溶融 $CaCl_2$-LiCl を用いた燃料デブリ中 Zr の電気化学的回収

Electrochemical recovery of Zr from fuel debris using molten $CaCl_2$ – LiCl

*長澤巧弥[1]、江森達也[1]、上原章寛[2]、松浦治明[1]

[1]東京都市大学、[2]量子科学技術研究開発機構

東京電力福島第一原子力発電所事故によって燃料デブリが生成し、この処理方法として溶融塩電解法を応用した方法が提案されている。本研究では $CaCl_2$-LiCl 浴を用いて Zr の電気化学的挙動の調査を行った。Zr の還元が Ca との合金として貴側で生じることを確認した。

キーワード：燃料デブリ、溶融塩、電気化学、ジルコニウム、$CaCl_2$-LiCl

1. 緒言

東京電力福島第一原子力発電所事故によって燃料デブリが生成し、燃料デブリ中ウランの選択的回収の際に、乾式による溶融塩電解法を応用した方法が提案されている。燃料デブリ処理の際に、燃料デブリ中のジルコニウムがウランの酸化還元電位より貴側で還元するため、ウランの選択的回収が行えず、その前段階として、ジルコニウムの回収の必要がある。本研究では、$CaCl_2$-LiCl 浴を用いたジルコニウムの電気化学的挙動の調査を行った。

2. 実験方法

アルゴン循環グローブボックス内で、$CaCl_2$ と LiCl を共晶組成比(35:65)で秤量し 700℃で溶融させ、その塩に ZrF_4 を 1wt%添加した。このとき添加した ZrF_4 は、99.9%濃度の標準試料を用いた。添加後、作用極（モリブデン 2mm）、参照極（LiCl-KCl-AgCl）、対極（グラッシーカーボン 5mm）の 3 本の電極をセットし、電気化学アナライザーを用いて温度 600℃で電気化学測定を行った。測定方法はサイクリックボルタンメトリー法（以下 CV）とリニアスイープボルタンメトリー法（以下 LSV）を用いた。

3. 結果と考察

まず始めに浴塩のみでの CV 測定を行ったところ、Ca の還元が-2.2V より行われていることを確認した。次に $CaCl_2$-LiCl 浴に ZrF_4 を 1wt%添加し測定を行ったところ、Zr(IV)→Zr(II)の還元反応が-0.77V、酸化反応が-0.18V、Zr(II)→Zr(0)の還元反応が-0.90V、酸化反応が-0.83V で確認できた。そして Ca の還元が浴塩のみと比べて 1.0V 貴側で見られるようになった。これは別途実施している LiCl-KCl 浴を用いた実験結果[1]と大きく異なる特徴である。$CaCl_2$-LiCl 浴に $ZrCl_4$ を用いて測定を行った場合も Ca の還元電位が貴側へ移行したことを確認した。その結果より Ca の貴側への移行はフッ化物イオンの影響ではなく Zr の影響であると考えられる。Zr の還元の様相を詳しく知るために、定電位電解直後に酸化電位へ走査を行う LSV を用いて酸化挙動の確認を行い、図 1 の結果が得られた。この結果から-0.90V より卑な電位にて電解した時、２つのピークが-0.70V から-0.60V の間に確認されるようになった。これは Zr(II)→Zr(0)の還元の際に Ca が共に還元されている可能性を示唆している。ZrF_4 は $ZrCl_4$ に比べ $CaCl_2$-LiCl 浴に対する共存性を上げる効果は認められたが、ジルコニウムの電解還元はかなり貴な電位にて開始され Ca の合金として回収されるため、この特徴がウランとの電解による分離に有利に働くかどうかは更なる検討が必要である。

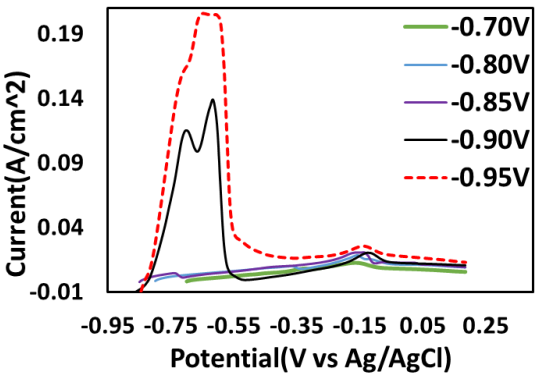


図１　ZrF_4 を 1wt%$CaCl_2$-LiCl 浴に添加した場合の定電位電解直後に酸化側に電位を走査した際の電流変化

参考文献

[1]江森達也他、2019 年日本原子力学会春の年会

*Takumi Nagasawa[1], Tatsuya Emori[1], Akihiro Uehara[2], Haruaki Matsuura[1]

[1]Tokyo City University, [2] National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology.