高レベル廃液に含まれるモリブデンとホウケイ酸ガラスとの相互作用の検討

Study on interactions between borosilicate glass and molybdenum contained in a high-level liquid waste

*川合康太[1]　西川真[1]　中野義夫[1]　竹下健二[1]　三浦吉幸[2]　兼平憲男[2]

[1]東工大院　[2]日本原燃

動的過程におけるモリブデンの挙動を捉えるため，モリブデン酸二ナトリウム二水和物にホウケイ酸ガラスを混合し，昇温過程での熱特性の取得や各温度での生成物の同定を行った．その結果，ガラス溶融温度域以下にて，モリブデン酸カルシウム（$CaMoO_4$）の生成を確認した．

キーワード：ガラス固化，イエローフェーズ，モリブデン酸カルシウム，高レベル廃液

１．緒言　ガラス固化プロセスにおいて，高レベル廃液に含まれるモリブデンは，ガラスへの溶解度が低く，モリブデン酸塩を主成分とするイエローフェーズ（YP）となって分離相を形成する．YP は水溶性であることから，固化ガラスの核種閉じ込め性能の低下につながるため，YP 生成の抑制に関する研究が数多く行われている．その一方で，YP 生成メカニズムに関する研究は未だ少なく，生成メカニズムの解明が求められている．本研究では，YP 生成メカニズムの解明を目的として，ガラス固化プロセスを想定した動的過程におけるモリブデンの挙動に着目し，昇温過程における熱特性の取得や各温度での生成物の同定を行った．

２．熱重量測定-示差走査熱量（TG-DSC）測定およびＸ線回折（XRD）測定　モリブデン／ホウケイ酸ガラス系における熱特性を取得するため，モリブデン酸二ナトリウム二水和物（$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$）とホウケイ酸ガラス粉末（75μm 以下）を重量比が 4：6 になるように混合し，TG-DSC 測定を行った．測定条件は窒素雰囲気，定速昇温速度 10℃/min とし，測定温度範囲は室温～1200℃とした．TG-DSC 測定の結果を Fig. 1 に示す．Na_2MoO_4 単体では 460℃，590℃，640℃付近で相転移し，690℃にて融解することが報告されている[1]．さらに，Na_2MoO_4-MoO_3 系における共晶型状態図[1]より，MoO_3 の添加によって融点が降下することが知られている．したがって 610℃にて出現した吸熱ピークは，Na_2MoO_4 中の Na がガラス相内に拡散したために，試料中の MoO_3 の存在割合が増えたためと推察される．本推論を確かめるため，加熱後試料の相同定を行った．$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$／ホウケイ酸ガラスビーズ系で室温～550，650℃まで加熱し，各最高温度で 1 時間保持した．加熱保持後急冷し，試料を XRD 測定に供した．550℃で加熱保持した試料からは，Na_2MoO_4 の回折ピークが得られ，650℃で加熱保持した試料からは，Na_2MoO_4 に加え $CaMoO_4$ 由来の回折ピークが得られた．

３．考察　ホウケイ酸ガラス構成元素である Ca が，Mo との化合物として同定されたことから，Na_2MoO_4 由来の Na と Ca の交換反応によってガラス相内部を拡散したことにより，Ca がガラス表面に析出し，MoO_4^{2-} と化合したと考えられる．詳細は当日にて発表する．

謝辞　本研究は資源エネルギー庁「平成 27 年度次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業（ガラス固化技術の基盤整備）」の受託者である日本原燃株式会社からの委託により東京工業大学が実施した研究成果の一部である．

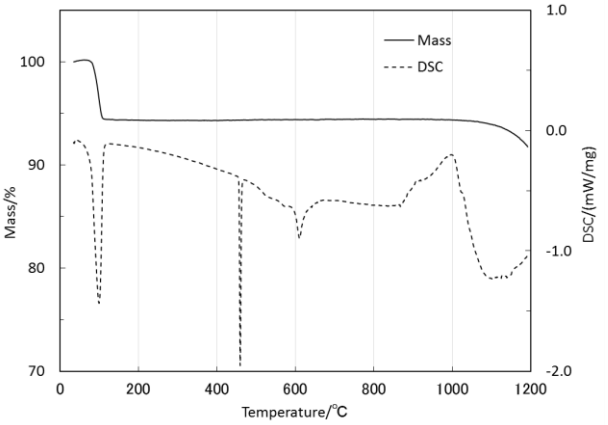

Fig. 1 Curves of DSC and TG for sodium molybdate dehydrate with glass powder

参考文献

[1] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Springer, Berlin, 1989: Mo Suppl. B, pp. 206–212.

*Kota Kawai[1], Makoto Nishikawa[1], Yoshio Nakano[1], Kenji Takeshita[1], Yoshiyuki Miura[2] and Norio Kanehira[2]

[1]Tokyo Institute of Technology, [2]Japan Nuclear Fuel Ltd.