JNC TN8410 99−010

電解法による白金族元素分離試験（Ⅲ）

電解分離による物質収支及び基礎試験のまとめ

（技術報告）

１９９９年３月

核燃料サイクル開発機構
東　海　事　業　所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1194　茨城県那珂郡東海村大字村松４－３３
核燃料サイクル開発機構　東海事業所
運営管理部　技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Information Section,
Administation Division,
Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構（Japan Nuclear Cycle Development Institute）
1999

Ⓚ

JNC TN8410 99-010
1 9 9 9 年 3 月

電解法による白金族元素分離試験（Ⅲ）

電解分離による物質収支及び基礎試験のまとめ

（技術報告）

環境保全・研究開発センター　環境保全部
技術開発グループ

実施責任者　須藤　收*
報告者　河村　和廣**
水庭　直樹*　黒沢　精一***
佐藤　誠一***　矢ノ倉淳一***

要　旨

再処理工程より発生する高レベル放射性廃液中には、U,Pu の核分裂生成物として様々な元素が存在し、白金族元素の Ru,Pd,Rh も分裂生成物として存在している。この高レベル放射性廃液を廃棄体化（ガラス固化）する際に、一定量以上の白金族元素は酸化物または金属の微粒子としてガラス中に析出する傾向を示し、析出量によっては溶融炉の安定運転に影響を及ぼす場合がある。本報告書では白金族元素の析出影響に対し、あらかじめ高レベル放射性廃液中から分離する手法として、電解法を用いた白金族元素の分離性等に関する基礎検討を行った結果の概要をまとめた。

電解法による分離方法として Pd は電解還元法、Ru は電解酸化法の適用検討を行った。それぞれ電解温度、電解電位、電流密度、処理液量に対する電極面積比（比液量）等の条件に対しそれぞれの一定の傾向を示す事を確認できた。また Ru の酸化還元においては RuO_4 の形態で廃液中から揮発することを示唆する結果が得られ、同族の Pd が Ru の揮発を促進させる Ce^{4+} の生成を妨害しその存在濃度が分離に影響を及ぼすことを確認した。Pd の電解還元法では Pd の析出物中に Te,Ru,Rh が存在し電解電位によりその量が変化する事を確認した。本検討結果を基に、ガラス固化技術開発施設（TVF）への電解法による白金族分離技術の適用を検討しプロセスフローを示した。

* 環境保全部　技術開発グループ
** 処分研究部　処分材料研究グループ
*** 検査開発（株）

目 次

1. はじめに ―― 1
2. 白金族の分離回収技術 ―― 1
3. 電解法による Pd 分離 ―― 3
3.1 電流密度 ―― 3
3.1.1 試験方法 ―― 3
3.1.2 試験結果 ―― 4
3.2 電解電位 ―― 7
3.2.1 試験方法 ―― 7
3.2.2 試験結果 ―― 8
3.3 比液量 ―― 11
3.3.1 試験方法 ―― 11
3.3.2 試験結果 ―― 11
3.4 Pd 除去速度に対する電解温度 ―― 13
3.4.1 試験方法 ―― 13
3.4.2 試験結果 ―― 14
4. 電解法による Ru 分離技術 ―― 15
4.1 電流密度 ―― 15
4.1.1 試験方法 ―― 15
4.1.2 試験結果 ―― 16
4.2 電解電位 ―― 20
4.2.1 試験方法 ―― 20
4.2.2 試験結果 ―― 20
4.3 比液量と電極位置 ―― 23
4.3.1 試験方法 ―― 23
4.3.2 試験結果 ―― 23
4.4 バブリングの効果 ―― 28
4.4.1 試験方法 ―― 28
4.4.2 試験結果 ―― 29
4.5 電解温度 ―― 32
4.5.1 試験方法 ―― 32
4.5.2 試験結果 ―― 33
4.6 Ru 電解分離に伴う発生ガス ―― 35
4.6.1 試験方法 ―― 35
4.6.2 試験結果 ―― 36
4.7 共存元素 ―― 40
4.7.1 試験方法 ―― 40

4.7.2 試験結果 ―― 42
4.8 揮発・溶存 Ru 形態調査 ―― 53
4.8.1 電解中の揮発性 Ru の経時変化 ―― 53
4.8.2 電解中の揮発性 Ru の経時変化測定結果 ―― 54
4.8.3 揮発 Ru 形態調査 ―― 54
4.8.4 揮発 Ru 形態調査結果 ―― 55
5. 段階分離の物質収支 ―― 60
5.1 Pd 分離(1 段目) ―― 60
5.1.1 試験方法 ―― 60
5.1.2 試験結果 ―― 62
5.2 Ru 分離(2 段目) ―― 65
5.2.1 試験方法 ―― 65
5.2.2 試験結果 ―― 67
5.3 物質収支 ―― 69
5.3.1 Pd 分離時の各元素の物質収支 ―― 69
5.3.2 Ru 分離時の各元素の物質収支 ―― 69
6. 電解法による白金族分離技術の TVF への適用例 ―― 71
6.1 TVF の概要 ―― 71
6.1.1 ガラス固化プロセスの概要 ―― 71
6.1.2 施設の主要項目 ―― 71
6.2 プロセスへの適用検討 ―― 73
6.2.1 白金族分離のニーズ ―― 73
6.2.2 プロセス適用の目標要件 ―― 73
6.2.3 電解分離のプロセス ―― 74
6.2.4 各ケースの特徴と設備規模 ―― 76
6.3 必要な検討項目 ―― 78
7. まとめ ―― 79
参考文献 ―― 81
添付資料 ―― 83

1. はじめに

これまで、高レベル放射性廃棄物の廃棄体であるガラス固化体中の高レベル廃棄物含有量を増やし、高レベル廃棄物全体の発生量の低減化を進めるため、高レベル廃棄物高減容処理技術開発として沈殿物、発熱元素、白金族元素の各分離技術開発と固化体特性評価を行ってきた。

ガラス固化体の製造は、ガラス溶融メルターで溶融ガラスに通電してガラス自体を発熱させ、高レベル廃液とガラスを加熱して溶融混合を行う。白金族元素(Ru, Rh, Pd)はガラス中に酸化物または金属の微粒子として析出するため、溶融メルターの試験では、炉内底部に白金族元素の析出物の堆積が確認されている。高減容化によりメルター中に入る白金族元素量が増加すると析出物量も増加し、通電を行う電極間に白金族元素による析出物が架橋しやすくなり、溶融炉の電気抵抗を下げガラス自体のジュール熱の発生を妨げることが考えられる。従って高減容化処理(ガラス固化処理)を安定に行うためには、高レベル廃液からの白金族の分離が重要となる。

また工業的に見て白金族元素はガスや湿度センサー等の電極材料や、電子工業用の貴金属ペースト、超電導材料などの機能性材料として、また自動車の排気ガスの触媒材料として一般的にも多く用いられている。国内における白金族元素(Ru, Pd, Rh)の需要は、世界の白金族の生産量の多くを占めており、高レベル廃棄物中からの回収及び精製分離が確立されれば有効な資源として供給に寄与できる。

高レベル廃液からの白金族の電気化学的な分離手法として、電解酸化によってRuを揮発させる手法[1]、及び電解還元によってPdを析出させる方法[2]が報告されている。これに基づき旧環境技術第一開発室では高減容ガラス固化処理技術開発の課題技術として、高レベル廃液中の白金族元素(Ru, Pd) を電解法により分離する研究を行ってきた。平成9年度までの研究成果では、Ruの電解酸化による分離は、同族のPdによる妨害の影響が大きい事を確認した。また高レベル廃液から始めにPdを還元分離して、次にRuを酸化分離する二段階の電解分離プロセスの評価を行い、どちらも 98%程度の分離率が得られた。Ruの分離技術を向上させるためバブリング効果、及び電極面積と電解液の比液量の検討、Pd以外の共存元素の影響評価を行った。本報ではRu、Pdの基礎的な電解因子をまとめ、Ru, Pd の電解分離時の元素の移行挙動を評価し、Pdの電解による析出物の分析結果とこれまで行った電解分離の結果と共に、取りまとめて報告する。

2. 白金族の分離回収技術

原子力発電所で使用された燃料中には核分裂で生成した多くの白金族元素が含まれ、商業用の軽水炉で33GWd/MTU燃焼させた場合、おおよそ燃料1t当たり約4kg程度の白金族が核分裂生成物質として作られる[3]。使用済燃料の再処理工程でPu, Uは硝酸中に溶解し、白金族を含む不溶解性の残留物が生成する。不溶解性残留物はフィルターで濾過されPu, Uと分離され、それらに含まれる白金族の回収方法は世界各国で技術検討が行われている。主流である溶媒抽出による分離法は、アミン系の抽出溶媒を用いて pH2-4 の酸濃度範囲で効率よく抽出された例[4]や、硫化ジアルキルにより Pd[5]及び Rh[6]が抽出された例が示されている。

また国内ではイオン交換法として 3,4 級ベンズイミダゾール官能基をもつアニオン交換樹脂により、Sr, Nd, Ru, Pd, Rh を含む硝酸溶液からニトロ錯体を形成している白金族の吸着分離が報告されて

いる[7]。電解法では2N HNO3溶液から陰極に水銀を用いて100ppmのRh, Pdを含む混合系で30分間にわたり-0.1Vの定電位電解を行いRh, Pdを100%近い回収率で回収している[8]。そのほかの白金族の分離技術として、不溶解残渣から鉛による抽出法などが検討されている。再処理で分離された不溶解性残渣に、鉛とほう砂（$Na_2B_4O_7$）を混合し800℃で加熱溶融し、溶融した試料は鉛相とガラス相にわかれ、白金族元素が鉛相に抽出される。実際の使用済燃料から採取した残渣を使用したホット試験では、γスキャンの結果からほとんどの白金族元素が鉛中に抽出されていることが確認された[9]。

しかしいずれの方法においても、回収された白金族元素には放射性の同位体が含まれている。よって同位体の分離や放射能の減衰を待つだけの貯蔵期間が必要となり、全体的なコストが回収される白金族元素の経済的な効果を上回ることから、高レベル廃棄物からの白金族の回収技術について、経済的なプロセスが確立されていない現状にある[3]。

3. 電解法によるPd分離

電解法によるPdの還元分離について基礎的なデータを得るため、電解に関与する条件を変化させ、Pd分離に対する影響を調査した。

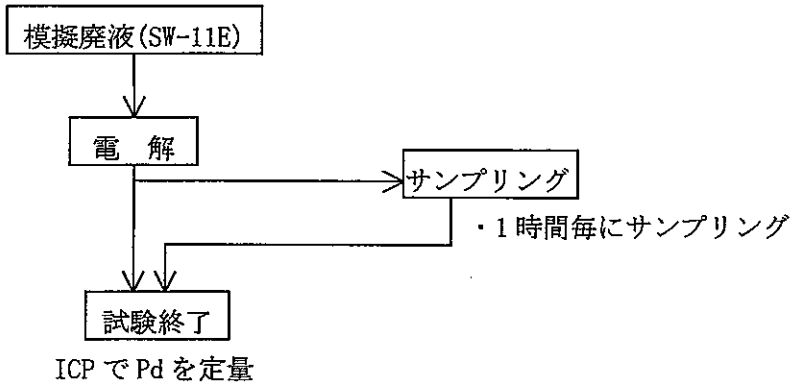
3.1 電流密度

電解法によるPdの分離除去と電流密度の関係を評価するため、高レベル模擬廃液(以下、模擬廃液)を用いて定電流電解で電流値を変化させ電解試験を実施した。

3.1.1 試験方法

(1) 試験操作

電解槽および、白金板で作成した白金電極と、ポテンショスタットで構成する電解試験装置をもちいて、下記の条件で試験を行った。図3.1-1に試験装置の構成を示す。図3.1-2に装置に使用した白金電極(作用極)の形状を示す。電解槽中の模擬廃液を試験条件に示す電流で定電流電解を行い、作用極にPdを析出させ模擬廃液からPdを分離する。電解中に電解槽の模擬廃液を一定時間毎にサンプリングしてPd濃度をICPで測定し、Pd濃度の減少量から分離除去を評価した。



(2) 試験条件

供試液：　模擬廃液　SW-11E(表3.1-1に成分を示す)
試験液量：　0.45L
電解温度：　制御無し
電解条件：　作用極　白金三段リング　(57cm^2)
　　対電極　白金線　(1mm φ)
　　参照極　銀塩化銀
　　定電流　①0.5A(電流密度　0.00877A/cm^2)
　　②1.0A(電流密度　0.0175A/cm^2)
　　③2.0A(電流密度　0.0351A/cm^2)

3.1.2 試験結果

表3.1-2に各電流密度で試験を行った時の電解槽中のPd濃度測定結果を示す。図3.1-3に各電流密度における電解槽中のPd残留量の変化を示す。

これらの結果から、電流密度の増加に伴いPdの減少割合が増加する傾向が確認された。また、2.0A(35.1mA/cm^2)の条件において、電解開始後180min頃からPdの減少割合が小さくなった。原因としては、今まで起こっていた電析反応が変化したか、もしくは作用極に電析したPdが剥離して再溶解が起きている可能性が考えられる。

表3.1-1 模擬廃液SW-11E組成

元素	濃度 (mg/L)	添加形態
H^+	2.5N	HNO_3
Na	22600	$NaNO_3$
P	393	H_3PO_4
Fe	4340	$Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O$
Cr	205	$Cr(NO)_3 \cdot 9H_2O$
Ni	550	$Ni(NO)_2 \cdot 9H_2O$
Rb	311	$RbNO_3$
Cs	2140	$CsNO_3$
Sr	769	$Sr(NO_3)_2$
Ba	1340	$Ba(NO_3)_2$
Zr	3290	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
Mo	2940	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$
Mn	720	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Ru	1710	Ru硝酸溶液
Rh	349	Rh硝酸溶液
Pd	921	Pd硝酸溶液
Ag	37	$AgNO_3$
Cd	52	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
Sn	39	$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$
Se	43	H_2SeO_4
Te	456	$H6TeO_6$
Y	433	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
La	1100	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Ce	2110	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Pr	1050	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Nd	3610	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Sm	769	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Eu	121	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Gd	61	$Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

表 3.1-2　電流密度に対する Pd 分離結果
残留 Pd 量（mg）

時　間 (min)	電解電流(mA/cm²) 8.8	17.5	35.1
0	542.3	575.1	528.8
60	419.7	428.7	358.5
120	342.8	342.3	274.8
180	288.0	277.4	197.6
240	239.6	222.1	164.7
300	201.8	178.4	136.6
360	169.8	149.0	113.2

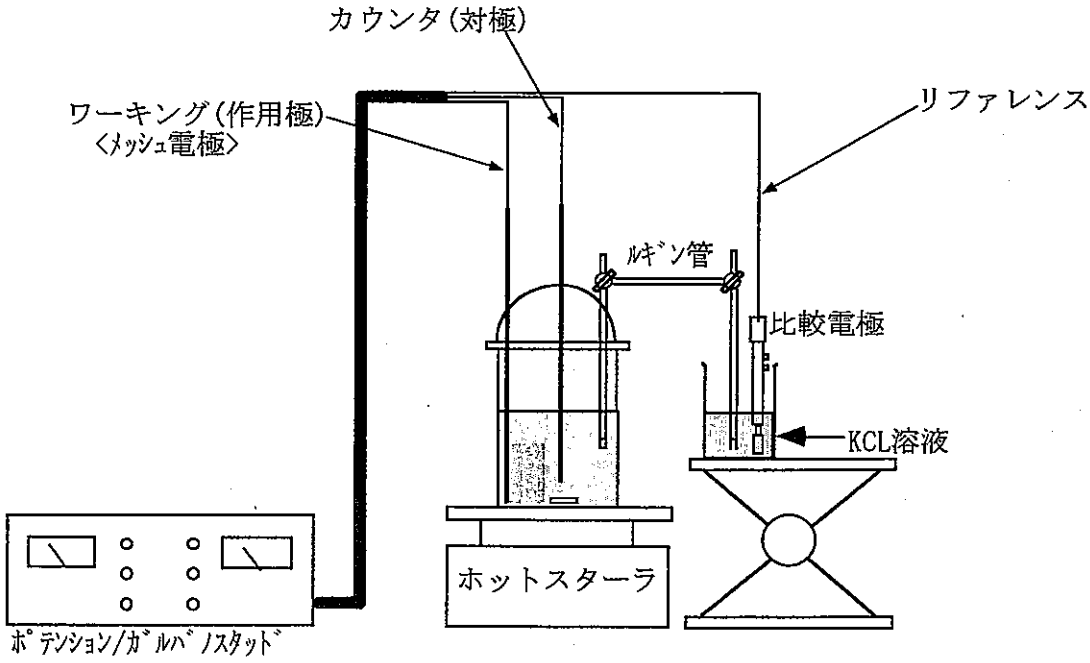


図 3.1-1　Pd 電解試験装置

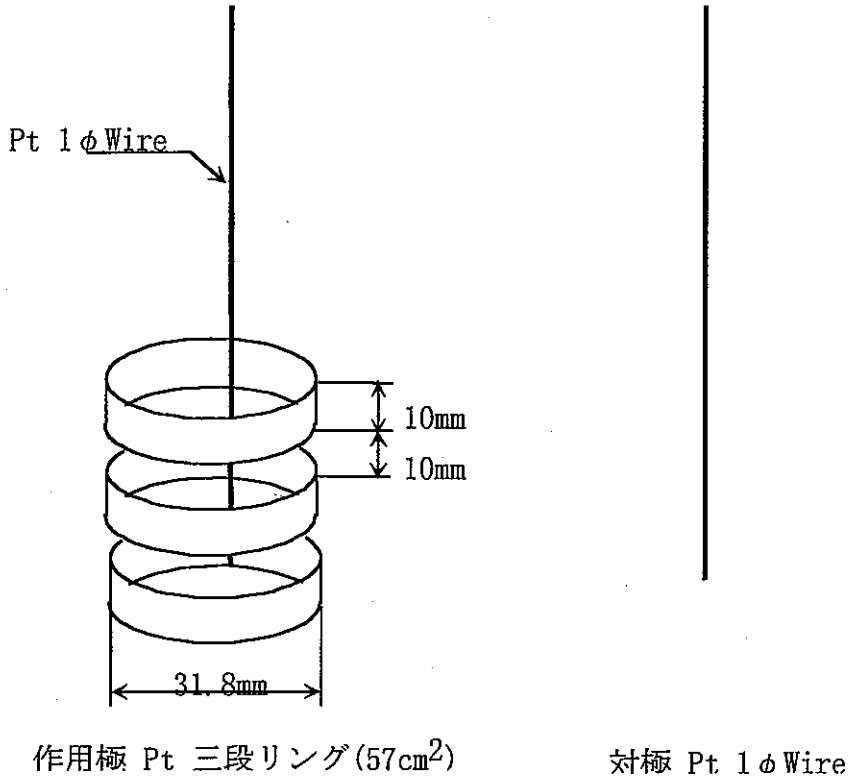


図 3.1-2 Pd 分離に用いた電極

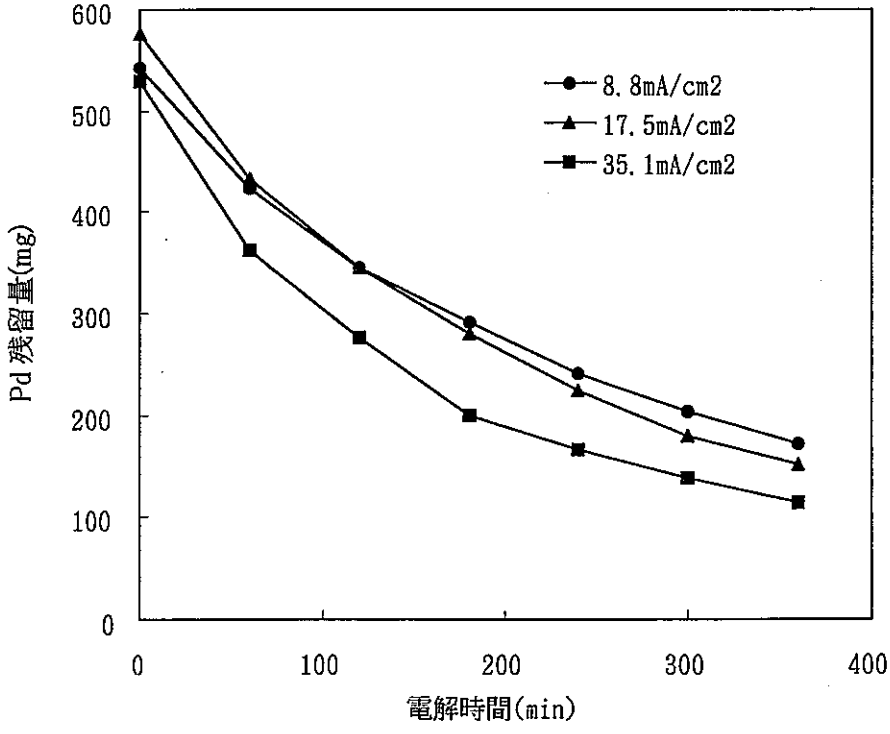


図 3.1-3 電流密度による電解槽中の Pd 量変化

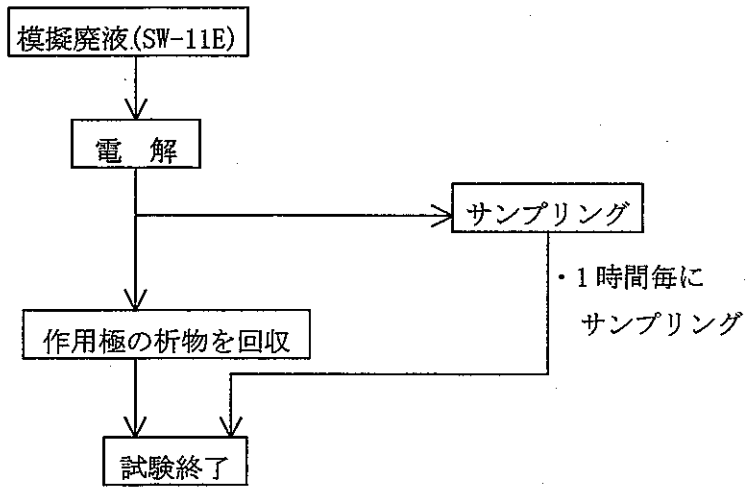
3.2 電解電位

Pd の分離除去に及ぼす電解電位の影響を調査するため、電解電位をパラメータにして電解試験を実施し、電位による Pd の分離除去の比較を行った。

3.2.1 試験方法

(1) 試験操作

模擬廃液を前項図 3.1-1 に示す試験装置で、電解電位をパラメータにして定電位電解を行い、一定時間毎に電解中の模擬廃液をサンプリングして Pd 濃度を測定し、Pd の絶対量の変化から、分離除去傾向を求め、電解電位の影響について評価を行った。また各電位毎に析出物を回収して元素分析を行った。下記に試験操作フローを示す。



