

再処理リサイクル部会セッション [バックエンド部会共催]

国際ガラス年 2022 再処理プロセスにおけるガラスの役割と将来展望
International Year of Glass 2022; Future prospects of glass science in the reprocessing process

ガラス溶融炉におけるモリブデンの反応挙動：最近の研究の進展

The reaction behavior of Molybdenum in a glass melter : Recent progress

*菅原 透¹, 大平 俊明¹, 大和久 耕平², 塚田 毅志²

¹秋田大学, ²日本原燃

1. はじめに

高レベル放射性廃液のガラス固化に用いるガラスビーズには、20 種類以上の核分裂生成元素(FP)に対する高い溶解性が要求される。FP 成分の中では特にモリブデン(Mo)の含有量に注意する必要がある。廃液の充填率を高めようとするガラス中に水溶性のイエローフェーズ(YF)が析出しやすくなる。ガラス固化体の化学的耐久性を担保するためには、ガラス溶融炉内における Mo の振る舞いをよく理解する必要がある。ここでは、それらに関連して我々が取り組んできた最近の研究の成果を紹介する。

2. 仮焼層における YF 生成メカニズム

イエローフェーズは溶融炉上部の仮焼層で析出するが、モックアップ試験の後で回収される仮焼層試料は組織が不均質であるため、反応過程を考察することが難しい。そこで、ガラスビーズと廃液仮焼物の混合物をルツボに入れて 660~1000℃までゆっくりと昇温したのち急冷する「仮焼層合成実験」を行った。それらの結果から、660℃から 700℃までの反応初期には廃液中の硝酸ナトリウム由来の Na がガラスビーズの縁に向かって選択的に拡散したのち融解する「融食反応」が生じていることが分かった。このとき廃液側では数 μm サイズの Na_2MoO_4 の液滴が形成されており、700℃では液滴がガラスビーズの隙間に集合しながら数 100 μm サイズの YF 粒子に成長していた。800-900℃になるとガラスの粘度が低下し溶融が進行するものの、モリブデン酸塩メルトとケイ酸塩メルトの分相のために YF 粒子は溶融ガラスに溶け込むことがなく、集合しながら数 mm サイズまで成長することが分かった。

3. ケイ酸塩メルトへのモリブデン溶解度

仮焼層で生成した YF は、1000℃以上になると温度が増加するにつれて次第にガラスに溶け込んで縮小する。このときの YF の縮小速度はガラス融体の MoO_3 溶解度に依存し、溶解度の高いガラスであるほど YF の析出を抑制できると考えられる。そこで、ガラス組成と MoO_3 溶解度の関係を相平衡実験により明らかにした。これまでに実施した約 90 種類の異なる組成に対する実験結果をまとめると、 MoO_3 溶解度は、ガラスの Si/B 比と Al 量が低いほど、また網目修飾成分(Na, Ca, Li)が多いほど増加した。さらにそれらの量比が一定の時には Na を Ca や Li で置換するほど、増加することが分かった。これらの相平衡実験の結果を熱力学的に解析し、ケイ酸塩メルトとモリブデン酸塩メルトの分相関係を定式化した。これまでに、 SiO_2 を 37-63wt%, B_2O_3 を 11-30wt%, Na_2O を 4-16wt%含む 8 成分系のメルトに対する 1000-1200℃の MoO_3 溶解度を、約±2wt%の精度で予測することができる熱力学データベースを構築済みであり、任意の組成のガラスに対する YF の溶解性を評価できるようになっている。

4. 将来展望

ガラス成分の水に対する浸出率は Si/B 比と Al 量が増加するにつれて低下することが知られている。これは上記の MoO_3 溶解度の組成依存性とは逆の傾向であり、溶解度が高いガラスは一般に耐水性が低いことになる。しかしながら、ガラスビーズの組成と浸出率の関係や表面保護層の形成については実験データが不十分であり不明な点も多い。高い MoO_3 溶解度と耐水性を兼ね備えたガラスを作るためには、ガラス固化体の水に対する溶出挙動についても、今後より詳細な調査が必要であると考えられる。

謝辞：本発表は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事業(JPJ010599)の成果の一部である。

* Toru Sugawara¹, Toshiaki Ohira¹, Kohei Owaku², Takeshi Tsukada²

¹Akita Univ., ²Japan Nuclear Fuel Ltd.