溶融塩化物中からのセレン回収に関する基礎研究

A study on the recovery of selenium from molten chloride salts

*坂村 義治，村上 毅，魚住 浩一
電中研

溶融 LiCl-KCl 共晶塩中におけるセレンの酸化還元挙動を電気化学的に調べた。そして、様々な電極材料に関して、Se^{2-}イオンを陽極で酸化して析出させる回収法の検討を行った。

キーワード：セレン，溶融塩化物，陽極析出

1. 緒言

研究開発プログラム「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」の下で、ガラス固化体からの長半減期核分裂生成物（^{135}Cs, ^{79}Se, ^{107}Pd, ^{93}Zr）の分離技術が研究されている。ガラス含有成分を取り出すために、ガラス固化体を溶融塩化物中で還元すると[1]、セレンは Se^{2-}イオンの形態で塩中に溶解する。そこで本研究では、セレン回収法を検討するために、代表的な溶融塩である共晶組成の LiCl-KCl 中で、セレンの酸化還元挙動を様々な電極材料を用いて調べた。また、ガラス固化体の還元に伴って、O^{2-}イオンも塩中に溶解するため、その影響についても調査した。

2. 実験方法

Al_2O_3 るつぼに LiCl-KCl 共晶塩（Li/K=59/41 モル比）を装荷し、高純度アルゴンガス雰囲気下で 450℃に加熱して塩を溶融した。次に、金属 Se を陰極として電解を行い、“$Se + 2e^- \rightarrow Se^{2-}$”の反応により、Se を塩中に溶解した。そして、グラッシーカーボン(GC)、Au、Pt、W、Ni、Cu を電極として電気化学測定（サイクリックボルタモグラム (CV) の測定）を行い、さらに定電位電解による Se 回収を試みた。

3. 結果および考察

図 1 は、金属 Se を陰極溶解した塩中で測定した GC と Cu 電極の CV である。カーボンは Se と化合物を形成せず、-0.10 V に金属 Se の析出ピーク、電位を折り返した後の-0.26 V に金属 Se の溶解ピークが見られた。それらよりも卑な電位には緩やかなピークが存在し、Se と同族元素である硫黄の挙動[2]から類推すると、Se_2^{2-}イオンの生成を示唆する電流と考えられた。Cu 電極の場合には、安定なセレン化物 Cu_2Se の生成・分解に対応するピーク対が見られた。そして、定電位電解により、カーボン及び Cu 陽極で金属 Se 及び Cu_2Se をそれぞれ回収できることを確認した。また、各電極材料の CV からは、セレン化物は、GC, Au < W, Pt < Ni, Pb, Cu の順に形成しやすいことが分かった。

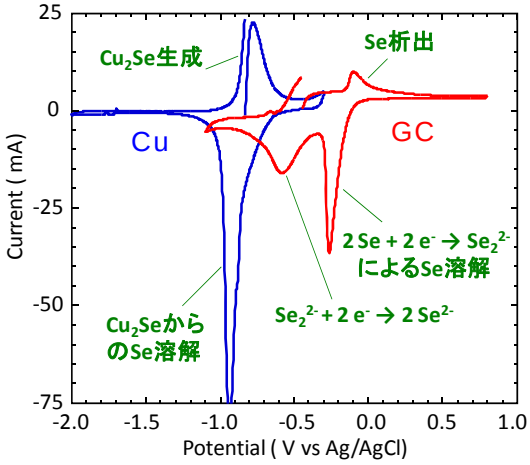

図1　Seを溶解したLiCl-KCl塩中でのCuとGC電極のサイクリックボルタモグラム (0.28 wt%-Se, 0.1 V/s, 450℃)

謝辞　本研究は、総合科学技術・イノベーション会議により制度設計された革新的研究開発推進プログラム（ImPACT）により、科学技術振興機構を通して委託されたものです。

参考文献

[1] T. Nohira, K. Yasuda and Y. Ito, *Nature Mater.*, 2 (6), 397-401 (2003)
[2] D. Warin, Z. Tomczuk and D.R. Vissers, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1), 64-70 (1983).

*Yoshiharu Sakamura, Tsuyoshi Murakami and Koichi Uozumi
Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)