ICP で定性及び定量(サンプリング液は Pd のみ測定)

(2) 試験条件

供試液：　模擬廃液　SW-11E(表 3.1-1 参照)

試験液量：　0.45L

電解条件：　作用極　白金三段リング　(57cm^2)

対電極　白金線　(φ1)

参照極　銀塩化銀

電解温度　室温

定電位 (SSE)
① -0.3A
② -0.2A
③ -0.1A
④ 0.0A
⑤ 0.1A
⑥ 0.2A
⑦ 0.3A

3.2.2 試験結果

表3.2-1にPd濃度の測定結果を示す。図3.2-1に電解電位に対する電解槽中のPd量の変化グラフを示す。表3.2-2に電解電位毎の作用極の析出物の分析結果を示す。図3.2-2に電位と析出物質重量のグラフを示す。

電解電位が0.1～0.2Vのときが Pd の分離量が大きく（Pd 析出量が多い）、電位が0.2Vより貴側になると極端に分離量が小さくなった。また、図3.2-2のグラフより、電解電位が卑側になるに従い析出物全体の重量が増え、Te、Ru など Pd 以外の析出物が増えた。

なお、電解後の観察から、電析物は緻密な皮膜ではなく、細かい粒子の集まった隙間の多い構造が観られた。このため、Pd を高レベル廃液より分離回収する場合、電析物の洗浄等を行う必要がある。さらに、純粋な Pd 回収を目的とする場合は、電解後の精製分離方法を検討する必要がある。

表3.2-1　電位に対するPd分離結果

(Pd mg)

時　間	電解電位(V)						
(min)	-0.3	-0.2	-0.1	0	0.1	0.2	0.3
0	385.8	385.8	385.8	385.8	385.8	385.8	385.8
30	284.5	-	-	-	-	-	-
60	229.8	-	-	-	-	-	-
120	164.9	178.4	179.7	177.2	164.7	190.4	299.0
180	115.2	-	-	-	-	-	-
240	-	93.9	96.3	105.0	86.1	110.1	306.4
300	59.4	-	-	-	-	-	-
360	44.5	50.1	54.0	60.6	43.4	74.7	312.7

表3.2-2　析出物の元素分析結果

(g)

元　素	-0.3V	-0.2V	-0.1V	0V	0.1V	0.2V	0.3V
Na	-	-	-	-	-	-	-
Fe	1.27E-03	1.31E-03	5.55E-04	3.88E-04	7.55E-04	6.03E-04	2.92E-04
Ni	8.69E-04	9.34E-04	6.48E-04	5.94E-04	8.76E-04	8.70E-04	9.26E-05
Cr	1.02E-04	1.02E-04	2.74E-05	2.59E-05	2.76E-05	3.69E-05	8.72E-05
P	2.14E-04	5.65E-05	4.47E-05	1.24E-04	1.72E-04	5.46E-05	7.52E-05
Mn	1.45E-04	1.52E-04	6.66E-01	3.43E-01	6.73E-01	5.27E-01	6.06E-02
Se	5.17E-03	5.48E-03	3.38E-03	2.29E-03	2.37E-03	1.56E-03	1.42E-04
Sr	2.59E-04	2.73E-04	1.17E-04	6.64E-05	1.42E-04	1.14E-04	2.39E-05
Y	7.13E-05	6.68E-05	0.00E+00	0.00E+00	1.14E-05	0.00E+00	0.00E+00
Zr	2.31E-03	2.28E-03	1.66E-03	1.24E-03	2.47E-03	1.62E-03	2.69E-04
Mo	2.53E-03	2.61E-03	1.95E-03	1.54E-03	2.42E-03	3.64E-04	2.93E-05
Ru	8.38E-02	9.32E-02	4.50E-02	1.88E-02	7.03E-03	3.03E-04	4.80E-05
Rh	1.06E-02	1.33E-02	3.42E-03	1.52E-03	8.08E-04	1.22E-05	1.09E-05
Pd	2.48E-01	2.66E-01	1.94E-01	1.84E-01	2.82E-01	2.87E-01	2.76E-02
Ag	3.43E-04	4.54E-04	6.24E-04	5.34E-04	8.27E-04	7.78E-04	2.71E-04
Cd	1.19E-04	1.25E-04	5.18E-05	2.00E-05	5.80E-05	4.77E-05	2.71E-05
Sn	2.35E-04	2.44E-04	1.77E-04	1.70E-04	2.49E-04	2.41E-04	5.34E-05
Te	9.48E-02	9.88E-02	6.18E-02	4.87E-02	4.39E-02	1.05E-03	3.98E-06
Ba	5.78E-04	6.21E-04	2.61E-04	1.58E-04	2.90E-04	2.47E-04	8.72E-05
La	1.99E-04	1.97E-04	8.45E-05	4.33E-05	9.77E-05	7.93E-05	8.38E-06
Ce	1.41E-03	1.45E-03	6.05E-04	3.23E-04	7.67E-04	5.73E-04	4.25E-05
Pr	1.76E-04	1.77E-04	6.84E-05	2.56E-05	8.63E-05	6.50E-05	2.22E-06
Nd	5.89E-04	6.01E-04	2.47E-04	1.13E-04	2.91E-04	2.31E-04	4.27E-06
Sm	1.44E-04	1.49E-04	6.08E-05	0.00E+00	7.40E-05	5.56E-05	0.00E+00
Eu	1.59E-04	1.55E-05	0.00E+00	0.00E+00	3.24E-06	0.00E+00	0.00E+00
Gd	2.28E-05	2.22E-05	8.42E-06	7.31E-06	1.50E-05	1.32E-05	6.75E-06
合　計	4.54E-01	4.88E-01	9.81E-01	6.04E-01	1.02E+00	8.23E-01	8.98E-02

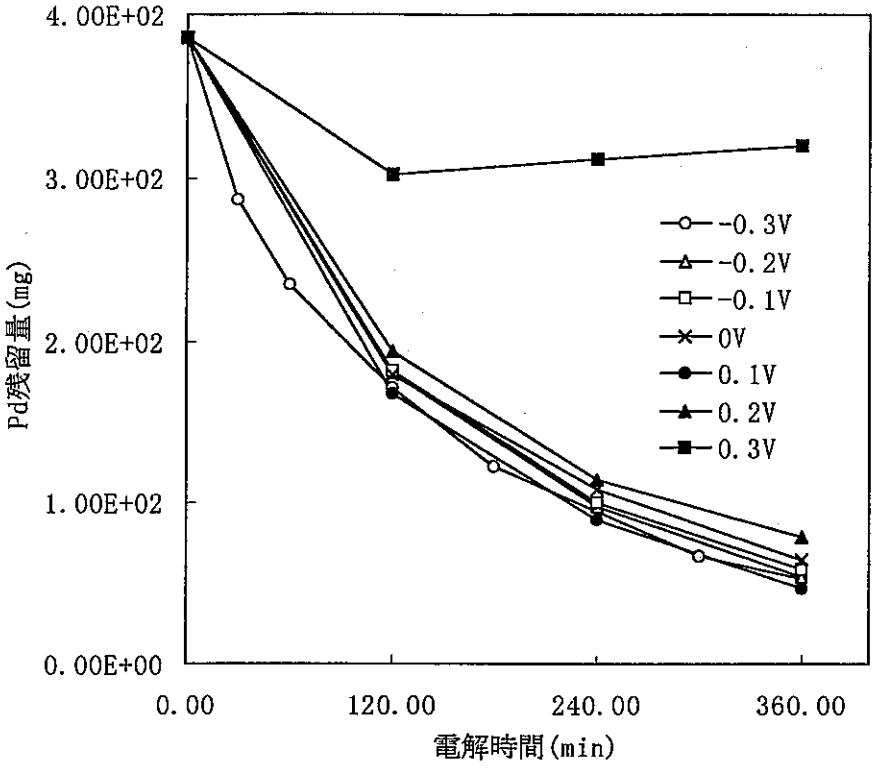


図3.2-1　電解電位による電解槽中のPd濃度変化

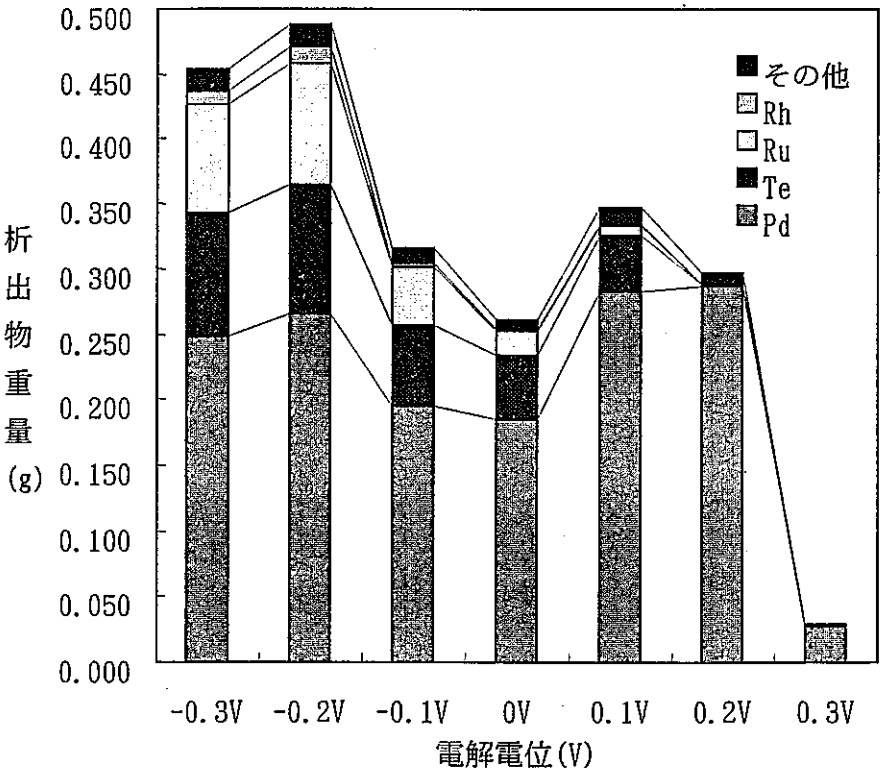


図 3.2-2　電解電位と析出物の重量

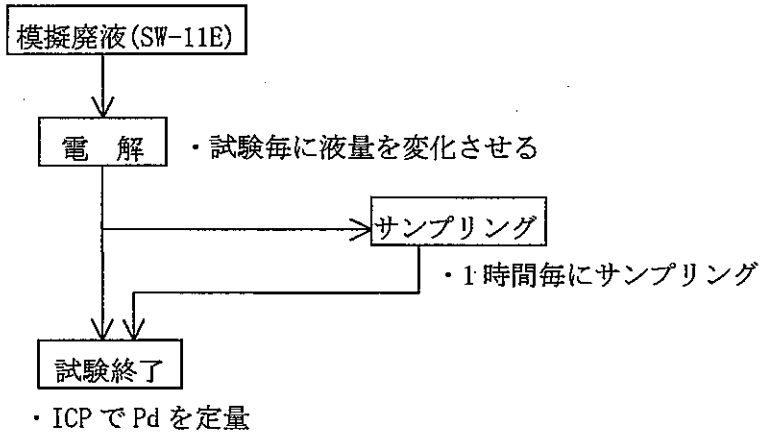
3.3 比液量

Pdの分離除去に対する比液量（処理液量／電極面積）の関係を評価するために、表面積が既知の電極に対して電解槽の供試液量を変化させて検討を行った。

3.3.1 試験方法

(1) 試験操作

前項図3.1-1に示す電解試験装置を用いて電解槽に供給する供試液量を、0.15、0.3、0.45Lと変化させ、定電流電解で電解分離を行い比液量に対するPd分離傾向を調査した。Pd分離量は電解中の模擬廃液を一定時間毎にサンプリングして、Pd残留量の変化から求めた。



(2) 供試液： 模擬廃液 SW-11E(前項表3.1-1参照)

試験液量： 0.15L（作用極に対する比液量 2.63ml/cm^2）

0.30L（ 〃 比液量 5.26ml/cm^2）

0.45L（ 〃 比液量 7.89ml/cm^2）

電解条件： 作用極 白金の3段リング（57cm^2、前項図2.1-2参照）

対電極 白金線 1φ

参照極 銀塩化銀

定電流 1.0A

電解温度 室温

3.3.2 試験結果

電解中サンプリングを行った模擬廃液のPd量変化を表3.3-1に示す。図3.3-1にPd量の変化をグラフに示す。この結果から、電極表面積当たりの処理液量が少ない方がPdの分離量が大きいことが分かる。

表3.3-1　比液量に対するPd分離結果

(mg)

時間 (min)	比液量(ml/cm²) 2.6	5.3	7.9
0	198.6	416.7	558.7
30	145.5	334.1	
60	104.3	276.1	438.1
90	71.6		
120	50.1	193.2	356.5
180	24.2	134.7	280.9
240	12.7	94.9	227.8
300	7.4	66.0	180.5
360	3.8	46.5	144.7

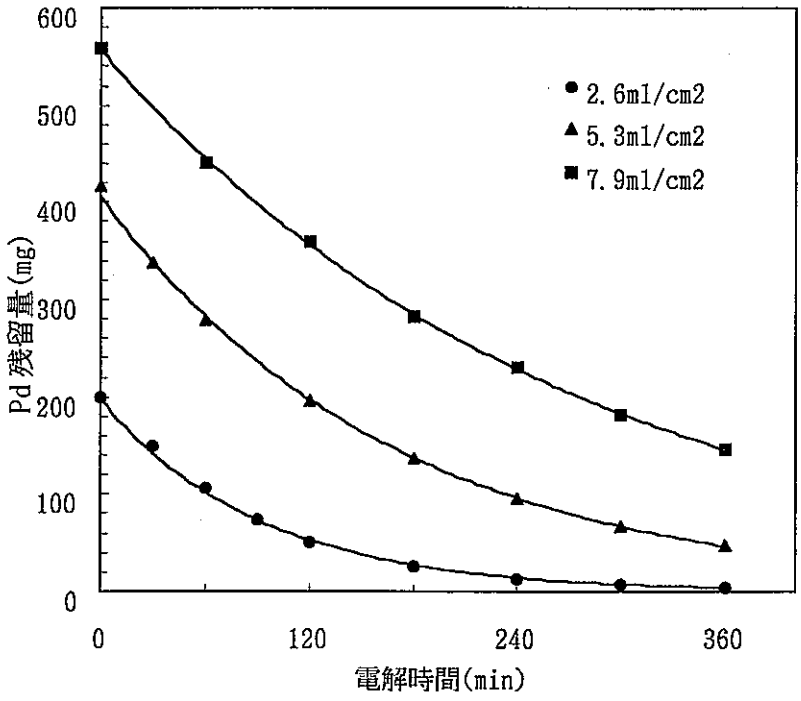


図3.3-1　電極面積に対する比液量によるPd量変化

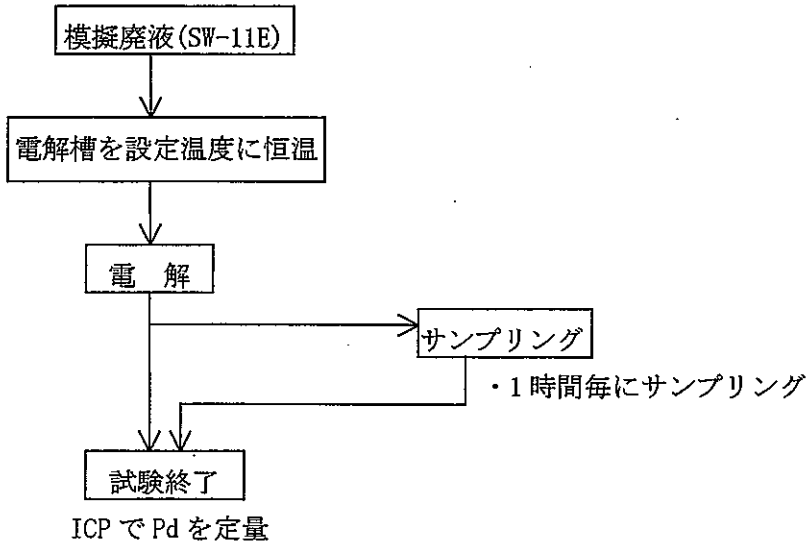
3.4 Pd除去速度に対する電解温度

電解温度によるPd分離速度の影響を評価するため、電解槽中の温度をパラメータにして検討を行った。

3.4.1 試験方法

(1) 試験操作

前項図3.1-1に示す試験装置を用いて模擬廃液を一定の温度に保温しながら定電位電解を行った。電解中の模擬廃液をサンプリングしてPd残留量の変化から、各温度おける分離状態を確認した。



(2) 試験条件

供試液　：　模擬廃液SW-11E(表3.1-1参照)

試験液量：　0.45L

電解条件：　作用極　　白金三段ﾘﾝｸﾞ(表面積57cm²)

対　極　　白金線(1mmφ)

参照極　　銀塩化銀電極

電解電位　0.0V

電解温度　① 30℃

② 40℃

③ 50℃

④ 70℃

3.4.2 試験結果

各温度でのPdの経時変化を図3.4-1に示す。また、電解槽中のPd量の変化を表3.4-1に示す。これらの結果から、電解温度30、40℃では、模擬廃液中のPdを90%程度分離できることが分かった。また、50℃では電解開始から60minまでは、30、40℃と同様にPdが電極に析出し、分離できたが、それ以降では電極の析出物が再度模擬廃液中に溶解したと思われ、70℃と同様に分離できなかった。

表3.4-1 電解温度によるPd分離結果

(mg)

時間 (min)	温度(℃) 30	40	50	70
0	388.3	388.3	388.3	388.3
30	301.1	289.9	281.9	379.3
60	234.2	227.8	208.7	383.5
120	159.8	136.3	334.0	391.3
180	104.8	90.3	371.1	391.3
240	73.7	60.7	369.1	400.2
300	53.0	55.6	373.8	401.1
360	42.4	46.9	383.4	406.3

