

[F17p24]

R&D on A Regeneration Method of The Waste Acid from The Electropolishing for Superconducting RF Cavities

Kenji SAITO, Masaaki NAGAKURA* and Atsumi IKEDA**

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

1-1, Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, 305-0801, Japan

* : Nuclear Development Co. Ltd.

1-297, Kitabukuro-cho, Omiya-shi, Saitama-ken, 330-0033, Japan

** : Nomura Plating Co. Ltd.

5-12-20, Himejima, Nishi Yodogawa-ku, Osaka-shi, 555, Japan

Abstract

The acid of electropolishing for niobium superconducting cavities consists of sulfuric acid (>96 %) and hydrofluoric acid (>46%), which are very dangerous chemicals. Presently the waste acid is destroyed by fire. In a future mass production of superconducting cavities: like JAERI superconducting proton LINAC or TESLA, a large amount of the waste acid from the electropolishing will have to be treated, so that environmental disruption is worried. According to the present philosophy of environmental engineering, which says to be mild to the earth and to reuse things, reuse of the waste acid is desired. In this paper, we present our ideas to regenerate it to start such a R&D.

超伝導空洞表面処理用電解研磨液の廃液再生法の開発

1. はじめに

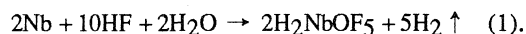
超伝導加速空洞は、表面抵抗が常伝導空洞に比べ5~6桁程小さく、空洞壁の熱損失が極めて少ない。また、それ由、空洞内に大きなストアードエネルギーが蓄積可能となり高電界が発生でき、加速器をコンパクト化することができる。この事は、CW運転で特に重要となる。これらの特徴から、超伝導加速空洞は、最近日本原子力研究所で計画されているような長寿命放射性廃棄物の核破砕用中性線源(オメガ計画)としての大強度陽子超伝導リニアックや、DESYで開発が進んでいる電子・陽電子用リニアコライダ(TESLA) などへの応用が期待される。

超伝導空洞の性能を確保するのに、表面処理技術が非常に重要な位置を占めており、KEKではその関連の研究が精力的に行われている。最近の研究では、30 MV/m 以上の高電界を発生させるためには電解研磨が重要な役割を果たしていることが明らかになった[1]。ニオブ超伝導空洞の電解研磨では、高濃度の硫酸、沸化水素酸の混酸を使用している。これまでその廃液は、廃液業者により焼却処理されて来た。将来期待される超伝導空洞の大型プロジェクトでは、地球環境保全を十分考慮に入れる必要があり、この廃液の処理法に対処する必要がある。本論文では、環境保全、リサイクルの考えを貫徹するために、電解研磨液の再生・再利用、また、その中に溶解しているニオブをも回収し、再利用する道を切り開くべく、そのアイデアを示す。この方法が実現すれば、超伝導空洞の電解研磨液と同じように沸酸を含むエッチング液のような廃液処理にも有効であり、工業的にも極めて

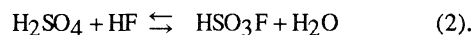
重要な技術が確立できると期待される。

2. ニオブ製超伝導空洞の電解研磨液の寿命

最初にニオブ電解研磨液の特性について述べる。ニオブ製超伝導加速空洞の電解研磨では、濃硫酸 (>96%) : 沸化水素酸 (46%) = 10 : 1 の体積比の混酸が使用されている。この研磨液を使った電解研磨では、次の電気化学反応が起こり、ニオブが研磨液に溶解する。



この反応では、研磨液の大半を占める硫酸が消費されないことに注目すべきである。沸化水素酸と水のみが消費される。水は、46%沸化水素酸中に十分存在するので、研磨液の寿命は沸化水素濃度で決まる。また、電解研磨液中では、硫酸と沸化水素は次の化学平衡にあることが知られている[2]。



