

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 9 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 合金を主成分とする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 29 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 Zr と Pd を分離回収する。平成 28 年度までに、LiCl-KCl 熔融塩中で Si-Zr や Si-Pd 合金を 0.45 V (vs Ag/Ag⁺) で陽極溶解すれば、Si は SiCl₄ として揮発、Zr は ZrCl₄ として塩中に溶解、Pd は陽極に残留して分離できることを確認した。ところが、模擬ガラス固化体の還元試験において、還元された Zr は、ホウ化物（ZrB₂）の化学形態としても存在することが新たに分かった。

平成 29 年度は、ZrB₂ の陽極溶解試験を行い、Zr と B の挙動を明らかにして、ZrB₂ から Zr を塩中に溶解できるかを確認する。また、FP として多量に存在する希土類元素の挙動を測定し、希土類元素が Zr や Pd の分離に及ぼす影響を評価する。

(2) 熔融塩中 LLFP 分離回収技術

平成 28 年度までに、LiCl-KCl 熔融塩中に溶解した Se は、陽極に Cu や Ni を用いて電解すれば、合金として高い電流効率で回収できることを明らかにした。また、金属酸化物（Cu₂O、PbO 等）との化学反応による回収も可能であることを示した。さらに、熔融塩の種類（LiCl、CaCl₂ 等）や温度（450～820℃）が Se 回収に及ぼす影響を把握した。Te は、FP として Se の約 10 倍存在し、化学的性質が類似する重要な元素であるため、電気化学測定を行い、Se に先行して陽極で回収されることを確認した。

平成 29 年度は、Se/Te/O が共存している熔融塩中から Se を回収できることを実証し、Se を 99% 以上回収できる条件および Te と O からの分離条件を明らかにする。以上の試験結果に基づいて、最適な回収プロセスを検討する。なお Se 回収プロセスとして、電流あるいは電圧制御による電解回収法と、金属酸化物を用いた化学反応回収法とを実用性の観点から比較・評価する。

(3) LLFP 分離回収プロセスの検討

平成 29 年度は、3 機関（京大、東芝、電中研）で今年度実施する模擬ガラス固化体を対象とした電解還元・化学還元技術、及び LLFP 分離回収技術の試験データを整備する。3 機関で得られた試験結果を基に、各要素技術について処理速度、二次廃棄物量等の比較評価を行い、模擬ガラス固化体の還元技術の選定、及び還元生成物からの LLFP 分離回収技術の選定を行い、LLFP を 99% 以上分離回収可能なプロセスフロー作成を行う。また、東芝保有のグローブボックスを用いた模擬ガラス固化体からの LLFP 分離回収試験を行い、作成した LLFP 分離回収プロセスの成立性を確認する。

電中研は上記研究実施内容において、「乾式 LLFP 分離回収技術」並びに「熔融塩中 LLFP 分離回収技術」に関する技術情報の取りまとめを分担する。また東芝が主体となっていく上記 LLFP 分離回収試験の計画立案および結果解析に協力する。

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

ZrB₂ から Zr を LiCl-KCl 熔融塩中に溶解できる条件を明らかにするため、ZrB₂ を電極として用いた電気化学測定と陽極溶解試験を行った。また、希土類元素が Zr や Pd の分離に及ぼす影響を評価するため、希土類元素の代表として Ce を用いて、Si 電極上での Ce の酸化還元挙動と陽極溶解挙動を測定した。

(2) 熔融塩中 LLFP 分離回収技術

CaCl₂ 熔融塩中で Se 回収試験を行い、この条件に適した Se 回収法を確立した。そして、実組成を模擬した熔融塩中からの Se/Te 分離回収試験を行い、処理速度や分離係数、回収率に関わるデータを取得した。以上の試験結果に基づいて、Se を 99%以上回収できる最適なプロセスを検討した。

(3) LLFP 分離回収プロセスの検討

(1)と(2)の試験結果を取りまとめた技術情報に基づいて、LLFP を 99%以上分離回収可能なプロセスフローを作成した。また、東芝が主体となって行った模擬ガラス固化体の還元生成物からの LLFP 分離回収試験の計画立案および結果解析に協力した。

2-2 成果

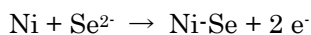
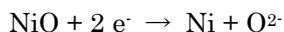
(1) 乾式 LLFP 分離回収技術

