Confidential

FactSageの高温素材プロセス研究への適用と課題

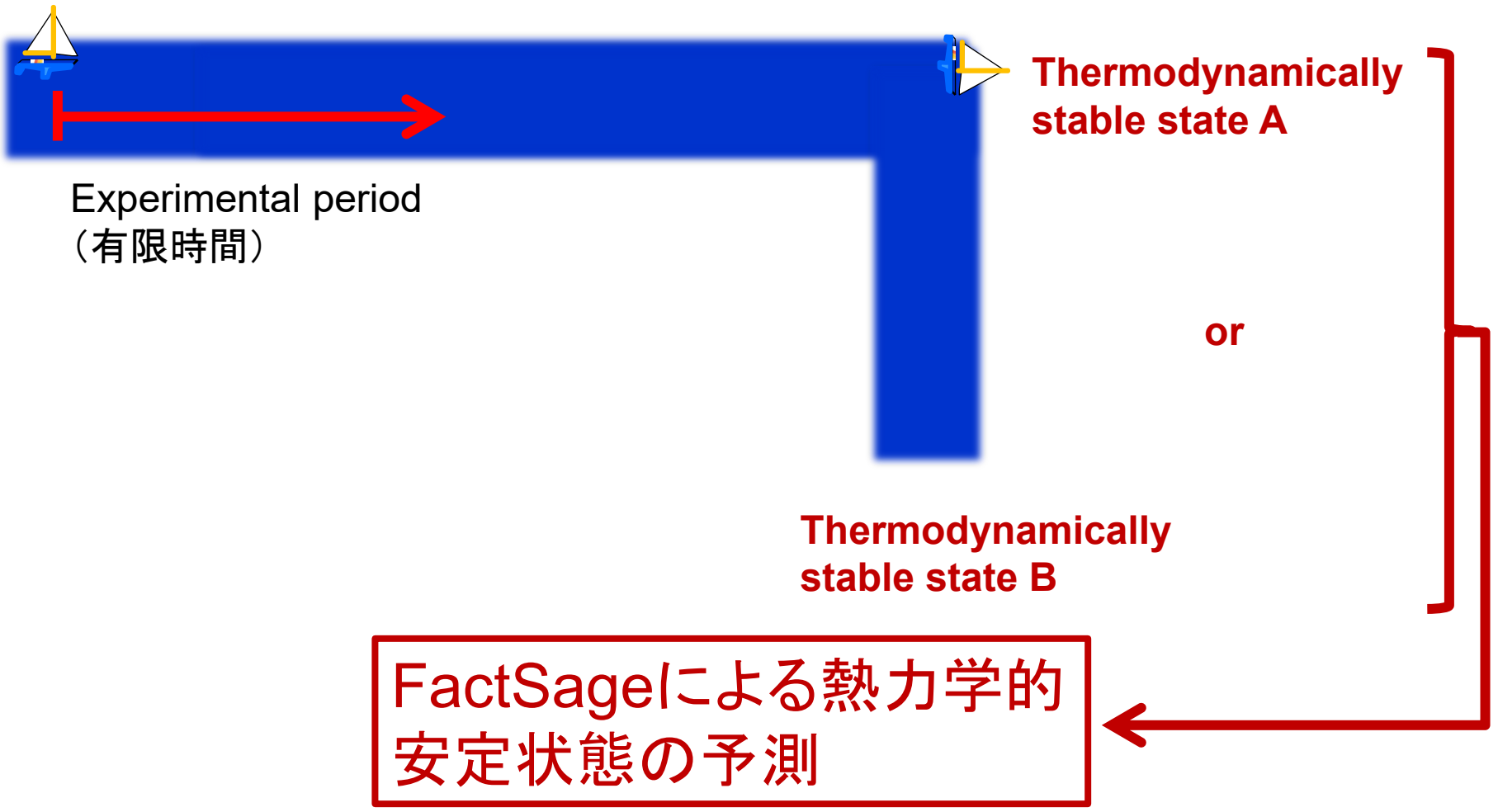
愛媛大学大学院理工学研究科

武部 博倫

講演のアウトライン

1. 実験研究者にとってのFactSageの意味
2. 高温素材プロセスにおける2つの課題
3. Case studies
   - 石炭ガス化発電スラグ
   - 銅製錬スラグ
   - マグクロ耐火物／銅スラグ融体界面反応
   - 鉄鋼電炉スラグ
   - 放射性廃棄物固化ガラス
   - 材料開発への適用例
4. まとめにかえて

実験屋にとってのFactSageの意味



FactSage系／実験系

閉じた系を高温実験で設定可能か？

- PC上の組成系
(FactSageの得意技)
- 実験系
（電気炉の中，るつぼの中，雰囲気下など）

高温実験屋（ノウハウ・試行錯誤・ならうより慣れろ（現場主義））**絶滅種**

FactSageの多成分系での課題

微視的に均質か不均質か

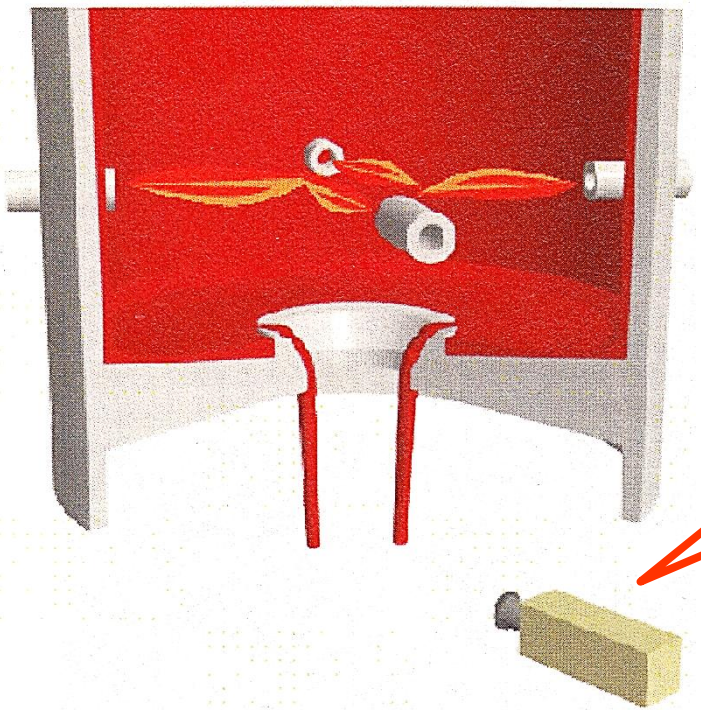
⇓

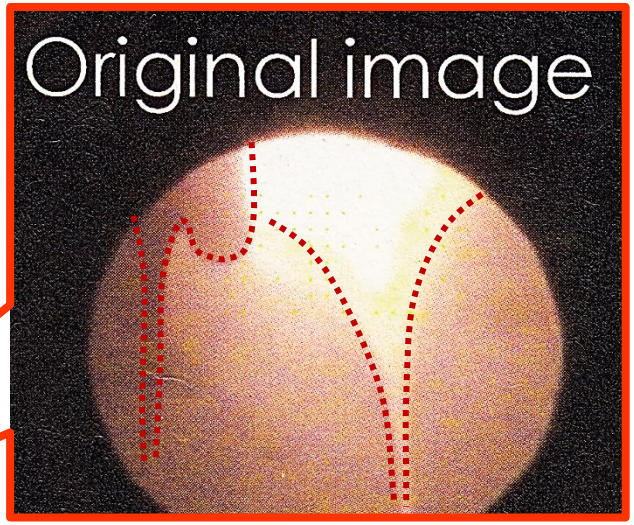
FactSageでどのように
条件を設定するか

↕

実験条件／結果との比較検討

石炭スラグの排出性と融体物性





● **[表面張力]** Surface tension γ
ガス化炉からのスラグ融体の形状（ファイバー状，粒状）や耐火物との濡れに関連する物性.

（財）電力中央研究所 エネルギー技術研究所
（横須賀地区）見学会資料, 2010年1月12日

● **[粘度]** Viscosity η
温度に対して桁違いに変化する物性であり，スラグ融体の排出特性に直接関係する物性

● **[密度]** Density ρ
融体の体積に直接関係し，融体構造（原子の充填構造と自由体積）に関係する物性

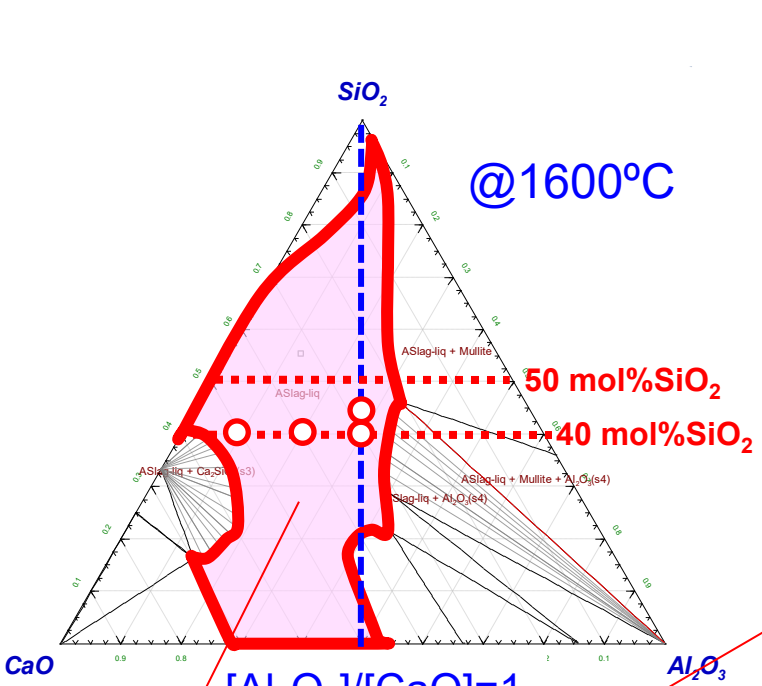
経済産業省「CO_2回収型高効率石炭ガス化複合発電(IGCC)技術開発」基盤研究事業, 2009-2014.

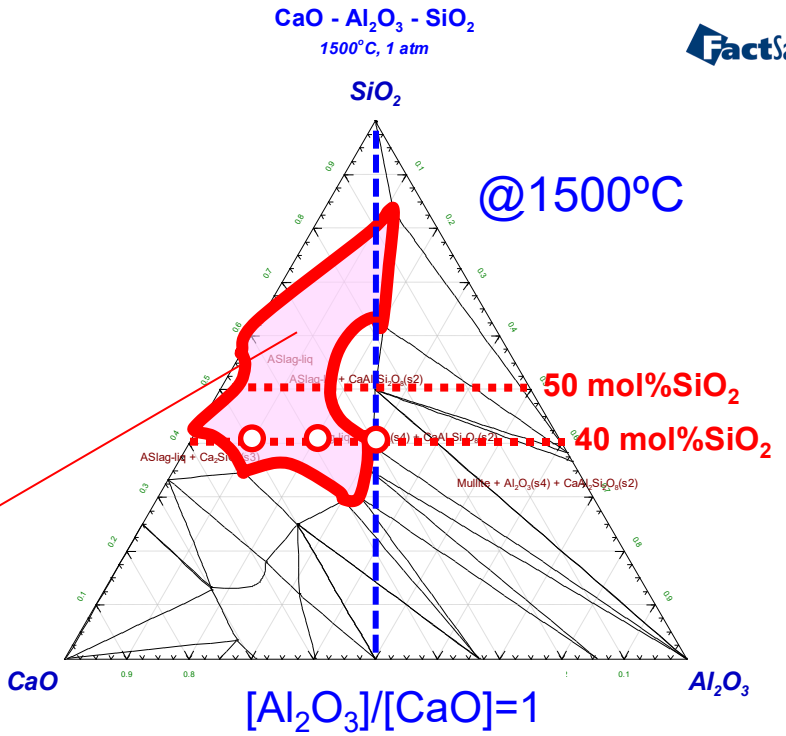
石炭スラグの組成

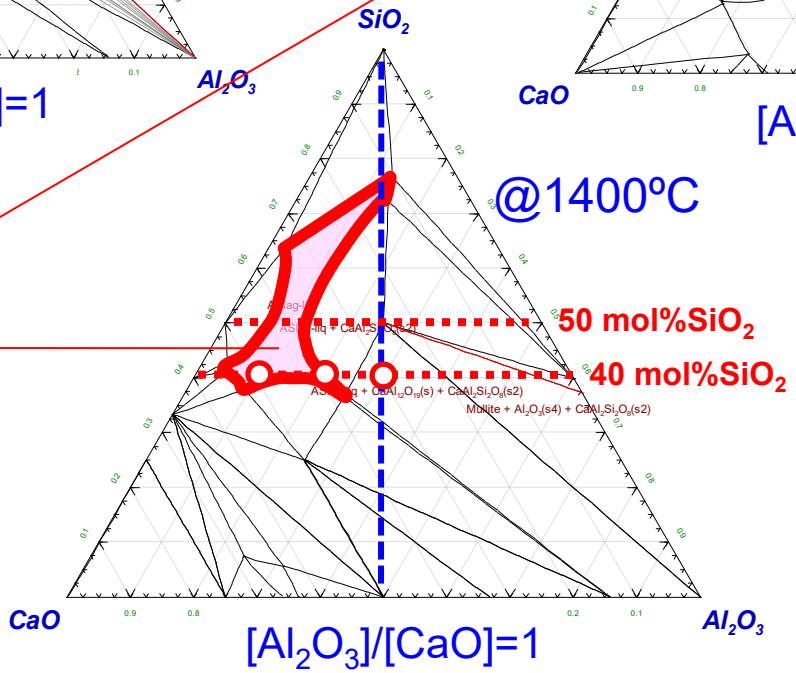
Element	Coal Valley	Tanito Harum	Adaro	Malinau	Datong
SiO_2	66.7	59.0	44.0	60.9	72.5
Al_2O_3	16.8	22.2	12.0	20.3	17.0
Fe_2O_3	1.6	1.8	8.7	4.9	5.3
CaO	10.0	10.1	22.3	5.6	2.8
Na_2O					
K_2O	0.7	0.5	0.9	0.9	1.4
TiO_2	0.4	0.8	1.0	0.8	0.9
SO_3			0.2		
P_2O_5		0.0		0.1	< 0.1
MgO	3.5	5.2	10.8	6.4	
ZrO_2	< 0.1		< 0.1	< 0.1	< 0.1
BaO	0.1				
Cr_2O_3	< 0.1			< 0.1	
SrO	< 0.1	< 0.1		< 0.1	
ZrO_2	< 0.1			< 0.1	
Y_2O_3					
CuO		< 0.1			
MnO		< 0.1		< 0.1	
V_2O_5		< 0.1		< 0.1	

Molar ratio

$CaO–Al_2O_3–SiO_2$(CAS)系状態図

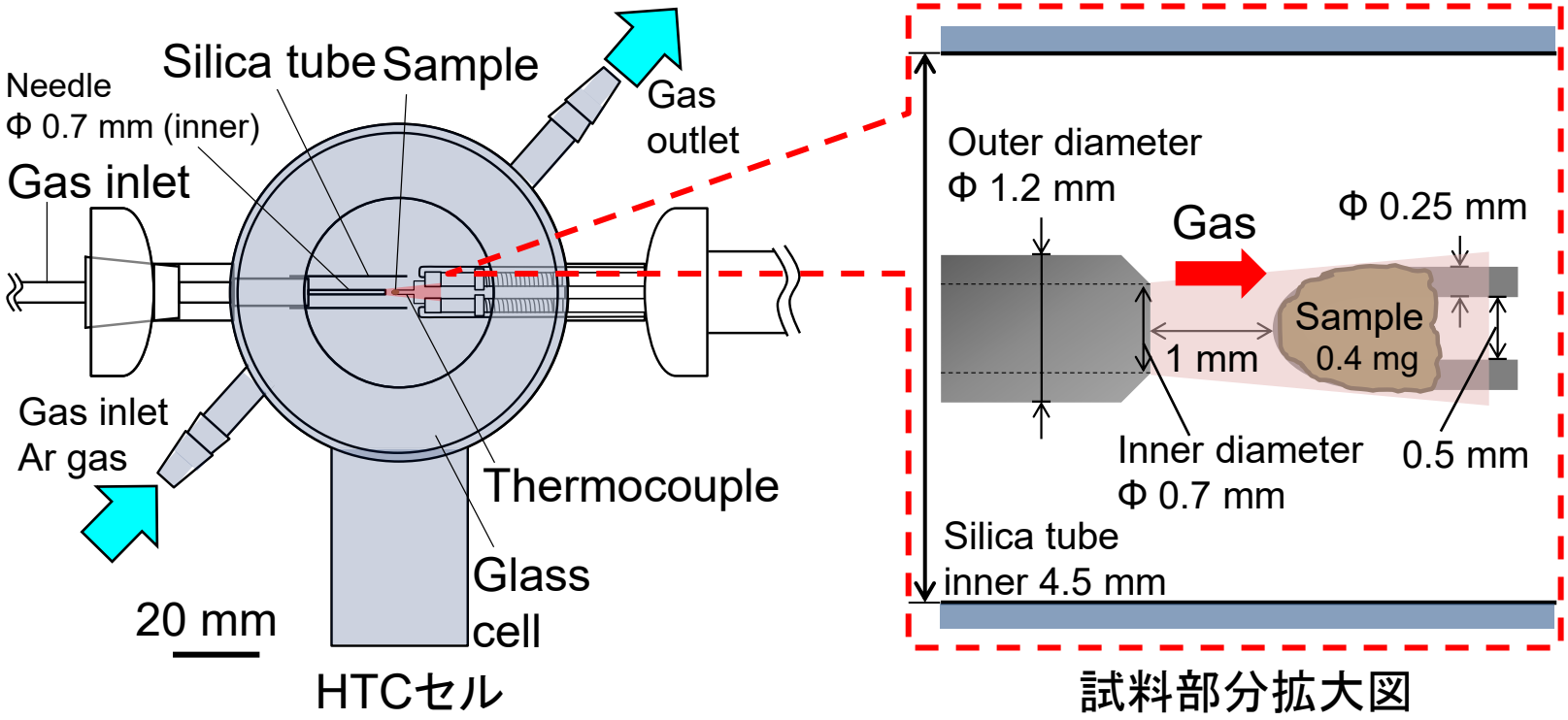






Homogeneous melt region

ホットサーモカップル(HTC)法[$, $$]



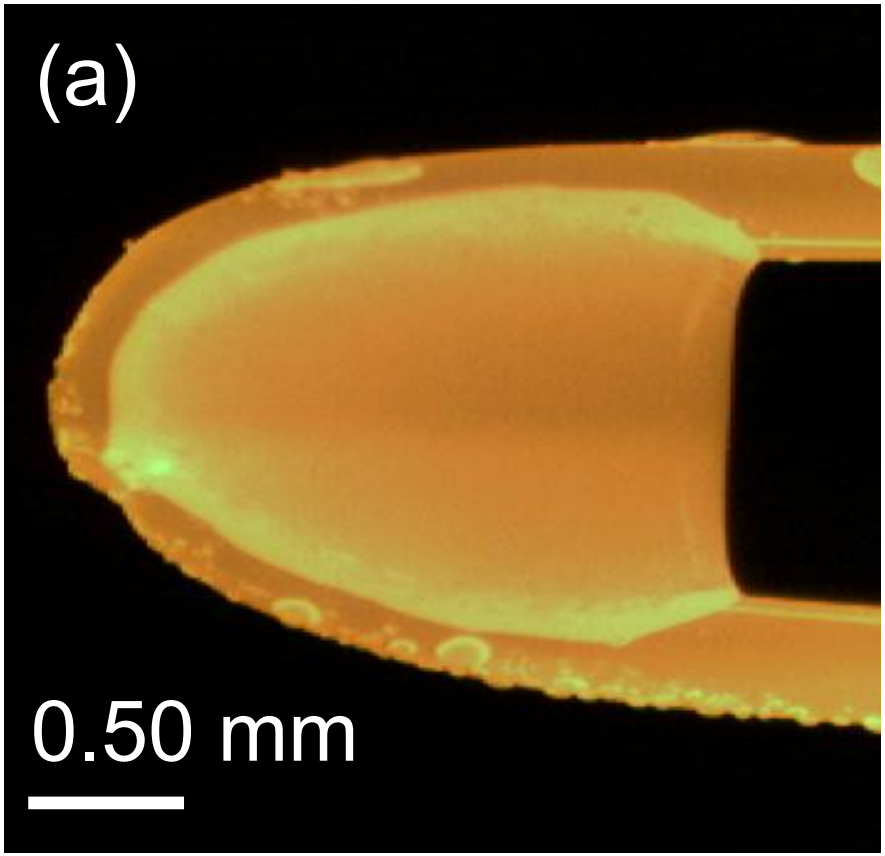
HTC法の特徴

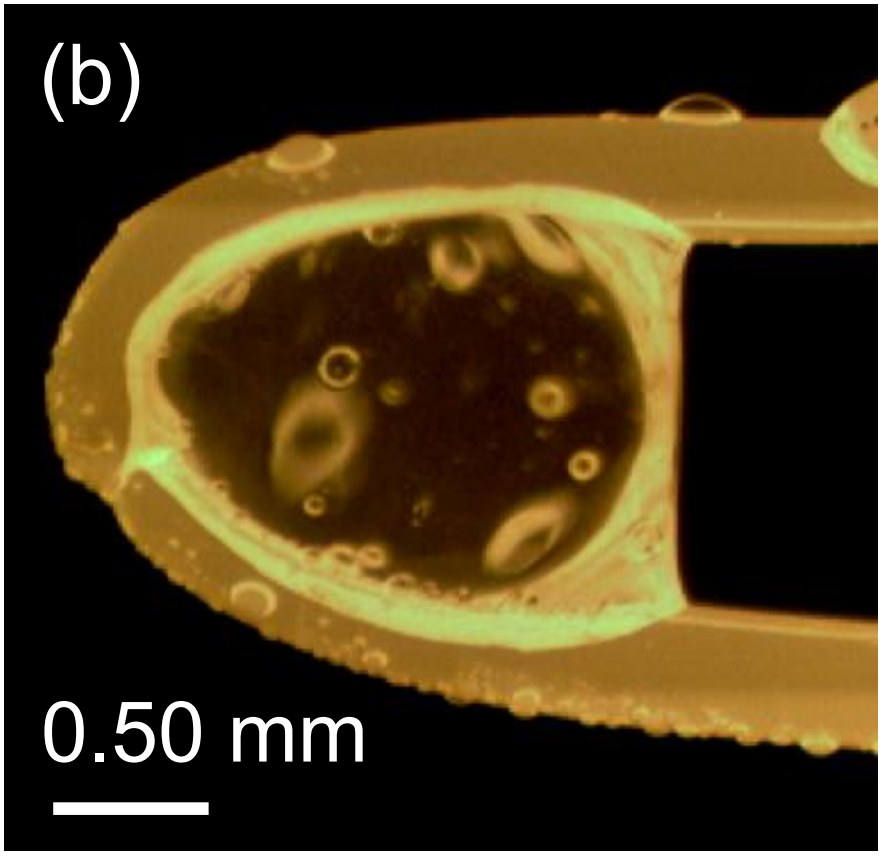
- 熱電対に少量 (~0.4 mg) の試料を担持して，ジュール熱で加熱
- 実体顕微鏡を通して反応の直接観察可能
- 急速加熱，急冷が可能

[$] 大田能生, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉, 日本金属学会報, **19**[4], (1980) 239-245.

[$$] H. Takebe, Y. Takahashi, T. Okura, “Evaluation of Oxide Reaction of Copper Concentrate Mixed with Silica Sand by Hot-Thermocouple Method”, *Journal of Sustainable Metallurgy*, **52**[2], (2017), 521-528.