ここで、右辺の HSO_3F は沸化硫酸(フルオロ硫酸とも呼ばれている)と呼ばれ、市販されている。トリスタン超伝導空洞の開発期には(2)式の反応を利用した電解研磨液の再生法が開発された[2]。すなわち、沸化硫酸を添加することで消費された沸化水素を供給できる。沸化水素酸を直接添加する方法でもある程度の再生は可能であるが、沸化水素酸中に含まれる水が液組成や、研磨液の粘性に影響して電解研磨条件を損ねる。しかし、沸化硫酸の添加では、電解研磨液中の水を吸収して沸酸と硫酸になるので特に粘性などに悪影響を及ぼすことなく再生できるメリットがある。このような液再生法で研磨液は、

ニオブの溶解量で10g/Qまで使用されている。

3. 大型超伝導リニアックでの研磨液の廃液量の評価

次に、大型超伝導リニアックの建設で消費される電解研磨液の廃液量を評価するために以下の二つの場合を考える。

1) 原研中性子科学研究用超伝導陽子リニアック

簡単のために総数(304台)全てが、 $\beta=0.886$ の5連超伝導空洞と考える。これにより若干オーバーエスティメイト(最大で20%)になるが、今はそれ程精度のある議論は必要ない。空洞の内面積は、トリスタン508 MHzの5連超伝導空洞(3 m²)からスケールすると2.15 m²である。電解研磨でニオブを100 μ m除去すると仮定すると、全空洞でのニオブ(密度は8.54 g/cm³)の溶解量は、

$$\begin{aligned} W_{\text{total}} &= 304 \times 2.15 \times 10^4 \times 100 \times 10^{-4} \times 8.54 \\ &= 558174.4 \text{ g} \\ &= 560 \text{ kg} \end{aligned}$$

となる。現状では、電解研磨液寿命はニオブ溶解量で10 g/Qであるので、必要な研磨液量は約56m³となる。現在、その薬品代と廃液処理費を合わせて1m³当たり100万円の費用がかかる。また、その建浴に40万円(2人x3日)の労働コストがかかる。これらを合わせると研磨液に関する全体のコストは、7840万円となる。また、その廃液に溶解しているニオブを材料費(60円/g)に換算すると、3350万円となる。電解研磨液の完全再生法が確立できて1m³の研磨液で済ますことができ、また、溶解ニオブが完全回収できれば約1.1億円のコストセービングに繋がる。また、言うまでもなく、焼却処理による環境破壊を止めることができる。

2) TESLAの場合

ここでは、1300 MHzの $\beta=1$ の9連空洞を少なくとも2万台必要(250 GeV x 250 GeVの場合)とする。空洞1台の内表面積は、0.90 m²である。ニオブの全溶解量は、

$$\begin{aligned} W_{\text{total}} &= 20000 \times 0.90 \times 10^4 \times 100 \times 10^{-4} \times 8.54 \\ &= 15372000 \text{ g} \\ &\approx 15.4 \text{ t} \end{aligned}$$

になる。上記と同様の計算をすると必要研磨液量は、1540 m³と膨大な量になる。したがって、完全液再生法が確立できれば、約31億円のコストセービングと環境破壊を防ぐことができる。

4. 電解研磨液の再利用法及びニオブの回収法についてのアイデア

さて、如何にして電解研磨液から濃硫酸や沸酸を抽出し、さらに溶解ニオブをも回収するか我々のいくつかのアイデアを示そう。電解研磨液からその液組成を壊すことなく回収するためには、拡散透析法や、電気透析法、蒸発分溜法、溶媒抽出法、イオン交換法、吸着法など既存の方法だけでは満足なものがない。ここでは、そ

