

次世代再処理ガラス固化技術基盤研究 (26) 硫酸廃棄物のガラスセラミクス化の検討

Basic research programs for the next generation vitrification technology

(26) Formation of glass ceramics including sulfuric acid waste

*宇佐見 剛¹, 宇留賀 和義¹, 塚田 毅志¹

¹電中研

硫酸を非水溶性の硫酸バリウムとしてガラスセラミクス化することを検討した。ガラスセラミクス化の成否はガラスの組成に依存し、アルカリ元素を含まないガラスを母材とすることで均質な固化体が得られた。

キーワード：ガラス固化, ガラスセラミクス, 硫酸廃棄物

1. 緒言

前報ではガラスへの溶解度が低いモリブデン(Mo)を、非水溶性のカルシウム塩 CaMoO_4 としてホウケイ酸ガラス中に分散させたガラスセラミクスについて報告した^[1]。本報告では発電所等でイオン交換樹脂の溶離に用いた硫酸を念頭に、Moと同様にガラスに溶解し難い硫酸イオンのガラスセラミクス化を検討した。

2. 実験

ガラス中に分散させる結晶相は水への溶解度の低い硫酸バリウムとして試薬で添加し、ガラスの組成と充填率等をパラメータとして試験を行った。試験では結晶相とガラスの粉末を混合し、アルミナのルツボに入れて電気炉で所定の温度まで昇温し、約3時間保持ののち取り出して急冷した。冷却後の試料は切断して断面を観察するとともにXRDで結晶相の同定を試みた。

3. 結果・考察

まず Moと同様にホウケイ酸ガラス($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-ZnO-Li}_2\text{O}$)を母材として BaSO_4 の固化を試みた。しかし SO_3 充填率が8wt%相当で Na_2O 濃度3.1~10.9wt%(Li_2O 濃度3.6~3.9wt%)の範囲で、硫酸根はガラス中に分散することなく図1のように表面に偏析した。この相はSEM-EDXで観察するとBa, S, Oの他にNaが検出され、電荷の平衡からLiも含まれると推測された。結晶相中のNa量はホウケイ酸ガラス中の Na_2O 濃度に依存し、ガラスとの置換反応で生成したと考えられた。即ち硫酸イオンはモリブデン酸イオンと比べてアルカリと結合しやすく、ホウケイ酸ガラスによる固化は困難であると考えられた。

そこでアルカリを含まないガラスの中から、融点が950~1000℃と比較的低い35wt%B₂O₃ - 19wt%SiO₂ - 46wt%BaOを選定し、酸化物試薬を白金ルツボ中で加熱してガラス化・粉体化して、 SO_3 充填率8, 15, 30wt%相当で BaSO_4 と混合して1150℃に加熱した。充填率8wt%のガラスセラミクスの断面の硫黄の分布を図2に示す。一部に凝集が見られるものの硫黄がおおよそ均質に分布したことが分かる。この固化体のSEMによる拡大像を図3に示す。ガラス中に分散した結晶相は1~5 μm の物が支配的だったが、一部に50 μm に近い凝集体も見られた。EDX分析で結晶相中に存在した元素はS, Ba, Oのみで、断面のXRD分析でも BaSO_4 のみが検出された。 SO_3 の充填率を15wt%としても均質な固化体が出来たが流動性は低下し、30wt%では BaSO_4 に対してガラスが少な過ぎて粉末が結合しなかった。

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「平成27年度次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業」の成果の一部である。



図1 ホウケイ酸ガラスの断面

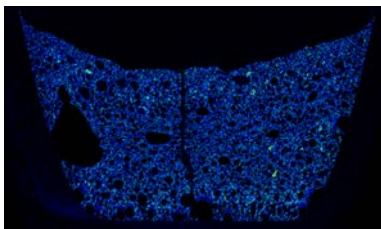


図2 硫黄の分布

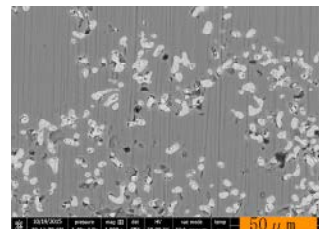


図3 8%固化体中の結晶相

参考文献

[1] 宇佐見ほか、日本原子力学会「2015年秋の大会」F51

*Tsuayoshi Usami¹, Kazuyoshi Uruga¹ and Takeshi Tsukada¹

¹Central Research Institute of Electric Power Industry.