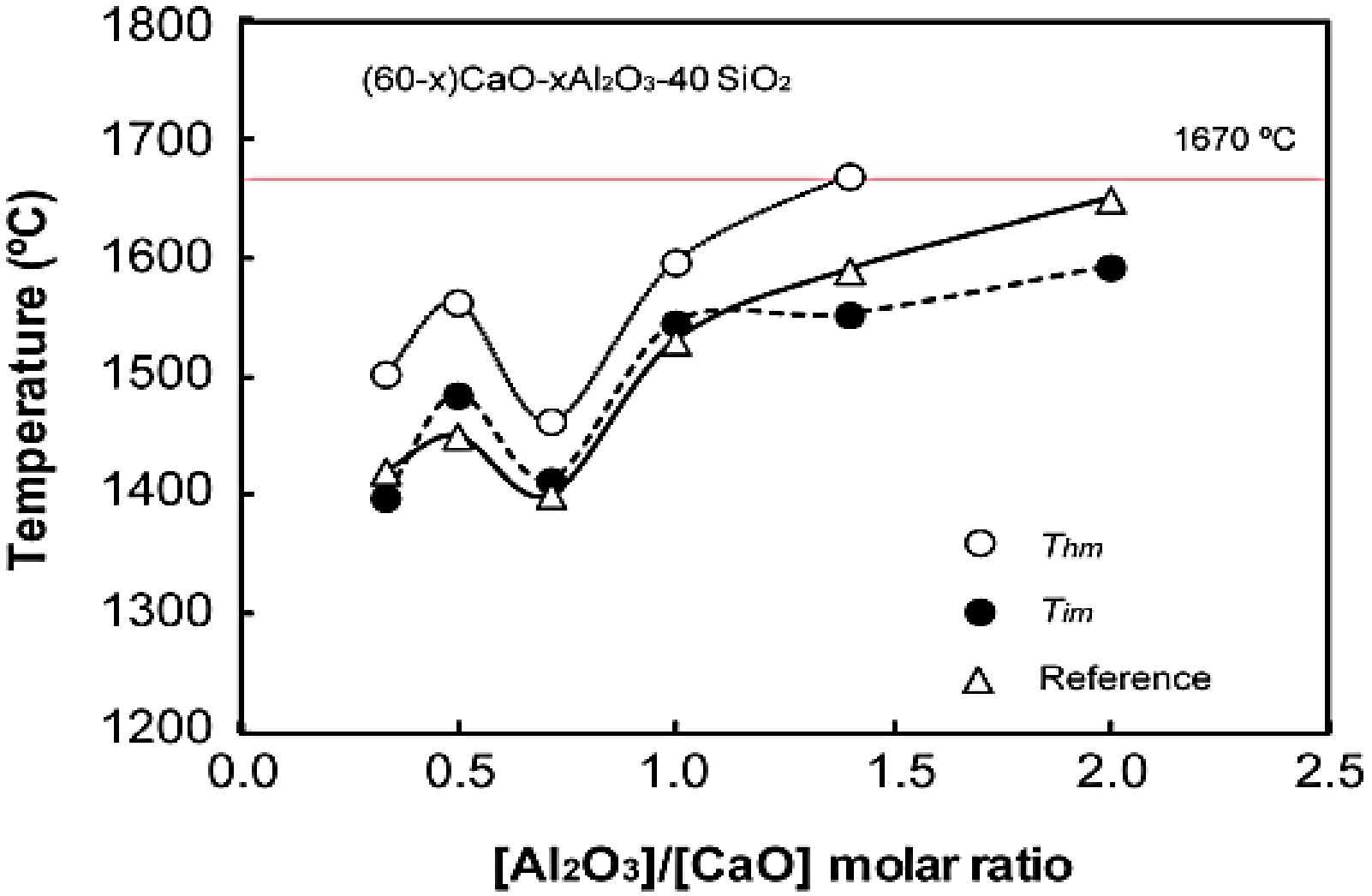
CAS系試料の溶融温度評価





(a)不均質溶融状態，T_{im}　(b)均一融体状態，T_{hm}

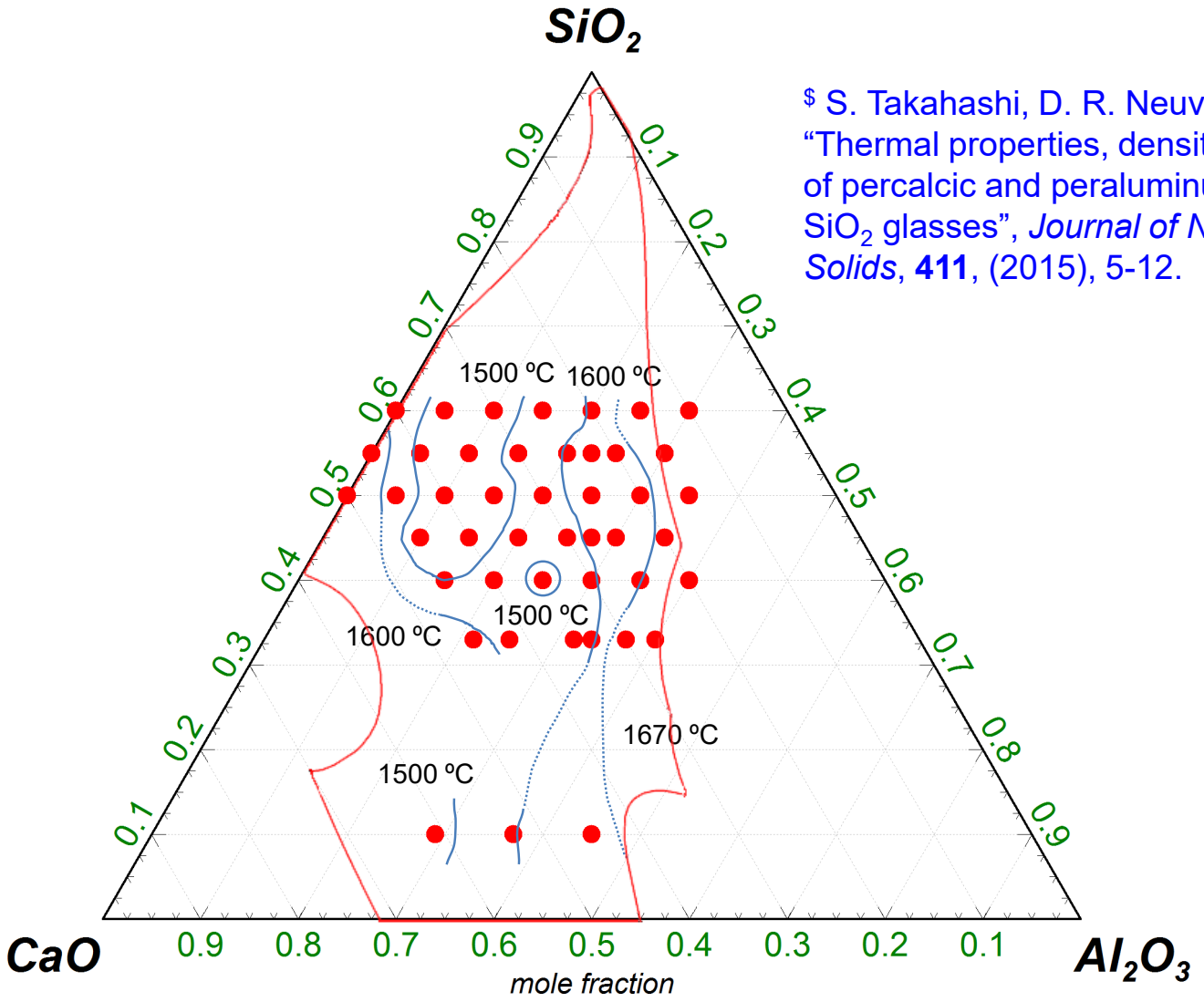
HTC法と予測値の溶融温度比較例



CAS系での均一融体形成温度[$]

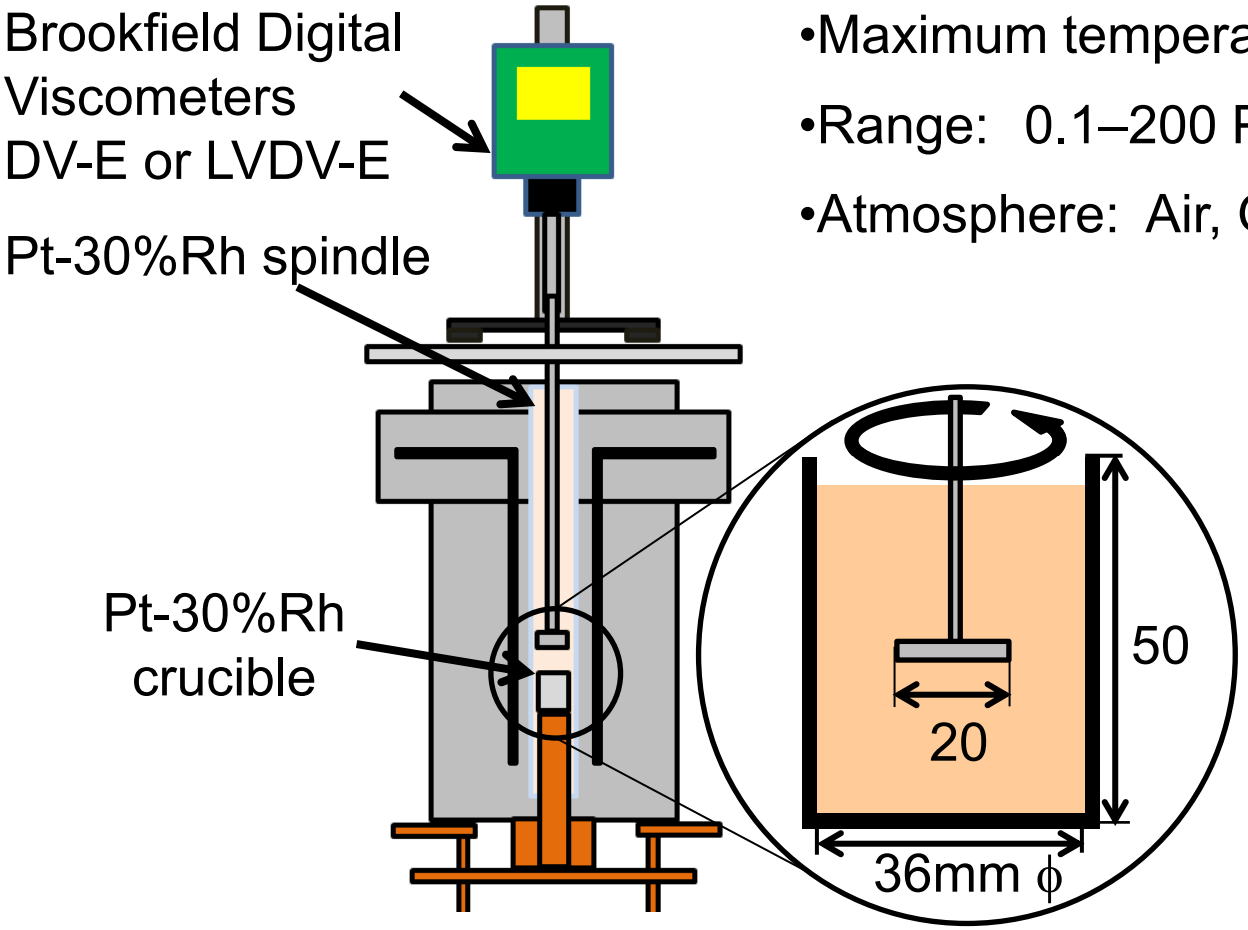
$CaO - Al_2O_3 - SiO_2$

Projection (ASlag-liq), 1 atm



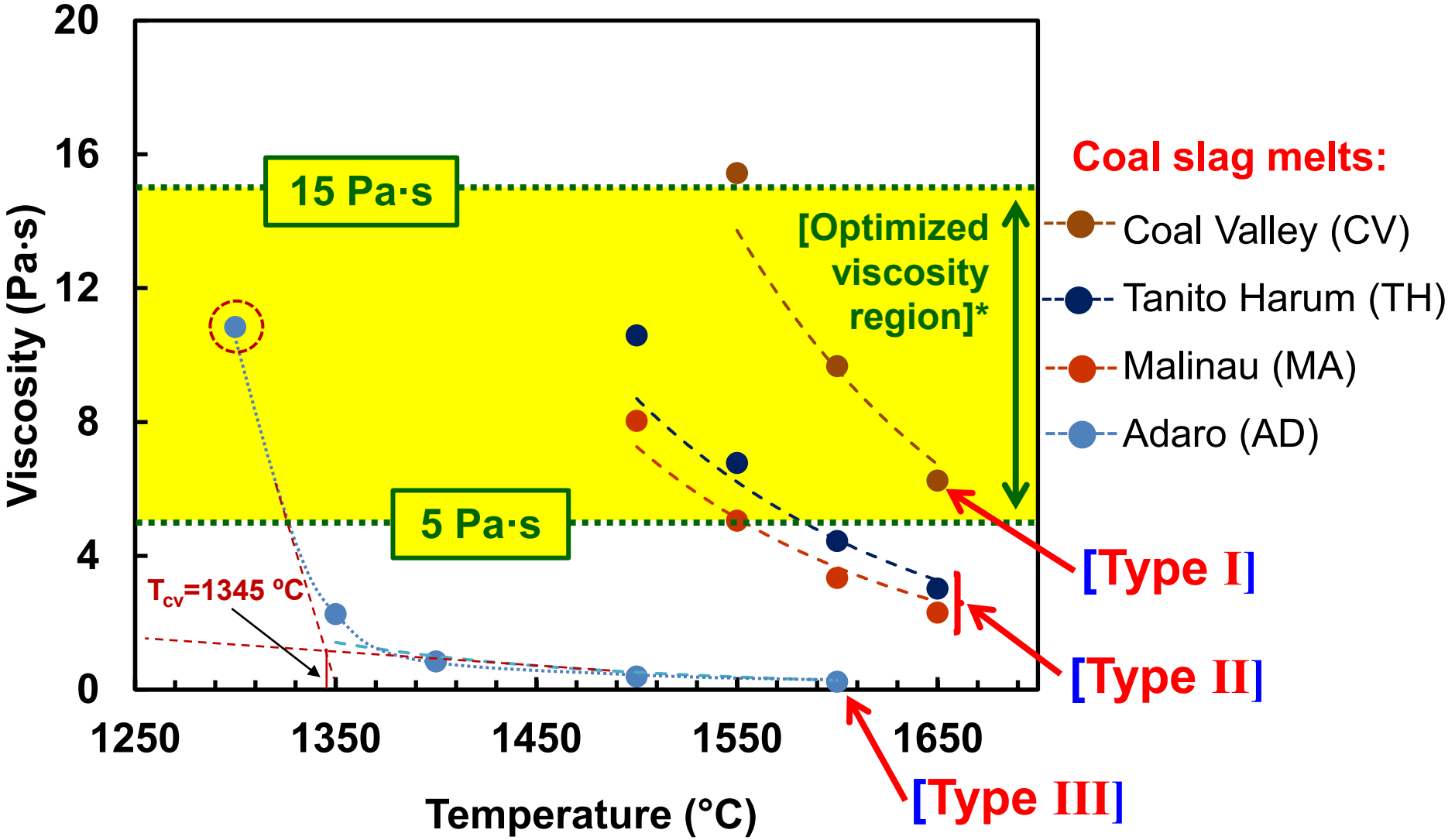
[$] S. Takahashi, D. R. Neuville, H. Takebe, "Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminus $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **411**, (2015), 5-12.

高温融体の粘度測定装置



- Maximum temperature: 1650˚C
- Range: 0.1–200 Pa·s
- Atmosphere: Air, Gas flow

石炭スラグ融体の粘度#



Arman, A. Tsuruda, L. H. Arma, H. Takebe, "Viscosity Measurement and Prediction of Gasified and Synthesized Coal Slag Melts", *Fuel*, **200**, (2017), 521-528.

* A.Y. Ilyushechkin, S. S. Hla, "Viscosity of high-iron slags from Australian coals", *Energy Fuels*, **27**, (2013) 3736-42. http://dx.doi.org/10.1021/ef400593k.

スラグ組成と粘度測定値#

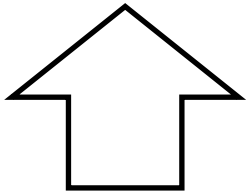
System	Composition (mol%)						Viscosity (Pa•s) at temperature (degree C)																
	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	1650	1600	1550	1540	1530	1520	1510	1500	1490	1480	1470	1460	1450	1440	1430	1400	1350	1300
$CaO–Al_2O_3–SiO_2$	50				10	40		0.4	0.5					0.7					1.0			1.5		
	45				15	40																		
	40				20	40		0.7	1.0					1.6					2.6			4.4		
	35				25	40																		
	30				30	40	0.8	1.3	1.9					3.6										
	50				0	50		0.2	0.3															
	40				10	50		1.5	2.2					3.3					5.2			8.4		
	37.5				12.5	50																		
	40				0	60		0.5	0.6					0.8										
	35				5	60																		
	33				7	60																		
	30				10	60	1.7	2.4	3.7	4.0	4.5	4.0	5.4	5.7	6.2	6.8	7.6	8.6	9.5	10.5	11.5			
	28				12	60																		
	25				15	60																		
$MgO–Al_2O–SiO_2$		30			10	60	2.1	3.1	4.7	5.1	5.6	6.2	6.7	7.4	8.2	9.1	10.2	11.4						
		20			20	60																		
$CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$	15	15			15	60																		
$CaO–Al_2O_3–Fe_2O_3–SiO_2$	30			15	15	40			0.2					0.2					0.3			0.4	0.6	
$CaO–Fe_2O_3–SiO_2$	50			10		40																0.2	0.2	0.3
	40			10		50													0.2			0.3	0.3	0.5
	30			10		60		0.3	0.4					0.5					0.6			0.9	1.3	
	20			20		60		0.2	0.2					0.3					0.3			0.5		
Coal Slag* CV	14.2	3.6	2.2	1.4	13.9	61.5	6.2	9.7	15.4															
Coal Slag* TH	9.2	4.8	5.8	2.6	16.0	57.8	3.0	4.4	6.8					10.6										
Coal Slag* MA	8.0	6.3	7.1	3.9	15.0	54.6	2.3	3.3	5.0					8.0										
Coal Slag* AD	24.5	16.4		8.0	10.0	39.0		0.2						0.4								0.8	2.3	10.8

*Coal Slag の組成はXRFによる組成分析結果を示す。

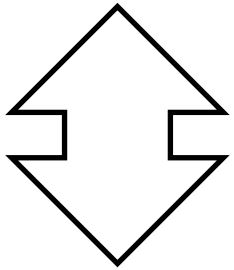
Arman, A. Tsuruda, L. H. Arma, H. Takebe, “Viscosity Measurement and Prediction of Gasified and Synthesized Coal Slag Melts”, *Fuel*, **200**, (2017), 521-528.

スラグ排出性評価ツール

スラグ排出性シミュレーション

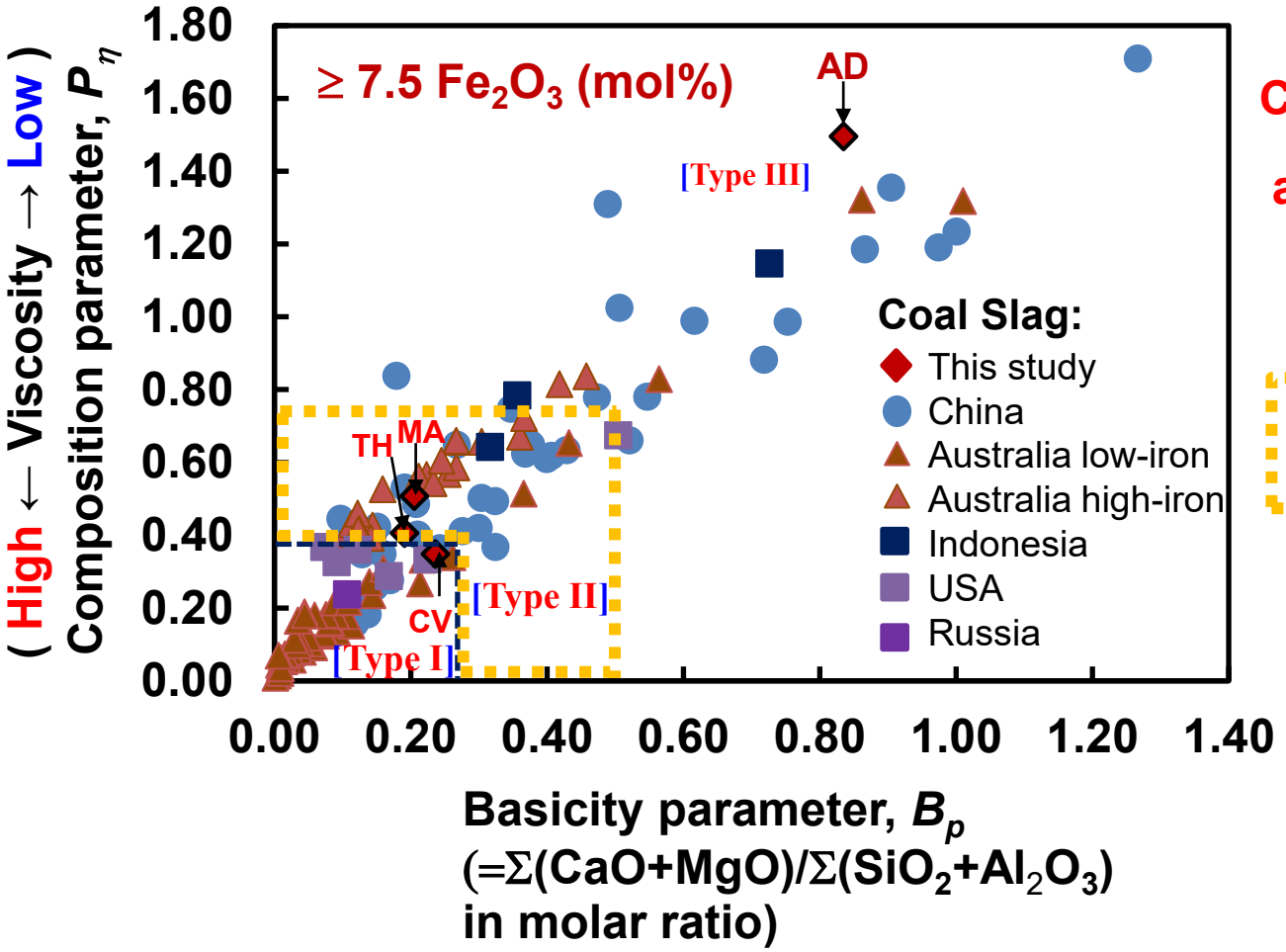


スラグ粘度の温度依存性 $\eta(T)$



$\eta(T)$の予測のための
組成パラメータ

粘度と組成（塩基度）による石炭スラグ分類（石炭スラグは3種）*



Classification of slag flow at 1550° C :

- [Type I](≥ 15 Pa·s) (Hard type)
- [Type II] (5–15 Pa·s) (Moderate type)
- [Type III] (≤ 5 Pa·s) (Soft type)

* Arman, "Viscosity, Density, and Surface Tension of Gasified Coal and Synthesized Slag Melts of Next-Generation IGCC", Dr. thesis, Ehime University, (2016), September 26.

