

JAERI-M
88-188

群分離法の開発
—白金族元素およびTcの使用済燃料
からの分離回収（文献調査）—

1988年10月

久保田和雄・土尻 滋・久保田益充

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力広済会資料センター（〒319-11茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1988

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 日立高速印刷株式会社

群分離法の開発

-白金族元素およびTcの使用済燃料からの分離回収(文献調査)-

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

久保田和雄・土尻 滋・久保田益充

(1988年9月9日受理)

使用済燃料中に含まれる白金族元素およびTcについて、その資源量、再処理工程における挙動および分離回収法に関する文献調査を行った。その要点を以下に示す。

- (1) 使用済燃料中に含まれる白金族元素は資源量としては我が国の総需要量に比較すれば少なく、また回収コストにも問題があるが、我が国はこれらの諸元素を殆ど輸入に依存していることから、その分離回収は重要と考えられる。
- (2) 白金族元素およびTcの分離回収については、不溶解残渣および高レベル廃液の双方について検討を行う必要がある。
- (3) 分離法としては、鉛抽出法、溶融金属抽出法、溶媒抽出法、イオン交換法、吸着法、沈殿法、蒸留法、電解還元法もしくはそれらの組合せが考えられる。
- (4) しかし、いずれの方法にも一長一短があり、今後の研究に依るところが大きい。

Development of partitioning method
-Separation and recovery of the platinum group elements
and technetium from spent fuel (literature survey)-

Kazuo KUBOTA, Shigeru DOJIRI and Masumitsu KUBOTA

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 9, 1988)

The literature survey was carried out on the amount of natural resources, behaviors in reprocessing process and in separation and recovery methods of the platinum group elements and technetium which are contained in spent fuel. The essential results are described below.

- (1) The platinum group elements, which are contained in spent fuel, are quantitatively limited, compared with total demand for them in Japan. And estimated separation and recovery cost is rather high. In spite of that, development of these techniques is considered to be very important because the supply of these elements is almost from foreign resources in Japan.
- (2) For recovery of these elements, studies of recovery from undissolved residue and from high level liquid waste (HLLW) also seem to be required.
- (3) As separation and recovery methods, following techniques are considered to be effective; lead extraction, liquid metal extraction, solvent extraction, ion-exchange, adsorption, precipitation, distillation, electrolysis or their combination.
- (4) But each of these methods has both advantages and disadvantages. So development of such processes largely depends on future works.

Keywords: Partitioning, Separation, Recovery, Platinum Group Elements, Technetium, Spent Fuel, High-Level Waste

目 次

1. 序 論	1
2. 白金族元素およびTc の天然資源、製鍊法および用途並びに使用済 燃料中の同位体組成および資源量	1
2.1 天然資源	1
2.2 製 鍊 法	2
2.3 用 途	2
2.4 使用済燃料中の白金族元素およびTc	3
2.5 回収コスト	3
3. ピュレックス法再処理工程における白金族元素およびTc の挙動	8
3.1 溶解工程における白金族元素およびTc	8
3.2 溶液中の白金族元素およびTc	8
3.3 TBP 中の白金族元素およびTc	10
4. 白金族元素およびTc の分離回収技術	25
4.1 分析的方法	25
4.2 鉛抽出法	27
4.3 溶融金属抽出法	28
4.4 溶媒抽出法	29
4.5 イオン交換法	32
4.6 吸着法(活性炭吸着)	33
4.7 沈殿法	34
4.8 蒸留法／煅焼法	35
4.9 電解還元法	35
4.10 その他の方法	35
5. 白金族元素およびTc の分離回収プロセス	97
5.1 鉛抽出法を中心とするプロセス	97
5.2 溶融金属抽出法によるプロセス	97
5.3 溶媒抽出法を中心とするプロセス	98
5.4 イオン交換法／抽出クロマトグラフィーを中心とするプロセス	98
5.5 電解還元法を中心とするプロセス	99
6. 結 論	108
参考文献	109
付録 白金族元素およびTc 分離回収技術一覧	113

Contents

1. Introduction	1
2. Natural resources, refining methods, uses, and quantities in spent fuel of the platinum group elements and technetium	1
2.1 Natural resources	1
2.2 Refining methods	2
2.3 Uses	2
2.4 Quantities in spent fuel	3
2.5 Separation and recovery cost	3
3. Behaviors of the platinum group elements and technetium in purex process	8
3.1 Behavior of these elements in dissolving process	8
3.2 Behavior of these elements in nitric acid	8
3.3 Behavior of these elements in TBP	10
4. Separation and recovery methods of the platinum group elements and technetium from spent fuel	25
4.1 Analytical method	25
4.2 Lead extraction	27
4.3 Liquid metal extraction	28
4.4 Solvent extraction	29
4.5 Ion-exchange	32
4.6 Adsorption	33
4.7 Precipitation	34
4.8 Distillation/Calcination	35
4.9 Electrolysis	35
4.10 Others	35
5. Separation and recovery processes of the platinum elements and technetium from spent fuel	97
5.1 Lead extraction process	97
5.2 Liquid metal extraction process	97
5.3 Solvent extraction process	98
5.4 Ion-exchange/Extraction chromatography process	98
5.5 Electrolytic process	99
6. Conclusion	108
References	109

Appendix Table of separation and recovery methods of the platinum group elements and technetium	113
---	-----

1. 序論

使用済燃料の再処理にともなって発生する高レベル放射性廃棄物の処理処分は、原子力開発上重要な課題である。昭和62年6月に原子力委員会が発表した原子力利用長期計画では、高レベル放射性廃棄物は、安定な形態に固化した後、地層処分することを基本方針とするとされているが、一方、「高レベル放射性廃棄物中に含まれる核種の半減期、利用目的等に応じた分離（群分離）を行い、有用核種の利用を図ると共に、長寿命核種の短寿命核種または非放射性核種への変換（消滅処理）を行うことは、高レベル放射性廃棄物の資源化とその処分の効率化の観点からきわめて重要な研究課題である」とも述べられている。特に有用核種の利用は、これまで原子力発電・再処理において厄介なゴミと考えられてきた高レベル放射性廃棄物を貴重な資源として見直そうとするものであり、資源として考えられる核分裂生成物の利用、分離法および経済性に関する研究が行われてきている^{1), 2)}。資源として考えられる核分裂生成物としては、Cs, Sr, Pm, Tc, Ru, Rh, Pd等が考えられるが¹⁾、本報では、Tcおよび白金族元素について、その分離法を中心として行った文献調査の結果を報告する。

白金族元素の使用済燃料からの回収については、米国の Pacific Northwest 研究所 (PNL) 等において、主として資源戦略上の理由から研究開発が行われてきている²⁾。本報では、まず、天然に存在する白金族元素の資源、製錬法、用途および使用済燃料中の資源量について簡単に記述し、次にピュレックス法再処理工程における白金族元素およびTcの挙動、並びに、その分離回収法について記述する。また、これまでに提案された分離回収プロセスについて、ペーパープランまで含めて示した。

なお、白金族元素とは周期律表Ⅷ族のRu, Rh, Pd, Os, IrおよびPtの総称であるが、使用済燃料中またはそれを再処理した際に発生する高レベル放射性廃棄物中に存在する元素はこのうちRu, RhおよびPdの3元素であるので、本報において白金族元素と言った場合には、これら3元素を指すこととする。

2. 白金族元素およびTcの天然資源、製錬法および用途 並びに使用済燃料中の同位体組成および資源量

2.1 天然資源

天然に存在する白金族元素は、通常一つの天然鉱物中に共存して、硫化物、ヒ化物、テルル化物または酸化物として存在する。Table 2.1に産地別の白金族元素の相対含有率を示す⁴⁾。この表から、鉱物中に存在する白金族元素の大部分が、PtおよびPdであることがわかる。白金族元素の天然資源は、その殆どがソ連、南アフリカおよびカナダに偏在している(Fig. 2.1)²⁾。全世界の白金族元素産出高は、例えばPdの場合84トン(1981年)であり、我が国はそのうち33トンを消費し、その殆どを輸入している。またRhについても、我が国の総需要は年間約1トンであるが、やはり輸入に依存している⁵⁾。米国においては、Pt, Pdお

1. 序 論

使用済燃料の再処理にともなって発生する高レベル放射性廃棄物の処理処分は、原子力開発上重要な課題である。昭和62年6月に原子力委員会が発表した原子力利用長期計画では、高レベル放射性廃棄物は、安定な形態に固化した後、地層処分することを基本方針とするとされているが、一方、「高レベル放射性廃棄物中に含まれる核種の半減期、利用目的等に応じた分離（群分離）を行い、有用核種の利用を図ると共に、長寿命核種の短寿命核種または非放射性核種への変換（消滅処理）を行うことは、高レベル放射性廃棄物の資源化とその処分の効率化的観点からきわめて重要な研究課題である」とも述べられている。特に有用核種の利用は、これまで原子力発電・再処理において厄介なゴミと考えられてきた高レベル放射性廃棄物を貴重な資源として見直そうとするものであり、資源として考えられる核分裂生成物の利用、分離法および経済性に関する研究が行われてきている^{1), 2)}。資源として考えられる核分裂生成物としては、Cs, Sr, Pm, Tc, Ru, Rh, Pd等が考えられるが¹⁾、本報では、Tcおよび白金族元素について、その分離法を中心として行った文献調査の結果を報告する。

白金族元素の使用済燃料からの回収については、米国の Pacific Northwest 研究所 (PNL) 等において、主として資源戦略上の理由から研究開発が行われてきている²⁾。本報では、まず、天然に存在する白金族元素の資源、製錬法、用途および使用済燃料中の資源量について簡単に記述し、次にピュレックス法再処理工程における白金族元素およびTcの挙動、並びに、その分離回収法について記述する。また、これまでに提案された分離回収プロセスについて、ペーパープランまで含めて示した。

なお、白金族元素とは周期律表VII族のRu, Rh, Pd, Os, IrおよびPtの総称であるが、使用済燃料中またはそれを再処理した際に発生する高レベル放射性廃棄物中に存在する元素はこのうちRu, RhおよびPdの3元素であるので、本報において白金族元素と言った場合には、これら3元素を指すこととする。

2. 白金族元素およびTcの天然資源、製錬法および用途 並びに使用済燃料中の同位体組成および資源量

2.1 天然資源

天然に存在する白金族元素は、通常一つの天然鉱物中に共存して、硫化物、ヒ化物、テルル化物または酸化物として存在する。Table 2.1に産地別の白金族元素の相対含有率を示す⁴⁾。この表から、鉱物中に存在する白金族元素の大部分が、PtおよびPdであることがわかる。白金族元素の天然資源は、その殆どがソ連、南アフリカおよびカナダに偏在している(Fig. 2.1)²⁾。全世界の白金族元素産出高は、例えばPdの場合84トン(1981年)であり、我が国はそのうち33トンを消費し、その殆どを輸入している。またRhについても、我が国の総需要は年間約1トンであるが、やはり輸入に依存している⁵⁾。米国においては、Pt, Pdお

および Ir については Critical Material として国家備蓄が行われており、 Rh についても備蓄を行うよう提言されている²⁾。

2.2 製 鍊 法

天然鉱物からの白金族元素の製鍊工程は、2つの工程に大別される。即ち、鉱物から白金族元素全体を濃縮する工程、および濃縮物からの白金族元素の単離精製工程である。

一般には、白金族元素は、銅、ニッケルと併産または副産される。選鉱された鉱物は、融解されマット（金属硫化物）とスラグ（脈石）に分離されるが、白金族元素はこのマット中に含有される。マット中に移行した白金族元素の粗精製法としては、1)水溶液電解精製法、2)徐冷選鉱法（熔鍊中に Cu, Ni の一部を還元させ、白金族元素と共に金属相として分離する）、3)抽出法（塩酸などでマット中の Cu, Ni のみを選択的に抽出させる）があり、これらの方により粗精製された濃縮物は、さらに濃縮された後、例えば次の工程により単離精製される⁴⁾。

王水溶解→Au分離→Pt沈殿→Pd沈殿→亜鉛還元→鉛融解→酸溶解（微粉化）→過酸化物融解→抽出→Ru・Os蒸留→Ir沈殿→Rh精製・沈殿

Rhについては、溶解後、亜硝酸ナトリウムと塩化アンモニウムで処理し塩化ロジウム酸アンモニウムとしたのち、電気マップル炉で焼き、水素ガスによる加熱還元により高純度の Rh とする³⁾。

Pdについては、Ptの沈殿操作（塩酸を加え蒸発濃縮し、さらに塩化アンモニウムを加える）時の残液（PdCl₂として溶解）にアンモニア水を加えて煮沸した後、さらに塩酸を加え、漸次放置すると、Pd(NH₃)₂Cl₂として沈殿するので精製できる。また、(NH₄)₂PdCl₆の結晶を生成させることによっても分離可能である^{3)～4)}。

Ruについては、揮発性の RuO₄とし、蒸留法により回収する^{3)～4)}。

2.3 用 途^{1)～5)}

白金族元素は、以下のような特徴を有している。

- 1) 化学触媒作用がある。
- 2) 耐食性に優れている。
- 3) 融点が高い。
- 4) 電気伝導度が高い。

これらの特徴から、白金族元素は、主として以下の用途に使用されている。

- 1) 電子デバイス類
- 2) 石油、化学、製薬関係の触媒および材料
- 3) 高純度ガラス、ファイバーガラスの製造および材料

米国における主な用途別の使用割合を Fig. 2.2 に示す。白金族元素の用途の中には、水素吸着材としての Pd など他の材料では代替の困難なものがあり、その需要の伸びおよび産出量の少なさから、白金族元素の確保は重要な問題になりつつある。

なお、 Tc については、防食剤として優れた性質を有するとの報告がある¹⁾。

2.4 使用済燃料中の白金族元素および Tc ^{1), 2)}

Fig. 2.3 に ^{235}U の熱中性子核分裂により発生する白金族元素の核分裂収率を示す。また、Table 2.2 に示すように、燃焼度 30,000 MWD/MT の使用済燃料 1 MT 中には、白金族元素が約 4 kg、 Tc が約 0.8 kg 含まれる。このデータに基づき、例えば我が国において 1985 年中に原子炉内で生成した白金族元素および Tc の量を計算してみると、同年の原子力総発電量は 1,590 億 KWH ($= 6.6 \times 10^6$ MWD) であるから⁶⁾、白金族元素が約 3 トン、 Tc が約 0.6 トン 生成したことになる（但し、熱効率を 30 % として計算）。なお、 ^{239}Pu の核分裂による白金族元素の収率は、 ^{235}U の核分裂によるそれよりも高いことから、高速増殖炉の使用済燃料からはより多くの白金族元素が回収できるものと考えられる。また、米国における使用済燃料中白金族元素の推定量と潜在的価値を Table 2.3 に示す。

Table 2.4 に使用済燃料中の白金族元素の同位体組成および半減期を示す。

Pd は、半減期 6.5×10^6 年の ^{107}Pd を含むが、それ以外は安定同位体であり、かつ ^{107}Pd の発生する放射線は 0.033 MeV の β 線のみである。したがって、放射線遮蔽の観点から言えば、 Pd は天然 Pd による薄い遮蔽を施すのみで利用可能である。また、レーザーまたはプラズマによる同位体分離により ^{107}Pd を含まない Pd の精製も可能であることが報告されている²⁾。

Rh については、大部分が安定な ^{103}Rh であるが、一部 ^{102m}Rh を含むため、比放射能を放射線障害防止法における放射性同位元素の定義値 $0.002 \mu Ci/g$ 以下にさせるためには、数十年の冷却期間が必要である。

Ru には、 ^{106}Ru と ^{103}Ru の 2 種類の放射性同位元素が含まれている。このうち半減期の比較的長い ^{106}Ru が問題となるが、この同位元素は、約 35 年の貯蔵により上述の定義値以下に減衰する。

Tc は ^{99}Tc のみからなる。 ^{99}Tc は半減期 2.13×10^5 年の β 崩壊核種であり、発生する β 線のエネルギーは 0.293 MeV である。

2.5 回収コスト²⁾

1976 年に Exxon Nuclear 社が Pd 、 Rh を含む有用元素の使用済燃料からの回収についての経済性評価を行っている。 Ru については考慮されていないが、沈殿法、イオン交換法、抽出法などが検討された。その結果、 Pd および Rh の 1 gあたりの回収コストは、各々 \$12.3 および \$44.1 であった。

これに対し、天然に得られる白金族元素の価格は、Table 2.5 に示すように 1978 年において Pd 1 g あたり \$2.3 であり、また、 Rh については \$16.1 である。したがって、使用済燃料からの Pd および Rh の回収はコスト面では引き合わないことになるが、白金族元素の天然資源が量的に極めて限られ、かつ地域的に偏在していること、および工業上不可欠の資源であることから、使用済燃料からの白金族元素の回収は極めて重要であると考えられよう。

Table 2.1 The platinum group elements contents of ores (%)^{a)}

elements	Colombia (Alluvial deposits)	Canada (Sudbury)	South Africa (Merensky)(Bushveld)	U.S.S.R (Norilsk)	U.S.A* (Stillwater)(Duluth)
Pt	93	43	61	47	25
Pd	1	45	26	32	67
Ir	3	2	1	2	2
Rh	3	4	3	7	3
Ru	trace	4	8	11	2
Os	1	2	1	1	ND

ND:Not detected *:Analytical value of refined ores by flotation method

Table 2.2 Noble Metals in 1 Tonne of Spent Commercial Reactor Fuel²⁾

Element	kg/tonne	\$ Value*
Pd	1.24	6000
Rh	0.47	9100
Ru	2.27	11700
Tc	0.77	NE

*Dollar (\$) value in 1985 prices. NE - not established for large-scale use.

Table 2.3 Estimated amounts and value of platinum metals in spent fuel²⁾

Element	Estimated Amounts, Tonne			Potential Value, 10 ⁶ 1985 Dollars					
	Defense Fuel*	Commercial Fuel**	All Sources	Defense Fuel		Commercial Fuel		All Sources	
				High	Low	High	Low	High	Low
Palladium	2.2	186	188	11	10	900	840	910	850
Rhodium	3.1	68	71	60	60	1320	1310	1380	1370
Ruthenium	11.0	342	353	57	16	1760	500	1820	510
	16.3	596	612	728	86	3980	2650	4110	2730

*Through year 2000.

**Through year 2020.

Data Sources: U.S. Department of Energy, 1982; Rockwell Hanford Operations, 1980; Energy Research and Development Administration, 1977; Schultz, and others, 1982; W.R. Cormann, E.I. duPont de Nemours & Company, Savannah River Plant, to E. J. Wheelwright, Pacific Northwest Laboratory, personal communication, January 1981; J. R. Wetch, Rockwell Hanford Operations to E. J. Wheelwright, Pacific Northwest Laboratory, personal communication, July 30, 1982; G. L. Ritter, Exxon Nuclear Company, to G. A. Jensen, Pacific Northwest Laboratory, personal communication, January 1981.

Table 2.4 Concentration of spent fuel and natural platinum metal isotopes²⁾

Element	Isotope Content			Composition, wt%		
	Nature	Fission Product	Half-life*	Nature	Spent Fuel after Discharge 1 year	30 years
Ruthenium	96	---	---	5.5		
	98	---	---	1.9		
	99	99	---	12.7	2.4×10^{-4}	3.6×10^{-3}
	100	100	---	12.6	4.2	4.37
	101	101	---	17.0	34.1	35.42
	102	102	---	31.6	34.0	
		103	39.4 days	----	3.6×10^{-3}	----
	104	104	---	18.7	23.9	24.9
Palladium		106	368 days	----	3.8	8.5×10^{-11}
	102	---	---	1.0		
	104	104	---	11.0	16.9	15.8
	105	105	---	22.2	29.3	27.4
	106	106	---	27.3	21.3	26.4
		107	6.5×10^6 yr (0.035 MeV)	----	17.0	15.9
	108	108		26.7	11.7	10.9
	110	110	---	11.8	3.8	3.6
Rhodium	103	103	---	100	100	100
		103m		----	1.6×10^{-5}	---
		102m	3 yr	----	trace**	---
		106	2.18 h	---	1.8×10^{-6}	---
Technetium	none	99	2.13×10^5 yr (0.293 MeV)	0	100	100

*--- indicates stable isotopes.

**50 to 100 Ci/g ^{102}mRh Table 2.5 Range of prices (in dollars per gram) for platinum metals²⁾

Year	Element			
	Palladium	Rhodium	Ruthenium	Platinum
July 1978	2.3	16.1	2.0	7.1
July 1979	3.4	25.7	1.5	11.3
July 1980	7.2	25.7	1.5	13.5
July 1981	4.2	19.3	1.5	15.3
July 1982	4.2	19.3	1.5	15.3
July 1983	4.3	19.3	1.5	15.3
July 1984	4.8	19.3	1.5	15.3
Jan. 1985	4.8	19.3	5.4	15.3

Data source: Engineering and Mining Journal, 1978 through 1985.

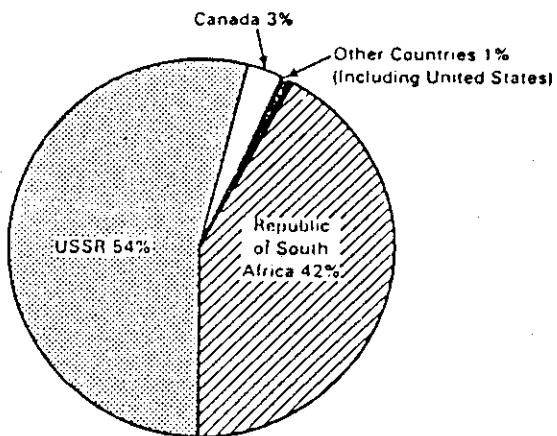


Fig. 2. 1 World mine production of platinum-group metals
(Bureau of Mines, 1985)²⁾

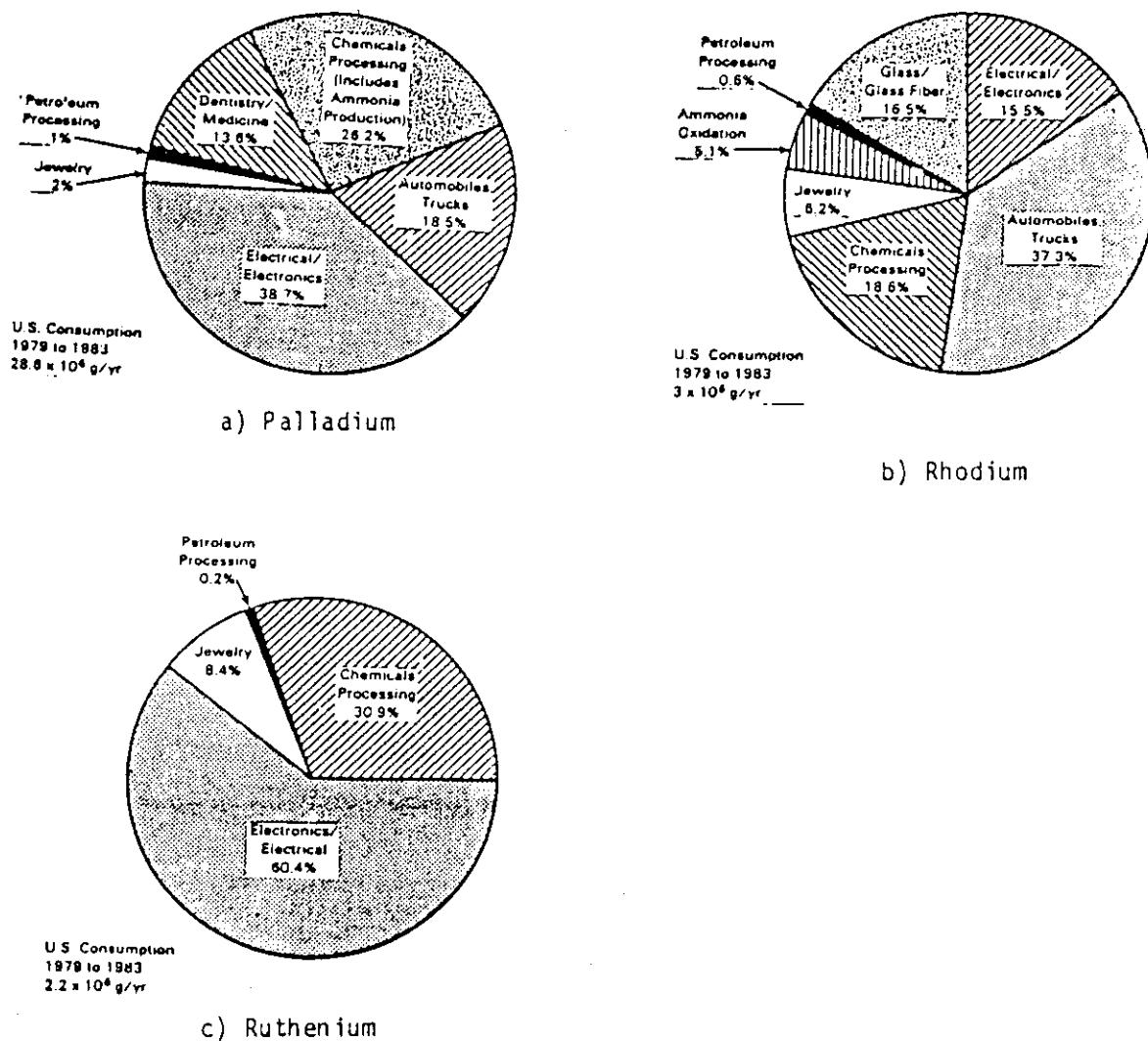
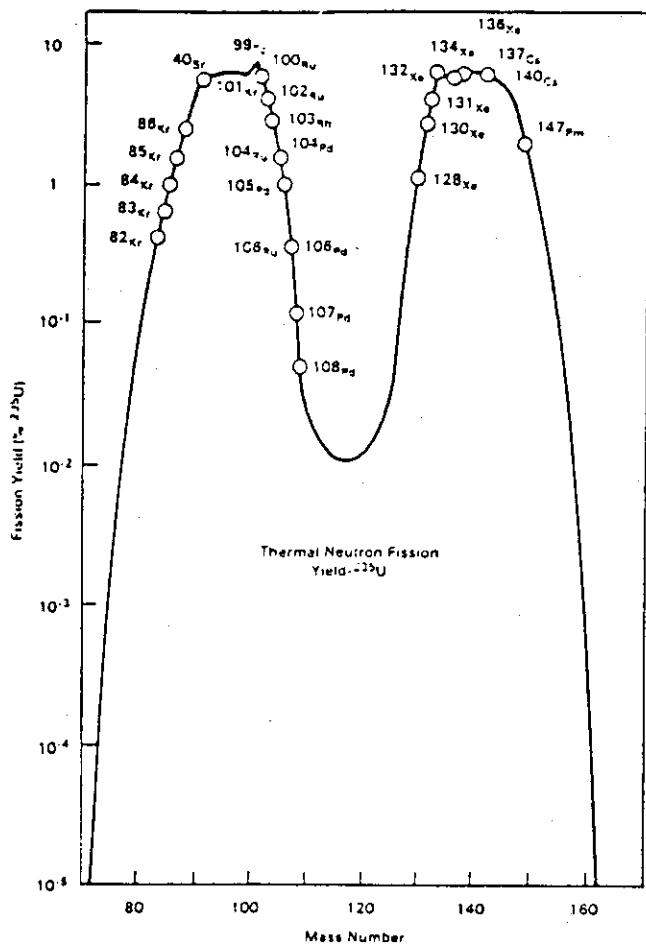


Fig. 2. 2 Uses and consumption of palladium, rhodium, and ruthenium.²⁾

Fig. 2.3 Yield and distribution of fission products.²⁾

3. ピュレックス法再処理工程における白金族元素およびTcの挙動

3.1 溶解工程における白金族元素およびTc

原子炉から取り出された使用済燃料は、一定期間発電所内の貯蔵プール内で貯蔵された後、再処理工場において、脱被覆処理され溶解槽で硝酸により溶解される。この際、白金族元素のうち特にMo, Ruを中心とした溶解しきれずに不溶解残渣として残留する元素が存在する。Table 3.1に幾つかのプラントにおける不溶解残渣の量およびその成分を示す⁷⁾。これらの不溶解残渣は、燃焼度の増加と共に増加する傾向にある⁷⁾。その結果、使用済燃料中に存在する白金族元素のうち、Ruの25~65%, Rhの~10%以上、Pdの~25%およびTcの~5%以下が不溶解残渣として残留することになる。但し上記の値は、Table 3.1の左端のデータおよびTable 2.2のデータを基に概算したものであり、実測値ではない。データによつては、不溶解残渣中の白金族元素の使用済燃料中の全白金族元素に対する割合について、例えば65%とするデータ²⁾もあり、また、Tcについては1~4%とするデータ⁸⁾、逆に~40%とするデータ⁹⁾(但し、FBR用のMOX燃料)があり一定していない。いずれにせよ、現在の再処理工程からの白金族元素およびTcの回収を行う際には、不溶解残渣および高レベル廃液の両面からの回収を検討する必要があることは明白であろう。

3.2 溶液中の白金族元素およびTc

(1) Tc⁸⁾

Tcは、-I価からVII価までのあらゆる価数を取り得るが、使用済燃料の溶解時には、Tc(VII)として溶解し、TcO₄⁻イオンを形成し安定に存在する。脱硝プロセスが組み入れられている場合には、TcO₄⁻イオンの一部はTc(IV)またはTc(V)まで還元される。しかし、一方で亜硝酸の存在によりTc(VII)への酸化反応も競合して生じているため、全てが還元されることはない。なお、Tcの揮発は殆ど生じていない。

ヒドラジン存在下の水および硝酸系において、TcO₄⁻は急速に還元される(Fig. 3.1)。但し、硝酸中では酸化も同時に生じる。この場合、Tc(VII)は主としてTc(V)まで還元され、一部Tc(IV)も生じる。亜硝酸存在下では酸化も生じる。

Tcは、硫酸、シウ酸および過塩素酸中において電解還元により金属状にまで還元され得る。 7×10^{-3} M TcO₄⁻/0.1 M HNO₃溶液に2.5 Vの電圧を加えて(電流密度40mA/cm²)行った電解還元実験の結果では、結晶水を含むTcO₂(hydrous technetium dioxide)と考えられる析出物が認められた。

(2) Ru

Ruは、0価およびII価~VII価に至る8種類の酸化状態を取り得る。このうち、主たる状態はII価およびIII価である¹⁰⁾。また、使用済燃料を硝酸に溶解させた場合には、Ruは

一般に次式で示されるニトロシルルテニウムの形になるとされている¹⁰⁾。



これらの錯体の構造を Fig. 3.2 に示す。

Blasius ら¹¹⁾によると、ニトロシルルテニウムとして考えられる錯体は、Fig. 3.3 に示される通りである。特に模擬中レベル廃液（組成を Table 3.2 に示す）あるいは硝酸溶液中においては、負の錯体イオンは Ru 全体の 2% 以下であり、主として Table 3.3 に示す 6 種の正の錯体イオンおよび中性錯体イオンとなって存在している（Fig. 3.4）。この模擬中レベル廃液の脱硝により、ルテニウムニトロシルギ酸錯体が形成される（Table 3.4）。この際の Ru-NO 結合は非常に強力であり、脱硝によっても、また H₂O₂ による過剰ギ酸分解時にも壊されない。また、Ru の硝酸溶液、模擬高レベル廃液およびその濃縮液を用いた実験により、次のような結果が得られている。即ち、溶解時にはやはりニトロシルニトラト錯体が形成される。Ru の硝酸錯体に亜硝酸ナトリウムを加えるといったん不安定な陰イオンおよび中性イオンが形成されるが、時間と共に減少する。これは RuNO(NO₂)₄ OH の分解によるものと考えられる（Table 3.5）¹²⁾。さらに Ru 硝酸溶液（0.01M 硝酸）を蒸発一煅焼した実験結果では、RuO₄ の発生は殆どなく、RuO₂ の発生に至るまで Ru-NO 結合は維持されると報告されている^{12), 13)}。

Ru については、蒸発濃縮処理時における揮発性の RuO₄ の挙動が問題となる。

Debettincourt¹⁴⁾ らの研究例では、Ru(III) のニトロシルニトラト錯体が熱硝酸中に存在する場合、Ru(IV) へのゆっくりとした酸化が生じ、次に速やかに Ru(VI) になり、さらに Ru(VII) となって RuO₄ が形成される。しかし、ルテニウムニトロシルニトロ錯体ではこの反応は生じにくい（Fig. 3.5）。RuO₄ の蒸気圧を Fig. 3.6 に示す。また、Savannah River 研究所（SRL）の Ondrejcin¹⁴⁾ によると、RuO₄ の揮発挙動には以下の特徴がある。

- 1) RuO₄ は、沸騰硝酸内において NO または NO₂ の供給があり、かつ硝酸濃度 8 M 以下の条件においては多くは形成されない。
- 2) NO または NO₂ の供給が無い場合、RuO₄ 形成の条件は Fig. 3.7 に示すようになる。
- 3) RuO₄ は、低温金属表面において RuO₂ に還元され、沈着し易い。
- 4) 温度および硝酸濃度はともに揮発度に影響する（Fig. 3.8）。

また、動燃の久保田ら¹⁵⁾ の研究においては、硝酸蒸発処理時にヒドログリジンを加え Ru の揮発を抑えることに成功している。

(3) Pd, Rh

Vialard ら¹⁶⁾ によると、Pd は硝酸に溶解する唯一の白金族元素であり、その通常の原子価は II 価である。IV 価も存在し得るが、酸化還元電位が高いため、通常のピュレックス工程においては余り重要ではない。Pd(II) の酸化還元電位は Pu のそれに近く、従って、Pd の酸化還元挙動は Pu のそれに近いものになる。

Pd の還元は、硫酸第一鉄および硝酸ウラナスにより可能である。硝酸ウラナスによる還元は水相中では遅いが、TBP (tributyl phosphate) 中では速い。また硝酸ヒドロキシルアミンによっても還元される。Pd の錯体形成については、5 M 硝酸中において Pd(NO₃)⁺ (mono-nitrate complex) の存在が確認されている。また、pH 0.5 以上

の領域では $\text{Pd}(\text{OH})^+$ が形成され、pH 2 で安定化し、それから $\text{Pd}(\text{OH})_2$ の析出が生じる。Pd 硝酸溶液にヒドラジンを加えると析出物を生じる¹⁶⁾。

また Rh の原子価は、I 価と III 価であるが、通常 III 価の化合物が多い⁴⁾。

3.3 TBP 中の白金族元素および Tc

(1) Tc^{17)~24)}

Pruett^{18), 19), 24)} は、硝酸溶液またはそれに $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加した溶液と TBP との系について Tc の抽出実験を行い、以下の結果を得ている (Fig. 3.9 ~ Fig. 3.11)。

- 1) 硝酸濃度 0.6 M ~ 1 M において分配比がピークを示す。
- 2) 温度の上昇とともに分配比は低下する。
- 3) Tc の抽出反応は次式で示される。



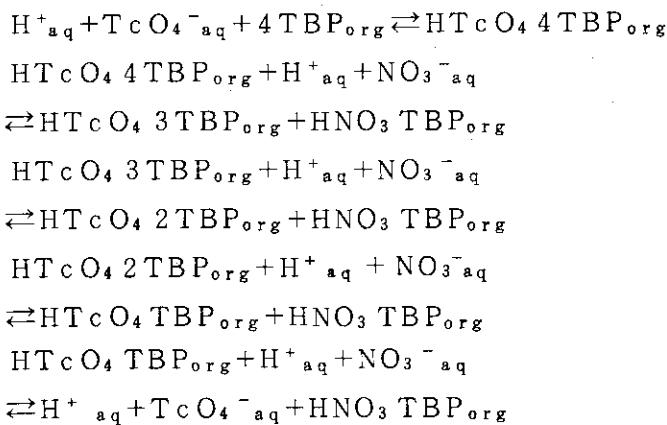
しかし、上記の錯体形成には水分子も関与するものと考えられ、
 $\text{HTcO}_4 \cdot \text{TBP} (\text{TBP}_2\text{O})_3$ なる錯体の形成も考えられる。

4) 硝酸ウラニルが存在する場合、Tc は、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBP}$ なる錯体を形成し、抽出され易くなる。

Jassim らも同様の実験を行い、硝酸濃度 0.6 M ~ 0.7 M 付近に分配比のピークがあることを確認している (Fig. 3.12)²⁰⁾。

一方、Kanellakopulos ら²¹⁾ は、やはり U を含む硝酸溶液および硝酸溶液 - 30 vol% TBP における Tc の挙動に関する研究を行い、以下に示す結果を得た。

1) Tc は、一般には、 $\text{HTcO}_4 \cdot 3 \text{TBP}$ として抽出されているが、硝酸濃度が 0 の状態では異なった挙動を示す。従って、硝酸系における Tc の抽出反応は次式で与えられると考えられる (Fig. 3.13 ~ Fig. 3.15)。



2) TBP - $\text{UO}_2(\text{TcO}_4)_2 / \text{HNO}_3$ 系における Tc の抽出では、 UO_2^{2+} 濃度および硝酸濃度の違いにより抽出される Tc の形態が異なり、 $\text{UO}_2(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2 \text{TBP}$, $\text{UO}_2(\text{TcO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBP}$ および $\text{HTcO}_4 \cdot 3 \text{TBP}$ の 3 種類の形態が考えられる (Table 3.6,

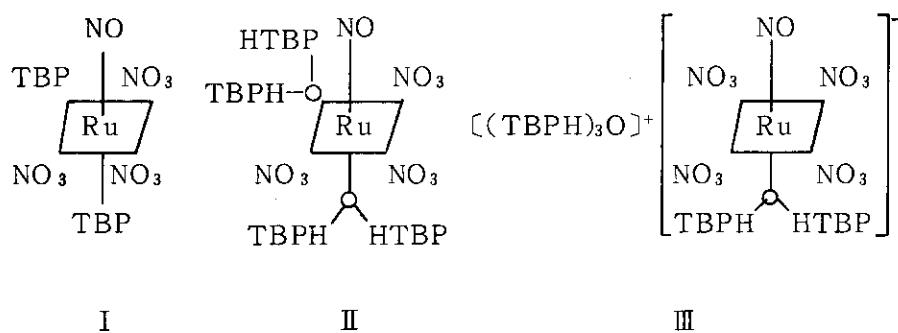
Fig. 3.16)。

また, Ferguson ら¹⁷⁾は, FBR 燃料再処理における 20 vol% TBP (希釀ケロシン) による Tc の抽出挙動を研究し, Tc が $\text{Pu}(\text{NO}_3)_{4-n}(\text{TcO}_4)_n \cdot 2\text{TBP}$ として抽出されていると結論している。

(2) Ru 25)～26)

Ru は, 再処理の共除染工程において U, Pu フラクションへ移行し易いため, その挙動が問題とされている。

Pruett²⁶⁾によると, 硝酸中のニトロシルルテニウムの TBP への抽出では, 不安定な TBP-ニトロシルルテニウム錯体が形成され(図の II および III), この錯体が有機相中へ移行し, H_2O または硝酸根が TBP により置き換えられる。この場合, 錯体中には最大 5 個の TBP 分子が入り得る筈であるが, 実際には 2～4 個であると報告されている。



30 vol% TBP-n-ドデカンによる抽出実験の結果によると, ニトロシルルテニウムの混合系の抽出は平衡到達時間が長く, また硝酸濃度 1 M 付近に分配比のピークがある(Fig. 3.17)。これは硝酸濃度が上昇すると, 抽出され易いトリニトラト錯体が形成されるが, 一方硝酸自身も TBP-HNO₃ の形で TBP 中に抽出され, フリーな TBP 量が減少するためと説明される。また, 硝酸ナトリウムの添加により分配比を上昇させることが可能である(Fig. 3.18～Fig. 3.19)。TBP 濃度および攪拌時間が分配比に与える影響を Fig. 3.20～Fig. 3.21 に示す。分配比はフリーな TBP 濃度のほぼ 2 乗に比例しており(Fig. 21), 有機相中の Ru 錯体は TBP 分子 2 個を含むものと考えられる。この他, DBP (dibutylphosphate) の存在により Ru の分配比が上昇することも指摘されている²⁶⁾。また, Blasius ら¹¹⁾も, 硝酸溶液中の Ru 錯体のうち, 中性のものは比較的抽出され易く, 陽イオン錯体は抽出されにくいことを指摘している。

(3) Pd

Pd-硝酸系からの TBP による抽出については, Tarapčik, Zaitev ら^{27), 28)} のデータがある(Table 3.7, Fig. 3.22～3.25)。これらのデータから, 硝酸濃度 1 M 付近に Pd の分配比のピークが存在すること, および Pd の抽出には塩析剤(硝酸ナトリウム等)または TBP 濃度の効果が大きいことがわかる。Tarapčik, Zaitev らは, Pd の抽出反応は次式により与えられるとしている。



これに対し Vialard ら¹⁰⁾は、 Pd 分配比の硝酸濃度依存性 (Fig. 3.2 6) から考察して、 Pd の抽出形を硝酸ヒドロクソパラジウム ($Pd(OH)(NO_3)_2(TBP)_2$) 錫体と考えることが妥当であると主張している。また亜硝酸イオンの存在により有機相中においても Pd 亜硝酸錫体が形成されるものと考えられ、その結果 0.3 M 以下の硝酸溶液中では、 (亜硝酸の存在により) 分配比が上昇するが、それ以上では低下する傾向がみられる (Fig. 3.2 7)。また、照射効果については次のように述べている。照射により生じる DBP、ブタノールおよび酪酸は Pd 抽出には影響を与えない。しかし、照射により分配比の上昇が認められることから、希釀剤の劣化による Pd 保持が生じているものと考えられる¹⁰⁾。

以上のデータからわかるように、白金族元素および Tc は 30 vol% TBP により抽出されるものの、その分配比は低い。従って、再処理の溶解工程において溶解した白金族元素および Tc については、共除染工程において一部が不純物として U, Pu フラクションに混入するのみで、その大部分は高レベル廃液中に残存するものと考えられる。

Table 3.1 Nonsoluble residues in dissolver solution⁷⁾

Nonsoluble residues (wt% to uranium)	0.2 to 0.3	0.25		0.19 to 0.59	0.2
Composition of nonsoluble residues (wt%)					
Ruthenium	30 to 50	26	42	30 to 40	30
Molybdenum	10 to 20	27	16	10 to 15	55
Technetium	2 to 20	5		2 to 3	10
Palladium	to 10	5	7	6 to 10	5
Rhodium	2 to 20	5	7	1	5
Other	to 15	32	28	to 30	
Reactor and burnup (MWd/MTU)					
H. B. Robinson-II		28 000	31 000		
Oconee-I		10 000	14 000	31 000	
Obrigheim					30 100 31 200

Table 3.2 Simulated MAW solutions with simplified composition of the year 1977 according to KfK, Institut für Nukleare Entsorgung¹¹⁾

Element or compound	added as	concentration [mg/l]
Ru	Ru ₂ N ₆ O ₁₅	2
H	HNO ₃	100
Na	NaNO ₃	1000
U	UO ₂ (NO ₃) ₂	100
Fe	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	5
Ca	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	20
Mg	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	10
TBP		saturated
dodecane		saturated

Table 3.3 Analytical results of the cationic ruthenium nitrosyl nitrate complexes separated by counter-pressure column electrophoresis of a pure nitric ruthenium solution¹¹⁾

Zone *	Retention time [h]	Photometry $c_{\text{NO}_3^-}$ [mol/l]	AAS c_{Ru} [mol/l]	$c_{\text{NO}_3^-}/c_{\text{Ru}}$	assigned complex
K ₃	4.2	0	$5.5 \cdot 10^{-3}$	—	[RuNO(H ₂ O) ₅] ⁺
K _{2''}	4.7	0	$5.2 \cdot 10^{-3}$	—	[RuNO(OH(H ₂ O) ₄)] ²⁺
K _{2'}	5.3	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.98	[RuNONO ₃ (H ₂ O) ₄] ²⁺
K _{1'''}	6.9	0	$2.7 \cdot 10^{-3}$	—	[RuNO(OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺
K _{1''}	7.7	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	0.92	[RuNONO ₂ OH(H ₂ O) ₃] ⁺
K _{1'}	8.0	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	1.80	[RuNO(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺

* K_{1~3} : cationic complexes

Table 3.4 Analytical results for the formato complexes in a MAW concentrate of a concentration factor of 10, denitrated by formic acid, after separation by counter-pressure column electrophoresis¹¹⁾

