

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 2 8 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

研究開発責任者

エネルギー理工学研究所 教授 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  $\text{CaCl}_2$  中において、LLFP 含有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、LLFP 含有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  $\text{SiO}_2$  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

ガラス固化体とほぼ同じガラス成分を有する模擬ガラス( $\text{SiO}_2$ :55.4%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :16.8%、 $\text{Na}_2\text{O}$ :11.4%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :2%、 $\text{CaO}$ :3.5%、 $\text{ZnO}$ :3.5%、 $\text{Li}_2\text{O}$ :3.5%)、および、これに LLFP 成分( $\text{ZrO}_2$ :1.5%、 $\text{Cs}_2\text{O}$ :1.0%、 $\text{PdO}$ :0.5%、 $\text{SeO}_2$ :0.1%)を含む LLFP 含有ガラスを用いて検討を行った。熔融  $\text{CaCl}_2$  中における模擬ガラスの電解還元に関し、熱力学的検討(電位- $p\text{O}_2$ -図の作成)を行った。

熱力学的検討結果を踏まえ、熔融  $\text{CaCl}_2$  中、1103 K において、模擬ガラスおよび LLFP 含有ガラス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、ICP-AES 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

種々の熱力学データを用いて、熔融  $\text{CaCl}_2$  系(1123 K)における種々の元素(Si、B、Al、Zr、Cs、Pd、Se)に関する電位- $p\text{O}_2$ -図を作成した。まず、Si については、 $\text{SiO}_2/\text{CaSiO}_3/\text{Si}$  三相境界の電位が 1.32 V (vs.  $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$ )であることが分かった。すなわち、これより卑な電位における電解によって  $\text{SiO}_2$  が Si に還元される可能性がある。次に、B については、同様の  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{CaB}_4\text{O}_7/\text{B}$  三相境界の電位が 1.58 V であり、上記の Si に関する三相境界の電位 1.32 V よりも貴であることが分かった。すなわち、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の還元は  $\text{SiO}_2$  の還元よりも貴な電位から開始することが予想される。次に、Al については、上記と同様の  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaAl}_4\text{O}_7/\text{Al}$  三相境界の電位は 0.68 V であり、Si 系と比べてかなり卑であることが分かった。すなわち、 $\text{SiO}_2$  が還元されても  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は未還元である電位領域がかなり広いことを示唆している。続いて、LLFP 四元素の挙動に着いて述べる。Zr に関しては、 $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3/\text{Zr}$  三相境界の電位は約 0.6 V であり、Al よりもさらに還元されにくいことが分かった。Cs については、

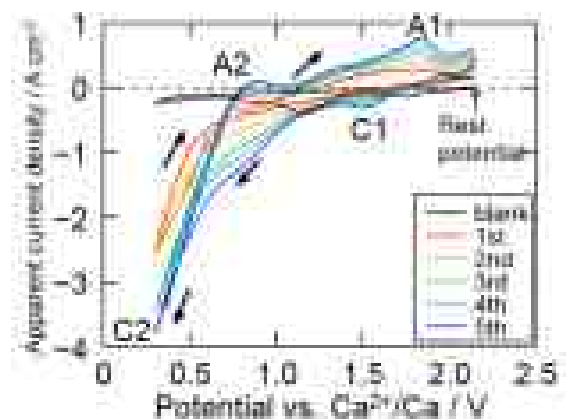


図1 熔融  $\text{CaCl}_2$  中(1103 K)における模擬ガラス封入型電極のサイクリックボルタモグラム、電位走査速度: 100  $\text{mV s}^{-1}$ 。

ほぼ全領域にわたって CsCl の形態が安定であることが示されたため、ガラス中の Cs<sub>2</sub>O 成分は溶融 CaCl<sub>2</sub> と反応して浴中へ溶出すると予想される。Se に関しては、約 2.0 V より卑な電位領域において CaSe が安定であることが分かった。すなわち、溶融塩中において LLFP 含有ガラスの電解還元を行うと、Se<sup>2-</sup>イオンとして溶融塩中に溶出することが示唆された。

実験的検討の成果として、図 1 に 1103 K の溶融 CaCl<sub>2</sub> 中において、模擬ガラス封入型電極を用いて連続 5 回サイクルさせたサイクリックボルタモグラムの示す。なお、LLFP 含有ガラスの場合もほぼ同様のサイクリックボルタモグラムの得られた。サイクルとともに還元電流が大きくなっており、ガラスが還元されて実効電極表面積が大きくなっていることを示唆している。1.5 V 付近の還元電流ピーク(C1)とそれに対応する酸化電流ピーク(A1)は、それぞれ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元と再酸化に対応する可能性がある。また、0.5 V 付近から立ち上がる還元電流(C2)とそれに対応する酸化電流ピーク(A2)は、それぞれ Ca-Si 合金の形成と合金からの Ca 溶出に対応すると考えられる。

次に、図 2 に、LLFP 含有ガラスを入れた小型るつぼ電極を定電位電解した後の断面写真を示す。0.6 V および 0.8 V では、ガラス全体が還元され黒茶色に変化している様子が分かる。一方、1.4 V ではほとんど変化が見られず、還元速度が非常に遅いと考えられる。



図 2 溶融 CaCl<sub>2</sub> 中(1103 K)における定電位電解後の小型るつぼ電極の断面写真。ガラス：LLFP 含有ガラス。電解条件：0.6 V、0.8 V、1.4 V (vs. Ca<sup>2+</sup>/Ca)、5 時間。

図 3 に、LLFP 含有ガラスを 0.9 V で 2 時間電解還元した後の試料の SEM 像を示す。ワイヤー状の還元生成物は、EDX 分析および XRD 分析により、Si であることを確認した。さらに、EDX 分析により、図中のポイント①および②の SiO<sub>2</sub> 還元率(重量ベース)を求めたところ、それぞれ 95%および 92%であることが分かった。他の領域についても SiO<sub>2</sub>還元率は平均 90%以上であることを確認したため、目標を達成した。

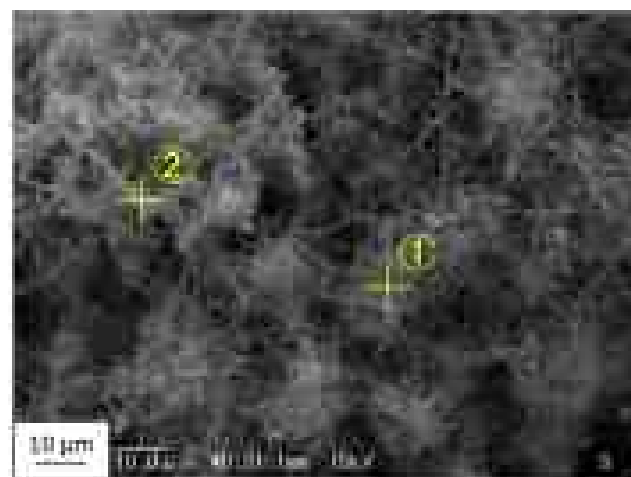


図 3 溶融 CaCl<sub>2</sub> 中(1123 K)において LLFP 含有ガラスを電解還元した後の試料の SEM 像。電解条件：0.9 V (vs. Ca<sup>2+</sup>/Ca)、2 時間。

## 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