乾式非鉄製錬プロセスの研究展開

年度	日本学術振興会議 第69研究会（5月）	資源・素材学会 企画発表 （3月，9月：素材部門委員会）	展開と見えてきた課題・成果
H24 (2012)	•スラグ（乾式）WG •電解（湿式） WG	素材部門委員長 •（秋）スラグ：現状と課題	•鉄源等新用途開発 •スラグロス •重金属溶出性
H25 (2013)	•耐火物	•（春）電解：現状と課題 •（秋）耐火物：現状と課題 •（秋）素材若手（学）展開Ⅰ	日本鉱業振興会助成 スラグ有効利用 委員会（H25–27） •用途開発 •データベース •規制対策
H26 (2014)	•銅精鉱低品位化 乾式製錬小委員会 同委員長	•（春）貴金属精製錬・リサイクル •（秋）素材若手（学）展開Ⅱ	
H27 (2015)		•（秋）素材若手（学）展開Ⅲ	

※銅スラグ融体／耐火物の界面反応

※精鉱バーナープロセスのラボ再現

※結晶化による重金属溶出性制御

※銅スラグ融体物性

提案研究テーマ（銅乾式製錬プロセス）

1. 銅精鉱の熱分解・酸化・溶融プロセスによる酸化物スラグ及び硫化物マットの生成過程

2. 低品位銅精鉱，リサイクル原料の不純物挙動、熱分解・酸化・浸出・溶融プロセスによるスラグ及びマットの生成過程

3. 浸出・焙焼・選別プロセスによる不純物除去と高品位精鉱・マット形成プロセス

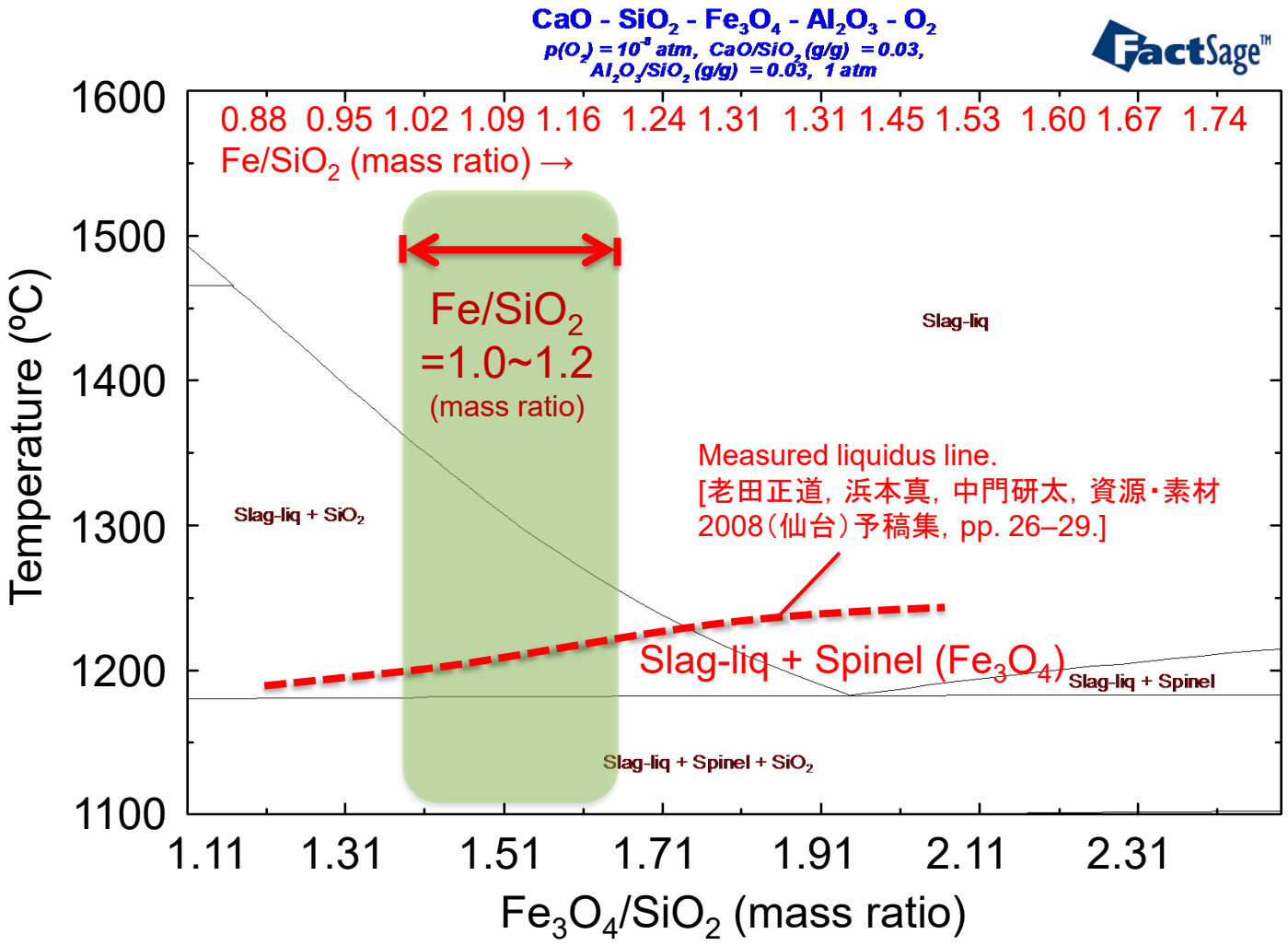
4. 銅スラグ重金属溶出性

5. 耐火物損傷プロセスと新規耐火物開発，マット転炉プロセスの理解

当研究グループのアプローチ法

1. 試薬及び精鉱ベースでの基礎研究，大学ラボスケール実験（HTC法，ルツボ溶融法，ドロップ炉法）
2. 微視的構造並びにプロセス解析（先端計測・分析機器，顕微鏡法の活用）
3. データベースソフトの活用（FactSageなど）
4. 基礎物性の測定とデータの活用
5. プロセスシミュレーション（Simusage）の活用

銅スラグ基本系状態図



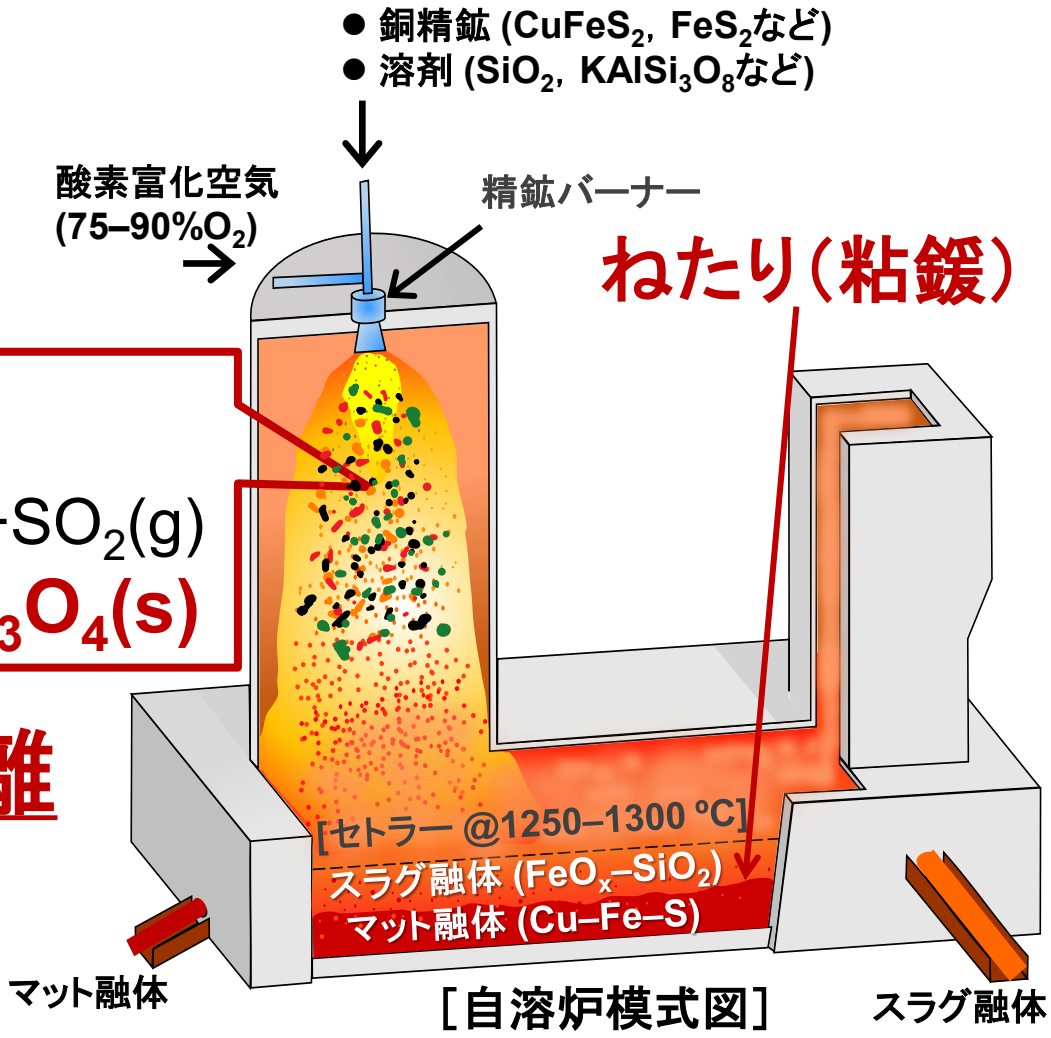
- 状態図はFactSageによる計算(3%CaO, 0% MgO, 3%Al_2O_3, $P_{O_2}=10^{-8}$ atm)
- 赤の液相線ライン(点線)は老田らのデータ (2.4%CaO, 1.5%MgO, 5%Al_2O_3, $P_{O_2}=10^{-7.5}$ atm)

銅製錬でのスラグ融体粘度の重要性

銅精鉱の酸化反応

$CuFeS_2+O_2+SiO_2 \rightarrow$
$Cu–Fe–S(\ell)+FeO_x–SiO_2(\ell)+SO_2(g)$
matte　slag　**$+Fe_3O_4(s)$**

スラグ／マット**相分離**



［自溶炉模式図］

FeO_x (x=1-1.5)–SiO_2(FS)系スラグ融体粘度

FSスラグ融体の組成条件

自溶炉スラグの組成代表例*(mass%)

Total Fe*	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Others	Fe/SiO_2
39.7	36.5	4.0	1.7	1.0	1.7	1.1

* 分析なしではFeの価数が不明なため，Total Feで表記することが通常

- Fe/SiO_2 (mass ratio)
  - 均一融体形成温度
  - 銅の溶解度（スラグロス）
  - 相分離性⇒低粘度 (< 500 mPa•s)
- 脈石成分 (Al_2O_3, CaO, MgOなど)

* M. Kawahara, S. Komori: Journal of MMIJ, **129** (2013) 192-196.

FS系スラグ融体の粘度測定の検討課題

- 粘度測定系の酸素分圧制御
  - Fe_3O_4固相生成の抑制
- 測定部材の選択（スピンドル・ルツボ）
  - 部材とスラグ融体の反応性抑制
    ⇒スラグ融体の組成ずれ

FS系スラグ融体の粘度測定*の目的

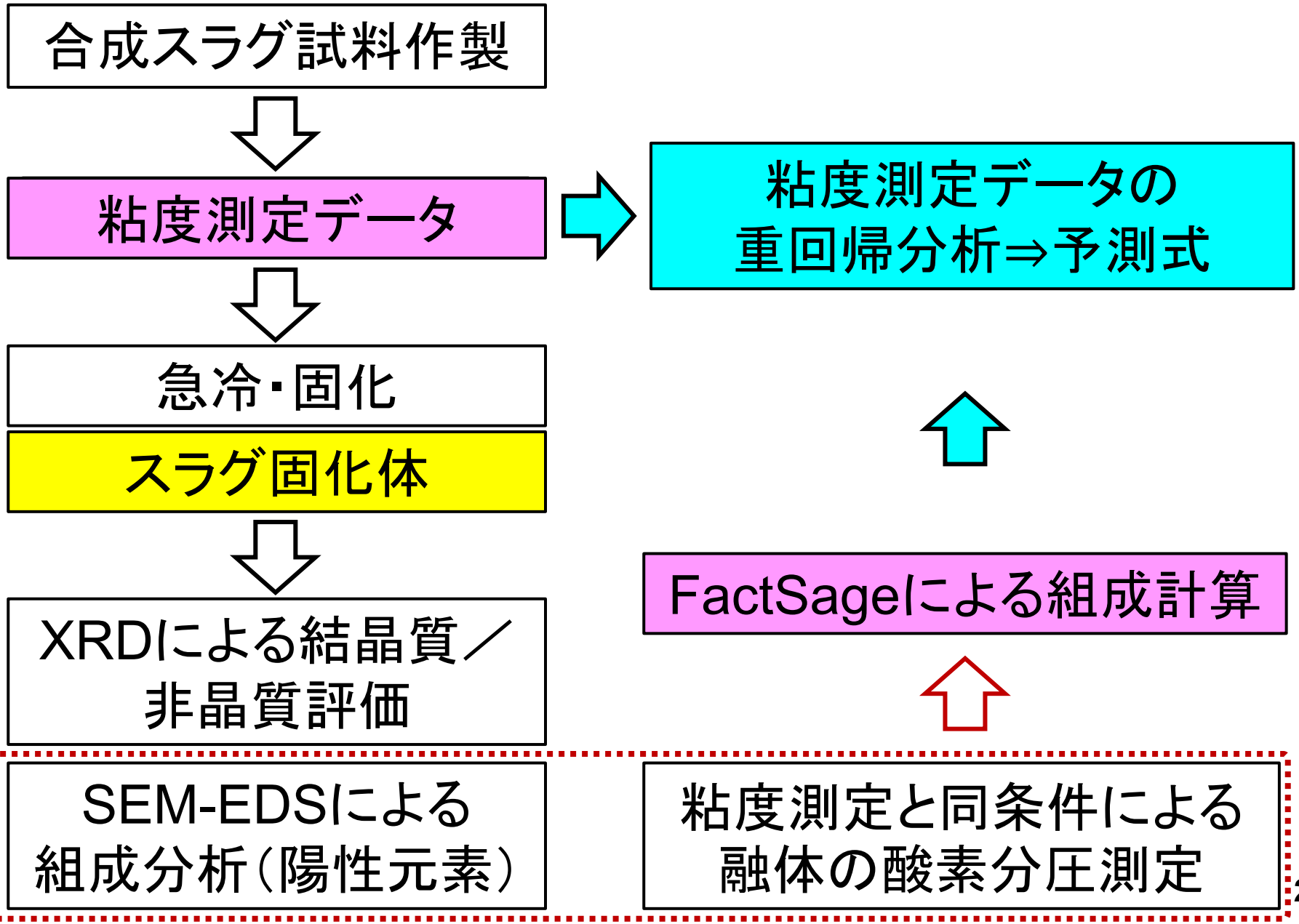
(1) FS系スラグ融体の粘度測定方法の確立

(2) FS系スラグ融体の粘度に及ぼす脈石成分(Al_2O_3, CaO及びMgO)の添加効果の評価

(3) 組成Cと温度Tを変数とするFS系スラグの粘度η推算式の提案

* T. Eguchi, N. Nishioka, H. Takebe, *Journal of Sustainable Metallurgy*, **9**[4] (2023) 1487-1498.

本研究での実験及び解析の流れ



合成スラグ試料のバッチ組成と作製条件

No.	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe/SiO_2	(mass%)
1	56.3	39.7	4.00	0.00	0.00	1.10	
2	53.9	38.1	8.00	0.00	0.00	1.10	
3	52.7	37.3	10.0	0.00	0.00	1.10	
4	51.6	36.4	12.0	0.00	0.00	1.10	
5	54.0	38.2	3.84	4.00	0.00	1.10	
6	51.8	36.6	3.68	8.00	0.00	1.10	
7	54.0	38.2	3.84	0.00	4.00	1.10	
8	52.9	37.4	3.76	0.00	6.00	1.10	
9	54.0	38.2	3.84	2.00	2.00	1.10	

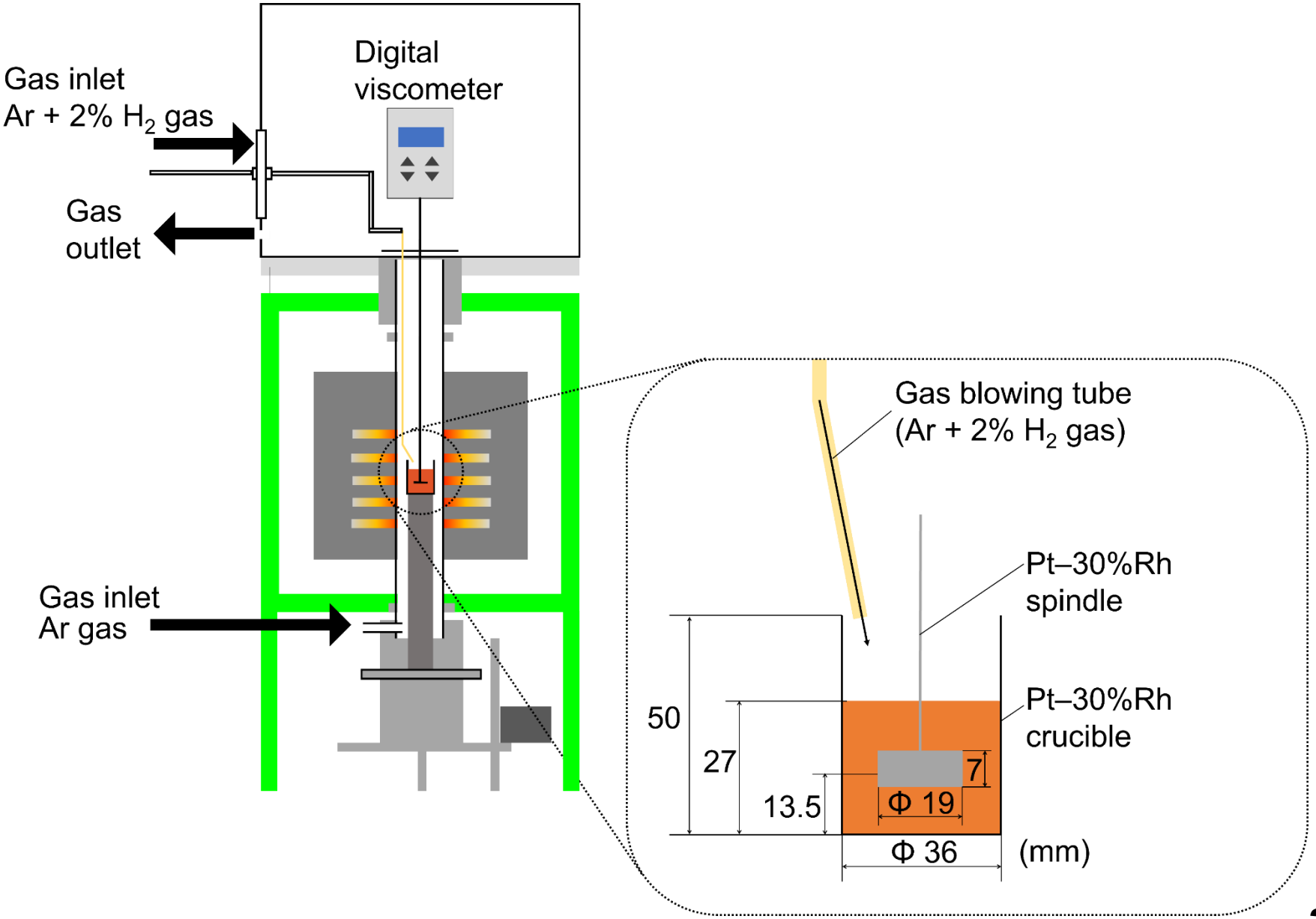
Al_2O_3添加
4.0-12 mass%

No. 1を基準
CaO, MgO
2.0-8.0
mass%添加

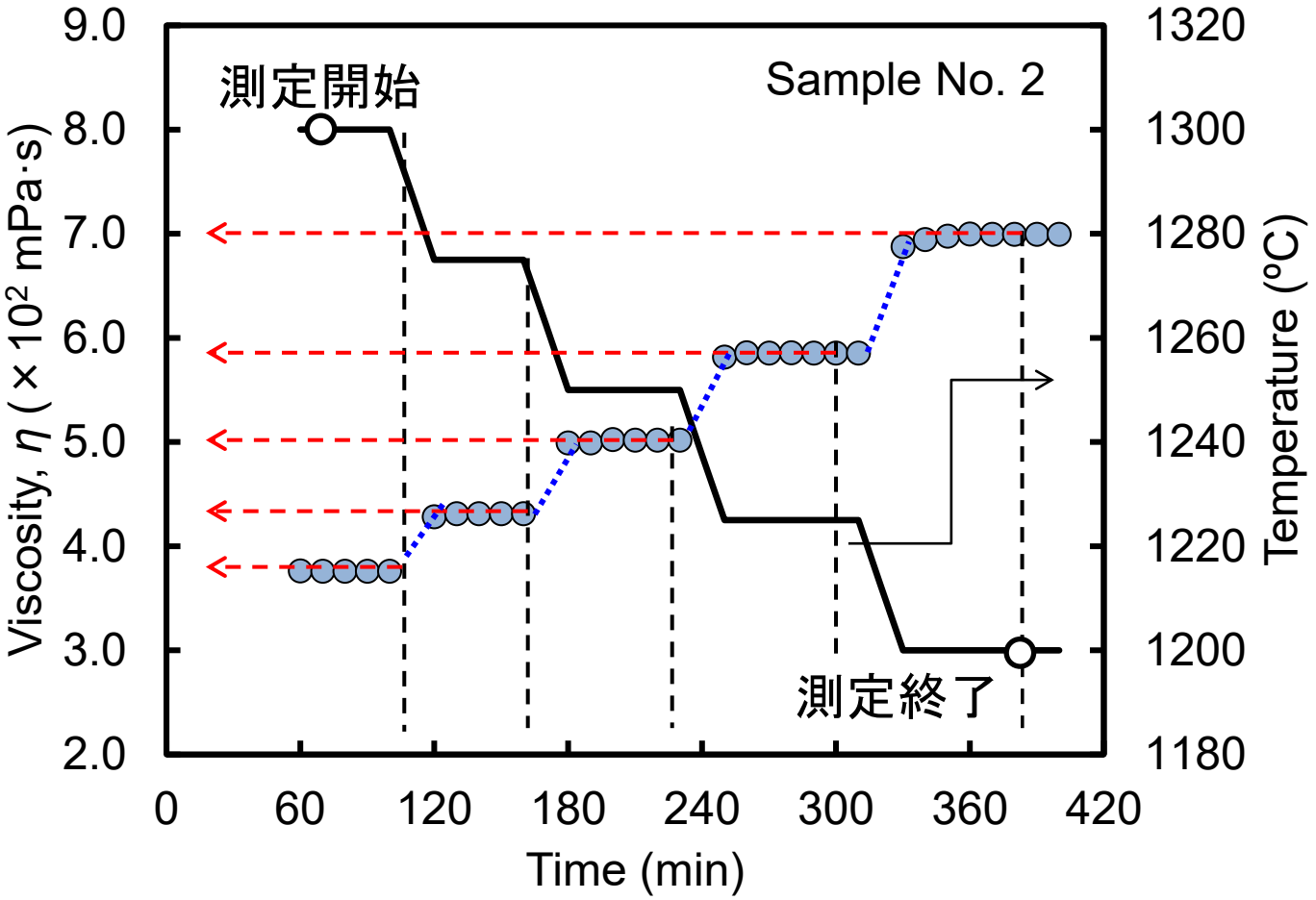
溶融条件　温度：1300 ºC　ルツボ：Pt
溶融時間：60 min　雰囲気：Ar+2%H_2