Zone *	Detection of RuNO ³⁺	Photometry c_{HCOO^-} [mol/l]	AAS c_{Ru} [mol/l]	$c_{\text{HCOO}}/c_{\text{Ru}}$	assigned complex
A _{d2}	positive	$0.18 \cdot 10^{-3}$	$0.034 \cdot 10^{-3}$	5.3	[RuNO(HCOO) ₃] ²⁻
A _{d1}	positive	$0.78 \cdot 10^{-3}$	$0.197 \cdot 10^{-3}$	4.0	[RuNO(HCOO) ₄ H ₂ O]
N _d	positive	--	--	--	[RuNO(HCOO) ₃ (H ₂ O) ₂]
K _{d1}	positive	$0.27 \cdot 10^{-3}$	$0.142 \cdot 10^{-3}$	1.9	[RuNO(HCOO) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺

* A_{d1~d2} : anionic complexes , Nd : neutral complex , K_{d1} : cationic complex

Table 3.5 Time-dependent percentages of Ru activities in the zones of paper-electrophoretic separations before and after the addition of 1 mmol NaNO₂ per ml of a solution of nitrato complexes in 1 mol/1 HNO₃; and comparison of the corresponding extraction coefficients, D¹²⁾

Time after addition of NaNO ₂	Percentage of zones (index gives charge of ions) *						Extraction coefficient **
	A ₂	A ₁	neutral	K ₁	K ₂	K ₃	
Before addition	—	—	10.6	38.2	43.3	6.8	0.068
3 h	5.8	42.5	43.0	8.6	—	—	
6 h	—	8.5	40.0	51.5	—	—	
24 h	—	6.7	33.0	55.0	5.3	—	0.221
144 h	—	8.5	29.9	53.7	7.9	—	0.208
additional 60 h at 60°C	—	4.9	27.3	40.1	26.1	1.6	0.097

* A_{2~1} : anionic complexes , N : neutral complexes ,

K_{1~3} : cationic complexes (see Fig. 3-3)

** same as distribution ratio

Table 3.6 Extracted species of $\text{UO}_2^{2+}/\text{TcO}_4/\text{NO}_3^-$ for different HNO_3 and UO_2^{2+} -concentrations²¹⁾

HNO_3 -molarity of the aqueous phase (M)	Uranium loading $[\text{U}]_{\text{aq}}$ (M)	Species in the organic phase
0	$4 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-2}$	$\text{UO}_2(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{TBP}$
0 - 0.1	$[\text{U}]_{\text{aq}} \rightarrow 0$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP} +$ $\text{HTcO}_4 \cdot 3\text{TBP}$
	$3 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-3}$	$\text{UO}_2(\text{TcO}_4)(\text{NO}_3) \cdot 2\text{TBP} +$ $\text{HTcO}_4 \cdot 3\text{TBP}$
	$[\text{U}]_{\text{aq}} > 3 \times 10^{-3}$	$\text{UO}_2(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{TBP}$
0.1 - 1	$[\text{U}]_{\text{aq}} \rightarrow 0$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP} +$ $\text{HTcO}_4 \cdot 3\text{TBP}$
	$10^{-3} - 10^{-2}$	$\text{UO}_2(\text{TcO}_4)(\text{NO}_3) \cdot 2\text{TBP} +$ $\text{HTcO}_4 \cdot 3\text{TBP}$
	$[\text{U}]_{\text{aq}} > 10^{-2}$	$\text{UO}_2(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{TBP}$
$[\text{H}^+]_{\text{aq}} > 1$	$[\text{U}]_{\text{aq}} < 10^{-2}$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP} +$ $\text{HTcO}_4 \cdot 3\text{TBP}$
	$[\text{U}]_{\text{aq}} > 10^{-2}$	$\text{UO}_2(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2\text{TBP}$

Table 3.7 Distribution of palladium in the system $\text{HNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{TBP-decane}$, $t=20^\circ\text{C}$, $C_{\text{Pd}}^{\text{init}}=0.5\text{g/liter}$ ²⁸⁾

C_{TBP} , vol.-%	N	C_{NaNO_3} , 1 M		C_{NaNO_3} , 2 M		C_{NaNO_3} , 3 M		C_{NaNO_3} , 4 M		C_{NaNO_3} , 5 M		C_{NaNO_3} , 6 M	
		$C_{\text{HNO}_3}^0$	D_{Pd}										
20	0.1	0.020	0.50	0.033	1.05	—	—	0.053	2.25	—	—	0.082	4.4
	0.2	0.040	0.48	0.058	0.90	—	—	0.097	1.57	—	—	0.16	2.4
	0.3	0.057	0.49	0.084	0.75	—	—	0.13	1.16	—	—	0.21	1.5
	0.4	0.073	0.43	0.10	0.66	—	—	0.16	0.83	—	—	0.29	1.05
	0.5	0.090	0.41	0.13	0.57	—	—	0.19	0.66	—	—	0.36	0.76
40	0.1	0.039	2.7	0.064	5.4	0.062	8.3	0.084	10.5	0.086	13.0	0.089	24.1
	0.2	0.077	2.3	0.11	4.0	0.12	5.4	0.14	6.9	0.15	11.7	0.18	15.7
	0.3	0.12	2.2	0.16	3.5	0.17	4.6	0.22	5.5	0.20	8.3	0.25	10.3
	0.4	0.15	1.9	0.20	2.9	0.24	3.7	0.26	4.7	0.27	6.1	0.33	7.2
	0.5	0.18	2.0	0.23	2.7	0.28	3.4	0.31	4.0	0.34	4.8	0.42	5.5
60	0.2	0.11	5.5	0.17	9.3	0.14	12.7	0.19	16.1	0.16	40	0.18	54
	0.3	0.17	4.8	0.23	8.1	0.21	11.1	0.24	14.5	0.24	29	0.26	41
	0.4	0.22	4.9	0.29	7.0	0.27	9.7	0.33	17.0	0.32	22	0.35	34
	0.5	0.27	4.1	0.37	6.1	0.34	8.5	0.38	12.7	0.41	17	0.43	27

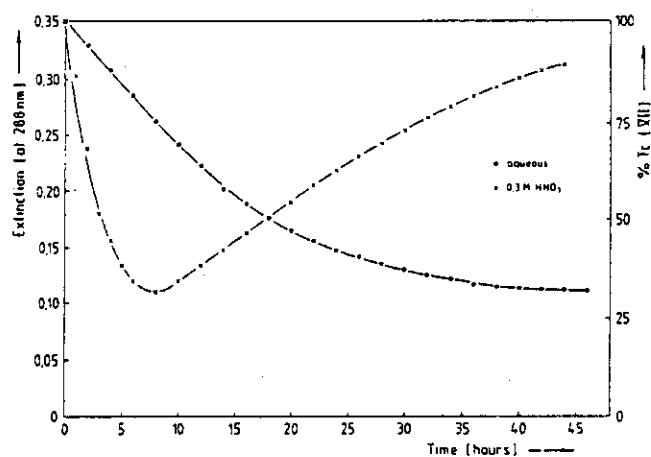


Fig. 3.1 Reduction of Tc (VII) with 0.7M $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$. Initial Tc (VII) concentration $1.29 \cdot 10^{-4}$ M. Temperature 30°C ⁸⁾

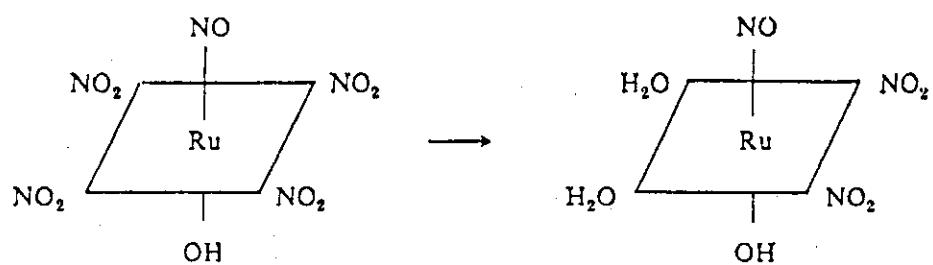


Fig. 3.2 Tetra-nitro complex and cis-di-nitro complex¹⁰⁾

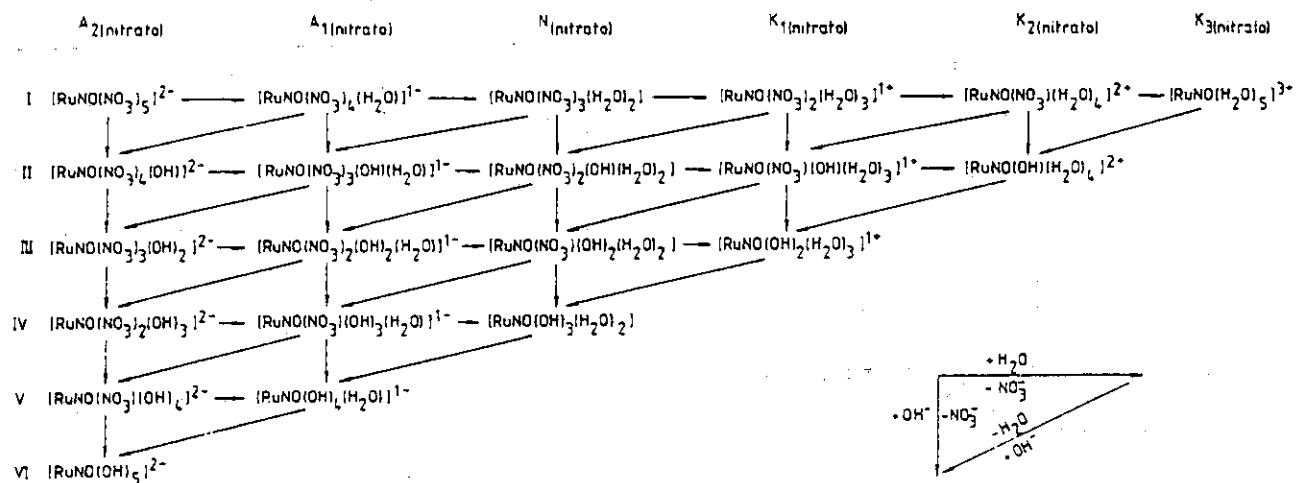


Fig. 3.3 Diagram of all mononuclear ruthenium nitrosyl nitroato complexes, ignoring position isomers (A_{2-1} : anionic complexes, N: neutral complexes, K_{1-3} : cationic complexes)¹¹⁾

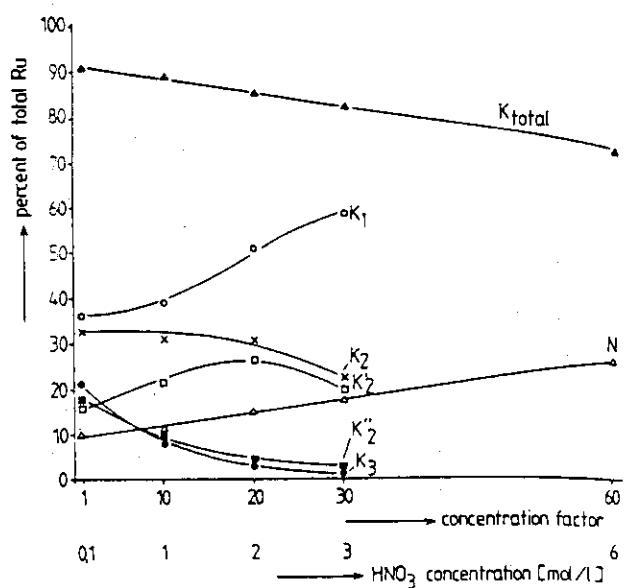


Fig. 3.4 Percentage of the neutral and cationic ruthenium nitrosyl nitroato complexes as function of the HNO₃ concentration of the 60 d old simulated MAW concentrates (K_{1-3} : cationic complexes, N: neutral complexes)¹¹⁾

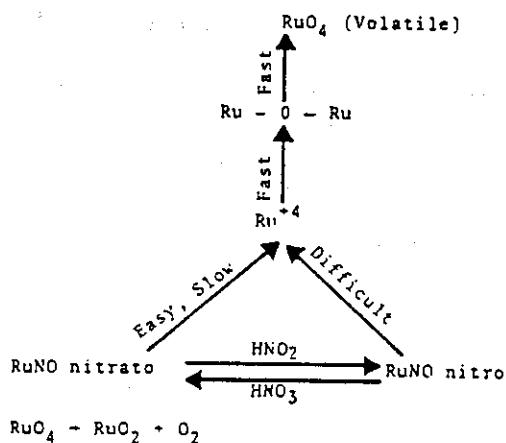


Fig. 3.5 Ruthenium volatility in nitric acid¹⁴⁾

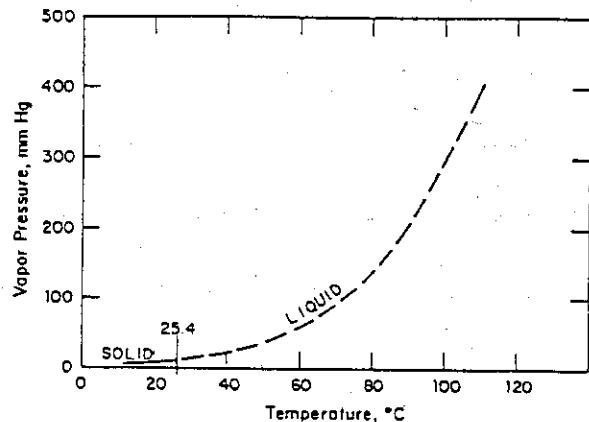


Fig. 3.6 RuO₄ vapor pressure curve¹⁴⁾

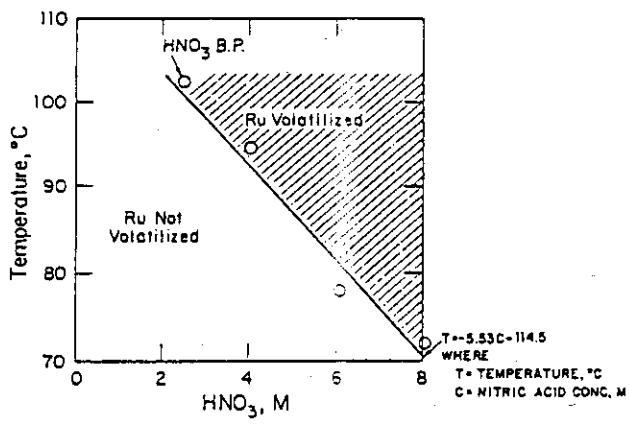


Fig. 3.7 Ruthenium volatility from HNO₃ dissolver (no reducing agents)¹⁴⁾

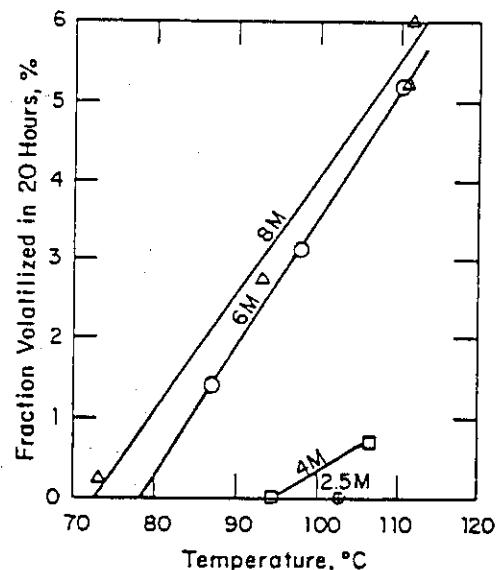
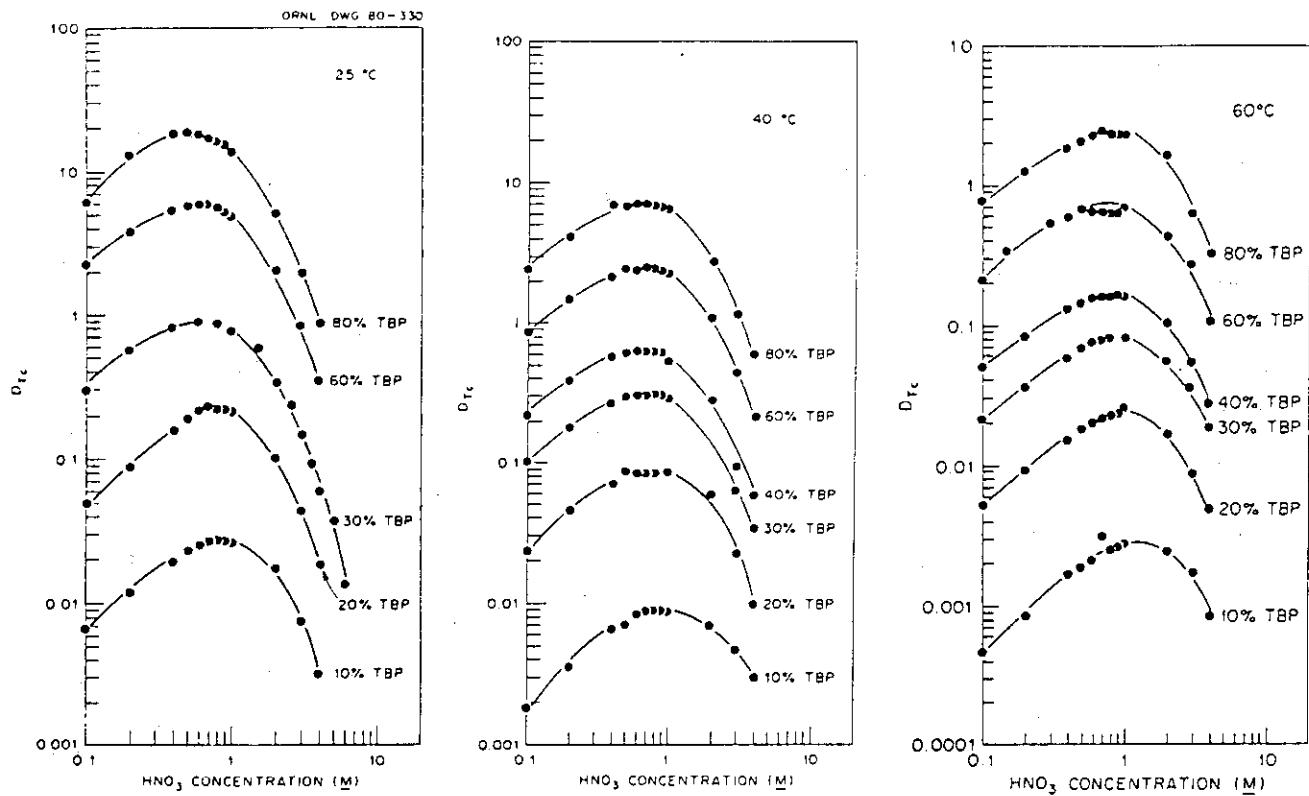
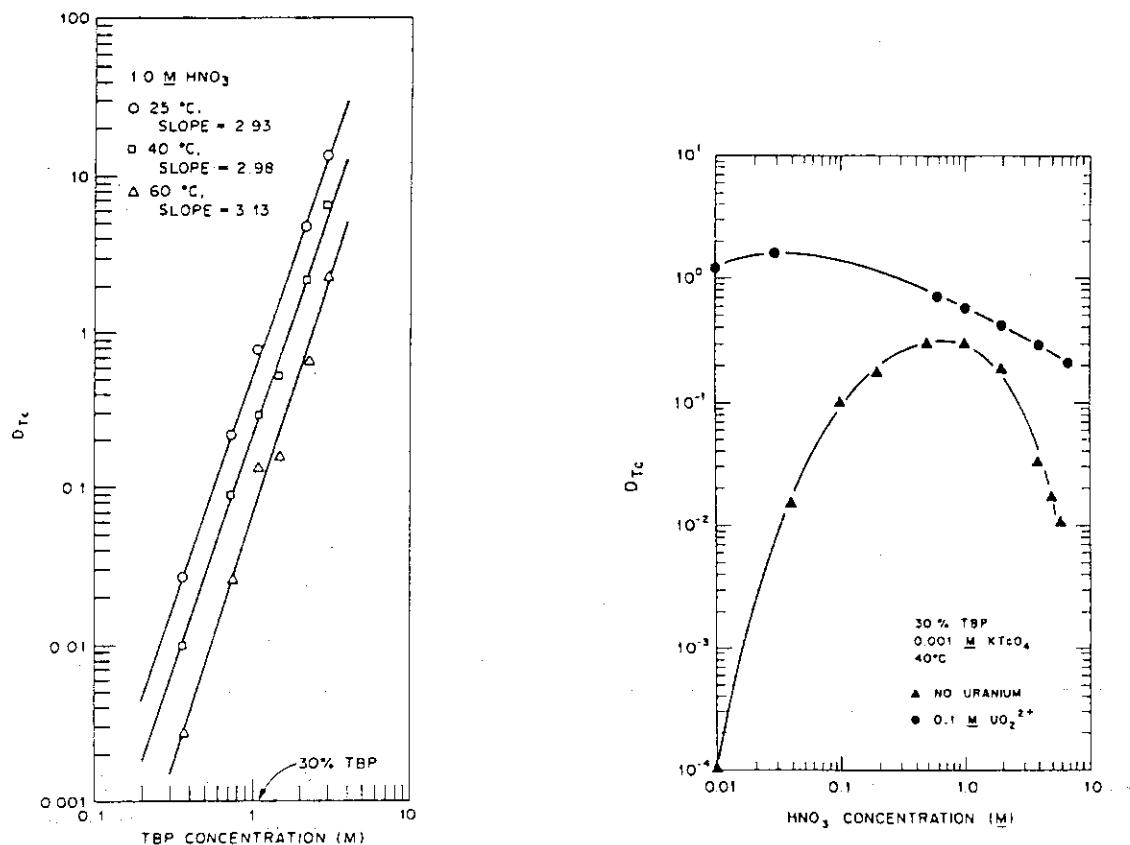


Fig. 3.8 Evolution of Ru from HNO₃ dissolver¹⁴⁾

Fig. 3.9 D_{Tc} as a function of nitric acid concentration¹⁸⁾Fig. 3.10 D_{Tc} as a function of TBP concentration¹⁸⁾Fig. 3.11 The effect of uranyl ion on D_{Tc} ¹⁸⁾

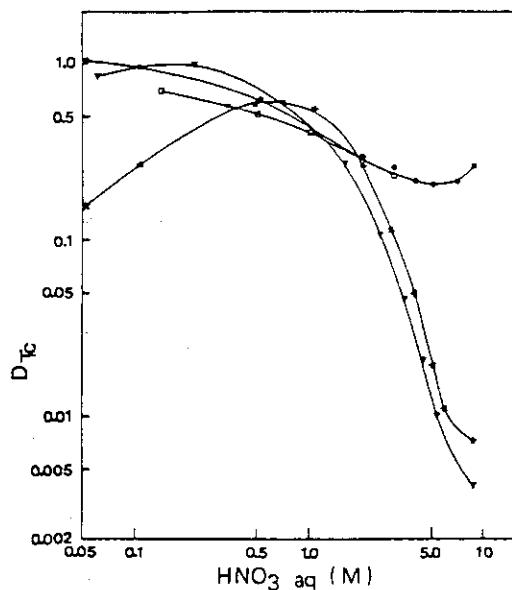


Fig. 3.12 The distribution ratio of technetium as function of the aqueous nitric acid concentration at 30% TBP. ★ nitric acid only, ▼ nitric acid - 0.67 M calcium nitrate, ● nitric acid - 0.67 M uranyl nitrate, □ literature data [11] nitric acid - 1 M uranyl nitrate²⁰⁾

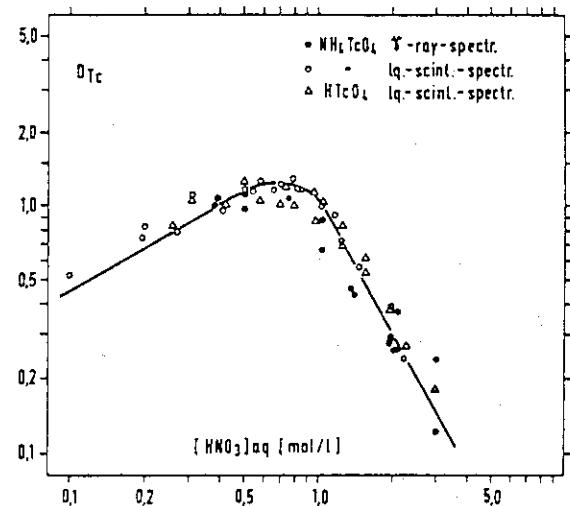


Fig. 3.13 The distribution ratio of technetium plotted as a function of the nitric acid molarity of the aqueous phase²¹⁾

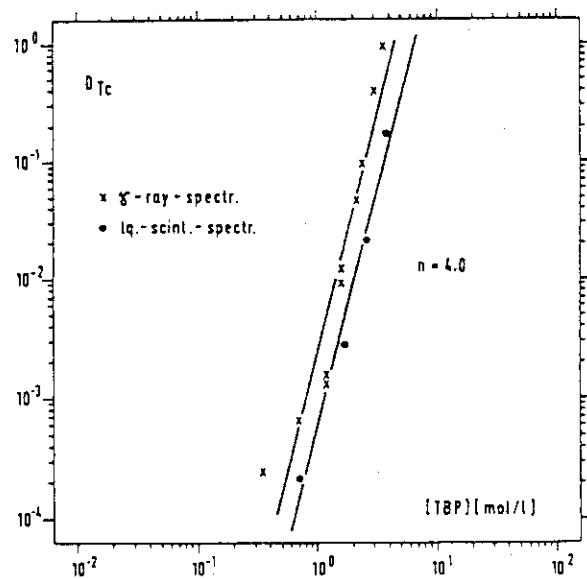


Fig. 3.14 The distribution ratio of technetium plotted as a function of TBP concentration, $[HNO_3]_{aq} = 0$ ²¹⁾

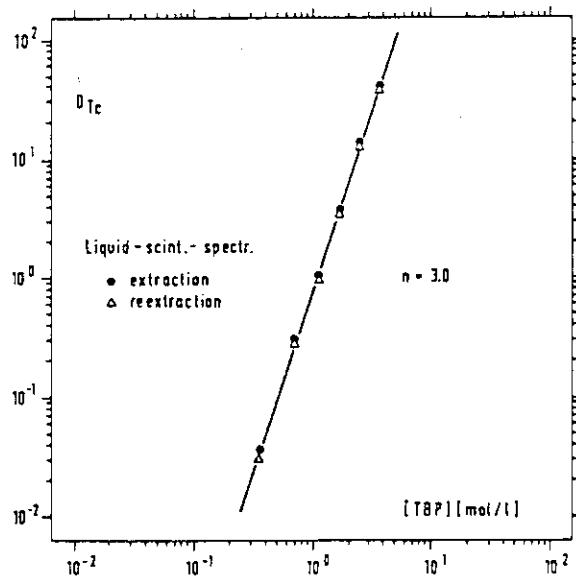


Fig. 3.15 The distribution ratio of technetium plotted as a function of TBP concentration, $[HNO_3]_{aq} = 1 M$ ²¹⁾

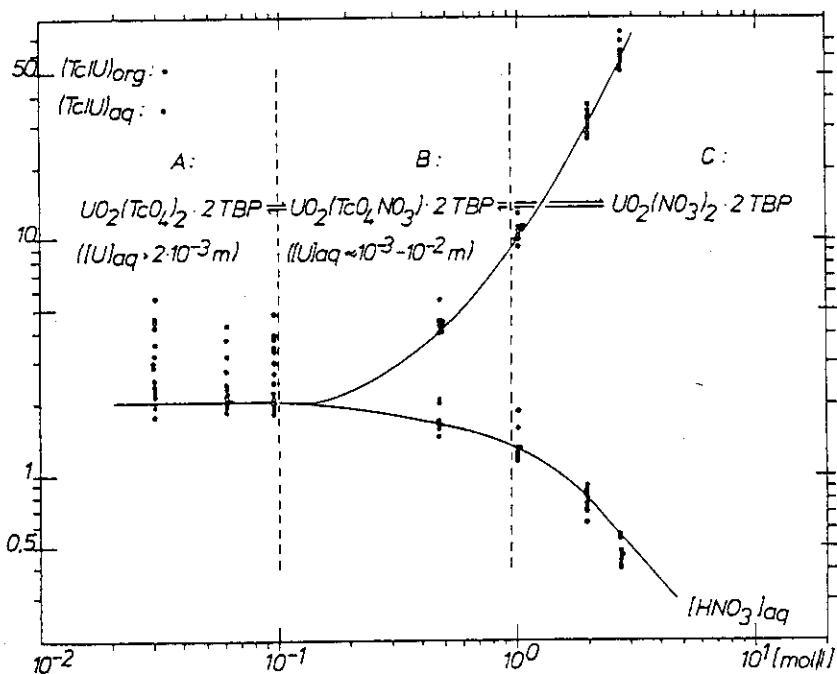


Fig. 3.16 The technetium-uranium ratio of the organic and aqueous phases plotted as a function of the nitric acid molarity of the aqueous phase²¹⁾

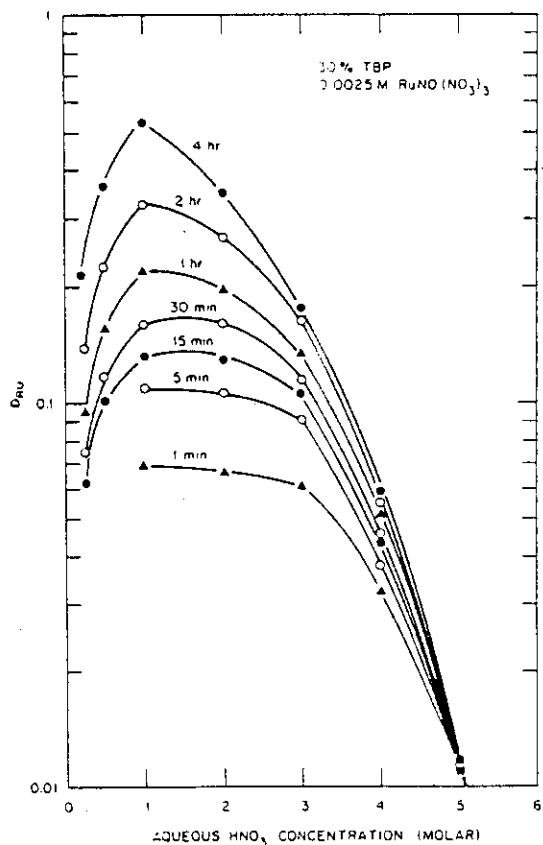


Fig. 3.17 D_{Ru} as a function of nitric acid concentration at various stirring times²⁶⁾

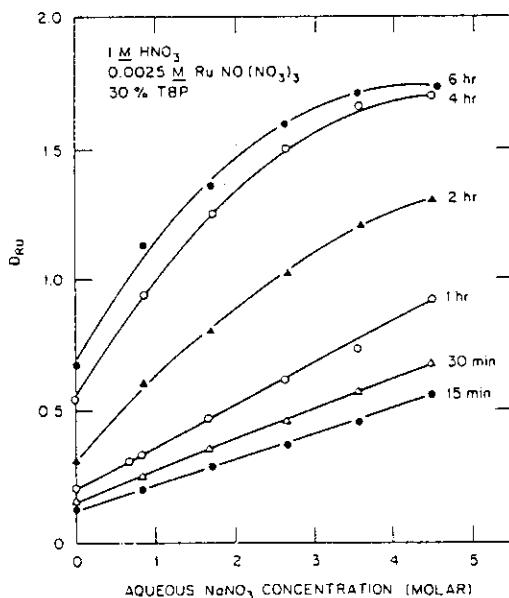


Fig. 3.18 D_{Ru} as a function of NaNO_3 concentration at various stirring times²⁶⁾

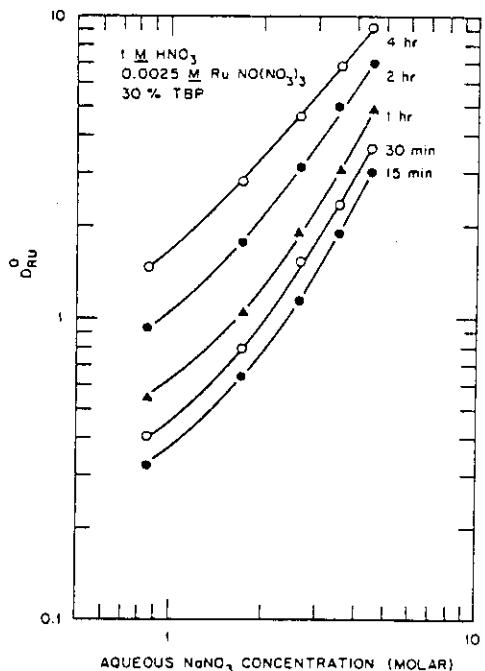


Fig. 3.19 D_{Ru}⁰ as a function of NaNO₃ concentration at various stirring times (D_{Ru}⁰ = D_{Ru} / [TBP]_{free}²)²⁶⁾

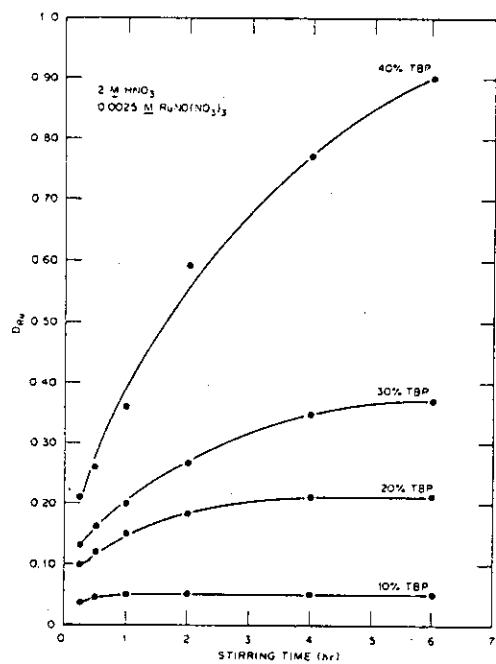


Fig. 3.20 D_{Ru} as a function of stirring time at various concentrations of TBP²⁶⁾

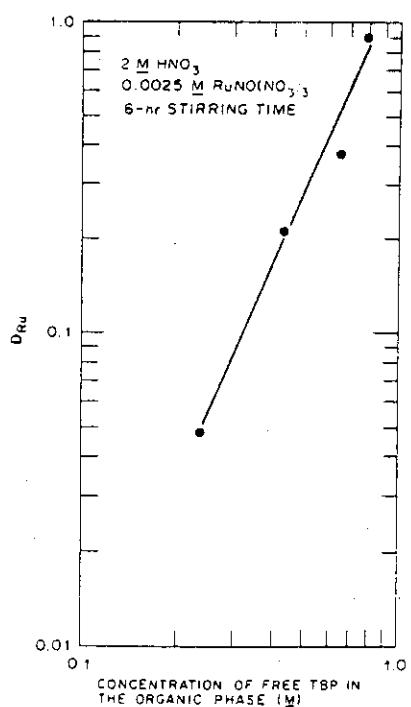


Fig. 3.21 D_{Ru} as a function of free TBP concentration²⁶⁾

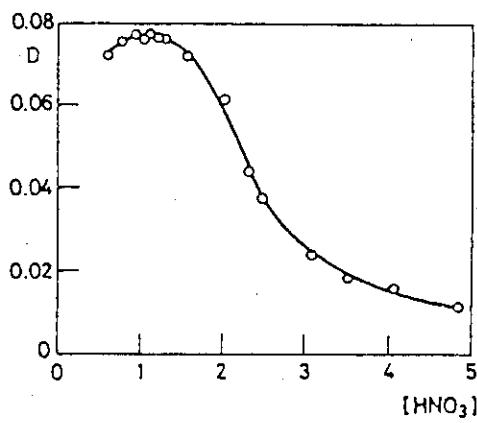


Fig. 3.22 Distribution ratio of palladium as a function of the equilibrium nitric acid concentration. Initial concentrations: $c_{\text{pd}} = 6.2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{TBP}} = 0.99 \text{ mol dm}^{-3}$ ²⁷⁾

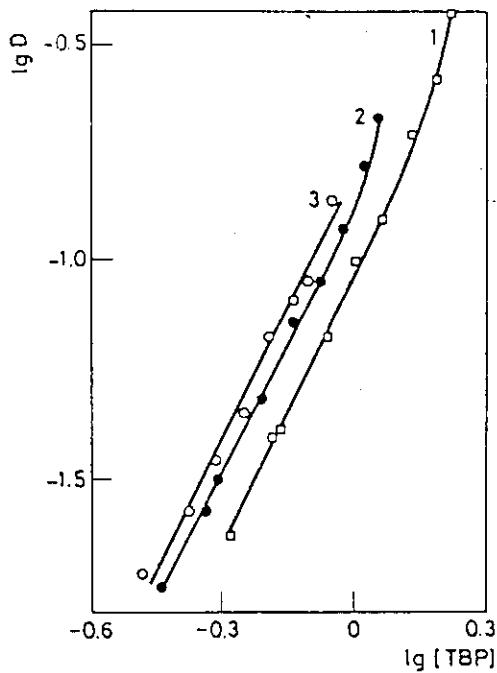


Fig. 3.23 Distribution ratio of palladium as a function of the equilibrium TBP concentration. Equilibrium concentrations of nitric acid: 1—0.7 mol dm⁻³, 2—2 mol dm⁻³, 3—3 mol dm⁻³ ²⁷⁾

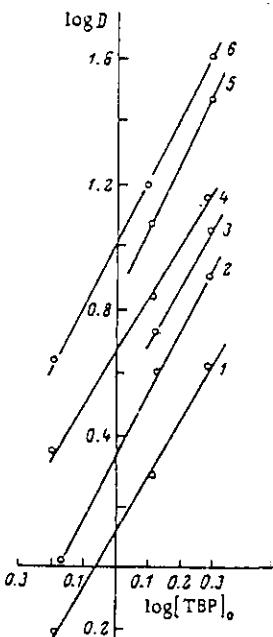


Fig. 3.24 Logarithmic dependence of the distribution coefficient of palladium on the equilibrium concentration of TBP in the organic phase. Equilibrium concentration of the nitrate ion in the aqueous phase (M) : 1) 1.05 ± 0.01 ; 2) 2.07 ± 0.01 ; 3) 3.14 ± 0.01 ; 4) 4.16 ± 0.01 ; 5) 5.21 ± 0.01 ; 6) 6.21 ± 0.01 ²⁸⁾

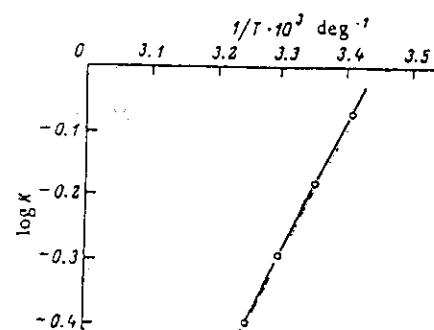


Fig. 3.25 Temperature dependence of the extraction of palladium²⁸⁾

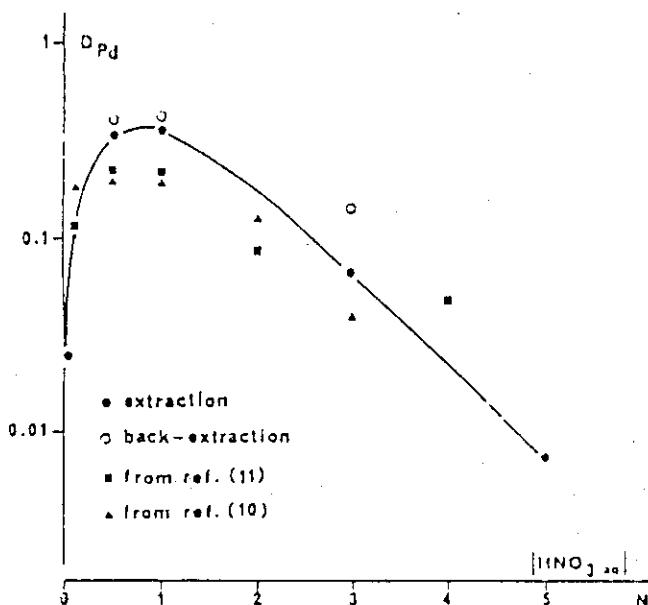


Fig. 3.26 Palladium extraction from nitric acid with 30% TBP¹⁶⁾

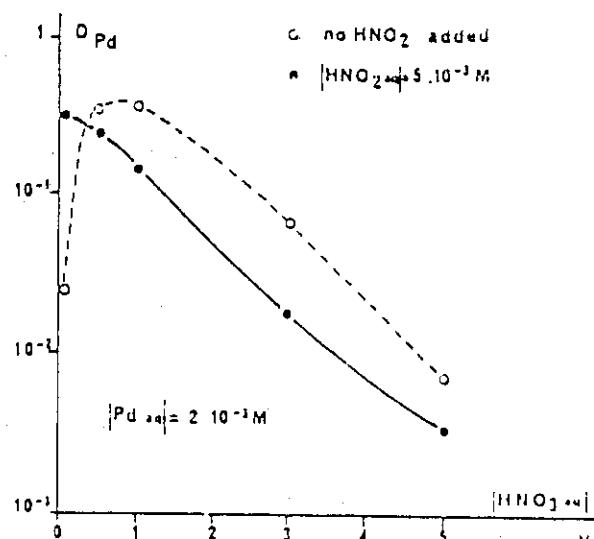


Fig. 3.27 Palladium extraction in the presence of nitrous acid¹⁶⁾

4. 白金族元素およびTcの分離回収技術

4.1 分析的方法

本項では、白金族元素の分析等においてその分離精製法として使用されている方法につき簡単に記述する。これらの方法のうち、使用済燃料からの白金族元素およびTcの回収法として検討が加えられている方法については、次項以降において詳述する。

白金族元素の分離は、他元素からの白金族元素全体の分離および白金族元素間の相互分離（単離精製）とに大別できる。

(1) 白金族元素の他元素からの分離

1) 白金族元素を含む試料の溶解・融解⁴⁾

白金族元素はその溶解が困難であるため、溶解・融解法の選択も重要である。また溶解の難易度を利用して分離を行う場合もある。白金族元素の溶解・融解法には、王水溶解法、亜鉛融解法、フラックス融解法、二硫酸塩融解法および塩素化分解法がある。このうち、塩素化分解法の一つであるCuCl-Cl₂法は、Rhの精製法としても使用できる。本法は、無水CuCl₂と混合した試料を塩素気流中で600°C、2時間加熱するものである。このときRhは複塩として溶解し、次に分解してCuCl₂のみが揮散するので、純度の高いRhCl₃を得ることが出来る。昇華物および残分を王水処理するとRhCl₃のみ不溶で残留し、PtおよびPdから分離できる。

2) 乾式試金法（鉛抽出法）^{29)～30)}

極微量の白金族元素（例えば、0.001%の白金族元素を含有する鉱物等）の分離法としては唯一の実用的方法である。白金族元素補集剤として酸化鉛を加えた試料を溶融し、スラグと溶融鉛とに分離する。白金族元素は、溶融鉛中に移行する（鉛中は還元性雰囲気である）。必要に応じて還元剤を添加する場合もある。しかし、本方法は、RhおよびRuについては効果が限定されるという指摘もある。

なお、最近、鉄-ニッケル-銅合金による分離法も開発されている。

3) 亜鉛還元法^{4)～29)}

PdおよびRhについては、塩酸または硫酸中において亜鉛による還元析出が可能である。しかし、Ruについては定量的な分離が難しい。

4) 硫化水素による沈殿^{4), 29)}

硫化水素による沈殿法は、Pdについて適用可能である。RhおよびRuについては、酢酸アルカリを加え沈殿剤としてNa₂Sを用いる方法が効果的である。沈殿は水素雰囲気中で還元するが、Pdについては硫黄分の完全な除去は困難である。

5) ニトロ錯塩形成^{4), 29)}

中性付近で水酸化物沈殿を生成する元素から白金族元素を分離する方法である。白金族元素塩化物を含む溶液を亜硝酸ナトリウムで処理し、錯体を形成させた上で他のイオ

ンを水酸化物として沈殿させ、白金族元素のみを溶液中に残留させる。

6) イオン交換法

陰イオンおよび陽イオン交換法が研究されている（Table 4.1～Table 4.2）³¹⁾。イオン交換法および後述の溶媒抽出法を採用することにより、白金族元素の他元素からの一括分離および単離精製が可能である。

Pd(II) および Ru(IV) のクロロ錯塩は、陰イオン交換樹脂に吸着する^{4), 30)}。但し、Ru についてはイオン交換樹脂により還元される可能性がある²⁹⁾。Rh は塩酸中において陰イオンとしても、また陽イオンとしても存在するが²⁹⁾、Rh(III) のクロロ錯塩は、塩酸溶液中において陰イオン交換樹脂に殆ど吸着されないため、他の白金族元素との分離が可能である⁴⁾。しかし一般には、白金族元素は原子価調整が困難であり、イオン交換法による分離は必ずしも容易ではない^{4), 29)}。

