

ガラス固化の基礎および応用研究の現状と将来

東京工業大学 物質理工学院

矢野 哲司

Fundamental and practical research on glass for the encapsulation of radioactive wastes—present and future—

Tetsuji Yano

Department of Materials Science and Engineering,

Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

放射性廃棄物をどのように処分するのか。日本において1960年代から商用原子力発電所が動作し始めて50年余りが経過している。その間、発生する使用済み燃料をどのように取り扱うか。さまざまな経緯の中で日本は使用済み核燃料を「再処理」する核燃料サイクルを選択し、そのプロセスの中で発生する放射性廃棄物の処分を年頭に研究開発が行われてきた。プルサーマルはその中核となる主要な要素であり、今後の取り扱いについて注目が集まっている。「直接処分」と並ぶ「放射性廃棄物のガラスへの閉じ込め（ガラス固化）」について、その技術開発は世界中の研究者により、固化体の性能、ガラス化プロセス、マネジメントのそれぞれについて研究が続けられている。また、日本で

は、東日本大震災での福島第一原子力発電所の事故のあと、その考え方についても新たな視点が求められている。

ガラス固化に関する継続的な研究は、日本の中ではある限られた研究者の中で進められてきた。主に大学などのアカデミアにおいて行われているガラスの基礎科学と、高レベル放射性廃棄物のガラス固化に関する技術研究とが、フィールドを別にして行われるようになって30年以上が経過しているのではないと思われる。少なくとも筆者が1980年代が終わろうとしている頃にガラス研究の分野に入ってから、日本のアカデミアのガラス研究分野において、それらが共通するガラス科学の概念の元に学会等で話されている状況を目にしたという記憶はほとんどない。性能、プロセス、マネジメントのすべての観点に、ガラスの基礎科学の概念は常に必要であり、相共通する知見が非常に多い。

本稿では、筆者が放射生廃棄物のガラス固化に関係するガラスの研究で行っていることにつ

〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1 S7-3

TEL 03-5734-2522

FAX 03-5734-2845

E-mail: tetsuji@ceram. titech. ac. jp

いてその概要を述べる。ガラス材料を研究している研究者として何にその特徴があるのか、何がその基礎となるのか、ガラスという一つの材料として俯瞰して眺める必要があると考えている。

2. 鉄リン酸塩ガラス

鉄リン酸塩ガラスについて初めてその話を聞いたのは、ある企業の研究者からもらった相談が初めてと記憶している。いくつかの再処理プロセスが研究されている中で、乾式プロセスの過程で発生する高レベル放射性廃棄物のガラス固化としてリン酸塩ガラスの整合性がよく、またボロシリケートガラスよりも高い化学的耐久性を持っていると評価がされていたからで[1]、リン酸塩ガラスが化学的に弱いという従来の固定概念からすると注目値するガラスであった。筆者はその理由はどのようにしてなのかという基本的な理由から研究を始めたが、鉄を多く含む黒色のガラス体は、組成制御により高い化学的耐久性と、高い放射性廃棄物充填能を有していることが分かった[2, 3, 4]。乾式プロセスから出る高レベル放射性廃棄物はリン酸塩として回収され、表1に上げるような組成の廃棄物を充填する必要がある。鉄リン酸ガラスは、これらを最大外割りで40重量%まで充填できる能力を有する。化学的耐久性の高いガラスとして見出した一つが、クロム、コバルト、アルミナを添加した鉄リン酸塩ガラスである。図1, 2

表1 乾式プロセスより発生する放射性廃棄物

Chemical formula	Composition (mol%)
Cs ₂ O	1.87
SrO	6.97
BaO	16.25
Y ₂ O ₃	2.56
Sm ₂ O ₃	6.20
CeO ₂	32.81
Nd ₂ O ₃	26.54
La ₂ O ₃	6.79
Total	100.00

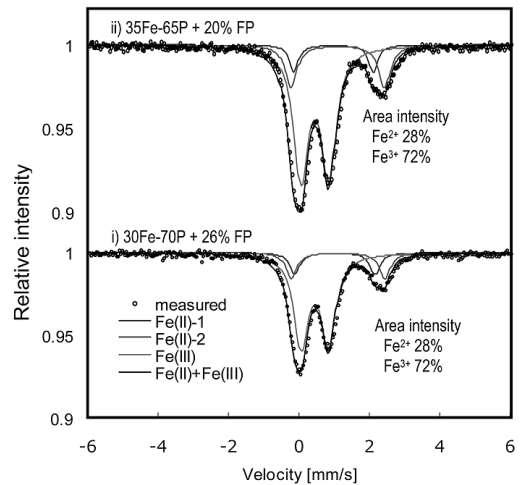


図1 $1\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}2(\text{CoO})\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}23\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}70\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス (上段) 及び $1\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}2(\text{CoO})\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}65\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス (下段) にそれぞれ外割りで35wt%及び25wt%のFP (表1に示すCs, Sr, Ba, Y, Sm, Ce, Nd, La 酸化物)を加えたガラスのFeメスバウアースペクトル