急冷　室温の水へ投入

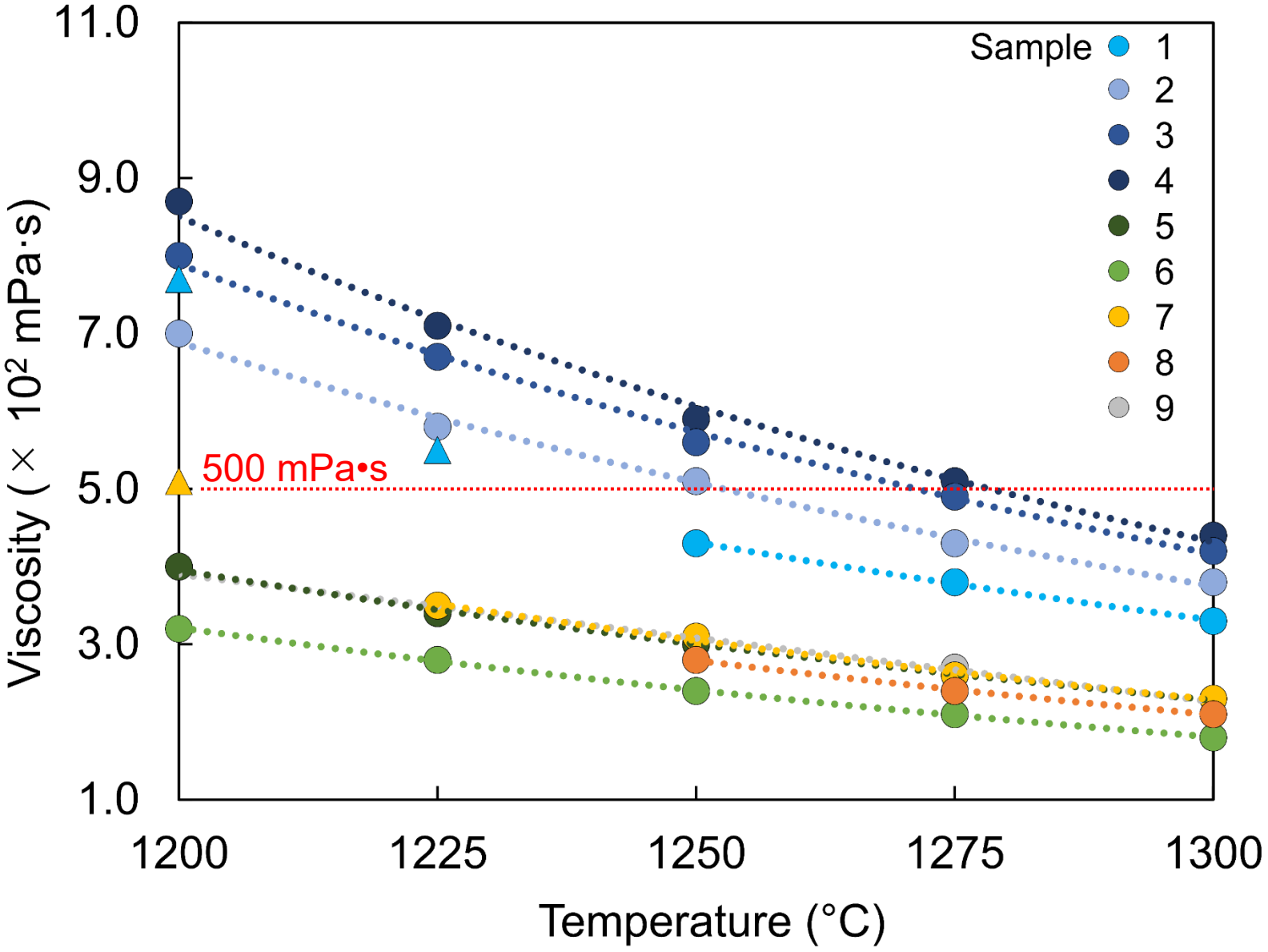
粘度測定装置模式図


Digital
viscometer
Gas inlet
Ar + 2% H_2 gas
Gas
outlet
Gas inlet
Ar gas
Gas blowing tube
(Ar + 2% H_2 gas)
Pt–30%Rh
spindle
Pt–30%Rh
crucible
50
27
13.5
7
Φ 19
Φ 36
(mm)

粘度測定時の温度プロファイル例



粘度(温度依存性)


11.0
9.0
7.0
5.0
3.0
1.0
Viscosity (× 10² mPa·s)
500 mPa•s
Sample
1
2
3
4
5
6
7
8
9
1200
1225
1250
1275
1300
Temperature (°C)

SEM-EDSによる組成分析

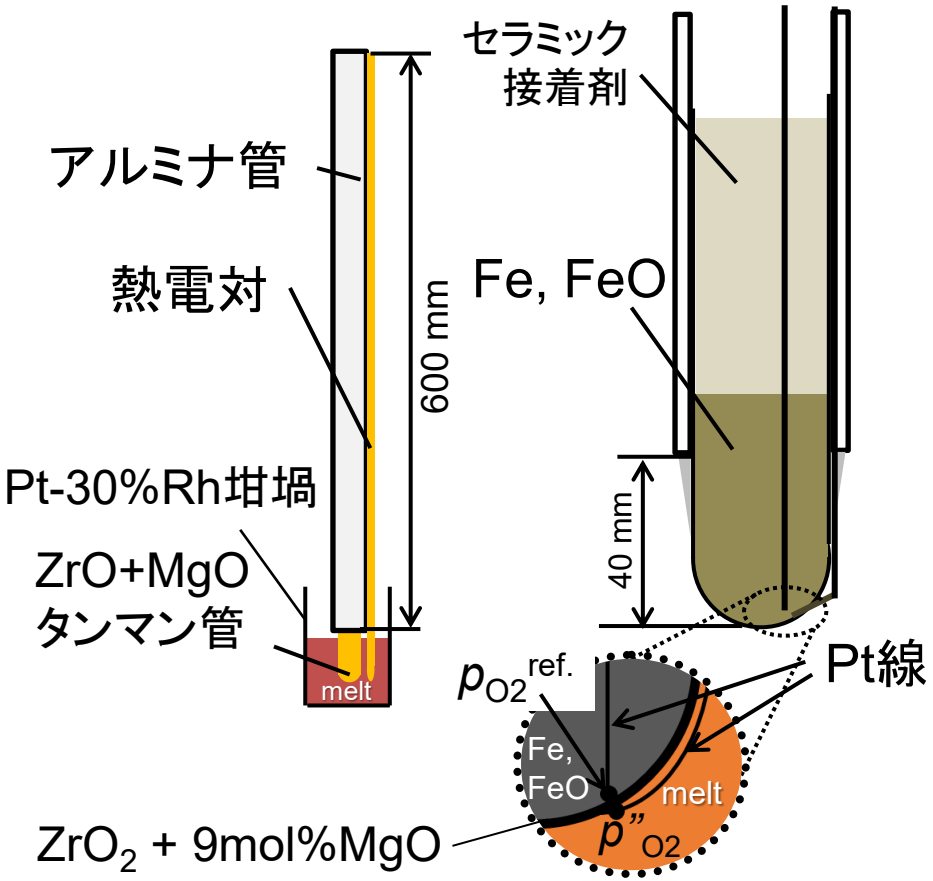
Table Chemical compositions based on cationic elements for slag samples after viscosity measurements by SEM-EDS analysis, mass%.

Sample	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
	mass%				
1	53.9	41.9	4.2	–	–
2	51.2	40.2	8.6	–	–
3	51.0	38.5	10.4	–	–
4	50.2	37.4	12.4	–	–
5	52.7	39.2	3.9	4.1	–
6	50.3	37.6	3.8	8.3	–
7	52.4	39.4	4.0	–	4.2
8	51.6	38.5	3.8	–	6.1
9	52.5	39.0	3.9	2.4	2.2

ジルコニア酸素センサ：融体の酸素分圧測定

スラグ中のFeO_x成分：融体中の酸素分圧により，FeO及びFe_2O_3の割合が変化

Fe, FeO/ZrO_2+9mol%MgO/O in melt*, **, ***



$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p''_{O_2}}{p_{O_2}^{ref.}}$$

$p_{O_2}^{ref.}$:参照極の平衡酸素分圧[7]

p''_{O_2} ：融体中の酸素分圧

R：気体定数

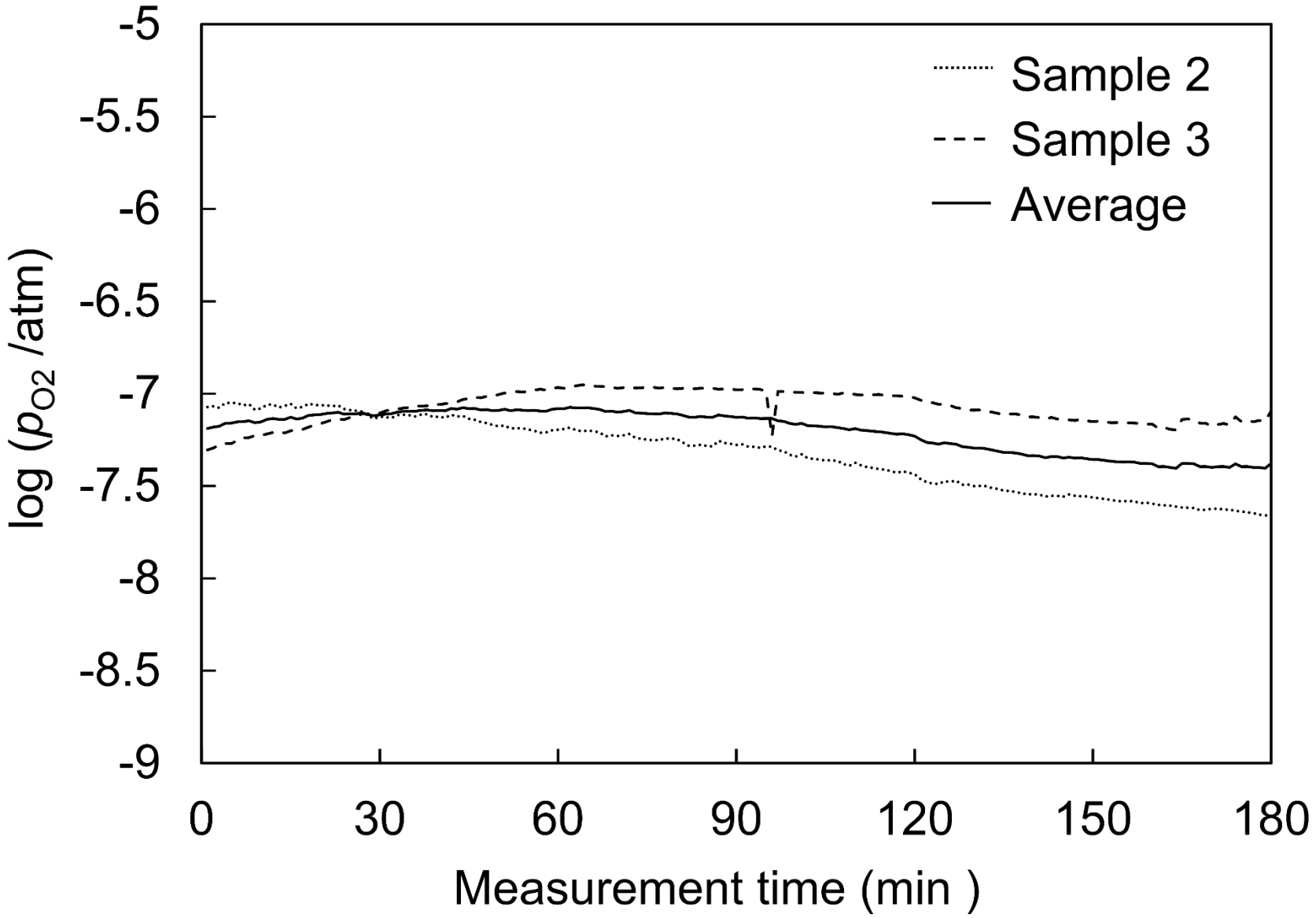
F: ファラデー定数

T：絶対温度

* N. Kemori, H. Kurokawa, Z. Kozuka : Journal of MMIJ, 108(1992)879-884.　** S. Ozawa :REPORT OF C. I. T., 62 (2015)15-18.

*** 葛巻 星, 西岡 宣泰, 藤代 史, 武部 博倫, *J. MMIJ.*, **137**[10] (2021)110-115.

融体の酸素分圧の測定結果



FactSageを用いたスラグ組成の予測

- 熱力学平衡計算ソフトFactSage*

陽性元素 ➡ 酸化物 (FeO, SiO_2,…) ➡ 多成分酸化物系

SEM-EDSによる組成分析

温度T, 酸素分圧p_{O2} *

➡ 液相（+固相）

ΔG：最小

$$* \Delta G = \sum_{\varphi} \sum_{i} n_i^{\varphi} \mu^{\varphi}$$

φ: 相
i: 相の成分
μ: 化学ポテンシャル

＊スラグ融体の酸素分圧測定値 $p_{O2} = 4.0 \times 10^{-8}$ atm

* ThermoFact Ltd. and GTT-Technologies: FactSage. http://www.factsage.com/

FactSageでの計算組成例 (Sample1-3)

Sample	Temperature	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe/SiO_2 mass ratio
		mass%						
1	1300	51.8	3.3	40.6	4.3	–	–	1.05
	1275	51.9	4.2	39.5	4.4	–	–	1.09
	1250	51.8	5.3	38.4	4.5	–	–	1.15
	1225	51.5	6.9	37.1	4.5	–	–	1.21
	1200	46.9	5.6	38.8	8.7	–	–	1.04
2	1300	48.7	2.7	40.1	8.6	–	–	0.99
	1275	48.2	3.1	40.1	8.6	–	–	0.99
	1250	47.7	3.7	40.0	8.6	–	–	0.99
	1225	47.0	4.4	40.0	8.6	–	–	0.99
	1200	46.8	5.6	38.9	8.7	–	–	1.04
3	1300	48.4	2.8	38.4	10.4	–	–	1.03
	1275	47.9	3.3	38.4	10.4	–	–	1.03
	1250	47.4	3.8	38.4	10.4	–	–	1.03
	1225	46.8	4.5	38.4	10.4	–	–	1.03
	1200	45.4	4.9	39.3	10.4	–	–	0.98

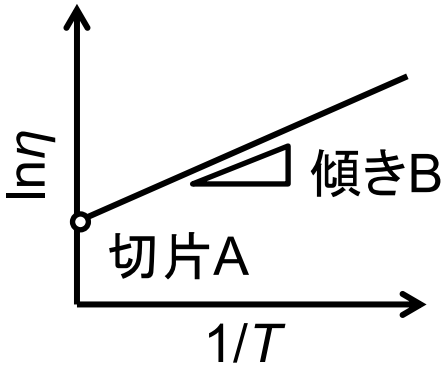
重回帰分析による粘度推算式

■ 粘度の実測値 (Sample 1-9)

■ Andradeの式

$$\eta = A\exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln\eta = \ln A + \frac{B}{T}$$

η: 粘度 (Pa·s), T: 絶対温度 (K)



■ 粘度推算式

スラグ組成 ⟺ 定数lnA及びB

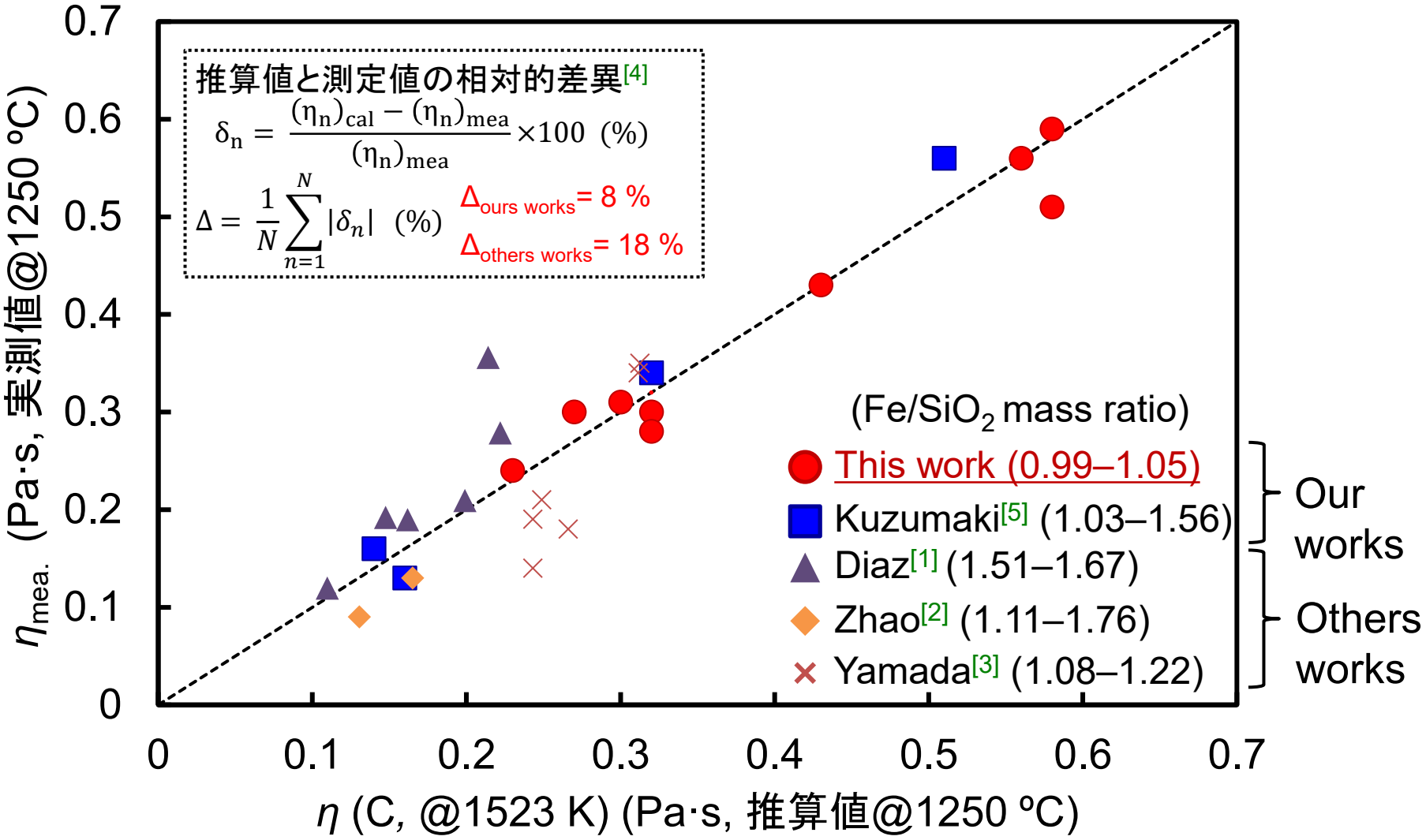
回帰分析

組成パラメータ (C: Composition)

(Fe/SiO_2 重量比), (mass%Al_2O_3), (mass%CaO), (mass%MgO), (mass%Al_2O_3)×(Fe/SiO_2 重量比)

η (C, T) : 組成Cと温度Tを設定することで粘度を算出

粘度推算式の精度(@1250 ºC)



[1] C. Diaz, International Copper Research Association, Inc. (1974) 24–59.
[2] B. Zhao et al. , The VIII International Conference on Molten Slags (2009) 225–235. [3] K. Yamada: Toku kai H12-342925
[4] 飯田 孝道, 喜多 善史, 上田 滿, 森 克巳, 中島 邦彦, 溶融スラグ･ガラスの粘性, アグネ技術センター (2003) 75–78.
[5] 葛巻 星, 西岡 宣泰, 藤代 史, 武部 博倫, J. MMIJ, **137**[10] (2021) 110-115.

銅スラグ融体／耐火物の界面反応#

1．耐火物の構成成分とミクロ組織
（ミクロレベルでは不均質）

2．多成分スラグ融体の組成

- 塩基度　⇔　融体物性*1・反応性
- 特定成分の挙動　⇔　相分離・活量

*1 γ/η, η: 粘度, γ:表面張力 ⇔ FeO含有量

3．反応条件

- 温度・時間・雰囲気（酸素分圧）

島田 岳, 武部博倫, “塊状$MgCr_2O_4$, MgO及びマグネシア・クロム質耐火物と銅スラグ融体の予測と反応実験”, 耐火物, **70**[4] (2018) 161-169.【若林論文賞(2019), 耐火物技術協会】

FactSageの界面反応への適用

◆原理

物質（閉鎖系）

定温・定圧

自発的変化

平衡状態

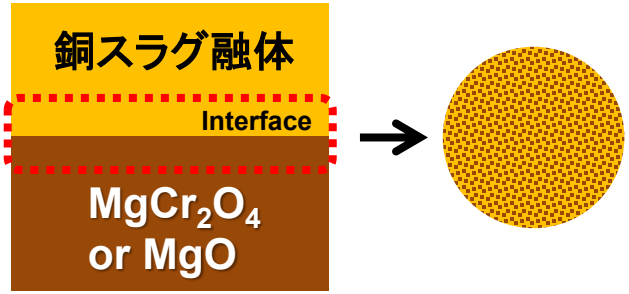
生成物

ΔG^*→最小

$$* \Delta G = \sum_{\varphi} \sum_{i} n_i^{\varphi} \mu^{\varphi} = \text{最小}$$

φ: 相
i: 相の成分
μ: 化学ポテンシャル

(1)銅スラグ融体中のFeO (Fe^{2+})とFe_2O_3 (Fe^{3+})の存在状態の予測
(2)$MgCr_2O_4$ or MgO/ 銅スラグ融体の界面での平衡反応の予測



単体の酸化物をスタートとし（多成分スラグはその混合物と仮定），$MgCr_2O_4$またはMgOと銅スラグ融体※1を1:1（モル比）の混合物として高温条件※2での熱力学的安定相を推定

※1 58.7FeO, 1.1Fe_2O_3, 31.2SiO_2, 1.7K_2O, 1.6CaO, 1.5MgO, 1.4Al_2O_3, 1.1ZnO, 1.0CuO, 0.4Na_2O, 0.1PbO, 0.1MoO_3, 0.1TiO_2 (mol%)

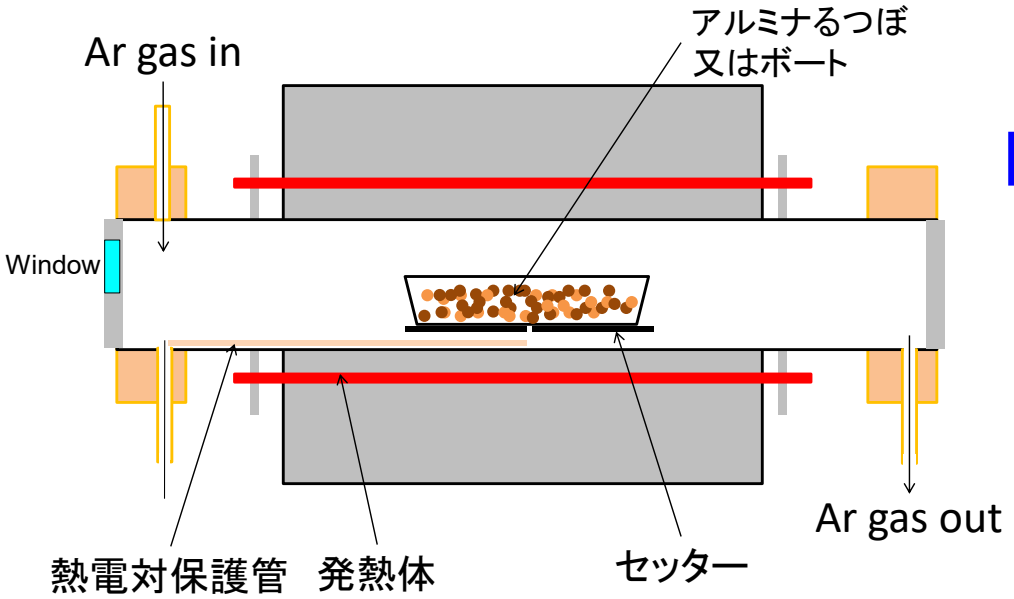
※2 温度 1250 ºC, P_{O_2}=0.21–10^{-10} atm

