 4) TRU 共同作業チーム, 核燃料サイクル開発機構, 電気事業連合会, TRU 廃棄物処分概念検討書, JNC TY1400 2000-01, TRU TR-2000-01, (2000)
- 5) (公財) 原環センター, 平成 19 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術ヨウ素・炭素処理・処分技術高度化開発 報告書, (2008)
- 6) (公財) 平成 15 年度地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 ヨウ素固定化技術調査報告書, (2004)
- 7) (公財) 原環センター, 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構, 平成 30 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書 (2019)
- 8) (公財) 原環センター, 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構, 令和 2 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発 TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書 (2021)
- 9) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構, “平成 23 年度 地層処分技術調査等委託費 高レベル放射性廃棄物処分関連 先進的地層処分概念・性能評価技術高度化開発 報告書” (2012)

編集発行

公益財団法人原子力環境整備促進・資金管理センター
〒104-0044 東京都中央区明石町 6 番 4 号 (ニチレイ明石町ビル 12 階)
TEL 03-6264-2111 (代表) FAX 03-5550-9116
ホームページ <https://www.rwmc.or.jp/>