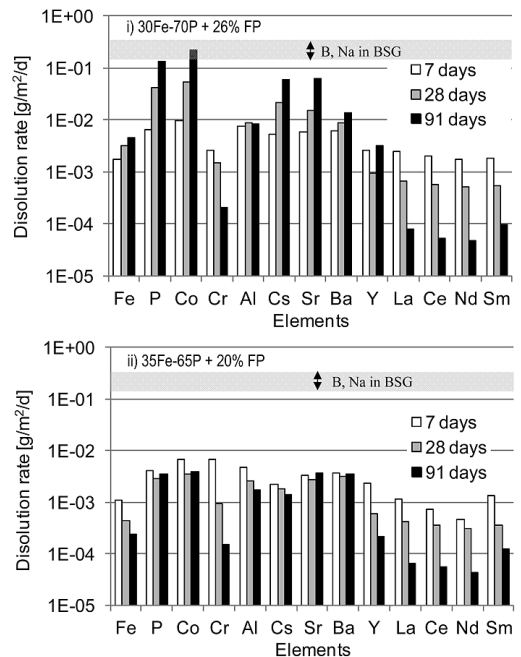


図2 $1\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}2(\text{CoO})\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}23\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}70\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス (上段) 及び $1\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}2(\text{CoO})\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}28\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}65\text{P}_2\text{O}_5$ ガラス (下段) にそれぞれ外割りで35 wt%及び25 wt%のFP (Cs, Sr, Ba, Y, Sm, Ce, Nd, La 酸化物)を加えたガラスのMCC-1化学耐久性試験の結果

にそのデータの一部を示す。このガラスは、鉄イオンとクロムイオンの価数変化により表面からのガラス溶出を飛躍的に抑える。ボロシルケートガラスでは溶かし込みの難しいモリブデン酸塩の溶解性も優れ、Cs, Sr についての表面吸着能にも優れるなどの性質も有しており、特徴的なガラス固化を実現できるマトリックスであるといえる。現在行われている資源エネルギー庁が中心となって関連機関や企業が実施している「次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業」の中でも、廃棄物成分の組成変動に係るガラス固化試験、すなわち使用済み核燃料再処理工程とは異なるソースからくる高レベル放射性廃棄物のガラス固化マトリックスの候補の一つとして研究が行われている。ガラス物性評価という意味でもこのガラス系の持つ特徴は極めて興味深く、また今後の廃棄物処理の幅を広げるための材料として重要であろう。筆者のグループでは、ガラスマトリックスとしての可能性を新たに探索するために詳細な構造解析を進めているところである。ガラス固化に使用されるガラスには様々な選択ができる状況が望ましく、広く研究が進められることが望ましいものの、継続させていくことが難しいのが日本の現状でもある。

3. 廃液供給式直接通電型セラミックメルター (Liquid Fed Ceramic Melter ; LFCM) での直接供給ガラス化

ガラス固化プロセスそのものの研究に関わるようになったのは、日本原燃が六ヶ所にて立ち上げ中であるガラス固化設備である LFCM に関する研究委託相談を受けてからである。ガラスの高温状態の研究をしていた関係から、LFCM のオペレーションに関するいくつかの課題の中で仮焼層 (Cold Cap と呼ぶ) の制御性を向上させるためにその中身を理解する手立てはないか、という相談であった。ガラスの熔融プロセスにおいて、原料のガラス化が進行する部分の研究は、それまでにいくつかの測定手

法を使った例はもちろんあったが、その場での評価をどのようにするか、特に熱伝達と物質移動の観点で原料バッチの中で何がどのように進行しているかを明らかにする手法は見当たらず、新たな手法に取り組む必要があると判断した。筆者は、これまでの高温場のその場評価の経験から、X 線 CT (Computed Tomography) を用いたその場評価手法の開発と適用を提案し、装置開発から始めることとなった [5]。研究開始当初は、その有用性についてさまざまな批評が多かったが、1 年半程度をかけて装置の稼働とデータの収集を実現し、室温から 1100 °C までの仮焼層内部の構造変化を検出することに成功した。電気溶融炉の種々の制御の中で、厚さ数センチから 10 cm 程度の表層 (Cold Cap と呼んだり Cold Top と呼んだり) は炉の熱境界条件を決める上で最も重要な部分であり、その本質を明らかにするために米国 PNNL のグループなどが地道な研究を進めてきている [6, 7]。筆者が開発した本装置は、実験室レベルで形成する高温の仮焼層を直接観測できる世界で最初の装置であり、室温から 1100 °C 程度の温度範囲の変化を最短で 2 分程度の間隔で追跡して観測でき、3 次元のデジタルデータとして内部構造をイメージ化することができる。この手法により、空孔の生成や気泡の成長、消失など熱伝達に深く関わる構造変化の情報を入手できる。研究では、この構造が溶解成分の微量な変化によりその厚みが変わり、

