

平成 30 年 3 月

学位論文要約

Electrochemical Reduction of Vitrified Nuclear Waste Simulants in Molten Salt
(溶融塩中における模擬ガラス固化体の電解還元)

京都大学大学院エネルギー科学研究科 エネルギー基礎科学専攻
片所 優宇美

日本は半世紀にわたり原子力発電を行っており、発電に伴い発生した膨大な放射性廃棄物を抱えている。放射性廃棄物は、放射線が生物に影響を与えないレベルに低下するまで生物圏から隔離する必要がある、多くの国がガラス固化体として深地層処分することを政策として掲げている。しかし、深地層処分を行う期間は数万年以上であり、情報や施設の継承に困難が予想される。また、日本は地震などが多く地層が不安定であり、現状では深地層処分を行う最終処分場が決まっていない。

そこで、深地層処分に代わる方法として、使用済核燃料やガラス固化体から半減期の長い元素(長寿命核分裂生成物、LLFP：例えば、 ^{135}Cs 、 ^{79}Se 、 ^{107}Pd 、 ^{93}Zr)を分離回収し、短半減期の核種や安定核種に核変換する処理法が提案されている。核変換を用いた本処理法が確立すれば、放射性廃棄物の数量を大幅に低減できるだけでなく、Pd や Ru など資源化できる可能性もある。

本研究では、提案されている処理法の一連のプロセスの中で、ガラス固化体から LLFP を分離回収する技術に焦点を当て、検討を行った。ガラス固化体中の LLFP は、ホウケイ酸ガラスの Si-O 網目構造中に閉じ込められており、そのままでは分離回収が難しい状態にある。そのため、LLFP の分離回収を容易にするためには、Si-O 網目構造を破壊する必要がある。一方、溶融塩電解の分野では、固体 SiO_2 の直接電解還元に関して多くの研究が行われており、 SiO_2 が Si へ容易に還元可能なことが報告されている。

本研究では、このような知見を踏まえ、溶融 CaCl_2 中でガラス固化体を電解還元し、Si-O 網目構造を破壊することを考えた。実際のガラス固化体は多くの元素種から構成されているため、電解還元時における各元素の挙動を把握する必要がある。特に、ガラスの主成分(Si, B, Al, Na, K 等)、LLFP 成分(Cs, Se, Pd, Zr)、他の核分裂生成物成分(FP, 例えば希土類元素等)の挙動が重要である。しかし、これらの還元挙動を一度に把握することは難しい。そこで、本研究では、構成成分数の少ない「ホウケイ酸ガラス」から検討を始め、「ガラス固化体のガラス成分のみ」、「LLFP 成分のみ添加したガラス」、「ガラス固化体とほぼ同じ成分で安定同位体のみから成るガラス」について、熱力学的検討および電解還元実験を行い、各元素の挙動を検討した。これらの知見は、提案されている処理法において次のステップとなる

LLFP 分離回収工程を考える上で極めて重要である。

第 2 章では、熱力学的考察を行い、ガラス固化体を構成する各種酸化物の電解還元挙動を予想した。具体的には、エリンガム図(塩化物・酸化物)ならびに電位- pO^2 -図を作成した。得られた結果より、ガラス中に含まれる酸化物について、還元電位や複合酸化物等が生成する pO^2 -範囲を予想した。また、ガラスを熔融塩に浸漬した際の、各元素の溶出挙動についても予想した。

第 3 章では、1123 K の熔融 $CaCl_2$ 中における、ホウケイ酸ガラス(Pyrex®ガラス、Tempax®ガラス)の電解還元挙動について検討を行った。これらのホウケイ酸ガラスは、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Al_2O_3 から構成されている。サイクリックボルタンメトリーからは、ガラス中の B_2O_3 が SiO_2 より貴な電位で還元されることが示唆された。還元物の XPS 分析およびラマン分光分析より、0.9 V (vs. Ca^{2+}/Ca)での電解で、 B_2O_3 が B-Si 化合物へと還元されていることが分かった。 Al_2O_3 は、未還元の Ca-Al-O 化合物として存在していることが示唆された。また、 Na_2O と K_2O は、熔融塩中へ溶出することが分かった。電位- pO^2 -図と併せて考察すると、ホウケイ酸ガラスを 0.9 V で還元した場合、 pO^2 が 2.95–4.33 の範囲で反応が進行することが分かった。