実験試料の結晶相及び微細構造の解析

□ 試料

- マグクロ耐火物の主成分:
  $MgCr_2O_4$ 粉末（XRD）
  $MgCr_2O_4$ 粒子（SEM-EDS）
- スラグ: 銅製錬自溶炉スラグ
  粒径: ≦75 μm

※銅スラグ/$MgCr_2O_4$ モル比10, 5, 1



□ 試験後試料の分析

- 粉末X線回折法 (XRD)
  →結晶相の同定
  RIR法による定量分析
- SEM–EDS
  →微細構造の観察
  及び元素マッピング

□ 反応試験条件

- 温度: 1250 ºC
- 酸素分圧: $1.0–9.0 \times 10^{-3}$ atm
- 保持時間: 120 min

横型雰囲気制御炉(九州大学1966年7月生⇒還暦)

熱力学平衡計算FactSage

銅スラグ/$MgCr_2O_4$モル比1を例にすると…

銅スラグ (mol%)
26 FeO
20 SiO_2
2.5 Al_2O_3
1.5 CaO

マグクロ耐火物の主成分 (mol%)
50 $MgCr_2O_4$

析出が予測される相（mol%）:

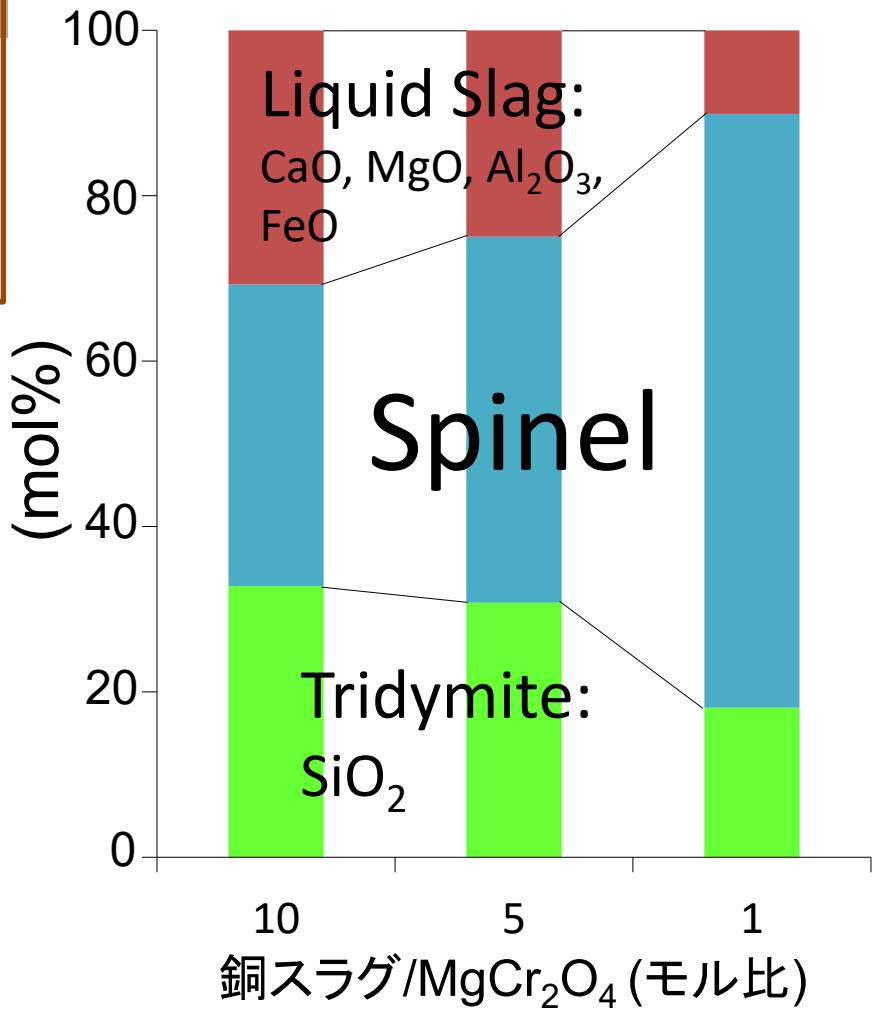
Liquid Slag: 10.1%

Spinel: 71.8%

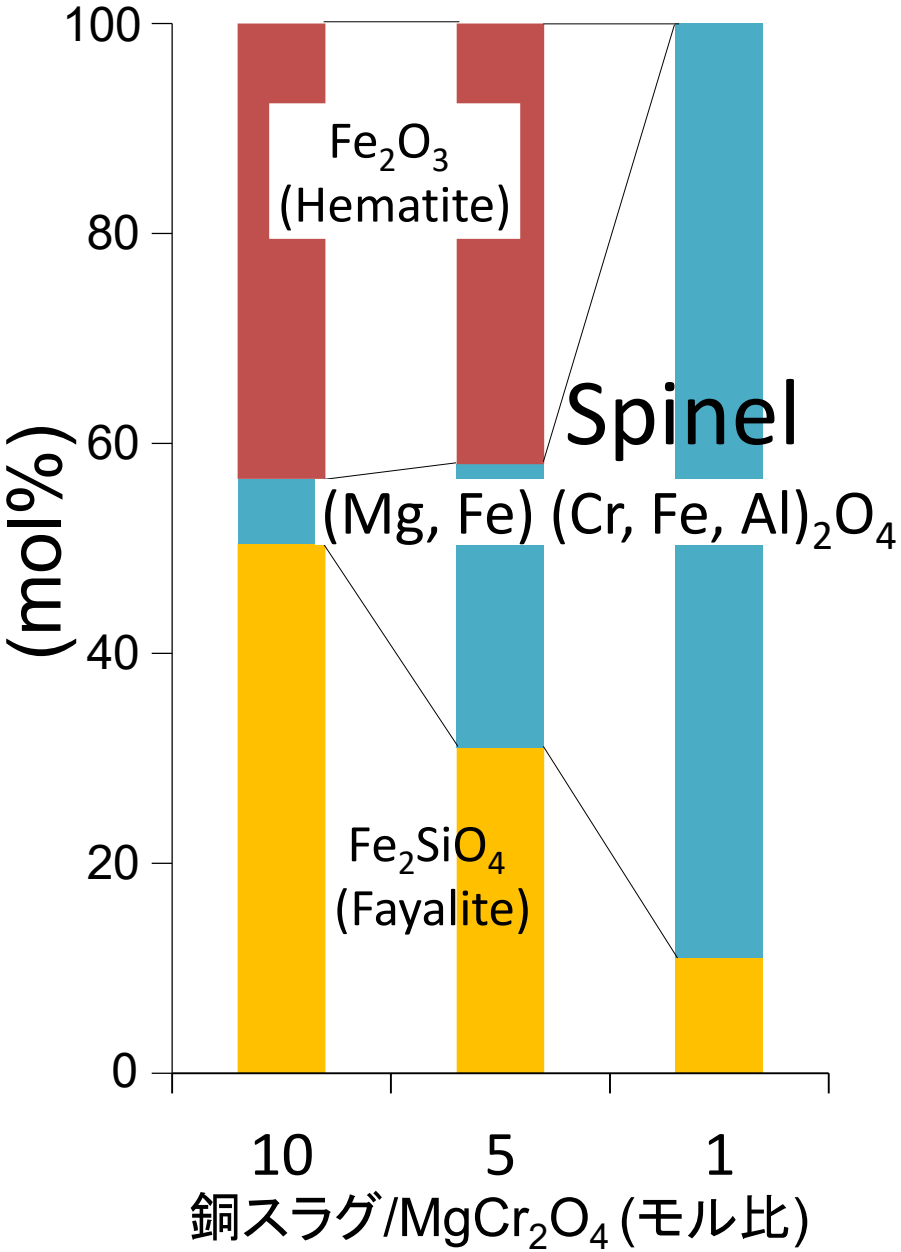
Tridymite: 18.1%

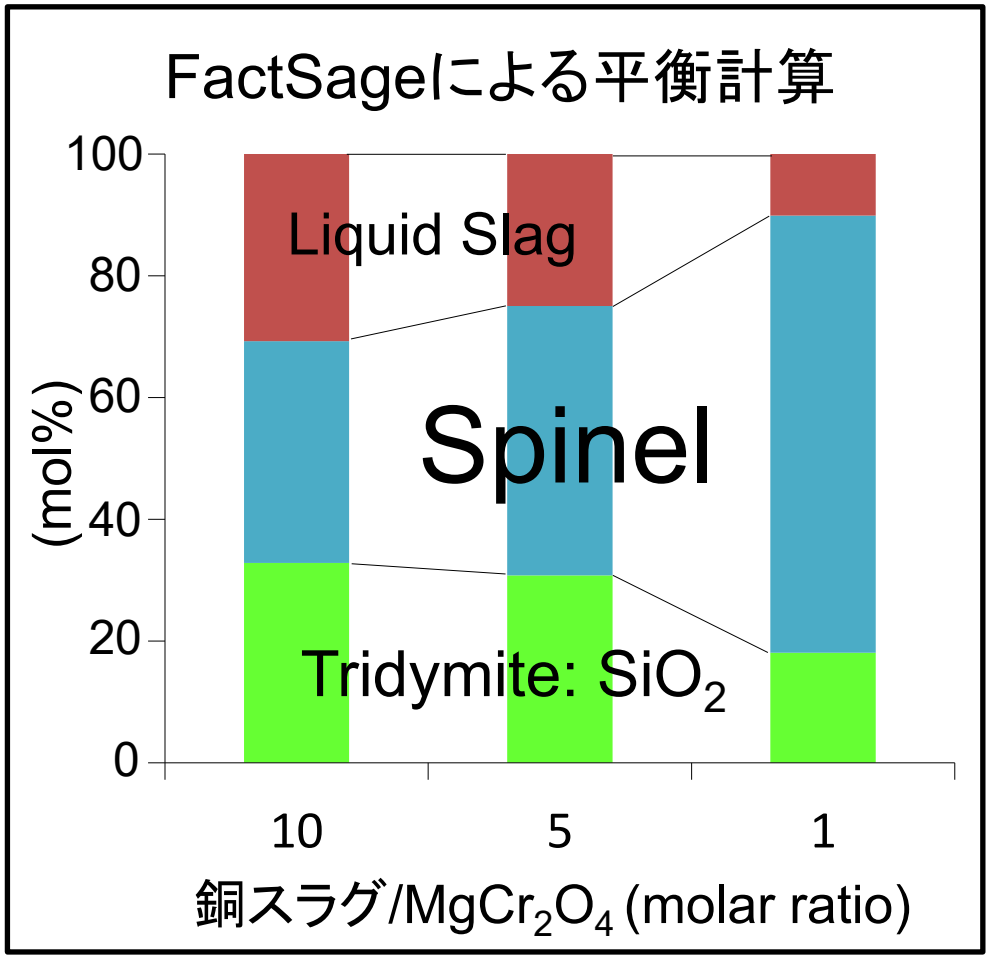
Spinel相に含まれる化合物（mol%）

- $MgCr_2O_4$ 59.3%
- $FeCr_2O_4$ 23.2%
- $MgFe_2O_4$ 5.4%
- Fe_3O_4 2.1%



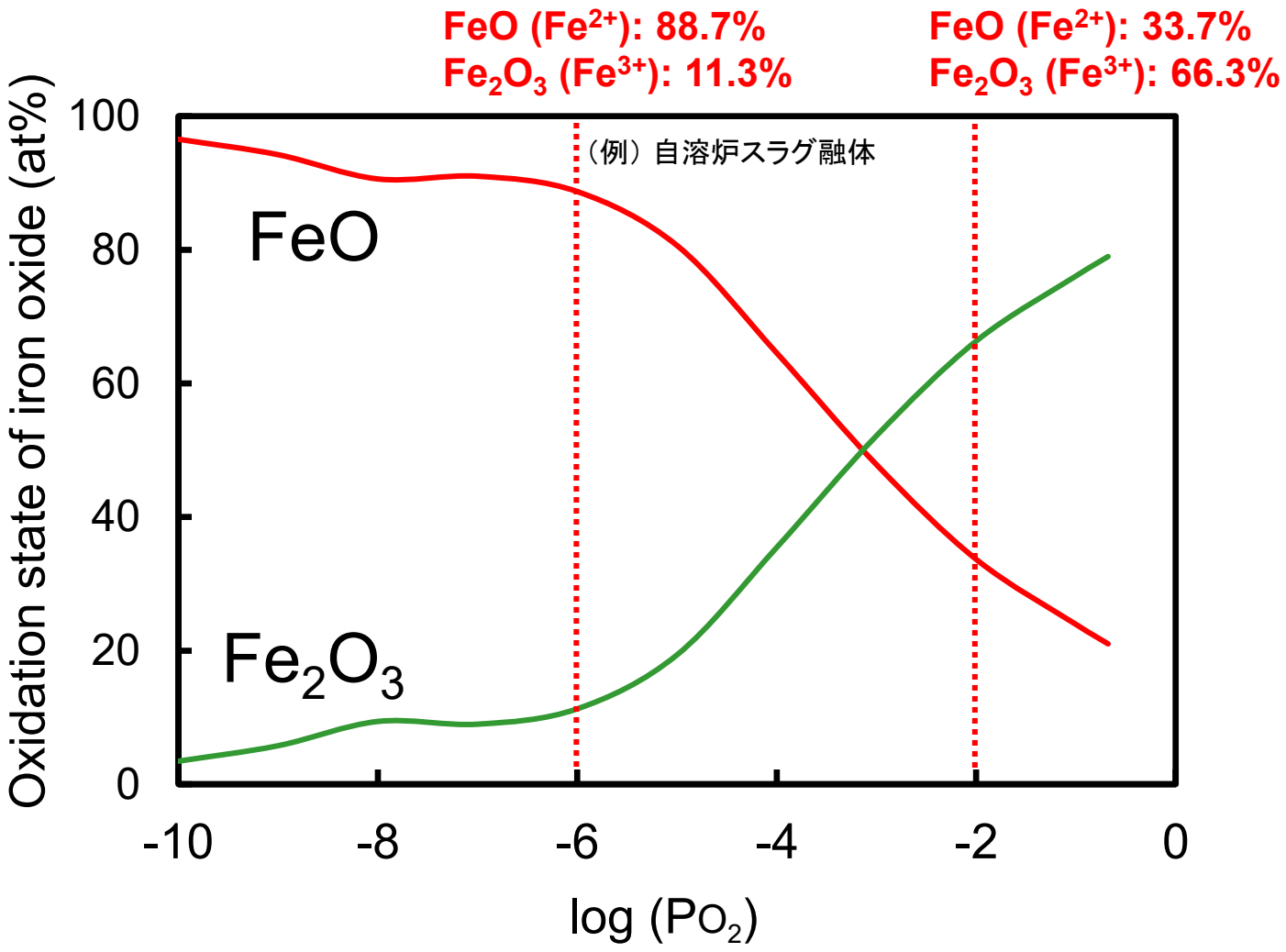
実験試料の結晶相解析(FactSage, XRD)





- 主要な反応相はSpinel

銅スラグ中のFeOとFe_2O_3の割合



$MgCr_2O_4$ / 銅スラグの界面に形成される相

FactSage

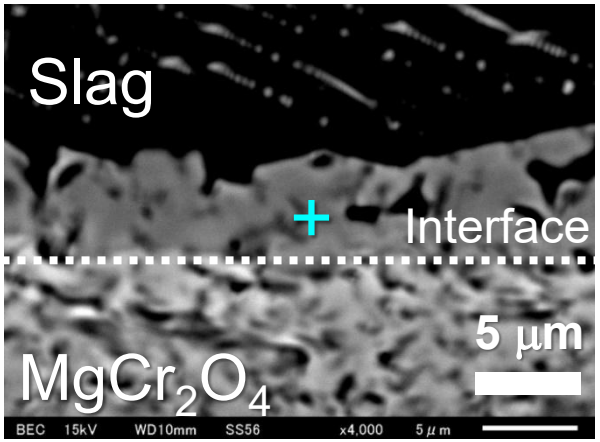
Phase (mass%)	log(P_{O_2}) -6	log(P_{O_2}) -2
Spinel	**73.9**	**75.6**
Slag-liquid	17.2	24.3
Olivine $(Mg, Fe^{2+})_2SiO_4$	8.8	0
Pawellite $(CaO)(MoO_3)$	0.1	0.1

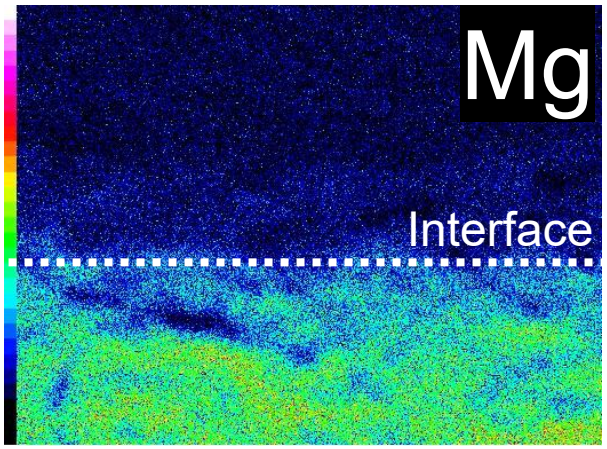
Compound (mass%)	log(P_{O_2}) -6	log(P_{O_2}) -2
$MgCr_2O_4$	50.2	53.6
$Fe^{2+}Cr_2O_4$	33.1	23.3
$MgFe^{3+}{}_2O_4$	6.9	10.4
$MgAl_2O_4$	2.2	4.1
Others*	7.7	8.6

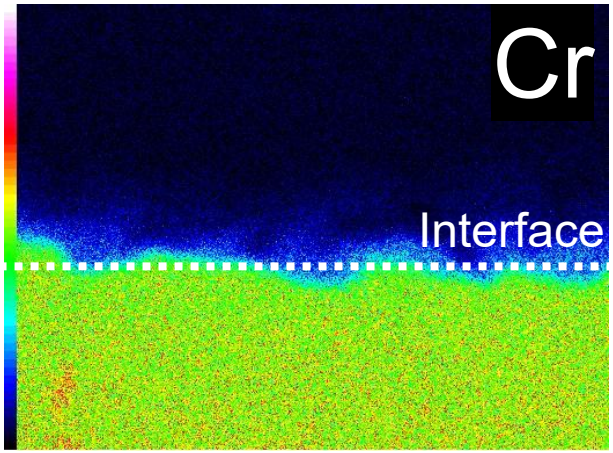
*$FeAl_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, Fe_3O_4

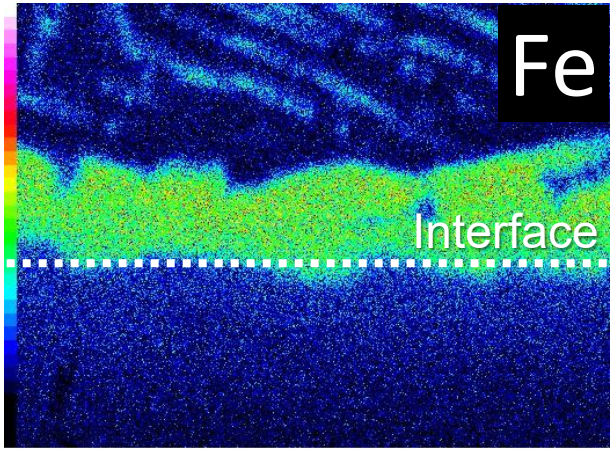
塊状$MgCr_2O_4$ / 銅スラグ界面SEM-EDS

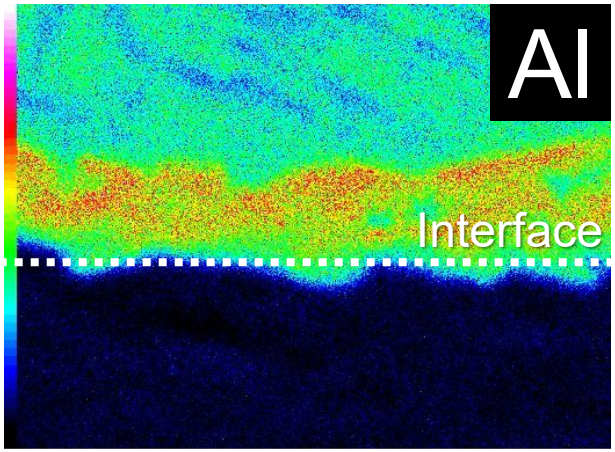
PO_2 ~10^{-6} atm

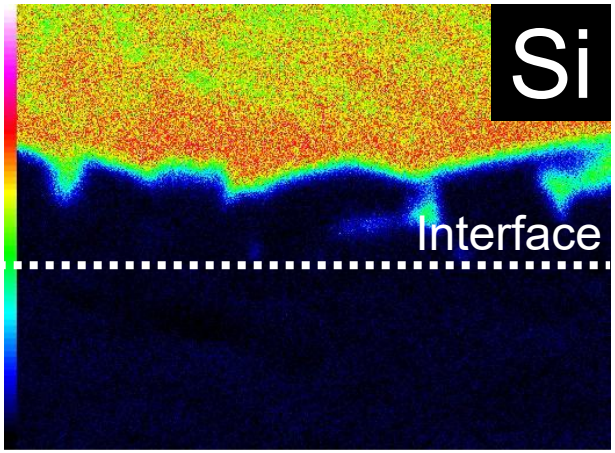












界面相(+)の点分析結果

Element	Mg	Cr	Fe	Al	O	Others
mass%	0.4	7.7	41.3	17.5	41.3	1.8

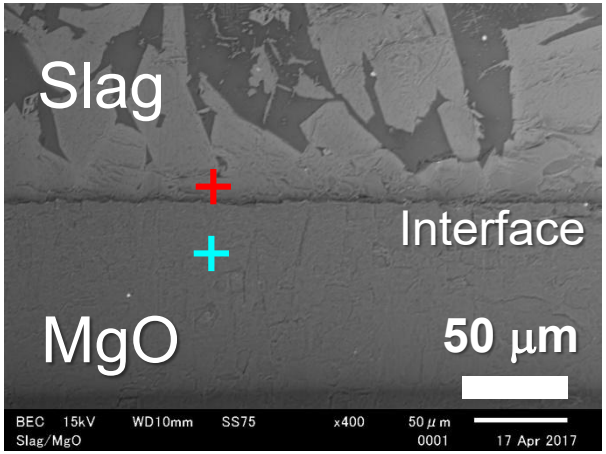
MgO / 銅スラグの界面に形成される相

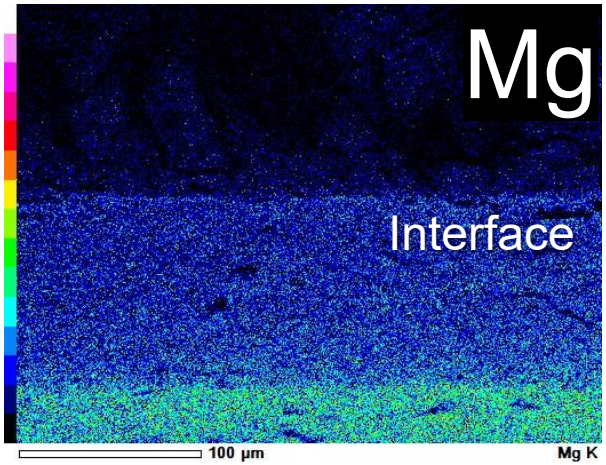
Phase (mass%)	log (PO_2)	
	-6	-2
Monoxide*	**43.2**	**21.2**
Olivine**	28.4	33.3
Slag liquid	6.9	10.0
Spinel	20.7	35.4
Pawellite $(CaO)(MoO_3)$	0.1	0.1
Cu liquid	0.8	0

* MgO, FeO etc.