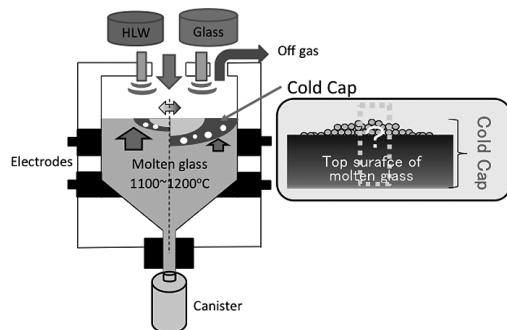


図3 六ヶ所に設置されている LFCM の模式図と仮焼層 (Cold Cap の位置)。

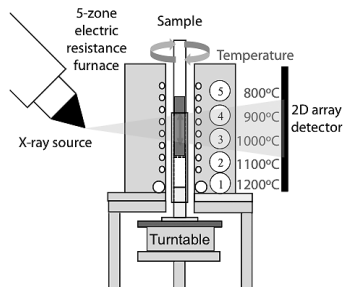


図4 仮焼層を再現する電気炉と X 線 CT 装置の模式図

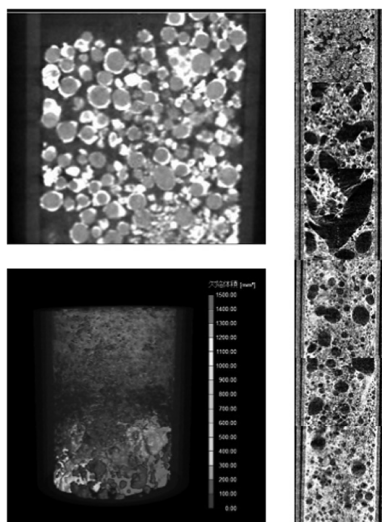


図5 (左上) X 線 CT により測定した加熱前の試料の 3 次元イメージの断面図。明るい部分が重元素を多く含んでいる。(左下) 加熱状態にある仮焼層の空洞解析結果の一例。(右) 仮焼層の低温部分から高温部分まで (750～1050 °C) の仮焼層の断面構造。

熱境界条件が大きく変わることが明らかになった。内部の融液の対流にも影響を与え、メルト制御を難しくする。

4. 地層処分問題に影響を与える LLFP 成分

放射性廃棄物の地層処分を考える上で、非常に長い半減期を持つ放射性元素 (Long-lived Fission Product; LLFP) の取り扱いが難しい。半減期は人間がどの程度までコントロールする必要があるのかを決定する。使用済み核燃料から含まれる LLFP を表 2 に示す。数万年以上

という期間は、生物の進化のスケールに匹敵する。これら生じた LLFP は如何ともしようがないのか。核変換 (nuclear transmutation) は核物理の中から生まれた概念であり、核を人工的に別の元素に変えることができる。例えば、半減期 214 万年の ^{237}Np は幾つかの短寿命の元素を経て、半減期 88 年の ^{238}Pu に変換され、半減期 1570 万年の ^{129}I は中性子を捕獲したのち、安定な ^{130}Xe に至る。中性子を捕獲させることで、短寿命元素あるいは安定同位体に変換することができれば、数百年程度の貯蔵により潜在的有害度 (天然ウラン並みと同等の影響) を下回らせることができ、大幅な貯蔵期間の低減ができるとともに、貯蔵スペースの低減にも繋がると推定されている。使用済み核燃料の処理が今後どのような形で処理が進むのか、様々な因子が絡み合って先を読むことが難しいが、何れにしてもこれらは安全に処理される必要があり、そのための技術開発を進めない限り、一向に解決には向かわない。内閣府において藤田玲子博士をプロジェクトマネージャーとして動いているガラス固化に関する国家プロジェクトがある。「核変換による高レベル放射性廃棄物の大幅な低減・資源化」を題目とした研究開発プログラムである [8]。その中で、核変換の技術的課題が解決された際に、一度ガラス固化させて充填させた LLFP (このプロジェクトでのターゲットは Pd, Zr, Cs, Se の 4 元素) を短寿命化するための手法についての研究が進められている。LLFP をガラス固化体より分離・回収するプロセスは、少なくとも数十年後に必要とされるプロセスとなる可能性が有る。長期間にわたる安定固化の研究の一方で、取り出しの研究があるのは矛盾しているように聞こえるだろう。しかし、使用済み核燃料は 14,830 tU と報告されている [9]。再処理プロセスが動き出せば、高レベル放射性廃液の発生に伴いガラス固化体の製造が進むと考えられるが、核変換技術の進歩と実現の可能性とのバランスの中で、どのように進めていくのか注視する必要がある。

