

溶融 LiCl-KCl 中における Si-Zr 合金の電気化学挙動

Electrochemical behavior of Si-Zr alloy in LiCl-KCl melt

*村上 毅, 坂村 義治, 魚住 浩一

一般財団法人電力中央研究所

抄録 溶融 LiCl-KCl 中(450°C)における Si-Zr 合金の電気化学挙動を検討した。その結果、Si-Zr 合金の陽極酸化により、SiCl₄ ガス発生と共に Zr は溶融塩中に溶解することが確認された。

キーワード：分離変換、長寿命核分裂生成物、Si-Zr 合金、溶融塩

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寿命核分裂生成物 (LLFP: ⁹³Zr, ¹³⁵Cs, ⁷⁹Se, ¹⁰⁷Pd) の分離技術が研究されている。分離手法として、まず溶融塩中でガラス固化体を電解還元または化学還元し、次に、得られた還元生成物 (Si-LLFP 合金) を陽極として電解することで、LLFP をその電気化学特性に応じて分離回収するプロセスが考えられる (図 1)[1, 2]。本研究では、後段の Si-LLFP 合金を陽極とした溶融塩電解プロセスの構築を目指している。まず LLFP の一つである Zr の分離回収法について検討するために、溶融 LiCl-KCl 中において Si-Zr 合金からの Zr 溶出試験を実施した。

2. 実験

すべての試験はアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。電解浴にはアルミナ坩堝中で溶融した共晶組成の LiCl-KCl (58.8:41.2 mol%) を用いた (浴温 450°C)。電気化学測定は 3 電極方式で行い、作用極には Ta 線でリードをとった ZrSi₂ 合金板 (5×18×2 mm, 0.688 g) を使用した。対極にはカーボンロッドを、参照極には Ag/AgCl 電極を用いた。

3. 結果考察

まず ZrSi₂ 合金からの Zr の選択的溶出 ($ZrSi_2 \rightarrow 2Si + Zr^{4+} + 4e^-$) を試みるために、Si の陽極酸化 ($Si + 4Cl^- \rightarrow SiCl_4 + 4e^-$)[3] が進行しない -0.2 V (vs. Ag/AgCl) において定電位電解を行った。しかし、電解開始後約 190 秒で電流値が 0.5 mA 以下となり、Zr の選択的溶出速度は非常に遅いことが分かった。次に、Zr と Si を共に陽極酸化 ($ZrSi_2 + 8Cl^- \rightarrow Zr^{4+} + 2SiCl_4 + 12e^-$) するために、より貴な電位 (0.5 V) での定電位電解を実施した。電解開始直後に約 130 mA であった電流は、400 秒後に約 30 mA まで徐々に減少し、その後は電解終了時 (約 5000 秒) までほぼ一定であった。電解前後での ZrSi₂ 合金の重量減少量は 0.024 g であり、電解後の浴塩を ICP により分析した結果、溶融塩中への Zr 溶出が確認された。以上の結果より、ガラス固化体の還元生成物 (Si-LLFP 合金) からの Zr 分離回収法として、Zr を Si と共に陽極酸化することで、生成した SiCl₄ (沸点 57.6°C) は気相に移行させ、溶融塩中に溶出した Zr を陰極で回収する手法が考えられた。

謝辞 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、楊肖、安田幸司、野平俊之、第 47 回溶融塩化学討論会講演要旨集、p64-65 (2015)。

[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。

[3] 村上毅、坂村義治、魚住浩一、第 48 回溶融塩化学討論会講演要旨集、p101-102 (2016)。

*Tsuyoshi Murakami, Yoshiharu Sakamura and Koichi Uozumi

Central Research Institute of Electric Power Industry

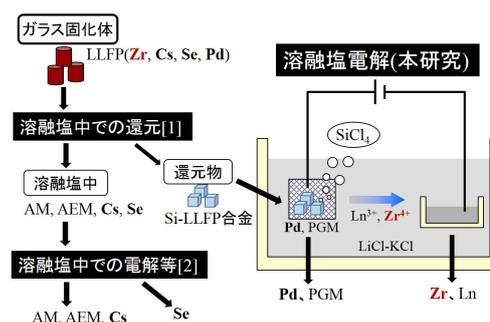


図 1 ガラス固化体中の長寿命核分裂生成物 (LLFP) の分離回収法。AM: アルカリ、AEM: アルカリ土類、PGM: 貴金属、Ln: ランタニド