7) 溶媒抽出法³¹⁾

溶媒抽出法は、これまで主として Pd に適用されてきているが、他の元素にも適用可能である。分析的方法における例を Table 4.3～Table 4.11 に示す。本法については使用済燃料からの白金族元素および Tc 回収法としてよく研究されており、後述する。

8) クロマトグラフィー^{29)～32)}

吸着、イオン対、イオン交換および抽出クロマトグラフィーの例を Table 4.12～Table 4.15 に示す。

(2) 白金族元素の相互分離（単離精製）

1) Ru

Ru については蒸留法または溶媒抽出法による分離が一般的であり、他にはイオン交換法などによる分離例はあるものの、上記 2 方法に匹敵する方法は無いとされている²⁹⁾。

a) 蒸留法²⁹⁾

Ru に適当な酸化剤（塩素、Ce(IV) 等）を加え、RuO₄とした後加熱蒸留して RuO₄ のみを揮発させる。捕集剤としては塩酸 + アルコール、臭素酸、水酸化ナトリウム + 次亜塩素酸ナトリウム等が使用されている。

b) 溶媒抽出法²⁹⁾

RuO₄に対する抽出法として、四塩化炭素、TBP-シクロヘキサン（水相は 2 M 塩酸）による例、およびニトロシリルテニウムに対する抽出法として TBP による例が報告されている。

2) Pd

Pd の分離は Ru の分離後に行う。

a) 沈殿法²⁹⁾

ジメチルグリオキシム (dimethylglyoxime : DMG), α-ベンゾインオキシム (α-benzoinoxime), oxalenediamidoxine, フェニル-α-ピリジルケトオキシム (phenyl-α-pyridyl ketoxime) および 1, 2-シクロヘキサンジオキシム (1, 2-cyclohexanedione dioxime) の添加による沈殿分離が行われている。この他、ヨウ素による沈殿法も報告されている。

b) 溶媒抽出法²⁹⁾

Pd-ジメチルグリオキシム錯体(Pd-dimethylglyoximate)はクロロホルムにより抽出される。四ヨウ素化パラジウムのようなPd錯体は、希硫酸中からメチルイソブチルケトン(methyl isobutyl ketone)により抽出される。Pdpyz($(SCN)_2$)はヘキサンにより抽出される。また、Pd-p-ニトロソジメチルアニリン(Pd-p-nitrosodimethylaniline)錯体はクロロホルムに、p-ニトロソジフェニルアミン(p-nitrosodiphenylamine)錯体は酢酸エチル、エーテルおよびクロロホルムに、1-ニトロソ-2-ナフトール(1-nitroso-2-naphthol)および2-ニトロソ-1-ナフトール錯体はトルエンにそれぞれ抽出される。

(3) Rh⁴⁾, 29)

Rhの分離は基本的には他の白金族元素の除去によって行われる。場合によっては、前述の塩素化分離法が有効である。また、Rhは、過塩素酸-臭化水素酸中において臭化スズと錯体を形成し、ペンタノールに抽出される。なお、Rhの不溶解性を利用した分離は不純物の混入を招き易い。

4.2 鉛抽出法

4.1節においても述べたように、微量鉱物からの白金族元素の回収には乾式試金法(鉛抽出法)が有効であり、その応用法が、使用済燃料からの白金族元素分離法の一つとして注目されている。

使用済燃料からの白金族元素回収の出発物質としては、1)再処理・溶解工程における不溶解残渣、および2)再処理後の高レベル廃液の2種類が考えられる。PNLのJensenら^{33)~35)}は、高レベル廃液をガラス固化処理する際に鉛抽出法を適用することを考え、Fig. 4.1に示すプロセスを提案している。即ち、高レベル廃液とガラス素材をガラス溶融炉に供給する際に金属酸化物と還元剤(チャコール等)を加え溶融する。溶融ガラス中において金属酸化物は還元され、溶融ガラスと相分離する。その際、やはり還元された白金族元素に対し、還元された金属がスカベンジャーとして作用しこれを捕集する(他の核分裂生成物等は溶融ガラス中に残存し、白金族元素が分離される)。さらに、金属スカベンジャーから白金族元素を分離し、金属スカベンジャーは酸化の上再使用する。PNLでは、模擬廃液+ガラス混合物を使用し数種の金属酸化物および還元剤の組合せについて白金族元素の回収実験を行っている(Table 4.16, Fig. 4.2)。その結果、金属スカベンジャーとして酸化鉛、還元剤としてチャコールを選択した。また、二相分離上問題となるガラスの粘度については、50~80Pのガラスでも充分高い白金族元素回収率を有し、従ってガラスの耐久性および電気抵抗値(低下すると直接通電によるガラス溶融は困難になる)上問題となることは無いとの結論に達している(Table 4.17)。必要とする酸化鉛およびチャコールの量については、酸化鉛が20wt%以上、チャコールが4~17wt%としている(Fig. 4.3)。さらに、実際の廃液からの白金族元素およびTcの回収実験を行い、Table 4.18~Table 4.19に示す結果を得ている。このホット試験の結果では、PdおよびRhについては約60~80%の回収に成功しているが、RuについてはRuO₄の揮発により回収率が約10~20%まで低下している。また、Tcの回収率も低い。分離され

た鉛スカベンジャー中のT R Uによる汚染の問題もある。

不溶解残渣からの白金族元素の回収についても鉛抽出法の適用が試みられている。内藤ら³⁶は、Mo-Ru-Pd合金を使用したシミュレーションにより、不溶解残渣からPd, RuおよびRhを回収する基礎実験を行った(Table 4.20, Fig. 4.4~Fig. 4.5)。その結果、1)温度が上昇するほど回収率が上昇すること(但し、PNLの実験温度1373Kに対し、823K~1173Kにおける実験のデータである。), 2)ガラス粘度が増加するほど回収率が低下すること(白金族元素が高粘度ガラスに吸収され易いこと、および金属鉛との分離が悪くなることによる。), 3)バブリングを行うことにより鉛中に混入するMoを除去できること、および4)回収されたPdの全量または一部は硝酸に可溶であるが、Ruは不溶であるので、回収後にPd-Ru間の相互分離が可能であることが判明した。また、Pu(N)のシミュレーションとしてCe(N)を添加する実験を行い、DF~200を得ている。

4.3 溶融金属抽出法^{37), 38)}

Oak Ridge 国立研究所(ORNL)のMcDuffieら³⁷⁾は、溶融ビスマス、亜鉛あるいはウラン中におけるRuとPdの溶解度の相違を利用して相互分離を行うことを試みている。溶融ビスマス中および亜鉛中におけるRu, Pdの溶解度は、次式で示される。

ビスマス

$$\log(\text{atom\% Pd}) = 2.95 - 1170/T \quad (\text{T : 温度 (K)})$$

$$\log(\text{atom\% Ru}) = -0.56 - 808/T$$

亜鉛

$$\log(\text{atom\% Pd}) = 4.061 - 3242/T$$

$$\log(\text{atom\% Ru}) = 5.905 - 6191/T$$

金属抽出分離については、目的とする元素の溶解性の他、抽出金属間相互の溶解性も問題となる。Pd-Ru分離の金属抽出系としては、以下の組合せが考えられる。

Mg/(U-5wt%Cr), Mg/(U-11wt%Fe), La/U, Ce/U, Ag/U, Nd/U,

Ag/(U-Cr), Al/Bi, Ca/U

Smith およびMcDuffie³⁸⁾は、上記の組合せのうち、Mg/(U-5wt%Cr), Mg/(U-11wt%Fe)およびAl/Biについて実験を行った。その結果をTable 4.21に示す。溶融Mg/(U-5wt%Cr)合金の900°Cにおける例では、RuがU-Cr合金に移行し、PdがMg中に残存する(PdおよびRuがそれぞれ0.1wt%Mgに含まれている場合)。そのDFは10⁶以上であるが、この系では900°CになるとMgの揮発が生じる。U-Cr合金の代わりにU-Fe合金を使用した例では、750°Cにおいて10⁶以上のDFが得られている。なお、予備実験の結果によれば、RhもPdと同様の挙動を示しており、従ってRhとRuの分離も可能である。また、Al/Bi系はPd-Ruの分離には不適であるという事実も判明している。

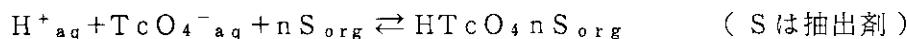
4.4 溶媒抽出法

(1) TBP

3.3節において述べたように、白金族元素およびTcはTBPにある程度抽出される。しかし、分配比が低いため、白金族元素およびTcの回収法として使用するためには、塩析剤（硝酸ナトリウム等）あるいは高濃度TBPの使用が必要となるであろう。

(2) CMPおよびその他の中性有機リン化合物

二座配位子を保有する中性有機リン化合物抽出剤CMP(carbamoylmethylene-phosphonate)等は、Am, Cmと言ったⅢ価のアクチニドに対する抽出剤として注目されている。白金族元素およびTcに対しても、CMPあるいはその他の中性有機リン酸化合物抽出剤の使用が検討されている。Gorskiら⁴⁰は、dibutyl-N,N-diethylcarbamoylphosphonate(DBDECP)およびdibutylcarbamoylmethylenephosphonate(DBDECMP)による、TcO₄⁻およびPd(II)の硝酸溶液からの抽出実験を行っている。Tc(VII)はDBDECPおよびDBDECMPにより抽出され、またPd(II)はDBDECMPにより抽出される(Pd(II)のDEDECMPによる抽出については記述が無い)。分配比データをFig.4.6～Fig.4.9に示す。塩析剤効果がPd(II)には認められるが、Tc(VII)には認められない。従って、TcおよびPdの抽出反応は次式で与えられると考えられる。

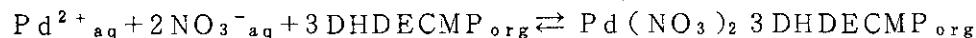


なお、希釈剤には四塩化炭素が使用されている。

McIsaac⁴¹は、DHDECMPを用いて硝酸溶液からTcおよびPdを抽出する実験を行っている(Table 4.2.2～Table 4.2.3, Fig. 4.1.0～4.1.5)。希釈剤はジエチルベンゼンを使用している。Tc濃度がトレーサーレベル～0.2mg/mlの範囲においては、Tc濃度は抽出反応に影響を与えない。分配比のピークは、硝酸濃度0.75M付近にみられる。また、水相が硝酸である場合と硫酸である場合では、分配比に10倍近い差がみられるが、これは硝酸がDHDECMPに抽出され、平衡濃度が低下するためであると説明されている。なお、Tc抽出反応は次式によるものと考えられる。



Pdについては1)抽出時間をやや長く要すること、2)H⁺濃度が上昇すると分配比が低下することが明確となっており、抽出反応は次式によるものと考えられる。



Schmidtら⁴²は、tri-n-butylphosphine oxide(TBPO)およびtri-iso-amylphosphine oxide(TIAPO)によるPdの硝酸溶液からの抽出実験を行った

(Fig. 4.16～Fig. 4.18)。Pd濃度が低い場合には分配比はPd濃度に依存しないが、濃度が上昇すると分配比は低下する。しかし、有機相中濃度に対しては一定に近い。また、抽出形はPd(NO₃)₂S(Sは抽出剤)であると考えられる。硝酸濃度あるいは硝酸ナトリウム濃度が上昇すると分配比が低下する傾向がみられるが、これは硝酸根が抽出される結果、フリーな抽出剤濃度が低下するためであると考えられる。

(3) アミン系抽出剤

アミン系抽出剤を使用した白金族元素およびTcの回収例としては、次の5種類の抽出溶媒が報告されている。

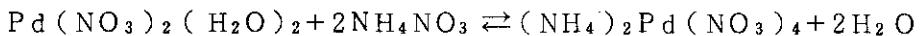
tri-n-octylamine (TOA)	Pd, Tc抽出 ⁽⁴³⁾
tri-caprylamine (Alamine 336)	Pd抽出 ^{(44)～(46)}
triamyl amine (TLA)	Pd抽出 ⁽⁴⁷⁾
tricaprylmethylammonium (Aliquat 336)	Pd, Tc抽出 ^{(45), (46), (48)～(51)}
trilaurylmethyl ammonium nitrate (TLMAN)	Pd抽出 ⁽⁴⁷⁾

Manikulajら⁽⁴³⁾は、核分裂生成物を含む硝酸溶液からのPdおよびTcの抽出には、化学的特性や耐放射線性から、四塩化炭素で希釈した10% tri-n-octylamineが適当であるとしている。

Alamine 336については、South Carolina 大^{(44)～(46)}において研究が進められている。Alamine 336 0.1M～0.3MをTBP/ケロシン中に混合させた溶媒による3M硝酸または模擬廃液からのPd抽出が試みられている(Table 4.24, Fig. 4.19～Fig. 4.20)。

温度が上昇すると分配比が低下する傾向にあり、あまり高い分配比は得られないが、Table 4.24において示されているように、Rh, Ru等他の元素との分離は極めて良好である。

triamylamine (TLA)およびtrilaurylmethylammonium nitrate (TLMAN)によるPdの硝酸溶液からの抽出実験も行われている。Tarapcikら⁽⁴⁷⁾は、TLMANおよびTLA溶媒による実験を行い(Fig. 4.21～Fig. 4.22)，TLAが不純物を含む場合には有機相が飽和する以前にPd分配比が低下することを指摘している。(TLMANおよび精製TLAによる抽出時には、Pd濃度の上昇に伴いPdの分配比が低下する傾向がみられるが、これはフリーな抽出剤の濃度の減少によるものと考えられる。)また、Pdの抽出反応は次式で示される。



tricaprylmethylammonium (Aliquat 336)については、その塩化物および硝酸化合物によるPdおよびRhの抽出が試みられている。HanfordのCampbellら⁽⁴⁸⁾は、Aliquat 336(10%)－ベンゼン溶液を使用し、6M硫酸溶液を水酸化ナトリウムにより中和しpH8程度とした水相からPdおよびRhを抽出している。抽出時のpH依存性をFig. 4.23に示す。Aliquat 336の濃度効果、希釈剤効果、およびRhに対する温度効果をTable 4.25～Table 4.27に示す。Fig. 4.24に試料溶液、抽出後・逆抽出後のAliquat 336溶液および逆抽出液のγ線スペクトル図を示すが、Csについては非常に高いDFを有する一方、化学的性質の類似するRuについてはDF=1.0程度である。

ことがわかる。但し、硝酸アンモニウム等の逆抽出剤の選択により全体としてのDFはさらに向上させることが可能であり、かつ、Pd-Rhの選択分離が可能である（Table 4.28）。

South Carolina 大⁴⁶においても、Aliquat 336をTBP/ケロシンに混合させた溶媒を用いて3M硝酸溶液中のPdを抽出させる実験が行われている（Table 4.29～Table 4.30, Fig. 4.25～Fig. 4.28）。Pd以外にRuおよびZrが抽出されていることがわかる。なお、Aliquat 336には塩化物形と硝酸化合物形とがあり、両者により抽出挙動に相違が見られる。

さらに、Colvinら⁵¹は、Aliquat 336によるPd, RhおよびTcに対する抽出クロマトグラフィー実験を行っている。即ち、Aliquat 336/キシレン溶媒をトリフルオロクロロエチレン(trifluorochloroethylene)ポリマー(Plaspon CTFE 2300)に含浸させ、キシレンを蒸発させて吸着樹脂層とする。このカラムにフィード液(Table 4.31)を流下させた後、8M硝酸溶液および1.5M水酸化アンモニウムによる溶離を行い、Table 4.32に示す結果を得ている。

(4) ジメチルグリオキシム(DMG)⁵²

DMGおよびクロロホルムを用いた特殊な抽出法により、照射済燃料からmgオーダーのPd(carrier-free)を分離精製する研究が、Exxon Nuclear社のEriksonらによって進められている。Pd, Ag, CdおよびRuを含有する塩酸溶液(0.5M～1M, 12ml)に3mlの1%DMG溶媒(希釈剤：エタノール)を加え、10分間静置後、さらに5mlのクロロホルムを加え2分間振とうする。二相分離・溶媒洗浄後、クロロホルムを蒸留揮発せ、有機相を濃硝酸+70%過塩素酸により分解・蒸留の上Pdを再溶解させる。本方法により、RuについてはRu-Pd間のDFが 4×10^4 以上(但し、検出器の性能上確認されていない)、Agが $DF > 10^5$ 、およびCdについては $DF > 10^4$ が得られた。Pdの回収率は、蒸留時の損失のため、プロセス全体として50～60%と考えられる。なお、Pdの酸化状態は、塩酸中、DMG錯体中のいすれにおいてもII価である。

(5) 酸化・還元反応を利用した抽出

本島⁵³は、Ruについて、Ce(IV)の酸化反応による有機溶媒への抽出および有機溶媒の還元反応を利用した有機溶媒からの分離法を提案している。即ち、Ruの硝酸溶液にCe(IV)を加えてRuO₄を生成させ、ドデカンで抽出する。ドデカン中においてRuO₄は速やかにRuO₂に還元され、沈殿を生ずるので、これを沪別する。ドデカンについては、沪別後循環させて再使用する。本法の実験装置および実験結果をFig. 4.29に示す。この図からRuが除去される様子がよくわかるが、ニトロシリ錯体については必ずしも有効ではないとの事である。

Table 4.8にRuO₄を利用したその他の抽出分離例を示す。

(6) その他の抽出溶媒

(1)～(5)において記述した以外の抽出溶媒による白金族元素およびTcの回収実験の報告例をTable 4.33に示す。

4.5 イオン交換法

4.1節において述べたように、イオン交換法による白金族元素の分離は分析手法の一つとして多数研究されている^{30)～31)}。しかし、これらの多くは、白金族元素のクロロ錯体の電価効果、反応速度あるいは安定性の相違を利用した分離法に関するものであり、高レベル廃液（硝酸溶液）からの分離を目的とした実験例は少ない。

Hanfordにおいて貯留されている再処理高レベル廃液（貯留に先だってpH 11～12に調整され、核分裂生成物の一部はスラッジとして沈殿している。）に関し、この廃液からPd, RhおよびTcを回収することを目的とした技術調査およびラボスケールテストが行われている⁶⁷⁾。予備的な調査検討の結果から、アルカリ性廃液中からPd, RhおよびTcを回収するには陰イオン交換法のみが有効であるとの結論に達していたため（Table 4.39），3種類の陰イオン交換樹脂、即ちAmberlite IRA-401（ゲル型）、Amberlite XE-238（MR型）およびDowex 1X2（ゲル型）について、その吸着量および溶離性が検討された。その結果、以下の諸点が明らかになった。

- (1) 溶離剤としては、硝酸、チオシアノ酸アンモニウムおよび水酸化アンモニウムの組合せが適当と考えられ、PdおよびRhの分離（単離）も可能であるが（Table 4.40），チオシアノ酸アンモニウムは硝酸と激しく反応するため、硝酸のみで溶離を行うようにすべきである。
- (2) 硝酸による溶離という点では、XE-238が有利である（吸着したRhの回収率が高い）。IRA-401およびDowex 1X2のRhの吸着量は、XE-238のそれの2倍である。
- (3) Rhの吸着形態は、この場合においてはRh(NO₃)₂(CO₃)₂⁻になっているものと考えられる。硝酸イオンの作用によりRh(NO₃)₂(NO₃)₃(H₂O)が形成され（これは中性イオンであるから），溶離する。Rh濃度の高い部分では、Rh₂O₃が形成されイオン交換樹脂内に沈着することから、Rhの完全な溶離は不可能である。
- (4) 核分裂生成物に対するDFは、¹³⁷Csに対し10³～10⁴, ¹⁰⁶Ruに対し50～130, および⁶⁰Coに対し75～200である。

さらに、(1)～(4)の実績を基に、gオーダーのPd, RhおよびTcの回収実験が実廃液を用いて行われた。実験にはAmberlite IRA-401とAmberlite XE-238が使用され、8～10gのRh, 19gのPdおよび19gのTcの回収に成功している⁶⁷⁾。

Schulzら⁶⁴⁾の報告によると、Hanfordのsalt cake solution（高レベル廃液からCsおよびSrを除去した後の残渣を再溶解したもの）について、TcO₄⁻の除去が試みられている。その際におけるAmberlite IRA-401による除去例をFig. 4.55に示す。吸着時には、カラム容積の70～80倍の通液で10%のTcが漏出した。吸着樹脂層を1M水酸化ナトリウム、水および0.25M硝酸で洗浄した後、Tcを6M硝酸および水で溶離させた。洗浄時のTc流出量は1.5%以下であり、Tcの溶離効率は約85%であった。また、¹³⁷Cs, ¹⁰⁶Ruおよび¹⁵⁵Euに対するDFは、各々1.96×10⁴, 1.7×10²および1.3×10²であった。しかし、再び吸着・洗浄・溶離を行うと洗浄時のTc流出が増加している。本実験結果から、Schulzは、Hanfordのアルカリ性溶液について強塩基性陰イオン交換樹脂によるTcの回収は可能ではあるが、欠点はTcの溶離に多量の6M硝酸が必要なことであると結論している。

イオン交換法による白金族元素の分離については、上記の他、Biorad Ag IX8(200~400mesh)によるPd-Pt-Irの分離例(塩酸溶液, Fig. 4.56)⁶⁸⁾, AGW50WX4によるPd, Pt, Rh, Ag, Au, Hg, CuおよびTeの分離例(チオ尿素, 臭素酸, アセトンおよび水の混合溶液, Fig. 4.57~Fig. 4.59)⁶⁹⁾, ランタンータングステン化合物によるII価金属イオンの分離例(水中, Pdのみ吸着しない)⁷⁰⁾などが報告されている。

3章において述べたように、Ruは硝酸溶液中において複雑なニトロシル錯体として存在し、その電価も正負および中性のいずれの状態もとり得る。Haoxinらは、強酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂、TBP levextrel resinおよびアンモニウム塩によるニトロシルルテニウムニトラト錯体の分離実験を行っている³⁹⁾。その結果としてHaoxinらは、1) TBPおよび強酸性陽イオン交換樹脂によりニトロシルルテニウムニトラト錯体は5つに分離される、2) 強塩基性陰イオン交換樹脂も中性および負イオンの分離に使用可能であり、またアンモニウム塩も使用出来る、と述べている。

4.6 吸着法(活性炭吸着)

Tc, RuあるいはPdの分離回収法として、活性炭、および錯化剤を含浸させた活性炭による吸着法の研究が進められている。

Paneskoは、Hanfordのアルカリ性再処理廃液(untreated alkaline purex supernatant waste)から陽イオン交換法によりCsを除去した溶液中に含まれるPdについて、その回収を試みている⁷¹⁾。溶液中に含まれるTc, PdおよびRhの量は、各々、 $24\mu\text{g}/\text{ml}$, $13.6 \sim 22.4\mu\text{g}/\text{ml}$ および $15 \sim 17.6\mu\text{g}/\text{ml}$ であり、この他に、主な放射性元素としてCe, Sb, Ru, Cs, ZrおよびNbが含まれている。活性炭は、Fisher Scientific社の#5-685を使用している。溶液中のTc, PdおよびRhの吸着特性をFig. 4.60に示す。この図から、PdとRh, Tcとは、破過特性がかなり異なることがわかる。本実験では、Pdの回収率は98%に達した。また、Pdの脱着には水および水酸化アンモニウムが有効であり、除去しきれないPdについては、チオシアノ酸アンモニウムによる脱着が可能である(Table 4.41)。フィード液と溶離液中の核分裂生成物の分布をTable 4.42に示すが、平均DFは約330であった。なお、1度吸着-脱着サイクルを行った活性炭は破過を生じ易くなっているので再活性化する必要があり、Pd価格-活性炭価格のバランスによっては煅焼による回収も考えられる。

山岸ら⁷²⁾は、硝酸溶液からの TcO_4^- の回収実験を行っている(Fig. 4.61~Fig. 4.62)。

Akatu⁷³⁾は、Tsurumicoal HC-30(ココナッツチャコール8~2.8 mesh)による $\text{Na}_2\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}$ の吸着実験を行っている。その実験結果をFig. 4.63~Fig. 4.65に示す。これらの図から、活性炭量が増加する程分配比が増加すること、メチレンブルー等の陽イオンの存在により吸着が促進されること、pH4付近においてKd値が最大になることなどがわかる。但し、吸着したRuの脱着は困難である。

活性炭に錯体形成剤等を含浸させる例としては、Hazeltonらの報告がある⁷⁴⁾。活性炭中にPd回収用としてジメチルグリオキシムを、またRh, Ru回収用としてphenylthiourea

(P T U)を含浸させ、模擬廃液からの白金族元素吸着実験を行っている。商業再処理廃液を模擬した実験では、Pd, RhおよびRuについて、各々43%, 11%および19%の最大回収率が得られている(Table 4.43, Fig. 4.66 ~ Fig. 4.67)。

本木ら^{75~76}は、²³⁵U(n, f)反応による⁹⁹Moの製造に伴って発生する廃液中のRuを、亜鉛粉を混合または電着させた活性炭により除去している。この場合、溶液のpHが2の時良好な結果が得られるとしている。本木⁷⁷は、さらに、亜鉛-パラジウム-活性炭、亜鉛粉-二酸化マンガン-活性炭、または亜鉛粉-フッ化炭素-活性炭の組合せによってもRuの除去が可能であると述べている。

4.7 沈殿法

白金族元素およびTc沈殿による分離法としては、1)脱硝反応を利用したもの、2)還元剤の添加によるもの、3)共沈反応を利用したものなどが報告されている。実際には(特に複雑な系においては)，これらの反応が同時に生じていると考えられよう。

久保田ら⁷⁸は、Table 4.44に示す模擬廃液について、ギ酸による硝酸および水酸化ナトリウムによる中和反応により高レベル廃液中の主な元素の沈殿反応を検討している(Table 4.45)。ここで検討されている白金族元素はRuのみであるが、Ruは、脱硝反応ではpH4付近で約80%，中和反応ではpH1.4付近で約70%沈殿している。なお、脱硝反応自体が廃液中の白金族元素その他の影響を受けることが報告されている(Fig. 4.68 ~ Fig. 4.69)⁷⁹。即ち、硝酸溶液にギ酸を加えたのみでは、硝酸の分解のため過剰のギ酸が必要であり、残留ギ酸のためpHが充分に上昇しない。しかし、白金族元素、特にRhおよびその他の元素の存在によりpH6付近まで上昇させることができると考えられる。深瀬ら⁸⁰は、PdおよびRhの沈殿について研究を行い、1)pH1~2の間ではPdおよびRhが100%沈殿すること、2)沈殿物は還元された金属単体であると考えられること、および3)RhについてはRuの存在により沈殿が妨げられることを指摘している。山口ら⁸¹は、模擬高レベル廃液からのTcの沈殿分離について実験を行い、pH3付近においてTcがほぼ100%沈殿することを確認している(Fig. 4.70)。また、沈殿したTcを過酸化水素により選択的に溶離出来ることも確認されている(Fig. 4.71)。従って、白金族元素およびTcの分離法としては脱硝沈殿が有効な方法ではあるが、同時に沈殿する他金属からの単離あるいは二段階沈殿(他金属を先に沈殿させる)などの手段が必要となろう。

伊藤ら⁸²も、Table 4.46に示す模擬高レベル廃液について、(ギ酸モル量)/(硝酸モル量)比とTc, Ru沈殿率との関係を調べている(Fig. 4.72 ~ Fig. 4.73)。また、PNLのHazeltonら⁷⁴もTable 4.43に示した模擬高レベル廃液についてショ糖による脱硝沈殿実験を行い、例えば硝酸濃度3Mの商業再処理模擬廃液の場合、32g/100mlのショ糖添加時に83%のPd回収に成功している。しかし、Rhについては沈殿率が低く、Ruについてもショ糖添加量を増加させないと充分な沈殿率が得られていない。また同じ模擬廃液についてアミン-ホウ素還元剤(Amborane 345)による還元析出も検討されたが、Pdについて6.8%の回収率が得られたものの(Purex 1WW液-第1サイクル抽出廃液濃縮液の場合)、

R h および R u については効果がみられないことが判明している⁷⁴⁾。

伊藤ら⁸³⁾は、pHを調整したTcの硝酸溶液に還元剤として硫酸第一鉄、鉄、亜鉛、マグネシウムの粉末等を加えて TcO_4^- を TcO_2 に還元し、pH調整の上、生成した $Fe(OH)_2$ 等を共沈剤として Tc の沈殿を得ている (Fig. 4.74 ~ Fig. 4.75)。

また菅野、伊藤ら^{84)~85)}は、硝酸溶液からの Ru 分離法として、アルミノケイ酸ゲルおよびジルコニアシリカ系複合酸化物ゲルによる共沈反応を検討している。アルミノケイ酸ゲル法は、Ru 硝酸溶液 (3 M) にケイ酸ナトリウムを加え、硝酸または水酸化ナトリウムによる pH 調整後アルミニ酸ナトリウムを加えて生成する沈殿を熟成後汎別する方法である (Fig. 4.76)。また、ジルコニアシリカ系複合酸化物ゲル法では、Ru 硝酸溶液に硝酸ジルコニウム ($ZrO(NO_3)_2$) および二酸化ケイ素 (SiO_2) を加え、水酸化ナトリウムで pH 調整の上精製する沈殿を熟成・汎別する (Fig. 4.77)。最適条件下においては、どちらの方法によっても、概ね 100% の沈殿率が得られている。

その他、トレーサーレベルの白金族元素の共沈法として、金属水酸化物による Ru 共沈法⁸⁶⁾ および α -ベンジルジオキシム (α -benzildioxime) による Pd 共沈法⁸⁷⁾ が報告されている。

4.8 蒸留法／煅焼法

綾部ら⁸⁸⁾は、模擬高レベル廃液中のニトロシルルテニウムをオゾンにより RuO_4 まで酸化し、蒸留を行うことにより、Ru の揮発分離を行っている。その結果、99% の Ru 回収率を得ている。

伊藤ら⁸²⁾は、脱硝沈殿法で生成した Tc / Ru 沈殿について煅焼を行い、それらの揮発性を調べた。その結果、Tc が Ru に比較して揮発し易いことが判明した (Fig. 4.78)。

4.9 電解還元法

深瀬ら⁸⁰⁾は、Pd および Rh の 2M 硝酸溶液からの電解還元を試みている。Pd については水素発生電位より貴なる電位で析出がみられたが、Rh については水素発生領域に至るまで析出がみられなかった。

また、Carlin ら^{89)~90)}は、酸性溶液中の白金族元素および Tc の電解還元に関し、還元析出電位は、Ag / AgCl 参照電極に対して、Pd が $-0.05 \sim +0.1$ V, Ru が $+0.2 \sim +0.4$ V, Rh が $-0.5 \sim +0.05$ V, および Tc が -0.4 V である (各々 Ti 電極の場合) と述べている。この条件下では、水素発生電位が -0.3 V 程度であり、Rh および Tc の電解還元は水素の発生を伴うことになる。

4.10 その他の方法

最近ウラン濃縮など同位体分離分野において注目されている分離法として、レーザー光による光化学反応がある。この反応により、白金族元素または Tc を使用済燃料から分離した例は

まだない。しかし、 Pd を非放射性化する上で重要な ^{107}Pd の同位体分離について、この光化学反応による検討が行われている。

Lawrence Livermore 研究所の Chen⁹¹は、 ^{107}Pd の同位体分離へのレーザー光の応用について検討を行っている。Chenによると、白金族元素の同位体分離においては、ウラン同位体分離に用いられる原子法(atomic-vapor photoionization process)は、白金族元素の同位体シフト幅が小さすぎるため適用できない。しかし、同位体の核スピンおよび超微細構造の相違による分離は可能である。 ^{107}Pd の同位体分離の場合、 ^{107}Pd の選択性およびレーザー励起における最適化条件に不明の点がある等の問題はあるが、1 gあたり\$1~2程度のコストで分離が可能である。

Table 4.1 Ion-exchange separation based on electrostatic effects³¹⁾

Metals separated*	Medium	Exchanger	Eluent	Other information
Pd(II)-Pt(IV)	NaCl	Amberlite IRA-400(Cl ⁻)	Pd: 9-12M HCl Pt: 2.4M HClO ₄	Pd and Pt quantitatively sorbed
Pd(II)-Pt(IV)		Permutite ES(OH ⁻)	Pd: 1M NaOH Pt: 2.5M HNO ₃	Milligram amounts
Rh(III)-Pd(II)	2M HCl	Amberlite IRA-400(Cl ⁻)	Rh: 2M HCl Pd: 12M HCl	Quantitative separation; microgram amounts
Rh(III)-Pt(IV)	pH 2.1, 0.1M NaCl	Cellulose DEAE	Rh: 0.1M NaCl Pt: 1M HCl	Error 1% for 4.7 mg Pt, 3% for 2.5 mg Rh
Rh(III)-Ir(IV)	0.1M HCl, 2% NaCl	Amberlite IRA-400(Cl ⁻)	Rh: 2% NaCl in 0.1M HCl and 5% bromine water Ir: 5M NH ₂ OH followed by 6M HCl	Bromine water maintains iridium as Ir(IV)
Rh(III)-Ir(IV)	0.8M HCl, NaCl	Amberlite IRA-400(Cl ⁻)	Rh: Cerium(IV) solution Ir: Soxhlet extraction with 6M HCl	Cerium(IV) as oxidizing agent
Ir(III)-Pd(II)	10M HCl	Dowex-1(Cl ⁻)	Ir: 10M HCl	99% Ir eluted: no attempt to recover Pd or Pt
Ir(III)-Pt(IV)				NH ₂ OH to reduce Ir(IV)
Ir(IV)-Pd(II)	2M HCl	Amberlite IRA-400(Cl ⁻)	Ir: 2M HCl Pd: 12M HCl	
Ir(IV)-Pt(IV)		Permutite ES(OH ⁻)	Ir: 1M NaOH Pt: 2.5M HNO ₃	Sodium oxalate to reduce Ir(IV) selectively
Ir(IV)-Pt(IV)	0.1M HCl	Cellulose DEAE(OH ⁻)	Ir: 0.1-0.4M NaCl in 0.01-0.1M HCl, 0.035M ascorbic acid Pt: 1M HCl	Ascorbic acid to reduce Ir(IV) selectively
Ir(IV)-Pt(IV)	3M HCl	Dowex A-1(Cl ⁻)	Ir: 9M HCl Pt: 50% HClO ₄	NH ₂ OH·HCl to reduce Ir(IV) selectively
Rh(III)-Ir(IV)-Pd(II)	2M HCl, NaCl	Amberlite IRA-400(Cl ⁻)	Pd: 9M HCl Rh: 2M HCl Ir: Reduced with NH ₂ OH·HCl and eluted with 2M HCl	Ir(IV) in mixture reduced with NH ₂ OH·HCl Ir(III) in effluent oxidized with cerium(IV) before recycling through column
Rh(III)-Ir(IV)-Pt(IV)	2M HCl, NaCl	Amberlite IRA-400(Cl ⁻)	Pt: 2.4M HClO ₄	Ir(IV) in mixture reduced with NH ₂ OH·HCl Rh and Ir separation as above
Rh(III)-Ir(IV)-Pd(II)-Pt(IV)	2M HCl, NaCl	Amberlite IRA-400(Cl ⁻)	Rh: 2M HCl Ir: 2M HCl Pd: 9M HCl Pt: 2.4M HClO ₄	Combination of the above two procedures used for separation
Ir(IV)-Pt(IV) Rh(III)-Pt(IV) Pd(II)-Pt(IV) Rh(III)-Ir(IV) Ir(IV)-Pd(II)-Pt(IV) Rh(III)-Ru(IV)	HBr	Dowex-1(Br ⁻)	Pt: 8% thiourea	Bromo-complexes separated; Br ₂ as oxidant, N ₂ H ₄ ·HCl as reductant
		Amberlite IRA-400(Cl ⁻)	Rh: 2M HCl Ru: Not possible even with 1% NH ₂ OH·HCl	Cerium(IV) to prevent Ru reduction by resin

*(-) means "separated from".

Table 4.2 Ion-exchange separation based on kinetic effects³¹⁾

Metals separated*	Medium	Exchanger	Eluent	Other information
Ir(IV)-Pd(II)	NH ₄ OH	Amberlite IR-100(NH ₄ ⁺)	Ir: 0.025M NH ₄ OH-0.025M NH ₄ Cl Pd: 1M HCl	Pd retained as Pd(NH ₃) ₄ ²⁺ ; Ir as anionic chloride not sorbed
Pt(IV)-Pd(II) Ir(IV), Pt(IV)-Pd(II)	NH ₄ OH	Amberlite IR-100(NH ₄ ⁺)	Pd: 1M HCl	Similar procedure as above
Pd(II)-Rh(III)-Pt(IV)-Ir(IV) [Rh(III)-Pt(IV)-Ir(IV)]	NH ₄ OH	Amberlite IR-100(NH ₄ ⁺)	Pd: 1M HCl	
Pd(II)-Pt(IV)	Dowex-2(Cl ⁻)	Rh, Pt: removed one after another with 0.025M NH ₄ OH-0.025M NH ₄ Cl	Effluent from cation-exchanger made acidic before passing through anion-exchanger; Ir not recovered	
Pt(IV)-Pd(II)	NH ₄ OH 0.25M NH ₄ Ac	Silica gel AG50W-X4(NH ₄ ⁺)	Pd: 0.5M HCl Pt: 0.25M NH ₄ Ac Pd: 0.1M HCl in 90% acetone	Static system Heated for 10 min to ensure complete formation of Pd(NH ₃) ₄ ²⁺
Pd(II)-Pt(IV)	0.25M NH ₄ Ac	AG1-X8(Cl ⁻)	Pd: 0.25M NH ₄ Ac Pt: 0.01M HCl-0.1M thiourea mixture at 80°	Anion-exchanger sorbed PtCl ₆ ⁴⁻ but not Pd(NH ₃) ₄ ²⁺
Pt(IV)-Rh(III)	pH 2	Varion KS(H ⁺)	Pt: water	Made alkaline (pH 13) first with NaOH, then acidified with HNO ₃
Rh(III)-Pt(IV)	pH 3.5	Strongly basic anion-exchanger (Cl ⁻)	Rh: 1M HCl Rh: 0.2M HCl Pt: dilute NH ₄ OH	Made alkaline first with NaOH then acidified with HCl; 3.5% Rh left on column
Pd(II)-Rh(III) Pt(IV)-Rh(III)	pH 3.5, NaCl	Dowex 50(H ⁺)	Pd or Pt: water Rh: 6M HCl with heating at 60°	First made basic with NaOH and after 10 min made acidic with HCl
Ir(IV)-Rh(III)	pH 2.8	Dowex 50(H ⁺)	Ir: 10% chlorine water Rh: 6M HCl	Ir(IV) reduced with 1% hydroquinone before Rh precipitated and redissolved as cationic complex, then Ir(III) oxidized with chlorine gas Combination of the two procedures above used for separation of Rh from the mixtures
Rh(III)-Pt(IV), Pd(II)				
Rh(III)-Pd(II), Ir(IV) Rh(III)-Pt(IV), Ir(IV)				
Rh(III)-Pt(IV), Pd(II), Ir(IV) Ir(IV)-Rh(III)	Pyridine	KU-2(H ⁺)		Rh reacts 6.5 times faster than Ir to form (Mpy ₂ Cl ₂) ⁺
Ir(IV)-Rh(III)	Pyridine	KU-2(H ⁺)		With excess Cl ⁻ , Ir(IV) forms (Irpy ₂ Cl ₄) which is reduced with ascorbic acid to (Irpy ₂ Cl ₄) ⁻
Rh(III)/Ir(IV)-Pd(II)/Pt(IV)	0.5M HCl, 0.1M thiourea	AG50W-X4(H ⁺)	Rh or Ir: 0.5M HCl-0.1M thiourea Pd or Pt: 4.5M HBr	Rh and Ir do not react with thiourea under these conditions
Ir(IV)-Rh(III)	0.3M HCl, thiourea	Dowex 50W-X8(H ⁺)	Ir: 3M HCl Rh: 6M HCl at 74°	Heating for 1 hr on steam-bath permits complete formation of the cationic Rh-thiourea complex
Pt(IV)-Pd(II)	0.02M NH ₄ SCN, 2M HCl	Cellulose DEAE (SCN ⁻)	Pt: 0.02M NH ₄ SCN-2M HCl Pd: 0.05M thiourea	Separation done at below 5°, Pd forms Pd(SCN) ₄ ²⁻ and Pt remains as PtCl ₆ ⁴⁻
Pt(II)-Pd(II)	pH 2	Sulphonylguanidine	Pt: water Pd: 3-4M HCl	Sulphonylguanidine, which forms a neutral complex with Pd, was incorporated into a styrene-divinylbenzene copolymer
Rh(III)/Ir(III)-Pd(II), Pt(IV)	3M HCl	Styrene-8-aminoquinoline-based copolymer	Rh or Ir: 3M HCl	Sorbert exhibits both ion-exchange and complex-forming properties forming properties

*(-) means "separated from"; (,) means "and"; (/) means "or"; [] indicates "a subsequent separation of these metals after the preliminary step shown above it"

Table 4.3 Solvent extraction based on electrostatic effects³¹⁾

Metals separated*	Aqueous phase	Organic phase	Other information
Rh(III)-Ir(IV)	6-7M HCl	Tri-n-butyl phosphate	Aqueous phase treated with H_2O_2 to oxidize Ir, heated at 90° to destroy excess peroxide
Rh(III)-Ir(IV)	6M HCl saturated with NaCl	Tri-n-butyl phosphate	For quantitative separation, the oxidation of Ir by H_2O_2 is necessary in each of the nine extraction stages required
Rh(III)-Ir(IV)	6M HCl	Tri-n-octylamine in benzene	Continuous treatment with chlorine gas to prevent Ir reduction by amine
Rh(III)-Ir(IV)	6M HCl	Tri-n-octylamine-loaded silicone rubber foam	In presence of free chlorine, 98% Ir extracted while 99% Rh remained
Rh(III)-Ir(IV)	HCl	Diantipyrylpropylmethane in dichloroethane	Acidic solutions containing NaCl and H_2O_2 evaporated to a moist salt before dissolving for extraction
Ru(IV)-Os(IV)	3-6M HCl	Diantipyrylpropylmethane in dichloroethane	Solutions containing $N_2H_4 \cdot HCl$ or $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ heated to reduce Ru selectively to Ru(III)
Ru(III)-Os(IV)	0.1-0.3M HCl Ph_4AsCl	Chloroform	Os extracted as $2Ph_4As^+ \cdot OsCl_6^{2-}$
Ru(III)-Os(IV)	0.058M HCl	Amberlite LA-1 in chloroform	Os extracted then Ru oxidized to RuO_4^- and extracted with Ph_4AsCl in chloroform
Ru(III)-Os(IV)	6M HBr	Methyl isobutyl ketone	As bromo-complexes, Os extracted quantitatively whereas only 2% Ru was extracted
Ru(III)-Os(IV)	~5M HCl	Triphenylphosphine in 1,2-dichloroethane	A quantitative separation is possible

(-) means "separated from".