れら既存の方法に工夫を加えた新しい方法を提案する。

(1) 電気透析式PH調整法

図1に示すように、電解研磨廃液を電気透析式PH調整槽2に導入してPHをアルカリ側に移行させ、研磨廃液中の溶解ニオブを金属水酸化物として凝集させ、フィルター8でニオブ凝集物として回収する。そして、そのニオブ除去液を再び電気透析式PH調整槽2に環流する。電気透析式PH調整槽2は、2つの陰イオン透過膜で三つの領域に分割されており、中間の領域に研磨廃液を導入する。他の二つの領域には、一方に陰極をもう一方に陽極を配置し、陽極側にはフィルター8より環流するニオブ除去液を導入する。陰極側には水酸化ナトリウム溶液等のアルカリ性の電解液を満ち、陽極と陰極間に電圧を負荷することで電解研磨廃液中のSO₄²⁻、F⁻等の陰イオンは電気透析により陽極側に移動し、一方、陰極側より研磨廃液にOH⁻イオンが流入し、研磨廃液は中性の方向に移行し、さらに電気透析を継続することが可能である。多くのニオブイオンはアルカリ側で溶解度の低い水酸化物となり沈殿する。この処理により、研磨廃液の中の酸は回収酸性水として回収し、ニオブはフィルターで水酸化物として回収する。

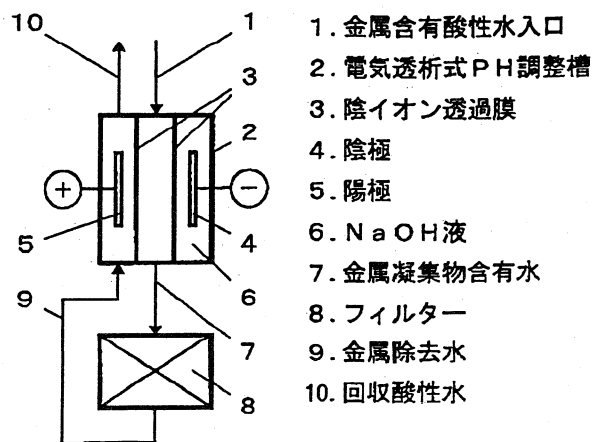


図1. 電気透析式PH調整法の概念図

(2) 拡散透析と電気透析の組み合わせ法

図2に示すように、電解研磨廃液を拡散透析膜を通過させてニオブ金属イオンを濃縮し、続いて電気透析にてさらに濃縮する方法である。廃液の酸濃度が低下するとニオブ金属が析出する可能性があり、それをフィルターで除去して電気透析槽に環流し、さらに拡散透析槽に環流し、回収酸として取り出す。この方法によれば余分な廃液は発生せず、酸と金属が回収できる可能性がある。

(3) 電気透析の二段組合せ法

図3に示すように、一段階目に陰イオン交換膜と水素イオン透過膜を用いて、研磨廃液中の酸を回収する。ただし、酸回収側に水を用いず最初は新電解研磨液を満ちしておき、順次電気透析で抜き出てくる分を回収する。

一方、研磨廃液中のニオブが濃縮されるために、それを二段目の陽イオン交換膜を用いた電気透析槽でニオブ金属イオンを取り除き、透過してきた側でさらに濃縮し、凝集したニオブ金属をフィルターにて捕集する。

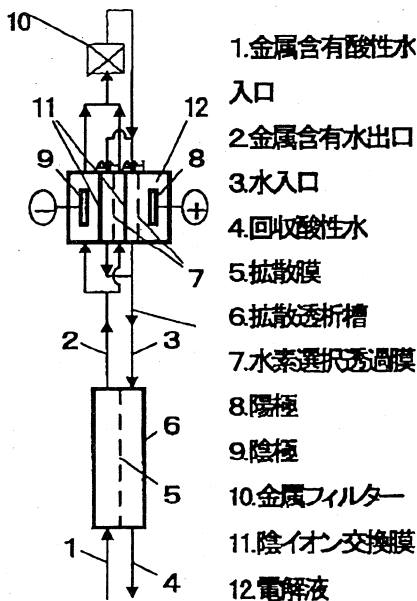


図 2. 拡散透析と電気透析の組合せ法の概念図

解研磨廃液を凍らせて、金属を溶液側に濃縮する方法が考えられる。ニオブの電解研磨液では、HFの融点は -83°C であり、硫酸の融点はそれぞれの含有水に応じて、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (-62°C)、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (-54°C)、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (-38.9°C)、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($+8.62^{\circ}\text{C}$)、 H_2SO_4 ($+10.36^{\circ}\text{C}$)である。したがって、徐々に冷却すれば最初に硫酸が凍結し、液側にニオブとHFが濃縮し、さらにHFが凍結し、液側にニオブが濃縮すると言ったことが考えられる。

