

柔軟性の高い MA 回収・核変換技術の開発

(12) Si 電極を用いた熔融塩からの希土類電解抽出と回収物のガラス化

Development of highly flexible technology for recovery and transmutation of minor actinide

(12) Electrolytic extraction of rare-earth elements on Si cathode from molten chlorides and vitrification of rare-earth silicide

*坂村 義治, 村上 毅, 飯塚 政利

電力中央研究所

MA 含有燃料の乾式再処理技術開発の一環として、熔融塩中に蓄積した希土類 FP を Si 電極上に電解抽出してガラス固化体に転換するための基礎試験を Ce を用いて行い、その技術的成立性を確認した

キーワード：金属燃料，乾式再処理，MA 核変換，廃棄物低減，電解抽出，希土類元素，ケイ化セリウム，ガラス化

1. 緒言

乾式再処理では使用済燃料に含まれるアクチノイドを熔融塩中に溶解し、電解により陰極に析出させて回収する。この時、希土類 FP は塩化物が安定であるため、熔融塩中に残留して分離される。本研究は、FP が蓄積した熔融塩の処理技術開発の一環として、希土類 FP を Si 電極を用いて熔融塩中から除去し、地層処分に適したガラス固化体に転換するためのプロセスを確立することを目的とした。本プロセスの利点は、ガラスの主成分である Si を電極として用いているため、希土類 FP と Si をいっしょにガラス化できることである。

2. 実験方法

(1) Si 電極を用いた熔融塩中からの Ce 電解抽出：希土類元素の代表として Ce を試験に用いた。450°C の LiCl-KCl 熔融塩中に CeCl_3 を溶解し、Si 板 (0.5 mm 厚、n-type の Si ウエハ) を陰極、Ce 金属を陽極として 200 mA で定電流電解を行った。陰極では、 $\text{Ce}^{3+} + 2 \text{Si} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{CeSi}_2$ の反応により Ce が析出する。

(2) CeSi_2 のガラス化：回収した CeSi_2 析出物は、まず大気中 1000°C で 2 h 加熱して酸化した。これは酸化ホウ素との反応による Ce ホウ化物の生成を防止するためである。次に、酸化後の試料とガラス材料 (SiO_2 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2O 、 CaO) を Al_2O_3 タンマン管内に装荷して、大気中 1100°C まで加熱した。

3. 結果および考察

図 1a は電解後の Si 電極の写真で、熔融塩に浸かっていた部分に CeSi_2 が一様に析出して濃灰色に変色したことが分かる。この Si 電極を蒸留水で洗浄して白色の付着塩を除去すると、図 1b の CeSi_2 (XRD 分析により同定) が表面から脱落し、容易に回収することができた。重量変化から計算された電流効率は、ほぼ 100%であった。なお、回収後の Si 基板は電解に再利用することができる。

図 2 はガラス化試験の生成物を Al_2O_3 タンマン管から取り出した様子である。生成物はガラス質で、黒色の濃淡が見られたが、ICP-AES による化学分析では、上部にはタンマン管材料である Al が多く含まれていたものの、全体として組成は同様であった。XRD 分析では、小さな SiO_2 ピークが 1 つ存在していたものの、ガラス化していることが確認された。SEM-EDX 分析では、微視的には、Ce 濃度が高い細かな白色の相、および Si 以外の金属元素濃度が低い暗色の相が観察された。一連の試験結果から、熔融塩中の Ce を Si 電極で回収してガラスに転換できることが示された。

※本報告は、文部科学省原子力システム研究開発事業「柔軟性の高い MA 回収・核変換技術の開発」の成果である。

*Yoshiharu Sakamura, Tsuyoshi Murakami and Masatoshi Iizuka, CRIEPI

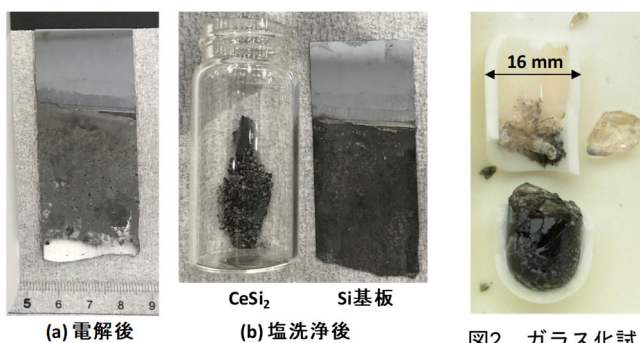


図1 LiCl-KCl-CeCl₃中での電解後のSi陰極：(a) 電解後のSi電極、(b) 純水による塩洗浄後に回収されたCeSi₂とSi基板

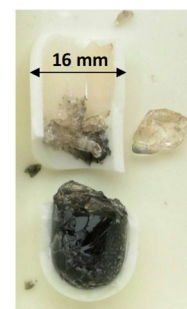


図2 ガラス化試験の生成物 (Al_2O_3 タンマン管を割って回収)