Table 4.4 Solvent extraction of palladium and platinum, based on kinetic effects³¹⁾

Aqueous phase	Organic phase	Other information
<i>Neutral complexes</i>		
pH 2-5, alcoholic solution of <i>p</i> -nitrosodimethylaniline	Chloroform	Five min at room temperature for Pd- <i>p</i> -nitrosodimethylaniline complex formation; no Pt reaction for several hr
pH 4	Dimethylglyoxime-treated silicone rubber foam	Quantitative separation; Pd extracted was completely recovered with 8M HNO ₃
HCl or HBr	Di-n-octyl sulphide in cyclohexane	Selectivity of the ligand for Pd permits its separation from Pt
HCl or HNO ₃	R ₂ S in benzene; R = Bu-C ₄ H ₉ , Ph	High efficiency of Pd extraction as $PdX_2 \cdot 2R_2S$ ($X = NO_3^-$ or Cl^-) from HCl or HNO ₃ may isolate it from Pt
Up to 2M HCl 6M HCl	Di-n-octyl sulphoxide in benzene Di-n-heptyl sulphoxide in 1,1,2-trichloroethane	A separation factor of 10 ³ permits selective removal of Pd Simultaneous extraction of Pd and Pt and subsequent back-extraction of Pt with water and Pd with 10% dimethylamine can separate Pd and Pt in solution containing Rh and Ir Pd was quantitatively extracted and since 1.8% Pt was extracted, a separation was suggested After Pd was extracted as $PdCl_4 \cdot L_2$, solution was made 6M in HCl and Pt extracted with butanol-acetophenone mainly through the hydration-solvation mechanism
pH 3	2-Mercaptobenzothiazole in chloroform	
pH 6, 2-thienoyltrifluoroacetone	n-Butanol	
<i>Cationic complexes</i>		
NH ₃ OH, conc. HCl, SnCl ₂	Tri-n-hexylamine, tri-n-octylamine, or primene in benzene or chloroform	Delay of 0.5-1 min between addition of ammonia and HCl permits complete formation of $Pd(NH_3)_4^{2+}$ while maintaining Pt in its chloro-form

Table 4.5 Solvent extraction of rhodium and iridium, based on kinetic effects³¹⁾

Aqueous phase	Organic phase	Other information
<i>Anionic complexes</i>		
SnBr ₂ , HBr-HClO ₄ , NaCl	Isopentyl alcohol	Extractable Rh-stannous bromide complex formed at room temperature; heating required for Ir
NaI, 1M H ₂ SO ₄ or HClO ₄	Tri-n-butyl phosphate in toluene	Under optimum conditions for Rh-iodide complex formation (pH 2, heating at 70° for 1 hr), a distribution coefficient ratio of Rh/Ir of 650 suggests an efficient separation possible
2 × 10 ⁻³ M KSCN, 2M HCl	Polyurethane foam	Acid added after heating the solution at 90° for 4 hr; an average of 88% Rh extracted while 91% of Ir remained in aqueous phase
2 × 10 ⁻³ M KSCN, 2M HCl, 3M LiCl	Polyurethane foam	Acid added after heating the solution at 90° for 30 min; an average of 93% Rh extracted; 95% Ir remained in aqueous phase
<i>Neutral complexes</i>		
4-6M HCl	2-Mercaptobenzothiazole in chloroform	Solution boiled for 7 min; quantitative for Rh, 6-10% Ir extracted
0.25-2M HCl, SnCl ₂	2-Mercaptobenzothiazole in chloroform	Heating not required; quantitative for Rh; negligible Ir extraction
1-2M HCl, 4,5-dimethyl-2-mercaptopthiazole	Chloroform	Vigorous boiling for 1 hr required for reduction and maximum formation of complex; both Rh and Ir extractable
3-9M HCl, SnCl ₂ , 4,5-dimethyl-2-mercaptopthiazole	Chloroform	Reduction and formation of complex at room temperature; no interference by Ir
1-6M HCl, SnCl ₂ , diphenylthiourea	3:2 v/v Chloroform-acetone mixture	Standing for 20 min at room temperature for complete Rh-diphenylthiourea complex formation; quantitative separation of Rh and Ir.
<i>Cationic complexes</i>		
<0.05M HCl	Dinonylnaphthalene-sulphonic acid in n-heptane	Rh(OH) ₃ precipitated by 6M NaOH and redissolved with 0.1M HCl; 90% Rh extracted and recovered with 6M HCl; 99% Ir in aqueous phase

Table 4.6 Solvent extraction of osmium and ruthenium, based on kinetic effects³¹⁾

Aqueous phase	Organic phase	Other information
<i>Anionic complexes</i>		
0.6M KSCN, 3M NH ₄ Cl pH ~ 3	Polyurethane foam	Heating the solution at 90° for 5 min was enough for maximum formation of Ru(SCN) ₆ ³⁻ while leaving Os as its unextractable chloro-complex
<i>Neutral complexes</i>		
~3M HCl	Triphenylphosphine in 1,2-dichloroethane	Presence of SnCl ₂ accelerates formation of extractable Ru-triphenylphosphine complex and reduces Os(IV) to lower states which form no stable complex with the ligand
6M HCl, 1,4-diphenyl-thiosemicarbazide	Chloroform	Heated at 100° for 10-15 min in presence of SnCl ₂ , Ru forms an extractable red-violet complex, but Os does not react with the organic reagent
6M HCl, 2-mercaptopbenzothiazole	Chloroform	Aqueous phase boiled for 5 min; Ru extracted quantitatively; less than 0.4% Os extracted

Table 4.7 Solvent extraction based on other effects³¹⁾

Aqueous phase	Organic phase	Other information
<i>Palladium and platinum</i>		
NaSCN	Ethyl acetate and methyl isobutyl ketone	Solution irradiated for 15 min with 500-W incandescent bulb; Pt extracted as ion-association complex $[(C_6H_5)_2C_6H_3P^+]_2[Pt(SCN)_6^{4-}]$ with ethyl acetate then Pd as $[(C_6H_5)_2C_6H_3P^+]_2[Pd(SCN)_6^{4-}]$ with methyl isobutyl ketone
0.15M KSCN, 0.5M HCl, H_2O_2 , KSCN	Polyurethane foam Methyl isobutyl ketone	Under these conditions Pd is present as $Pd(SCN)_6^{4-}$ and Pt as $PtCl_6^{4-}$; 95% Pd extracted, but less than 2% Pt Pd extracted as $Pdpy_3(SCN)_2$ at pH 6 fixed by pyridine; Pt extracted by adjusting the pH to 2 with HCl and heating the solution at 90° for 4 min
<i>Ruthenium and osmium</i>		
HNO_3	Chloroform	Tetroxides of Ru and Os reduced with $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$; Os selectively oxidized with 5M HNO_3 and extracted
$HClO_4$		Ru and Os oxidized with $HClO_4$ and distilled; RuO_4 reduced in 10M, 4M, 3M HCl; OsO_4 reduced with 1:1 sulphanilic acid-phenyldimethylamine mixture
$HClO_4$		The tetroxide complexes passed into five flasks; RuO_4 reduced with 1:1, 1:2, 1:3 HCl; OsO_4 reduced with 10% NaOH and alcohol 5 min in a boiling water-bath then Os extracted; Ru was extracted with methyl isobutyl ketone from solution made 0.3M in NH_4SCN , 1M in HCl
0.2M NH_4SCN , 0.4M HCl	Peroxide-containing diethyl ether	No interference in determination of the blue Os-SCN complex suggests a method for its separation from Ru
0.03-0.06M NH_4SCN , 1.25-1.75M HCl $HClO_4$, 1,5-diphenylcarbohydrazide in ethanol	Hexamethylphosphoramide in chloroform Chloroform	With excess of chloride OsO_4 is reduced to $OsCl_6^{4-}$ which prevents its reaction with the ligand; Ru(III) is highly extractable and can be separated from Os
5-7M HCl, diphenylthiourea	Chloroform	Extraction of 30 $\mu g/ml$ Ru as diphenylthiourea complex was not affected by 10 mg of Os
6M HCl, 2,4-thiosemicarbazide	Chloroform	Heating at 100° for 10-15 min produced extractable Ru complex; extraction not interfered with by Os

Table 4.8 Solvent extraction of other platinum metal-mixtures, based on tetroxide extraction³¹⁾

Metals separated*	Oxidizing agent	Organic phase	Other information
Ru-Rh	Cl_2	Carbon tetrachloride	After RuO_4 extraction, Rh co-precipitated with $Fe(OH)_3$, redissolved in 6M HCl and separated by the anion-exchanger Deacidite FF (Cl^-)
^{103}Ru - ^{103m}Rh	$Ce(SO_4)_2$	Carbon tetrachloride	From H_2SO_4 solution, 96.2% Ru and 6% Rh were extracted
^{103}Ru - ^{103m}Rh	$NaOCl$	Carbon tetrachloride	After $^{103}RuO_4$ extraction, the solution was boiled to eliminate the contamination resulting from droplets of CCl_4 containing $^{103}RuO_4$ and possibly some non-extractable tetroxide
Ru-Os in a mixture of Pt-metals	$NaClO_3 + NaBrO_3$	—	After simultaneous distillation of Ru and Os tetroxides, RuO_4 reduced selectively in HCl medium and OsO_4 redistilled and absorbed in ethanolic NaOH
Ru-Os in a mixture of Pt-metals	Na_2O_2 , $NaOCl$	Carbon tetrachloride	After simultaneous extraction of tetroxides at pH 5-7, Ru recovered with 6M HCl saturated with SO_2 and Os recovered with 6M NaOH

*Notation used: (-) means "separated from".

Table 4.9 Solvent extraction of other platinum metal mixtures, based on electrostatic effects^{3,1)}

Metals separated*	Aqueous phase	Organic phase	Other information
Pt(IV)-Rh(III)	2M HCl	Tri-n-octylamine in toluene	Extraction twice to remove Pt quantitatively and Rh partially; Pt and Rh recovered with conc. HCl and extracted twice again; 99.8% Rh in aqueous phase; 99.8% Pt extracted
Pt(IV)-Rh(II)	0.1M HCl	Primene, tribenzylamine, tri-n-hexylamine or tri-n-octylamine in chloroform or benzene	Pt determined in the organic phase as an orange Pt(II)-Sn(II) complex; amount of Rh should not exceed that of Pt
Pt(IV)-Ru(II)		Tetraoctylammonium chloride in dichlorethane	Pt removed quantitatively; < 0.05% Ru extracted
Pt(IV)-Rh(II)		(CH ₃) ₃ (PhCl) ₂ RNC ₂ ⁻ (R = C ₁₇ -C ₁₄) in 5% iso-amyl alcohol in dichloroethane	Displacement of [Rh(H ₂ O)Cl] ³⁺ from organic phase takes place easily with aqueous solution of PtCl ₆ ²⁻
Pd(II)-Ir(III)	2M HCl, tetraoctylammonium bromide	Caprylic acid (5-10%) in dichloroethane	Poor extraction of Rh(II) and Ru(II); their separation from Pt(IV) or Pd(II) may also be possible
Pt(IV)-Ir(III)	1M HCl	Diantipyridylpropylmethane in dichlorethane	Six extraction stages required for milligram amounts; Pd and Pt recovered with HNO ₃
Pd(II)-Rh(II)	3M HCl saturated with NaCl	Tri-n-butyl phosphate	Countercurrent extraction; Rh and Ir separation not feasible, owing to reduction of Ir(IV) by the extractant
Pt(IV)-Rh(II)	3.5-6.5M HCl	Tri-n-octylamine in benzene	After Pd and Pt extraction, Rh extracted in presence of SnCl ₂ as Rh-SnCl ₂ complex by same extractant
Pd(II)-Pt(IV)-Rh(II)	4.38M HBr	Methyl isobutyl ketone	Countercurrent extraction and recovery with 25% HNO ₃ saturated with NaNO ₃ ; 45 stages required for 95% separation

*Notation used: (-) means "separated from"; (,) means "and"; (//) means "or".

Table 4.10 Solvent extraction of other platinum metal mixtures, based on kinetic effects³¹⁾

Metals separated*	Aqueous phase	Organic phase	Other information
<i>Anionic complexes</i>			
Pd-Rh	pH 1, KSCN	Tri-n-butyl phosphate	Solutions heated for 10 min before extraction; effective separation of 95% of each metal with less than 10 equilibration stages
Pd-Ir			
Pt-Rh			
Pt-Ir			
Pd-Rh	4.38M HBr	Tri-n-butylphosphate (90%) in benzene	Metals extracted as bromo-complexes recovered with 2.5M HNO ₃ saturated with NaNO ₃ ; 10 equilibration stages separated 98.5%; Pt-99.5% Rh, 98.5% Pd-98.2% Rh
Pt-Rh			
Ru-Rh	pH 2.5, 0.6M KSCN, 3M NH ₄ Cl	Polyurethane foam	Aqueous phase heated at 90° for 5 min; extracted for 1 hr
Pd-Ru	KSCN, pyridine	Methyl isobutyl ketone	Pd extracted as Pdp ₂ (SCN) ₂ at pH 11 adjusted with NaOH; Ru then extracted as thiocyanate complex from 2M HCl after heating to 90°
Pt-Ir	0.05-0.1M KI	Diantipyrylpropylmethane in chloroform	Forms extractable PtI ₄ ²⁻ whereas IrCl ₆ ⁴⁻ is reduced to unextractable IrCl ₆ ²⁻ ; subsequent extraction of Ir by the same reagent in dichloroethane achieved after removing iodide and oxidizing to Ir(IV)
Pd/Pt/Rh-Ir	1M HBr-1.5M HClO ₄ , 0.15M SnBr ₃	Isoamyl alcohol	Pd, Pt react immediately at room temperature with SnBr ₃ ; Rh requires 1-2 hr; Ir does not react
Pd-Pt/Rh	α-Nitroso-β-naphthol, 2-3M HCl	Isoamyl alcohol	Pd forms complex with the ligand preferentially to Pt and Rh
<i>Neutral complexes</i>			
Pd/Ru/Os-Rh, Ir	NaSCN, H ₂ SO ₄	Diantipyrylmethane in iso-butyl alcohol-benzene	Over 95% Pd, Ru, Os extracted; Rh and Ir did not form extractable thiocyanate complexes
Pd-Ru	pH 3.15, 3-phenyl-5-(2-furyl)pyrazoline dithiocarbamate	Chloroform	Pd extracted quantitatively; <1% Ru extracted
Pd-Ir	2M HCl, di-n-octylsulphoxide	Benzene	Extraction difference of 10 ³ ; separation should be possible
Pd-Pt-Ir	Organic petroleum sulphide	Dichloroethane	Pd forms extractable species with sulphide at room temperature. Pt requires SnCl ₄ , and Ir must be heated for 1.5 hr Selective extraction of Pd
Pd from the rest of Pt-metals	Di-n-octyl sulphide, decyl/methyl sulphide or dihexyl sulphide		
Pd, Pt-Rh, Ir	Diethylidithiocarbamate, KI, HCl	Chloroform	Conversion of chloro-complexes of Pd, Pd into PdI ₄ ²⁻ , PtI ₄ ²⁻ accelerates the reaction with the ligand
[Pd-Pt]	pH 2-5, p-nitroso dimethylaniline	Chloroform	Pd extraction after evaporation of extractant to dryness and mineralization of residue by HNO ₃ and H ₂ O ₂
Pd-Pt, Rh, Ir	pH 5.6, 2-mercapto-benzothiazole	Carbon tetrachloride	Pd completely extracted; less than 1% Pt, Rh, Ir extracted; used for Pd in Pt-wire
Pd-Pt-Rh	2-Mercaptobenzothiazole	Weakly polar solvents	Differences in distribution at different temperatures and rate of attaining equilibrium can be utilized for separation Separates Pd and Pt from Rh and Ir
Pd-Pt-Rh-Ir	HCl, KI, 2-mercapto-benzothiazole	Chloroform	
[Pd-Pt] [Rh-Ir]	Dimethylglyoxime	Chloroform	Pd separated from Pt
[Rh-Ir]	HCl, SnCl ₄ , 2-mercapto-benzothiazole	Chloroform	SnCl ₄ accelerates formation of extractable Rh complex
Pd-Pt-Rh-Ir [Rh-Ir]	HCl, KI, diphenylthiourea	Chloroform	Separates Pd and Pt from Rh and Ir
	HCl, SnCl ₄ , diphenyl-thiourea	Chloroform	SnCl ₄ accelerates formation of extractable Rh-diphenylthiourea complex
<i>Cationic complexes</i>			
Rh-Pd	0.05M HCl	Dinonylnaphthalene-sulphonic acid in heptane	Solution made basic with NaOH to precipitate Rh, then acidic with HCl to dissolve the precipitate; poor separation from Ru
Rh-Pt			
Rh-Ir			
Rh-Ru			

*Notation used: (-) means "separated from"; (.) means "and"; (/) means "or"; [] indicates "a subsequent separation of these metals after the preliminary step shown above it".

Table 4.11 Separation of multicomponent systems 31)

Metals separated*	Aqueous phase	Organic phase	Other information
Pd-Pt-Rh-Ir	4.7M HCl, NaI	Tri-n-butyl phosphate in hexane	Pd and Pt simultaneously extracted as M_2^{2+} ; Rh and Ir do not form extractable species at room temperature and Ir(IV) reduced to unextractable Ir(III) by the iodide medium
[Pd-Pt] [Rh-Ir]	<i>p</i> -Nitrosodimethylamine HCl	Chloroform Tri-n-butyl phosphate in hexane	Pd complex extracted After iodide destroyed with HNO ₃ , Ir(III) oxidized to extractable Ir(IV) by H ₂ O ₂
Pd-Ir-Pt	1M HCl, H ₂ O ₂	Dianisopropylmethane in chloroform	Simultaneous extraction of chloride complexes of Pd(II), Pt(IV), Ir(IV); back-extraction of Ir with NH ₄ OH and Pd with N ₂ H ₄ ·HCl
Os-Ru-Pd-Pt- Rh-Ir	70% HClO ₄	Carbon tetrachloride	Simultaneous distillation of Ru, and Os and collection in 3% H ₂ O ₂
[Os-Ru] [Pd, Pt-Rh, Ir]	H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂ mixture Diethylthiocarbamate	Chloroform	Selective distillation of Os After evaporation of HClO ₄ and conversion of metals into chloro-complexes, reagent added and Pd, Pt simultaneously extracted
[Pd-Pt] [Rh-Ir]	<i>p</i> -Nitrosodimethylamine 1M HCl, Cu powder	Chloroform	Pd complex extracted Reduction and precipitation of Rh
Os-Ru-Pd-Pt- Rh-Ir		Carbon tetrachloride	Simultaneous extraction of tetroxides of Os, Ru
[Ru-Os]			Ru recovered from CCl ₄ with 6M HCl containing SO ₂ ; Os recovered with 3M NaOH
[Pd-Pt-Ir-Rh]	6M HCl, di-n-heptyl-sulphoxide (R ₂ SO)	1,1,2-Trichloroethane	Extraction of PdCl ₄ ; 2R ₂ SO and (R ₂ SOH ⁺) ₂ MC ₆ H ₅ ⁻ ; [M = Pt(IV) or Ir(IV)]; Rh partially extracted
[Pt-Ir]	1M HCl, di-n-heptyl-sulphoxide	1,1,2-Trichloroethane	After recovery of Pt and Ir with water, Ir(IV) reduced to Ir(III) with hydrazine or hydroquinone; 10 equilibration stages extract Pt
[Pd, Rh]			Back-extraction of Pd with 10% dimethylamine and Rh with aqueous NaNO ₂ at 70° and pH 7

*Notation used: (-) means "separated from"; () means "and"; [] indicates "a subsequent separation of these metals after the preliminary step shown above it".

Table 4.12 Separating the platinum metals as chelates by adsorption chromatography 32)

Metals separated	Reagent	Static phase	Mobile phase	Working conditions			
				carrier particle size, μm	internal diameter and length of column, mm	flow rate	detection λ , nm
Pd, Cu, Ni	N,N'-ethylene-bis(acetylacetone imine)* N,N'-ethylene-bis(salicylaldehyde)	Microbondapack C ₁₈ Ditto	Methanol-water, acetonitrile-water, methanol-acetonitrile-water	10 10	— \times 300 2 \times 250 2 \times 300	— \times 300 1.0—1.5	254 254
Pt, Cu, Co, Ni	N,N'-ethylbis(acetylacetone imine)*	Micropack CH, octadecylsilane and triaminopropylmethoxysilane on silica gel	Methanol- 6×10^{-3} M phosphate and borate buffers (pH 7-11)	10	2 \times 250 2 \times 300	1.0—1.5	254
Pt, Cu, Ni	N,N'-ethylene-bis(acetylacetone imine); N,N'-propylene-bis(acetylacetone imine); N,N'-butylene-bis(acetylacetone imine) and fluorinated analogs	SGP Spherisorb Partisol 10 ODS, Altech RP-8 Partisol, HIEFF Micro Part, Ultrasphere C ₁₈	Methylene chloride-acetonitrile	8 5	4 \times 300 — \times 250	1.5 1.0	254 280
Ru, Rh, Be, Al, Co, Cr	Acetylacetone	Lichrosorb Si100	Methylene chloride-acetonitrile	5	— \times 150	1.0	254
Pd, Pt, Rh, Ir	Acetylacetone	Lichrosorb Si100	Acetonitrile-water; methanol-water	5	4.0 \times 250	1—2	254
Ir, Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ni	1-hydroxy-2-pyridine thione	Lichrosorb Si100	Methylene chloride-THF	10	4.0 \times 250	1.5	254
Pd, Pt, Rh, Ir	1-hydroxy-2-pyridine thione	Lichrosorb Si100	Methylene chloride-THF; chloroform-THF	10	4.0 \times 250	2	280, 320
Pt(II)*	Diethylammonium diethylthiocarbamate	Varian MCH, reversed phases	Acetonitrile-water	3.8 \times 300	2	254	
Pt(II)	Sodium diethylthiocarbamate	Pd-Bondapack S160	Heptane-isopropanol	3.9 \times 300(600)	2	254	
Pt(II), Ir, Ru, Os, Pd	Pd 8-hydroxyquinoline	Pd-C8	Chloroform-THF	7	4.6 \times 250	1	254, 435
Rh(III), Co(III)	Benzoyl acetone	Al ₂ O ₃	Hexane-isopropanol	25	4 \times 500	1	322 (Rh)
Cr(III)	Trifluoroacetylacetone	μ -Porasil	Benzene-hexane	10	3.9 \times 300	1	327 (Rh)
Pd, Ni, Co, Cu	1-(2-Pyridylazo)-2-naphthalimine-[Pd ₂ Cl ₄]	Silasorb 600	Acetone-chloroform, benzene-isopropanol	10	5 \times 250	2	620
Pd(II)	N-methyl-N-propyl hydrazone of methyl isopropyl ketone and analogs	Lichrosorb	n-hexane with dichloromethane	10	4.2 \times 500	1.5—2	254
Pd(II)	Dimethylthiocarbamate and analogs	Lichrosorb Si100	Hexane with isopropyl acetate	5	4 \times 250	1.5—2	305
Pd, Ni, Cu, Mg, Fe(II), Zn, Cd, V(IV), Mn(III)	Meso-tetraphenylporphyrin	Polygel-50-4 Wako-gel LC 10H	Acetone-acetonitrile	10	4 \times 250	1	420

*Out of the group of reagents used in the study, we have selected only those for which the complexes with palladium have been studied.

Table 4.13 Use of ion-pair chromatography for separating platinum metals³²⁾

Complexes used	Static phase	Mobile phase	Counterion added to mobile phase	Working conditions			
				$\frac{E}{\text{cm}^2 \text{mole}^{-1} \text{cm}^{-1}}$	Internal diameter and length of column, mm	Eluent flow, ml/min	Detector λ , nm
Ru(phen) ₃ ²⁺ , Fe(phen) ₃ ²⁺ phen, Ru(phen) ₃ ²⁺ , Ru(phen) ₂ ⁺ , Ni(phen) ₃ ²⁺ , Fe(phen) ₃ ²⁺ Diester-, monoester-, monocarboxylate- and dicarboxylic derivatives of triis-(2,2'-dipyridyl) ruthenium (III), PdBr ₄ ²⁻ , PtBr ₄ ²⁻ , RhBr ₄ ²⁻	μ -Bondapac CN μ -Partisil SCX-N, μ -Bondapac C ₁₈	Methanol-water-acetic acid 20:80:0.5 Acetonitrile-water 80:20 THF (10-40 vol.-%)-borate buffer solution (pH 10)	Methylsulfonate (0.015 M) HClO ₄ (0.06 M) Cetyltrimethylammonium bromide or tricetyl-methylammonium chloride 2-75 \times 10 ⁻³ M TBA ₃ (0.1 M)	— 10 —	4.6 \times 300 4.6 \times 250 4.1 \times 150 3.9 \times 300	1.0 1.0 2 2	205, 448 (Ru), 565 (Ru) fluorescence 265 254, 280
Pd(II)L ₂ ²⁻ , Pt(II)L ₂ ²⁻	Hirachi-3050 / Fine SII, C ₁₈	Acetonitrile-0.02 M phosphate buffer (pH 7) (30:70)-0.025 M NaBr Acetonitrile-0.02 M phosphate buffer (pH 7) (35:65)-0.05 M NaBr	— — — —	— — — —	3 \times 300 3 \times 300 3 \times 300 3 \times 300	0.75 0.75 0.75 0.75	310 310 310 310
Pt(II)PiAP, Pt(II)PiAP	Radial Pak C ₁₈	THF-water (42:58) containing 0.02% EDTA and 0.1% equimolar mixture of CH ₃ COOH + CH ₃ COONa	“ (0.2 M)	— —	8 \times 100 —	1 —	320
Janapac ODS-T	Janapac ODS-T	THF-water (30:70) containing 1.7 \times 10 ⁻² M/kg NaCl, 2.7 \times 10 ⁻² M/kg EDTA, and 1.6 \times 10 ⁻² M/kg acetate buffer (pH 5.6)	“ (6.2-10 ⁻³ M/kg)	— —	4 \times 250 —	0.6 —	523
Complexes of Pd(II) with <i>L</i> -methionine, <i>L</i> -methionyl- <i>L</i> -alanine, and <i>L</i> -analyl- <i>L</i> -methionine	μ -Bondapac C ₁₈	Heptylsulfonic acid (0.05 M) or methylsulfonic acid (0.015 M)	Cetyltrimethylammonium bromide or tricetyl-methylammonium chloride 2.75 \times 10 ⁻³ M	10 —	4 \times 300 —	2 —	380

Table 4.14 Use of ion-exchange chromatography for separating the platinum metals (flow rate 1 ml/min)³²⁾

Metals to be separated	Exchanger (capacity)	Particle size, μm	Working conditions		
			internal diameter and length of column, mm	detector λ , nm	mobile phase
NiCl_6^{4-} , PdCl_4^{2-} , PtCl_6^{2-}	Amberlite A-26 (4.1–4.4 meq/g)	150–200 mesh	6.85×915	225	$\text{Ni} - 6 \text{ M HCl}$; $\text{Pd}, \text{Pt} - 0.2 \text{ M HCl} + 4.9 \text{ M HClO}_4$
Pd(II) , Rh(III) , Pt(IV)	Spheron DEAE 1000 (1.55 mM/g)	25–40	—×100	254	5 M HCl + 0.1 M HClO_4
<i>cis</i> -[$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$]	Partisil PXS 10/25 SAX	10	4.6×250	280	Methanol–water (60:40)
<i>cis</i> -[$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$]	μ -Bondapac C ₁₈ saturated with HDTMA (0.99 M/m ³)	10	3.9×300	280	Methanol–water 1·10 ⁻⁴ M HDTMA
<i>cis</i> -[$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$], <i>trans</i> -[$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$], K_2PtCl_4 , K_2PtCl_6	Hypersil ODS saturated with HDTMA	5	4.6×100 (4.6×150)	290	Citrate buffer (pH 5.0) – 1·10 ⁻⁴ M HDTMA

Table 4.15 Use of extraction chromatography in separating platinum metals³²⁾

Metals used	Carrier	Static phase	Mobile phase	Elution sequence
Pd(II), Pt(IV), Au(III)	Diflon	TBP	Pd, Pt:3.5 M HCl; Au: concentrated HNO_3	Pd < Pt < Au
Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV), Au(III)	Kel F Porosil C	"	Au:14 M HNO_3 ; MIBK; Rh:4 M H_2SO_4 ; Pd:5 M HCl, Pt:5 M HCl + Na_2SO_3 ; Ir:0.1 M HCl	Rh < Pd < Pt < Ir < Au
Pd(II), Pt(IV)	Fluoroplast-4	"	Pd:3 M H_2SO_4 + 1.0 M HCl; Pt:0.1 M HCl	Pd < Pt
Pd(II), Pt(IV), Au(III)	Whatman cellulose	TOPO	Pd:8 M HCl; Pt:2 M HNO_3 ; Au:14 M HNO_3	Pd < Pt < Au
Pd(II), Pt(IV), Rh(III)	Silica gel	TOA	Rh:2.25 M HCl + 3.0 M HNO_3 ; Pd:2.25 M HCl + 3.0 M HNO_3 ; Pt:2.25 M HCl + 5.0 M HNO_3	Rh < Pd < Pt
Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV)	"	"	Rh, Pd:2.25 M HCl + 3.0 M HNO_3 ; Pt:2.25 M HCl + 4.0 M HNO_3 ; Ir:2.25 M HCl + 5.0 M HNO_3	Rh < Pd < Pt < Ir
Pd(II), Pt(II), [Pt(IV)]	Fluoroplast-4	PAN in isopentanol	Isopropanol–chloroform (1:1)	Pt < Pd

Table 4.16 Batches used to test scavengers and reducing agents³³⁾

Component	wt%
Simulated FP mixture	12.6
Glass additive	25.2
Na ₂ CO ₃	25.2
Scavenger oxide	33.6
Reducing agent	3.4
	100.0

Table 4.17 Compositions and noble-metal recoveries from high viscosity glasses³³⁾

Component	Composition (wt%)				
	Pw-4b-7 ^a	Frit-165 ^b	Glass mix ^c	PbO	Charcoal ^e
Pw-4b-7 ^a	25	25	25	25	30
Frit-165 ^b	---	25	12.5	50	60
Glass mix ^c	50	25	37.5	---	---
PbO	25	25	25	25	10
Charcoal ^e	2	2	2	2	4
Glass viscosity at 1050°C (P)	10	80	50	120	120

Noble Metal	Recovery (%)				
Palladium	84	79	80	r	r
Ruthenium	83	77	77	r	r
Rhodium	92	83	87	r	r

^aDuplicates commercial Purex waste with minimum reprocessing chemicals and without criticality poisons.^bFrit 165: O₂, 68 wt%; B₂O₃, 10 wt%; Na₂O, 13 wt%; LiO₂, 7 wt%; MgO, 1 wt%; and ZrO₂, 1 wt%.^cA premelted and crushed mixture of 63.1 wt% 76-101^d frit and 36.9 wt% Na₂O.^dFor frit 76-101, refer to footnote + in Table IV.^eTwo and four times these stoichiometric amounts required for reduction of the PbO.^fNo lead produced.

Table 4.18 Recovery of noble metals in hot-cell experiments³³⁾

Element	Recovery (%)		
	Experiment 1	Experiment 2	Experiment 3
Palladium	76	84	77
Rhodium	57	64	58
Ruthenium	24	7	13
Technetium	Not available	1	11

Table 4.19 Transuranics on surface of lead-button
Hot-cell experiments³³⁾

Element	Lead-Button Size	
	24 g (μ g)	19 g (mg)
Uranium	1.35	34.0
²³⁷ Np	137	3.67
²³⁹ Pu	12.1	0.43
²⁴¹ Am	5.64	0.15
²⁴⁴ Cm	0.77	15.1

Table 4.20 Compositions of insoluble residue and simulated residue³⁶⁾

	Composition (%)	
	Residue (ave.) ^f	Simulated residue
Fission products		
Mo	10~20 (15)	20.3
Tc	2~3 (3)	58.1
Ru	30~50 (40)	
Rh	1~7 (4)	16.2
Pd	6~10 (8)	
Sum	(70)	94.6
Actinides		
$^{235}\text{UO}_2$	4 (4)	5.4 : CeO_2
$^{239}\text{PuO}_2$	0.03~0.2 (0.1)	
Others (Zr, Fe, Cr)		
Total	(100)	100.0

^f Average composition at burn up 33,000 MWd/t
is estimated from the composition data

Table 4.21 The partitioning of palladium and ruthenium between two immiscible liquid metal systems³⁸⁾

Temp (°C)	Equilibrium Concentration (atom fraction)			Partition Ratio ^a		Pd:Ru Separation Factor
	Ru	Pd	Ru	Pd	Ru	
<u>Mg Phase</u>						
900	<1 x 10 ⁻⁷	9.9 x 10 ⁻⁵	1.1 x 10 ⁻⁴	<1 x 10 ⁻⁷	<10 ⁻³	>10 ³
900	3.0 x 10 ⁻⁷	1.1 x 10 ⁻³	1.3 x 10 ⁻⁴	1.6 x 10 ⁻⁶	2.3 x 10 ⁻⁴	6.9 x 10 ²
950	4.9 x 10 ⁻⁷	1.2 x 10 ⁻³	1.7 x 10 ⁻³	2.1 x 10 ⁻⁶	2.9 x 10 ⁻⁴	5.7 x 10 ²
<u>U-5 wt % Cr Phase</u>						
900	<1 x 10 ⁻⁷	9.9 x 10 ⁻⁵	1.1 x 10 ⁻⁴	<1 x 10 ⁻⁷	<10 ⁻³	>10 ³
900	3.0 x 10 ⁻⁷	1.1 x 10 ⁻³	1.3 x 10 ⁻⁴	1.6 x 10 ⁻⁶	2.3 x 10 ⁻⁴	6.9 x 10 ²
950	4.9 x 10 ⁻⁷	1.2 x 10 ⁻³	1.7 x 10 ⁻³	2.1 x 10 ⁻⁶	2.9 x 10 ⁻⁴	5.7 x 10 ²
<u>Mg Phase</u>						
750	<1 x 10 ⁻⁷	1.0 x 10 ⁻⁴	3.6 x 10 ⁻⁴	<10 ⁻⁷	2.3 x 10 ⁻⁴	>10 ³
750	9.1 x 10 ⁻⁷	1.7 x 10 ⁻³	2.4 x 10 ⁻³	1.4 x 10 ⁻⁶	3.8 x 10 ⁻⁴	1.2 x 10 ³
800	6.0 x 10 ⁻⁷	1.8 x 10 ⁻³	2.6 x 10 ⁻³	1.5 x 10 ⁻⁶	2.3 x 10 ⁻⁴	1.2 x 10 ³
850	6.7 x 10 ⁻⁷	1.7 x 10 ⁻³	2.6 x 10 ⁻³	1.5 x 10 ⁻⁶	2.6 x 10 ⁻⁴	1.1 x 10 ³
<u>U-11 wt % Fe Phase</u>						
700	1.1 x 10 ⁻³	1.0 x 10 ⁻³	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
700	2.0 x 10 ⁻²	1.9 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
750	2.0 x 10 ⁻²	2.0 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
800	1.8 x 10 ⁻²	1.8 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
850	2.1 x 10 ⁻²	2.0 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
900	2.0 x 10 ⁻²	1.9 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
<u>Al Phase</u>						
700	1.1 x 10 ⁻³	1.0 x 10 ⁻³	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
700	2.0 x 10 ⁻²	1.9 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
750	2.0 x 10 ⁻²	2.0 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
800	1.8 x 10 ⁻²	1.8 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
850	2.1 x 10 ⁻²	2.0 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
900	2.0 x 10 ⁻²	1.9 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
<u>Bi Phase</u>						
700	1.1 x 10 ⁻³	1.0 x 10 ⁻³	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
700	2.0 x 10 ⁻²	1.9 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
750	2.0 x 10 ⁻²	2.0 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
800	1.8 x 10 ⁻²	1.8 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
850	2.1 x 10 ⁻²	2.0 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰
900	2.0 x 10 ⁻²	1.9 x 10 ⁻²	<10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰

^aConcentration in light phase divided by concentration in heavy phase

Table 4.22 TcO₄⁻ extraction as a function of temperature*

T (°C)	K _d
20	1.20
30	0.74
40	0.46
50	0.29

* Organic phase : 0.81 M DHDECMP in DEB
Aqueous phase: 3 M HNO₃

Table 4.23 Pd(II) extraction as a function of temperature*

T (°C)	K _d
20	1.07
30	0.91
40	0.58
50	0.32

* Organic phase : 0.81 M DHDECMP in DEB
Aqueous phase: 2 M HNO₃

Table 4.24 Distribution coefficients of fission products between aqueous nitric acid* and 0.3 M Alamine 336 in an organic matrix with a TBP/kerosene volumetric ratio of 0.667⁴⁶⁾

TEMPERATURE 25 °C	
ELEMENT	DISTRIBUTION COEFFICIENT, (ORG/AQ)
Te	0.00
Ru	0.01
Pd	1.95
Rh	0.00
Zr	0.02
Y	0.00
La	0.03
Nd	0.11
Ce	0.06
Pr	0.07
Sr	0.00
Sm	0.04
Ba	0.00
Rb	0.00
Cs	0.00

* 3 M HNO₃ (initial)

Table 4.25 Extraction of palladium and rhodium as a function of Aliquat - 336 concentration^a ⁴⁸⁾

Aliquat-336 volume %	Rh extracted, %	Pd extracted, %
20	89.0	99.0
10	87.1	100
5	24.7	90.4
1	4.2	90.4

^a Equal volumes of organic and aqueous phases were contacted; the aqueous phase pH after contact was 7.9 to 8.1.

Table 4.26 Effect of diluents on extraction of rhodium and palladium with 10% Aliquat - 336^a ⁴⁸⁾

Diluent	Rh extracted, %	Pd extracted, %
Benzene	87.1	100
Cyclohexane	83.7	66.2
CCl ₄	82.9	100
Toluene	75.8	56.4
Amyl alcohol	2	49.3

^a Conditions same as Table 4.25, note *a*.

Table 4.27 Effect of temperature on extraction of rhodium into Aliquat -336^{a,b}⁴⁸⁾

Temperature, °C	Rh extracted, %
9	99.2
24	87.1
50	77.9
90	74.1

^a Conditions same as Table 4.25, note a.^b 100% Pd was extracted at all temperatures.Table 4.28 Stripping rhodium and palladium from Aliquat -336 with several acid and salt solutions^a⁴⁸⁾

Aqueous phase composition	Rh stripped, %	Pd stripped, %
H ₂ O	5.2	None
3.9M HCOOH	5.2	18.2
0.1M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	22.3	18.2
0.2M HCl	5.2	None
12M HCl	48.2	^b
5.0M NH ₄ Cl	88.8	6.3
1.0M N ₂ H ₄	4.2	18.2
1.0M NH ₄ I	98.4	57.3
0.1M HNO ₃	5.2	None
1.0M HNO ₃	15.6	None
10M HNO ₃	76	^b
5.0M NH ₄ NO ₃	98.4	9.2
1.5M NH ₄ OH	98.4	70
4.0M NH ₄ SCN	98.4	63.6
4.0M NH ₄ SCN/1.5M NH ₄ OH	98.4	93.7
1.0M H ₂ SO ₄	98.4	11.9
9.0M H ₂ SO ₄	20.3	^b
5.0M (NH ₄) ₂ SO ₄	None	9.1
1.0M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	98.4	18.2

^a Same conditions as in Table 4.25, note a.^b Palladium could not be measured by flame photometry as the burner aspirator tube contained palladium.

Table 4.29 Distribution coefficients of fission products between aqueous nitric acid* and 0.1 M Aliquat 336 (chloride) in an organic matrix with a TBP/kerosene volumetric ratio of 0.667⁴⁶⁾

ELEMENT	DISTRIBUTION COEFFICIENT (ORG/AO)
Te	0.00
Ru	3.10
Pd	1.32
Rh	0.02
Zr	3.26
Y	0.04
La	0.08
Nd	0.08
Ce	0.11
Pr	0.08
Sr	0.01
Sm	0.13
Ba	0.01
Rb	0.02
Cs	0.00

* 3 M HNO₃ (initial)

Table 4.30 Distribution of fission products between aqueous nitric acid* and 0.1 M Aliquat 336* (nitrate) in an organic matrix with a TBP/kerosene volumetric ratio of 0.667⁴⁶⁾

ELEMENT	DISTRIBUTION COEFFICIENT (ORG/AO)
Te	0.01
Ru	0.18
Pd	0.61
Rh	0.02
Zr	0.22
Y	0.07
La	0.08
Nd	0.10
Ce	0.11
Pr	0.11
Sr	0.03
Sm	0.12
Ba	0.02
Rb	0.03
Cs	0.03

* 3 M HNO₃ (initial)

Table 4.31 Approximate feed solution⁵¹⁾

Na^+	5 <u>M</u>	Rh	0.01 g/liter
NO_3^-	0.5 <u>M</u>	Pd	0.01 g/liter
NO_2^-	2 <u>M</u>	Tc	0.02 g/liter
$\text{CO}_3^{=}$	1 <u>M</u>		
$\text{SO}_4^{=}$	0.3 <u>M</u>	pH	11 to 12

Table 4.32 Elution of palladium from loaded column⁵¹⁾

Solution	Volume ml	Palladium mg	% Recovery	Rhodium mg
0.1 <u>M</u> HNO_3	60	<0.05		
<i>Cycle 1</i>				
8.0 <u>M</u> HNO_3	5	3.825		0.055
8.0 <u>M</u> HNO_3	5	1.620		0.025
8.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.865		<0.01
8.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.530		
8.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.340		
8.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.210	55.6	
H_2O	5	0.074		
H_2O	5	<0.005	0.6	
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	2.520		<0.01
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.510		<0.01
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.159		
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.056		
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.041	24.7	
H_2O	5	0.022	0.2	
<i>Cycle 2</i>				
8.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.310		
8.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.342		
8.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.180		
8.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.115	7.1	
H_2O	5	0.040	0.3	
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.349		
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.075		
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.042		
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.011	3.6	
H_2O	5	<0.005		
<i>Cycle 3</i>				
12.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.210		
12.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.175		
12.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.135		
12.0 <u>M</u> HNO_3	5	0.065	4.4	
H_2O	10	<0.005		
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.151		
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.035		
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.010		
1.5 <u>M</u> NH_4OH	5	0.007	1.5	
H_2O	10	<0.005		

Table 4.33 Recovery of technetium and platinum-group metals by various solvent extraction methods

No.	Elements	Organic Phase	Aqueous Phase	Data	References	Note
1.	Tc (IV), Tc (V)	Tetraphenyl arsonium chloride Diluent : Chloroform HTcO ₄ : 10 μg / ml	3M Nitric acid or hydro-chloric acid Fig. 4.30		5 4	Tc (IV) is not extracted from nitric acid
2.	Ru	Crown ether	Picric acid or picric acid - nitric acid-methyl alcohol	Table 4.34	5 5, 5 6	Among Ru, Ba, Cs, Ce and Eu, only Ru is not extractable
3.	Ru	0.5M Diethylthiophosphoric acid (HDEHDTP) Diluent : Dodecane	Nitric acid or nitric acid + sulfamic acid Fig. 4.31 ~ Fig. 4.33		5 7	
4.	Pd	Diphenyl-2-pyridylmethane Diluent : Benzene	Potassium thiocyanate - nitric acid, sulfuric acid or hydrochloric acid Fig. 4.34 ~ Fig. 4.36 Table 4.35 ~ Table 4.36		5 8	Distribution ratio of Pd (II) is largely different from those of Ru (III) or Rh (III)
5.	Pd	Hexachloroderivate of cobalt dicarbolite (HBC ₆ L ₆), 2, 2' - diipyridyl Diluent: 30vol% nitrobenzene - 20vol% n-dodecane - 50vol% toluene	0.5M Nitric acid Fig. 4.37 ~ Fig. 4.41 Extraction reaction is displayed as follows Pd ⁺ + 2 (diipy) ₂ + 2 (H ⁺ + BC ₆ L ₆ ⁻) ⇌ [Pd (diipy) ₂] (BC ₆ L ₆) ₂ + 2 H ⁺		5 9	Back-extraction is difficult with nitric acid sodium hydroxide or ammonium hydroxide or potassium thiocyanate.
6.	Pd	Diesel oil, gas oil In some cases, dimethyl sulfoxide (DMSO) or dimethylformamide is contained in these solvents Diluent: Benzene, Lacquer petroleum	Hydrochloric acid Fig. 4.42 ~ Fig. 4.46 Pd is extractable. But it takes a long time to achieve equilibrium. To shorten this time, addition of DMSO is effective.		6 0	There is a possibility of forming precipitation by the presence of a large amount of nitrates.
7.	Pd	Petroleum oil Diluent : Benzene	Hydrochloric acid Table 4.37		6 1	
8.	Rh(Rh(SCN) ₆ ⁴⁻)	Polyurethane	Hydrochloric acid or lithium chloride Fig. 4.47 ~ Fig. 4.52		6 2	Rh separation from I r.
9.	Pd, Ru	1M Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) Diluent : Kerosene	Synthetic waste Fig. 4.53		6 3	
10.	Tc	Cyclohexanone	Sodium hydroxide - sodium carbonate Fig. 4.54		6 4	Tc recovery from the Hanford high-level defense waste
11.	Tc	0.01M Tetraphenyl arsonium chloride hydrochloride ((TPA)C ₆ H ₅ Cl) Diluent : Chloroform	Table 4.37 Table 4.38		6 5	Extracted TcO ₄ ⁻ can be back-extracted with 2M perchloric acid, 8M nitric acid, sulfuric acid or hydrochloric acid + bromic acid.

Table 4.34 Distribution coefficients of some fission products:
(In brackets : cavity diameter [13])⁵⁵⁾

Org. Phase : 0.1M crown compound - 0.17M picric acid-nitro-benzene.
Aq. Phase : 0.018M picric acid - 0.004M nitric acid - 62% methanol.

