

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：

「イオン交換抽出法によるガラス固化体からの元素分離技術の

フュージビリティ検討」

研究開発機関名：

国立大学法人 東京工業大学

研究開発責任者

矢野 哲司

## 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

本研究の目的は、核変換を施すためのガラス固化体に対する前処理として、高レベル放射性元素を含む固化体であるボロシリケートガラスから長寿命核分裂生成物 (LLFP) である Pd、Cs、Zr、Se 元素を抽出率 90%以上で取り出すための手法として「イオン交換抽出法」のフィージビリティを検討することである。

平成 29 年度では、平成 28 年度における成果を踏まえ、模擬放射性廃棄物元素を含んだ模擬放射性ガラス固化体 (以下、模擬ガラスと呼ぶ) からのイオン交換抽出法による LLFP 元素の抽出処理を施し、その分析を通して本手法のフィージビリティを明確にする。H29 年度の主たる検討要因は、

- (1) 大通電電気量のイオン交換抽出処理のための新装置の設計と作製
  - (2) イオン交換抽出処理条件 (処理時間、処理電気総量、雰囲気 ( $pO_2$ )) の抽出率との関係の解明
- とし、実験を行う。

一方、LLFP 元素の中でガラスへの飽和溶解度が小さく、貴な元素の一つである Pd について、イオン交換抽出法を補佐する Pd 元素抽出法 (銀イオン交換/内包析出法) の検討を進め、その達成抽出率とメカニズムについて検討を行う。

### 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

平成 28 年度では、イオン交換抽出法で用いる化学薬品の純度や分析方法の精査をすすめることで、LLFP 元素の全ての種類が陰極材料である Sn 溶融金属中に抽出されることを確認するとともに、その量比を分析して抽出率を求めた。その抽出量が、模擬ガラス体に通電させた電気量に対して比例するという予測結果より 90%以上の LLFP 抽出率を達成するために必要な通電電気量を設定し、目標とする通電電気量を達成するために新しいイオン交換抽出装置の設計・構築を実施し、抽出処理を行った。設計では、イオン交換抽出処理時に生じていた陰極 Sn 溶融金属の酸化の抑制 (雰囲気  $pO_2$  の制御) と、イオン流速の界面抵抗によって生じる模擬ガラス表面形状の変形を抑制するために模擬ガラス表面に接着させる別のガラスとしてトップガラスを新たに設計した。その上で、トップガラス/模擬ガラス二層構造に対する大通電電気量処理の可否を確認するとともに、Sn 溶融金属の酸化の抑制、抽出率に与える種々の因子を検討した。

一方、銀イオン交換/内包析出法については、H28 年度では少なくとも 60%以上の Pd の回収が可能であることが予測されたことから、模擬ガラスの処理前後の全体収支を定量化し、回収率評価精度を高めるとともに、回収メカニズムの解析を行った。

#### 2-2 成果

雰囲気制御可能な新しいイオン交換抽出処理装置の作製により、陰極 Sn 溶融金属の酸化を雰囲気 ( $pO_2$ ) により制御が可能となり、H28 年度では 10%以上の Sn が処理後に酸化されていたのに対し、最大でも 2%以下の酸化に抑制できることを確認した。また、最大通電電気量はトップガラスを付け加えることで H28 年度の通電電気量の 3 倍まで増加させることが可能であることを示した。回収した陰極 Sn 金属の化学分析より、Sn 金属への LLFP 元素の抽出と捕捉に関し、以下のことがわかった。すなわち、イオン交換処理温度  $550^{\circ}C$  に保持された Sn 溶融金属への抽出元素の回収率は、 $550^{\circ}C$  での元素の蒸気圧の大小により LLFP 元素ごとに異なることがわかった。処理温度  $550^{\circ}C$  で蒸気圧の小さい元素 (Pd, Zr) は Sn に保持され、蒸気圧の大きい元素 (Cs, Se) は処理過程で Sn 溶融金属表面から放出される。 $pO_2$  の制御を通して Sn 金属表面性状を制御し、Pd, Zr は Sn 合金として回収、Cs, Se は蒸気として放出させ、温度差を利用した吸着分離により回収することが望ましいことがわかった。一方、Pd の回収率はガラス固化体中の Pd の状態によって異なることがわかった。これは、Pd の回収率が固化体間で異なる (処理前の Pd の化学状態の違い) ことにより変化し、常に高い回収率とならないことから、別途開発している「銀イオン交換/内包析出法」と組み合わせることが確実性が高いことがわかった。「銀イオン交換/内包析出法」とは、図 1 に示すように、ガラス固化体を  $Ag^+$  イオンを含む溶融塩中に浸漬して固化体中のアルカリイオン ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ) を  $Ag^+$  に交換し、熱還元で生成・成長する銀金属がガラス中に分散している Pd を取り込みガラス融液中に塊状沈積するもので、Pd を高効率で回収できる。

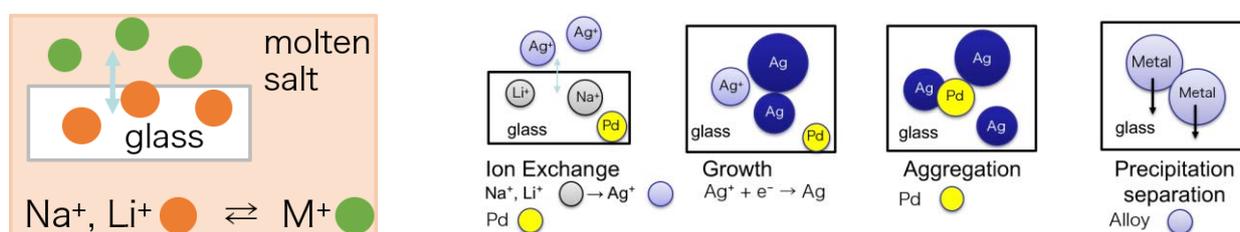


図 1 銀イオン交換/内包析出法による Pd の取り出しプロセスの概念図

銀イオン交換/内包析出法による Pd 回収の収支バランスに関する分析から、処理後の模擬ガラス体中の Pd 量は大きく低減し、初期値の 90%以上が Ag 金属塊中に補足回収されることがわかった。また Rh についても同様の結果となり、白金族の回収に適していることがわかった。この手法では、イオン交換抽出法で懸念となる回収率の固体間のばらつきの影響がなく、他の LLFP 回収との関係からイオン交換抽出法と組み合わせて利用することに適していることがわかった。

### 2-3 新たな課題など

イオン交換抽出における模擬ガラス中のイオン伝導について、大きく二つの理解が必要である。一つは LLFP 元素のうち金属あるいは合金状態としてガラス中に存在する可能性の大きい Pd について、ガラス固化体間で Pd の化学状態の違いがあるとイオ

ン交換抽出法での回収率を大きく変えてしまう。ガラス固化体中の Pd の状態についてさらに深い理解が必要である。二つ目は、ガラス固化体中のイオン流速について、ガラスマトリックス構成成分の輸率への寄与と、イオン流速に対する LLFP 元素の振る舞いをより定量的に把握する必要がある。ガラス固化体をガラス転移温度以上での直流イオン伝導についての研究は少なく、現象の理解を進めるに十分な知見がない。本研究で開発した手法は二次廃棄物を大きく抑制する LLFP 回収プロセスとしてのアドバンテージがあり、LLFP 分離技術として発展させるためにこれら基礎データを収集する必要がある。

### 3. アウトリーチ活動報告 なし。