

熔融 CaCl_2 中からのセレン回収に関する電気化学的検討

An electrochemical study on recovery of selenium dissolved in molten CaCl_2

*坂村 義治, 村上 毅, 魚住 浩一

電中研

820℃の熔融 CaCl_2 中に Na_2Se を溶解し、様々な電極材料における Se の酸化還元挙動を調べた。そして、Ni を陽極として電解することにより、液体 Ni-Se 合金として Se が回収されることを確認した。

キーワード：セレン，熔融塩， CaCl_2 ，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、ガラス固化体から長半減期核分裂生成物 (^{135}Cs , ^{79}Se , ^{107}Pd , ^{93}Zr) を分離する技術を開発している。ガラス固化体を熔融塩化物中で還元処理すると[1]、Se は Se^{2-} イオンの形態で塩中に溶解する。これまでに著者らは、代表的な熔融塩である共晶組成の LiCl-KCl (450℃) 中で Se の酸化還元挙動を調べ、適切な Se 回収法を検討した[2]。本研究では、酸化物還元プロセスで広く利用されている CaCl_2 (820℃) を熔融塩の対象とした。

2. 実験方法

MgO るつぼ (φ58 mm) に CaCl_2 を 75.04 g 装荷し、高純度アルゴンガス雰囲気下で 820℃に加熱して熔融した。そして、 Na_2Se (Alfa Aesar, 99.8%) を添加して Se^{2-} 濃度を調整し、グラッシーカーボン(GC)、Au、Pt、W、Ni、Cu を電極に用いて電気化学測定を行い、さらに定電位電解による Se 回収を試みた。なお参照電極には、Vycor ガラス片閉管に LiCl-KCl -1 wt%AgCl を入れて Ag 線を浸した構造の Ag/AgCl 電極を用いた。

3. 結果および考察

図1は、 Na_2Se を溶解した CaCl_2 中で測定した GC と Ni 電極のサイクリックボルタモグラム (CV) である。カーボンは Se と化合物を形成せず、+0.6 V 付近に Se の生成ピークが見られた。820℃では Se は気体であるが、電位の折り返し後に Se の溶解に対応する還元ピークが見られることから、Se は吸着するなどして電極表面に留まっていることが推定された。Ni 電極の場合には、セレン化物の生成・分解に対応するピーク対が 0.0 V 前後に見られる。塩中から Se を回収するため、CV より最適な電極材料と考えられる Ni 電極を用いて+0.2 V で定電位電解を行った結果、銀色の析出物が得られた (図1写真)。析出物は、XRD 分析により Ni_3Se_2 と同定され、その形状から、820℃にて析出した液体合金が加熱炉外で固化したものと推定された。

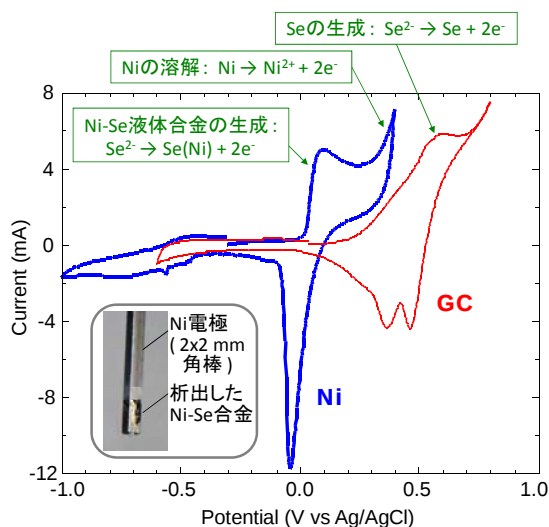


図1 CaCl_2 - Na_2Se 中で測定したNiとGC電極のサイクリックボルタモグラム (0.128 wt%-Se, 0.1 V/s, 820℃)。挿入写真は、+0.2 Vでの定電位電解でNi電極に析出したNi-Se合金。

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議が主導する革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) の一環として実施したものです。

参考文献

- [1] 片所優宇美, 安田幸司, 野平俊之, 第48回熔融塩化学討論会講演要旨集, p. 19-20, 2016年11月24-25日, 新潟大学.
- [2] 坂村義治, 村上毅, 魚住浩一, 日本原子力学会 2016年秋の大会, 3F14, 2016年9月7-9日, 久留米シティプラザ.

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