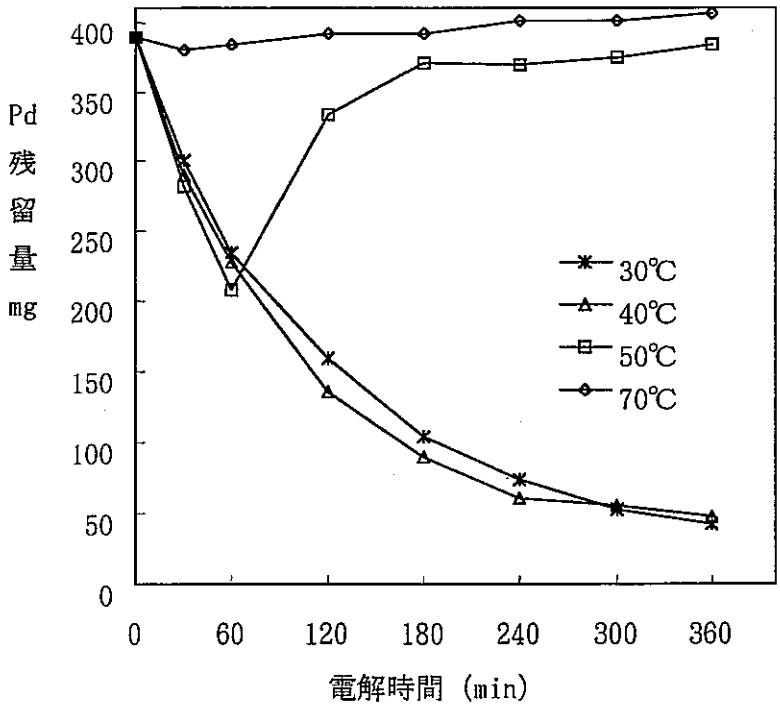


図3.4-1 電解温度による電解槽中のPd量変化

4. 電解法による Ru 分離技術

電解法による Ru 分離は陰極(対極)表面において、模擬廃液中の Ru を直接酸化するとともに、酸化された Ce が Ru を酸化して RuO_4 のガスとなり、模擬廃液から分離される。この電解法による Ru の電解酸化分離の基礎的なデータを得るため、電解に関与する条件を変化させ、Ru 分離に対する影響を調査した。

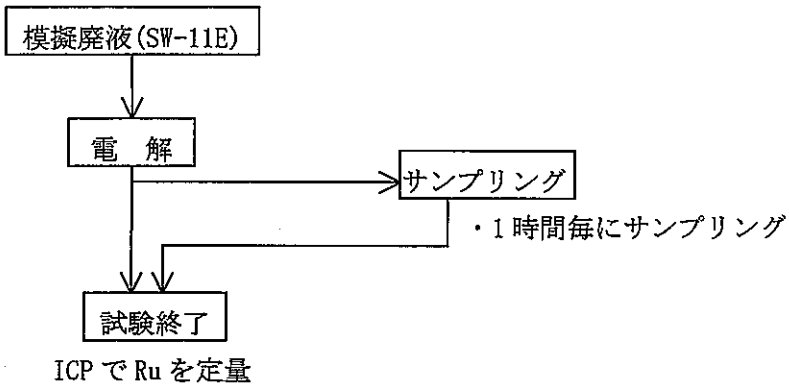
4.1 電流密度

Ru 電解分離速度に対する電流密度の影響を調査するため、電流密度をパラメータにして電解試験を行い電流密度毎の Ru 分離速度の比較を行った。

4.1.1 試験方法

(1) 試験操作

模擬廃液を対象に各電流密度を設定し定電流電解を行った。電解中の模擬廃液をサンプリングしてRuの絶対量の変化から分離速度を求め、各電流密度による影響を分離速度を比較して評価した。図4.1-1 にRu分離試験に用いた試験装置を示す。図4.1-2 に試験装置に使用した電極（作用極）を示す。模擬廃液はPdによりRu分離が妨害されることからPd Free に調製したSW-11Eを用いた。



(2) 試験条件

供 試 液： 模擬廃液　SW-11E(Pd Free)(表 4.1-1 参照)

試験液量： 0.45L

電解条件： 作用極　白金網(表面積 161cm²)

対　極　白金線(1mm φ)

定電流　0.5A(電流密度 3.1mA/cm²)

1.0A(　〃　6.2mA/cm²)

2.0A(　〃　12.4mA/cm²)

3.0A(　〃　18.6mA/cm²)

5.0A(　〃　31.1mA/cm²)

8.0A(　　〃　　49.7mA/cm²)

電解温度　50℃

バブリング流量　1L/min(Air)

吸収液　1%エタノール/6N-HCL

4.1.2　試験結果

各電流密度における電解経過時間に対する電解槽中のRu濃度分析結果を表4.1-2に示す。図4.1-3に電流密度と電解槽中のRu濃度変化のグラフを示す。また、直線近似により各電流密度での傾きから実験式を求めた。図4.1-4に近似直線のグラフを示す。図4.2-5に各電流密度に対するRu分離速度のグラフを示す。これらの図から電解時の電流密度が高くなるにつれRuの分離速度は速くなる傾向が分かった。

表4.1-1 Ru分離試験用模擬廃液SW-11E組成(Pd Free)

元素	濃度 (mg/L)	添加形態
H^+	2.5N	HNO_3
Na	22600	$NaNO_3$
P	393	H_3PO_4
Fe	4340	$Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O$
Cr	205	$Cr(NO)_3 \cdot 9H_2O$
Ni	550	$Ni(NO)_2 \cdot 9H_2O$
Rb	311	$RbNO_3$
Cs	2140	$CsNO_3$
Sr	769	$Sr(NO_3)_2$
Ba	1340	$Ba(NO_3)_2$
Zr	3290	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
Mo	2940	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$
Mn	720	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Ru	1710	Ru硝酸溶液
Rh	349	Rh硝酸溶液
Pd	—	—
Ag	37	$AgNO_3$
Cd	52	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
Sn	39	$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$
Se	43	H_2SeO_4
Te	456	$H6TeO_6$
Y	433	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
La	1100	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Ce	2110	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Pr	1050	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Nd	3610	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Sm	769	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Eu	121	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Gd	61	$Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

表 4.1-2　電流密度による電解槽中の Ru 量測定結果

(mg)

時　間 (min)	電流密度 (mA/cm^2) 3.1	6.2	12.4	18.6	31.1	49.7
0	662.4	662.4	662.4	680.0	755.1	755.1
60	636.8	603.3	584.0	498.7	351.3	202.2
120	630.7	580.3	474.3	298.7	102.8	55.6
180	626.2	541.9	344.4	114.9	30.0	18.1
240	627.1	503.8	237.5	27.0	9.9	7.4
300	639.3	461.6	140.1	6.0	5.2	4.5
360	651.2	412.9	67.4	2.3	3.9	3.7

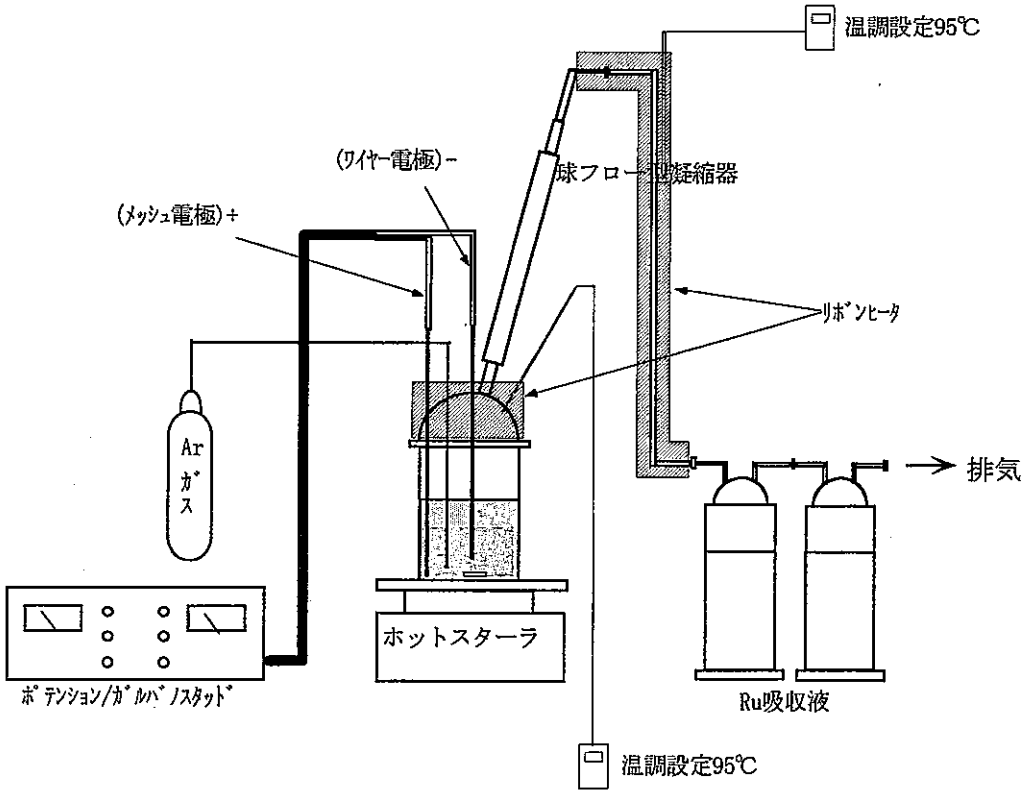
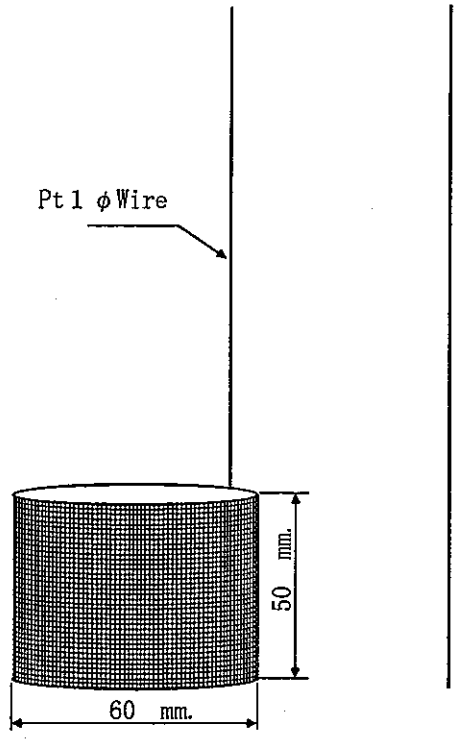


図 4.1-1　Ru 電解試験装置



作用極 Pt mesh(161cm^2)　対極 Pt 1 φ wire

図 4.1-2　試験に用いた電極

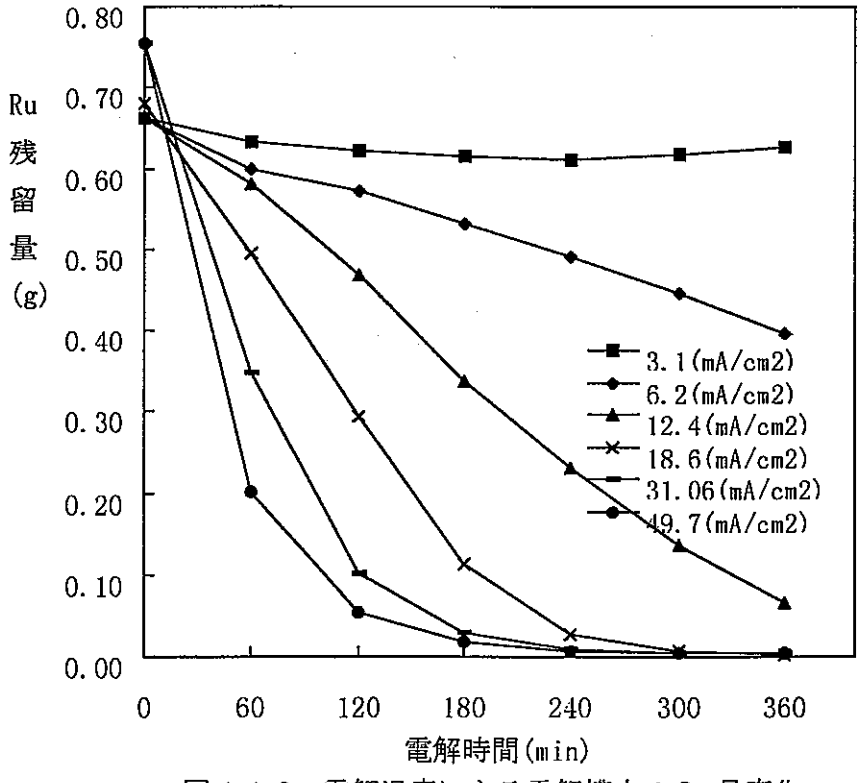


図 4.1-3　電解温度による電解槽中の Ru 量変化

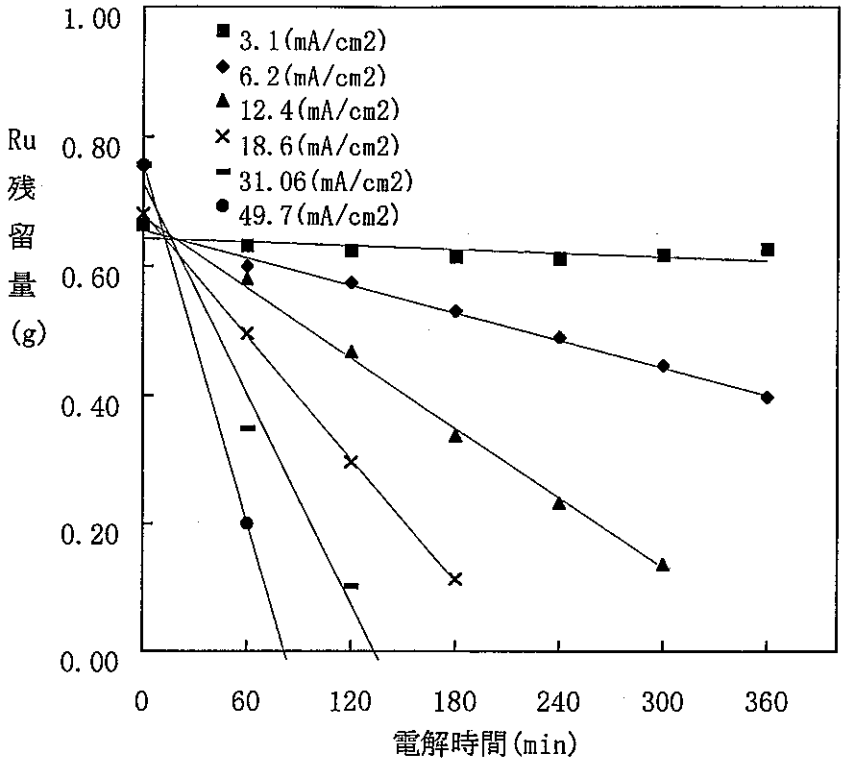


図 4.1-4　Ru の分離速度

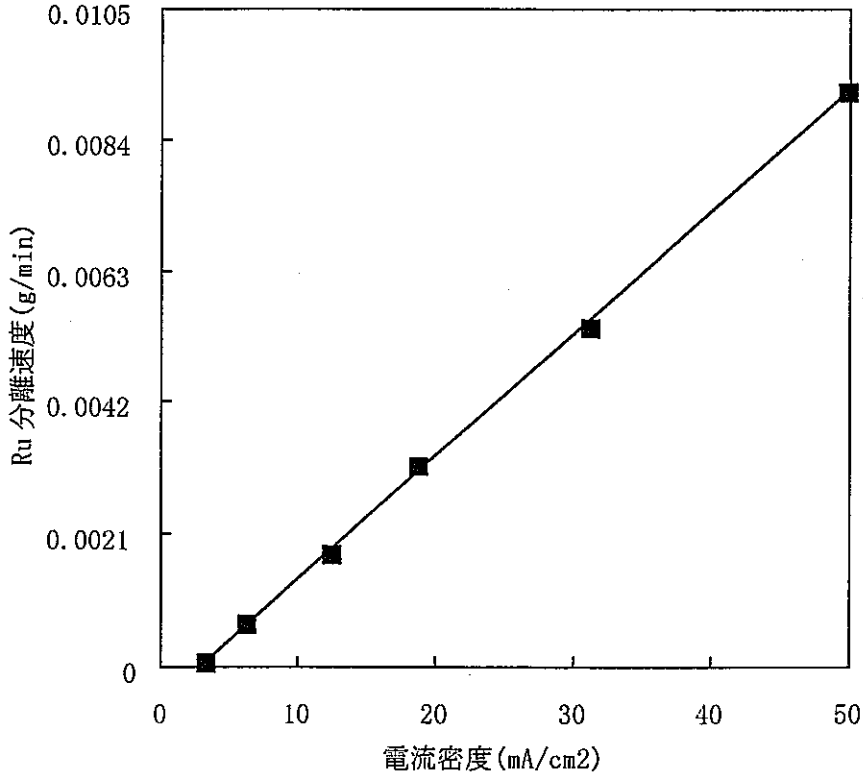


図 4.1-5　電流密度と Ru 分離速度の関係

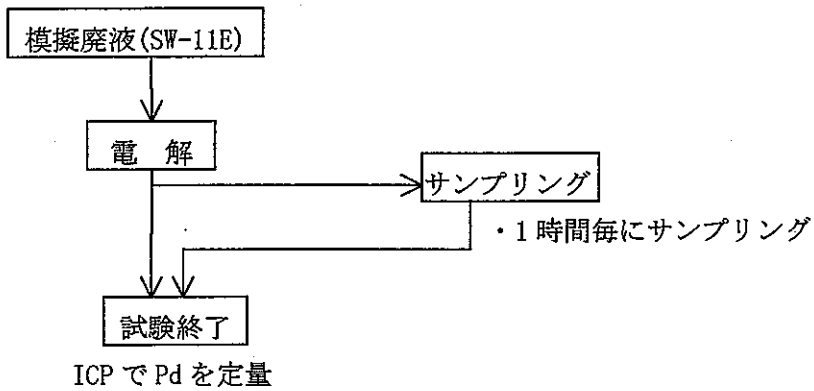
4.2 電解電位

Ruの電解分離に与える電解電位の影響を評価するため、電位をﾊﾟﾗﾒｰﾀにして電解試験を実施した。

4.2.1 試験方法

(1) 試験操作

模擬廃液を対象に前項図4.1-1 に示す試験装置で定電位電解を行った。電解中の模擬廃液をサンプリングしRu量の変化より分離速度を求め、各電解電位で比較を行った。



(2) 試験条件

供試液　：　模擬廃液SW-11E(Pd　Free)

試験液量：　450ml

電解条件：　作用極　　白金網（表面積161cm²）

対　極　　白金線（1mmφ）

参照極　　銀塩化銀電極

定電位　　① 1.9V

② 2.0V

③ 2.1V

④ 2.2V

電解温度　50℃

ﾊﾞﾌﾞﾘﾝｸﾞ流量　　1L/min(Ar)

吸収液　　1%ｴﾀﾉｰﾙ／6 N-HCl　250ml

4.2.2 試験結果

各電位における電解時間に対する電解槽中のRu濃度の分析結果を表4.2-1に示す。図4.2-1に電解時間と電解槽中のRu濃度変化のグラフを示す。また、図4.2-2に得られた結果から近似式を求めたグラフで示す。近似式の傾きから分離速度を求め、各電位における分離速度の比較を図4.2-3に示す。これらの図からも分かるように電解電位が高くなるに従い分離速度も速

くなる。また、分離速度は電位に対して比例する傾向が得られた。

表 4.2-1 電解電位による Ru 分離結果(mg)

時 間 (min)	電解電位(V) 1.9	2.0	2.1	2.2
0	759.2	602.1	602.1	602.1
60	703.8	461.3	367.7	240.8
120	690.8	364.1	206.6	58.5
180	684.5	252.9	96.8	14.3
240	670.5	170.1	36.0	5.7
300	648.5	100.4	11.6	4.1
360	638.1	52.2	5.6	3.3
420	617.9		4.2	