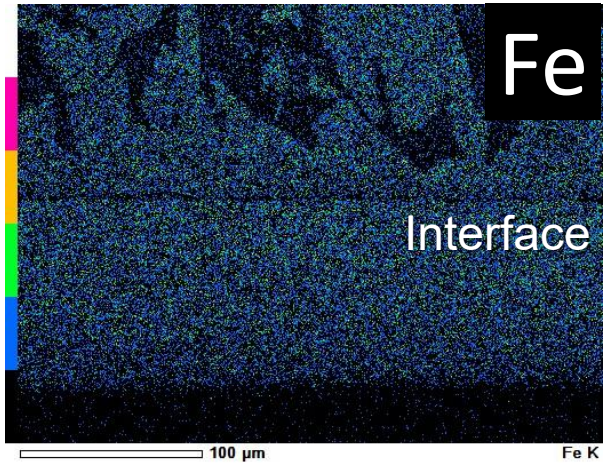
** $(Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+})_2SiO_4$

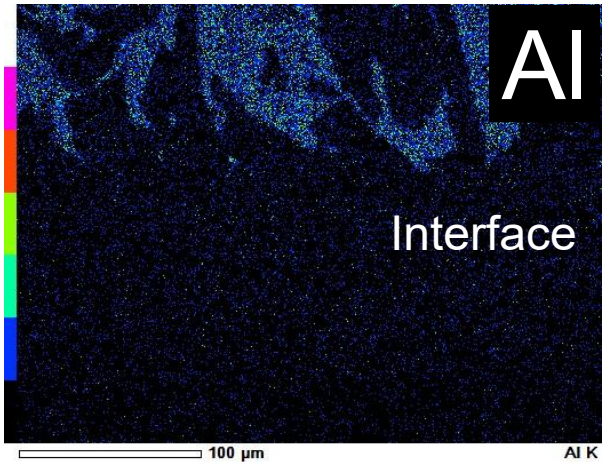
MgO単結晶/ 銅スラグ界面SEM-EDS

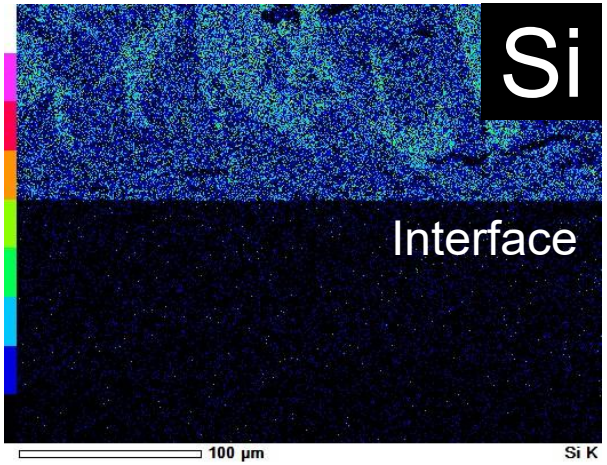




PO_2 ~10^{-6} atm







界面相(+,+)の点分析結果

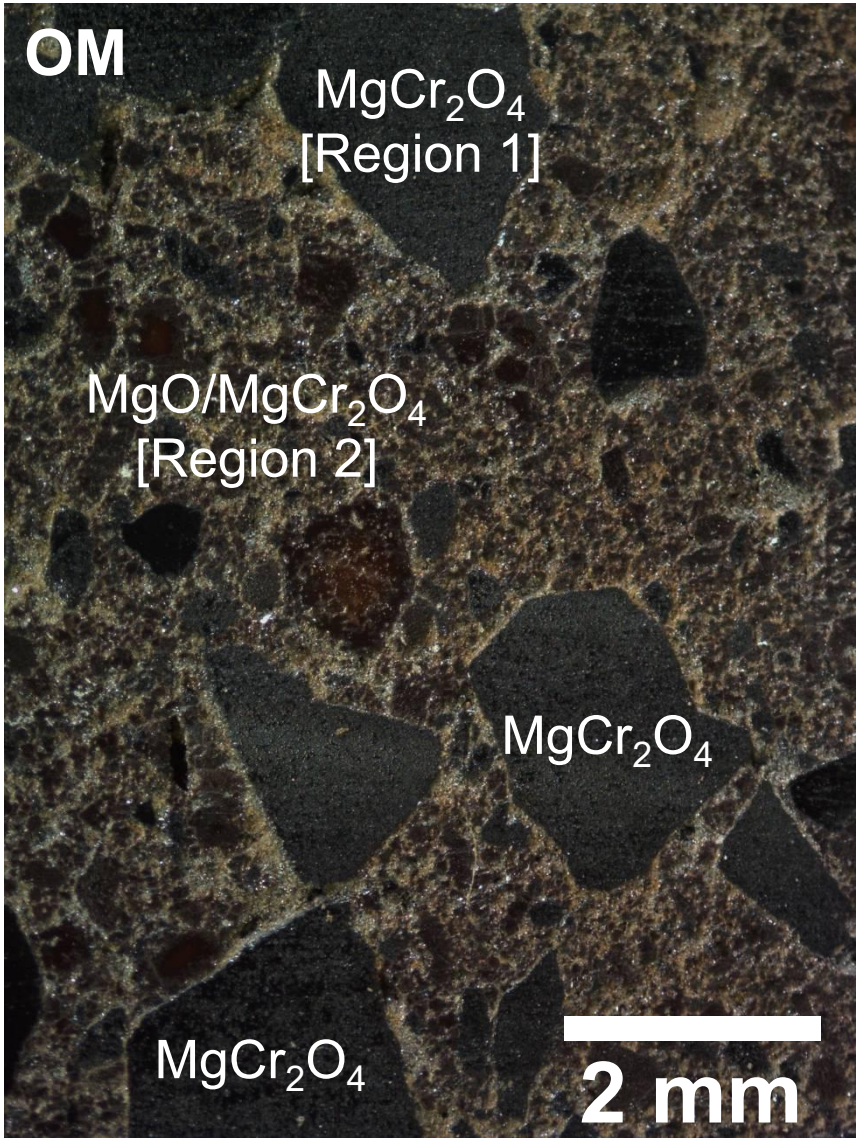
+

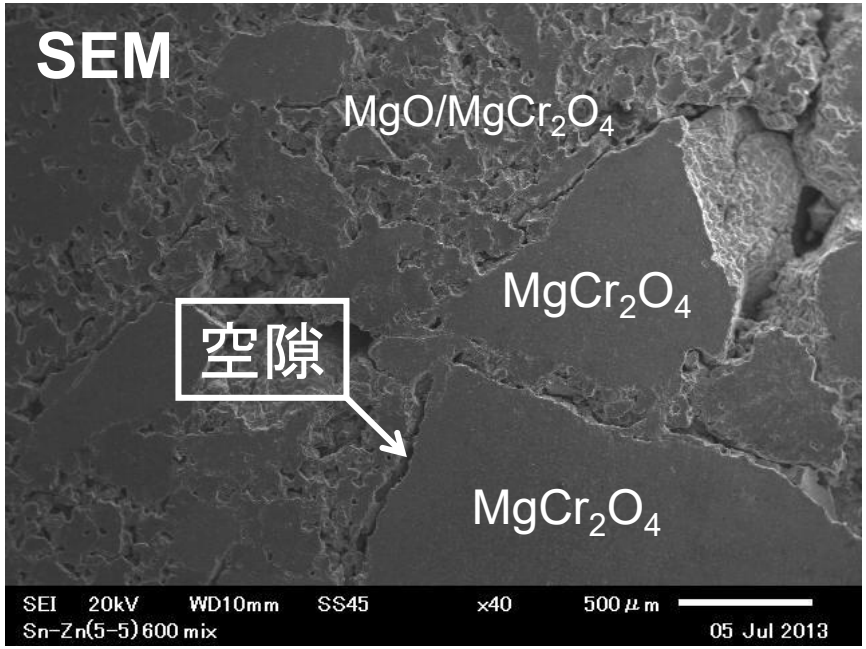
Element	Mg	Fe	Si	O
mass%	12.1	36.7	17.1	34.1

+

Element	Mg	Fe	O
mass%	31.8	39.3	28.9

マグクロレンガ（リボンド）の微細構造



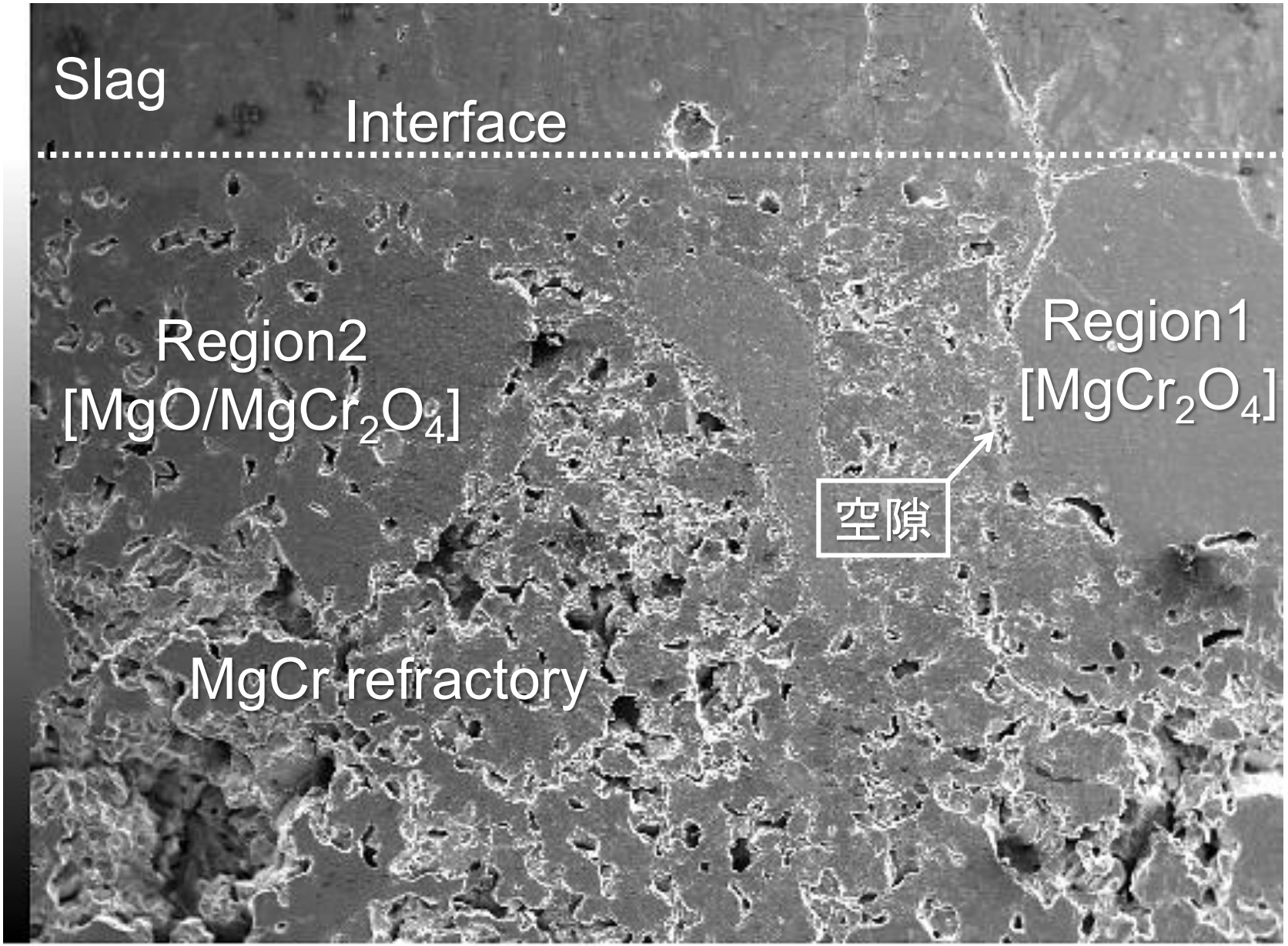


構成物：$MgCr_2O_4$, MgO

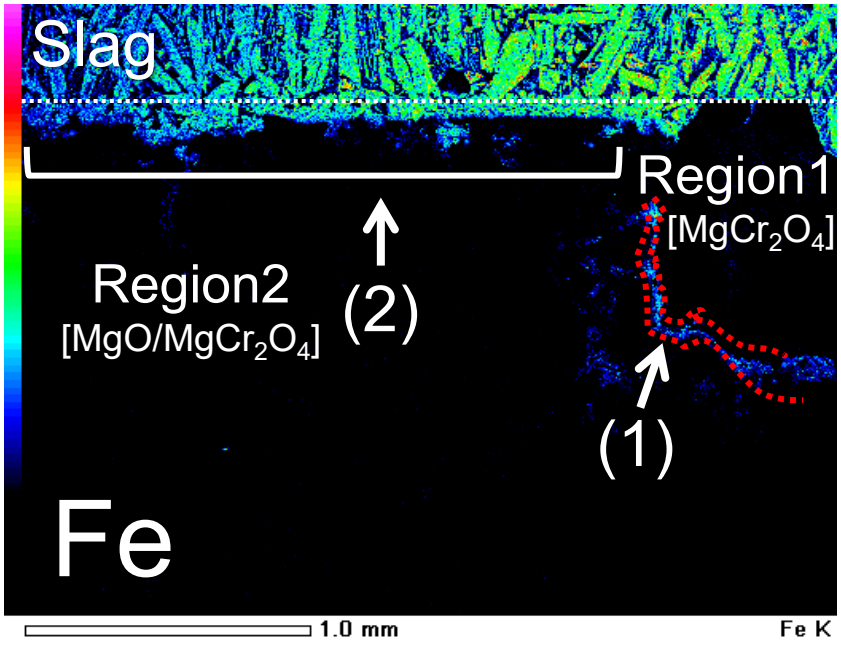
ミクロ組織での特徴：

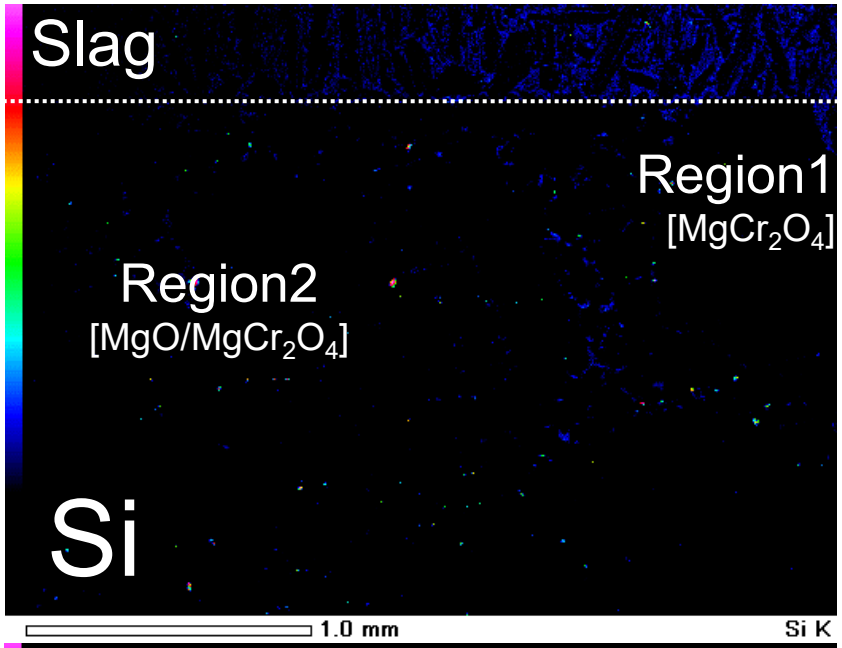
- $MgCr_2O_4$粗大粒
- $MgO/MgCr_2O_4$混在部
- 空隙（$MgCr_2O_4$粗大粒周囲）