	¹⁰³ Ru	¹³³ Ba	¹³⁷ Cs	¹⁴⁴ Ce	¹⁵² Eu
Ionic diameter in Å	2.70 3.38 2.07 1.90				
12C4 (1.2 - 1.5)	N.E	123.1	7.97	7.81	6.62
15C5 (1.7 - 2.2)	0.084	C.E	135.2	33.4	32.2
18C6 (2.6 - 3.2)	0.071	C.E	142.0	20.7	19.3
DB24C8 (4.5 - 5.6)	N.E	C.E	124.0	11.1	8.98
DCH18C6 (2.6 - 3.2)	N.E	C.E	129.9	47.5	12.0
DB18C6 (2.6 - 3.2)	0.060	C.E	168.6	10.9	9.13

N.E Total activity practically in the aqueous phase

C.E Total activity practically in the organic phase

Table 4.35 Extraction of palladium with 0.025M DPPM in benzene from 0.1M nitric acid + 0.01M potassium thiocyanate solution in the presence of 0.01M additional anions⁵⁸⁾

Additional anion	Added as	Extraction, %
None	-	>98
Acetate	CH ₃ COONa	>99
Ascorbate	C ₆ H ₈ O ₆	>98
Citrate	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	>98
EDTA	Na ₂ C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ .2H ₂ O	>98
Fluoride	NaF	~99
Iodide	KI	>99
Oxalate	Na ₂ C ₂ O ₄	>98
Tartarate	NaKC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O	>98
Thiosulphate	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	<1

Table 4.36 Distribution coefficients and separation factors of metal ions with respect to Pd/II/ in 0.025 M DPPM/ benzene from 0.1M HNO₃ solutions containing 0.01M KSCN⁵⁸⁾

Metal ion	Distribution coefficient, D	Separation factor, $D_{Pd(II)}/D_M$
Sc/III/	0.051	1.36×10^3
Cr/III/	0.116	5.99×10^2
Co/II/	0.002	3.48×10^4
Cu/II/	0.023	3.02×10^3
Zn/III/	0.025	2.78×10^3
Se/IV/	0.006	1.16×10^4
Sr/II/	0.001	6.95×10^4
Ru/III/-Rh/III/	0.003 ^x	6.10×10^{3xx}
Pd/II/	69.5	-
Ag/I/	6.96	9.99
Cd/II/	0.003	2.32×10^4
Sn/IV/	0.282	2.46×10^2
Cs/I/	0.003	2.32×10^4
Eu/III/	0.001	6.95×10^4
Au/III/	0.146	4.76×10^2
Hg/II/	0.487	1.43×10^2

^x 0.01M DPPM used.

^{xx}With respect to D_{Pd/II/} at 0.01M DPPM as shown in Fig. 3.

Table 4.37 Liquid-liquid extraction results of palladium from 0.2M HCl solution and of platinum from chloro platinic acid solution with the selected petroleum oil fraction. Concentration in the initial aqueous phases, resp: Pd 1.6×10^{-2} M, Pt 1.54×10^{-2} M O/W = 1, contact time 15 min. ⁶¹⁾

Extractant	Pd		Pt	
	E	%E	E	%E
Lamp - oil	0,440	30,5	0,0252	2,44
A ₁₅ - fraction	353	99,7	0,0123	1,19
A ₁₆ - fraction	160	99,4	0,0232	2,25
A ₂₅ - fraction	144	99,3	0,0201	1,96

Table 4.38 Extraction of $^{99m}\text{TcO}_4^-$ by (TPA) Cl-HCl in CHCl_3 ⁶⁵⁾

Aqueous phase	Oxidizing agent* (time in min)	% ^{99m}Tc extracted
H_2SO_4 , $\leq 1.0 \text{ M}$	None	≥ 99
$\leq 1.0 \text{ M}$	BrO_3^- (15)	≥ 99
0.4 M	H_2O_2 (200)	$\geq 99^+$
$\leq 1.2 \text{ M}$	Br_2 (15)	≥ 99
0.5 M, 1 M NaCl	Br_2 (30)	46
HCl, $\leq 0.5 \text{ M}$	None	99
1.0 M	None	93
1.0 M	Br_2 (60)	0
HNO_3 , $\leq 0.2 \text{ M}$	None	92
$\leq 0.2 \text{ M}, 0.004 \text{ M } \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	None	88
0.5 M	None	86
1.0 M	None	77
0.5 M	BrO_3^- (6)	87
1.0 M	BrO_3^- (60)	78
NH_4OH , 0.5 M, 0.2 M NaCl	None	98

* The concentrations of the oxidizing agents were 0.01 M Br_2 , 0.05 M BrO_3^- , and 0.002 M H_2O_2 .

[†] 42% of the ^{99}Mo was also extracted.

Table 4.39 Pd and Rh behavior (recovery from alkaline solution and elution) with ion-exchange resin⁶⁷⁾

(a) RECOVERY OF RHODIUM BY ANION EXCHANGE RESINS

Resin	% Rhodium Recovered			
	1 min	10 min	30 min	60 min
XE-238	-	100	100	100
IRA-400	67	95	100	100
IRA-401	55	84	100	100
IRA-402	55	90	98	100
IRA-900	50	100	100	100
Ionac A-542	34	84	86	93
Dowex 1x1	-	100	100	100
Dowex 1x2	97	100	100	100
Dowex 1x4	62	100	100	100
Dowex 1x8	71	96	96	100
Dowex 21K	57	98	100	100
Ionac XAX-1316	0	0	0	0
Dowex 2	26	55	65	72

Notes: 1 ml of resin per batch.

Feed - 10 ml containing 186 μg Rh.

Dowex resins - 50 to 100 mesh.

Other resins - 20 to 50 mesh.

Macroreticular resins - XE-238, IRA-900.

Gel-type resins - other resins.

Table 4.39 (continued)

(b) RECOVERY OF PALLADIUM BY ANION EXCHANGE RESINS

Resin	% Palladium Recovered			
	1 min	10 min	30 min	60 min
XE-238	-	100	100	100
IRA-400	76	100	100	100
IRA-401	65	100	100	100
IRA-402	61	100	100	100
IRA-900	50	100	100	100
Ionac A-542	42	100	100	100
Dowex 1X2	97	100	100	100
Dowex 1X4	65	100	100	100
Dowex 1X8	79	100	100	100
Dowex 21K	57	100	100	100
Ionac XAX-1316	14	66	91	100
Dowex 2	39	84	100	100

Notes: 1 ml of resin per batch.
 156 μg of Pd in feed.
 Dowex resins - 50 to 100 mesh.
 Other resins - 20 to 50 mesh.

(c) BATCH ELUTION OF RHODIUM WITH HNO_3 FROM ANION EXCHANGE RESINS

Resin	% Rhodium Elution				
	1 min	3 min	5 min	10 min	20 min
XE-238	-	61	74	65	-
IRA-400	0	13	20	24	24
IRA-401	10	12	26	36	40
IRA-402	10	19	26	42	46
IRA-900	10	14	25	27	39
Ionac A-542	3	17	17	35	41
Dowex 1X1	-	61	70	65	0
Dowex 1X2	54	72	75	64	79
Dowex 1X4	15	32	46	54	60
Dowex 1X8	21	34	44	44	61
Dowex 21K	14	27	60	51	62
Dowex 2	0	4	11	18	18

Notes: 1 ml of resin per batch.
 Eluting solution - 10 BV of 8M HNO_3 at 25 °C.
 Dowex resins - 50 to 100 mesh.
 Other resins - 20 to 50 mesh.
 Macroreticular resins - XE-238, IRA-900.
 Gel-type resins - other resins.

Table 4.39 (continued)

(d) HNO_3 ELUTION OF PALLADIUM FROM ANION EXCHANGE RESINS

Resin	% Palladium Elution				
	1 min	3 min	5 min	10 min	20 min
XE-238	-	0	0	0	-
IRA-400	0	14	17	18	18
IRA-401	0	19	19	19	23
IRA-402	11	16	24	30	32
IRA-900	3	15	17	19	26
Ionac A-542	3	15	20	28	28
Dowex 1x2	46	39	50	52	50
Dowex 1x4	27	29	38	40	38
Dowex 1x8	27	26	40	42	39
Dowex 21K	16	38	38	46	43
Dowex 2	0	3	12	14	22

Notes: 1 ml of resin per batch.

Eluting solution - 10 BV of 8M HNO_3 at 25 °C.

Dowex resins - 50 to 100 mesh.

Other resins - 20 to 50 mesh.

Table 4.40 Pd and Rh elution from Amberlite IRA 401 resin⁶⁷⁾(a) ELUTION OF RHODIUM AND PALLADIUM FROM 2-ml COLUMN
OF IRA-401 WITH 4M NH₄SCN-1.5M NH₄OH AT 50 °CColumn loaded with 760 µg Rh
550 µg Pd

<u>Bed Volume</u>	<u>µg Rh</u>	<u>µg Pd</u>
1	29	0
2	129	34
3	200	46
4	168	50
5	153	52
6	<u>112</u>	<u>48</u>
Total	791	230

% elution: Rh 104
Pd 42

(b) ELUTION OF RHODIUM AND PALLADIUM FROM 2-ml COLUMN
OF IRA-401 WITH 6M HNO₃ AND HOT 4M NH₄SCNColumn loaded with 734-760 µg Rh
580 µg Pd

<u>Eluting Solution</u>	<u>µg Rh</u>	<u>µg Pd</u>
5 BV* <u>6M HNO₃</u>	150-188	100-150
5 BV <u>4M NH₄SCN</u>	460	220
5 BV <u>4M NH₄SCN</u>	72	110
5 BV <u>4M NH₄SCN</u>	<u>40</u>	<u>100</u>
Total	722-760	532-580

* BV = bed volume.

Table 4.40 Pd and Rh elution from Amberlite IRA 401 resin⁶⁷⁾

(a) ELUTION OF RHODIUM AND PALLADIUM FROM 2-ml. COLUMN
OF IRA-401 WITH 4M NH₄SCN-1.5M NH₄OH AT 50 °C

Column loaded with 760 µg Rh
550 µg Pd

<u>Bed Volume</u>	<u>µg Rh</u>	<u>µg Pd</u>
1	29	0
2	129	34
3	200	46
4	168	50
5	153	52
6	<u>112</u>	<u>48</u>
Total	791	230

% elution: Rh 104
Pd 42

(b) ELUTION OF RHODIUM AND PALLADIUM FROM 2-ml COLUMN
OF IRA-401 WITH 6M HNO₃ AND HOT 4M NH₄SCN

Column loaded with 734-760 µg Rh
580 µg Pd

<u>Eluting Solution</u>	<u>µg Rh</u>	<u>µg Pd</u>
5 BV* <u>6M</u> HNO ₃	150-188	100-150
5 BV <u>4M</u> NH ₄ SCN	460	220
5 BV <u>4M</u> NH ₄ SCN	72	110
5 BV <u>4M</u> NH ₄ SCN	<u>40</u>	<u>100</u>
Total	722-760	532-580

* BV = bed volume.

Table 4.41 Palladium elution⁷⁾

<u>Scheme</u>	<u>Bed Volumes</u>	<u>Elution Solution</u>	<u>% Pd Removed</u>	
A	1	H ₂ O	9	
	1	1M HNO ₃	11	
	5	1M HNO ₃	0	
<i>Total</i>				20
B	10	H ₂ O	66	
	16	0.1 to 1M HNO ₃	6	
	5	10M NH ₄ OH	24	
	3	4M NH ₄ SCN	4	
<i>Total</i>				100
C	5	H ₂ O	5	
	5	H ₂ O	27	
	5	H ₂ O	20	
	5	H ₂ O	12	
	5	10M NH ₄ OH	36	
	5	10M NH ₄ OH	0	
<i>Total</i>				100
D	8	50 °C H ₂ O	20	
	8	50 °C H ₂ O	4	
	15	50 °C H ₂ O	0	
	15	10M NH ₄ OH	4	
<i>Total</i>				28
E	5	H ₂ O	19.5	
	5	H ₂ O	21.0	
	5	H ₂ O	13.0	
	5	H ₂ O	0.5	
	5	H ₂ O	4.9	
	5	H ₂ O	5.2	
	5	H ₂ O	1.7	
	5	H ₂ O	1.4	
	5	H ₂ O	1.4	
	5	H ₂ O	0	
<i>Subtotal</i>				76.6
5	10M NH ₄ OH	6.3		
5	10M NH ₄ OH	3.2		
5	4M NH ₄ SCN	1.1		
5	4M NH ₄ SCN	0		
<i>Total</i>				87.2

Table 4.42 Distribution of palladium and fission products in column feed and elution products⁷⁾

<u>Feed</u>	<u>Pd (mg)</u>	<u>Fission Products (uCi/Batch)</u>							<u>Total</u>
		¹⁴⁴ Ce	¹²³ Sb	¹³⁴ Ru	¹³⁷ Cs	¹³⁵ Nb	¹³⁴ Cs		
<u>Feed</u>	35.6	1,038	535	12,256	23,438	106	165	37,538	
<u>Elution Product</u>									
5 BV H ₂ O	6.2	23	16	370	828	4	6	1,247	
45 BV H ₂ O	18.2	0	0	18	25	0	0	43	
10 BV NH ₄ OH	3.0	0	0	1	3	0	0	4	
10 BV NH ₄ SCN	0.4	0	0	3	15	0	0	18	
								1,312	

Table 4.43 Reference formulations for simulated acid waste solutions⁷⁴⁾

PUREX IWW		Commercial	
Element or Ion	Concentration, g/L	Element or Ion	Concentration, g/L
H ⁺	1.12	PO ₄ ⁻²	2.4
NO ₃ ⁻	215	Cr	0.62
F ⁻	3.43	Fe	2.79
Na ⁺	2.24	Ni	0.29
Al ⁺³	22.5	Rb	0.85
PO ₄ ⁻²	0.022	Sr	2.36
SO ₄ ⁻²	16.0	Zr	9.67
Cr	0.80	Mo	11.22
Mn	0.092	Ru	5.96
Fe ⁺³	5.67	Rh	1.03
Ni	0.47	Pd	3.40
Rb	0.022	Ag	0.22
Sr	0.061	Cd	0.22
Zr	0.29	Te	1.54
Mo	0.16	Cs	7.18
Ru	0.089	Ba	3.71
Rh	0.024	Ce	14
Pd	0.017	Nd	14
Ag	0.0009		
Cd	0.0011		
Sn	0.0013		
Te	0.018		
Cs	0.13		
Ba	0.068		
Ce	0.25		
Nd	0.25		

Table 4.44 Chemical composition of simulated HLW⁷⁸⁾

	Estimated HLW (mol/l)	Simu- lated HLW (mol/l)	Estimated HLW (mol/l)	Simu- lated HLW (mol/l)
Fe	0.038	0.038	La	0.0147 0.127
Cr	0.0091	0.0091	Ce	0.0330 —
Ni	0.0060	0.0060	Pr	0.0137 —
Al	0.00076	—	Nd	0.0434 —
Na	0.076	0.076	Pm	0.0012 —
Mo	0.069	0.069	Sm	0.0086 —
Tc	0.015	—	Eu	0.0019 —
Sr	0.0165	0.0165	Gd	0.0010 —
Ba	0.0207	0.0207	Y	0.0084 —
Cs	0.0371	0.0371	Am	0.0012 —
Rb	0.0074	0.0074	Cm	0.00025 —
Zr	0.069	0.069	U	0.0076 —
Ru	0.034	0.034	Pu	0.00095 —
Rh	0.0080	0.0080	PO ₄	0.0023 —
Pd	0.018	0.018	SiO ₂	0.0076 —
Ag	0.00085	--	NO ₃	3.0 3.0
Cd	0.00085	—	H ⁺	2.0 2.0
Te	0.0068	0.0068		

Table 4.45 Precipitation from simulated HLW by denitration with formic acid and deacidification with NaOH⁷⁸⁾

pH	Yield (g/l)	Precipitated fraction (%)											
		Mo	Zr	Te	Ru	Cs	La	Cr	Fe†	Np†	Ba†	Sr†	Ag†
(a) Denitration with formic acid													
2.0	11.6	69	35	27	1.0	0.10	0.004	0.34	0.7	0.5	<1.9	<0.4	2.3
0.5	17.7	87	87	100	10	0.28	0.01		3.4	0.8	<2.8	<0.4	26
0.6	20.6	82	84	100	26	1.6	0.04						
0.9	22.1	100	100	100	31	2.8	0.23	3.9					
1.0									54	2.1	<4	<0.8	45
2.0	25.9	93	98	100	48	1.1	0.74	45					
4.2	30.9	100	100	100	82	0.52	8.4	97					
4.8	31.4	100	100	100	85	1.8	18	100					
5.0									45	100	<6	1.1	100
(b) Deacidification with NaOH													
0.3	20.5	95	84	100	38	0.9	0.006	2.7					
0.5										1.2	0.5	<1.6	
0.7	23.1	98	90	100	53	1.5	0.18	6.3					
1.4	27.9	95	90	100	73	0.7	0.19	66					
3.6	34.9	95	90	100	100	2.3	6	100					
4.7	38.5	100	84	100	94	4	24	97					
6.0	44.0	95	100	100	100	0.6	22	93		98	20	22	
7.9	57.3	83	81	99	94	0.8	90	86					
9.7	60.8	74	97	100	97	0.7	100	100					
12.8	60.7	28	100	100	100	1.1	96	58					

† Determined by tracer method

Table 4.46 Composition of HLLW produced at PNC reprocessing plant and simulated HLLW⁸²⁾

	Waste from PNC ⁽³⁾	Simulated HLLW
H ⁺	2.0 (mol/l)	1.2 or 2.0 (mol/l)
Na	0.076	0.076
Al	0.0076	—
Cr	0.0091	0.0091
Fe	0.038	0.038
Ni	0.0060	0.0060
U	0.0076	—
NO ₃ ⁻	2.28	2.28
PO ₄ ³⁻	0.0023	—
SiO ₃ ²⁻	0.0076	—
Rb	0.0074	0.0074
Sr	0.0165	0.0165
Zr	0.069	0.069
Mo	0.069	0.069
Ru	0.034	0.034
Rh	0.0080	0.0080
Pd	0.018	0.018
Ag	0.00085	—
Cd	0.00085	—
Te	0.0068	0.0068
Cs	0.0371	0.0371
Ba	0.0207	0.0207
La	0.0148	0.0148
Ce	0.0321	0.0321
Pr	0.0138	0.0138
Sm	0.00886	0.00886
Y+Nd+Eu+Gd		
Tb+Dy+Ho+Er		
Tm+Yb+Lu	0.0565	La 0.0565
Tc	0.015	Carrier-free ^{95m} Tc

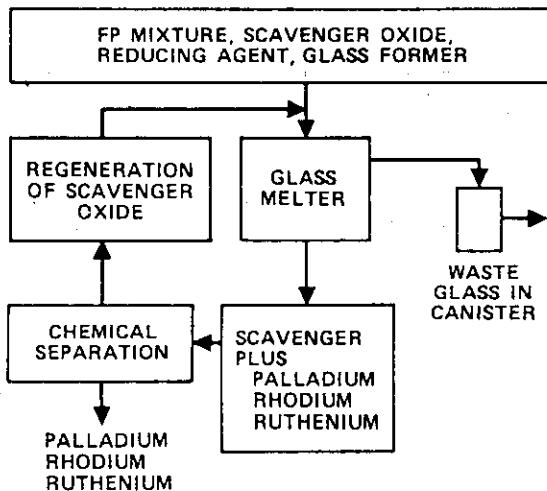


Fig. 4. 1 Schematic of lead extraction recovery of noble metals incorporated into nuclear waste glass production. ³³⁾

		REDUCING AGENT					
		FLOUR	GRAPHITE	SILICON	CORN-STARCH	SUGAR	CHARCOAL
SCAVENGER	ANTIMONY	13	61	29	21	20	44
	LEAD	NONE	61	23	9	14	33
	BISMUTH	7	86	22	4	31	22
	TIN	NONE	48	NONE	NONE	NONE	NONE
	COPPER	NONE	77	NONE	NONE	NONE	NONE

(a) Scavenger metal recovery with various reducing agents and scavenger metals (wt%).

		REDUCING AGENT					
		FLOUR	GRAPHITE	SILICON	CORN-STARCH	SUGAR	CHARCOAL
SCAVENGER	ANTIMONY	POOR	POOR	POOR	POOR	POOR	POOR
	LEAD	GOOD	GOOD	VERY GOOD	GOOD	VERY GOOD	VERY GOOD
	BISMUTH	GOOD	Poor	VERY GOOD	GOOD	GOOD	GOOD
	TIN	VERY POOR	Poor	VERY POOR	VERY POOR	VERY POOR	Poor
	COPPER	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor

(b) Glass homogeneity when various reducing agents and scavenger metals were used.

		REDUCING AGENT					
		FLOUR	GRAPHITE	SILICON	CORN-STARCH	SUGAR	CHARCOAL
SCAVENGER	ANTIMONY	100	100	97	100	84	90
	LEAD	a	72	75	66	75	73
	BISMUTH	94	34	120	63	113	82
	TIN	a	69	a	a	a	a
	COPPER	a	100	a	a	a	a

(c) Palladium recovery when using various reducing agents and scavenger metals (wt%).

		REDUCING AGENT					
		FLOUR	GRAPHITE	SILICON	CORN-STARCH	SUGAR	CHARCOAL
SCAVENGER	ANTIMONY	62	67	76	73	19	71
	LEAD	a	b	57	b	62	58
	BISMUTH	44	19	89	27	63	45
	TIN	a	56	a	a	a	a
	COPPER	a	100	a	a	a	a

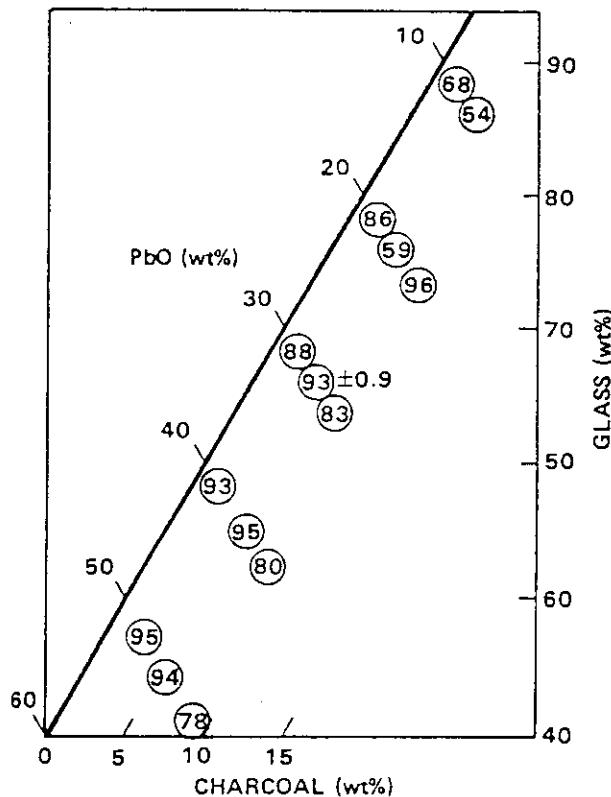
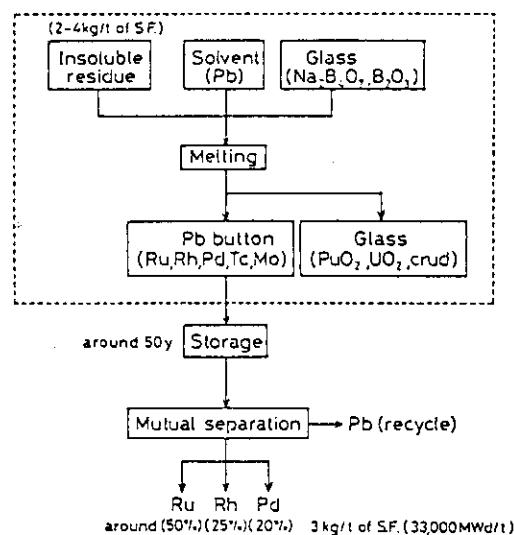
^aNO SCAVENGER PRODUCED.
^bNOT ANALYZED.

(d) Ruthenium recovery when using various reducing agents and scavenger metals (wt%).

		REDUCING AGENT					
		FLOUR	GRAPHITE	SILICON	CORN-STARCH	SUGAR	CHARCOAL
SCAVENGER	ANTIMONY	88	100	113	113	25	52
	LEAD	a	b	88	b	75	90
	BISMUTH	100	50	100	56	88	77
	TIN	a	100	a	(al)	a	a
	COPPER	a	50	a	a	a	a

(e) Rhodium recovery when using various reducing agents and scavenger metals (wt%).

Fig. 4. 2 Survey experiment of lead extraction for recovery of Pd, Rh and Ru from high-level waste with various scavenger and reducing agent ³³⁾

Fig. 4.3 Lead recovery as a function of feed composition.³³⁾Fig. 4.4 Block diagram for recovery process of fission produced noble metals³⁶⁾

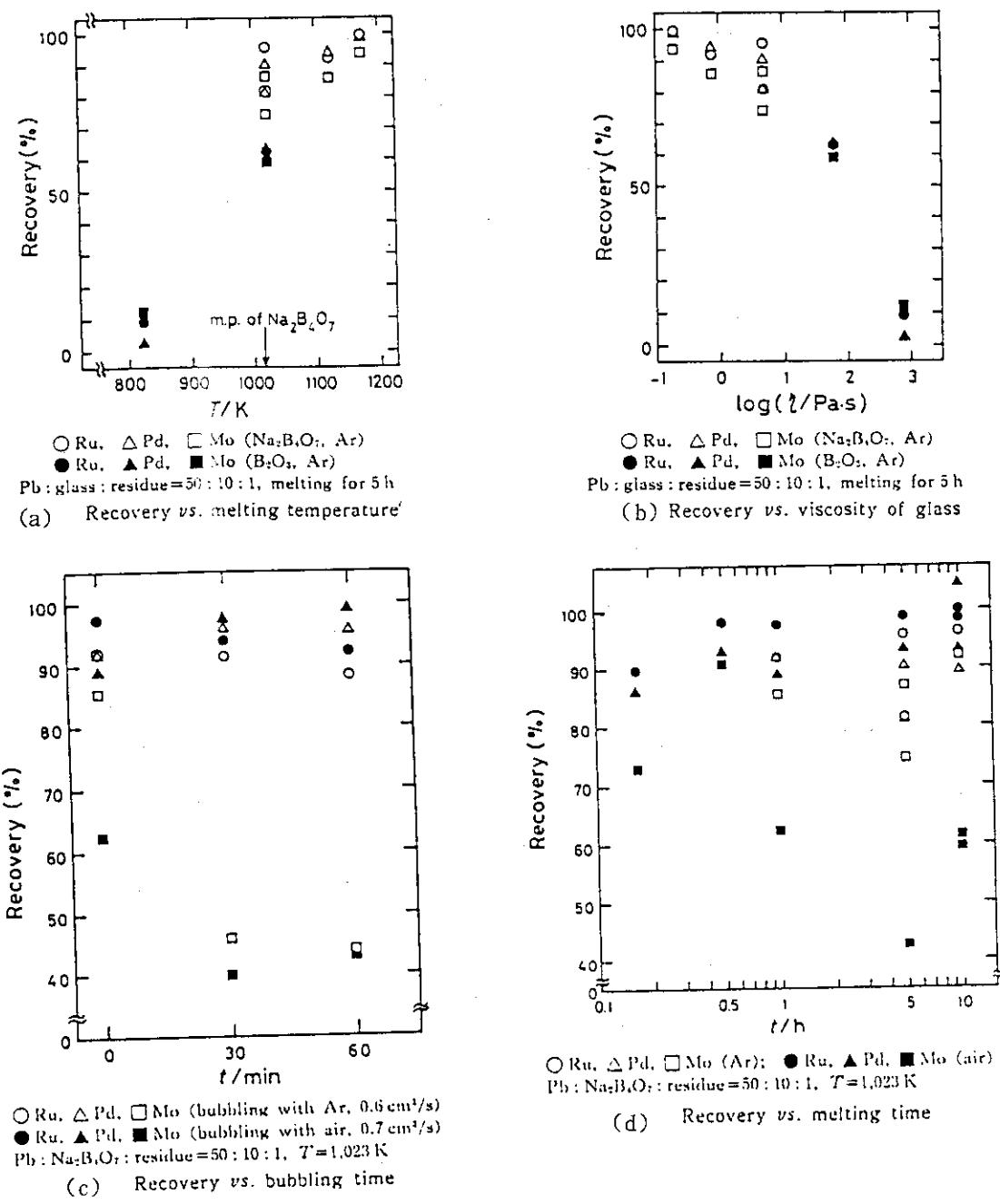


Fig. 4.5 Pd and Ru recovery from simulated FPs by lead extraction method³⁶⁾

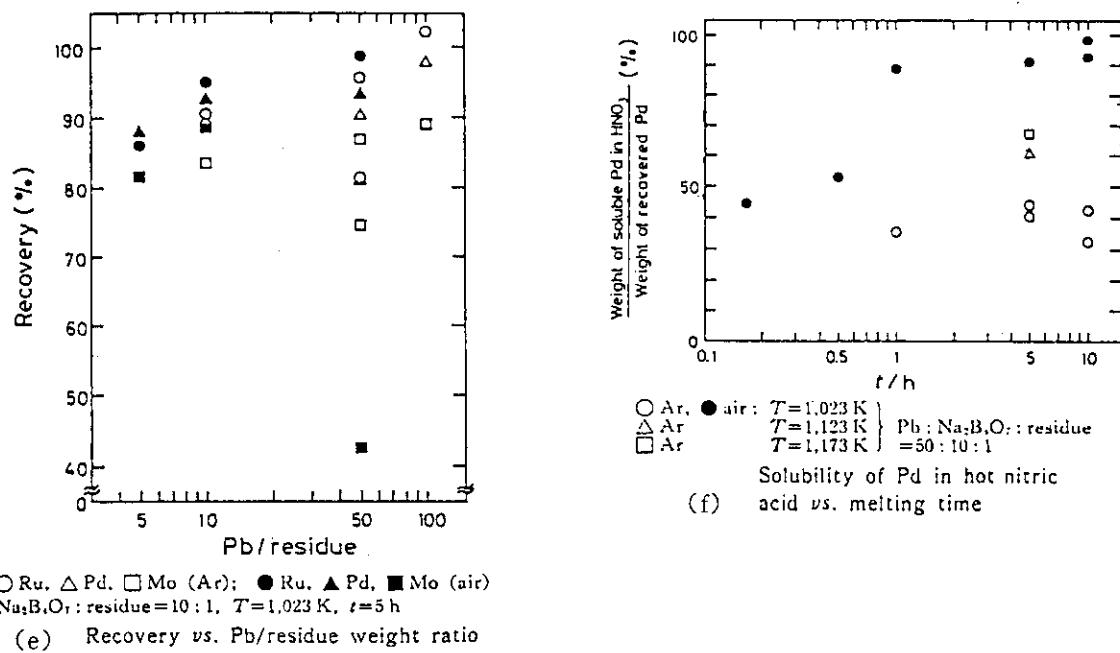
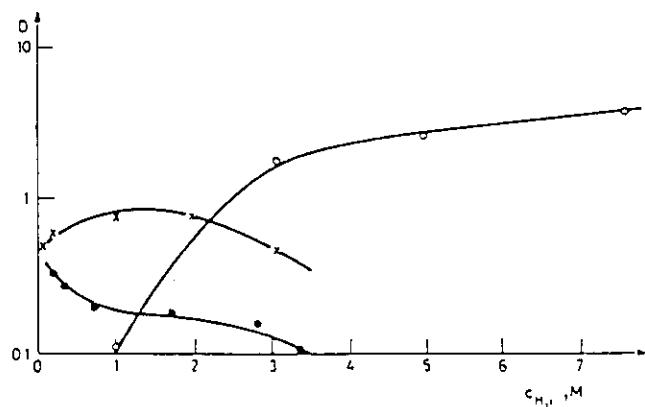


Fig. 4.5 (continued)

Fig. 4.6 Distribution of Pd (●), Tc (×) and Eu (○) as a function of the initial aqueous phase concentration of HNO₃, c_{HNO_3} , in the extraction by 0.67M DBDECMP in CC_l₄.⁴⁰⁾

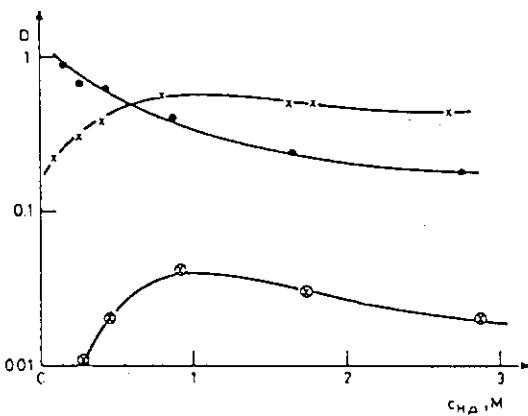


Fig. 4.7 Distribution ratio of Pd (●) and Tc (×, ○) as a function of the equilibrium aqueous phase concentration of HNO_3 at a constant ionic strength $\mu = 3.0$ ($3\text{M}(\text{H}, \text{Na})\text{NO}_3$). Organic phase: ○, x 0.67 M DBDECMP in CCl_4 ; ○, ○ 0.69 M DBDECP in CCl_4 ⁴⁰⁾

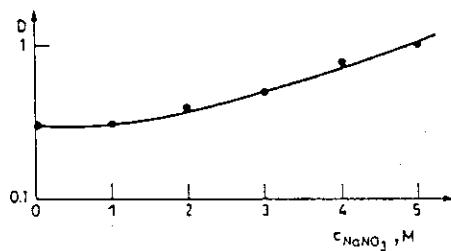


Fig. 4.8 The effect of salting-out agent concentration on the distribution ratio of Pd at a constant HNO_3 concentration. Organic phase: 0.67 M DBDECMP in CCl_4 ; aqueous phase: $0.2\text{M HNO}_3 + 0 - 5\text{M NaNO}_3$ ⁴⁰⁾

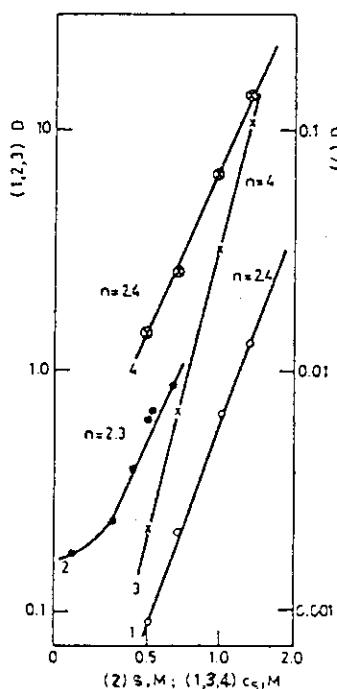


Fig. 4.9 Distribution ratios of Tc and Pd as a function of the analytical concentration of the extractant, c_s , or concentration of free extractant, s . Aqueous phase: ○, $\otimes 2.4 \cdot 10^{-3}\text{M TcO}_4^-$, 1M HNO_3 ; ○ $3.9 \cdot 10^{-3}\text{M Pd (II)}$, 3M HNO_3 ; ● $2.8 \cdot 10^{-4}\text{M Pd (II)}$, $\mu = 3.0$ ($3\text{M}(\text{H}, \text{Na})\text{NO}_3$); organic phase: ○ DBDECP; x, ●, ○ DBDECMP⁴⁰⁾

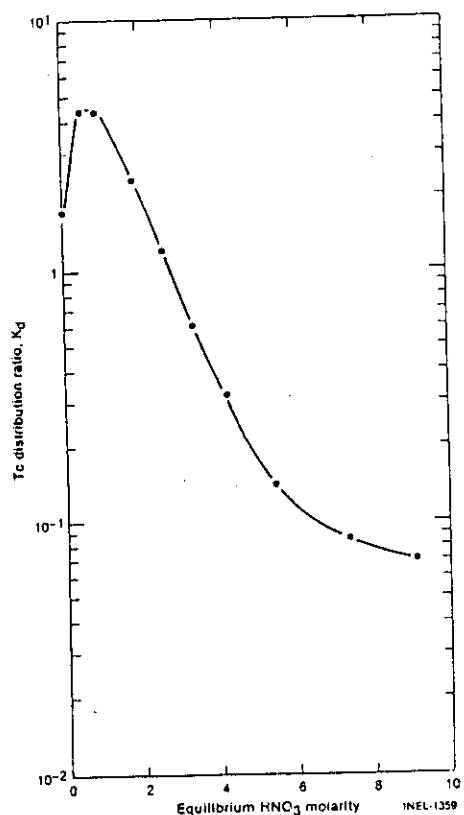


Fig. 4.10 Distribution ratio of TcO_4^- versus equilibrium aqueous HNO_3 molarity. Organic phase = 0.81 M DHDECMP in DEB. $T=20^\circ\text{C}$.⁴¹⁾

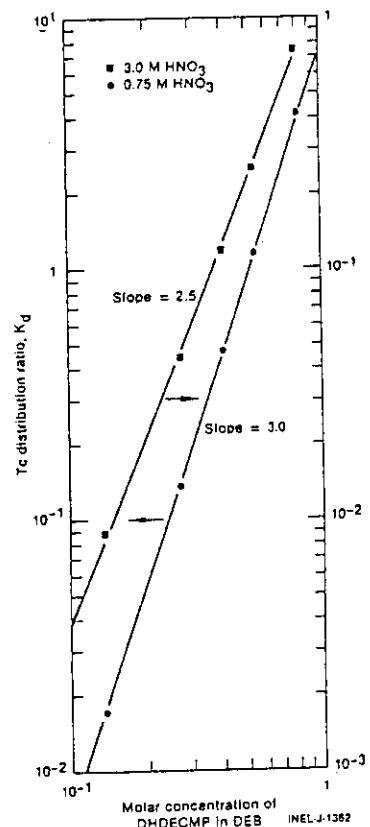


Fig. 4.11 Distribution ratio of TcO_4^- versus molar concentration of DHDECMP in DEB. Aqueous phase = 0.75 and 3.0 M HNO_3 . $T=20^\circ\text{C}$.⁴¹⁾

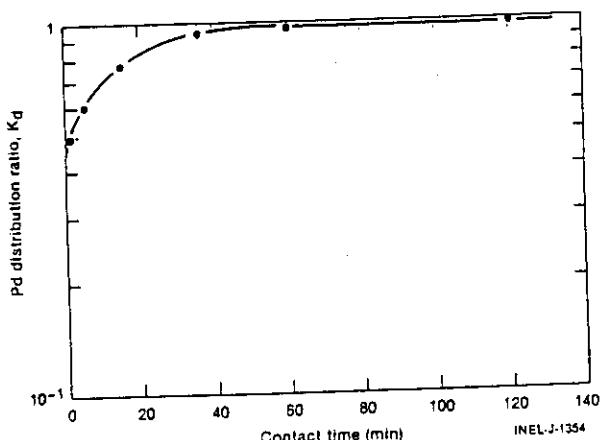


Fig. 4.12 Distribution ratio of Pd(II) versus contact time. Organic phase = 0.81 M DHDECMP in DEB. Aqueous phase = 3.0 M HNO_3 . $T=20^\circ\text{C}$.⁴¹⁾

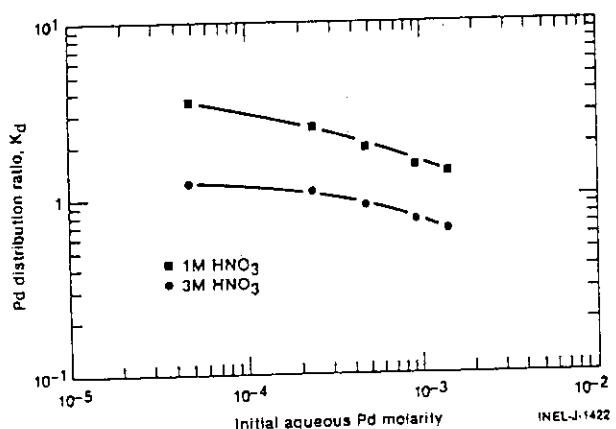


Fig. 4.13 Distribution ratio of Pd(II) versus initial aqueous Pd(II) molarity. Organic phase = 0.81 M DHDECMP in DEB. Aqueous phases = 1.0 and 3.0 M HNO_3 . $T=20^\circ\text{C}$.⁴¹⁾

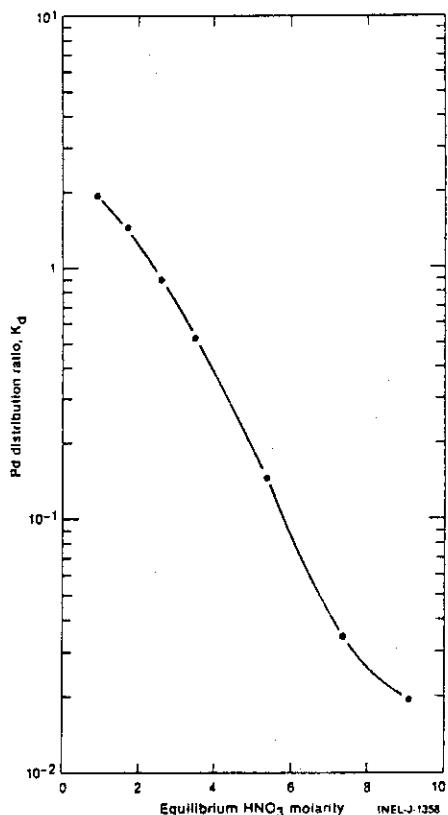


Fig. 4.14 Distribution ratio of Pd (II) versus equilibrium aqueous HNO_3 molarity. Organic phase = 0.81M DHDECMP in DEB. $T = 20^\circ\text{C}$. $\text{Pd (II)} = 4.7 \times 10^{-4} \text{ M}$.⁴¹⁾

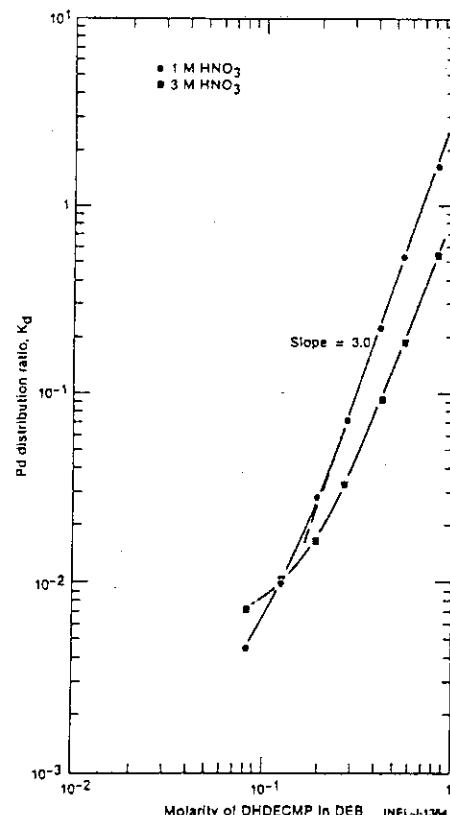


Fig. 4.15 Distribution ratio of Pd (II) versus molarity of DHDECMP in DEB. Aqueous phase = 1.0 and 3.0 M HNO_3 . $T = 20^\circ\text{C}$.⁴¹⁾

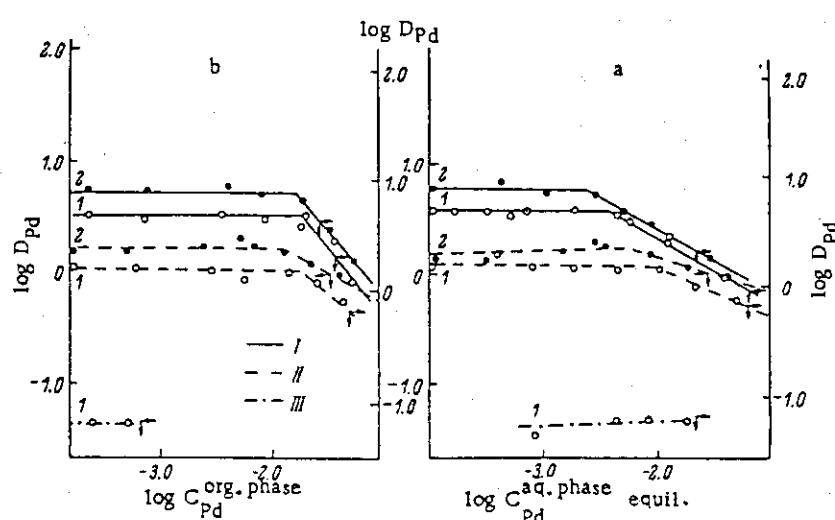


Fig. 4.16 Dependence of D_{Pd} on Pd (II) concentration in aqueous (a) and in organic (b) phase. 1) 0.23 mole/liter TBPO; 2) 0.23 mole/liter TOPO; I) from 0.5 mole/liter HNO_3 ; II) from 1.0 mole/liter HNO_3 ; III) from 3 moles/liter HNO_3 . (D_{Pd} : distribution ratio of Pd)⁴²⁾