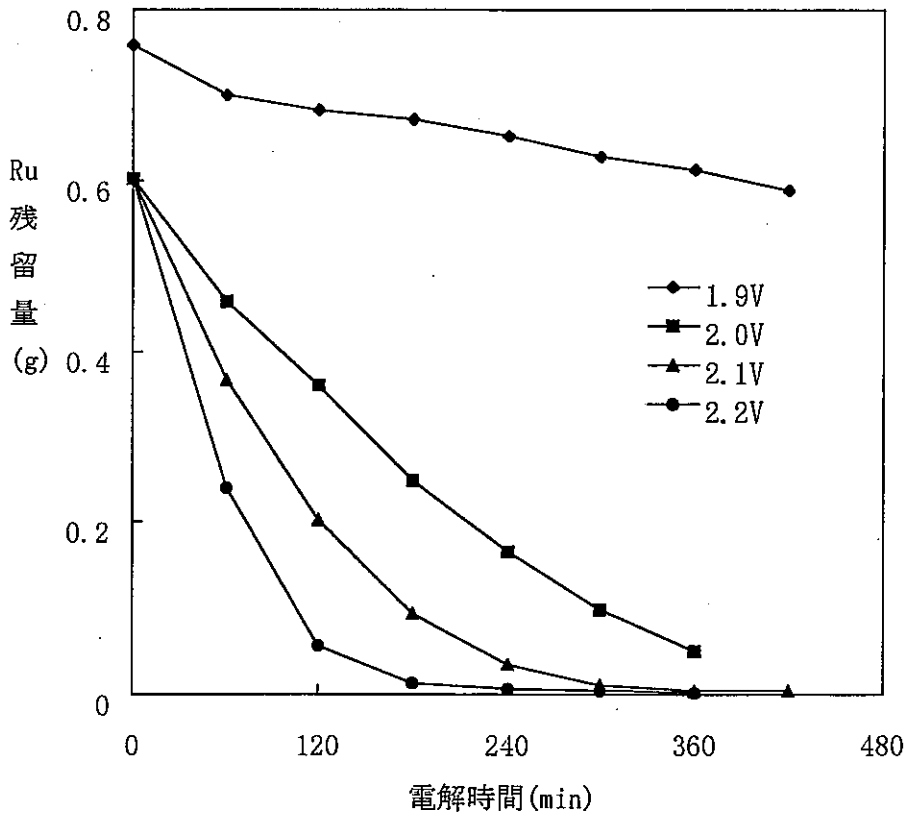


図 4.2-1 電解電位による電解槽中の Ru 濃度変化

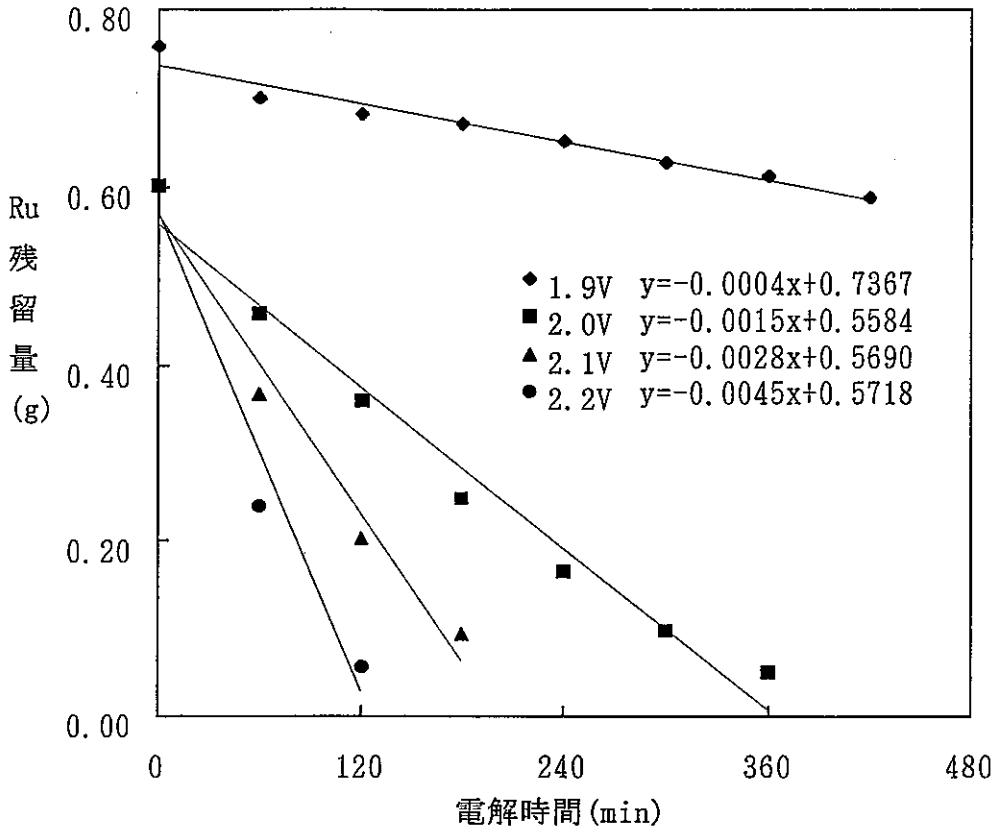


図 4.2-2　Ru 分離速度

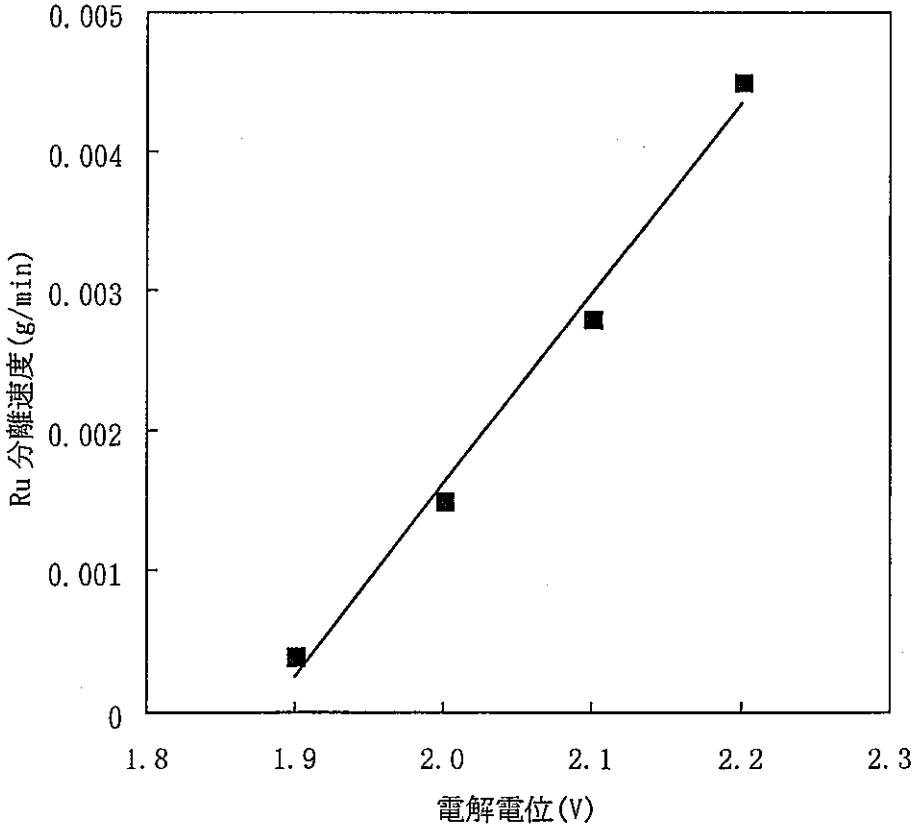


図 4.2-3　電解電位に対する Ru 分離速度

4.3 比液量と電極位置

電解分離（電極反応）では、電極面積が分離効率に影響を与える事が予想される。したがって単位電極面積に対する処理液量（電解槽液量）の比（比液量と定義し以下同様に表す）を変化させ試験を実施し評価した。

4.3.1 試験方法

(1) 試験操作

比液量を変える方法として、電極面積は一定とし、処理液量を変化させた。液量変化に対する電極（陽極）の位置は、電解槽底部に固定した場合(A)、液量変化に合わせ電極上部を液面より10mmの位置に移動した場合(B)の２種類の試験を実施した。(A)では条件により液面から電極までの深さが変化するが、(B)では、条件によらず常に10mmの深さにある。図4.3-1に試験を行った電解槽中の電極（陽極）位置を示す。

(2) 試験条件

供試液	:	模擬廃液SW-11E(Pd free)
試験液量	:	① 0.30L(比液量1.86ml/cm²)
		② 0.45L(比液量2.80ml/cm²)
		③ 0.60L(比液量3.73ml/cm²)
		④ 0.90L(比液量5.59ml/cm²)
		⑤ 1.20L(比液量7.45ml/cm²)
試験温度	:	50℃
ﾊﾞﾌﾞﾘﾝｸﾞ流量	:	1.0L/min(at25℃)Air
電解条件	:	作用極 白金網（表面積161cm²）
		対電極 白金線(1φwier)
		参照極 銀塩化銀
		定電流 2A（電流密度12.4mA/cm²）
電極位置	:	条件(A) 底に固定
		条件(B) 液面にあわせて変動

4.3.2 試験結果

表4.3-1、図4.3-2に電極位置を電解槽下部にし、液量を増やしながら行った条件(A)の試験結果を示す。図4.3-2より300mlの条件以外はRuの分離速度が著しく遅い結果を得た。この結果は電極位置に関係しているものと推測し、電極の位置を液量300mlと同様に液面下10mmとした条件(B)の試験を行った。

表4.3-2、図4.3-3に条件(B)の試験結果を示す。条件(A)の結果と比較して電極の位置を液面近くにする事により、Ruの分離速度が速くなっていることが分かる。

電極位置が深くなる事によりRuが分離されにくくなった理由は、電極表面で生成したRuO_4ガスが液中を上昇して、液面より揮発する間に形態変化、還元、再溶解等により液中に戻ったた

めと推測される。

処理液量とRu分離速度の関係を、電極位置を液面下10mmとした条件 (B)の試験結果よりまとめる。図4.3-3に示した時間ごとのRu残留量変化から、実験式を導き、図4.3-4の比液量と分離速度の関係求めた。その結果、比液量7.45ml/cm^{2}の条件で速度が低下したいるが、それ以外は、どの比液量も1.4～2.2mg/minの値の分離速度を示している。このことから、分離速度は比液量よりも電極面積に支配されるものと考える。

表4.3-1　各比液量での電解槽中のRu残留量(電極位置；電解槽底部)

(mg)

時　間 (min)	比液量(ml/cm^2) 1.86	2.8	3.73	5.95	7.45
0	501.7	678.7	991.8	1487.7	1983.6
60	432.3	551.7	935.2	1409.2	1879.9
120	318.5	400.9	900.1	1388.4	1910.1
180	181.0	243.2	890.9	1364.3	1879.1
240	66.0	107.9	858.5	1372.8	1925.7
300	7.9	12.4	834.4	1360.0	1866.7
360	1.2	3.4	787.2	1344.2	1892.7
420	－	－	758.2	1362.7	1883.5
480	－	－	－	1351.7	1877.5
540	－	－	－	1355.1	1899.4

表4.3-2　各比液量での電解槽中のRu残留量(電極位置;液面より10mm)

(mg)

時　間 (min)	比液量(ml/cm^2) 1.86	2.8	3.73	5.95	7.45
0	501.7	678.7	1001.1	1494.7	1899.6
60	432.3	551.7	862.5	1353.6	1865.8
120	318.5	400.9	757.5	1267.0	1783.5
180	181.0	243.2	637.1	1153.8	1707.0
240	66.0	107.9	501.9	1027.9	1615.1
300	7.9	12.4	378.2	899.2	1534.9
360	1.2	3.4	256.2	779.5	1384.4
420	－	－	147.1	654.6	
480	－	－	68.5	518.8	

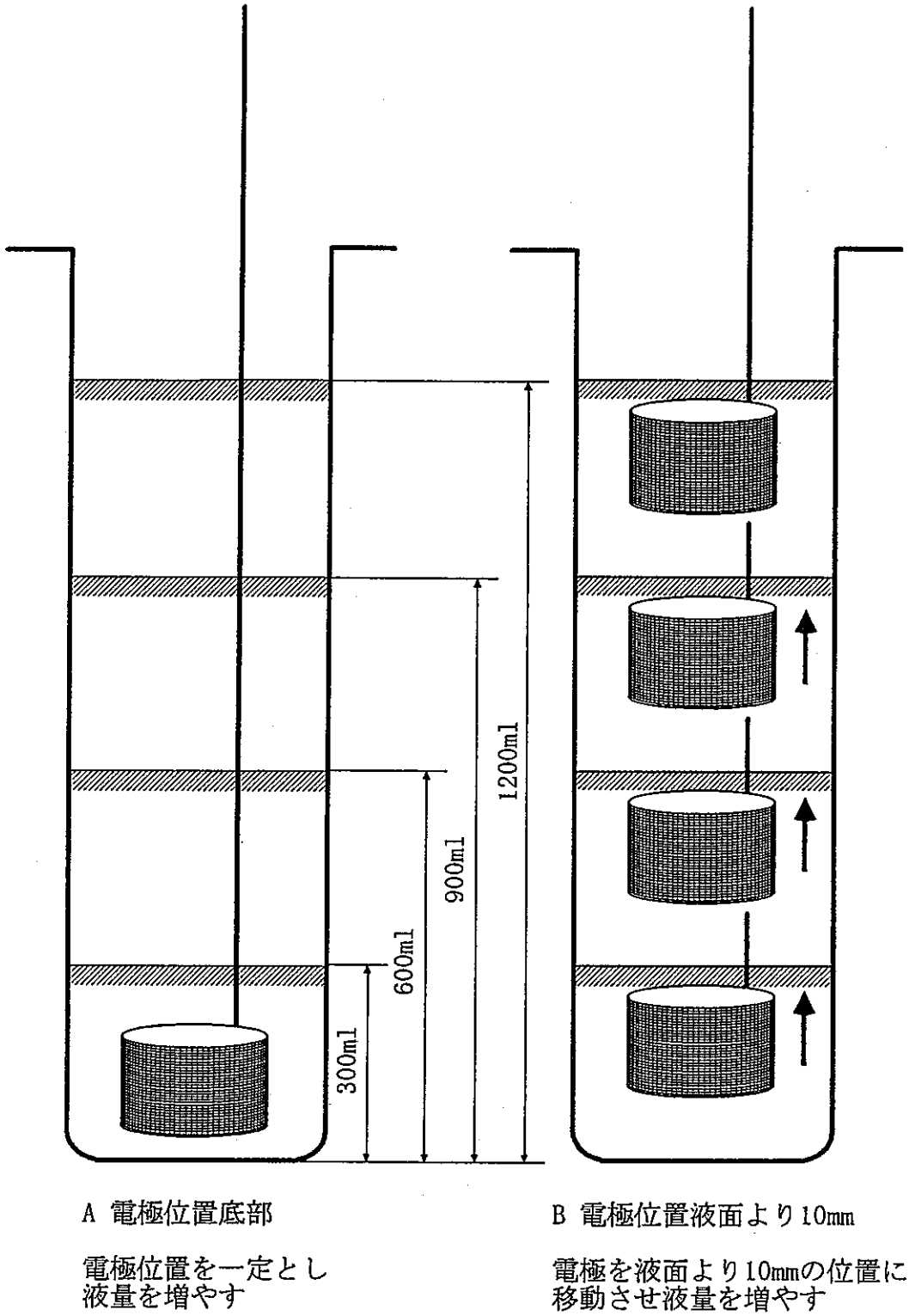


図 4.3-1　試験を行った電解槽中の電極位置

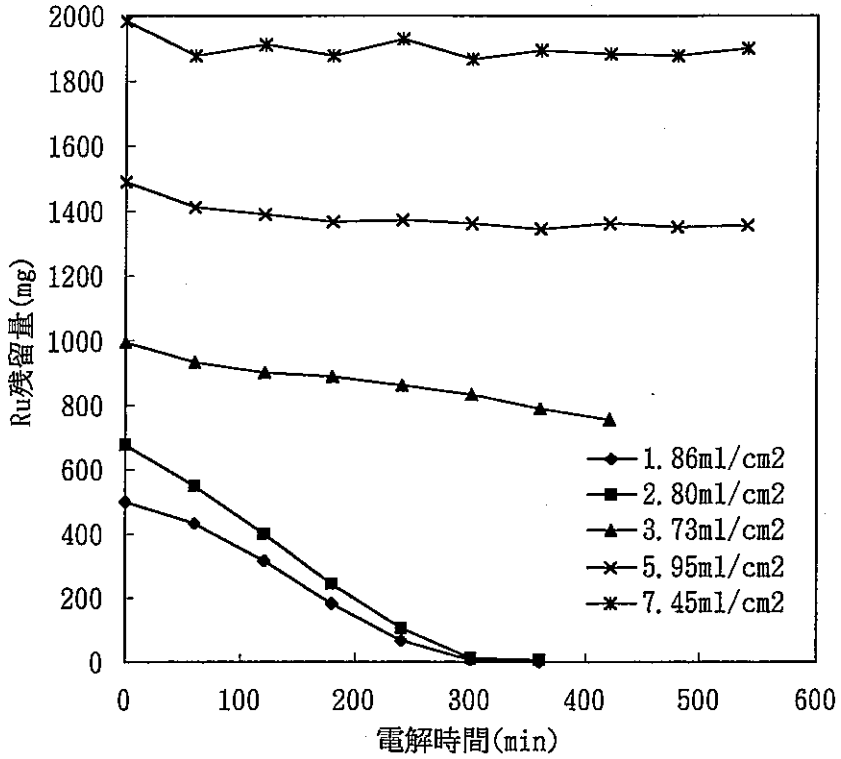


図4.3-2　条件(A)による電解槽中のRu残留量

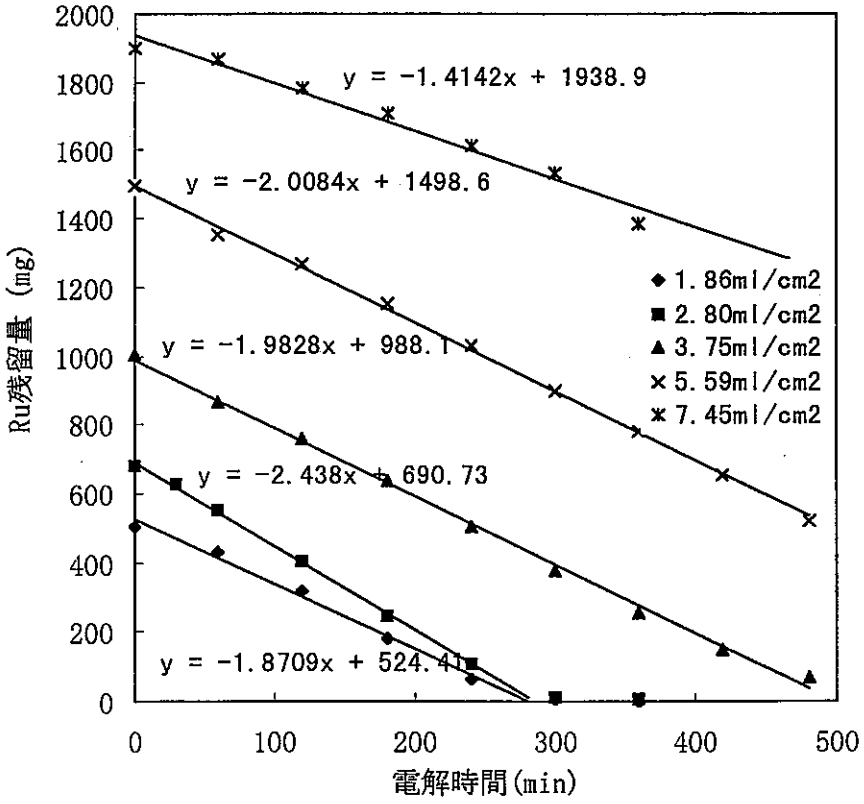


図4.3-3　条件(B)による電解槽中のRu残留量

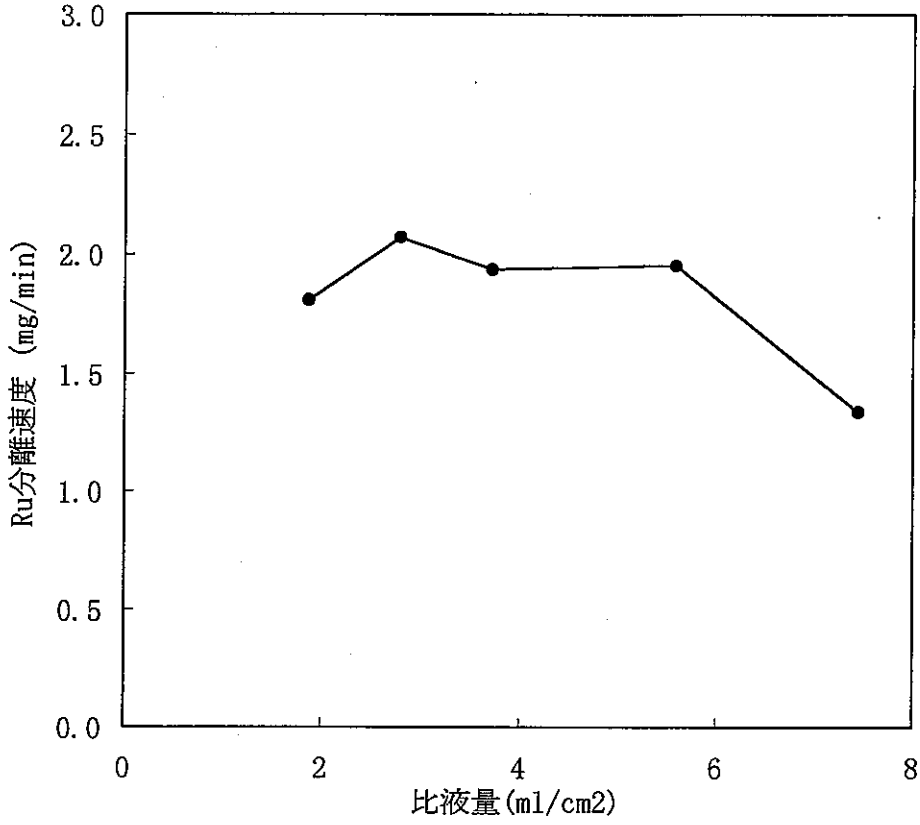


図4.3-4　比液量と分離速度の関係

4.4 バブリングの効果

模擬廃液中のRuは、電解酸化により直接、または、電解酸化により生成したCe^{4+}により間接酸化されることによりRuO_4として揮発し、分離されていると推定される(4.7 共存元素に記述)。