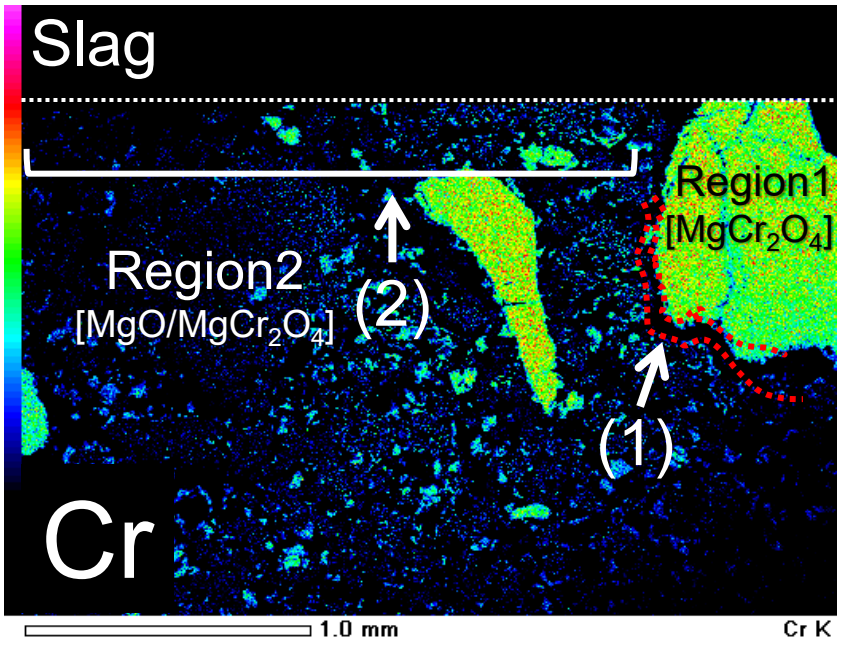
RBマグクロレンガ/銅スラグSEM

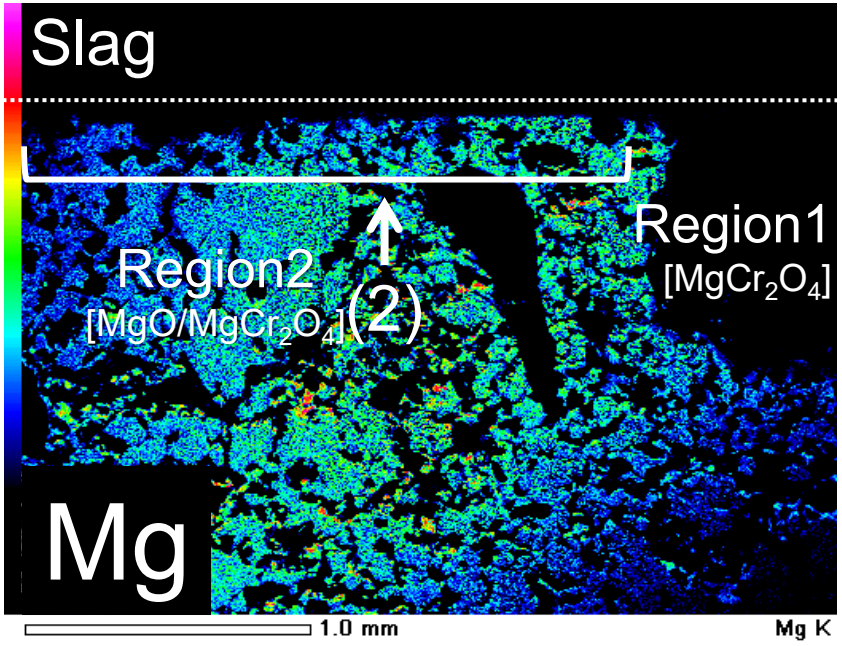


RBマグクロレンガ/銅スラグSEM-EDS

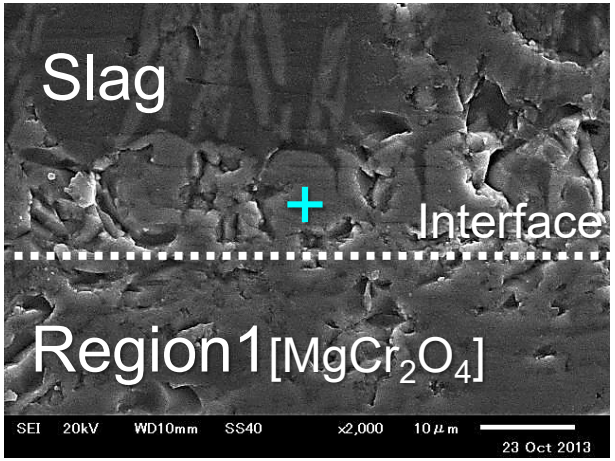


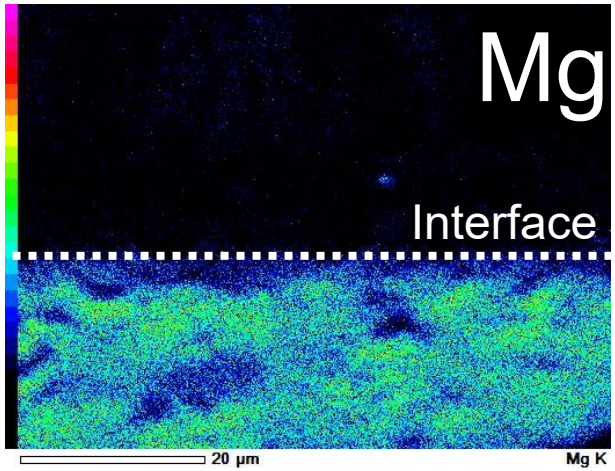


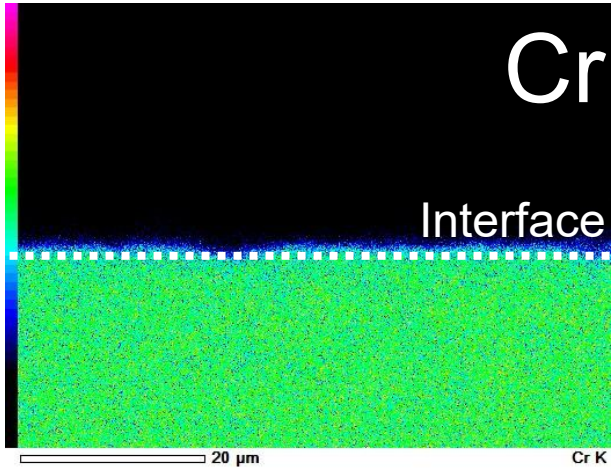


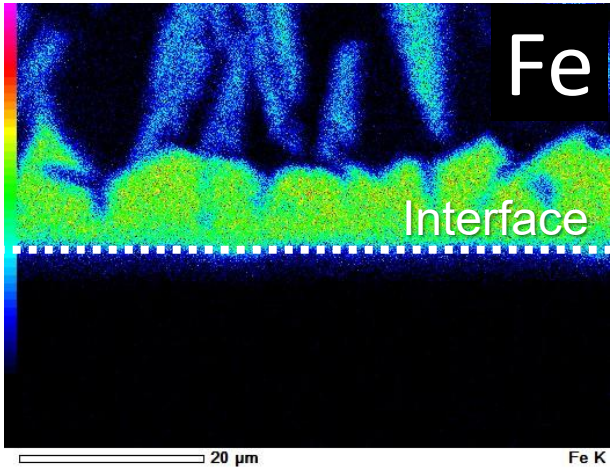


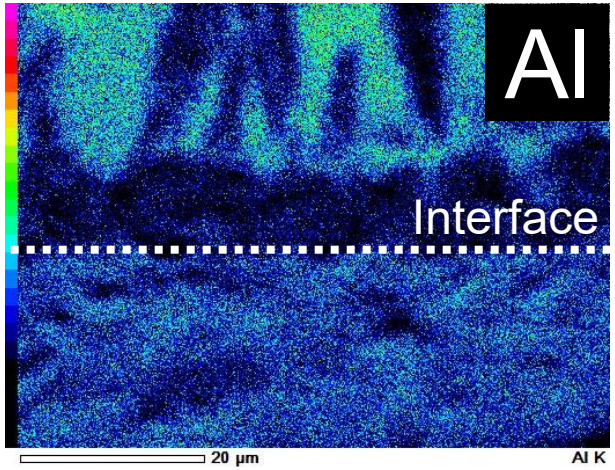
マグクロレンガ_Region1/銅スラグSEM-EDS

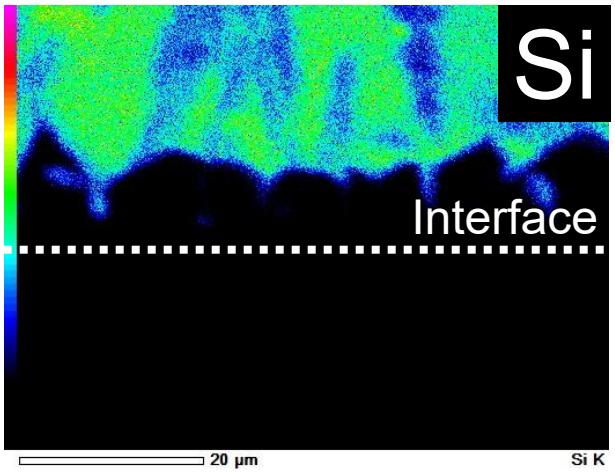








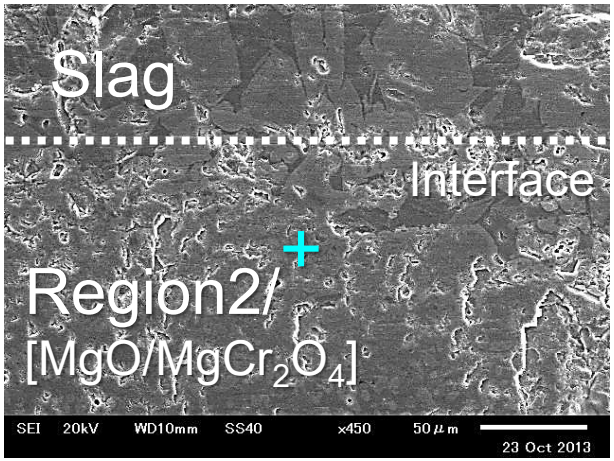


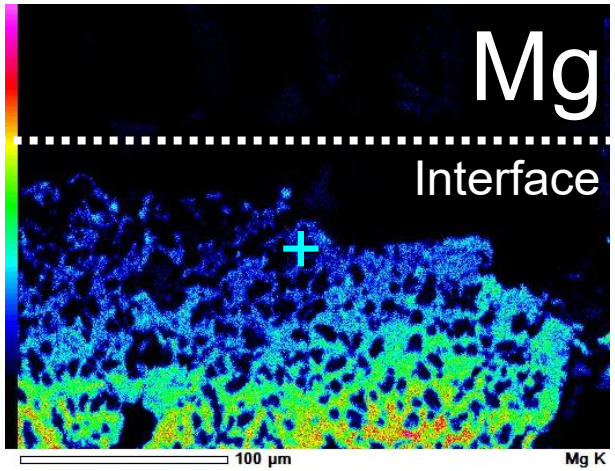


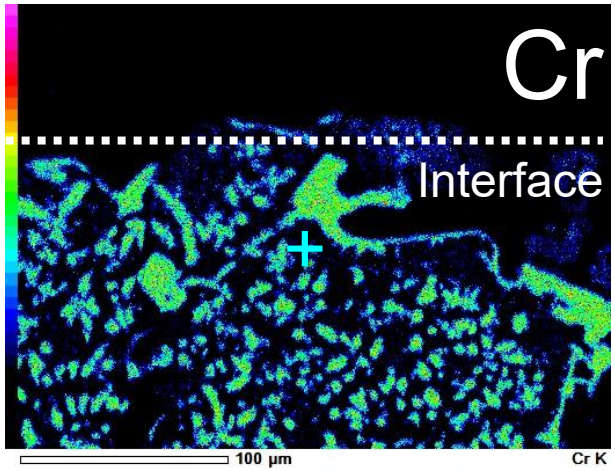
界面相(+)の点分析結果

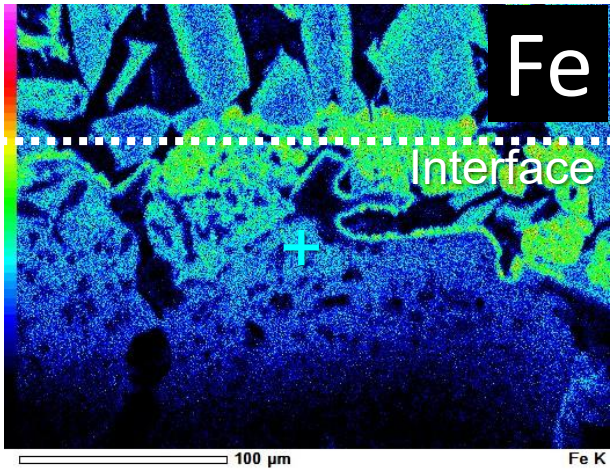
Element	Mg	Cr	Fe	Al	O	Others
mass%	0.7	1.9	63.1	2.6	31.3	0.4

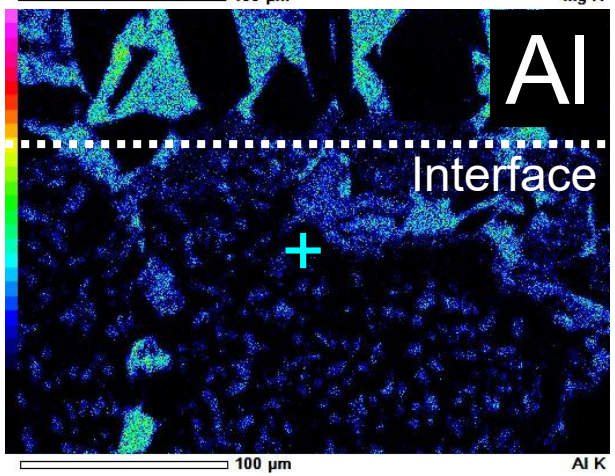
マグクロレンガ_Region2/銅スラグSEM-EDS

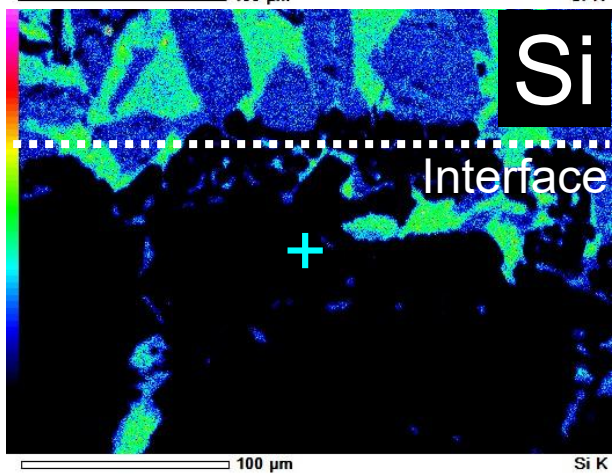












界面相(+)の点分析結果

Element	Mg	Cr	Fe	Al	Si	O	Others
mass%	25.9	2.1	37.2	0.1	0.2	34.4	0.1

放射性廃棄物固化ガラスの研究展開

年度	研究プロジェクト	展開と見えてきた課題・成果

2011 •2011.3.11（東日本大震災の日）

放射性スラッジ固化のための新規廃棄物固化ガラスの開発

2012 •JAEA – セントラル硝子 – 愛媛大学

•特許6292854：放射性廃棄物のガラス固化体及びその形成方法

2013 ※Missouri Univ. of Science & Technology, Profs. Richard Brow & Akira Saitoh との共同研究: 鉄リン酸塩ガラスの特性と構造
（Fe Mössbauer, High-pressure liquid chromatography etc.）

2014 高レベル廃液の鉄リン酸塩ガラス固化・改良ホウケイ酸ガラス，高アルカリ廃液固化

METI資源エネルギー庁次世代再処理ガラス固化技術基盤研究事業

2015 **高温化学反応によるガラス固化体溶解技術のフィージビリティ検討**

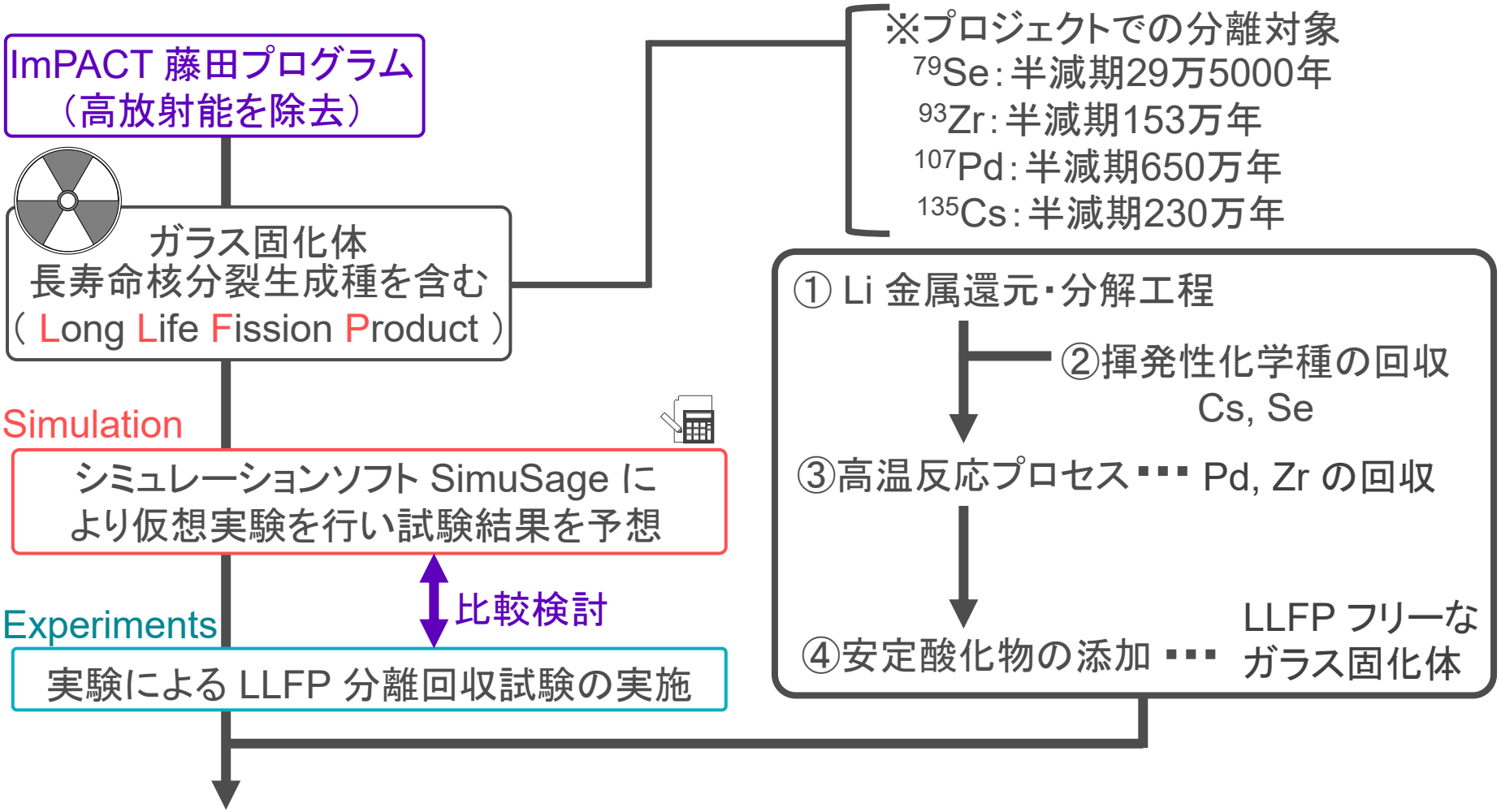
※溶解性，耐水性メカニズム，組成設計指針(JAEA, 日本原燃，IHI）

ImPACT藤田プログラム ⇒ FactSage, Simusageの利用

※1 Li金属還元法によるCs, Se分離回収プロセス
※2 高温溶融法によるZr，貴金属，ランタノイド分離回収プロセス

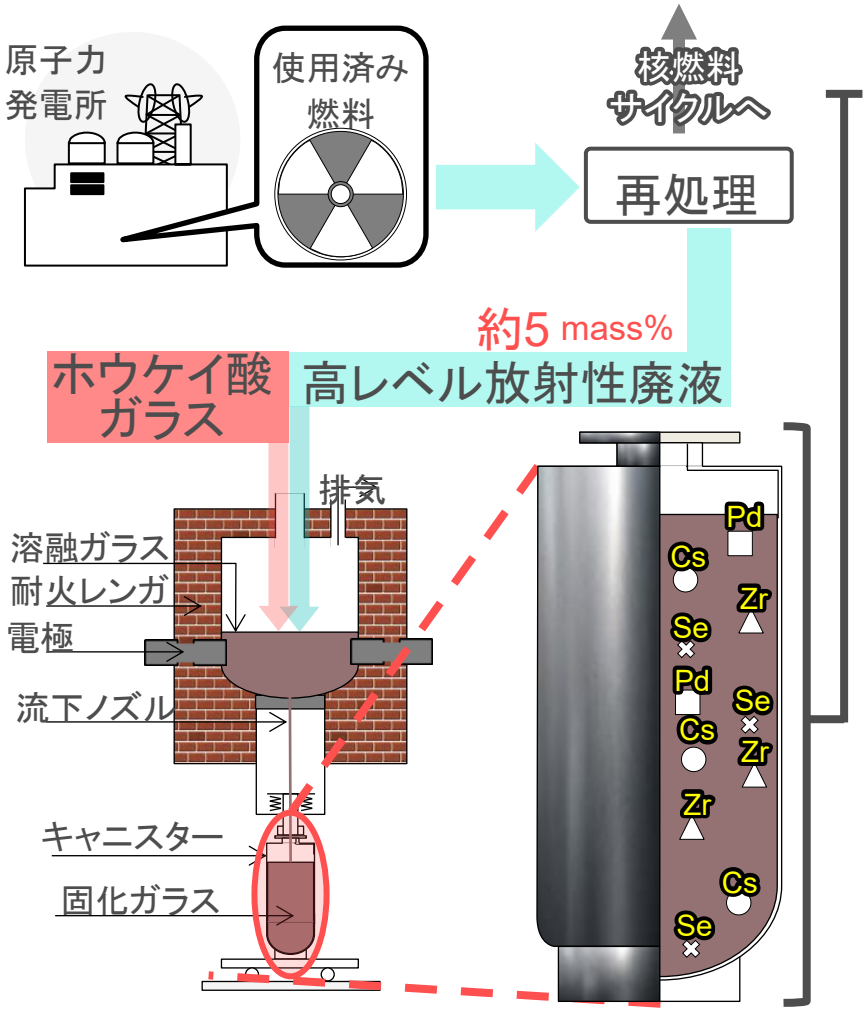
2022

高温化学反応によるガラス固化体溶解技術のフィージビリティ検討#



大黒 将誉, 修士論文研究(2019), 愛媛大学

ガラス固化体, LLFPについて



ガラス固化体製造模式図

ガラス固化体
高さ：130 cm
直径：40 cm
重量： 500 kg

約3 mass%
長寿命核分裂生成種
（ Long Life Fission Product ）
^{79}Se, ^{93}Zr, ^{107}Pd, ^{135}Cs
※プロジェクトでの分離対象

- 2018年3月末までに生じた
  使用済燃料を再処理した場合，
  約24,800本のガラス固化体が
  発生[1] → 保管場所は未定
- 限られた保管場所の有効利用
  →減容化、放射線量の低減化が
  必要となる
- LLFP を分離し LLFP フリーな
  ガラス固化体を得ることで
  ガラス固化体の管理が容易化，
  ガラス固化体の減容化が可能

[1]原子力発電環境整備機構(NUMO)，高レベル放射性廃棄物について https://www.numo.or.jp/q_and_a/01/

ガラス固化体からの LLFP の分離・回収

固化体の減容化と放射線量の低減化を目指して

現在、既存のガラス固化体から LLFP（Cs, Se, Pd, Zr）を分離する技術は確立されていない → 約3 mass% の LLFP の除去が可能であればガラス固化体の管理が簡易化



ガラス固化体から LLFP 分離

約97 mass%
ガラス原料や
半減期の短い元素

約3 mass%
LLFP

^{79}Se：半減期29万5000年
^{93}Zr：半減期153万年
^{107}Pd：半減期650万年
^{135}Cs：半減期230万年
安定核種や短寿命核種に変換[2]

保管期間の大幅な減少



LLFPフリーなガラス固化体へ再ガラス化

従来より簡易な保管施設へ

ガラス固化体処理プロセス

1. 二次廃棄物の発生量を抑制
   →乾式法を採用
2. 構築プロセスの部材を考慮
   →可能な限り低温（500℃以下）
3. ガラス形成酸化物と反応する

✓ Li 金属浴を用いてガラス固化体を
還元・分解及び LLFP を分離

LLFP（Cs, Se, Pd, Zr）回収

特願2016-247347：武部博倫, 天本一平“ガラス固化体の分離方法及び前記ガラス固化体からの化学種及び元素の分離方法とその分離装置”

[2] S.Ohki, T.Jin, S.Aoyagi：JNC TN9400 2001-098 (2001).

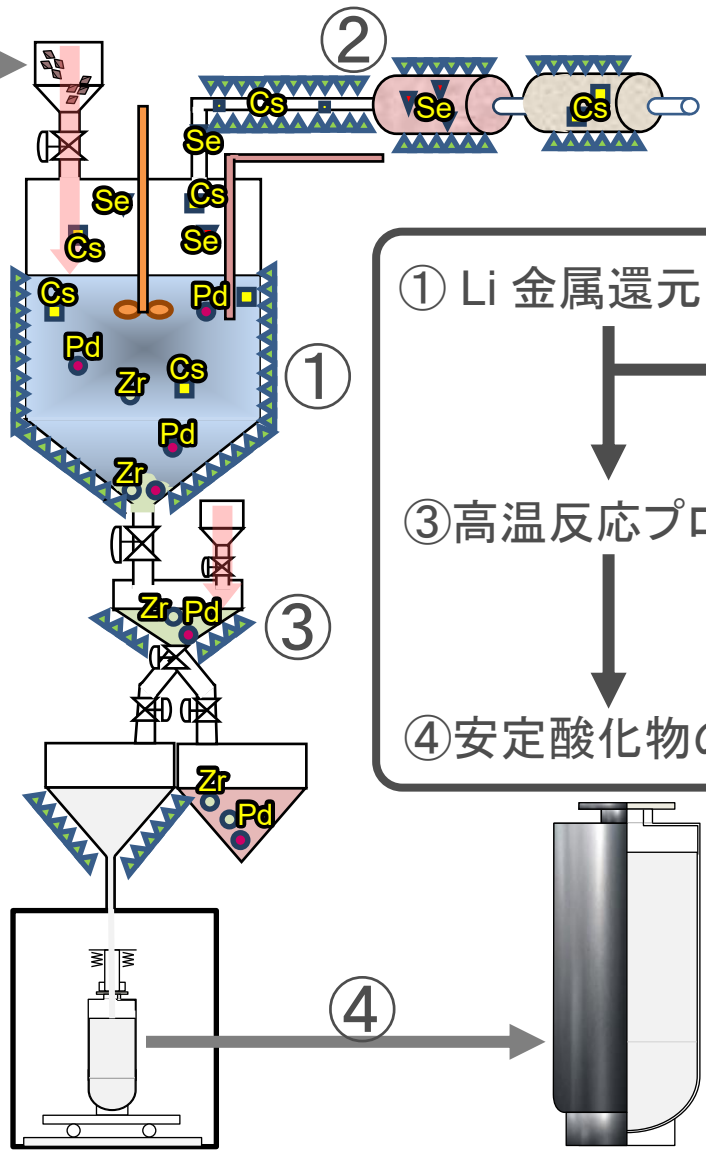
原理(1) LLFP 分離・回収プロセスの提案



カレット状に
破砕

ガラス固化体組成

Chemical formula	Weight fraction (mass%)	Chemical formula	Weight fraction (mass%)
Additives		Waste	
SiO_2	50.5	Pr_6O_{11}	0.35
B_2O_3	13.6	MnO	0.34
Na_2O	9.24	La_2O_3	0.33
Al_2O_3	5.47	SrO	0.27
ZnO	3.21	Fe_2O_3	0.21
CaO	3.08	Sm_2O_3	0.21
Li_2O	3.06	Y_2O_3	0.17
約88 mass%		TeO_2	0.13
Waste		Rh_2O_3	0.12
CeO_2	1.94	RhO_2	–
MoO_3	1.36	Rb_2O	0.11
ZrO_2	1.31	P_2O_5	0.03
Gd_2O_3	1.24	SnO_2	0.03
Nd_2O_3	1.09	Eu_2O_3	0.03
Cs_2O	0.71	NiO	0.02
RuO_2	0.7	Ag_2O	0.02
BaO	0.54	SeO_2	0.02
PdO	0.37	Cr_2O_3	0.01



特願2016-247347：武部博倫, 天本一平
“ガラス固化体の分離方法及び前記ガラス固化体からの化学種及び元素の分離方法とその分離装置”

① Li 金属還元・分解工程

②揮発性化学種の回収
Cs, Se

③高温反応プロセス ▪▪▪ Pd, Zr の回収

④安定酸化物の添加 ▪▪▪ LLFP フリーなガラス固化体

LLFP フリーな
ガラス固化体となる

原理(2) Liを還元剤に用いた成因

✓ 乾式且つ還元法の一種、金属還元法においてAl 以外にも2族の元素が適用可能[3]
→周期表上の1族、2族から最適な還元剤候補を選択

	Element symbol	Atomic weight	Density (g/cm^3)	Melting point (℃)	Boiling Point (℃)
1族	Li	6.94	0.53	181	1342
	Na	22.99	0.97	98	883
	K	39.10	0.89	64	759
2族	Mg	24.31	1.74	650	1090
	Ca	40.08	1.54	842	1484
	Al	26.98	2.70	660	2519



還元剤は試験温度(≤500℃)において融体であり揮発性が低いものが望ましい

✓ **熱力学平衡計算ソフト FactSage[4]** を用いた
Li とガラス形成する主要な酸化物及び LLFP 4種の反応(@200℃)

Reaction formula	ΔrG^0_{473} (kJ/mol)	Reaction formula	ΔrG^0_{473} (kJ/mol)
$1/4SiO_2+Li = 1/4Si+1/2Li_2O$	−63.944	$1/2Cs_2O+Li = Cs+1/2Li_2O$	−127.819
$1/6B_2O_3+Li = 1/3B+1/2Li_2O$	−78.972	$1/4ZrO_2+Li = 1/4Zr+1/2Li_2O$	−17.563
$1/2Na_2O+Li = Na+1/2Li_2O$	−185.256	$1/2PdO+Li = 1/2Pd+1/2Li_2O$	−237.530
$1/6Al_2O_3+Li = 1/3Al+1/2Li_2O$	−23.620	$1/4SeO_2+Li = 1/4Se+1/2Li_2O$	−235.050

各反応において
$\Delta rG^0_{473} < 0$
Li が最適な還元剤

約79 mass%　　約3 mass%

[3] S. Uejo, K. Numa：MMIJ, Vol107, No.11, p811-815 (1991).
[4] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B.Kang,J. Melançon, A.D. Pelton, C. Robelin and S. Petersen,FactSage Thermochemical Software and Databases –Recent Developments, Calphad, 33〈2〉295-311, (2009).