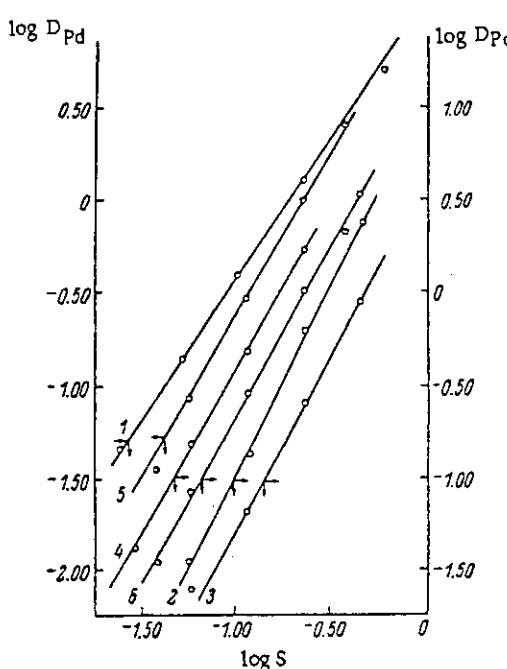


Fig. 4.17 Dependence of D_{Pd} on extractant concentration in the extraction of Pd (II) from 1 M HNO_3 . 1) TBPO in benzene, $C_{\text{Pd}} = 200 \text{ mg/liter}$; 2) TBPO in dichloroethane, $C_{\text{Pd}} = 880 \text{ mg/liter}$; 3) TBPO in benzene + 10% chloro form, $C_{\text{Pd}} = 900 \text{ mg/liter}$; 4) TOPO in benzene, $C_{\text{Pd}} = 980 \text{ mg/liter}$; 5) TIAPO in benzene, $C_{\text{Pd}} = 880 \text{ mg/liter}$; 6) TIAPO in cyclohexane, $C_{\text{Pd}} = 900 \text{ mg/liter}$.⁴²⁾

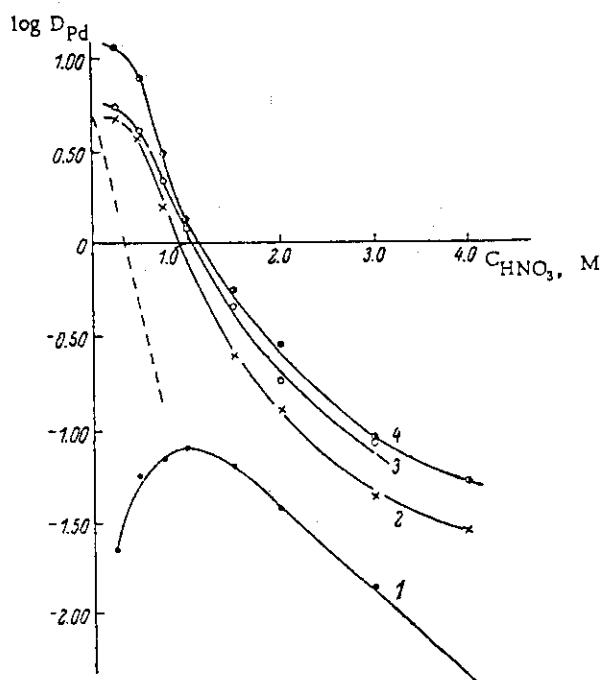


Fig. 4.18 Dependence of D_{Pd} on concentration of HNO_3 in aqueous phase. Extractant: 1) 1.13 mole/liter TBP; 2) 0.23 mole/liter TBPO; 3) 0.23 mole/liter TIAPO; 4) 0.23 mole/liter TOPO; diluent — benzene.⁴²⁾

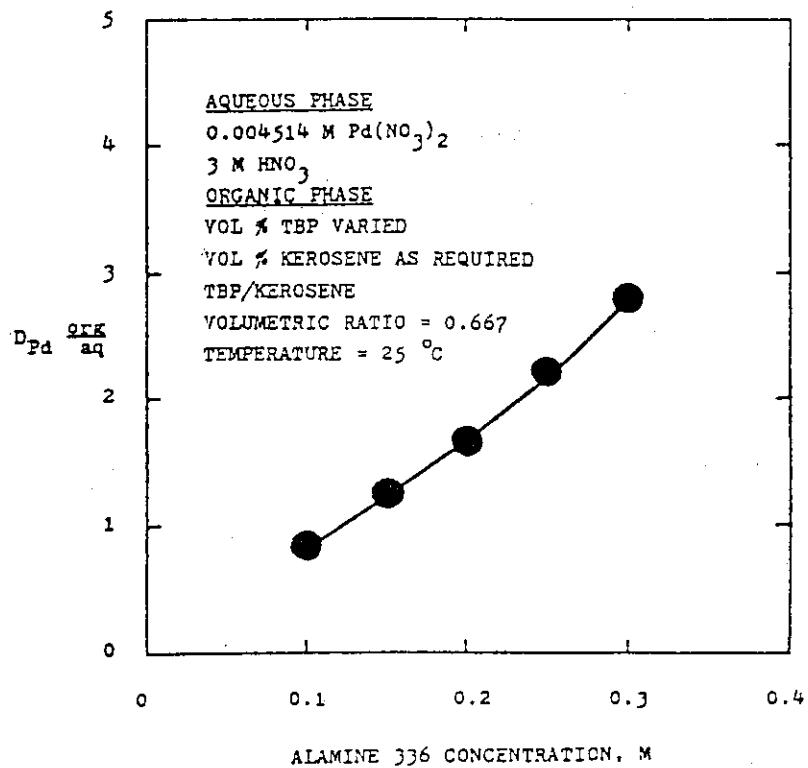


Fig. 4.19 Palladium distribution as a function of Alamine 336 concentration, 3M HNO_3 .⁴⁶⁾

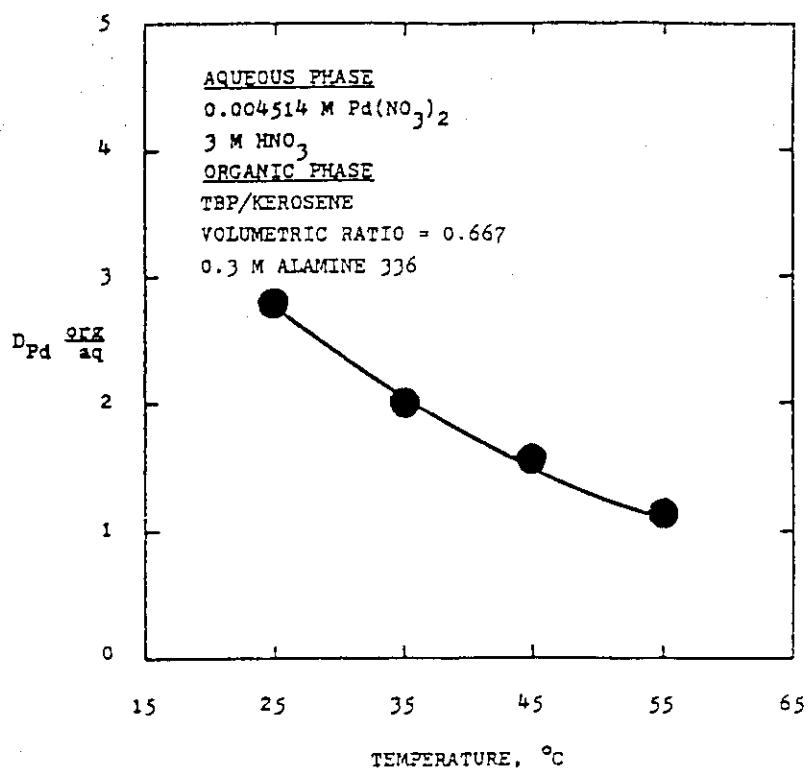


Fig. 4.20 Palladium distribution with Alamine 336 as a function of temperature, 3M HNO_3 .⁴⁶⁾

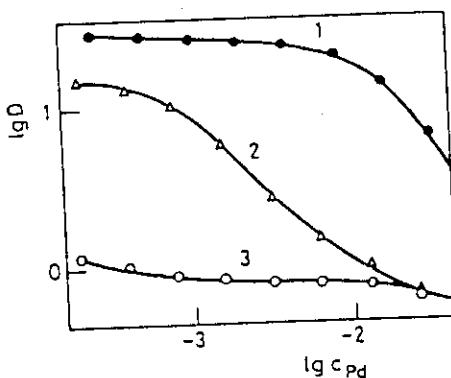


Fig. 4.21 Palladium distribution ratio vs. its concentration. $C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
 1=0.1 mol·dm⁻³ TLMAN in benzene; 2-10% TLA/Lachema/ in benzene; 3-0.16 mol·dm⁻³ TLA purified in benzene.⁴⁷⁾

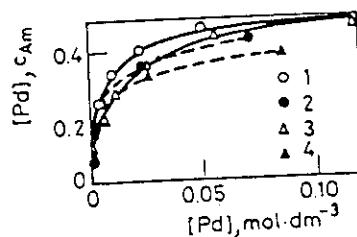


Fig. 4.22 Saturation of organic phase in the HNO_3 -TLMAN-solvent system.
 1-0.01 mol·dm⁻³ TLMAN in benzene; 2-0.1 mol·dm⁻³ TLMAN in benzene; 3-0.01 mol·dm⁻³ TLMAN in CCl_4 ; 4-0.1 mol·dm⁻³ TLMAN in CCl_4 .⁴⁷⁾

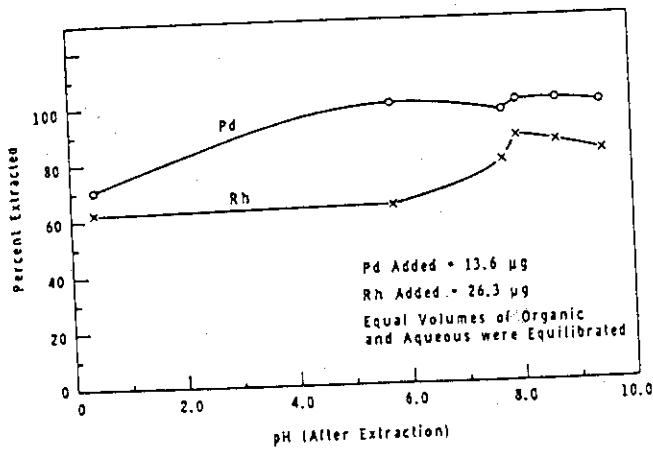


Fig. 4.23 Effect of pH on extraction of Pd and Rh by 10% Aliquat-336-benzene⁴⁸⁾

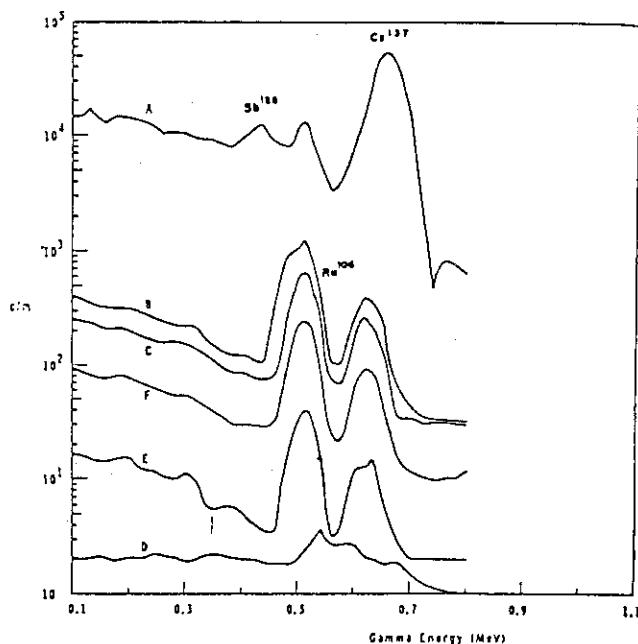


Fig. 4.24 Gamma profile of Aliquat - 336 extraction for rhodium and palladium ⁴⁸⁾

- A . Sample
- B . 10 % Aliquat - 336, after sample contact
- C . 10 % Aliquat - 336, after 5M NH_4NO_3 strip
- D . 10 % Aliquat - 336, after 4M NH_4SCN -1.5M NH_4OH strip
- E . 5M NH_4NO_3 strip
- F . 4M NH_4SCN -1.5M NH_4OH strip

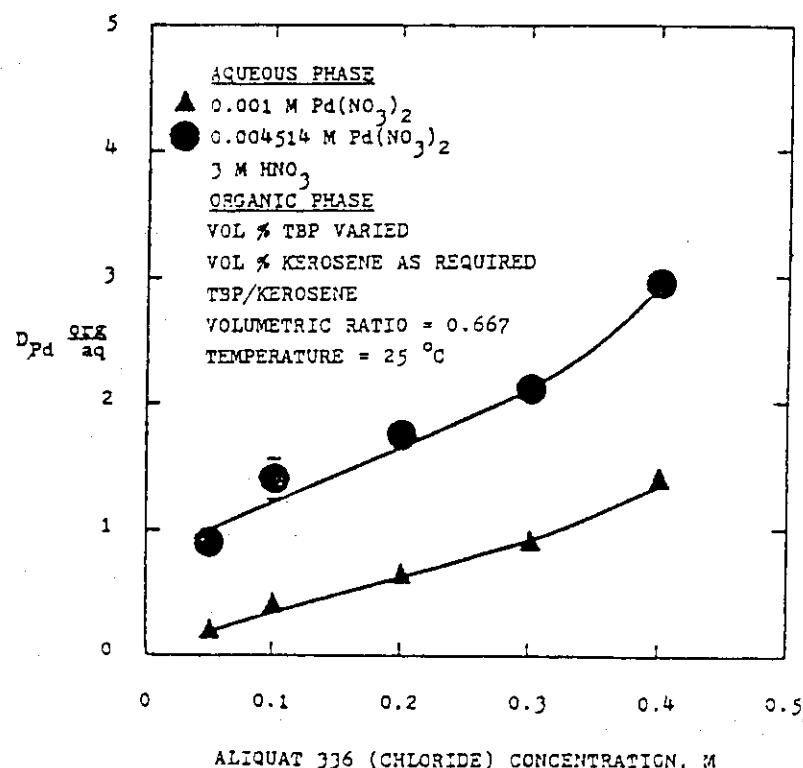
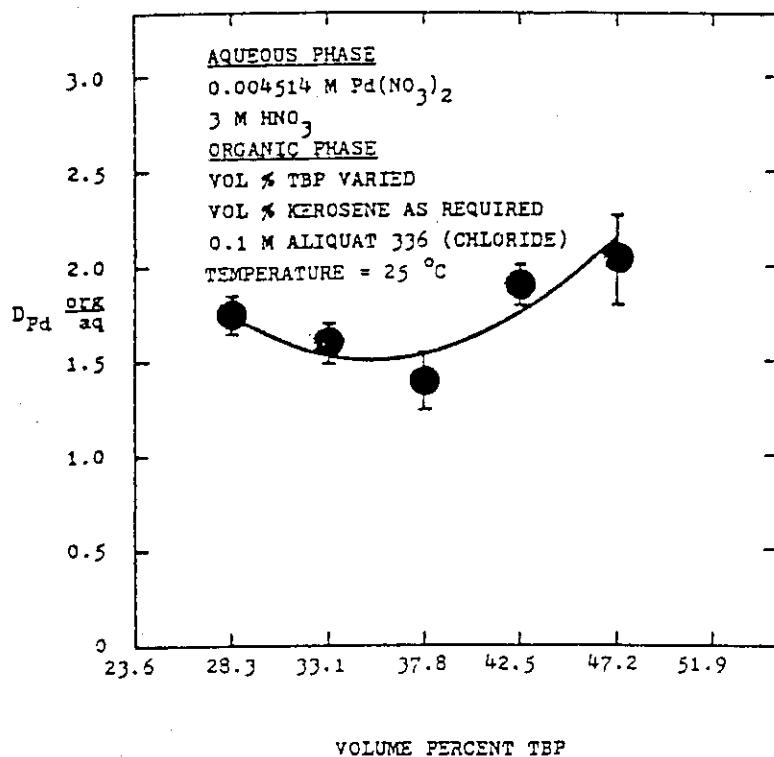
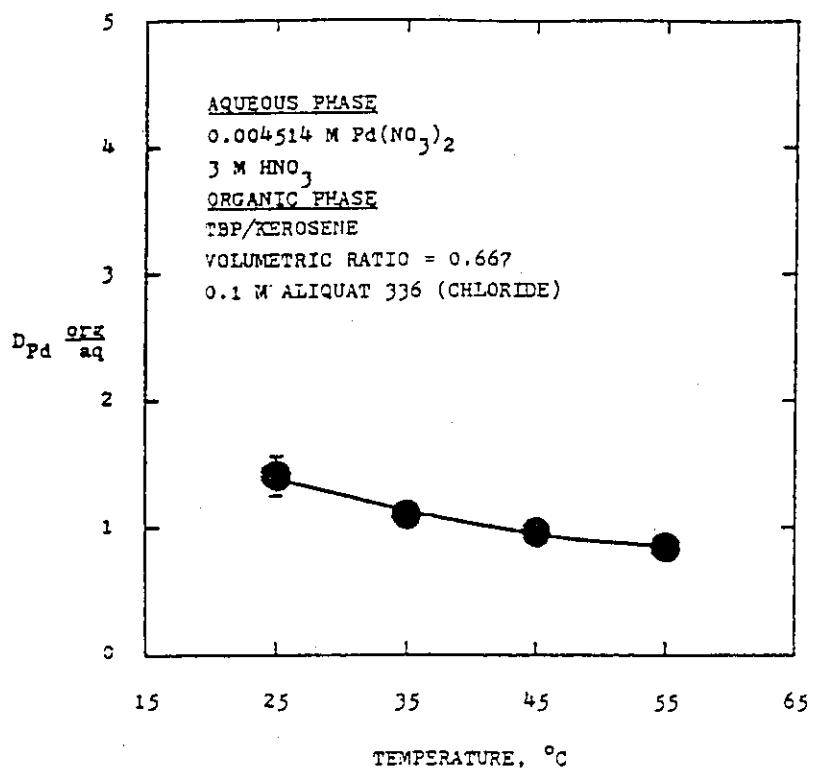


Fig. 4.25 Palladium distribution as a function of Aliquat 336 (chloride) concentration, 3M HNO_3 .⁴⁶⁾

Fig. 4.26 Palladium distribution as a function of volume percent TBP, 3M HNO_3 ⁴⁶⁾Fig. 4.27 Palladium distribution with Aliquat 336 (chloride) as a function of temperature, 3M HNO_3 ⁴⁶⁾

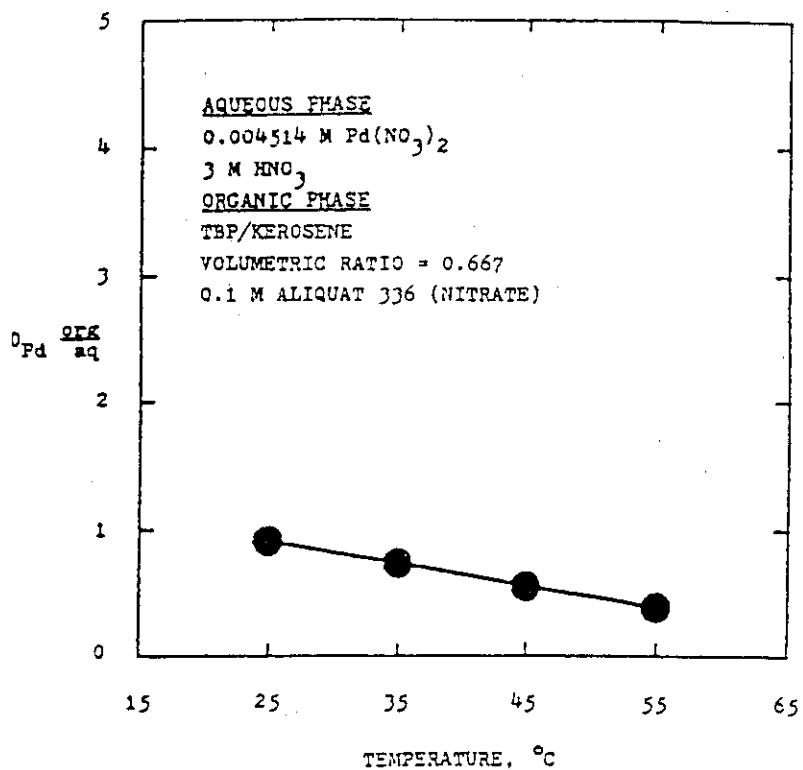


Fig. 4.28 Palladium distribution with Aliquat 336 (nitrate) as a function of temperature, 3M HNO_3 .⁴⁶⁾

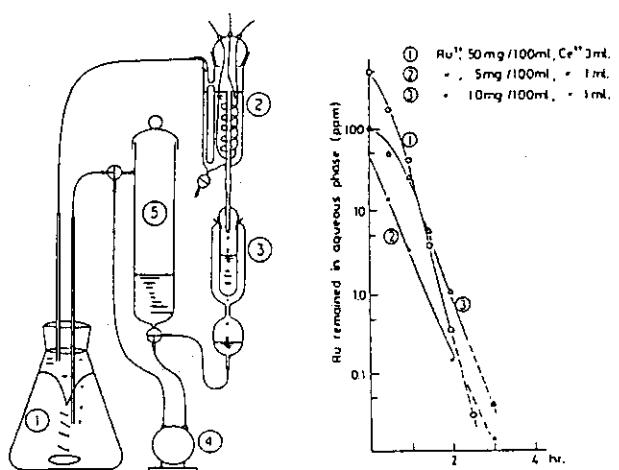


Fig. 4.29 Ru recovery process using oxidation-extraction-reduction reactions and effect of time on Ru removal⁵³⁾

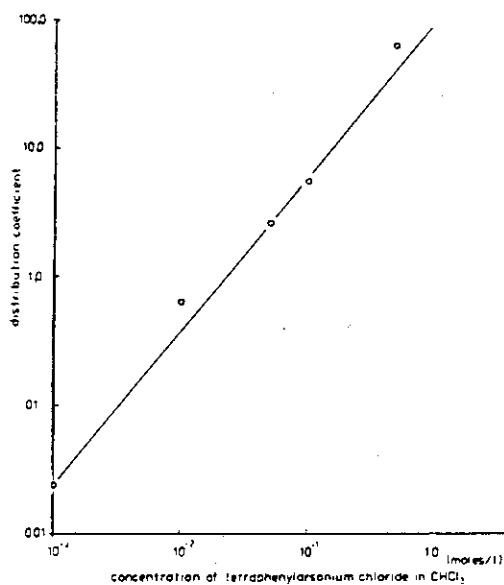


Fig. 4.30 Effect of varying tetraphenyl arsonium concentration on the extraction of Tc^{VII} from 3M HNO_3 ⁵⁴⁾

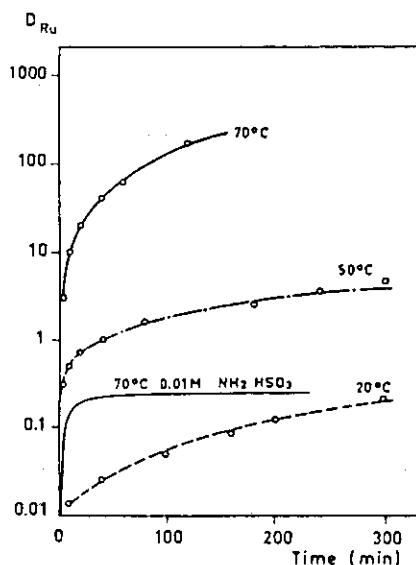


Fig. 4.31 Effect of temperature and sulfamic acid concentration on the distribution coefficients of Ru as a function of the mixing time: organic phase, 0.5 M HDEHDTDP in dodecane; and aqueous phase, HNO_3 3M, sulfamic acid 0.25 M.⁵⁷⁾

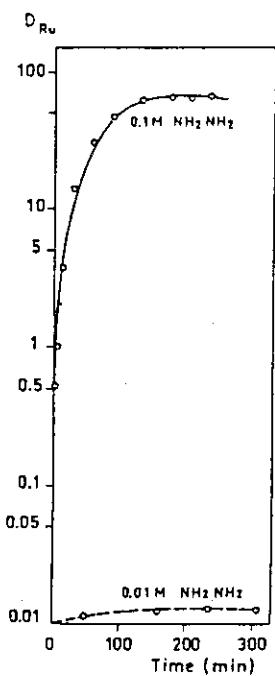


Fig. 4.32 Effect of aqueous hydrazine concentrations on the distribution coefficients of ruthenium as a function of the mixing time : organic phase, 0.5 M HDEHDTDP in dodecane; aqueous phase, HNO_3 3 N; and temperature, 70 °C.⁵⁷⁾

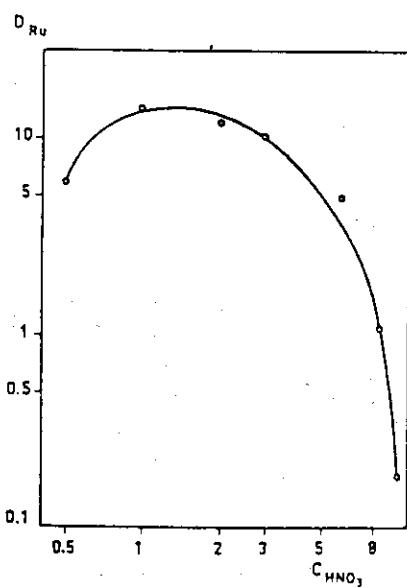


Fig. 4.33 Effect of aqueous nitric acid concentration on the distribution coefficients of Ru : organic phase, 0.5 M HDEHDTDP in dodecane; aqueous phase, C_{HNO_3} variable plus 0.25 M sulfamic acid; temperature 50 °C, mixing time 300 min.⁵⁷⁾

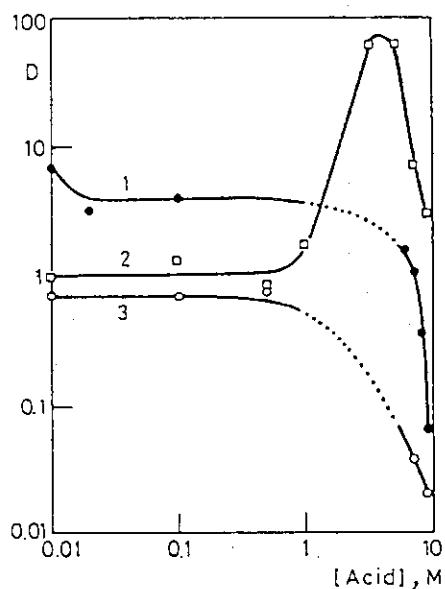


Fig. 4.34 Dependence of the distribution coefficient of palladium on the concentration of mineral acids in aqueous solutions.
 1 - $\text{HNO}_3 / 0.1\text{M DPPM} /$, 2 - $\text{H}_2\text{SO}_4 / 0.025\text{M DPPM} /$,
 3 - $\text{HCl} / 0.025\text{M DPPM} /$ ⁵⁸⁾

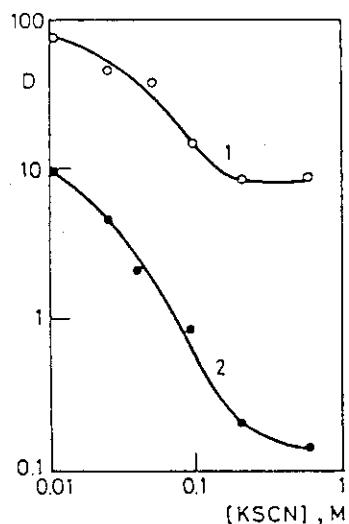


Fig. 4.35 Effect of thiocyanate concentration on the distribution of palladium from nitric acid solutions with 0.025M DPPM in benzene.
 1 - 0.1M HNO_3 , 2 - 0.01M HNO_3 ⁵⁸⁾

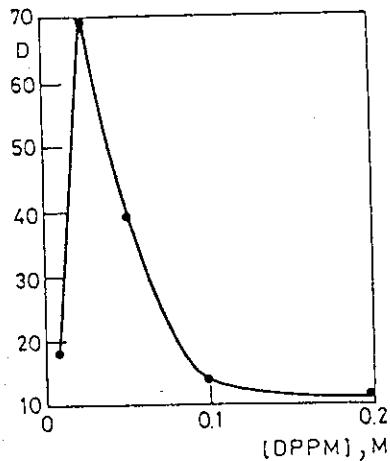


Fig. 4.36 The influence of DPPM concentration on the distribution of palladium from 0.1M nitric acid solutions containing 0.01M potassium thiocyanate ⁵⁸⁾

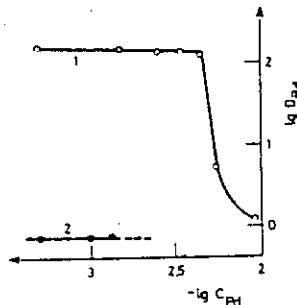


Fig. 4.37 The dependence of D_{Pd} values on the initial palladium concentration. 0.5M HNO₃, 0.06M HBCl₆. Curve - 1: in the presence of 0.01M dipy, curve - 2: without dipy (broken-lined part corresponds to the region where a solid is formed) ⁵⁹⁾

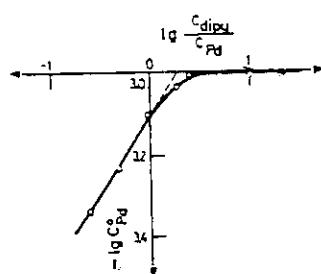


Fig. 4.38 The dependence of palladium organic phase concentration on the molar ratio of 2,2'-dipyridyl to palladium. 0.5M HNO₃, 0.001M Pd, 0.06M HBCl₆ ⁵⁹⁾

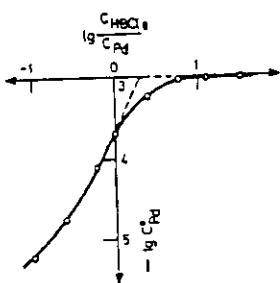


Fig. 4.39 The dependence of palladium organic phase concentration on the molar ratio of HBCl_6 to palladium. 0.5M HNO_3 , 0.001M Pd, 0.01M dipy⁵⁹⁾

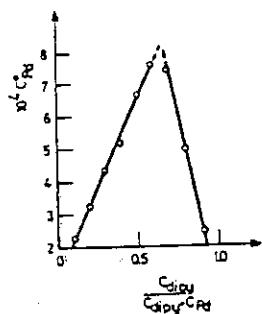


Fig. 4.40 The plot of palladium organic phase concentration against the ratio of dipy to (dipy + Pd) concentrations. 0.5M HNO_3 , 0.06M HBCl_6 , $C_{\text{Pd}} + C_{\text{dipy}} = 0.0025 \text{ M}$ ⁵⁹⁾

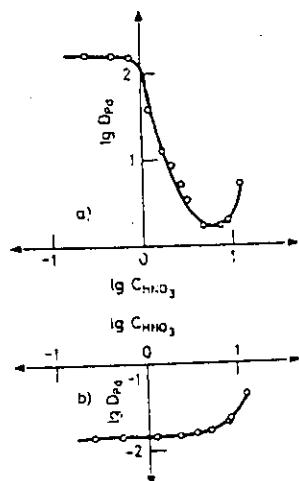


Fig. 4.41 Influence of the aqueous phase acidity on D_{Pd} . 0.001M Pd, 0.01M dipy. a) in the presence of 0.06M HBCl_6 b) without HBCl_6 ⁵⁹⁾

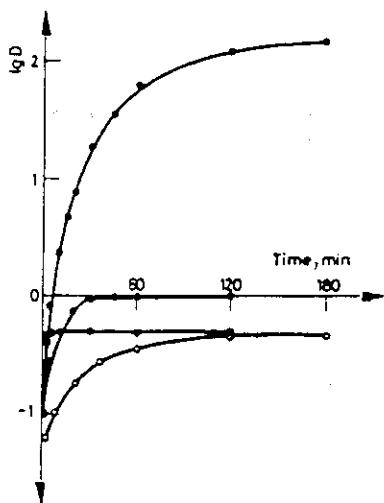


Fig. 4.42 Dependence of D on the time of agitation. Palladium extracted from 2M HNO_3 to benzene. $C_{\text{Pd}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; ○ 1 v/v% D.O.; ● 10 v/v% D.O.; ◐ 1 v/v% D.O.+5 v/v% DMSO; ◑ 1 v/v% D.O.+5 v/v% DMFA⁶⁰⁾

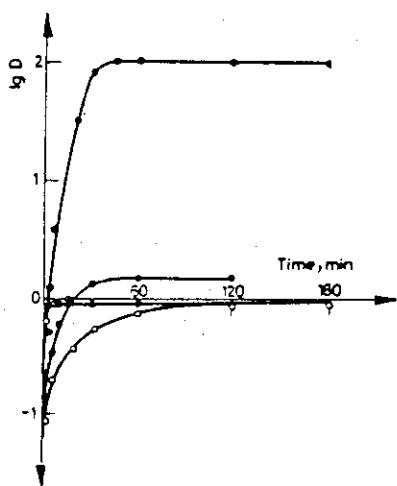


Fig. 4.43 Dependence of D on the time of agitation. Palladium extracted from 2M HNO_3 to benzene. $C_{\text{Pd}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; ○ 0.5 v/v% G.O. II; ● 5 v/v% G.O. II; ◐ 0.5 v/v% G.O. II+5 v/v% DMSO; ◑ 0.5 v/v% G.O. II+5 v/v% DMFA⁶⁰⁾

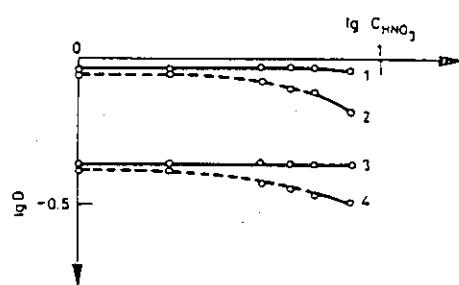


Fig. 4.44 D as a function of HNO_3 concentration. $C_{\text{Pd}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; Curves: 1—0.5 v/v% G.O. II in benzene; 2—0.5 v/v% G.O. II in lacquer petroleum; 3—1 v/v% D.O. in benzene; 4—1 v/v% D.O. in lacquer petroleum⁶⁰⁾

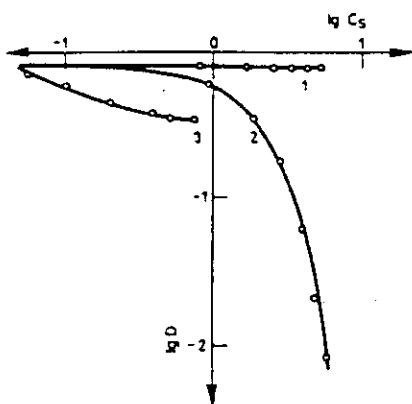


Fig. 4.45 Influence of salts on D. $C_{Pd} = 1 \cdot 10^{-3}$ M; 2M HNO₃; 0.5 v/v % G.O.II.
Curves: 1-Al (NO₃)₃; 2-LiCl; 3-NaNO₂ ⁶⁰⁾

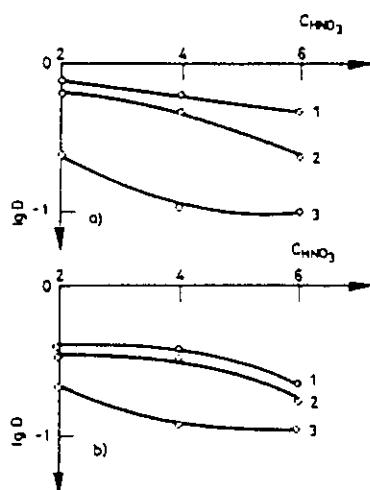


Fig. 4.46 Influence of nitric acid concentration on D after irradiation. Absorbed dose $13 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. $C_{Pd} = 1 \cdot 10^{-3}$ M. a—Extraction by 0.5 v/v % G.O.II.
b—Extraction by 1 v/v % D.O. Curves: 1—lacquer petroleum; 2—benzene:lacquer petroleum = 1 : 1 ; 3—benzene ⁶⁰⁾

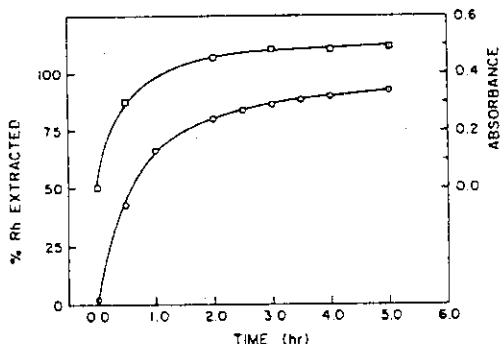


Fig. 4.47 Effect of heating time on the formation and extraction of rhodium-thiocyanate complex. (□) Formation; conditions: 60-ml solutions at pH 2.4 ± 0.1 containing 24.5 μ moles of Rh(III) and 0.6 mmoles of KSCN, heated at 90°. (○) Extraction; conditions: 97 ± 2 mg of foam; 145 ml of solution 2M in HCl added after heating. ⁶²⁾

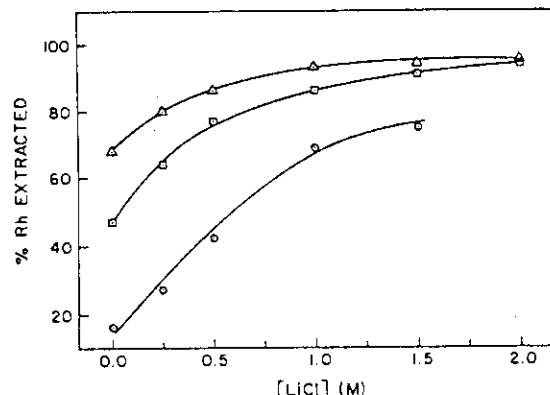


Fig. 4.48 Effect of lithium chloride, added before heating of solutions for different times, on the extraction of rhodium; conditions: 50 ± 1 mg of foam; 95 ml of solutions of 1.6×10^{-4} M Rh(III), 4×10^{-3} M KSCN, made 2M in HCl after heating at 90° for (○) 10 min, (□) 30 min, (△) 60 min. ⁶²⁾

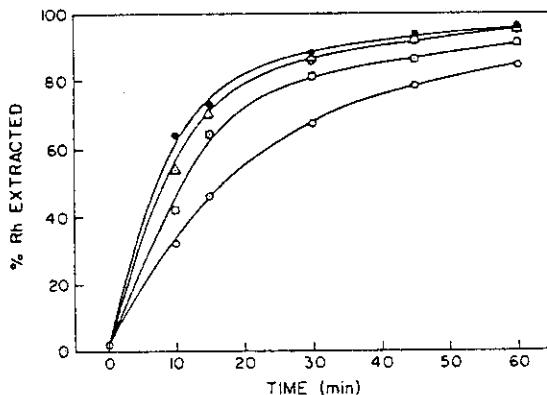


Fig. 4.49 Effect of heating time of solutions containing different concentrations of thiocyanate on the extraction of rhodium when some of the acid was added before heating; conditions: 49 ± 1 mg of foam; 95 ml of 1.6×10^{-4} M Rh(III), total HCl 2M (30 mmoles of HCl added before heating); KSCN: (●) 1.6×10^{-3} M; (△) 8×10^{-3} M; (□) 4×10^{-3} M; (○) 2×10^{-3} M. ⁶²⁾

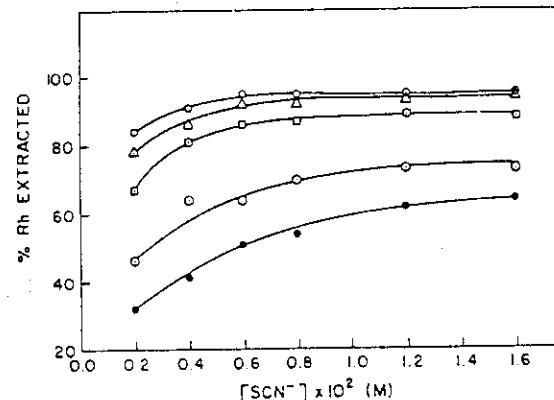


Fig. 4.50 Effect of thiocyanate on the extraction of rhodium from solutions heated for different times and containing some hydrochloric acid added before heating; conditions: 49 ± 1 mg of foam; 95 ml of 1.6×10^{-4} M Rh(III), total HCl 2M (30 mmoles of HCl added before heating); heating time: (●) 10 min; (○) 15 min; (□) 30 min; (△) 45 min; (○) 60 min. ⁶²⁾

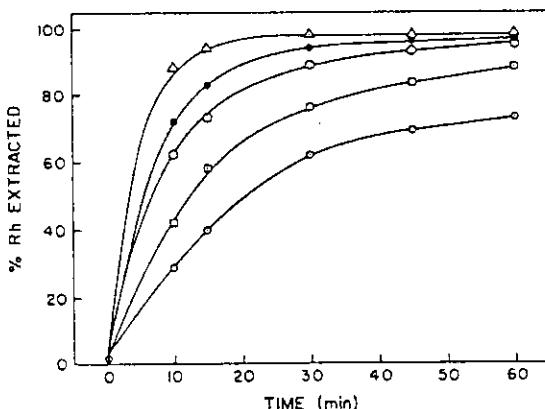


Fig. 4.51 Extraction of rhodium as a function of time of heating solutions containing different concentrations of hydrochloric acid initially added before heating; conditions: 49 ± 1 mg of foam; 95 ml of 1.6×10^{-4} M Rh(III), 1.2×10^{-2} M in KSCN, total HCl 2M [HCl added before heating]; (○) 0.1 mmole; (□) 10 mmoles; (○) 30 mmoles; (●) 80 mmoles; (△) 160 mmoles HCl]. ⁶²⁾

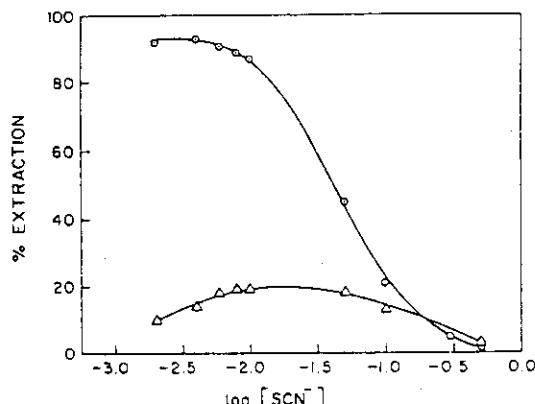


Fig. 4.52 Effect of thiocyanate on the extraction of rhodium and iridium from solutions containing acid added after heating; conditions: 49 ± 1 mg of foam; 95 ml of 2M HCl, 1M in LiCl; (○) 1.6×10^{-4} M Rh(III); (△) 8×10^{-5} M Ir(IV). ⁶²⁾

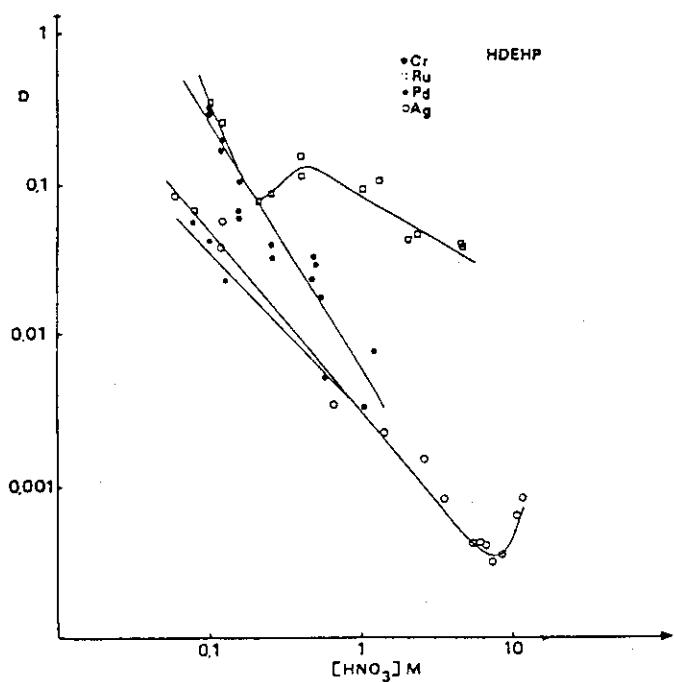


Fig. 4.53 Distribution of Cr, Ru, Pd and Ag.⁶³⁾

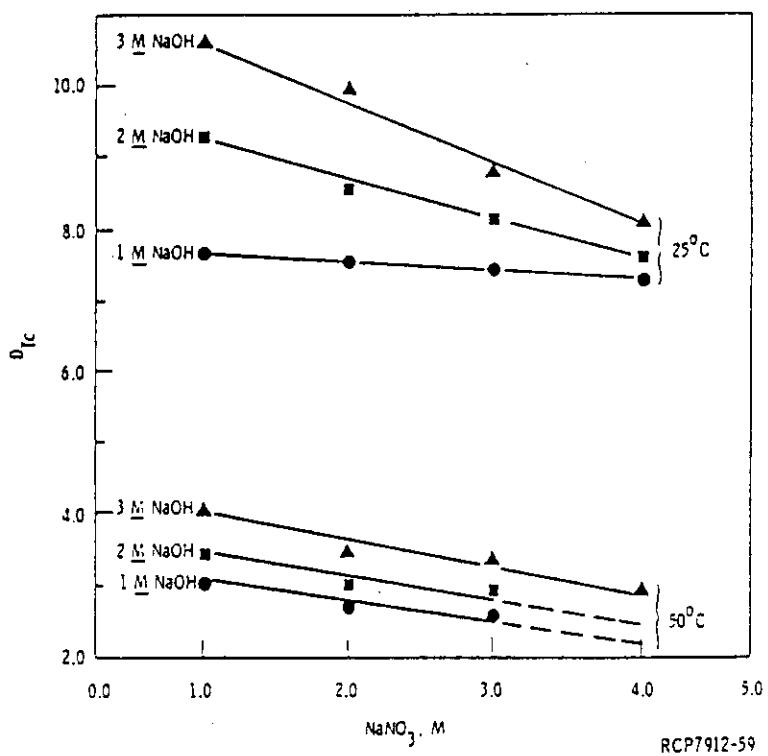


Fig. 4.54 Distribution of $^{99m}TcO_4^-$ between cyclohexanone and aqueous $NaOH - NaNO_3$ solutions.⁶⁴⁾

