Si 電極による溶融 LiCl-KCl からの希土類の電解回収

Electrochemical recovery of rare earths by using Si cathode in LiCl-KCl melt

*村上　毅[1]，坂村　義治[1]，魚住　浩一[1]，飯塚　政利[1]
[1]電中研

Si 電極を用いて、溶融 LiCl-KCl 中からの希土類(Ce)電解回収試験を実施した結果、電極として使用した Si をほぼ全て Ce シリサイドとすることができた。このことから、シリサイドの酸化物転換及びガラス化により乾式処理で発生する塩廃棄物の減容を図るプロセスを簡略化できる条件が見出された。

キーワード： Si、希土類、乾式処理、塩廃棄物、LiCl-KCl

1. 緒言

使用済高速炉金属燃料(U-Pu-Zr 合金)の乾式処理では、溶媒(溶融 LiCl-KCl)中に核分裂生成物(FP)が蓄積する。この FP を回収し安定固化する手法として、次の新規な塩処理法が提案されている[1-2]。①溶融 LiCl-KCl 中の希土類(RE)FP を、Si 電極を用いてシリサイドとして回収($RE^{3+} + xSi + 3e^- \rightarrow RESi_x$)。②シリサイドを未反応の Si 相から分離。③回収シリサイドを酸化しガラスに転換。④溶融 LiCl-KCl 中のアルカリ・アルカリ土類 FP をゼオライトに吸着させ、これを上記のガラスと混合してガラス結合ソーダライト(GBS)として安定化。この新規な塩処理法では、従来法(FP をすべて GBS として安定化)よりも廃棄体の減容が期待されている[3]。ここで、①において Si 電極を全てシリサイド化できれば②は必要なく、プロセスの簡略化が見込める。そこで本研究では、主要な希土類 FP である Ce を用いた電解試験を行い、Si 電極の全シリサイド化を試みた。特に、薄い板状 Si 電極を用いれば、短時間での全シリサイド化が期待されるが、機械的強度が低く電極として使用できないことが懸念されるため、全シリサイド化可能な Si 電極厚さや電解時間について検討した。

2. 実験

試験はアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。共晶組成 LiCl-KCl(LiCl : KCl = 58.8 : 41.2 mol%)に $CeCl_3$(~1mol%)を添加したものを電解浴とした(浴温 723 K)。Ce 電解回収試験は、板状の Si ウエハー電極を用いた定電位電解(-1.5 V(vs. Ag/AgCl))により行った。試験後の Si 電極を SEM-EDX 又は XRD により分析した。

3. 結果

厚さ~0.53 mm の Si 電極を用いて 18200 秒間の電解を行ったところ(RUN1)、電極表面及び内部にそれぞれ、緻密及びポーラスなシリサイド相が形成したが、電極中心部には未反応 Si が確認された(図 1(a))。そこで電解時間を 25000 秒、Si 電極厚さを~0.20 mm (RUN2)又は~0.22 mm (RUN3)として電解を行った。その結果、RUN2 では、わずかに未反応 Si が観察されたが、シリサイド形成が Si 電極中心部まで進行したことが分かった(図 1(b))。RUN3 後の Si 電極をすべて粉砕し XRD で分析した結果、Ce シリサイド(組成幅のある $CeSi_2$)に帰属されるピークのみが確認された。また Si 電極の重量増加から求めた Ce 回収の電流効率は 98%と高く、通電量に従って Si 電極が全てシリサイド化した場合の組成(Si/Ce=1.81)は XRD の結果と一致した。よって電解時間 25000 秒、Si 電極厚さ~0.2 mm において、Si 電極をほぼ全てシリサイド化できることが示唆された。今後、Si 電極厚さや電解時間等のパラメータを最適化する。

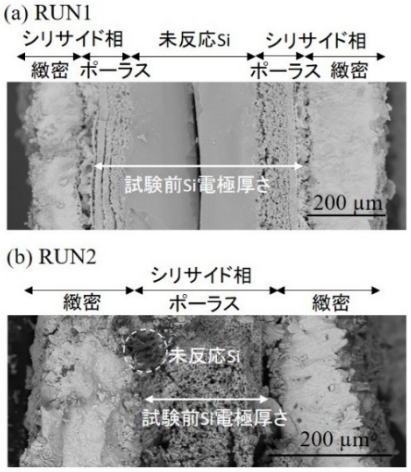

図1　電解後Si電極破断面のSEM像

参考文献 [1] 飯塚 他、日本原子力学会 2019 秋の大会、2I18. [2] 坂村 他、日本原子力学会 2020 年秋の大会、2I16. [3] 魚住 他、日本原子力学会 2020 年秋の大会、1F10.

*Tsuyoshi Murakami[1], Yoshiharu Sakamura[1], Koichi Uozumi[1], Masatoshi Iizuka[1], [1]CRIEPI