表2 使用済み核燃料の中に含まれる放射性元素，半減期とその重量

核種	半減期（年）	1 トンの使用済み核燃料の中に含まれる重量
⁷⁹ Se	295 k	6 g
⁹⁰ Sr	28.8	0.6 kg
⁹³ Zr	1.53 M	1 kg
⁹⁹ Tc	211 k	1 kg
¹⁰⁷ Pd	6.5 M	0.3 kg
¹²⁶ Sn	100 k	30 g
¹²⁹ I	15.7 M	0.2 kg
¹³⁵ Cs	2.3 M	0.5 kg
¹³⁷ Cs	30	1.5 kg

一度ガラス固化させたキャニスターから固化体を取り出し、LLFPをどのように分離するのか、ガラス研究者を含めたいろいろな材料・プロセスの研究者が取り組んでいる。筆者が取り組んでいるのは「イオン交換抽出法によるガラス固化体からの元素分離技術」[10]の開発になるが、ガラス固化体のイオン伝導に基づいた分離回収技術の基礎データを収集している。これらの研究を通して、次世代、次々世代に残せる基礎的知見を集めておく必要がある。

5. おわりに

原子力の民生利用は、総合工学として様々な知見と技術の集約が必要な分野として電力を供給してきたことは間違いない。使用したあとの処理としてバックエンドと呼ばれる技術分野はもちろん開発の対象となってきたが、福島での事故をきっかけにその内容に多くの目が向けられるようになっていく。ガラスを用いた処理は、日本を始め欧米、中国、韓国など多くの国々の研究者が取り組んでいる研究テーマであり、日本においても、以降の世代に積み残すことのないように継続して取り組まなければならない事柄であることは間違いない。本稿では触れなかったもう一つ重要な進行中の研究に、高レベル放射性元素を高充填させるガラスの探索がある。現行の14重量%の充填から21重量%以上の充填を達成するための研究である。ガラ

ス固化体がクリアすべき条件を全て満たすガラス組成の探索はまったく容易ではない。非常に多くの積み重ねが必要であり、米国や欧州の研究先進国では数万組成もの熔融実績とデータの積み重ねが行われてきている。では日本ではどうなのか、継続することは可能なのか。現状はあまり先を展望することができない見通しの悪さを感じざるを得ないというのが正直な感想である。直近の課題に忙殺され、長期の視点が持てていない。一方で、ガラス産業分野では、省エネルギー溶解技術を含め直接通電型メルター（いわゆる電気熔融炉）に注目が集まっている。日本の高レベル放射性廃棄物固化と同じカテゴリーである。プロセスも含め、ガラスの科学、技術として相共通する物理、化学があり、相互に情報交換する必要性が生まれることを期待したい。これは欧米では当たり前のように行われていることであるが、日本においてもそれらが一つの場を通して議論できる状況にならなければならないだろう。来々、9月に横浜で開催される国際ガラス会議年會 (ICG Annual Meeting 2018) [11] では、放射性廃棄物ガラス固化に関するセッションを3つの柱の一つとして大きく取り上げる予定である。ガラス固化は、原子力と同じように複雑な総合工学として取り組まなければならない分野として幅を広げる必要がある。それに向けて一つでも前進に寄与し、次に残せる研究開発に取り組めれば幸いである。

参考文献

- [1] X. Yu et al., *J. Non-Cry Solids*, 215 (1997) 21–31.
- [2] I. Amamoto et al., *Proc. ICEM 2010*, ICEM 2010–40272.
- [3] H. Kofuji et al., *Proc. of ICONE 22*, ICONE 22–30688.
- [4] T. Yano et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 97(2014)457–464.
- [5] K. Watanabe et al., *Glass Technol. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 53 (2012) 273–278.
- [6] M. J. Schweiger et al., *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1359–1367.
- [7] Z. Hilliard† and P. Hrma, *J. Am. Ceram. Soc.*, 99 (2016) 98–105.
- [8] <http://www.jst.go.jp/impact/program/08.html>
- [9] 使用済燃料貯蔵対策への対応状況について (2016年10月20日電気事業連合会)
- [10] http://www.jst.go.jp/impact/report/data/program08/h27/fjt_2715.pdf
- [11] <http://www.icg2018.yokohama.com>