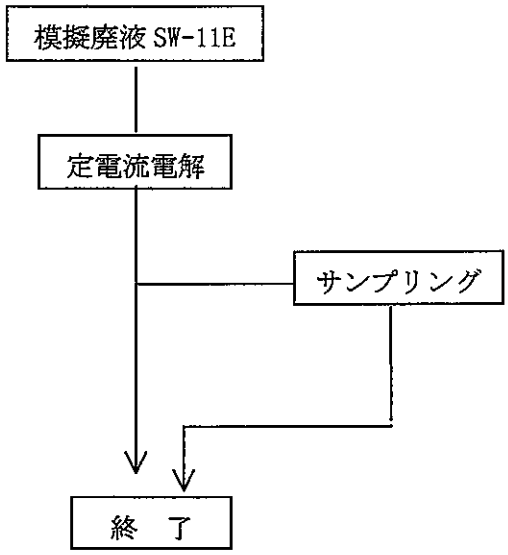
そこでRuの揮発（分離）を促進させるために、電解液に空気によるバブリングを行い、Ruの揮発（分離）が加速される事を確認し、また、バブリング流量に対するRuの分離速度の関係を調査した。あわせて揮発するRuの形態、及び、溶存している形態を調査した。

4.4.1 試験方法

(1) 試験操作

試験は、前項図4.1-1に示す試験装置で行った。試験方法は、模擬廃液を電解槽中で50℃で保温し定電流電解を行い、Ru吸収液として1%-エタノール/6N-HCl 0.45Lを２段用いてトラップした。バブリングは電解槽中央の底部に行った。一定時間(60min)毎に電解中の模擬廃液をサンプリングし、電解槽中のRuの変化量より分離速度を求め比較を行った。

バブリングの方法は、散気管入り口に流量計を備えバブリングガスを導入し、さらに電解槽にスイープガスの入り口を設け出口側より吸引した。



・ICP 分析

(2) 試験条件

供試液 ： 模擬廃液 SW-11E(Pd Free)

試験液量： 0.45L

電解条件： 作用極 白金網（表面積 161cm²）

対 極 白金線（1mmφ）

参照極 銀塩化銀電極

定電流 2A

電解温度 50℃

ﾊﾞﾌﾞﾘﾝｸﾞ流量　①無し
②Air0.1L/min
③Air0.4L/min
④Air0.7L/min
⑤Air1.0L/min
⑥Air1.2L/min

Ru吸収液　1%ｴﾀﾉｰﾙ／6N-HCl　450ml×2本

4.4.2 試験結果

表4.4-1に電解槽中のRu残留量の分析結果を示す。図4.4-1にバブリング流量に対する Ruの分離量の変化をプロットした。また、図4.4-2に積算分離量と時間の関係を一次式で表したグラフを示す。このグラフの傾きから分離速度を求め、図4.4-3にバブリング流量に対する分離速度をまとめた。

これらから、バブリングの効果は、廃液中に溶存しているRuO4を効果的に揮発させる作用と、Ruの酸化反応そのものを促進させるものと考えられる。

表４．４－１　バブリングによるRu残留量の変化

(mg)

時間 (min)	バブリング無し	バブリング 0.1L/min	バブリング 0.4L/min	バブリング 0.7L/min	バブリング 1.0L/min	バブリング 1.2L/min
0	768.6	648.9	699.1	663.8	678.7	674.7
10	740.4	—	—	—	—	—
30	762.8	642.0	—	619.0	645.6	639.5
60	744.0	613.6	585.8	566.3	590.0	582.8
120	693.7	524.5	474.1	433.3	456.1	450.4
180	646.0	442.3	328.7	298.5	311.0	339.3
240	598.5	322.3	236.7	202.1	183.7	269.4
300	—	214.3	159.8	122.0	91.8	199.5
360	—	152.3	78.8	86.2	83.3	154.3

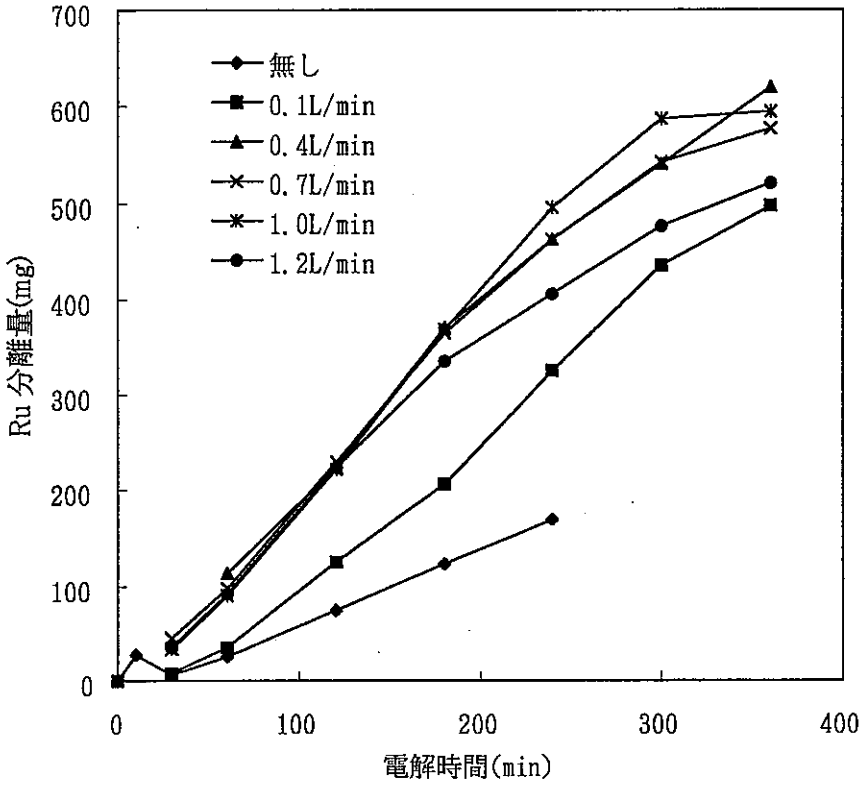


図 4.4-1　バブリング流量に対する Ru 分離量の変化

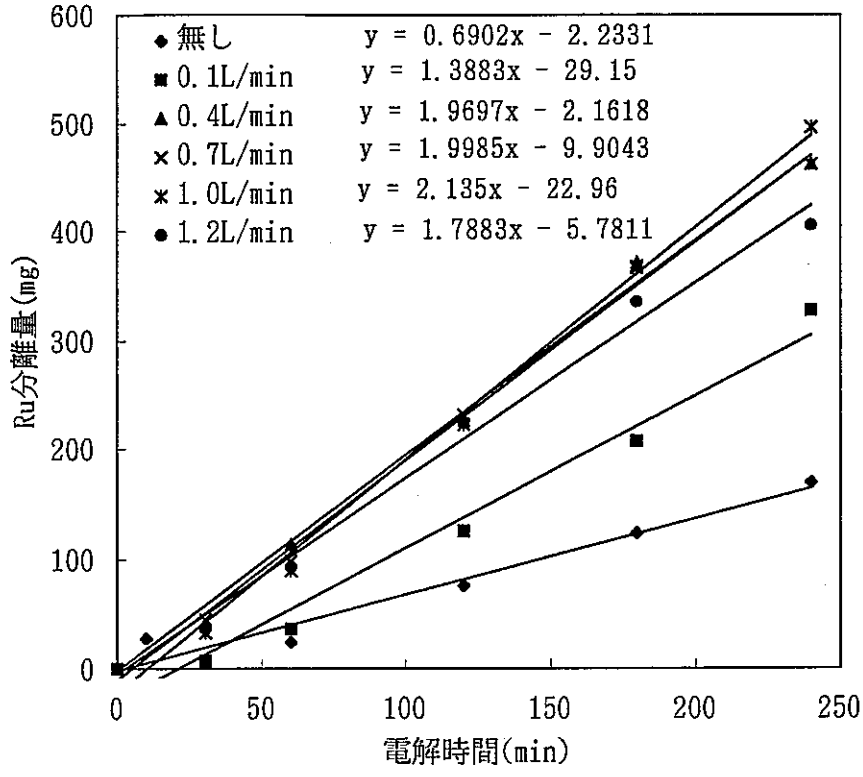


図4.4-2　Ruの分離速度

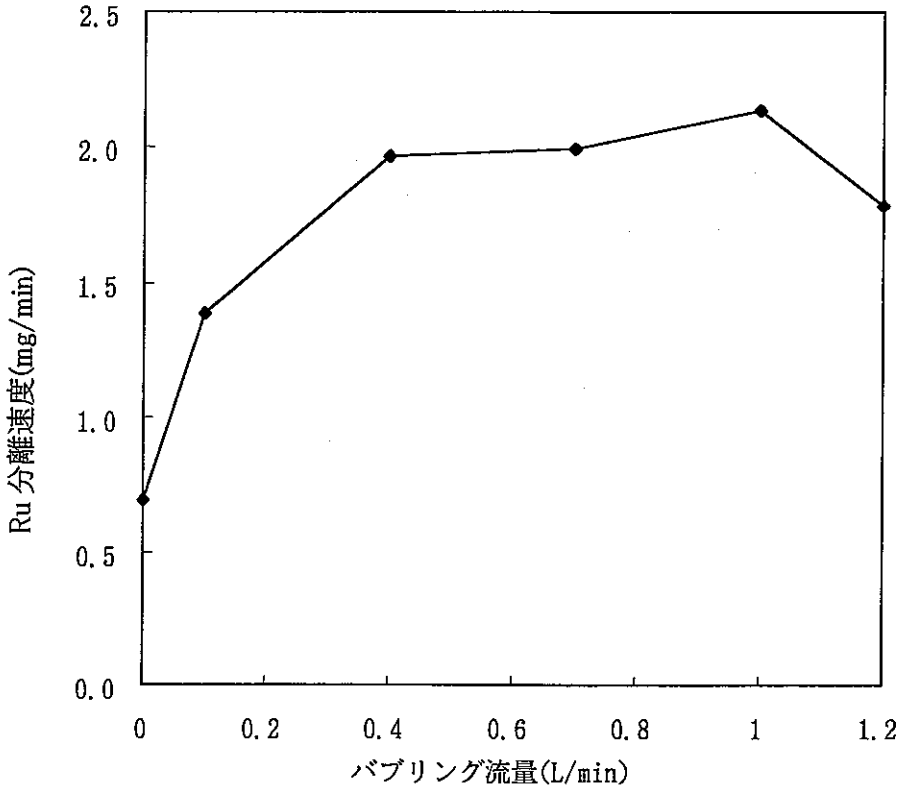


図 4.4-3　バブリング流量と Ru 分離速度の関係

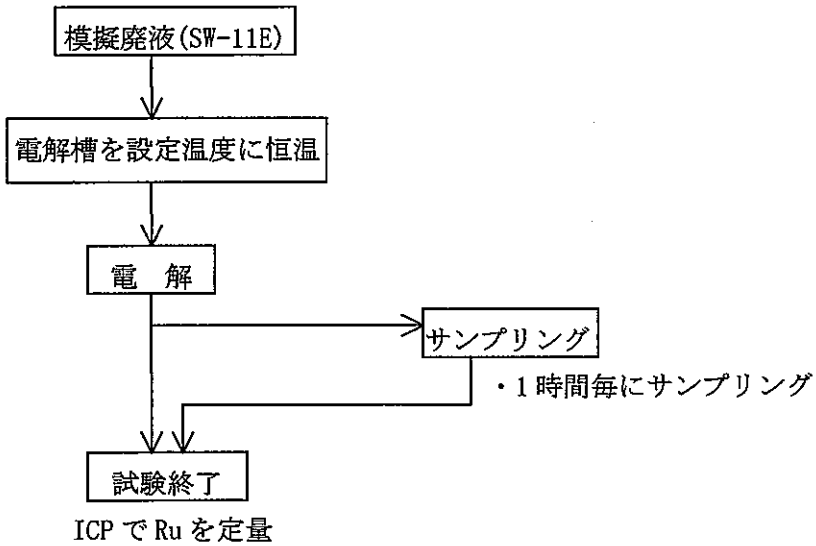
4.5 電解温度

Ru の分離速度に及ぼす電解温度の影響を調査するため、電解槽の恒温温度をパラメータにして電解試験を行い、模擬廃液からの Ru の分離速度を求め各恒温温度で比較を行った。

4.5.1 試験方法

(1) 試験操作

電解槽および白金網で作成した白金電極と、ポテンショスタットで構成する電解試験装置をもちいて下記の条件で試験を行った。試験装置は前項図 4.1-1 に示す。電解槽中の模擬廃液を試験条件に示す電流で定電流電解を行い、作用極における酸化反応で Ru ガスを発生させ、模擬廃液から Ru の分離を行う。電解中に電解槽の模擬廃液を一定時間毎にサンプリングして Pd 濃度を測定し、各条件における分離速度を求め比較を行った。下記に試験操作フロー図を示す。



(2) 試験条件

供試液　：模擬廃液　SW-11E(Pd Free)

試験液量：0.45L

電解条件：対電極　白金線　1φ

作用極　白金網　(表面積 161cm^2)

参照極　銀塩化銀

定電流　2A(電流密度 12.4mA/cm^2)

電解温度　①30℃

②70℃

③90℃

バブリング流量　1L/min(Ar)

吸収液　6N HCl/1%エタノール

4.5.2 試験結果

各温度の経過時間毎の電解槽中のRu濃度測定結果を表4.5-1に示す。図4.5-1に経過時間毎のRu残留量のグラフを示す。また電解温度に伴う分離速度を比較するため図4.5-2に分離速度を求めたグラフを示す。得られた分離速度より図4.5-3に電解温度と分離速度の比較のグラフを示す。どの条件も6時間後には8～9割程度のRuが分離され、電解温度が高くなるに従い若干分離速度が速くなったが、試験を行った範囲では分離速度は2.0～2.2mg/min程度であることが分かった。

表4.5-1 電解温度に対するRu量変化

(mg)

時間 (min)	電解温度(℃) 30	70	90
0	803.9	662.4	803.9
30	763.4		744.9
60	697.8	580.1	718.1
120	565.4	468.0	563.0
180	422.3	337.5	378.6
240	298.6	231.2	229.9
300	191.1	135.4	127.9
360	117.5	64.7	73.1

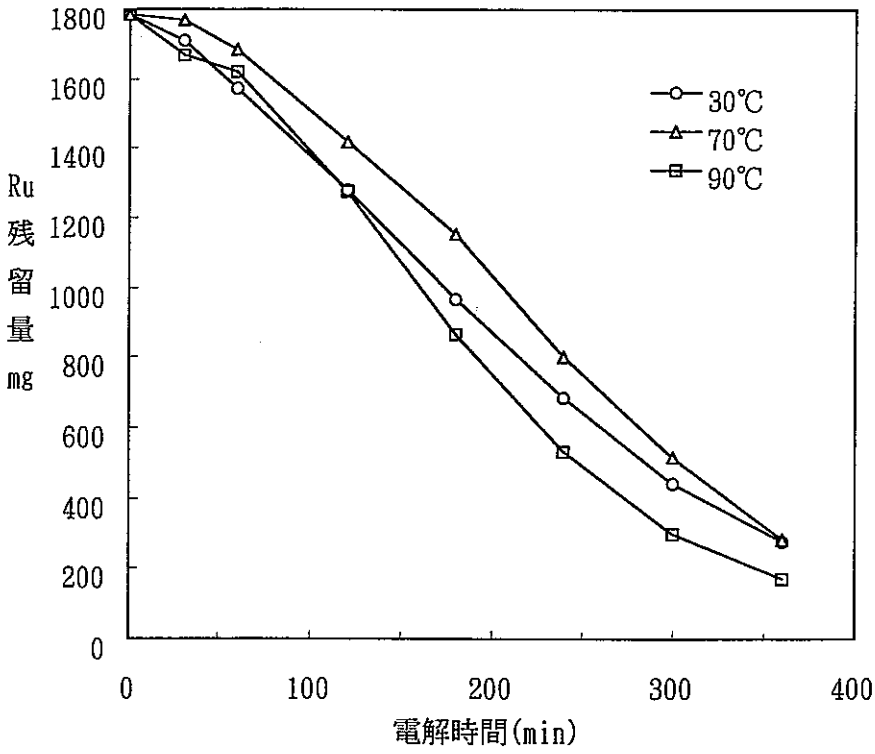


図4.5-1 電解温度による電解槽中のRu量の変化

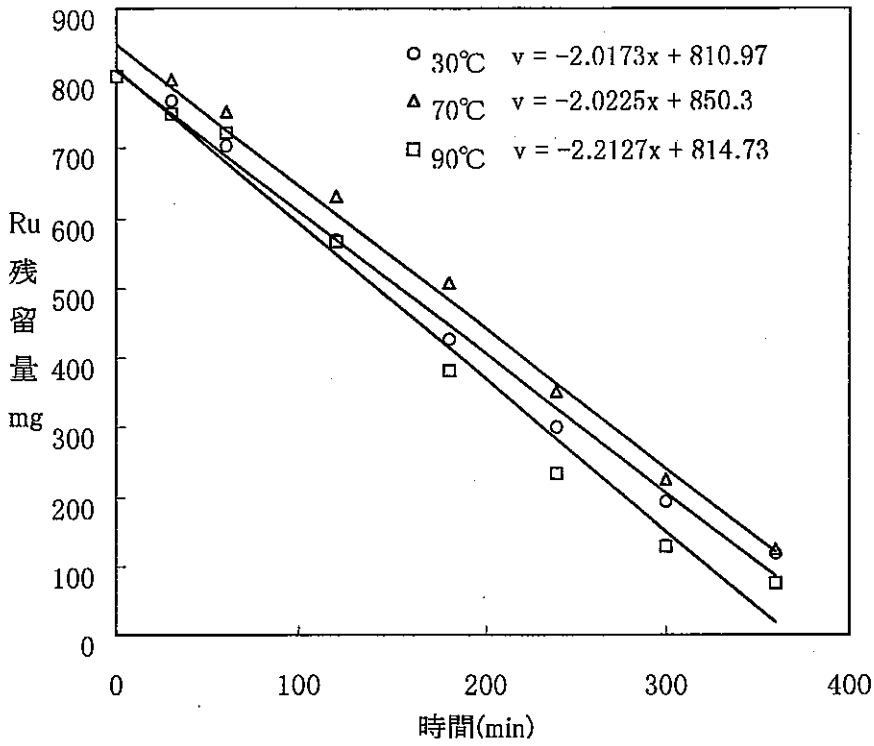


図 4.5-2 Ru の分離速度

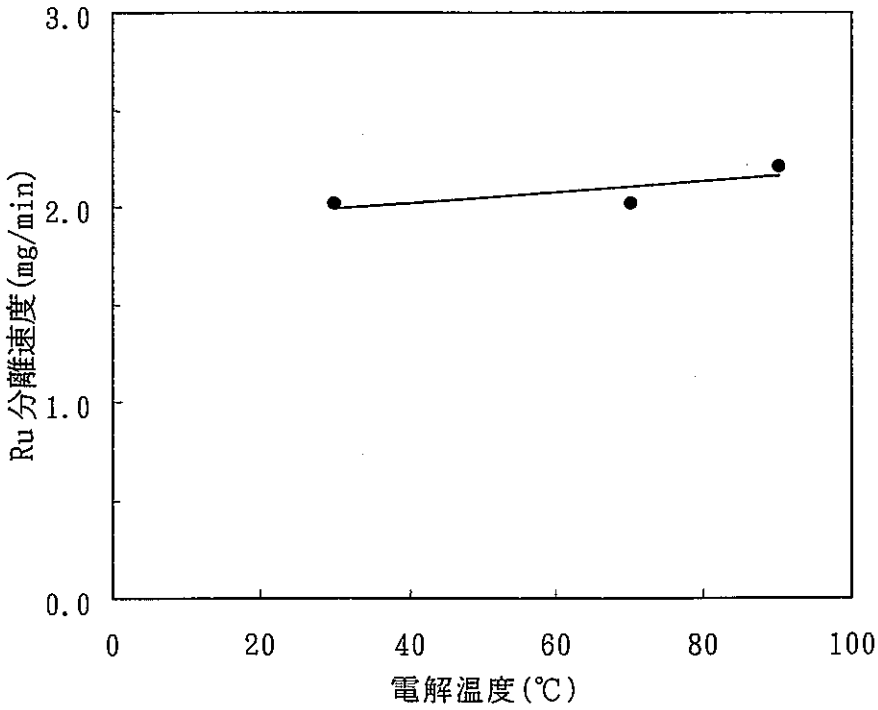


図 4.5-3 電解温度と Ru 分離速度の関係

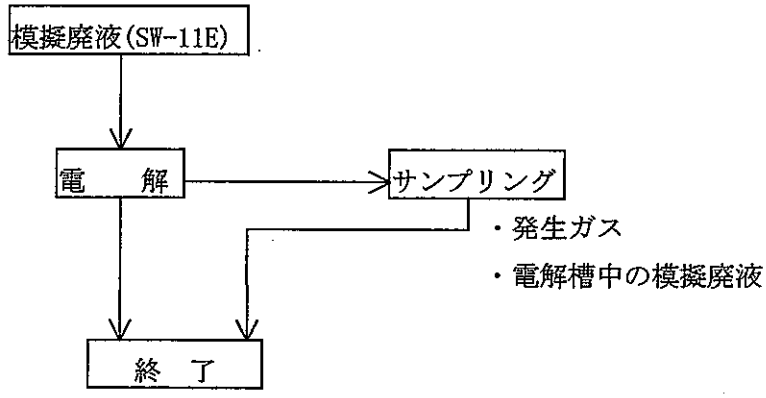
4.6 Ru電解分離に伴う発生ガス

模擬廃液からのRuの電解分離に伴う発生ガスの調査するため、電解電位をパラメータにした時の水素ガスと、酸素ガスの発生挙動の評価を行った。

4.6.1 試験方法

(1) 試験操作

電解試験装置とガスクロマト分析装置（以下GCと記す）からなる試験装置で模擬廃液からRuの電解酸化分離を行い、発生したガスをトラップ液と活性炭、シリカゲルを通しRuO_4と水分を分離除去し、これを一定時間毎にサンプリングしてGCで発生ガスの定量分析を行った。図4.6-1に試験装置の構成を示す。ガス分析を行うとともに電解中の模擬廃液も一定時間毎にサンプリングしてRu濃度の測定も行った。



