

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(3)

研究開発機関名：

一般財団法人電力中央研究所

研究開発責任者

坂村 義治

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

ガラス固化体を熔融塩中で還元すると、大部分の FP 元素は Si 合金と少量の残留酸化物等が混合した固体還元生成物中に含有され、一部の FP 元素（アルカリ、アルカリ土類、ハロゲン、カルコゲン）は熔融塩中へ溶解する。そこで、LLFP（Pd, Zr, Se, Cs）および関連元素の熔融塩中における挙動を詳細に検討し、適切な LLFP 分離プロセスを提案する。平成 28 年度の目標と計画は以下の通りである。

(1) 乾式 LLFP 分離回収技術

LLFP の Zr と Pd は、固体還元生成物に含まれるため、熔融塩電解精製法により Si から Zr と Pd を分離回収する。平成 28 年度は、Pd と Si との合金形成・脱合金化挙動を熔融 LiCl-KCl 中で電気化学的に測定し、PdSi 合金からの Pd の分離挙動と電解条件（電位や電流密度など）との関係を明らかにする。また、Pd の測定結果および既存の熱力学データ等に基づき、化学的性質が類似している他の白金族元素 FP (Rh, Ru) 等について分離挙動を評価する。

(2) 熔融塩中 LLFP 分離回収技術

平成 27 年度は、熔融 LiCl-KCl 中で Se²⁻の酸化還元挙動を測定し、陽極材料に応じて、電解により Se 単体あるいは化合物として回収できることを明らかにした。さらに、Cu₂O や PbO との化学反応を利用すればより効率的に回収できる可能性を示した。

平成 28 年度は、熔融 LiCl-KCl 中で電気化学反応あるいは化学反応による Se の回収速度を、塩中 Se 濃度をパラメータとして測定することにより、最適な回収法に関する知見を蓄積して、塩中から 99% 以上回収できる条件を検討する。さらに、核分裂生成物として Se の 10 倍程度存在し、かつ化学的性質が類似する Te の酸化還元挙動を調べ、Se/Te 共存下での Se の分離性を評価する。

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

(1) 乾式 LLFP 分離回収技術

450℃の熔融 LiCl-KCl 中において、Pd および PdSi 合金の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリ一等の電気化学測定により調べた。それらの結果および平成 27 年度に測定した Si の酸化還元挙動に基づいて、Pd を Si から分離するために PdSi 合金の電解精製を行った。さらに、既存の電気化学データを踏まえて、Pd 以外の白金族元素や遷移金属元素の分離挙動を評価した。

(2) 熔融塩中 LLFP 分離回収技術

最適な Se 回収プロセスを確立するため、熔融 LiCl-KCl 中で Se の濃度と回収速度との関係を明らかにする試験を行った。熔融塩としては、LiCl-KCl 共晶塩に加えて、ガラス還元プロセスでの使用が想定されている LiCl および CaCl₂についても試験した。また、Se と化学的性質が類似している同族元素の Te の酸化還元挙動を電気化学的に測定した。

2-2 成果

(1) 乾式 LLFP 分離回収技術

- ・ 450°Cの熔融 LiCl-KCl 中でサイクリックボルタンメトリー等の電気化学測定を行い、PdSi 合金から Si のみを選択的に酸化する陽極反応、および Pd が塩中に溶出する陽極反応に関して、電位と電流の関係を明らかにした。
- ・ PdSi 合金の電解精製を行い、Si を SiCl₄ ガスとして分離することにより、Pd を回収できることを確認した。
- ・ Pd 以外の白金族元素や遷移金属元素の挙動を既存の電気化学データから評価した。Ru や Rh は Pd と共に陽極に残留し、Zr や Mo 等は塩中に溶出すると判定された (Zr は平成 27 年度に試験済)。

(2) 熔融塩中 LLFP 分離回収技術

- ・ 500°Cの熔融 LiCl-KCl 中で、Se²⁻は Cu₂O 粉末と反応し、Cu₂Se として速やかに沈殿することが分かった。そこで、Cu₂O/Cu 電極を試験した結果、Cu₂Se が良好に回収され、塩中の Se²⁻濃度は 0.133 wt% から 0.0034 wt%まで低下した (Se 回収率 97.4%)。よって、塩をリサイクル利用すれば、99%以上の Se 回収率は容易に達成できる見込みである。
- ・ 650°Cの LiCl および 820°Cの CaCl₂ 中で Se²⁻の挙動を測定し、酸化還元反応「Se²⁻ ⇌ Se₂²⁻ ⇌ Se」を観測した。また、Cu や Ni 等の電極では、セレン化物の生成・分解に関わる電流ピークを観測した。LiCl 中では Cu 陽極を用いた電解で、Cu₂Se を回収することができた。CaCl₂ 中では、Ni 陽極を用いた電解で、Ni₃Se₂ を回収することができた。
- ・ 450°Cの熔融 LiCl-KCl 中で Te²⁻の挙動を測定し、酸化還元反応「Te²⁻ ⇌ Te₂²⁻ ⇌ Te」を観測した。Cu や Ni 等の電極ではテルル化物の生成・分解に関わる電流ピークを観測した。
- ・ 上記結果より、Se²⁻と比較して Te²⁻は酸化されやすいこと、Te の存在量は Se の約 10 倍であることから、熔融塩中から最初は Te が選択的に回収され、Te²⁻濃度が十分に低下した後に Se が回収されることが予想された。

2-3 新たな課題など

(1) 乾式 LLFP 分離回収技術

- ・ Si の陽極溶解に関して、生成ガス種の分析・同定を行い、Si の回収方法を検討する。
- ・ 固化還元生成物中に存在すると考えられる Si-希土類合金や Zr-B 合金の陽極挙動を明らかにする。

(2) 熔融塩中 LLFP 分離回収技術

- ・ CaCl₂ 中において、Cu₂O あるいは NiO を用いた化学反応での Se 回収率を明らかにする。
- ・ CaCl₂ 中において、Ni 陽極を用いて電解を行った場合の Se の回収率と回収速度を明らかにする。
- ・ Se²⁻と Te²⁻、O²が共存する熔融塩中から、まず Te を回収した後に Se を回収するプロセスにおいて、回収物の組成と塩中からの回収率を明らかにする。

3. アウトリーチ活動報告

なし