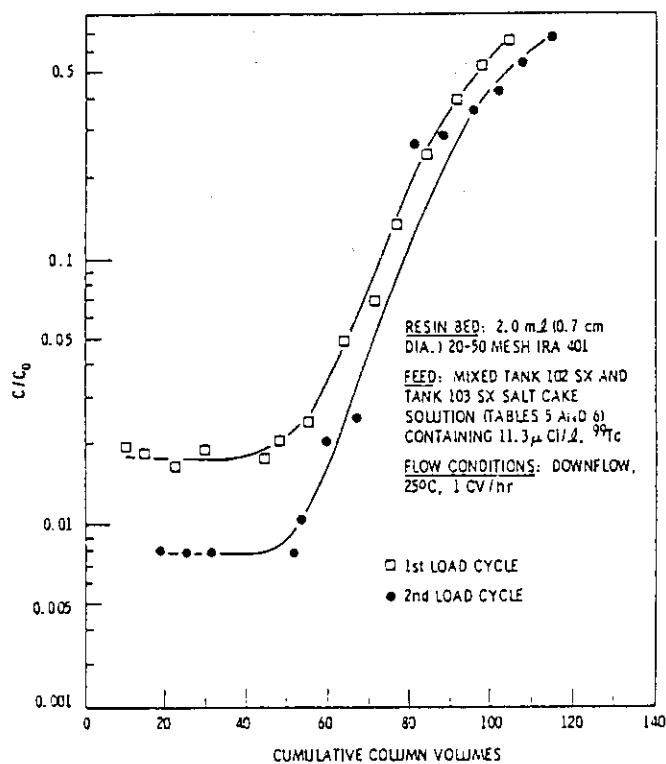


Fig. 4.55 Anion exchange resin sorption of ^{99}Tc from actual salt cake solution⁶⁴⁾

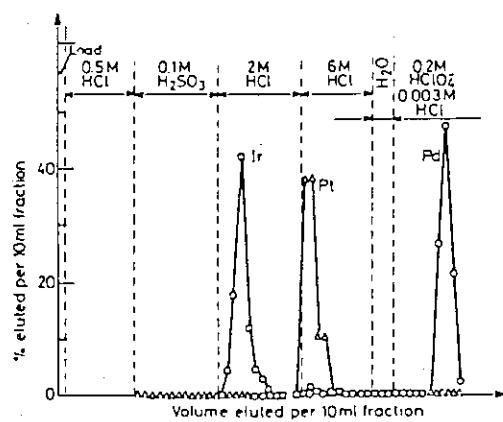


Fig. 4.56 Reduction by H_2SO_3 allows Pt^{2+} to be eluted by 6M HCl prior to elution of Pd^{2+} by 0.2M HClO_4 . Under reducing conditions, Ir^{3+} may be eluted before Pt^{2+} by 2M HCl. No Au is found in any of the eluates⁶⁸⁾

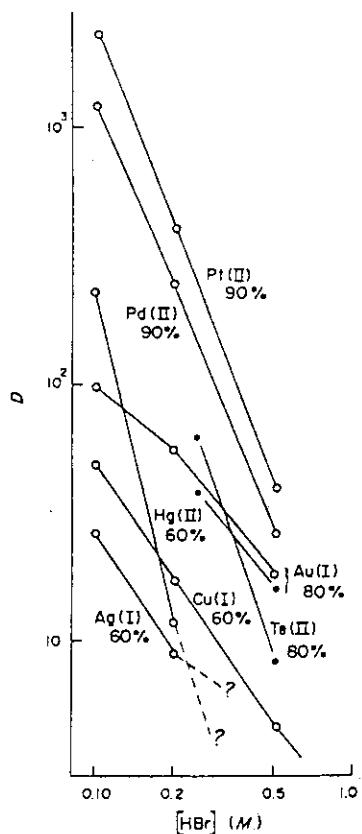


Fig. 4.57 Logarithmic plots of the distribution coefficients of some elements as a function of HBr concentration at 0.10M thiourea and various acetone concentrations. Open circles refer to the batch equilibration method, closed circles to the column (elution) method. Percentages refer to acetone concentration.⁶⁹⁾

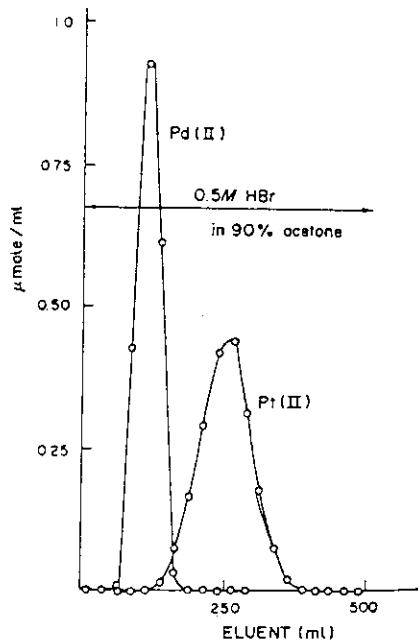


Fig. 4.58 Elution curve for Pd (II) and Pt (II).⁶⁹⁾

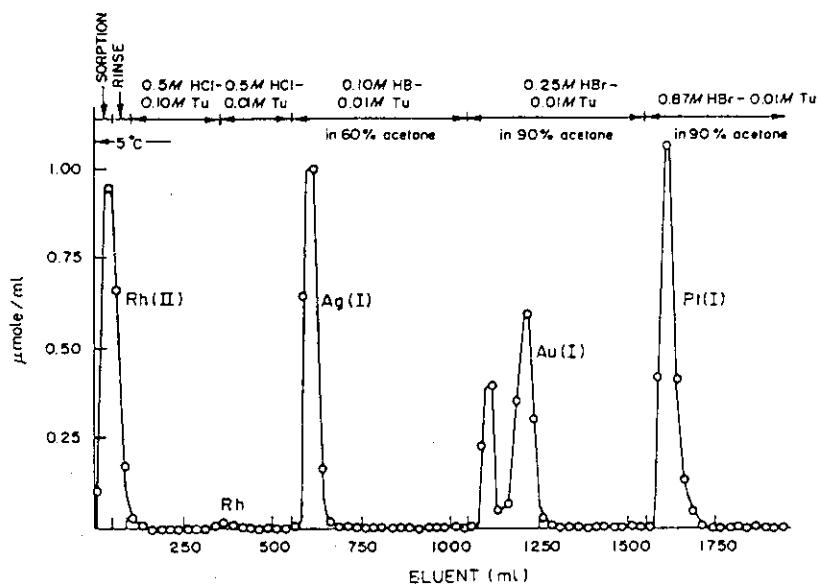


Fig. 4.59 Elution of Rh (III), Ag (I), Au (I) and Pt (II).⁶⁹⁾

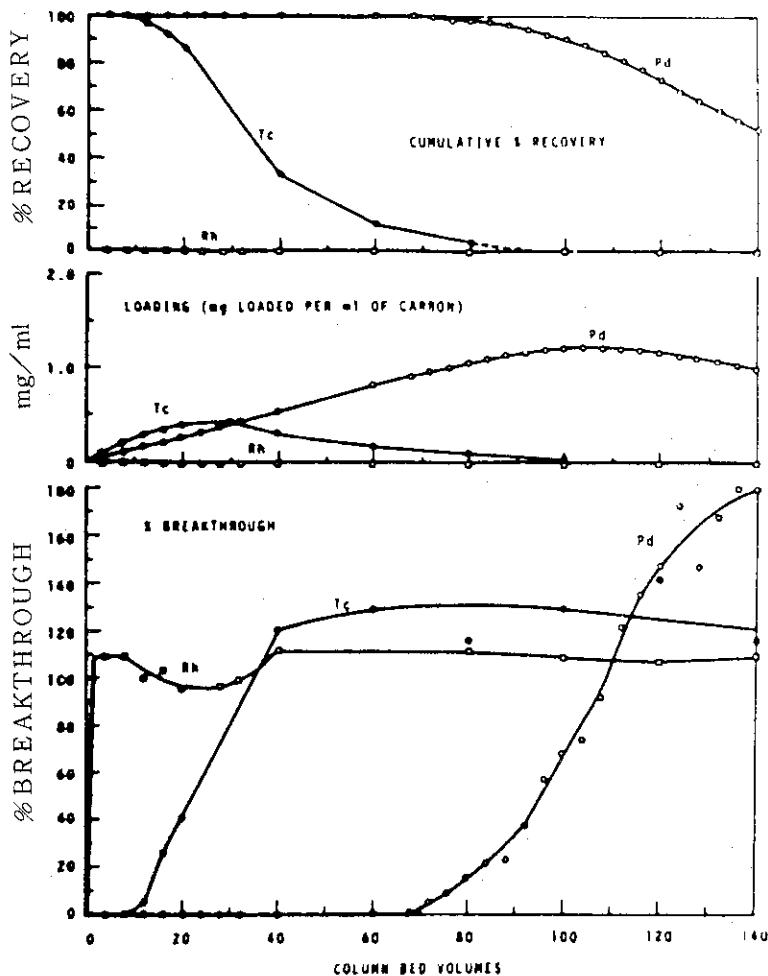


Fig. 4.60 Loading data of Pd, Rh and Tc from alkaline Purex supernatant waste on activated charcoal⁷¹⁾

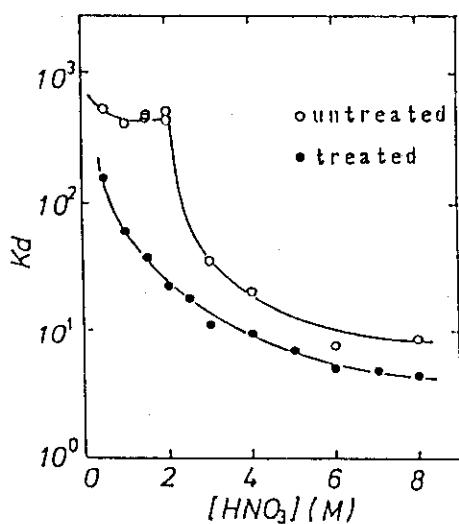


Fig. 4.61 Effect of HNO_3 concentration on distribution ratio of Tc⁷²⁾
(○: untreated activated charcoal,
●: treated with 4 M HNO_3 before the test)

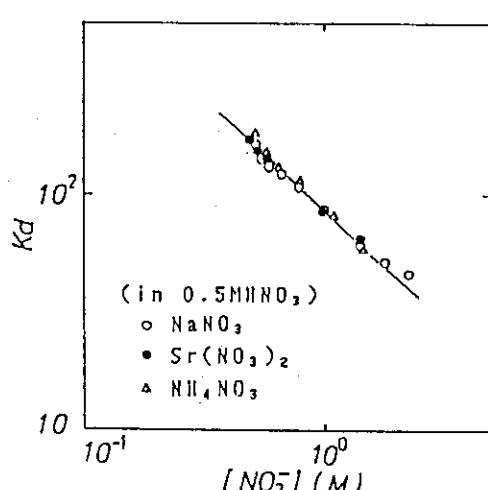


Fig. 4.62 Effect of NO_3^- ion concentration on distribution ratio of Tc⁷²⁾

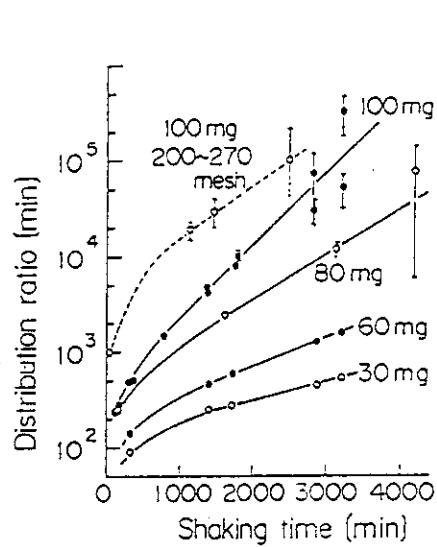


Fig. 4.63 Distribution ratio of tetra-nitrocomplex in water (30, 60, 80 and 100mg are weights of charcoal added to 300ml aq. phase at the beginning).⁷³⁾

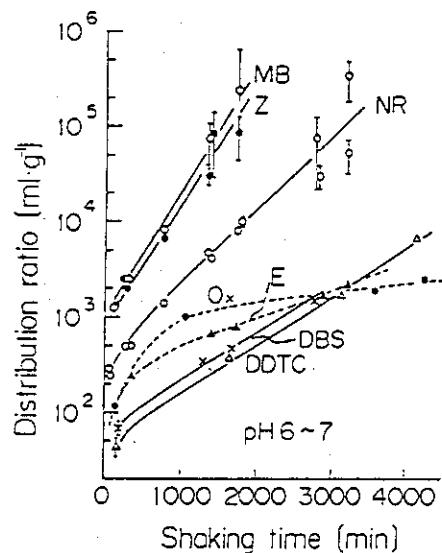


Fig. 4.64 Effect of addition of organic reagent (MB : methylene blue, Z : zephramine, NR : no reagent, Ox : 8-quinolinol, E : Emulgen 220, DDTc : diethyl-dithiocarbamate, DBS : dodecylbenzenesulfonate).⁷³⁾

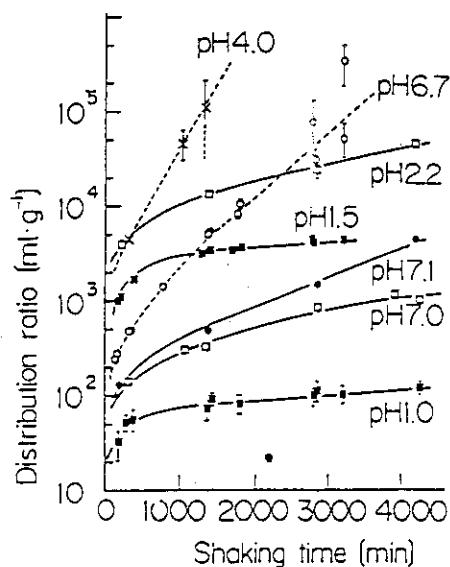


Fig. 4.65 Effect of pH(adjusted by NaOH or HNO₃).⁷³⁾

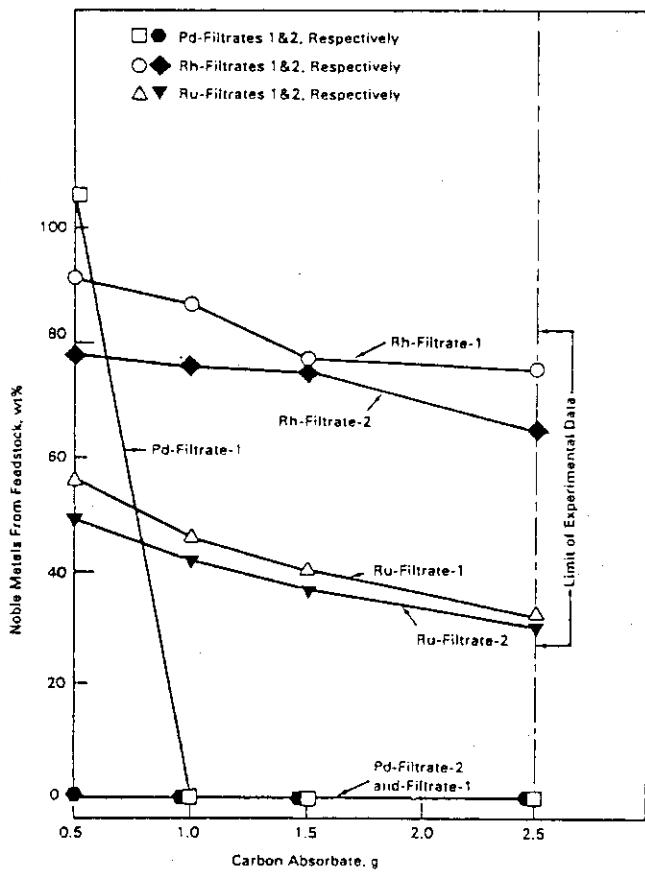


Fig. 4.66 Noble metals in filtrates following contact of PUREX simulated waste by chelate-impregnated activated carbons.⁷⁴⁾

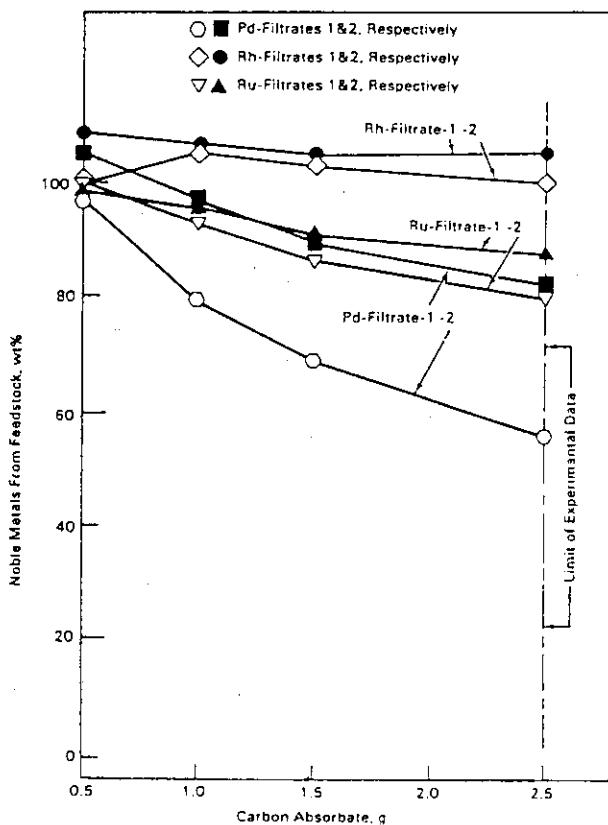
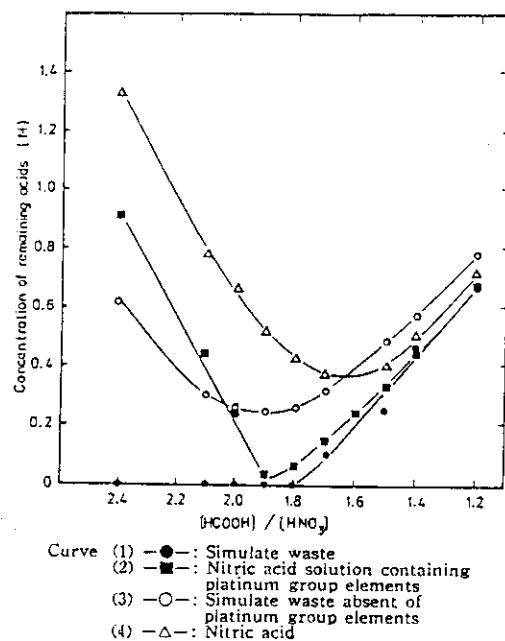
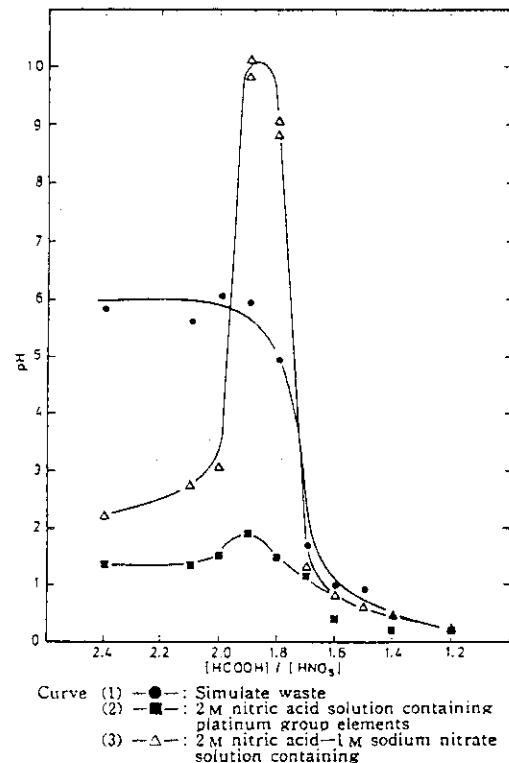
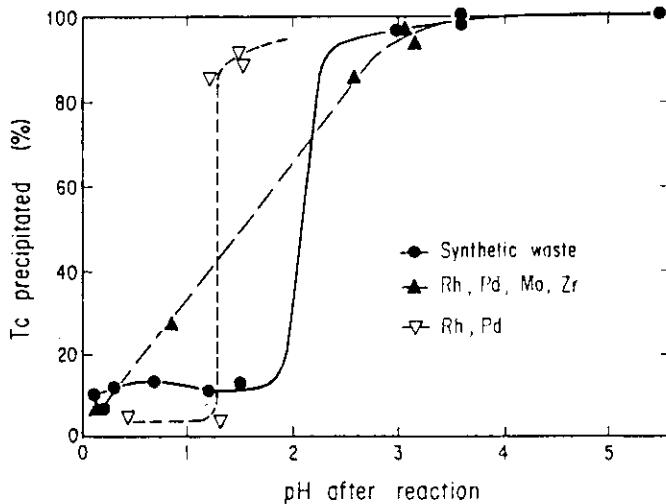
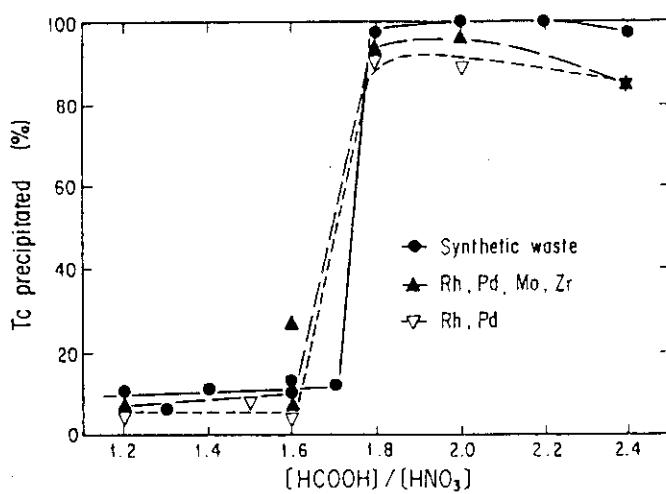


Fig. 4.67 Noble metals in filtrates following contact of commercial simulated waste by chelate-impregnated activated carbons.⁷⁴⁾

Fig. 4.68 Denitration of nitric acid solutions with formic acid⁷⁹⁾Fig. 4.69 Denitration of nitric acid solutions with formic acid⁷⁹⁾Fig. 4.70 Effect of $[HCOOH]/[HNO_3]$ ratio on precipitation of Tc by denitrations of various synthetic wastes containing platinum group elements⁸¹⁾

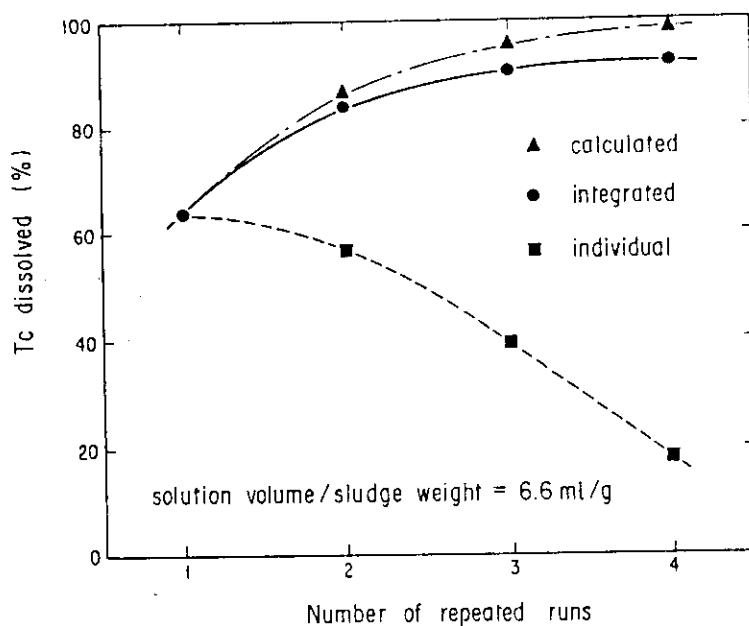


Fig. 4.71 Dissolving of Tc by repeated runs with 15.5% H_2O_2 solution⁸¹⁾

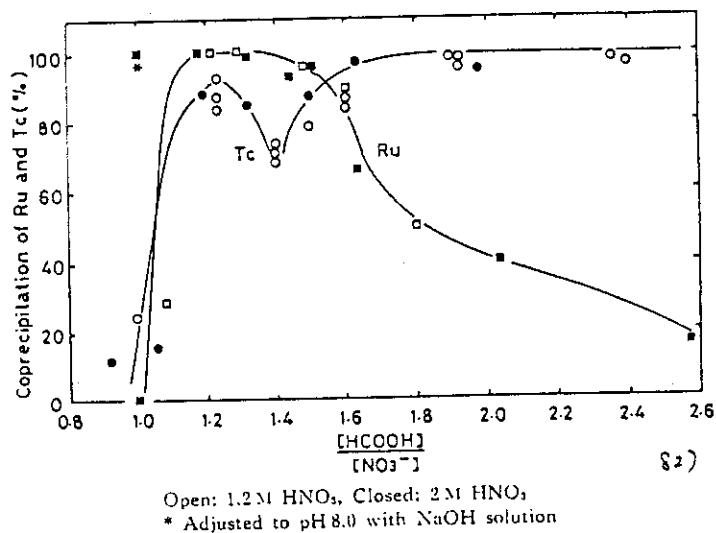


Fig. 4.72 Effect of molar ratio of $[\text{HCOOH}]/[\text{NO}_3^-]$ on coprecipitation of Ru and Tc after denitration⁸²⁾

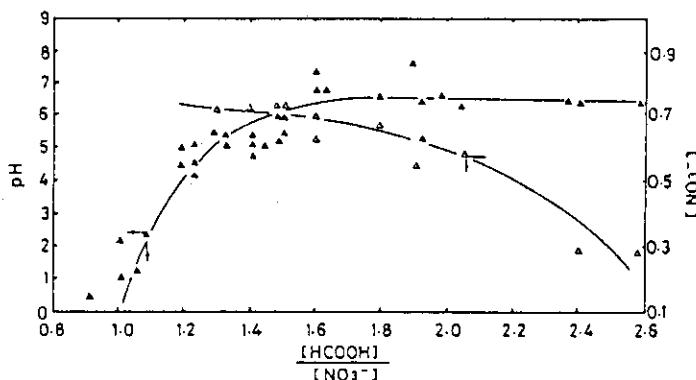
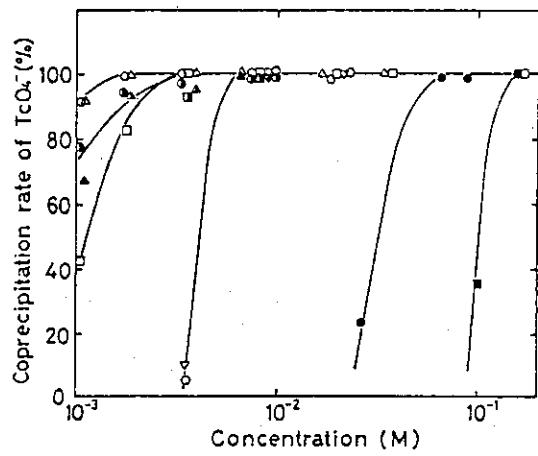


Fig. 4.73 Effect of molar ratio of $[HCOOH]/[NO_3^-]$ on nitrate ion concentration and on pH after denitration⁸²⁾



□ $FeSO_4$, ■ $FeSO_4$, washing!, ○ Fe powder (Casting),
 ● Fe powder (Casting), washing, △ Fe powder (Mixture),
 ▲ Fe powder(Mixture), washing, ○ Fe powder (Electrolytic),
 ▽ Fe powder (Electrolytic), washing
 ▽ Fe powder (Reduced), ▽ Fe powder (Reduced),
 washing, ● Zn powder, ■ Mg powder,
 * The coprecipitation powder product was washed with water.

Fig. 4.74 Effects of concentration of reducing agent on coprecipitation rate of TcO_4^- (%)⁸³⁾

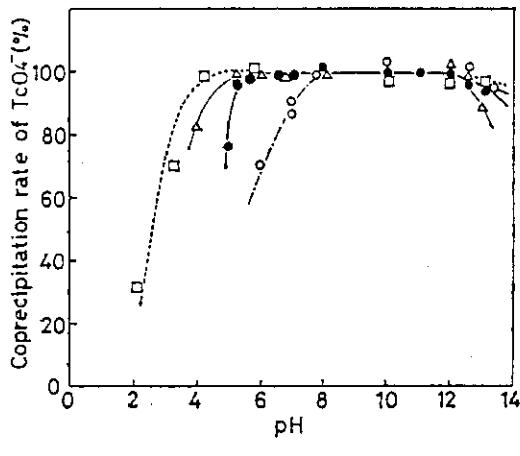


Fig. 4.75 Effect of pH on coprecipitation rate⁸³⁾

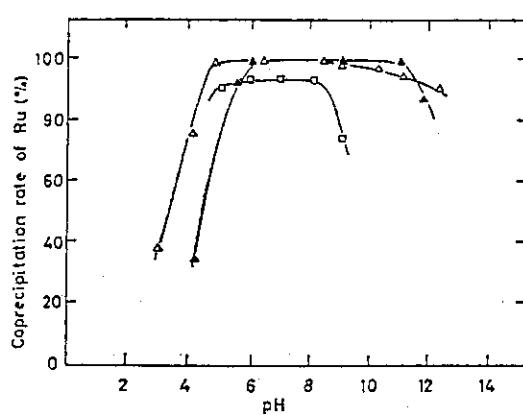


Fig. 4.76 Effect of pH on coprecipitation rate of Ru (%)⁸⁴⁾

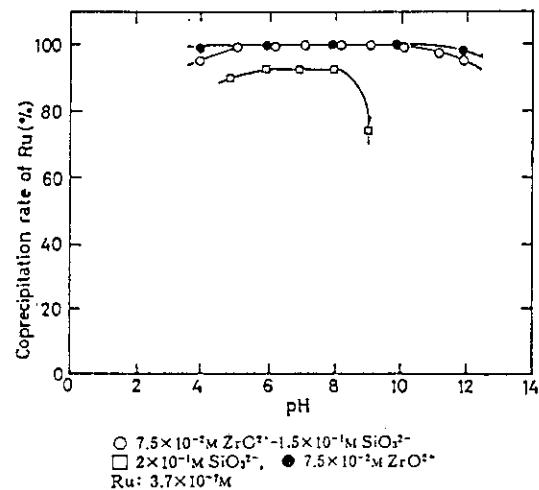


Fig. 4.77 Effect of pH on coprecipitation rate of Ru (%)⁸⁵⁾

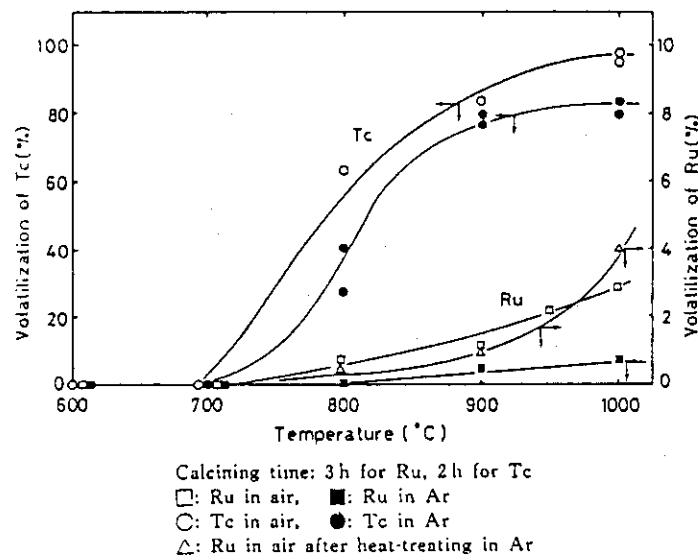


Fig. 4.78 Effect of calcining temperature on volatilization rates of Ru and Tc⁸²⁾

5. 白金族元素およびTcの分離回収プロセス

前章では使用済燃料からの白金族元素およびTcの分離回収法として研究されている要素技術を報告した。しかし、実際の分離回収は、数種の要素技術を組み合わせて行われることになると考えられる。本章では、現在提案されている白金族元素およびTcの分離回収プロセスについて簡単に報告する。

5.1 鉛抽出法を中心とするプロセス

鉛抽出法（4.2項参照）を利用した白金族元素回収法として、Jensenら^{33)～35)}は、Fig. 5.1～Fig. 5.2に示すプロセスを提案している。本プロセスでは、まず高レベル廃液をガラス溶融炉内でガラスと混合する際に酸化鉛と還元剤を加え、白金族元素を鉛中に移行させる。その後白金族元素と鉛を分離し、硝酸溶解によりPdのみを溶解・汎別する。続いてRuを酸化して揮発させ、RhとRuを分離する。Jensenは、本プロセスがすべて既存の技術で構成されると述べている。しかし、鉛を含有するガラス固化体の特性や、単離された白金族元素の精製等さらに検討が必要であろう。

5.2 溶融金属抽出法によるプロセス

McDuffieら^{37),38)}は、4.3節に記述したMgとU-Cr合金またはU-Fe合金によるRu/Pd, Rh分離実験の結果から、不溶解残渣からの白金族元素分離法として以下のプロセスを提案している。

- 1) 不溶解残渣をMgと共に融解する。MoおよびTcはMgに不溶であり、Ru, Rh, Pd, AgおよびCdは溶融する。
- 2) 溶融Mgを、U-Cr合金(950°C)またはU-Fe合金(750°C)と接触させる。RuのみがMgからU合金へ移行する。
- 3) U-Cr合金にさらにMg(白金族元素を含まないMg)を接触させ、PdおよびRhを除去する。
- 4) Ru含有相(U-Cr合金)を冷却の後貯蔵する。この間に $^{106}\text{Ru} \rightarrow ^{106}\text{Rh} \rightarrow ^{106}\text{Pd}$ および $^{103}\text{Ru} \rightarrow ^{103}\text{Rh}$ への崩壊が進行する。その後、再びMgによりPdおよびRhを分離する。非放射性のRhおよびPdを含むMgが得られ、通常の方法でRhおよびPdの相互分離が可能となる。

しかし、使用済燃料中の ^{106}Ru 量は、炉取り出し後半年で約90g/MT(燃焼度28,000MW D/MT, ORIGINコードによる計算結果)であるので、本プロセスで得られる非放射性のPd量はきわめて少ないものと考えられる(同条件下で存在するPd量は約850g/MT)。

なお、本プロセスでは装置材料の選定も重要な課題であり、McDuffieらは、例えばタンタル等の使用も考えると述べている。

5.3 溶媒抽出法を中心とするプロセス

Liljenzin^{92,93}は、アクチニド元素、白金族元素およびTcの分離回収を目的としたCTHプロセスを提案している(Fig. 5.3～Fig. 5.4)。本プロセスは、HDEHP(di-2-ethylhexylphosphoric acid)およびTBPによる3段階の溶媒抽出工程、および吸着工程から構成される。TBP抽出工程では、水相中の硝酸を除去し、第3段目のHDEHP抽出工程へ向けて硝酸濃度を調整すると共に、白金族元素およびTcの回収が行われる。TBPの濃度は50%であり、希釀剤はケロシンである。逆抽出は9M硝酸で行い、陰イオン交換法により精製する。Liljenzinは、本方法によりPd 99.99%，Ru 77%，Tc 97%の回収率が得られると述べている。

Horwitz^{49,50}は、tricaprylmethylammonium nitrateによる高レベル廃液からのPdおよびTc回収プロセスを提案している。溶媒としては、tricaprylmethylammonium nitrateを希釀剤(ジエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、キシレン、ドデカン、ケロシン、四塩化炭素等)により0.1Mに希釀したものを用いる。Pd・Tc回収プロセスは次の通りである。硝酸濃度0.5M～3Mの高レベル廃液と溶媒とを接触させ、PdおよびTcを抽出する。この際両元素以外の元素も抽出されるが、0.1～1M硝酸によるスクラビングを行った後(Zr, Mo除去)，8M硝酸によりPdおよびTcを選択的に逆抽出する。溶媒は、Np, Pu等を含んでいるので1Mギ酸-0.1M硝酸により洗浄し、リサイクルする。

Horwitz²らは、本プロセスに従って実際に33,000MWD/MTの高レベル廃液(0.59m³/MT)を想定した模擬廃液について実験を行い、Pd 98%およびTc 99%の回収に成功している。なお、Pd-Tc間の相互分離については、次のプロセスが提案されている。

- 1) 硝酸回収のため溶液を蒸発させる。
- 2) 残渣をH₂SO₄に溶解し、還元剤を加えてPdのみを金属まで還元し汎別する。
- 3) Tcについては蒸留回収する。

5.4 イオン交換法／抽出クロマトグラフィーを中心とするプロセス

4.5節で述べたように、Hanfordでは、再処理廃液を中和処理し、貯溜の後、その上澄み液中のPd, RhおよびTcを陰イオン交換法により分離回収する実験が行われている。

Panesko^{67,94}は、その実験データを基に、Fig. 5.5～Fig. 5.8に示すPd, RhおよびTcの回収・精製プロセスを提案している。本プロセスでは、まずmethyltricaprylammonium chloride(MTC)含浸カラムを用いた抽出クロマトグラフィーによりPdを分離し(溶離は硝酸と水酸化アンモニウムの組合せで行う)，次にXE238陰イオン交換樹脂を用いてRhおよびTcを分離する(溶離は硝酸による)。水酸化アンモニウムにより溶離したPdの精製法は、次の手順による。

蒸発濃縮→沪過→沪液に塩酸添加→ $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 沈殿→ $\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ 王水溶解→硝酸蒸留除去・希釈→dimethylglyoxime-ethanol 添加→沈殿（繰り返し）

$\text{R h} / \text{Tc}$ の分離精製は次の方法による。

加熱溶解（ $\text{Ru}, \text{Pd}, \text{Rh}$ 沈殿, Tc のみ溶解）→沪別→沈殿を煅焼→王水浸出→硫酸水素ナトリウム添加→融解（500°C, 8時間）→冷却→溶解→pH調整（8～10）→沪別→塩酸溶解→加熱蒸発→水に溶解→亜硝酸ナトリウム添加→pH調整（pH 8）→ NH_4Cl 添加→沈殿形成（繰り返し）

Panesko は、概ねこの $\text{Pd} \cdot \text{Rh}$ 分離精製プロセスに基づいて g 規模の実験を行っている。本プロセスでは、もともと硝酸溶液である高レベル廃液を中和処理した溶液を出発物質としており、プロセス中においても塩を添加する操作が多い。従って、ソルトフリーの観点からは不利と言えるであろう。

5.5 電解還元法を中心とするプロセス

Carlin ら^{89,90}は、酸溶解・抽出・蒸留・沈殿プロセスと電解還元プロセスとを組み合わせた分離法を提案している（Fig. 5.9）。例えば Fig. 5.9 (a) に示したプロセスでは、 $\text{Tc}, \text{Pd}, \text{Ru}$ および Rh を含む酸性溶液から以下に示す操作で各元素を分離することとしている。

- 1) フィルターで不溶解性 Rh を沪別する。
- 2) 沪液を電解還元する。電解により析出した金属に酸を加え、この溶液から再び不溶解性 Rh を沪別する。本操作により残りの Rh が分離される。
- 3) 電解還元後の溶液に過塩素酸を加え、蒸留することにより、 $\text{Tc} \cdot \text{Ru}$ と Pd とを分離する。分離した Pd は、電解還元法で精製する。
- 4) 3)で分離した $\text{Tc} \cdot \text{Ru}$ については、電解還元精製の上、アルカリを添加し、ピリジンによる抽出を行う。この抽出では、 Tc は有機相に移り、 Ru は水相に残る。次に、 Tc を含む有機相を蒸気蒸留し、ピリジンを除く（ピリジンはリサイクル使用）。この蒸留残液に水酸化アンモニウムを加え、 Tc を沈殿・晶出（ NH_4TcO_4 ）させる。
- 5) 1) および 2) で沪別された Rh については、硫酸水素カリウムを加え融解の後、電解還元法により精製する。

本電解プロセスでは、特に Rh および Tc の電解還元電位が低いため水素の発生を伴うこと、いったん析出した Tc が再溶解し易いこと、析出した Pd と Rh の剥離が生じ易いことなどの問題があり、溶液酸濃度、カソード電極材、電解還元電位等最適電解条件の検討が必要である。

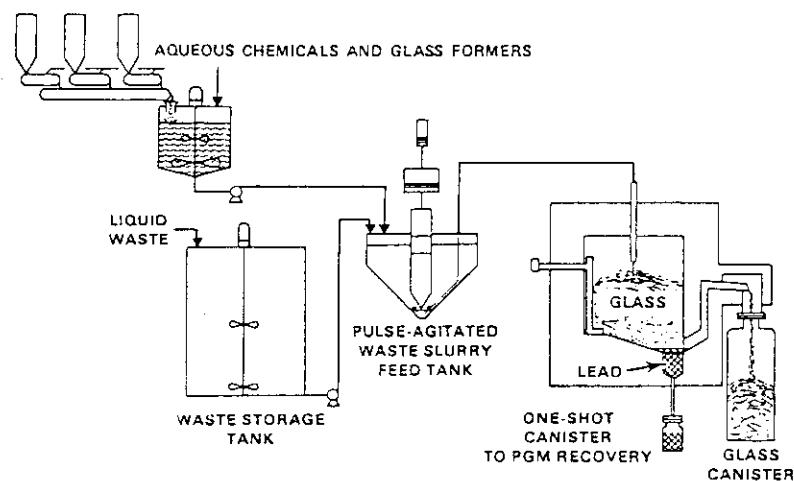


Fig. 5. 1 Conceptual flow sheet for recovery of noble metals using once-through scavenging.³³⁾

