

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：

分相・フッ素化技術を用いたガラス固化体からの LLFP 回収

研究開発機関名：

国立大学法人福井大学

研究開発責任者

米沢 晋

# 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

本研究では、ガラス固化体を全溶解することなく、安価な水処理で LLFP (Pd、Cs、Zr、Se) を 90% 以上分離し、さらに Pd、Cs、Zr、Se を 90% 以上の分離効率でそれぞれ回収するプロセスを開発する。開発において、福井大学産学官連携本部が保有する「ガラスの酸化還元状態を制御することによる高効率分相技術」、「フッ素系ガスを用いた各種金属の可溶化技術」を活用する。

今年度における研究目標は、Pd、Cs、Zr、Se 回収プロセスフローの実現可能性を示すとともに、Bi-Pd メタルや  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_2$  複合濃縮相が生成するための熱処理条件を明らかにすることである。各テーマの具体的な目標は以下のとおりである。

### 【テーマ①】 プロセスフローのフィージビリティスタディ

ガラス固化体からの Pd、Cs、Se の分離、Zr のフッ化物化の実現可能性を示すとともに、他分野の知見も活用し、上記 4 元素をより効率的に回収するためのプロセスフローを構築する。

### 【テーマ②】 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_2$ 複合濃縮相、Bi-Pd 合金相の生成

Bi メタル相中に Pd を濃縮し、ガラス固化体と比べて Pd が 10 倍以上濃縮された Bi-Pd メタル産物を得る。 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_2$  複合濃縮相を水処理することで液中に Cs、Se を濃縮する。この濃縮レベルを評価する指標として、ガラス固化体の主成分である Si に対する Cs、Se の質量比 (Cs/Si、Se/Si) を用いる。この指標の下、ガラス固化体と比べ、Cs、Se が 10 倍以上濃縮された液体産物を得る。

## 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

模擬ホウケイ酸ガラスを用いて、ガラスの還元溶融・分相実験を行った。このとき、ガラスの組成、雰囲気、加熱温度、加熱時間を変化させながら、Pd、Cs、Zr、Se の相分離挙動を調べた。さらに乾式製錬技術を応用し、ガラスの溶融プロセスにおいて重金属メタル相 (Bi、Pb) を生成させ、ここに貴金属である Pd を吸収させることを試みた。そのほか、 $\text{ZrO}_2$  の標準試薬に対して、 $\text{F}_2$  ガス処理実験を行い、 $\text{ZrO}_2$  がフッ化物化するかどうかを調べた。これらフィージビリティスタディにより、ガラス固化体中 Pd、Cs、Se、Zr を分離回収するためのプロセスフローを検討した。実ガラス固化体の組成により近い模擬ガラスを作成し、これに対して還元溶融・分相実験を行った。得られた Bi メタルを分析し、Pd の濃縮レベルを評価した。同時に生成した酸化物相に対して水処理実験を行い、得られた溶液を分析することで Cs、Se の濃縮レベルを評価した。

以上より、当初の計画どおりに研究を遂行することができた。

そのほか、次のような措置を行うことで、実験操作上の課題に対応することができた。分相処理産物は、高い吸湿性を有していたことから、専用の冷蔵ショーケース内で乾燥剤とともに保管することとした。これまで、室温条件において産物の水処理実験を行ってきたが、より精密なデータを集積するため、クールスターラーを用いて液温を制御することとした。

### 2-2 成果

ホウケイ酸重金属ガラスを還元溶融・分相処理することにより、気液界面において  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_2$  濃縮相が形成されることが分かった。これによって、ガラスから溶出する Cs、Se の量が増加した。気液界面の面積が高い条件であれば、熱処理産物中 Cs、Se の 80%以上を水で抽出することができた。また、還元溶融・分相プロセスにおいて、Pd を含む重金属相が生成することが分かった。今回検討した処理条件では、メタル中への Pd 移行率は 90%以上であった。一方、ガラス中 Zr の 90%以上が酸化物相へ残留し、水による抽出分離も困難であった。Zr を可溶化する技術を探るため、 $\text{ZrO}_2$  標準試薬のフッ素ガス処理を行った。その結果、僅かだが産物表面に F が存在していた。以上より、還元溶融・分相プロセスと産物の水処理を組み合わせ、LLFP 回収プロセスのフローを構築した(図 1)。

実ガラス固化体を模擬した試料を用い、還元溶融・分相実験、産物の水処理実験を行った。その結果、メタル中へ Pd が 38 倍に濃縮されることがわかった。また、水処理によって得られた液中に Cs が 35 倍、Se が 166 倍に濃縮された。

以上のことから、平成 27 年度の目標を達成することができた。

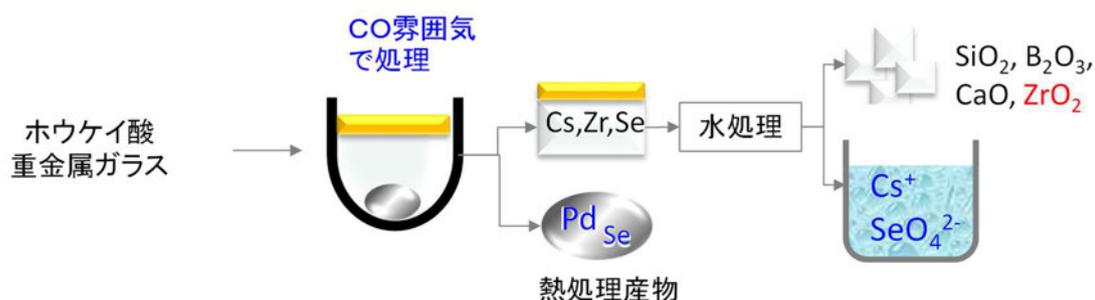


図 1 フィージビリティスタディより構築した LLFP 回収プロセスのフロー

### 2-3 新たな課題など

実ガラス固化体中には多様な希土類元素が含まれているが、それらをすべて含んだ系のガラスについては未検討である。実ガラス固化体に含まれるすべての成分を網羅した模擬ガラスを作成し、Cs、Se、Pd、Zr の挙動を追跡する予定である。

また、実験操作上の課題として、以下の点が挙げられる。現在の溶融・分相連結炉では、溶融工程における滞留時間を確保できないうえ、溶融物の滴下速度の制御もできていない。そのため、実験装置を改良し、上記の問題点を解消したうえで実験を行う予定である。

### 3. アウトリーチ活動報告

2016年1月26日、産学官連携イベントであるFUNTECフォーラムが福井商工会議所ビルにて行われた。ImPACTプログラムの概要と、その中で福井大学が担当するテーマについて広く地域企業に周知するため、本イベントにおいてポスター展示を行った。