本研究の目的

Simulation
Experiments

目的

溶融 Li 金属浴を用いた模擬ガラス固化体（※）の還元・分解を行い、融点と蒸気圧の相違を利用して LLFP の中で最も低融点である Cs を融体中から選択的に分離回収するプロセスの確立及びその効果の検証について検討することを目的とする。
（ただし、実際の地層処分環境とは異なる反応場条件で行うものとする。）

効果の検証の為行った研究内容

① プロセスシミュレーションソフト SimuSage を用いた仮想 Li 浴試験
→ Li 金属とガラス固化体の反応挙動を予測

② 実際の Li 金属浴を用いた模擬ガラス固化体の還元・分解及び Cs 揮発・分離回収試験
（反応条件：200−500℃, 0−4 h, 50 or 100 kPa ）
→ Cs 回収率（揮発量/添加量）をICP-MSを用いて算出

③ Cs 回収率を向上させるための検討
→ ② の試験結果から最適な Cs 揮発・分離回収条件の考察

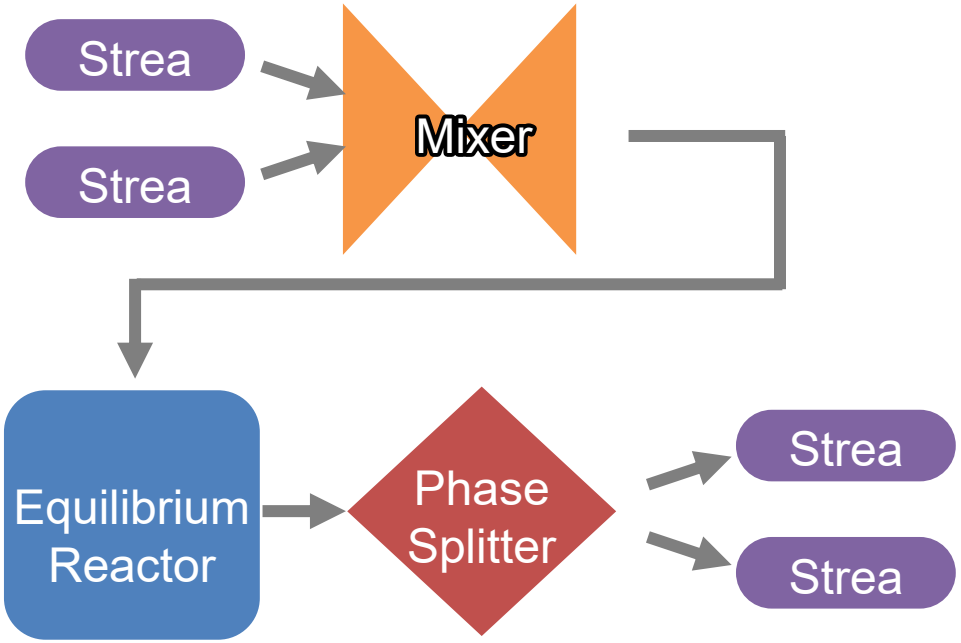
④ 還元・分解後の Li 浴中のスラッジ状残渣の分析・評価
→ XRD 及び SEM-EDS を用いて分析・評価を行う
→ LLFP 除去後の残渣の再ガラス化に向けた添加剤の考察

※プロジェクト内での共通評価の為、試験に用いた模擬ガラス固化体はIHI株式会社より入手したものを使用した。

SimuSage[5] について

Simulation

SimuSage…熱力学データベースを基礎に、起こりうる反応を予測可能なソフト



- 複数の反応物の添加量の設定が可能
- 温度，圧力等の反応条件の設定が可能
- 平衡反応ユニット、混合ユニット等のアイコンを配置しモデル全体を視覚的に配置可能

SimuSage を用いた挙動予測が本実験において有効であると判断した理由

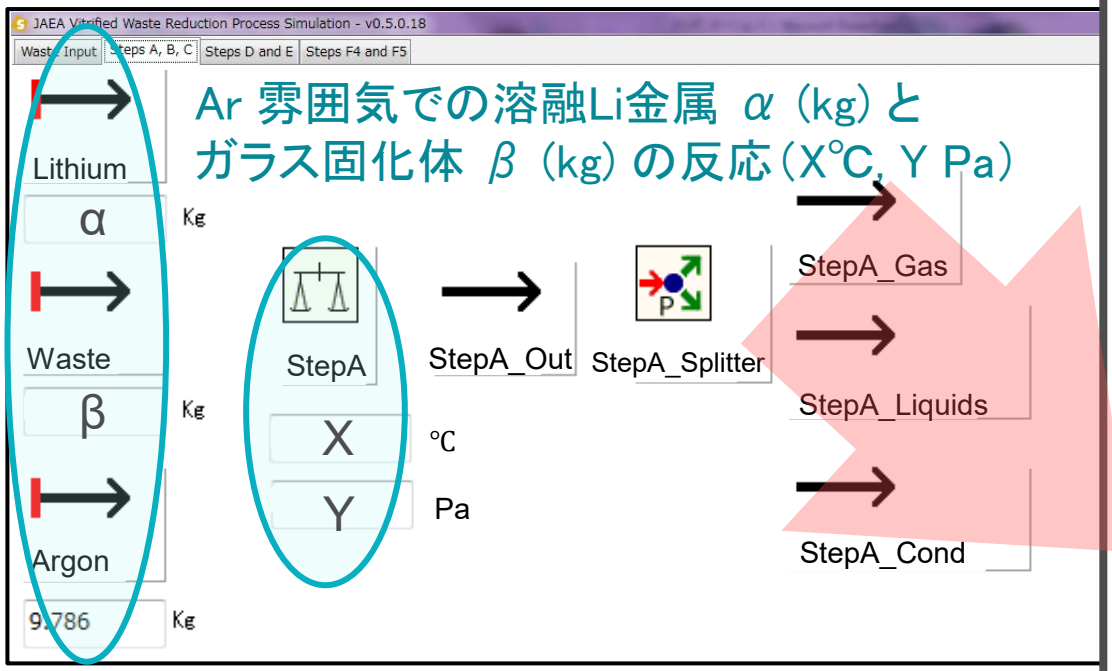
✓ SimuSage は炉内やボイラー内、鉱石の還元挙動等を予測する際に用いられる

→用途が似ていることより本研究においても SimuSage は有効であると考えた

[5] SimuSage：http://www.rccm.co.jp/product/thermodynamics/simusage/

構築した仮想 Li 浴試験：入力画面一例

Simulation



※ただし、20種までが推算の限界であったため、
LLFP 4種+構成成分中含有量の多い16種の酸化物
から構成したガラスとなっている

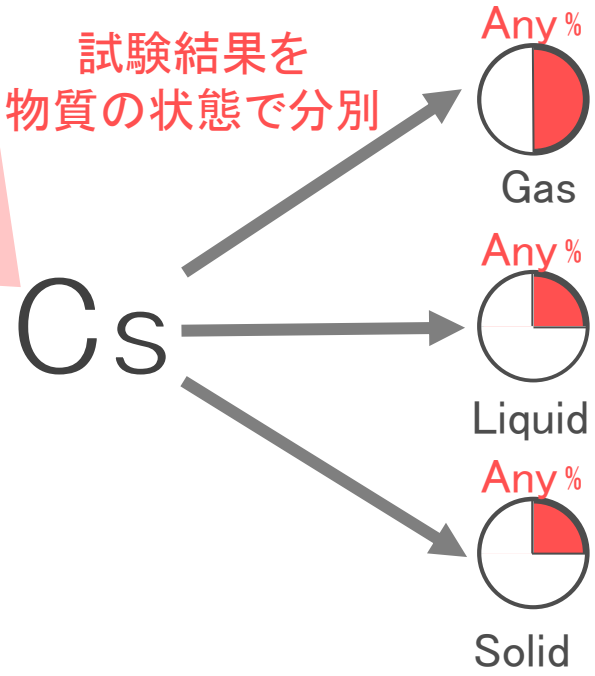
e.g.) SimuSage による Li とガラス固化体中の Cs 成分の反応挙動

＜試験条件＞

Li α kg, ガラス β kg

反応温度 X℃, 系内圧力 Y Pa

試験結果を
物質の状態で分別



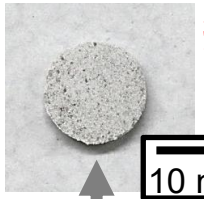
Li 金属浴浸漬試験フローについて

Experiments

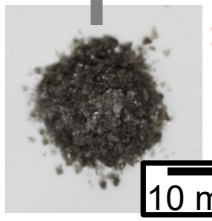
Li金属溶融
約 6.0 g



粉砕，ペレット化



約 1.2 g
Φ 1 cm



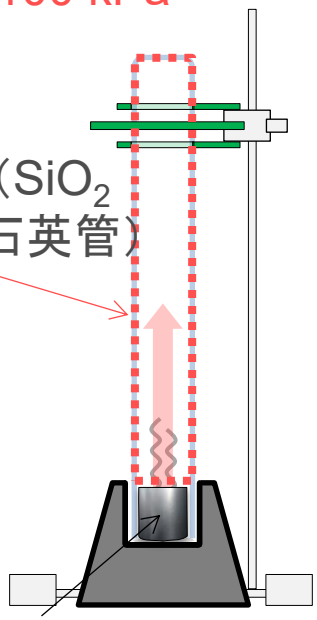
≤150 μm

模擬ガラス固化体

Ar 雰囲気　大気中

ガラス還元・分解
Cs揮発・分離試験
200−500℃, 0−4 h
50 or 100 kPa

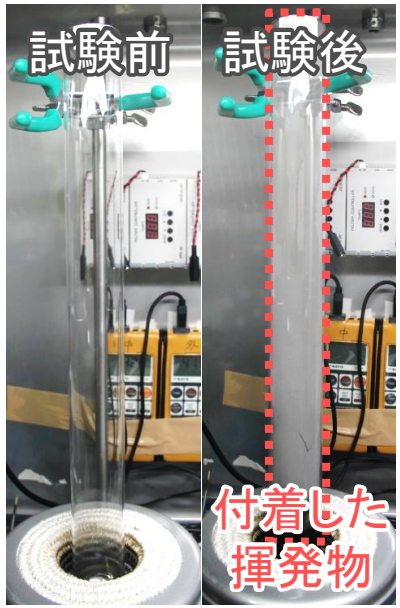
付着物（SiO_2
方閉じ石英管）



SUS304製るつぼ

Ar 雰囲気
酸素分圧 ≤1 ppm
水蒸気分圧 ≤10 ppm

揮発物の回収



回収量算出

3%硝酸を用いて
揮発物を溶解後
ICP-MS で分析

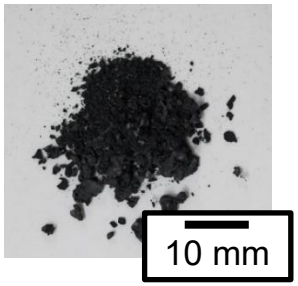
沈殿物は超純水
により中性まで
水洗（水溶性の
物質を除去）

残渣の回収



Li金属浴＋ガラス溶融物

分析・評価



1.2 g の模擬ガラス固化体を還元するために必要な Li の mol 数は 0.065 mol であり、Li 6.0g は 0.87 mol である。

Li 金属浴浸漬試験フロー

Simulation
Experiments

Li 金属を用いてガラス固化体中に0.71 wt.% 含まれる LLFP の一種 Cs を揮発分離・回収

仮想 Li 浴試験

実際の Li 浴試験

PC 上の SimuSage により
仮想 Li 浴試験を行い
試験結果を予測

Ar 雰囲気において
模擬ガラス還元・分解

LLFP 分離効果の検証の為
仮想 Li 浴試験と実際の Li 浴試験
各々の結果の比較検討

各元素の揮発挙動予測

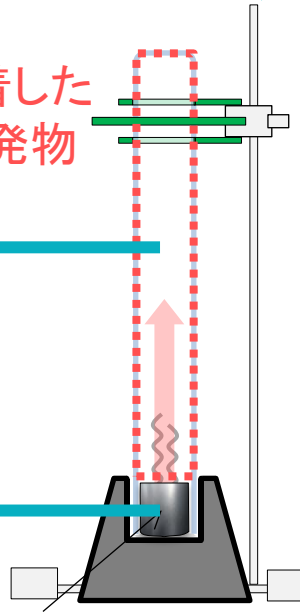
各元素の溶解挙動予測

各元素の沈殿挙動予測

揮発物中の
元素の分析

Li 金属内の
スラッジ状残渣の
分離回収と分析

付着した
揮発物



SUS304製るつぼ

①仮想 Li 浴試験結果 –Li 金属とガラス固化体の反応挙動-

Simulation

Unit	kg	wt.%	kg	wt.%	kg	wt.%	kg	wt.%
Temperature	200℃		300℃		400℃		500℃	
Pressure	100 kPa							
ガラス固化体からの揮発物								
Cs	0.0040	0.5551	0.1004	13.8272	0.7263	99.9996	0.7263	99.9996
Li 金属中に溶解した成分								
Si	0.5849	2.6236	6.2362	27.9751	22.2920	99.9997	22.2920	99.9997
Na	7.5892	99.9991	7.5892	99.9989	7.5891	99.9972	7.5882	99.9860
Al	2.4746	91.3202	2.4750	91.3346	2.5602	94.4802	2.6026	96.0430
Pd	1.58.E-09	5.04.E-07	1.52.E-05	0.0049	0.0109	3.4827	0.3130	99.9995
Li 金属中の残渣成分								
Si	21.7072	97.3764	16.0558	72.0249	0.0001	0.0003	0.0001	0.0003
B	4.5126	100.0000	4.5125	99.9986	4.5115	99.9763	4.5029	99.7850
Al	0.2352	8.6798	0.2348	8.6654	0.1496	5.5198	0.1072	3.9570
Se	0.0142	100.0000	0.0142	100.0000	0.0142	100.0000	0.0142	100.0000
Pd	0.3130	100.0000	0.3129	99.9951	0.3021	96.5173	1.42.E-06	0.0005
Zr	-	-	1.1031	100.0000	1.1031	100.0000	1.1031	100.0000

- ✓ Si ≥ 400℃…液体中に存在
- ✓ B ≥ 200℃…固体中に存在（残渣）
- ✓ Na ≥ 200℃…液体中に存在
- ✓ Al ≥ 200℃…液体中に存在

- ✓ Cs ≥ 400℃…揮発
- ✓ Se ≥ 200℃…固体中に存在（残渣）
- ✓ Pd 200−400℃ 固体、≥ 500℃ 液体中に存在
- ✓ Zr ≥ 200℃…固体中に存在（残渣）

①仮想 Li 浴試験結果 –Li 金属とガラス固化体の反応挙動-

Simulation

Unit	kg	wt.%	kg	wt.%	kg	wt.%	kg	wt.%
Temperature	200℃		300℃		400℃		500℃	
Pressure	100 kPa							
ガラス固化体からの揮発物								
Cs	0.0040	0.5551	0.1004	13.8272	0.7263	99.9996	0.7263	99.9996
Li 金属中に溶解した成分								
Si	0.5849	2.6236	6.2362	27.9751	22.2920	99.9997	22.2920	99.9997
Na	7.5892	99.9991	7.5892	99.9989	7.5891	99.9972	7.5882	99.9860
Al	2.4746	91.3202	2.4750	91.3346	2.5602	94.4802	2.6026	96.0430
Pd	1.58.E-09	5.04.E-07	1.52.E-05	0.0049	0.0109	3.4827	0.3130	99.9995
Li 金属中の残渣成分								
Si	21.7072	97.3764	16.0558	72.0249	0.0001	0.0003	0.0001	0.0003
B	4.5126	100.0000	4.5125	99.9986	4.5115	99.9763	4.5029	99.7850
Al	0.2352	8.6798	0.2348	8.6654	0.1496	5.5198	0.1072	3.9570
Se	0.0142	100.0000	0.0142	100.0000	0.0142	100.0000	0.0142	100.0000
Pd	0.3130	100.0000	0.3129	99.9951	0.3021	96.5173	1.42.E-06	0.0005
Zr	-	-	1.1031	100.0000	1.1031	100.0000	1.1031	100.0000

残渣中化合物の予測結果

AlRu, Li_2O

NiB, MoB, CaB_6, NdB_4, SrB_6, CeB_6

Li_2Se, $PdZn_2$, ZrB_2

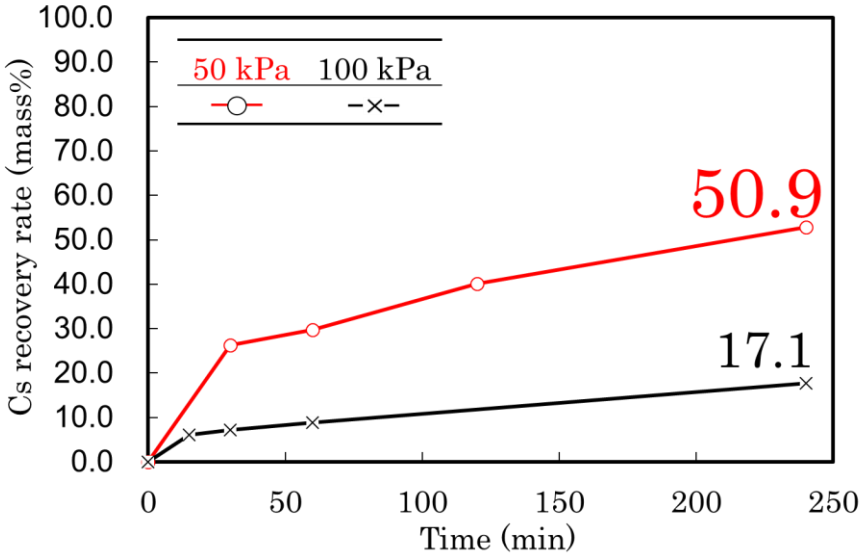
Cs 以外の LLFP は残渣中に存在

②実際の Li 浴試験の結果（※）

Experiments

Table 各条件における Li 浴試験結果

Recovering conditions temperature (℃)	time (h)	pressure (kPa)	Cs recovery rate （mass%）
200	2	100	0.2
250	2	100	1.4
400	2	100	16.0
400	4	100	17.1
400	4	50	50.9
450	2	100	53.7
500	2	100	80.1



e.g.) Li : 6.0 g, ガラス : 1.2 g
(500℃, 2 h, 100 kPa) の Cs 回収率計算

$$\text{Cs 回収率 (mass\%)} = \frac{\text{揮発物中の Cs 量(g)} \times 100}{\text{模擬ガラス固化体中 Cs 含有量(g)}}$$

$$= \frac{5.3491 \times 10^{-3}\ \text{(g)} \times 100}{6.6678 \times 10^{-3}\ \text{(g)}}$$

$$\fallingdotseq 80.1\ \text{(mass\%)}$$

- ✓ Cs の揮発は Cs 蒸気圧と類似した増加傾向（指数関数に類似）を示した
- ✓ 系内を減圧（100 → 50 kPa）とすることで回収率は大きく向上
- ✓ Cs の揮発は縦軸：回収率 、横軸：時間とした図において傾きより 3 h で十分に揮発分離が可能

※回収率の算出を行うにあたって、模擬ガラス固化体中のCs成分量の分析を行い、その値を分母として回収率の算出を行った。

③Cs 回収の理想条件の考察

Experiments

これまでの試験結果より、Cs の揮発分離・回収における最適条件を蒸気圧の視点より考察

任意温度での蒸気圧の計算
（クラウジウスークラペイオンの式）

$d \ln p/dT = \Delta H_{vap}/RT^2$

$\int_{\ln p*}^{\ln p} d\ln p = \Delta H_{vap}/R \int_{T*}^{T} dT/T^2 = \Delta H_{vap}/R(1/T-1/T^*)$

$\int_{\ln p*}^{\ln p} d\ln p = \ln (p/p^*)$

p：温度がTのときの蒸気圧 (Pa)
ΔH_{vap}：蒸発のエンタルピー (kJmol^{-1})
R：気体定数, 8.31451 (Jmol^{-1}K^{-1})
T：絶対温度 (K)
P*：温度がT*のときの蒸気圧

よって $p = p^* e^{-\chi}$

つまり $\chi = \Delta H_{vap}/R(1/T-1/T^*)$

(ΔH_{vap}はFactSageによる熱力学計算によって算出)

$\Delta H_{vap} = 67657.3$ (J/mol), $T^* = 949.39$ (K)

Table Cs の蒸気圧計算値及び文献値[7]

T(℃)	Cs vapor pressure (FactSage results) (Pa)	Cs vapor pressure (Literature data) (Pa)
145	2	1
196	13	10
200	16	-
261	114	100
300	329	-
350	1048	1000
400	2816	-
477	9982	10000
500	13847	-
667	92993	100000
676	101325	-

試験温度を 500℃, 試験時間を 3 h
系内圧力 13847 Pa 以下とすることで
100% の Cs 回収が見込まれる

Recovering conditions			Cs
temperature (℃)	time (h)	pressure (kPa)	recovery rate (mass%)
500	3	10	100.0

[7] S. Uejo, K. Numa：MMIJ, Vol107, No.11, p811-815 (1991).

高温化学反応によるガラス固化体溶解技術のフィージビリティ検討_結論

Simulation
Experiments

- Li 金属浴により模擬ガラス固化体中の LLFP は還元・分解が可能
- プロセスシミュレーションツール SimuSage を用いた仮想 Li 浴試験の結果，LLFP 各種やガラス成分の反応挙動や揮発成分，溶融挙動，沈殿物の組成の予測が可能
- Cs 揮発及び残渣中の化合物の予測結果は実際の試験結果と対応
- Cs 以外の LLFP において Se は Li_2Se, Pd は PdZn, Zr は ZrB_2 として残渣中に存在が予測
- 実際のLi浴試験の結果，Cs 回収率は次の条件（500℃, 3 h, 10 kPa）において100%の回収が可能
- 次の条件（500℃, 2 h, 100 kPa）における残渣を再ガラス化するためには Li 金属浴へ溶出した添加剤成分を添加することで再ガラス化が可能

おわりにかえて

1. FactSageは実験なしでの熱力学的安定状態の予測に極めて有効

2. 高温素材プロセス実験の実施
（FactSage予測の検証，実用化プロセスとしての可能性検討，高信頼性の物性取得）

3. 材料実験屋にとってFactSageからは予測できないsomething newの発見

4. 高温実験屋の持続が不可能（絶滅種）な今，FactSageが重要なツールとなるのではないか?
（⇔本音は徹底的な実験室の現場主義を期待）

ご清聴頂きまして誠にありがとうございます