第 4 章では、ガラス成分のうち主要な構成成分の一つである Al_2O_3 に着目して検討を行った。箱型の Mo 電極内に Al_2O_3 管を保持し、0.25 V で 12 時間の電解を行うと、 Al_2O_3 管が還元され、金属 Al 粒が生成することが確認された。一方、箱型の Fe 電極内で Al_2O_3 粉末を電解還元した場合、0.25–0.5 V で $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 、0.2 V では Al_2Ca の生成が確認された。また、Al-Fe 合金は生成したものの、金属 Al の生成は確認されなかった。このような Al_2O_3 の還元挙動の違いは、「箱型 Mo 電極+ Al_2O_3 管」の方が「箱型 Fe 電極+ Al_2O_3 粉末」よりも O^{2-} イオンがバルク熔融塩へ拡散しやすく、Mo が Fe よりも Al と合金化しにくいためであると考察した。

第 5 章では、ガラスの軟化を少しでも抑制するために実験温度を 1103 K として、ガラス固化体のガラス成分のみから成る「模擬ガラス 1」の電解還元を行った。模擬ガラス 1 は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Li_2O 、 ZnO から構成される。サイクリックボルタンメトリーの結果から、ホウケイ酸ガラスよりも、さらに貴な電位から還元が進行することが分かった。模擬ガラス 1 は、軟化点が 863–873 K と低いため、還元時に粒子同士が固着し、 $CaCl_2$ が浸透しにくいことが示唆された。そこで、 $CaCl_2$ を均等に浸透させるため、予め $CaCl_2$ 粉末を模擬ガラス 1 に混合させて電解還元を行った。0.6–0.9 V での定電位電解では、Si と CaB_6 が生成していることが確認された。また、第 3 章のホウケイ酸ガラスの結果と較べて、カルシウムシリケートが多く存在していることが分かった。これは電位- pO^2 -図を考慮すると妥当な結果であった。

次に、模擬ガラス 1 へ LLFP 酸化物である ZrO_2 、 Cs_2O 、 PdO 、 SeO_2 を加えた「模擬ガラス 2」を準備し、電解還元を行った。模擬ガラス 1 の実験と同様、あらかじめ還元前に $CaCl_2$

粉末を模擬ガラス 2 の粉末に添加した。さらに、確実に還元を進めるため、混合粉末をペレット化してから還元した。還元物の XRD 分析により、模擬ガラス 1 の還元物と同様に、Si と CaB_6 が生成していることが確認された。還元物と電解還元後に採取した塩のそれぞれについて、ICP-AES/MS 測定を行った結果、ガラス中の Na、Cs、Li は塩へ溶出し、Al、Zr、Pd は固体中に残存することが分かった。Zn と Se に関しては、一部が気相中へと揮発している可能性が示された。各元素の挙動は、電位- $p\text{O}^{2-}$ 図から予想される結果とほぼ一致した。

第 6 章では、実際のガラス固化体とほぼ同じ組成の「模擬ガラス 3」の電解還元を行った。模擬ガラス 3 は、模擬ガラス 2 の成分に加え、核分裂生成物である Y、La、Nd などの希土類元素、Ru、Rh などの白金族元素、Fe、Mn、Sn などの他の遷移金属、Rb、Ba、Sr などのアルカリ・アルカリ土類元素から構成されている。また、Ce は U の模擬物質として入っており、本来放射性をもつ元素に関しては、安定同位体で置換されている。サイクリックボルタンメトリーの結果、還元開始電位が模擬ガラス 1 とほぼ同じであることが分かった。前章までに確立した手法を用い、予め CaCl_2 とガラスの混合粉末をペレット化し、黒鉛るつぼをカソードとして数 10g のガラスを長時間還元した。得られた還元物の XRD 分析により、Si だけでなく Ru_2Si_3 が生成していることが確認された。また、ICP-AES/MS を行った結果、Na、Li、Cs をはじめ、Sr などガラス中のアルカリ金属とアルカリ土類金属すべてが熔融塩へ溶出することが分かった。白金族である Ru、Rh、Pd は固体中に残存することが分かった。Zr は固体中に残存することが分かり、Zn、Se は系外への揮発が示唆された。熔融塩中へ溶出するか固体中に残留するかという挙動に関しては、第 2 章で作成したエリンガム図や電位- $p\text{O}^{2-}$ 図からの予想と概ね一致した。

最後に、第 7 章では、本研究で得られた結果を総括し、ガラス固化体を熔融塩電解で還元した際の各元素の挙動をまとめた。さらに、熔融塩電解による LLFP 分離回収の可能性や課題について見解を述べた。

以上