

Ca 含有ホウケイ酸ガラスによる Na_2MoO_4 の溶融挙動

Vitrification behavior of Na_2MoO_4 with calcium borosilicate glass

*澤田 佳代¹, 嶋倉 匠海¹, 榎田 洋一¹, 塚田 毅志²

¹名古屋大学, ²電力中央研究所

モリブデン酸ナトリウムの硝酸溶液をカルシウム含有ホウケイ酸ガラスと共に加熱溶融することでモリブデン酸カルシウムが析出した。このナトリウムとカルシウムの置換反応は、ガラス成分と硝酸が関与しているものと推察される。

キーワード: ガラス固化, ホウケイ酸ガラス, モリブデン酸塩, カルシウム, 硝酸

1. 緒言 高レベル放射性廃液のガラス固化工程において、モリブデンはイエローフェーズ形成の観点から問題視されている。本研究では、カルシウムを含むホウケイ酸ガラス繊維をガラス母材として用いて、モリブデン酸ナトリウムを含む硝酸性模擬廃液と共に溶融することで、ホウケイ酸ガラス中でのモリブデンとカルシウムとの反応を明らかにすることを目的とした。

2. 実験 3 mol dm^{-3} 硝酸に硝酸ナトリウム 6.85 g, 無水モリブデン酸ナトリウム 1.79 g を溶解し、全量を 50 cm^3 として模擬廃液とした。アルミナつぼ(ニッカトール, SSA-H C1)に表 1 の組成のガラス繊維(セントラルグラスファイバー, ECS03-720) を 5 g 秤取り, 上部から模擬廃液 5 cm^3 を偏りなく母材と接触できるように万遍なく滴下した。ホットプレートを用いて半日以上かけて蒸発乾固し, 乾固後の試料を 900, 1000 もしくは 1200°C に加熱したマッフル炉で 10 分間加熱した後, 炉から取り出して冷却した。取り出した試料の SEM/EDX(日本電子, JSM-6390A)観察ならびに XRD(リガク, MiniFlex)分析を行った。

3. 結果と考察 図 1 に 900°C で 10 分加熱した試料の SEM/EDX 写真を示す。繊維が溶融し始め, 繊維間にモリブデン化合物が凝集している箇所が観察された。ナトリウムは主に繊維部分に分散しているのに対して, カルシウムはモリブデン局在部分にも確認された。 1200°C で加熱した試料では繊維は溶融してガラス化していたが, ガラス表面上部に白色物質が確認された。同組成のガラス粉末を酸化モリブデン, 硝酸ナトリウムと共に同じ組成になるよう乳鉢で十分に固体混合して 1200°C で加熱したガラス試料では均質な透明ガラスができていたが, 液体で加えた本実験方法では 1 時間加熱した試料でもこの白色物質はガラスに溶解することなく存在した。

XRD 分析結果から 900°C での加熱試料中に既にモリブデン酸カルシウムの存在が確認され, 1200°C の試料においても確認されたことから, 本ガラス組成ではモリブデン酸ナトリウムとして加えられたモリブデンはガラス中のカルシウムと反応してモリブデン酸カルシウムとなることが明らかとなった。モリブデン酸ナトリウムとガラスとの溶融反応に関与する可能性のあるカルシウム化合物の反応について熱力学平衡計算ソフト (Outokumpu, HSC Chemistry 5.11) を用いて算出した反応ギブス自由エネルギーの変化 (ΔG) を図 2 に示す。モリブデン酸ナトリウムと酸化カルシウムのナトリウムとカルシウムが置換する反応の ΔG は正であり, この置換反応は熱力学的には起こらない。一方, 廃液中に存在する硝酸によって母ガラス中のカルシウムが溶出して硝酸カルシウムが生成したと考え, 硝酸カルシウムとモリブデン酸ナトリウムが反応するとして計算した場合, 1100°C 以上で ΔG は負の値となった。さらに, 生成物として選定した酸化ナトリウムを安定化させるために二酸化ケイ素を反応物に加えたところ, ΔG は 400°C 以上で負の値となることが確認された。

4. 結論 カルシウム分の多いホウケイ酸ガラスでは, モリブデン酸ナトリウムで模擬廃液として添加したモリブデンは, モリブデン酸カルシウムとなって析出する。熱力学平衡計算より, モリブデン酸塩のナトリウムとカルシウムの置換反応は, ガラス成分と廃液中の硝酸が関与しているものと推察される。

謝辞 本研究は, 経済産業省資源エネルギー庁「平成 31 年度放射性廃棄物の減容化に向けたガラス固化技術の基盤研究」の成果の一部である。また, 本研究で用いたガラス繊維はセントラルグラスファイバー株式会社から試供品として提供いただいたものであり, ここに謹んで感謝の意を表します。

*Kayo Sawada¹, Takumi Shimakura¹, Youichi Enokida¹ and Takeshi Tsukada²

¹Nagoya Univ., ²CRIEPI

表 1 ガラス繊維組成

	Content*, wt%						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Fiber	53	15	21	2	8	0.3	

*カタログ値

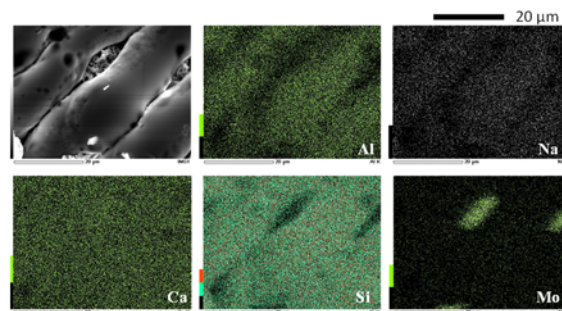


図 1 900°C での加熱試料の元素マッピング

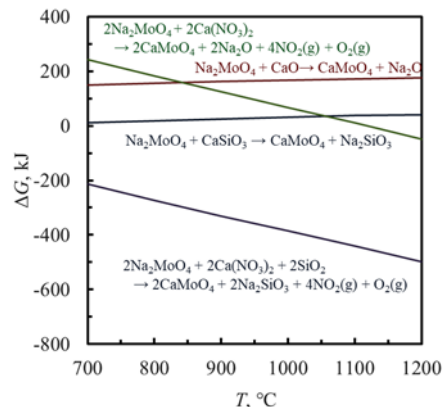


図 2 モリブデン酸ナトリウムとカルシウム化合物の反応のギブスの自由エネルギー変化