・トラップ液を通した発生ガス ――GC分析

・模擬廃液中のRu ――ICP分析

(2) 試験条件

供試液：　模擬廃液　SW-11E(Pd Free)

試験液量：　0.45L

電解条件：　対電極　白金線　1φ

作用極　白金網　(表面積161cm^2)

参照極　銀塩化銀

定電位　①1.9V

②2.0V

③2.1V

④2.2V

電解温度：　50℃

バブリング流量：　1L/min(Ar)

吸収液：　1%エタノール/6N HCl　250ml×2

(3) 発生ガス分析条件

分析方法： ガスクロマトグラフィー

検出器： ＴＣＤ(熱伝導度検出器)

検出器印可電流： 80mA

温度： カラム 40℃

検出部 70℃

カラム： モリキュラシーブ 5A 3m

キャリア： Ar 50ml/min

4.6.2 試験結果

試験の結果、測定されたガスは酸素と水素であった。電解に伴い発生した酸素ガスおよび水素ガスの定量結果を図 4.6-1～2 に示す。電解槽中の Ru 含有量の測定結果を図 4.6-3 に示す。試験を行った範囲では電解電位の増加に伴い Ru の分離速度が速くなると同時に、酸素と水素の発生積算量が増加した。水素ガスの発生は電解速度に比例して反応のはじめのうちは発生量が多く、次第に少なくなった。図 4.6-1 に示されるように 2.1V と 2.2V の電解条件は、両者とも一時的に水素の発生が止まり、再び水素ガスの発生量が増加しながら発生しはじまる傾向が見られた。1.9V と 2.0V は水素の発生が止まることはなく、一定の発生量を示した。酸素の発生は Ru の電解分離速度に関係なく、電解時間に比例して一定量発生し続けた。また水素ガスの発生要因を調査するため、電解反応に関与する Ru と Ce に対し、Ru 及び Ce 単体系と Ru と Ce の混合系溶液をそれぞれ電解分離した時の水素発生量を調査した。試験条件を下記に示す。

供試液： Ru 単体溶液(Ru 1710mg/L, HNO_3 2.5N)

Ce 単体溶液(Ce 2120mg/L, HNO_3 2.5N)

Ru と Ce の混合溶液(Ru 1710mg/L, Ce 2120mg/L, HNO_3 2.5N)

試験液量： 0.45L

電解条件： 対電極 白金線 1φ

作用極 白金網 (表面積 161cm^2)

参照極 銀塩化銀

定電位 ①1.9V

②2.0V

③2.1V

④2.2V

電解温度： 50℃

バブリング流量： 1L/min(Ar)

吸収液： 1%エタノール/6N HCl 250ml×2

試験の結果を図 4.6-4 に示す。模擬廃液の電解結果(図 4.6-2)と比較すると Ru と Ce 以外の

共存物質がない状態(図 4.6-4)の方が水素の発生速度が速くなった。Ce 単体溶液が最も水素の発生速度が速く、Ru 単体溶液がもっとも遅い結果から水素の発生は Ce が大きく係わっているものと推測される。電解時間による発生速度は Ce 単体溶液は電解時間に対し一定量で水素が発生するのに対し、Ru 及び Ru と Ce の試験液では液中の Ru 濃度の低下と共に水素の発生速度が速くなった。酸素は Ce のみの試験液が他の試験液に比べ発生速度が若干速く、どの試験液も電解時間に対して比例して発生しており、共存元素及び Ru の電解反応には影響されないと考えられる。

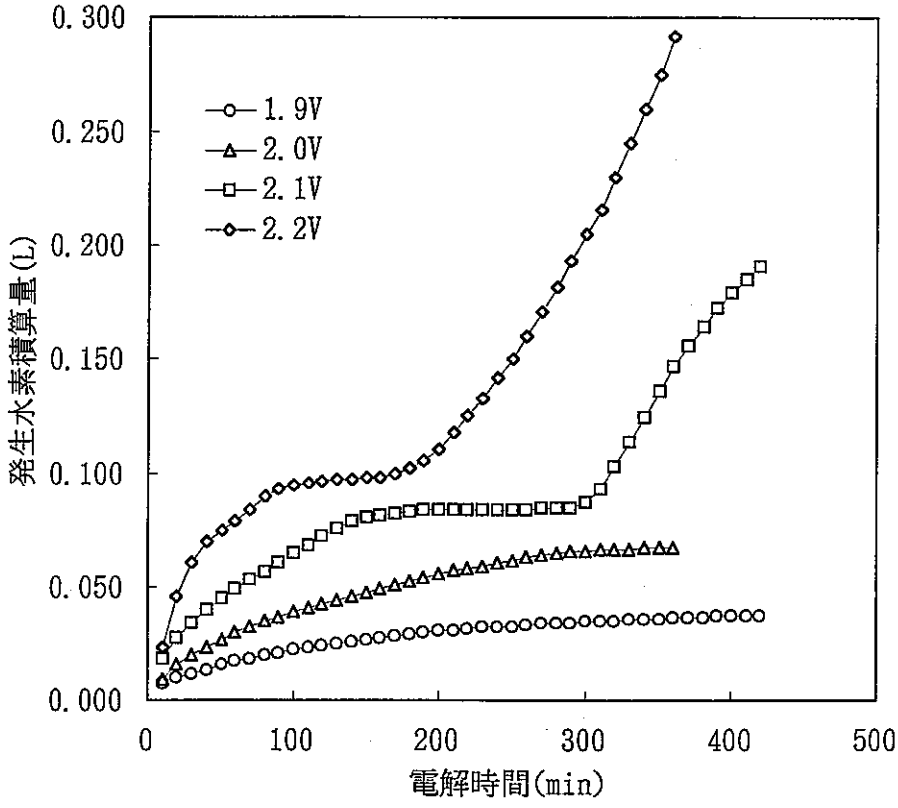


図4.6-1 電解電位と発生水素積算量測定結果

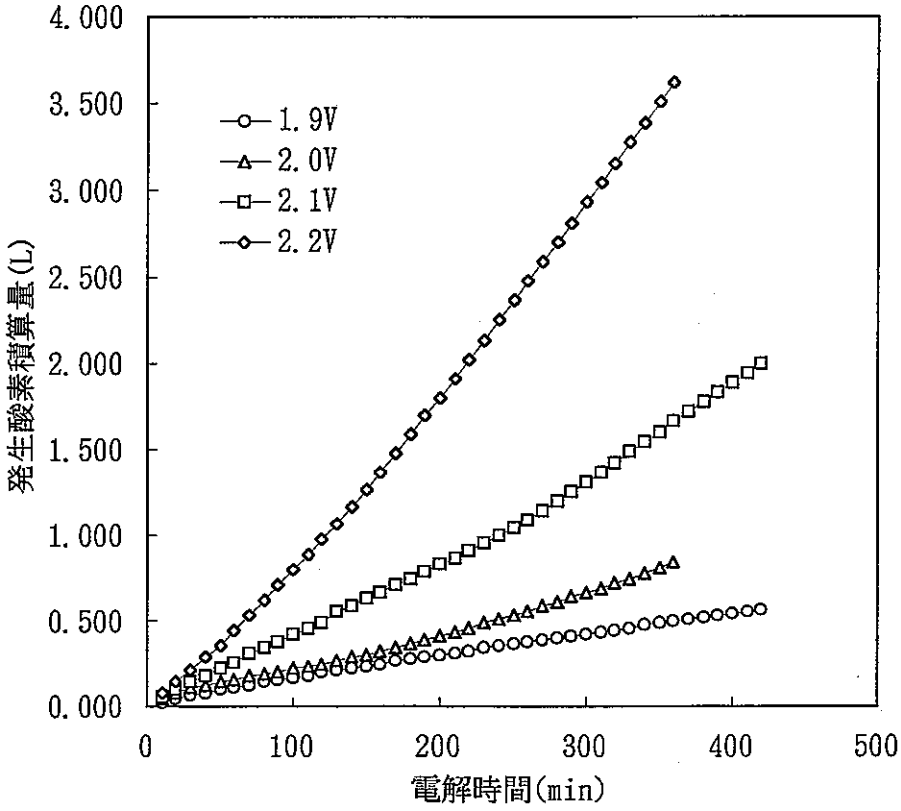


図4.6-2 電解電位と発生酸素積算量測定結果

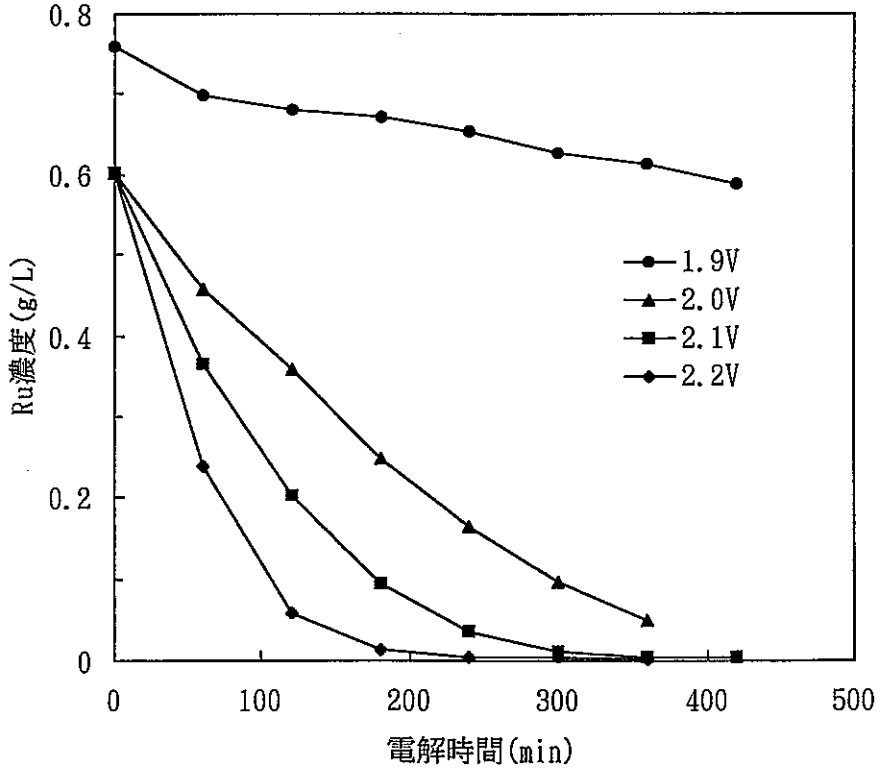


図4.6-3 電解電位による電解槽中のRu濃度変化

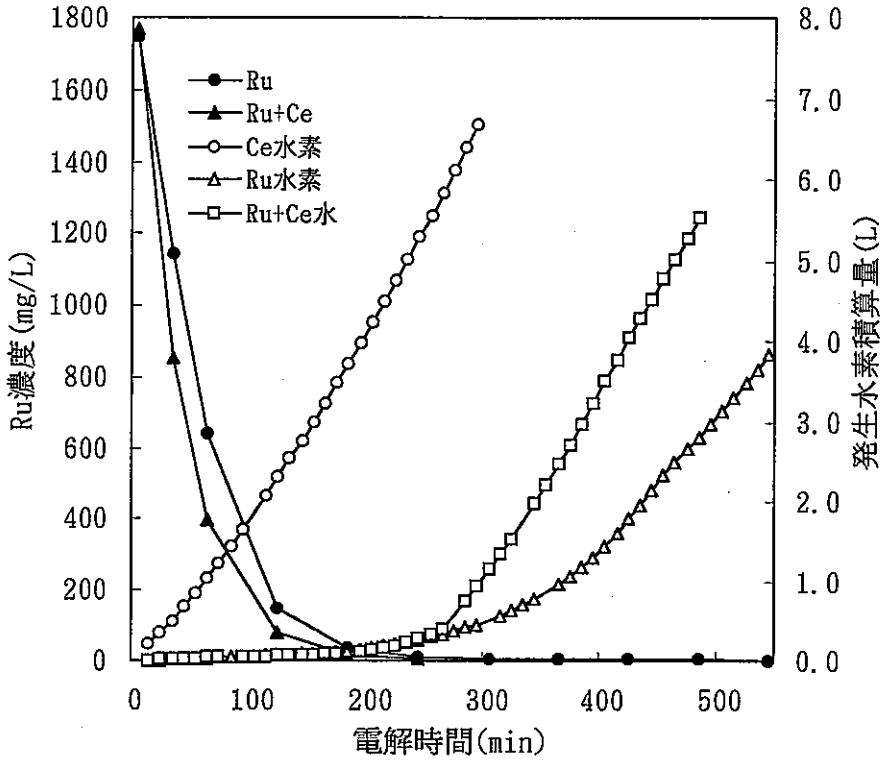


図4.6-4 共存元素と水素発生量の関係

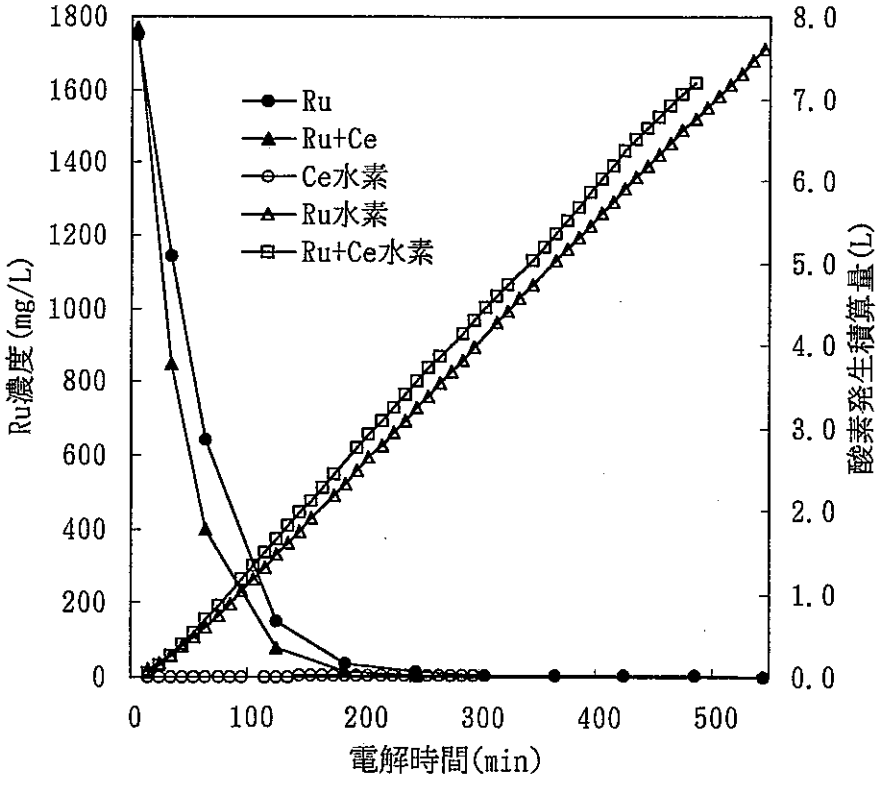


図4.6-5 共存元素と酸素発生量の関係

4.7 共存元素

高レベル廃液には電解分離の対象とするRuの他に様々な共存元素が混在し電解分離に大きく影響する。またRuの電解分離は廃液中の共存元素であるCe^{3+}が電解によりCe^{4+}に酸化され、Ru^{3+}を酸化する間接的な酸化反応である。同族のPdはRuの電解分離に顕著に妨害を与える事が確認されている。よって電解分離を行う際、共存する元素がRuの分離効率にどの様な影響を与えるのか、Ruと各共存元素をパラメータにした試験液を用いてRuの電解分離効率を調査を行った。

4.7.1 試験方法

(1) 共存元素の影響確認

① 試験操作

模擬廃液中成分元素の影響を確認するため、Ru1700mg/LとCe2000mg/Lの2.5規定硝酸溶液を基本組成とし、その溶液に12グループに分類した模擬廃液構成元素を添加し電解実験を行った。表4.7-1に元素分類と添加濃度および添加形態を示す。各元素は同族もしくは化学的性質の似ていると思われるグループに分類した。

② 試験条件

供試液： Ru1700mg/L, Ce2000mg/L, HNO_3 2.5N を基本組成とし、基本組成にそれぞれの共存元素を添加する。表4.7-1に供試液の分類および添加濃度を示す。

試験液量： 0.45L

電解条件： 対電極 白金線 1φ

作用極 白金網 (表面積161cm^2)

参照極 銀塩化銀

定電流 2.0V

電解温度： 50℃

バブリング流量： 0.7L/min(Air)

吸収液： 1%エタノール/6N HCl 250ml×2

(2) Pd濃度の影響確認

① 試験操作

Ru分離を妨害するPdの濃度の影響を評価するために、Ru1700mg/L、Ce2000mg/Lの2.5N硝酸溶液を基本組成とし、その溶液にPd濃度を変化させ添加し電解実験を行った。各元素のRu分離に対する影響は、それぞれの条件のRu濃度の減少量を基本条件と比較し評価した。

前項の図4.1-1に示す試験装置を用いて、Ruの電解分離を行った。

② 試験条件

供試液： Ru1700mg/L, Ce2000mg/L, HNO_3 2.5N を基本組成とし、基本組成に下記の濃度のPdを添加する。

①900mg/L
②450mg/L
③225mg/L
④113mg/L
⑤ 50mg/L
⑥ 35mg/L
⑦ 20mg/L
⑧ 10mg/L

試験液量： 0.45L

電解条件： 対電極 白金線 1φ
作用極 白金網 (表面積 161cm^2)
参照極 銀塩化銀
定電流 2.0V

電解温度： 50℃

バブリング流量： 0.7L/min(Air)

吸収液： 1%エタノール/6N HCl 250ml×2

(3) 電解時の電位変化

① 試験操作

Ce^{3+}の硝酸溶液にPdなどの元素を共存させ、電解時の電位変化を測定し共存する元素の電位変化に与える影響を調べた。ここでCeに着目したのはRuの酸化は、陽極での直接酸化の他、陽極で生成したCe^{4+}による間接酸化も含まれていると推定されるからである。

試験装置を図4.7-1に示す。装置は３槽の電解槽により構成され、それぞれにRE（参照極）WE（作用極）CE（対照極）を配し、それぞれを塩橋により導通させる。３種類の槽に供試液を入れ、定電流電解により一定時間電解を行い、電解後のWEとRE間の電位変化を測定する。ここでWE、CEを別々の槽に設けたのは、電位変化測定中にWEの生成物とCEの生成物の酸化還元反応を抑えるためである。

② 試験条件

供試液： 基本組成(Ce^{3+}2000mg/L, 2.5N硝酸溶液)に共存元素(下記に示す)を添加する
共存元素(各試験毎に一元素添加)