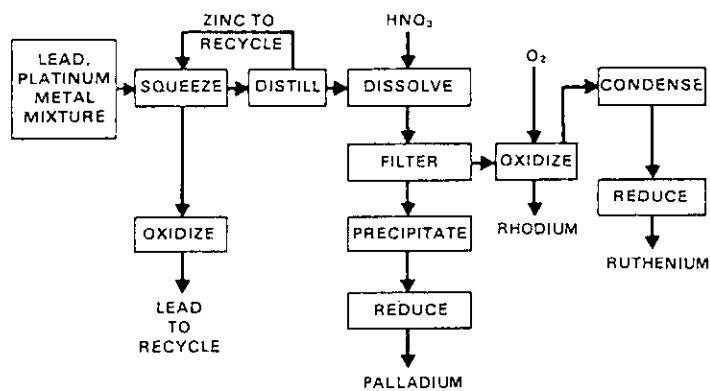


Fig. 5. 2 Block diagram of purification of platinum metals extracted in lead.³³⁾

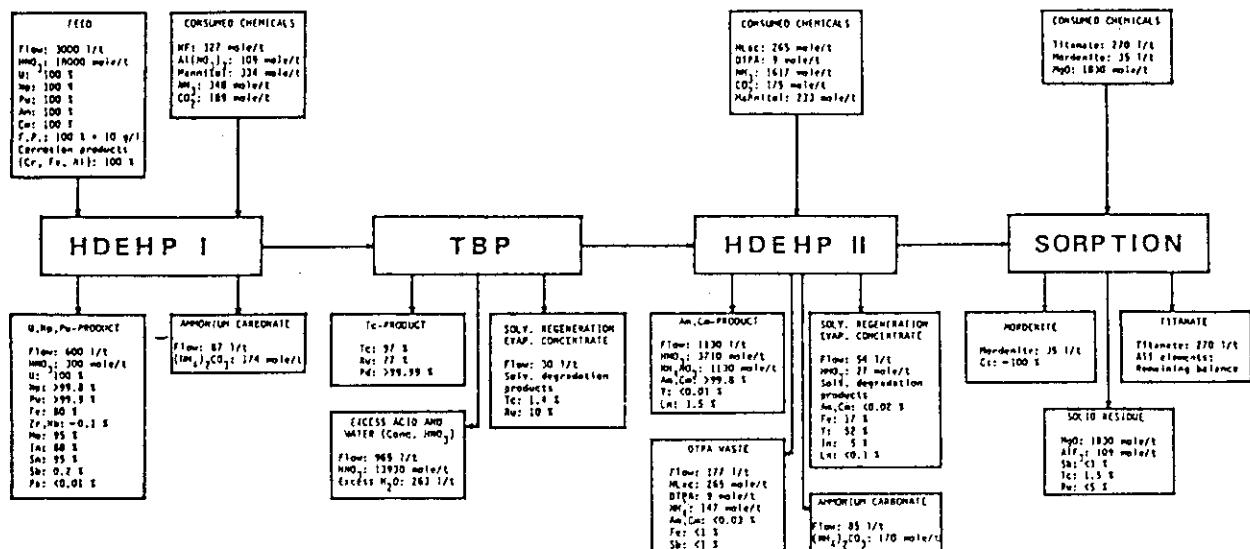


Fig. 5.3 General principle of the CTH-process with material balance data for the complete process. Mannitol is assumed to be destroyed by acid digestion.⁹²⁾

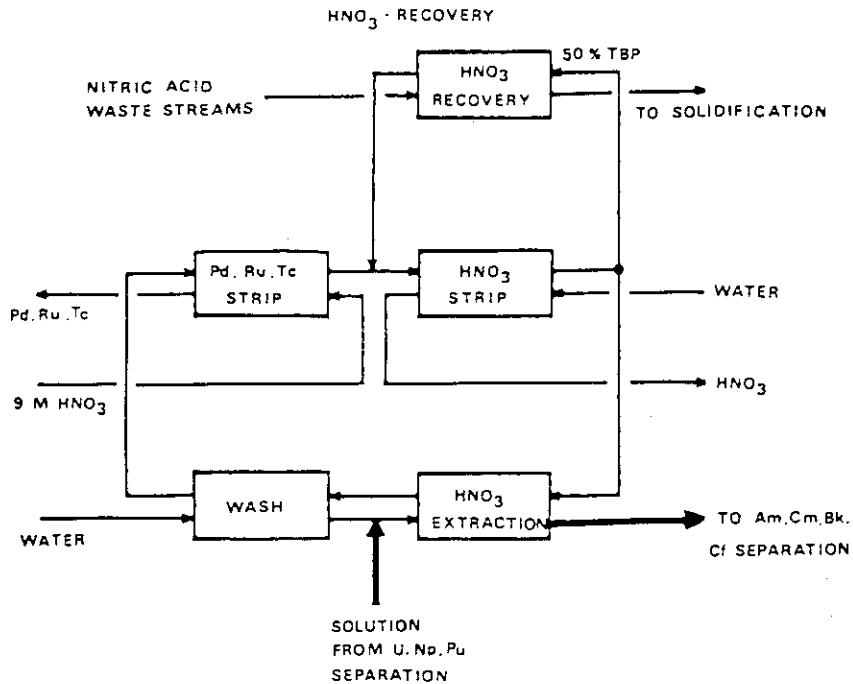
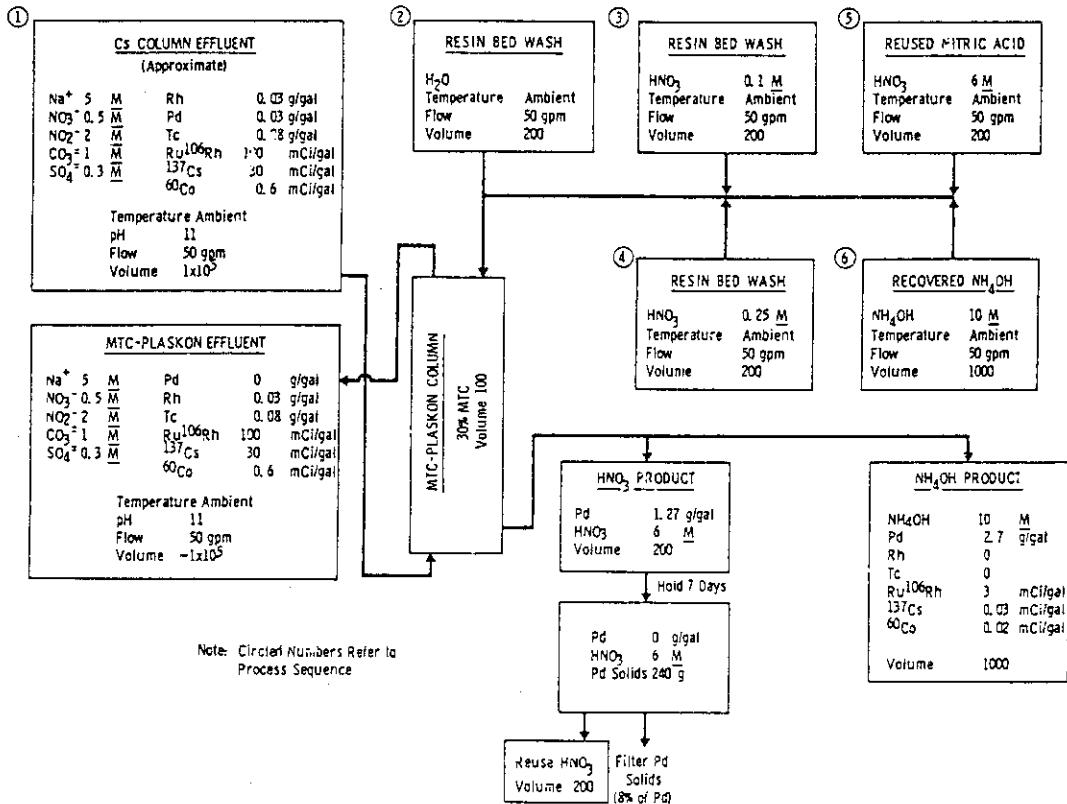
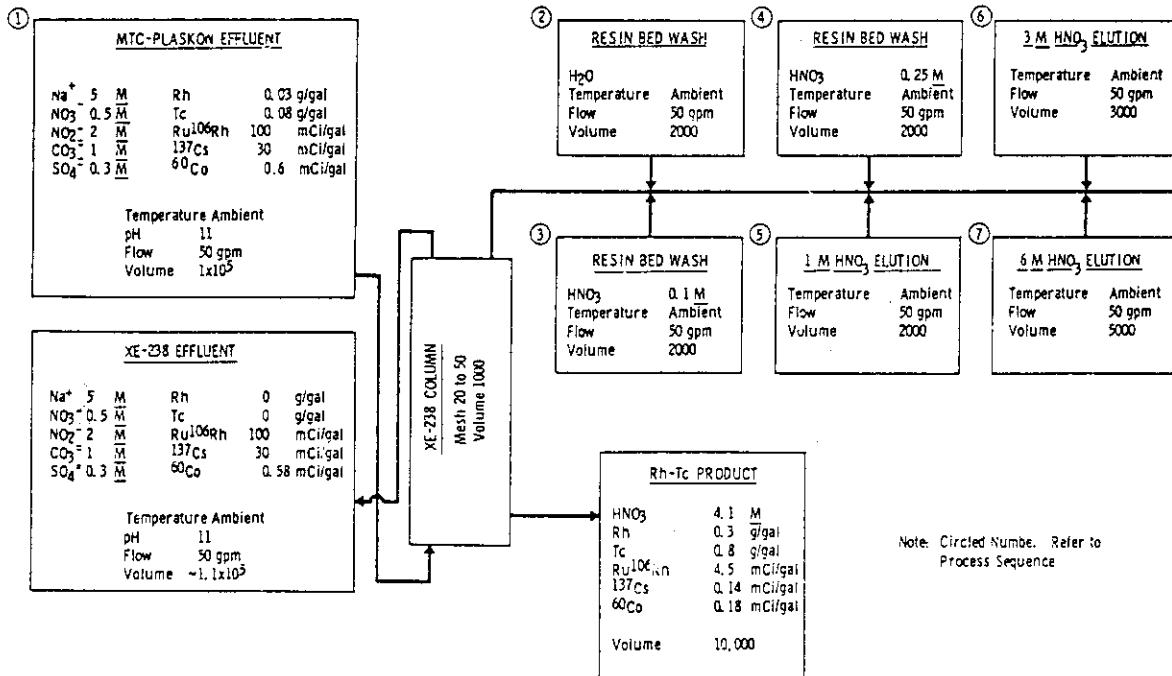


Fig. 5.4 TBP extraction step for HNO_3 removal.⁹³⁾

Fig. 5.5 Conceptual flow sketch—palladium recovery and elution⁶⁷⁾Fig. 5.6 Conceptual flow sketch—rhodium and technetium recovery and elution⁶⁷⁾

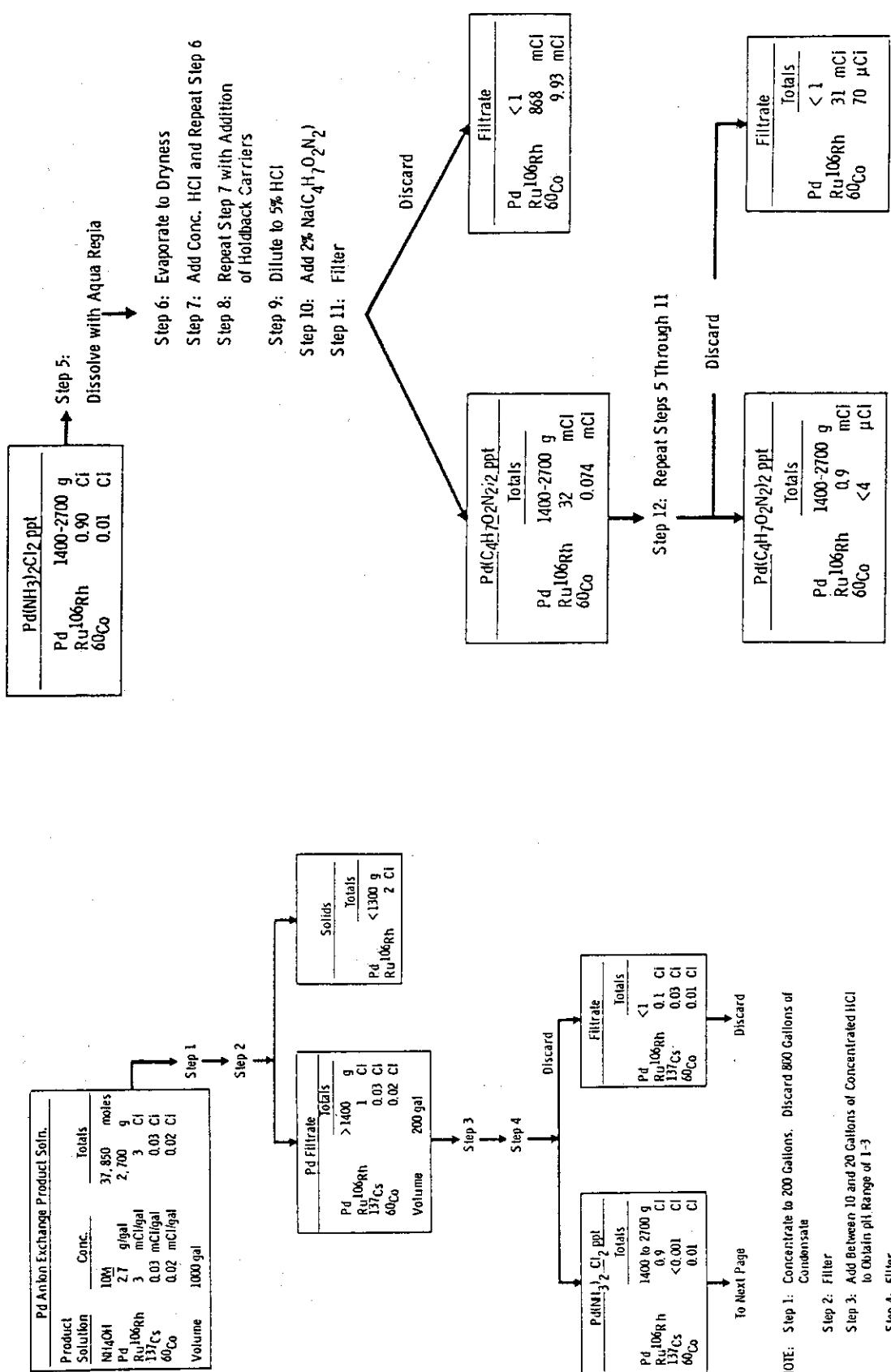


Fig. 5.7 (a)

Palladium purification flow sheet
Precipitation of Pd(NH₃)₂Cl₂⁹⁴

Fig. 5.7 (b)

Palladium purification flow sheet
Precipitation of Pd(C₄H₇O₂N)₂⁹⁴

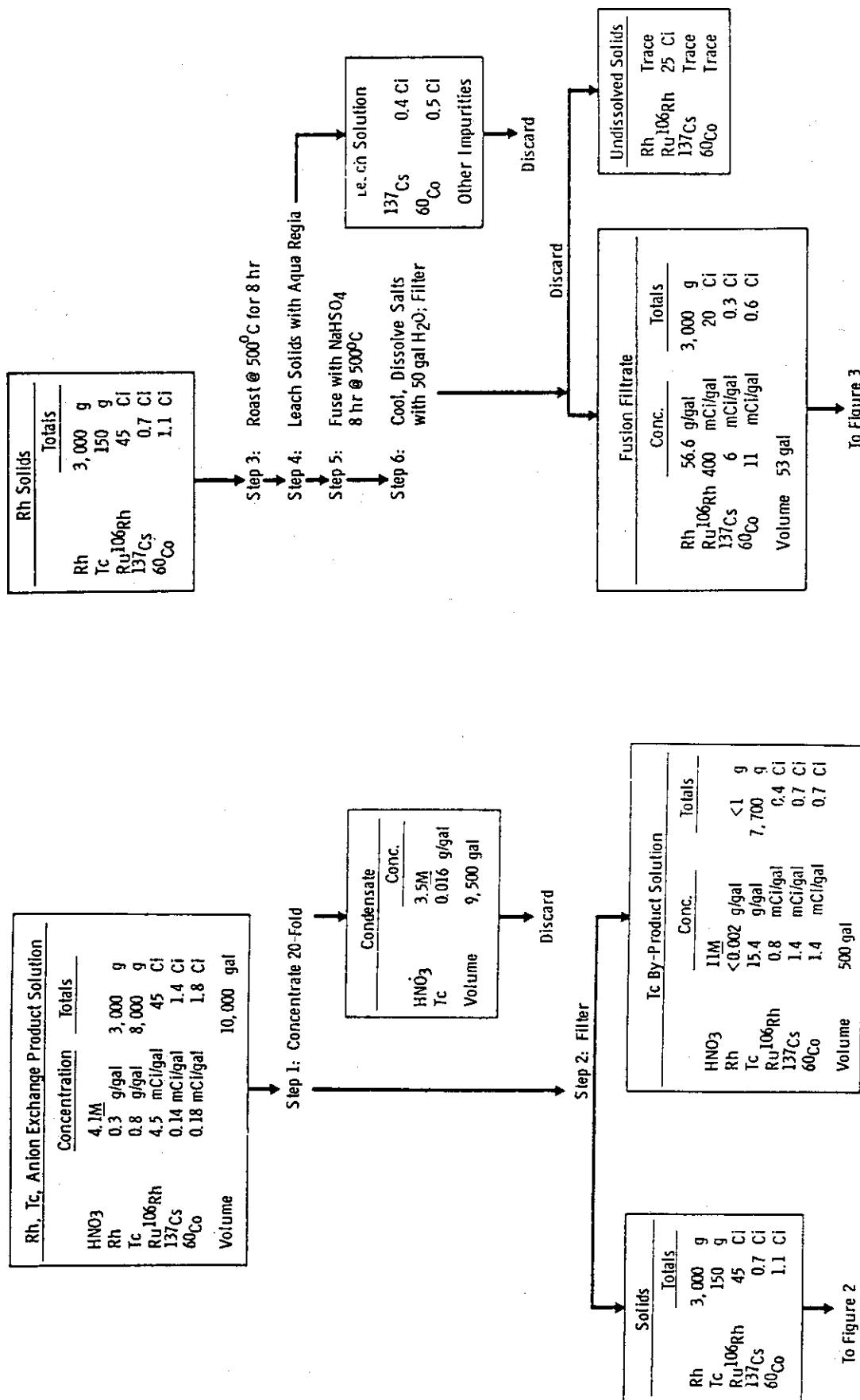


Fig. 5. 8 (a) Rhodium purification flow sheet
Concentration of anion exchange product solution⁹⁴⁾

Fig. 5. 8 (b) Rhodium purification flow sheet
Fusion of rhodium solids⁹⁴⁾

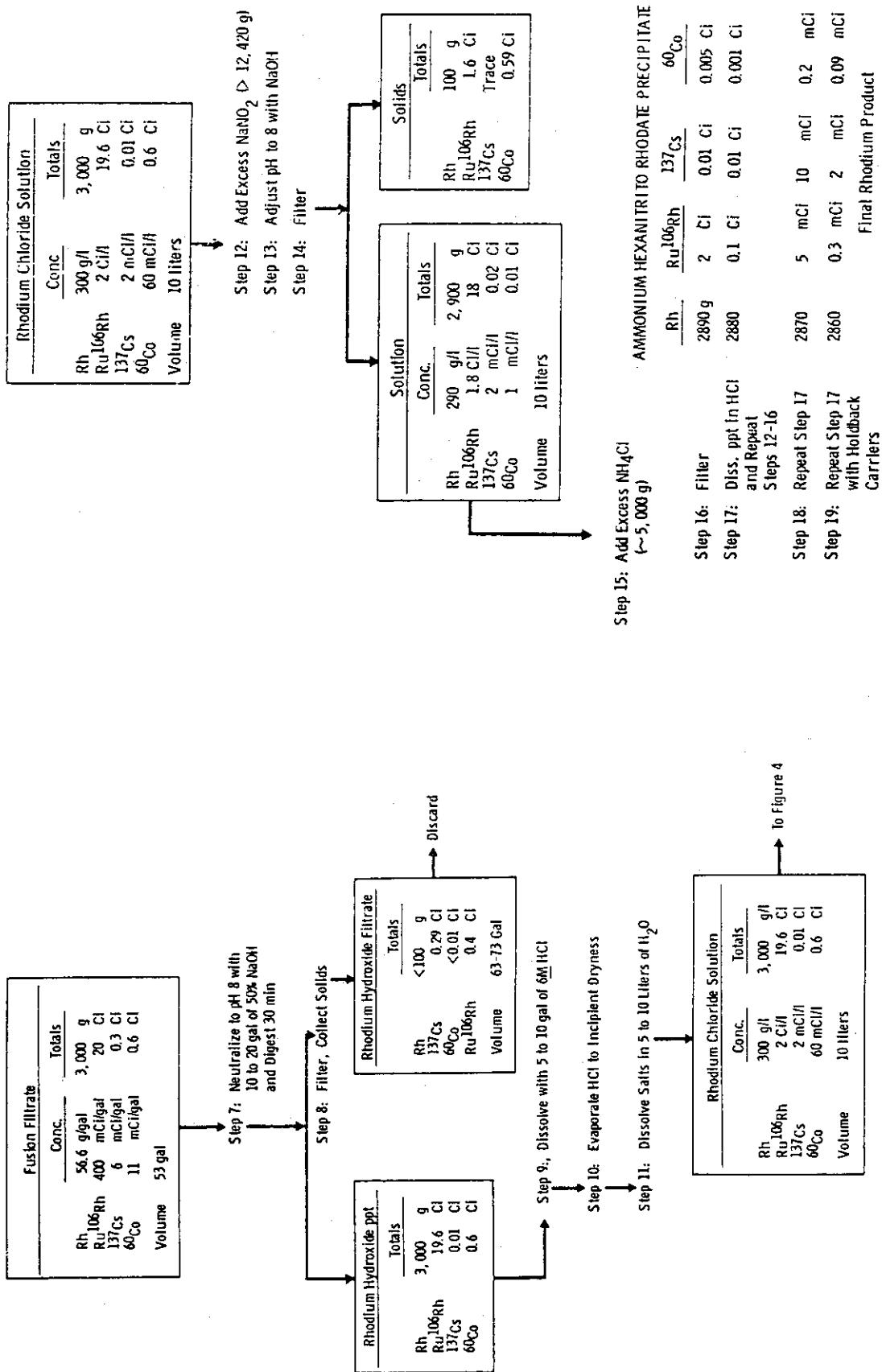
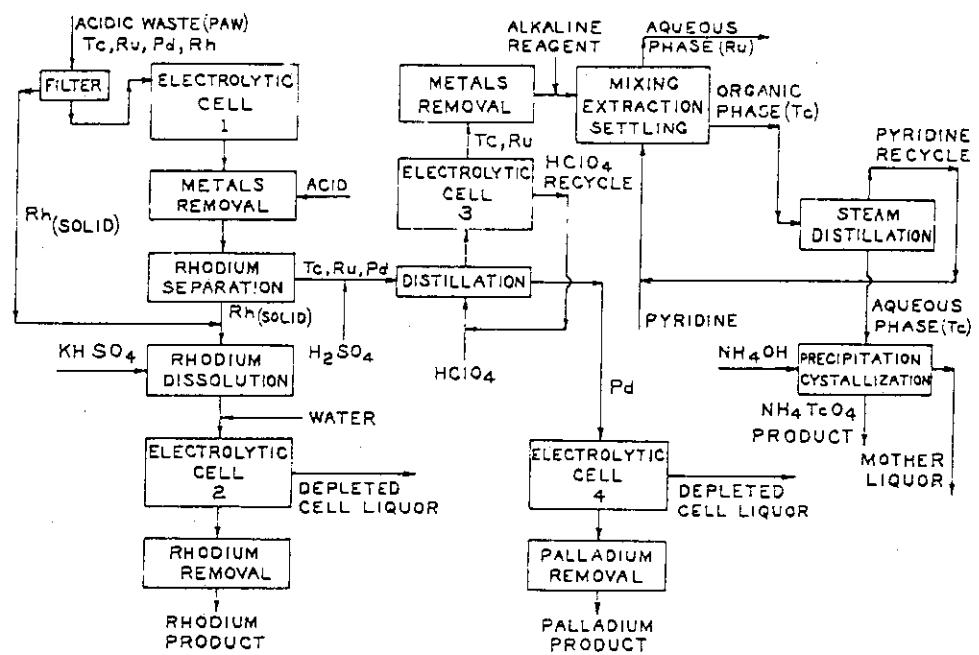


Fig. 5. 8 (c)

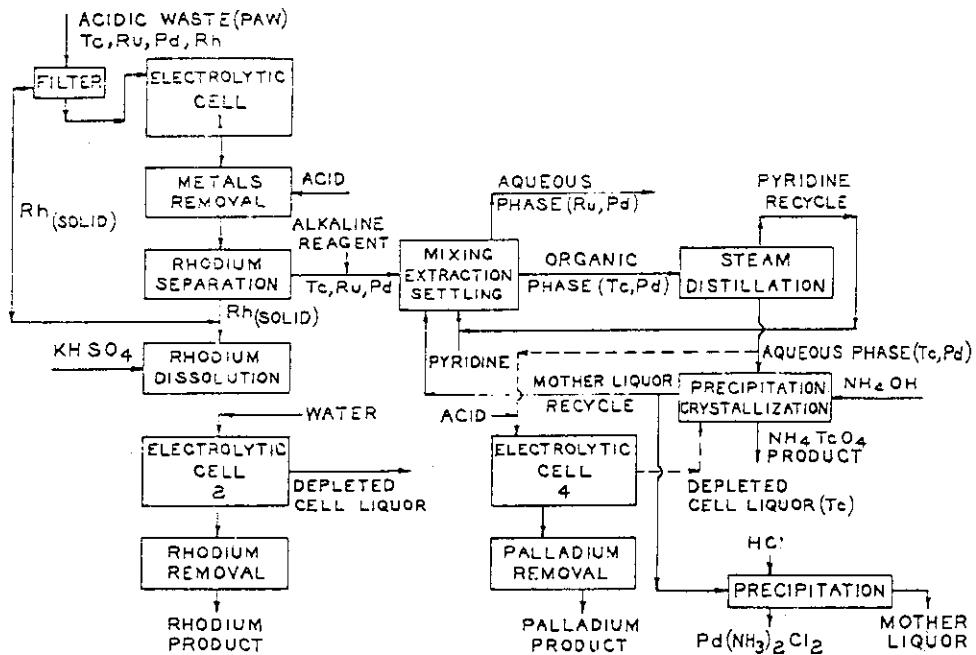
Rhodium purification flow sheet
Precipitation of rhodium hydroxide⁹⁴⁾

Fig. 5. 8 (d)

Rhodium purification flow sheet
Precipitation of ammonium hexanitrorhodate⁹⁴⁾



(a)



(b)

Fig. 5.9 Ru, Pd, Rh and Tc recovery process using electrolytic cells⁸⁹⁾

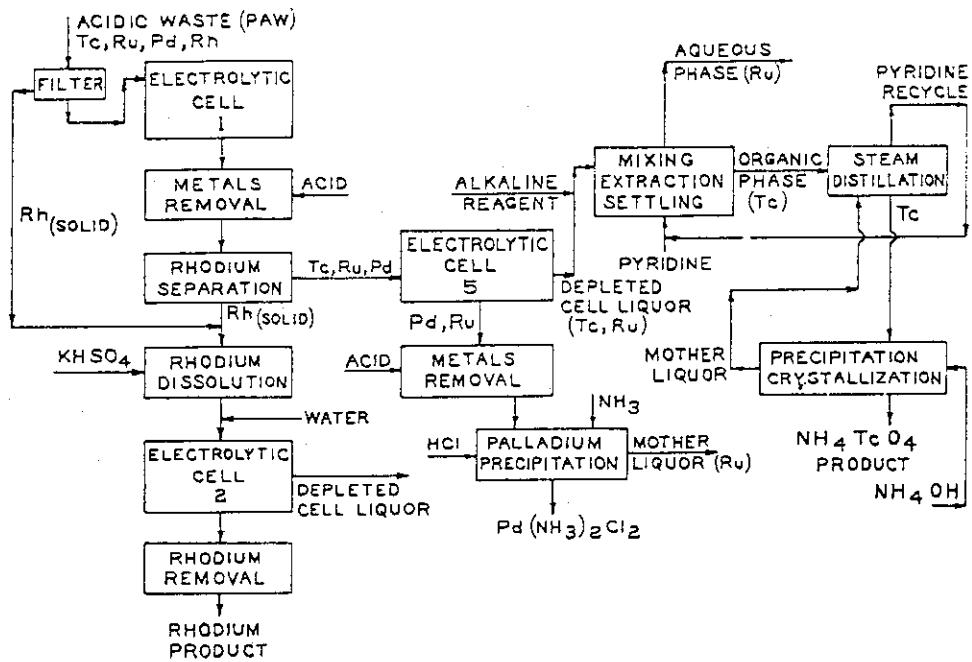


Fig. 5.9 (continued)

6. 結 論

使用済燃料中に含まれる白金族元素およびTcの資源量、再処理工程における挙動および分離回収法に関する文献調査の結果、以下の諸点が明らかになった。

- (1) 使用済燃料中の白金族元素資源量は、我が国全体の総需要量に比較すれば少なく、またコスト面でもある程度高くなることが予想される。しかし、我が国が白金族元素の供給を殆ど輸入に依存していることから、白金族元素の使用済燃料からの分離回収は有意義なことと考えられる。
- (2) 再処理・溶解工程において白金族元素およびTcは、硝酸に一部溶解し、一部は不溶解残渣として残留する。従って、その分離回収に当たっては、出発物質として高レベル廃液および不溶解残渣の双方を考慮する必要がある。
- (3) 白金族元素およびTcの使用済燃料からの分離回収法としては、鉛抽出法、溶媒抽出法、溶融金属抽出法、イオン交換法、吸着法、沈殿法、蒸留法および電解還元法が検討されている。しかし、いずれの方法にも一長一短があり、現時点においてプロセスの絞り込みを行うことには無理がある。また、実際の分離回収にあたっては、これら諸技術の組合せが必要となろう。

いずれにせよ、資源の乏しい我が国にとって、使用済燃料は、新しいかつ貴重な資源であり、この現代の鍊金術とも言うべき白金族元素およびTcの分離回収技術を完成させることは極めて重要であるといえよう。

参考文献

- 1) 久保田益充： JAERI-M 85-030 (1985).
- 2) G. A. Jensen : PNL-SA-12972 (CONF-850474-1) (1985).
- 3) 呂戊辰：“貴金屬の化学”，日刊工業新聞社，東京(1987).
- 4) 尾崎萃，中原勝儀，他編：“貴金属元素の化学と応用”，講談社，東京(1984).
- 5) 科学技術庁資源調査所：“機能材料を中心としたレアメタル資源に関する調査”，科学技術庁(1984).
- 6) 日本原子力産業会議：“原子力年鑑(昭和62年版)”，日本原子力産業会議，東京(1987).
- 7) K. Gonda, K. Oka and T. Nemoto : Nucl. Technol., 57, 192 (1982).
- 8) B. G. Brodda, H. Lammertz and E. Merz : Radiochim. Acta, 37, 213 (1984).
- 9) C. Ferguson and T. W. Kyffin : ND-R-1261(D) (1986).
- 10) 吾妻永子：JAERI-M 9159 (1980).
- 11) E. Blausius, J. P. Glats and W. Neumann : Radiochim. Acta, 29, 159 (1981).
- 12) E. Blausius, H. J. Luxenburger and W. Neumann : Radiochim. Acta, 36, 149 (1984).
- 13) E. Blausius and K. Muller : Radiochim. Acta, 37, 217 (1984).
- 14) J. M. McKibben et al. : Radiochim. Acta, 36, 3 (1984).
- 15) 久保田勘也：公開特許公報 昭59-88692 (1984).
- 16) E. Vialard and M. Germain : CEA-CONF 7686 (1984).
- 17) C. Ferguson and T. W. Kyffin : INIS-mf-10211, 130 (1985).
- 18) D. J. Pruett : Separation Sci. Tech., 16, 157 (1981).
- 19) D. J. Pruett : Radiochim. Acta, 28, 153 (1981).
- 20) T. N. Jassim, J. O. Liljenzin and G. Persson : Radiochim. Acta, 33, 163 (1983).
- 21) B. Kanellakopulos and C. P. Konig : Radiochim. Acta, 33, 169 (1983).
- 22) A. Cresne : CEA-CONF 5992 (1981).
- 23) D. E. Ferguson, et al. : ORNL-5757, 53 (1981).
- 24) D. J. Pruett : ORNL/TM-8668 (1984).
- 25) L. Maya : J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 385 (1981).
- 26) D. J. Pruett : Radiochim. Acta, 27, 115 (1980).
- 27) P. Tarapcik : Radiochem. Radioanal. Letters, 49, 353 (1981).
- 28) B. N. Zaitsev and E. N. Inkova : Radiochimia, 23, 817 (1981).
- 29) T. J. Walsh and E. A. Hausman : "Trastise on analytical chemistry Part II, Analytical chemistry of the elements volume 8", John Wiley and Sons, New York-London, 412 (1963).

- 30) S. Kallmann : Talanta, 34, 677 (1987)
- 31) S. J. Al-Bazi and A. Chow : Talanta, 31, 815 (1984)
- 32) I. P. Alimarin, E. M. Basova, T. A. Bolshova and V. M. Ivanov : Zh. Anal. Khimi., 41, 5 (1986).
- 33) G. A. Jensen, A. M. Platt, G. B. Mellinger and W. J. Bjorklund : Nucl. Technol., 65, 305 (1984).
- 34) G. A. Jensen : PNL-SA-8358 (1980).
- 35) G. B. Mellinger and G. A. Jensen : PNL-4116 (1982).
- 36) K. Naito, T. Matsui and Y. Tanaka : J. Nucl. Sci. Technol., 23, 540 (1986).
- 37) H. F. McDuffie : ORNL/TM-6654 (1979).
- 38) F. J. Smith and H. F. McDuffie : Separation Sci. Technol., 16, 1071 (1981).
- 39) H. Haoxin and L. Lanzen : DP-tr-67 (1983).
- 40) B. Gorski, L. Kuca and H. Peerilova : J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 91, 305 (1985).
- 41) L. D. McIsaac : Separation Sci. Technol., 17, 387 (1982).
- 42) V. S. Shmidt, N. A. Shorokhov, S. S. Novikova, E. G. Teterin and A. N. Panteleeva : Radiochimia, 25, 202 (1983).
- 43) V. Mikulaj, et al. : INIS-mf-5450, 9
- 44) M. W. Davis and V. V. Brunt : DOE/SR/10714-1 (1984).
- 45) R. G. Shuler : DOE/SR/10714-T2 (1984).
- 46) M. W. Davis and V. V. Brunt : DOE/SR/10714-T3, 54 (1984).
- 47) P. Tarapcik and V. Mikulaj : J. Radioanal. Nucl. Chem. letters, 103, 299 (1986).
- 48) M. H. Campbell : Anal. Chem., 40, 6 (1968).
- 49) Horwitz, et al. : U. S. Patent 4162231 (1979).
- 50) E. P. Horwitz and W. H. Delphin : UK Patent Application GB 2011696A (1978).
- 51) C. A. Colvin : ARH-1346 (1969).
- 52) A. L. Erikson, R. L. Tromp, R. A. Nielsen, M. D. Anderson, T. C. Chapman and W. A. Emel : Anal. Chem., 55, 1977 (1983).
- 53) 本島健次 : 昭和62年日本原子力学会年会要旨集, J17 (1987).
- 54) R. N. Singh, A. Kruger and K. H. Lieser : Radiochim. Acta, 26, 197 (1979).
- 55) M. G. Jalhoom, I. A. Mani and J. A. Hassan : Radiochim. Acta, 38, 219 (1985).

- 56) M. G. Jalhoom, I. A. Mani and J. A. Al-Juburi : Radiochim. Acta, 38, 215 (1985).
- 57) R. Fitoussi and C. Musikas : Separation Sci. Technol., 15, 845 (1980).
- 58) S. M. Hasany and A. Ali : J. Radioanal. Nucl. Chem. letters, 96, 111 (1985).
- 59) J. Prihoda and M. Kyrs : J. Radioanal. Chem., 80, 49 (1983).
- 60) J. Prihoda : J. Radioanal. Chem., 51, 233 (1979).
- 61) W. Migdak, W. Lada and K. M. Czechowska : Zfi-mitt-70, 34 (1983).
- 62) S. J. Ali-Bazi and A. Chow : Talanta, 31, 431 (1984).
- 63) I. Svantesson, G. Persson, I. Hagstrom and J. O. Liljenzin : J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1037 (1979).
- 64) W. W. Schults : RHO-SA-51 (1980).
- 65) E. N. Vine and A. C. Wahl : Int. J. Appl. Radiat. Isot., 33, 861 (1982).
- 66) H. H. Vantuyl : PNL-SA-11179 (1983).
- 67) J. V. Panesko : ARH-733 (1968).
- 68) R. K. Petrie and J. W. Morgan : J. Radioanal. Chem., 74, 15 (1982).
- 69) C. H. Siegfried, W. Weinert and F. W. E. Strelow : Talanta, 30, 755 (1983).
- 70) S. W. Husain, S. H. Rasheedzad, J. L. Manzoori and Y. Jabbari : Separation Sci. Technol., 17, 935 (1982).
- 71) J. V. Panesko : ARH-1552 (1970).
- 72) 山岸功, 川守田茂, 山口五十夫, 久保田益充 : 昭和63年日本原子力学会年会要旨集, H29 (1988).
- 73) E. Akatsu, C. Yonezawa and K. Motojima : Ann. Nucl. Energy, 6, 399 (1979).
- 74) R. F. Hazelton, G. A. Jensen and P. J. Raney : PNL-5758 (1986).
- 75) R. Motoki, M. Izumo, K. Onoma, S. Motoishi, A. Iguchi, T. Sato and T. Ito : IAEA-TECDOC-337, 63 (1985).
- 76) 出雲三四六, 本木良蔵, 小野間克行, 本石章司, 井口明, 川上康, 鈴木恭平, 佐藤淳和 : JAERI-M 83-197 (1983).
- 77) 本木良蔵 : JAERI-M 84-153 (1984).
- 78) M. Kubota and T. Fukase : J. Nucl. Sci. Technol., 17, 783 (1980).
- 79) H. Nakamura, I. Yamaguchi, M. Kubota : J. Nucl. Sci. Technol., 15, 760 (1978).
- 80) 深瀬徳之助, 他 : 私信
- 81) 山口五十夫, 久保田益充 : JAERI-M 87-034 (1987).
- 82) K. Ito and T. Kanno : J. Nucl. Sci. Technol., 23, 37 (1986).
- 83) 伊藤勝雄, 菅野卓治 : 原子力誌, 24, 150 (1982).

- 84) 菅野卓治, 一ノ瀬保弘, 伊藤勝雄: 原子力誌, 21, 732 (1979).
- 85) 伊藤勝雄, 菅野卓治: 原子力誌, 22, 413 (1980).
- 86) V. L. Kochetkov, V. I. Plotnikov and T. I. Taurbaeva : Radiokhimia, 27, 257 (1985).
- 87) H. Bem and D. E. Ryan : Anal. Chim. Acta, 169, 79 (1985).
- 88) 綾部統夫, 龍ヶ江良三, 北村正史: 昭和62年日本原子力学会年会要旨集, J39 (1987).
- 89) W. W. Carlin, W. B. Darlington and D. W. Dubois : U.S. Patent 3891741 (1975).
- 90) W. W. Carlin and W. B. Darlington : U.S. Patent 3922231 (1975).
- 91) H. L. Chen : UCID-18837 (1980).
- 92) J. O. Liljenzin, G. Persson, I. Svantesson and S. Wingefors : Radiochim. Acta, 35, 155 (1984).
- 93) J. O. Liljenzin, J. Rydberg and G. Skarnemark : Separation Sci. Technol., 15, 799 (1980).
- 94) J. V. Panesko : ARH-911 (1968).

付録 白金族元素およびTc分離回収技術一覧

本文4章において記述した主な白金族元素およびTc分離回収技術について、その方法、特徴、問題点および今後の技術的課題を一覧表に示す。表の内容は、概ね本文4章の内容に従っているが、一部筆者の私見も含めた。

項目	技術名称	鉱 抽 出 法	溶 融 金 屬 抽 出 法	溶 媒 抽 出 法
方 法	高レベル廃液または不溶解残渣を、ガラス素材+酸化鉛+還元剤と混合し溶融する。白金族元素は鉛中に移行するので、分離した鉛中から回収する。	不溶解残渣からのRu, Pd, Rhの回収およびPd, Ru, Rh等を含む融解MgをU-Cr合金またはU-Fe合金とともに融解し、二相分離(Mg・Pd・Rh/U合金・Ru)によるRuを含むU合金を貯蔵し、Ruの崩壊により生じたRh, Pdを再びMgにより金属抽出する。Rh, Pdは通常の方法で分離精製する。	TBPその他の中性有機リン酸系溶媒またはアミン系溶媒により、白金族元素およびTcを溶媒抽出する。Ruードテカンサン系のようにRuの酸化鉄還元反応とそれによる抽出性の相違を利用して分離する方法もある。	
特 徴	(1) 白金族元素を微量含有する鉱物からの回収法として実績のある技術である。 (2) システムが単純であり、高レベル廃液処理(ガラス固化)と白金族元素回収とを同時に行うことが可能である。 (3) Rh, Pdについては高い回収率を有する。 (4) 乾式法なので溶媒劣化等の問題がない。	(1) 非放射性のPd, Rhが得られる。(他の方法では、Pd中に半減期 6.5×10^6 年の ^{107}Pd が含まれるため、同位体分離が必要となる。) (2) 乾式法であり溶媒劣化等の問題がない。	(1) 滲膜抽出法そのものは、再処理において実績のある技術である。 (2) 抽出溶媒と逆抽出剤の選択により、高レベル廃液からの白金族元素・Tcの分離と単離精製とを一括して行い得る。 (3) プロセス設計により高いDF・回収率を得やすい。	
問 題 点	(1) Ru, Tcの回収率が低い。 (2) 回収された鉛スカベンジャーのTRUによる汚染の問題がある。	(1) 高温溶融金属を使用するため材料上の問題が生ずる。 (2) 得られるPd量が少い。 (3) Tcを回収できない。	(1) 滲式のため、溶媒劣化等の問題が生ずる。 (2) システムが複雑化する。 (3) 滲媒によって塩析剤の使用が必要となる。	
技 術 的 課 題	(1) 製造される含有ガラス固化体の品質(粘度、浸出率等) (2) Ru, Tcの回収率の向上 (3) 鉛スカベンジャーのTRU汚染の除去 (4) 鉛スカベンジャー中の白金族元素の単離精製技術	(1) 溶融金属の使用が可能な材料の開発(タル等)	(1) 滲膜・逆抽出剤の選定と最適条件の設定 (2) 滲溶媒処理技術の開発	
本文中の文献No		33~36	37~38	16~29, 31, 40~65, 92~93
備 考	Pacific Northwest研究所(PNL)において開発された。			

項目	技術名称	イオン交換法	吸着法	沈殿法
方法	イオン交換樹脂による白金族元素およびTcの吸着・溶離	活性炭または、活性炭に錯化剤等を含浸させて、Tcまたは白金族元素を吸着させる。	脱硝・中和による沈殿形成。もしくは共沈反応による白金族元素およびTcの分離回収技術。	
特徴	(1) カラムを使用するため、システムが単純で、かつ連続処理が可能。 (2) 白金族元素およびTcの高レベル廃液からの一括分離および単離が可能	(1) カラムを使用するため、システムが単純で、かつ連続処理が可能。 (2) 白金族元素およびTcの高レベル廃液からの一括分離および単離が可能	(1) 方法が単純であり、かつ十分な回収率を有する。 (2) 脱硝反応を利用する場合にはソルトフリーである。 (3) 溶媒あるいはイオン交換樹脂の劣化等の問題が無い。 (4) 削溶条件の差による単離が可能である。	(1) 方法が単純であり、かつ十分な回収率を有する。 (2) 脱硝反応を利用する場合にはソルトフリーである。 (3) 溶媒あるいはイオン交換樹脂の劣化等の問題が無い。 (4) 削溶条件の差による単離が可能である。
問題点	(1) 仙歛調整が困難 (2) イオン交換樹脂の放射線損傷 (3) 溶離剤の選定 (4) 使用するpH領域によっては沈殿形成の可能性有	(1) 溶離・単離精製が困難 (2) くり返し使用により吸着性能が低下する。	(1) 目的元素以外の元素の沈殿も同時に生ずる。 (2) pH等の再溶解が困難である。 (3) pH調整条件が微妙である。	(1) 目的元素以外の元素の沈殿も同時に生ずる。 (2) pH等の再溶解が困難である。 (3) pH調整条件が微妙である。
技術的課題	(1) 溶離剤の選定	(1) 溶離・単離精製法の開発	(1) ホットセル内の沈殿物操作技術	
本文中の文献No.	4, 29~31, 64, 66~70, 94	71~77	4, 29, 74, 78~87	
参考	Hanfordのアルカリ性高レベル廃液の処理用に検討されている。			

項目 技術名称	蒸 留 法	電 解 還 元 法	
方 法	高レベル廃液中のニトロシルルテニウムを酸化(RuO_4)して蒸留・捕発分離する。	白金族元素および T_c の電解還元析出を利用する。溶媒抽出法・蒸留法等と組み合させて使用する。	
特 徴	(1) 分析的には良く使用される方法である。 (2) 回収率が高い。	(1) 電解条件の最適化により純度の高い精製が達成され得る。	
問 題 点	(1) 廃液中の他の元素まで酸化される恐れがある。	(1) 析出した R_h の再溶解が困難である。 (2) プロセスが複雑化する。 (3) T_c , R_h については水素発生を伴う恐れがある。 (4) T_c については再溶解しやすく、また、 R_h および P_d の剥離が生じ易い。	
技 術 的 課 題	(1) 酸化剤が廃液中の他の元素に与える影響の研究	(1) 電解条件の最適化、カソード材の選定	
本文中の文献No	8 8	8 0, 8 9 ~ 9 0	
備 考			