5. 今後の方針

以上超伝導加速空洞の電解研磨液の再利用、並びにそこに溶解するニオブの回収法を考えた。既存の方法では、ニオブの回収効果が期待できず、上記の提案のような新たな方法が必要である。上記の提案の内どの方法が最も適合性があるかについて今後、システムを試作して実験的検証を行う。

参考文献

[1] K.Saito et. al., in the Proc. of the 22nd LINAC Meeting in Japan, Sendai, 1997, P.50.
 [2] K.Tajiri et. al., in the Proc. of the 12th LINAC Meeting in Japan, Tokaimura, 1987, P.39.

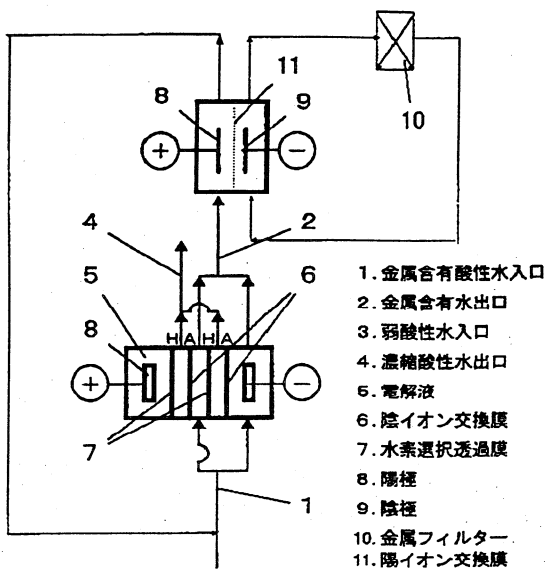


図 3. 電気透析二段階法の概念図

(4) 加圧浸透と電気浸透の組合せ法

図 4 に示すように、加圧浸透で電解研磨液から酸を回収する一方で、残液に濃縮されたニオブイオンをイオン交換膜を用いた電気透析で抜き出し、さらに濃縮し凝集させてフィルターにて捕集する。

(5) 凍結濃縮法

以上は、膜を用いた回収法であるが、膜の耐久性が必ずしも保証されない。膜を使わない方法として低温で電

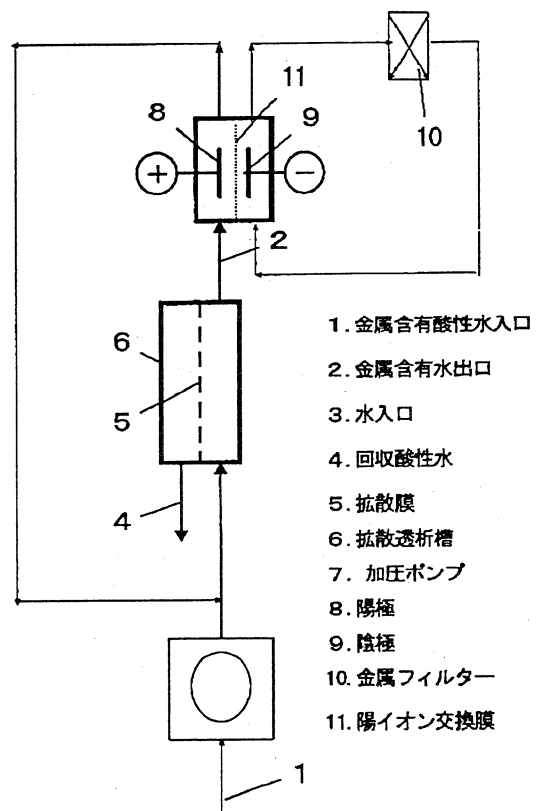


図 4. 加圧浸透と電気浸透の組合せ法の概念図