LiCl-KCl 熔融塩中における ZrB₂ の陽極溶解に関して、電気化学測定や電解生成物の分析により、ZrB₂ 陽極では 0.0 V (vs Ag/Ag⁺) よりも貴な電位で、反応 “ZrB₂ + 10 Cl⁻ → ZrCl₄ + 2 BCl₃ + 10 e⁻” が進行し、Zr を塩中に溶解できることが分かった。

LiCl-KCl-CeCl₃ 中で Si 電極上に生成する CeSi_{2-x} 合金の分解電位を測定し、さらに -0.6 V で電解すれば CeSi_{2-x} 合金から Ce が速やかに塩中へ溶出することを確認した。従って、希土類元素は Zr よりも溶出しやすく、Zr や Pd の分離には悪影響を及ぼさないと考えられる。

(2) 熔融塩中 LLFP 分離回収技術

CaCl₂ 中では (820℃)、陽極材料には Ni が最適で、電解により Se を液体 Ni-Se 合金として回収できるものの、処理速度が遅いことが課題に挙げられた。そこで、NiO/Ni 電極を用いる方法を開発した。ここでは NiO/Ni 電極を塩中に浸すだけの操作で Se が回収され、しかも生成物や過剰に加えた NiO の回収性にも優れることが実証された。なお、NiO/Ni 電極では、局部電池の原理で次式の反応が進行する。すなわち、NiO から O²⁻イオンが CaCl₂ 中に溶解し、一方、Ni 表面では CaCl₂ 中の Se²⁻イオンが還元され液体 Ni-Se 合金として回収される。



実組成を模擬した熔融塩として、主成分の CaCl₂-LiCl に塩化物 (BaCl₂, SrCl₂, CsCl, KCl, EuCl₂) と Na₂Se, Na₂Te, CaO を溶解した塩を調製した。そして、上記の NiO/Ni 電極を 2 回塩中に浸し、1 回目で大部分の Te を (熔融塩中の Te 溶解量に対してやや少ない当量の NiO を使用すると、Te が Se よりも優先して選択的に回収される)、2 回目で Se と残る Te のほぼ全量を回収した (熔融塩中の Te と Se 溶解量に対して過剰当量の NiO を使用)。この結果から、Se 回収プロセスとして、単純な電解

回収法や化学反応回収法ではなく、NiO/Ni 電極を用いる方法が実用性の観点から優れていることを実証することができた。

(3) LLFP 分離回収プロセスの検討

(1)と(2)の試験結果を取りまとめた技術情報に基づいて、LLFP を 99%以上分離回収可能なプロセスフローを作成した。

固体還元生成物を陽極として、LiCl-KCl 熔融塩中で電位 0.45 V (vs Ag/Ag⁺) で電解精製すると、Zr は塩中に溶解し、Pd は陽極に溶け残る。Zr は、陰極電位を制御して分離回収する。Pd は陽極で濃縮された状態で回収し、他の白金族元素 (Rh、Ru) からの分離には、溶媒抽出法 (湿式法) を適用する。

ガラス固化体の還元を用いる熔融塩浴で、存在量の多い Te が濃度 0.1 wt%に到達する毎に NiO/Ni 電極を用いて Te の 80%を回収し、Te 濃度を 0.02 wt%まで低下させる。こうした Te 回収を繰り返し、Se 濃度が 0.3 wt%に到達した時点で Te と Se を全量回収すれば、Se 回収率 99%を達成できる。回収された Ni-Te-Se は、酸化処理により揮発した SeO₂を水中でトラップし、Se を還元して単離する (Cu 製錬の陽極泥の処理と同様のプロセス)。Cs については、Cs の沸点が低い性質を利用して、CaCl₂-LiCl-CsCl に金属 Ca を添加し、還元されて揮発する金属 Cs を回収する方法が考えられる。

2-3 新たな課題など

乾式 LLFP 分離回収技術では、電解精製において固体還元生成物をどのように陽極に装荷するかが、実際上の大きな課題と考えられる。また、Si や B など塩化物として揮発する成分の処理方法が重要である。アクチノイド元素については、希土類元素と同様の挙動で塩中に溶解し、陰極で回収できると考えられる。

熔融塩中 LLFP 分離回収技術では、NiO/Ni 電極を用いた Se 回収において、熔融塩の攪拌や Ni 表面積の増加により処理速度を上げることが可能と考えられる。Cs の回収については、今後試験を行い、還元反応速度と回収率を明らかにすると共に、揮発した金属 Cs の捕捉手段を検討する必要がある。

3. アウトリーチ活動報告

なし