

# 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

## (111) ホウケイ酸塩メルトとモリブデン酸塩メルトの分相の熱力学的最適化

Basic Research Programs of Vitrification Technology for Waste Volume Reduction

(111) Thermodynamic optimization of phase separation of borosilicate melt and molybdate melt

\*菅原 透<sup>1</sup>, 大平俊明<sup>1</sup>, 相馬 諒<sup>2</sup>, 大和久耕平<sup>2</sup>, 塚田毅志<sup>2</sup>, 兼平憲男<sup>2</sup>

<sup>1</sup>秋田大学, <sup>2</sup>日本原燃(株)

ホウケイ酸塩メルトとモリブデン酸塩メルトの分相挙動を予測するための熱力学データベースを構築した。このデータベースを用いて模擬ガラスにおけるモリブデン相の分相、溶解と結晶化を熱力学的に予測できるようになった。

**キーワード:** ガラス固化体, モリブデン, イエローフェーズ, 相平衡, 熱力学, CALPHAD 法

**1. 緒言** 高レベル放射性廃棄物のガラス固化体は、廃棄物の充填率が高くなるにつれて核分裂生成物として含まれているモリブデン(Mo)がガラスの中で分相しやすくなる。化学的耐久性を担保した均質なガラス固化体を得るためには分相を抑制するような組成のガラス原料が必要となる。本研究では相平衡実験によりホウケイ酸塩メルトとモリブデン酸塩メルトの分相挙動を調べ、その結果を CALPHAD 法により熱力学的に定式化した。また、ガラスの水に対する溶解ギブズエネルギーを求め、MoO<sub>3</sub>溶解度と耐水性を両立するガラスの化学組成について考察した。

**2. 熱力学的定式化の方法** 本研究では GTT Technologies 社による SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-CaO-Na<sub>2</sub>O-Li<sub>2</sub>O 系の液相と固相の熱力学データ(GTOX), 熱力学計算ソフトウェア FACTSage を使用した。分相の相平衡実験データは温度 1200°Cと 1000°Cで実施した合計 203 個の実験結果を用いた。MoO<sub>3</sub>を含むことに由来する混合エンタルピーの組成変化を Associate species model を用いて 45 個の相互作用係数で表した。分相しているケイ酸塩メルトとモリブデン酸塩メルトの元素の分配を再現するように、合計 2030 個の制約条件に基づいて相互作用係数を決定した。

**3. 結果と考察** 最適化した相互作用係数を用いて計算を実施し、実験結果と比較したところ、モリブデン酸塩メルトの量を 0-40wt%の範囲内で±3.4%、ケイ酸塩メルト中の MoO<sub>3</sub>量を 3-22wt%の範囲内で±2.3%の標準偏差で再現することができた。最適化に用いなかった模擬ガラス組成に対する比較の例を Table 1 に示す。

本研究で構築した熱力学データベースを用いて MoO<sub>3</sub>溶解度、ガラスの水に対する溶解ギブズエネルギーとガラス組成の関係を網羅的に調べたところ、現行組成周辺では、B と Al を低下、Zn を増加させることで、溶解度と耐水性を両立するガラスが得られることが予測された。実際に相平衡実験を行なったところ、確かにそのようなガラスを得ることができ、データベースの正当性を確認することができた。本研究の熱力学データベースは、溶融炉の低温部での結晶化の予測、熱流動計算のための熱力学量の算出、溶融炉上部での仮焼層の反応解析など、幅広く応用することができるものと考えられる。

**謝辞** 本研究は、経済産業省資源エネルギー庁「令和 4 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事業」(JPJ010599)の成果の一部である。

\*Toru Sugawara<sup>1</sup>, Toshiaki Ohira<sup>1</sup>, Ryou Souma<sup>2</sup>, Kouhei Oowaku<sup>2</sup>, Takeshi Tsukada<sup>2</sup> and Norio Kanehira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Akita Univ., <sup>2</sup>Japan Nuclear Fuel Limited

**Table 1.** Element partitioning between silicate liquid and molybdate liquid for simulated HLW glass at 1200°C (wt%).

Sample composition	Silicate liquid		Molybdate liquid	
	Experiment	FactSage	Experiment	FactSage
SiO <sub>2</sub>	39.82	39.07	0.75	<b>0.85</b>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.48	9.22	0.23	<b>0.42</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.10	4.21	0.01	<b>0.20</b>
ZnO	2.45	2.46	0.14	<b>0.06</b>
CaO	4.37	3.59	0.86	<b>1.54</b>
Na <sub>2</sub> O	13.98	9.49	4.22	<b>3.25</b>
Li <sub>2</sub> O	3.19	2.35	0.73	<b>1.09</b>
MoO <sub>3</sub>	22.62	7.48	15.19	<b>15.84</b>
Total	100.00	77.87	22.13	<b>23.25</b>