①Pd^{2+}900mg/L
②Rh^{3+}350mg/L
③Sr^{2+}770mg/L
④Ni^{2+}550mg/L
⑤Fe^{3+}4300mg/L
⑥Cr^{3+}200mg/L

液量： 50ml

液温： 室温

電解条件： 対電極 白金線 1φ

作用極 白金網 (表面積 161cm^2)

参照極 銀塩化銀

定電流 80mA

電解時間 5min

(4) Ce^{4+}生成に対するPd濃度の影響

① 試験操作

電解時のCe^{4+}の生成量と共存元素の影響を調査するために、紫外・可視分光光度計のセル内に白金線の陰極と陽極を配しCe^{3+}とPd^{2+}を含む供試液を入れ、定電流電解を行いその時の吸光度の変化を連続的に測定した。Ce^{3+}の電解により生成したCe^{4+}は可視部に吸収を持つため吸光度の変化から生成量を測定した。尚電解時の電流密度および供試液量／電極面積比は前項4.7.1 の(1)共存元素影響試験と同等とした。

② 試験条件

供試液： 基本組成(Ce^{3+}2000mg/L, 2.5N-HNO_3溶液)にPdを添加する

①Pd濃度 200mg/L

② 100mg/L

③ 50mg/L

④ 20mg/L

⑤ 10mg/L

⑥ 無し

液量： 4ml

液温： 室温

電解条件： 対電極 白金線

作用極 白金線(コイル状)

定電流電流密度 12.4mA/cm^2

4.7.2 試験結果

(1) 共存元素影響確認試験

表 4.7-5 及び図 4.7-2 に各試験条件での電解槽中の Ru 濃度変化を示す。

図4.7-2よりRu分離に影響を与えている元素、およびその影響度合いは、定性的にはPd>>Mn=Moで有る事を確認した。

その中でも特にPdの妨害が顕著であり、360minの電解でRuは初濃度1600mg/L対し1500mg/L程度とほとんど減少していない。Mo、Mnに対しては、ほぼ同様に360minの電解により、Ru濃度は1600mg/Lから600mg/L程度まで減少し、その傾きから推定すると、電解を進めることによりさ

らに減少すると考えられる。その他の元素はRhの若干の妨害が観られるものの、大きな影響を与えていない。

また、MnについてはTcの模擬元素として添加しているため実際の廃液中には含まれていなが、同族元素であるTcが妨害を与える事が予想される。

Ru分離に対するPdの妨害が著しいことから、さらにPdの共存濃度による影響を調査した。

表4.7-6、図4.7-3にPd濃度を変化させた時の電解槽中のRu減少挙動を示す。Pd濃度を900mg/Lから10mg/Lまで減少させるに従い、Ruの減少速度はPdを含まない条件に近くなり、10mg/Lの濃度ではほぼ影響がなくなる。またこの時のPd濃度の変化を図4.7-4に示す。図より360minの電解によりPdは陰極に析出し全ての条件で電解槽中の濃度が約1/2に減少している事が分かる。

以上の結果について360min後の電解液中のRu濃度と添加したPd濃度の関係を図4.7-5に示す。前述の様にこの濃度は360minの電解後に約1/2に減少している。この図よりバラツキは認められるが、Pd濃度が100mg/L以上の条件では残存するRu濃度は一定値（約1200mg/L）を示し、Pd濃度50mg/L以下の条件ではPd濃度が減少するに従い、残存するRu濃度も直線的に減少している。

これらの事からRuの分離に対するPdの妨害は、Ru1700mg/Lに対しPd100mg/L（モル比17:1）以上で、ほぼ一定となることが分かった。換言すれば、Pdの妨害を抑制するためにはPd濃度を減少させ、Ru：Pdモル比を17:1以下にする必要がある。

(2) 電解時の電位変化

硝酸溶液中のCe^{3+}は電解によりCe^{4+}を生成し、この時の電位変化はCe^{3+}の0.8VからCe^{4+}の電位1.4Vに上昇する（SSE：銀塩化銀電極による値、以後電位は全てSSEで示す）生成したCe^{4+}は還元性物質が存在しない限り数日間は安定に存在する[10]。

$$\underset{(0.8V)}{Ce^{3+}} \xrightarrow{\text{電　解}} \underset{(1.4V)}{Ce^{4+}} + e^-$$

表4.7-7,図4.7-6に試験結果を示す。上述の様にCe^{4+}を含む硝酸溶液では電解後の電位は1.4Vのまま変化しない。Pdイオンを共存させた条件では、同様な操作で一時的に電位は1.4Vまで上昇するが、電解を停止すると急速に元の電位まで降下した。またCe^{4+}を生成させた後、Pdを添加すると15分後に電位は元の電位まで降下した。

Pd以外の元素Sr^{2+}、Ni^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}の実験では、このような電位の降下は認められないため、この電位の降下、即ちCe^{4+}の還元はPdによる作用であることが推定される。

(3) Ce^{4+}生成に対するPdの影響

（2）項で示したように、Ce^{3+}を電解酸化する事によりCe^{4+}が生成し電位変化などが起こる。このCe^{4+}は硝酸溶液中で橙黄色を呈しているため可視部に吸収を持つ。この吸収を視外・可視分光光度計により測定する事により液中のCe^{4+}の濃度を定量することが出来る。そこで試験方法で述べたように、Ce^{3+}溶液を満たした視外・可視分光光度計のセル内に白金線の陰極と陽極

を配し、定電流電解を行いその時の吸光度の変化を連続的に測定する事により、Ce^{4+}生成量を測定した。

Ce^{4+}の生成量を測定するに当たり予め、Ce^{4+} ($Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$) の試薬を用いて検量した。

図4.7-7に試験結果を示す。横軸に電解時間、縦軸に生成したCe^{4+}の濃度を示す。

図よりPdの共存しない条件および10mg/L共存の条件では100minの電解により添加したCe^{3+}の90%以上が酸化され、1900mg/LのCe^{4+}が生成した。20mg/Lの条件では80%が酸化された。50mg/Lの条件では40minごろまではCe^{4+}の生成が認められるが、その後還元され濃度が低下した。100mg/Lの条件ではその傾向はより顕著で有り、更に200mg/LまでPdの共存量が増えるとCe^{4+}は完全に生成しない。

以上の事からPdが電解中に50mg/L以上共存すると、Ce^{3+}の酸化が抑制され、また一度生成したCe^{4+}は還元されることが分かった。

表4.7-1　元素分類および添加濃度

分類	元素組成	濃度(mg/L)	添加形態
基本組成	Ru	1710	Ru硝酸溶液
	Ce	2110	$Ce(NO_3)_3$
	H^+	2.5N	HNO_3
基本組成 ＋Ｃｐ	Fe	4340	$Fe(NO)_3$
	Cr	205	$Cr(NO)_3$
	Ni	550	$Ni(NO)_2$
基本組成 ＋ｱﾙｶﾘ ｱﾙｶﾘ土類	Na	22600	$NaNO_3$
	Rb	311	$RbNO_3$
	Cs	2140	$CsNO_3$
	Sr	769	$Sr(NO_3)_2$
	Ba	1340	$Ba(NO_3)_2$
基本組成 ＋Ag, Cd	Ag	37	$AgNO_3$
	Cd	52	$Cd(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$
基本組成 ＋Sn, Se, Te	Sn	39	$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$
	Se	43	H_2SeO_4
	Te	456	$H6TeO_6$
基本組成 ＋Zr	Zr	3290	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
基本組成 ＋Mo	Mo	2940	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$
基本組成 ＋Mn	Mn	720	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Tc代替元素)
基本組成 ＋Rh	Rh	349	硝酸溶液
基本組成 ＋Pd	Pd	921	硝酸溶液
基本組成 ＋希土類	Y	433	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
	La	1100	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
	Pr	1050	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
	Nd	3610	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
	Sm	769	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
	Eu	121	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
	Gd	61	$Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

表4.7-2　Ｒｕ除去に与える共存元素の影響(電解槽中Ｒｕ濃度)

(mg/L)

電解液組成 時　間 (min)	基本組成	基本組成 +Ｃｐ	基本組成 + アルカリ アルカリ土類	基本組成 +Ag, Cd	基本組成 +Sn, Se+Te	基本組成 +Zr
0	1701	1643	1518	1721	1626	1581
60	758	928	757	775	920	938
120	91	209	251	190	299	326
180	11	40	127	35	61	112
240	ND	9	37	ND	13	40
300	ND	ND	5	ND	ND	ND
360	ND	ND	ND	ND	ND	ND

電解液組成 時　間 (min)	基本組成 +Mo	基本組成 +Mn	基本組成 +Rh	基本組成 +Pd	基本組成 +希土類
0	1531	1382	1686	1665	1600
60	1157	1218	1249	1648	608
120	924	1021	593	1606	93
180	772	860	146	1598	18
240	663	732	46	1578	4
300	567	633	16	1559	ND
360	488	563	8	1534	ND

表4.7-3 Ru除去に対するPd添加濃度の影響（電解槽中のRu、Pd濃度変化）

時間 (min)	Pd添加濃度 無し		Pd添加濃度 10mg/L		Pd添加濃度 20mg/L	
	Ru濃度 (mg/L)	Pd濃度 (mg/L)	Ru濃度 (mg/L)	Pd濃度 (mg/L)	Ru濃度 (mg/L)	Pd濃度 (mg/L)
0	1701	—	1566	7.8	1652	17.4
60	758	—	717	6.3	1042	14.3
120	91	—	405	4.8	659	12.5
180	10	—	209	4.4	516	11.2
240	0	—	107	3.7	438	10.2
300	—	—	58	3.4	349	9.2
360	—	—	32	2.6	242	7.9

時間 (min)	Pd添加濃度 35mg/L		Pd添加濃度 50mg/L		Pd添加濃度 113mg/L	
	Ru濃度 (mg/L)	Pd濃度 (mg/L)	Ru濃度 (mg/L)	Pd濃度 (mg/L)	Ru濃度 (mg/L)	Pd濃度 (mg/L)
0	1570	32.3	1605	45.4	1609	95.8
60	974	27.9	1149	40.9	1489	82.8
120	857	25.6	978	36.7	1357	74.3
180	848	23.4	992	33.4	1233	61.8
240	842	21.5	1004	29.6	1152	52.1
300	838	19.7	1016	25.8	1042	44.7
360	825	18.3	1044	23.2	943	37.2

時間 (min)	Pd添加濃度 225mg/L		Pd添加濃度 450mg/L		Pd添加濃度 900mg/L	
	Ru濃度 (mg/L)	Pd濃度 (mg/L)	Ru濃度 (mg/L)	Pd濃度 (mg/L)	Ru濃度 (mg/L)	Pd濃度 (mg/L)
0	1566	—	1648	426.3	1664	—
60	1430	—	1585	378.4	1648	—
120	1472	—	1535	328.5	1606	—
180	1394	—	1485	285.3	1597	—
240	1282	—	1462	254.6	1577	—
300	1253	—	1444	223.5	1558	—
360	1200	—	1433	194.0	1533	—

（—未分析）

表4.7-4　Ce^{4+}生成後の電位変化に対する共存元素の影響

No.	電解液 組成	電解操作 （条件、操作手順）	電位変化		
			電解前	電解直後	変化
①	Ce^{3+} 2000mg/L　2.5N-HNO_3溶液	定電流 80mA 5min 電解後電位測定	0.8V	1.4V	1.4V →1.4V 変化無し
②	Ce^{3+} 2000mg/L Pd^{2+} 900mg/L 2.5N-HNO_3溶液	定電流 80mA 5min 電解後電位測定	0.8V	1.4V	1.4V →0.8V　急速に低下
③	Ce^{3+} 2000mg/L Pd^{2+} 900mg/L 2.5N-HNO_3溶液	定電流 80mA 5min 電解後Pd^{2+}添加電位測定	0.8V	1.4V	1.4V →0.8V　徐々に低下(15min)
④	Ce^{3+} 2000mg/L Sr^{2+} 900mg/L 2.5N-HNO_3溶液	定電流 80mA 5min 電解後電位測定	0.8V	1.4V	1.4V →1.4V　変化無し
⑤	Ce^{3+} 2000mg/L Ni^{2+} 900mg/L 2.5N-HNO_3溶液	定電流 80mA 5min 電解後電位測定	0.8V	1.4V	1.4V →1.4V変化無し
⑥	Ce^{3+} 2000mg/L Fe^{3+} 900mg/L 2.5N-HNO_3溶液	定電流 80mA 5min 電解後電位測定	0.8V	1.4V	1.4V →1.4V　変化無し
⑦	Ce^{3+} 2000mg/L Cr^{3+} 900mg/L 2.5N-HNO_3溶液	定電流 80mA 5min 電解後電位測定	0.8V	1.4V	1.4V →1.4V　変化無し

