

プログラム名：核変換による高レベル放射性廃棄物の大幅な低減・資源化

PM名：藤田 玲子

プロジェクト名：分離回収技術開発

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 27 年度

研究開発課題名：

熔融塩中における電解還元・化学還元を用いたガラス固化体からの

LLFP 回収プロセスの開発(1)

研究開発機関名：

国立大学法人京都大学

エネルギー理工学研究所

研究開発責任者

野平 俊之

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

ガラス固化体中の LLFP を回収可能な状態とするために、熔融塩電解法によるガラス還元技術の開発を行う。熔融 CaCl_2 中において、ガラス固化体の主成分であるホウケイ酸ガラスを用いて電気化学測定を行い、電位と還元反応の関係を明らかにする。また、ホウケイ酸ガラスを用いて電解還元試験を行い、還元進行度や反応メカニズムを検討する。ガラスの主成分である SiO_2 について還元率 90%以上の達成を目標とする。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

熔融 CaCl_2 中におけるホウケイ酸ガラス(SiO_2 :81%、 B_2O_3 :13%、 Na_2O :3.3%、 K_2O :0.7%、 Al_2O_3 :2%)の電解還元に先立ち、熱力学的検討を行った。

熱力学的検討結果を踏まえ、熔融 CaCl_2 中、1123 K において、ホウケイ酸ガラス(SiO_2 :81%、 B_2O_3 :13%、 Na_2O :3.3%、 K_2O :0.7%、 Al_2O_3 :2%)およびシリカガラス(SiO_2 :100%)の電解還元に関して、サイクリックボルタンメトリーを用いて電位と還元反応の対応を調べた。また、定電位電解により作製した電解還元サンプルを、XRD、SEM/EDX、XPS 等を用いて分析し、還元進行度や反応メカニズムを検討した。

2-2 成果

熱力学的検討の成果は以下の通りである。まず、酸化物に関するエリンガム図より、 K_2O 、 Na_2O 、 B_2O_3 については SiO_2 よりも還元されやすいことが示された。次に、反応の Gibbs エネルギー変化より、 K_2O と Na_2O については CaCl_2 と反応して NaCl と KCl が生成すると予想された。さらに、熔融 CaCl_2 中における Na^+/Na および K^+/K の平衡電位を計算するとかなり卑な値であったため、ホウケイ酸ガラスの電解還元では、金属 Na や金属 K は生成しにくいことが示された。

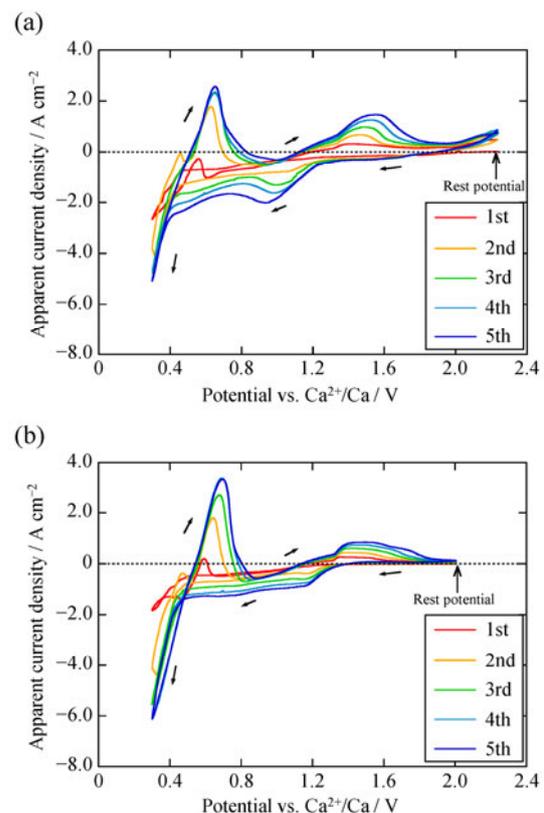


図1 熔融 CaCl_2 中(1123 K)におけるガラス封入型電極のサイクリックボルタモグラム。(a)ホウケイ酸ガラス、(b)シリカガラス。電位走査速度: 100 mV s^{-1} 。

実験的検討の成果として、図 1 に 1123 K の熔融 CaCl_2 中におけるガラス封入型電極のサイクリックボルタモグラムを示す。ここで、(a) ホウケイ酸ガラス、(b) シリカガラスであり、連続して 5 回サイクルさせた。ホウケイ酸ガラスの場合、還元電流は約 1.8 V (vs. Ca^{2+}/Ca) から観測された。一方、シリカガラスの場合、約 1.3 V から還元電流が観測されており、ホウケイ酸ガラスの方が貴な電位から還元されることが分かった。熱力学的検討結果とあわせて考えると、 SiO_2 よりも還元されやすい B_2O_3 が、1.3-1.8 V の電位範囲で還元されていると考えられる。

次に、図 2 にホウケイ酸ガラスおよびシリカガラスを 0.9 V で 30 分間定電位電解して

得られたサンプルの XRD パターンを示す。ここで、電極としてはガラス板の周りに Mo 線を巻付けた「Mo 線巻付け型電極」を用いた。この結果から、どちらのガラスでも電解還元により結晶性シリコンが生成していることが確認された。

さらに、電解還元前後のホウケイ酸ガラスに関する XPS 分析の結果、電解電位 0.9 V、電解時間 30 分では、ホウケイ酸ガラス中の B_2O_3 成分が還元され、B もしくは B-Si 合金となることが分かった。

電解電位 0.9 V、電解時間 30 分のサンプルに関して SEM/EDX 分析を行った結果、 K_2O および Na_2O 成分は、熱力学的検討で予想されたとおり、熔融塩中へ溶出したことが示唆された。また、この電位では、 Al_2O_3 成分は還元されていないことが分かった。ここでは、Ca や Si との複合酸化物となっていることが示唆された。さらに、このサンプルについて、分析範囲内における SiO_2 還元率が 90%以上であることを確認した。

2-3 新たな課題など

特になし。

3. アウトリーチ活動報告

特になし。

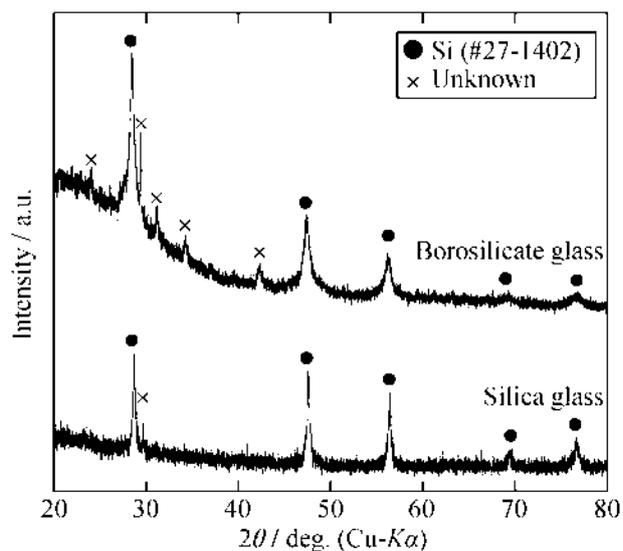


図 2 熔融 CaCl_2 中(1123 K)において電解還元した後の Mo 線巻付け型電極の XRD パターン. (a)ホウケイ酸ガラス、(b)シリカガラス. 電解条件: 0.9 V vs. Ca^{2+}/Ca 、30 分間.