

燃料デブリのフッ化処理における LiF-NaF-KF 熔融塩へのフッ化ジルコニウムの溶解挙動

Dissolution behavior of ZrF_4 in molten LiF-NaF-KF after fluorination of fuel debris

*松浦 治明¹, 佐藤 忠義¹, 秋山 大輔², 佐藤 修彰²

¹ 東京都市大学, ² 東北大学

燃料デブリの処理法として熔融塩電解による乾式処理法を検討している。同処理法において熔融塩電解プロセスの前工程となる、選択溶解プロセスについて検討している。本研究では、デブリを熔融塩へ導入する際に LiF-NaF-KF(FLiNaK)塩への溶解が懸念される Zr について着目しその溶解挙動を検討した。

キーワード：燃料デブリ、熔融塩、フッ化物、ジルコニウム、溶解

1. 緒言

東京電力福島第一原子力発電所での事故により発生した燃料デブリの処理方法が廃炉に向けた課題の一つになっている。処理方法として従来の燃料再処理に用いられている湿式法と比較して臨界管理上の制約が緩和され、オンサイトでの処理も実行できる利点を持つ乾式処理プロセスが期待されている。本研究で検討されている乾式処理プロセスでは、デブリをフッ化後に FLiNaK へ導入し熔融塩電解法を用いて U を取り出す工程が提案されている。フッ化工程に関しては、先行研究が進められており、その一つに U と Zr 共存下でのフッ化が実施された^[1]。その結果から U のフッ化と同時に、 ZrF_4 への Zr のフッ化も確認されたことから、 ZrF_4 の FLiNaK への溶解が懸念されるため、FLiNaK への ZrF_4 の溶解挙動に関して実験を行った。

2. 実験方法

LiF、KF、NaF をそれぞれ 46.5:42:11.5mol%^[2]で混合し、Ar 雰囲気グローブボックス(以下 GB)内の電気炉にて 800℃まで昇温後、6 時間保持して溶解した。炉冷後、固化した試料を取り出し、タングステンカーバイド製のルツボで粉碎して FLiNaK とした。次に、 ZrF_4 をグラッシーカーボン(GC)製のルツボに入れ、作製した FLiNaK を上から被せ熔融塩溶解実験 (MSDE) を行った。温度、濃度を変化させて同様の実験を行い、試料を調製した。濃度は ZrF_4 :FLiNaK=1:99, 3:97, 5:95, 10:90(mol%)とし、温度は 800 および 600℃で実施した。試料を GB 内の電気炉にて温度条件まで昇温させ、6 時間保持後、室温まで炉冷後に試料を取り出した。この試料の上部と下部について、蛍光 X 線分析(XRF)を用いた Zr の定量により FLiNaK 中での Zr の分布を求めた。また、試験後の試料について、示差熱天秤(TG-DTA)で融解、凝固挙動を、X 線回折(XRD)を用いて相関係を調べた。

3. 結果・考察

温度条件 600、800℃では共に試験前後で試料の重量減少があり、TG-DTA で分析した結果 700℃より高温での ZrF_4 の急激な質量減少を確認できた。このことから熔融塩溶解実験を高温で実施すると ZrF_4 が体系外へ消失することが分かった。これにより溶解工程での ZrF_4 の揮発性を利用して温度条件を変化させることで体系外への Zr の分離が可能であることが示唆された。しかし、XRF 分析から試料内に依然として Zr のピークが確認され、全量が系外に消失せず、 ZrF_4 よりも安定な化学形態へ変化し熔融塩へ溶解している可能性も示唆される。別途実施した TG-DTA の結果よりそれらの試料には FLiNaK 以外の複数の凝固点が認められた。加えて、Fig. 1 に示したように、FLiNaK 内に ZrF_4 相は確認できず、代わりに K_3ZrF_7 もしくは Li_3ZrF_7 の結晶相が認められた。TG-DTA で確認された数点の凝固点は K_3ZrF_7 あるいは Li_3ZrF_7 と FLiNaK の共晶によるものだと考えられる。

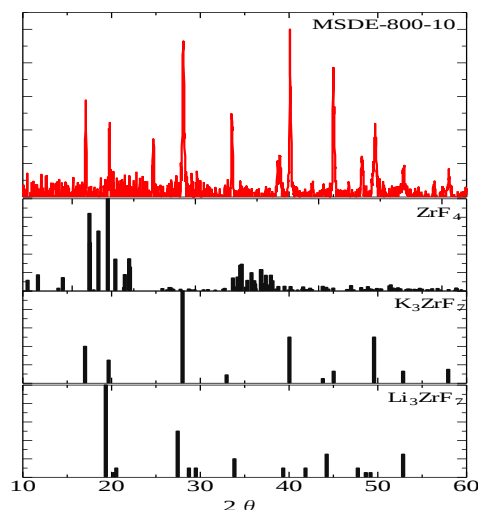


Fig. 1 XRD 結果：熔融塩溶解実験試料
温度条件 800℃、濃度条件 10mol%

参考文献

[1] T.Ono, N.Sato, A.Nezu, T.Uchiyama, H.Matsuura, *ECS Trans.* 75, 87-93(2016)

[2] Ernest M.Levin, Carl R.Robbins, Howard F.McMurdie, *Phase Diagram for Ceramists* 432 (1964)

本研究は JSPS 科研費 JP15K0665 と「物質・デバイス領域共同研究拠点」における「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」の次世代若手共同研究プログラムの助成による成果の一部である。

* Haruaki Matsuura¹, Tadayoshi Sato¹, Daisuke Akiyama² and Nobuaki Sato²

¹Tokyo City Univ., ²Tohoku Univ.