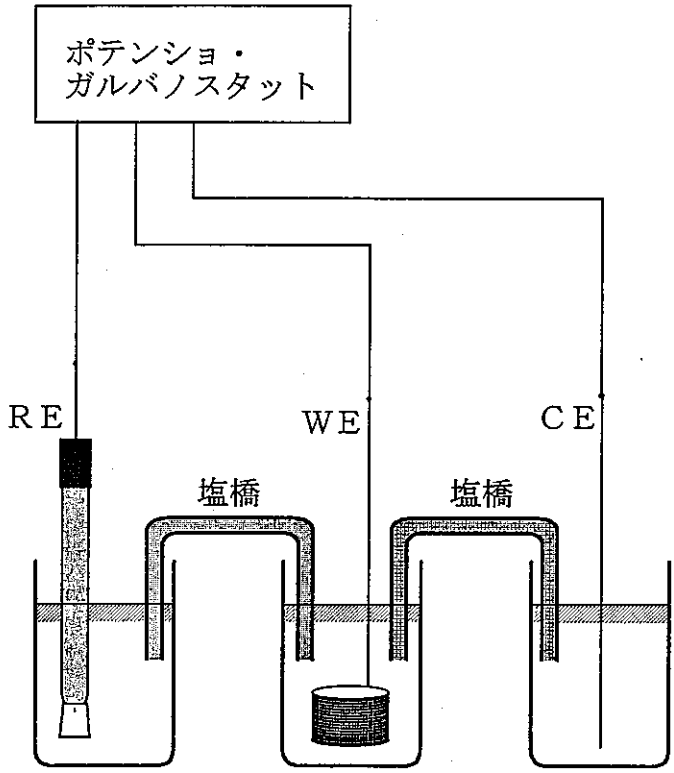


図 4.7-1　Ce の電位変化試験装置図

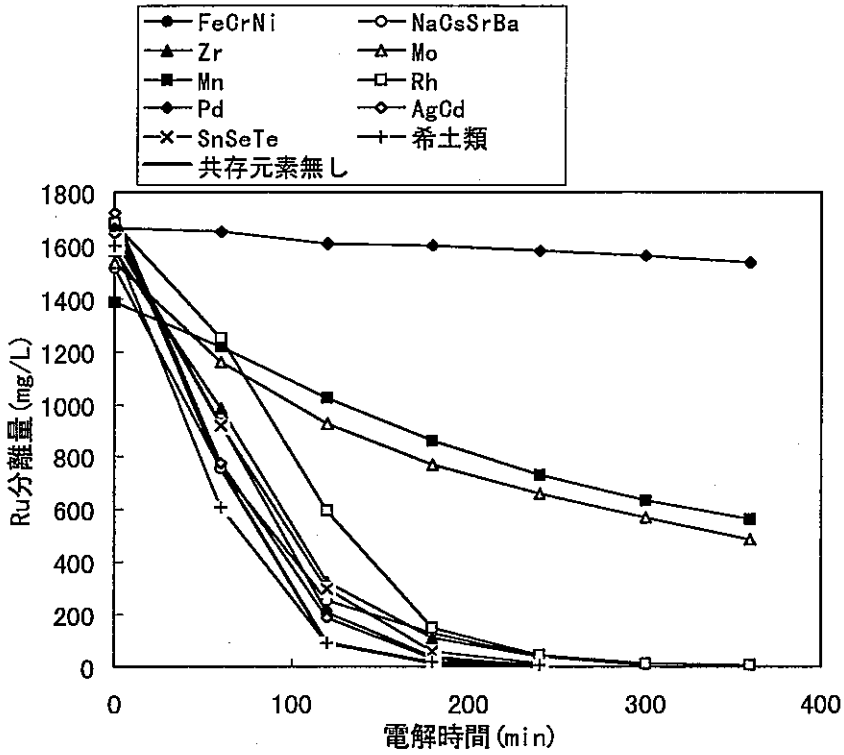


図4.7-2　Ru分離に対する共存元素の影響

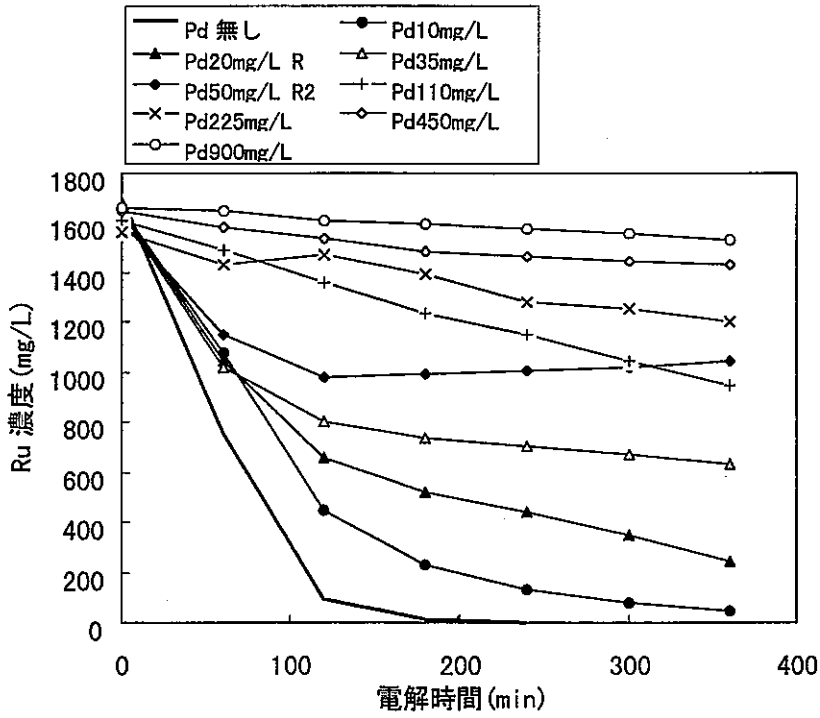


図 4.7-3　Ru 分離に対する共存 Pd 濃度の影響

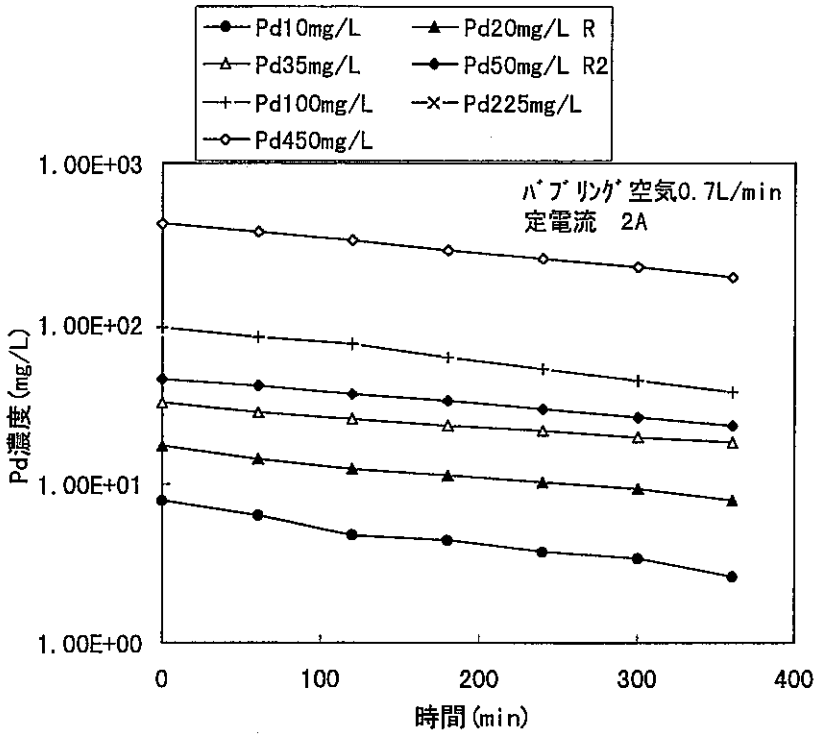


図4.7-4 Ru分離時のPd濃度変化

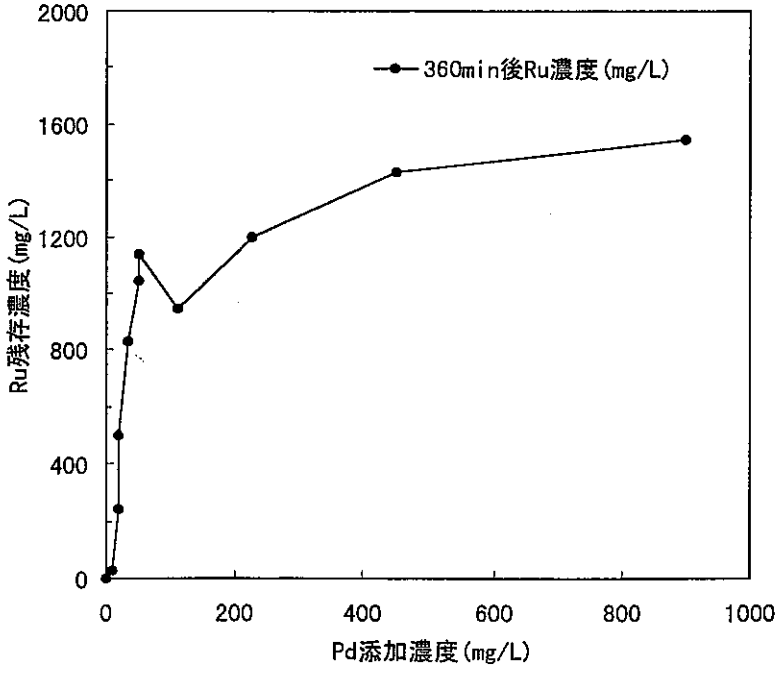


図4.7-5 Pd添加濃度に対するRu残存量

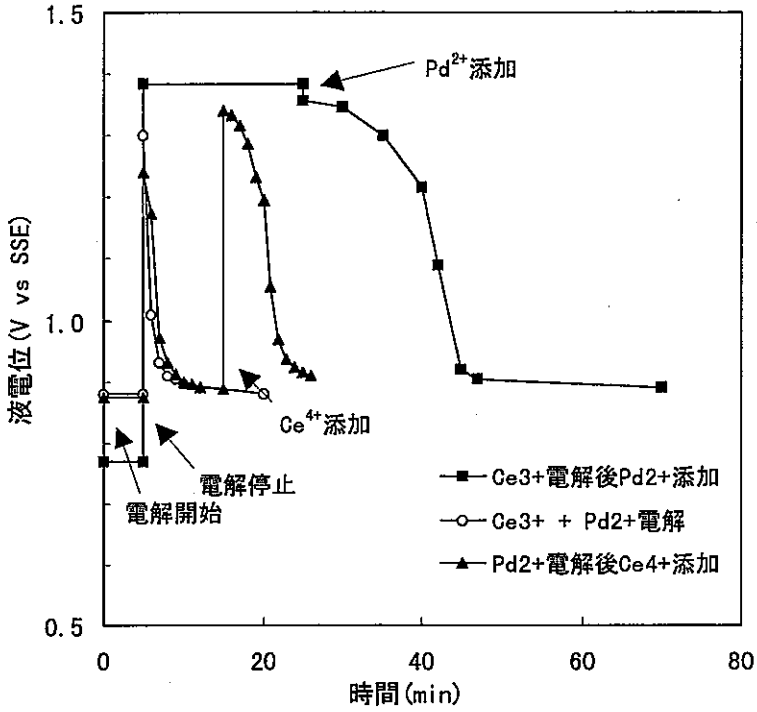


図4.7-6　Ce4+溶液へのPd添加後の電位変化

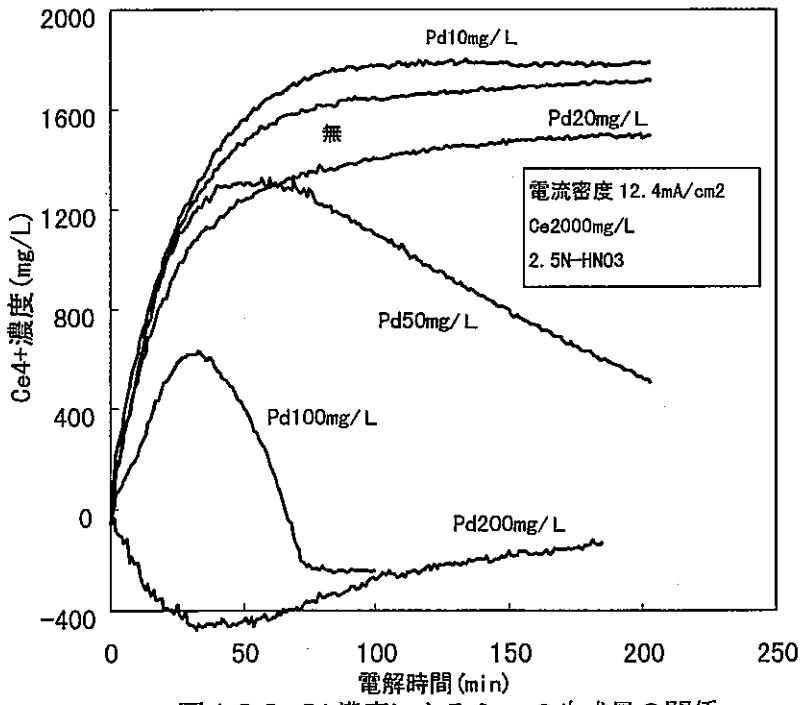


図4.7-7　Pd濃度によるCe4+の生成量の関係

4.8 揮発・溶存Ru形態調査

電解酸化によって揮発するRuの形態を調査するため、n-Dodecanで抽出されやすく揮発性のRu形態(主にRuO_4)[11]と、非抽出性のRu形態($Ru(NO_3)_3$等)[11]の測定を行い、電解中の模擬廃液に含まれる揮発しやすい形態のRu量を経時的に測定した。また、実際に揮発性のRuを捕集しUV・VISスペクトルを測定し形態確認を行った。

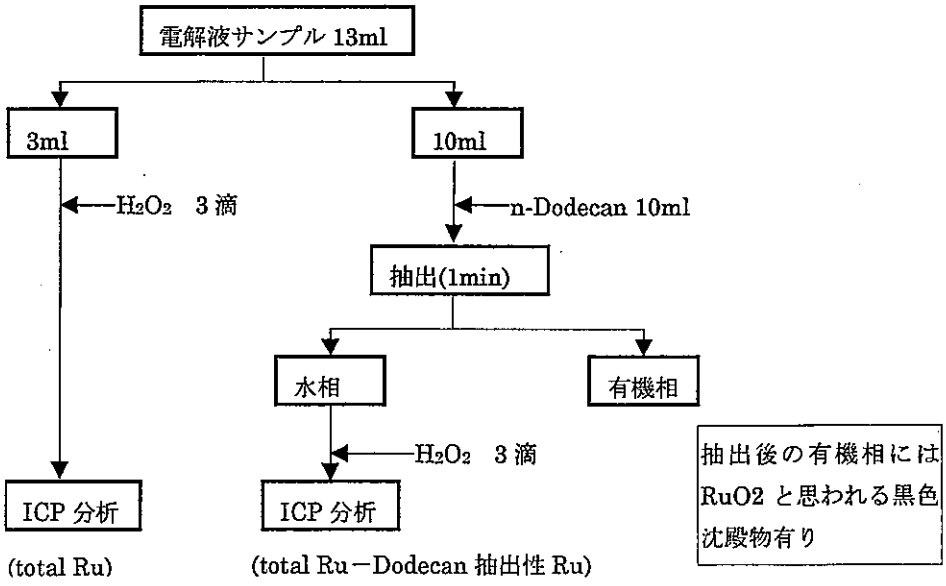
4.8.1 電解中の揮発性Ruの経時変化

(1) 試験操作

試験は前項4.4 バブリングの試験と同時に行い、電解中の模擬廃液に対して形態別のRuの測定を行った。試験パラメータは4.4項と同様にバブリング流量として試験を行った。試験条件は4.4項を参照。

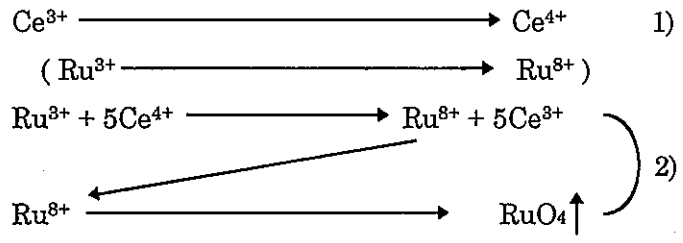
揮発せずに溶存しているRuO_4を分析するため、一定時間毎に電解槽からサンプリングしたサンプルに対してn-Dodecanによる抽出操作を行った。下記にサンプリング及び分析フローシートを示す。

サンプル中のRu^{3+}はCe^{4+}により酸化されRuO_4として揮発してしまうため、分析時にRu濃度を正しく評価できない。従ってTotal Ru量を測定するため、サンプルを分取し過酸化水素水 (H_2O_2)数滴を添加し、過剰のCe^{4+}をCe^{3+}に還元した後、ICPによりRu濃度を測定する。次に残ったサンプルにn-Dodecanを添加し約1分間激しく混合し、液中に存在するRuO_4をRuO_2 (黒色の沈殿物) に還元する。RuO_4は強酸化性物質であり、有機物と接触すると有機相中に移行し直ちにRuO_2に変化する[11][12]。最後にn-Dodecan抽出後残った水相に存在するRuO_4以外の形態のRuに対し、過酸化水素水(H_2O_2)数滴を添加した後、ICPによりRuを分析し、TotaL Ru量よりRuO_4以外の形態のRu量を差し引き、n-Dodecanに抽出されやすいのRuO_4を含むRuの量を分析した。



4.8.2　電解中の揮発性Ruの経時変化測定結果

表4.8-1、図4.8-1に各バブリング流量でn-Dodecanに抽出されたRuの濃度変化を示す。図よりバブリング流量が増えるに従いn-Dodecanに抽出されるRu（この条件ではRuO_4）が電解液中から減少していることが確認できる。

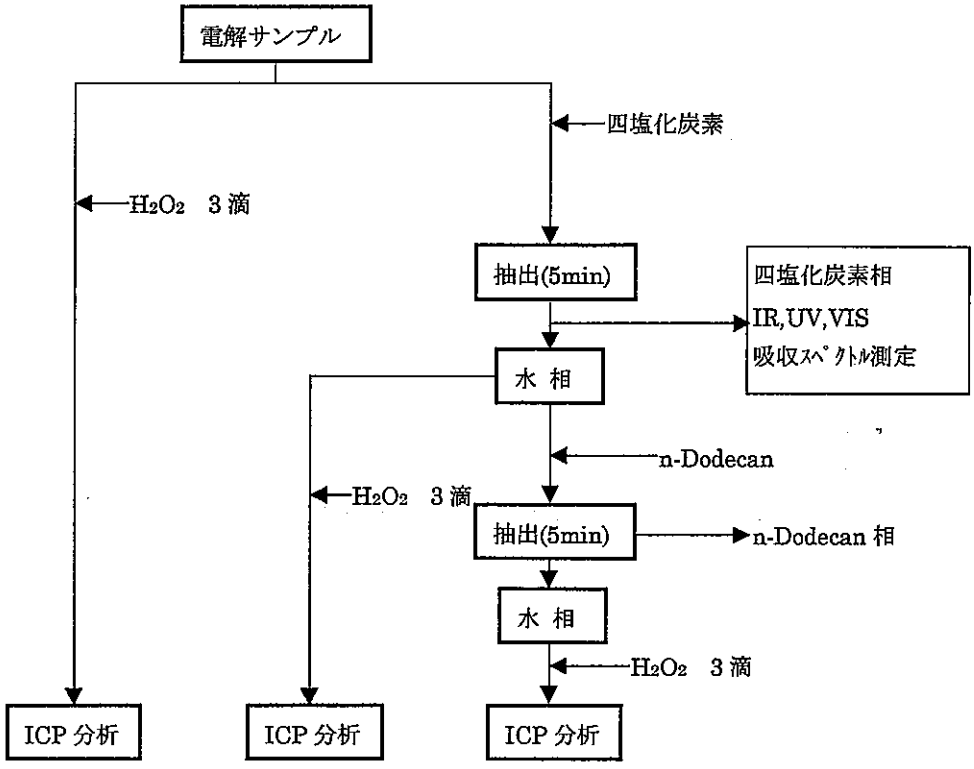


4.8.3　揮発Ru形態調査

試験方法は前項4.4　バブリングの試験と同様で、Airバブリングを0.4L/min条件で行った。

図4.8-2に示すように、揮発性Ru捕集用の四塩化炭素吸収液（氷冷）を設けた。揮発性Ru捕集は電解開始1時間後に行い、捕集時間は四塩化炭素が黄色を呈するまで（20～30分間）とした。供試液として模擬廃液とRu-Ce硝酸溶液を用いた。

形態分析用のサンプルは、電解槽よりサンプリングしたサンプルより四塩化炭素に抽出したもの、及び、電解により揮発したRuを氷冷した四塩化炭素に捕集したものを用いた。それぞれのサンプルは赤外分光光度計、紫外・可視分光光度計によりスペクトルを測定し、文献[13]と比較した。下記に分析フローを示す。



Ru 化学形態分析フロー

4.8.4 揮発 Ru 形態調査結果

図4.8-3～4に四塩化炭素吸収液及び抽出液のUV･VIS吸収スペクトルを示す。

四塩化炭素吸収液、抽出液ともRu-Ce硝酸溶液と模擬廃液SW-11Eについて測定を行ったが、どちらの測定結果もRuO_4のピークが認められた[11]。(赤外分光による測定も行ったが明確なピークパターンは得られなかったため、赤外領域でのRuO_4による吸収は無いと考えられる。)

表4．8－1 n-Dodecan抽出性Ru濃度変化

バブリング流量 (L/min)	時間 (min)	分析値 電解槽Ru (A)mg/L	分析値 抽出残Ru (B)mg/L	計算値 抽出性Ru (A-B)mg/L	計算値 抽出性Ru残存率 (A-B)/(A 0min)%
0	0	1708.0	1708.0	0.0	0.0
	60	1650.6	1491.2	159.3	9.3
	120	1524.1	1303.5	220.6	12.9
	180	1400.3	1157.8	242.5	14.2
	240	1272.6	942.3	330.2	19.3
0.1	0	1442.0	1442.0	0.0	0.0
	30	1426.3	1335.8	90.5	6.3
	60	1359.3	1248.5	110.8	7.7
	120	1142.5	969.8	172.8	12.0
	180	935.8	701.3	234.5	16.3
	240	624.3	389.3	235.0	16.3
	300	333.8	124.5	209.3	14.5
	360	161.2	45.0	116.2	8.1
0.4	0	1553.5	1553.5	0.0	0.0
	60	1294.3	1139.5	154.8	10.0
	120	1030.8	787.3	243.5	15.7
	180	677.0	505.3	171.8	11.1
	300	246.3	28.0	218.3	14.0
	360	28.3	10.6	17.7	1.1
0.7	0	1475.0	1475.0	0.0	0.0
	60	1248.3	1111.8	136.5	9.3
	120	924.8	756.3	168.5	11.4
	180	586.0	455.0	131.0	8.9
	240	335.5	231.4	104.1	7.1
	300	120.3	71.6	48.7	3.3
	360	20.6	11.2	9.4	0.6
0.7	0	1462.0	1462.0	0.0	0.0
	60	1266.8	1201.8	65.0	4.4
	120	973.5	877.8	95.8	6.5
	180	652.8	564.0	88.8	6.1
	240	381.0	257.5	123.5	8.4
	300	92.8	33.0	59.8	4.1
	360	15.9	9.2	6.7	0.5
1	0	1508.3	1508.3	0.0	0.0
	30	1354.5	1338.0	16.5	1.1
	60	1301.3	1237.5	63.8	4.2
	120	975.5	867.0	108.5	7.2
	180	611.0	509.3	101.8	6.7
	240	280.3	181.8	98.5	6.5
	300	33.3	15.1	18.2	1.2
	360	9.5	7.7	1.8	0.1
1.2	0	1499.3	1499.3	0.0	0.0
	30	1418.8	1387.5	31.3	2.1
	60	1285.0	1249.0	36.0	2.4
	120	963.0	921.0	42.0	2.8
	180	683.8	630.0	53.8	3.6
	240	502.3	440.9	61.4	4.1
	300	314.3	297.0	17.3	1.2
	360	188.4	164.7	23.7	1.6

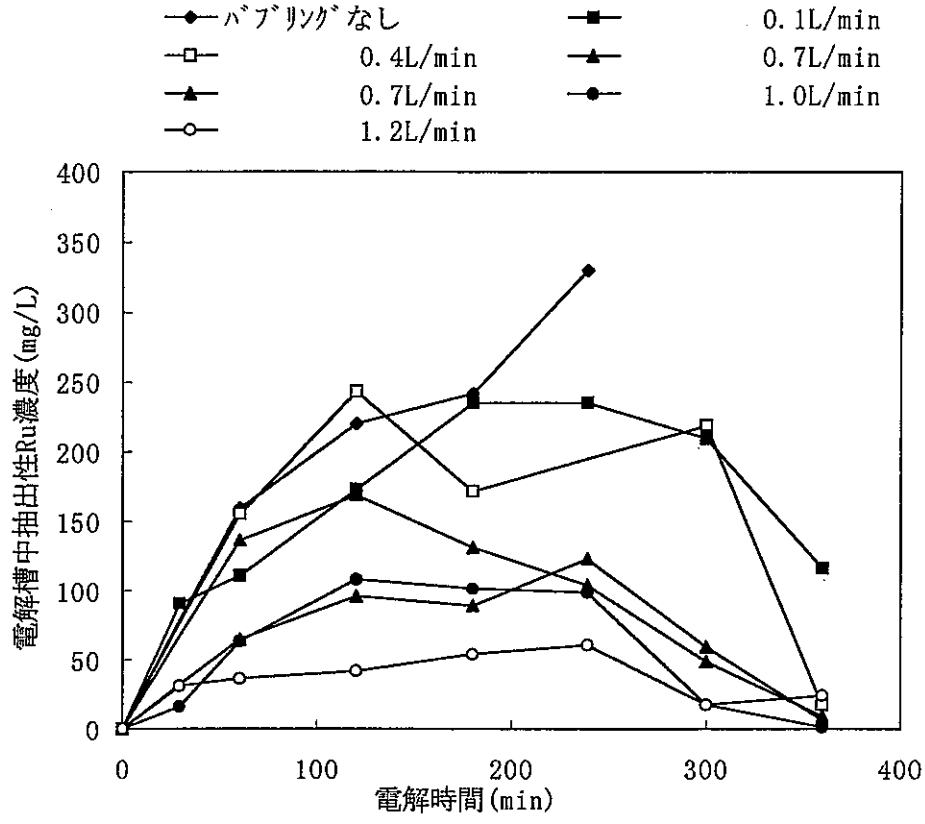


図4.8-1　バブリング流量と電解中の抽出性のRu濃度

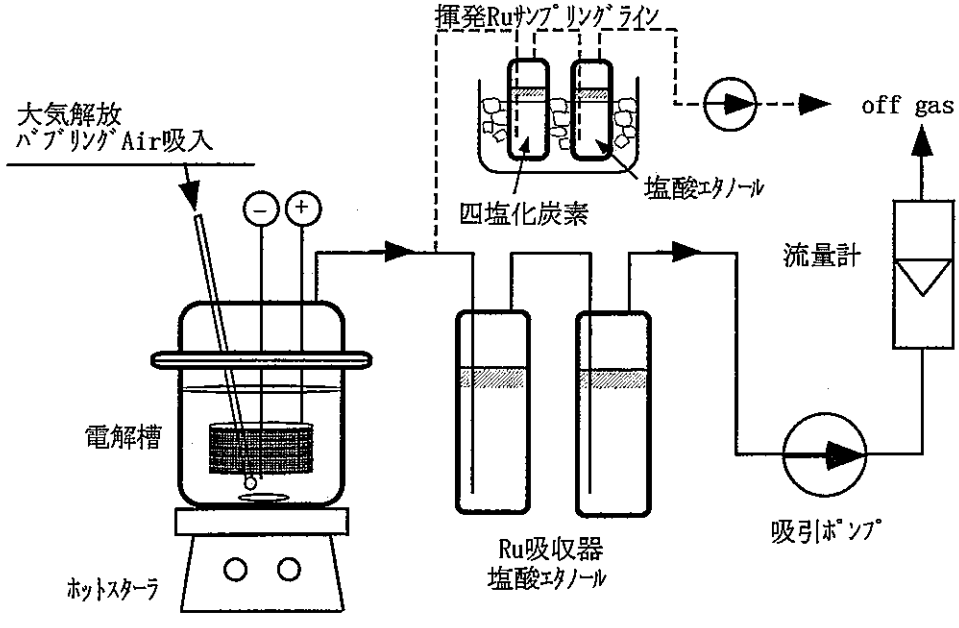


図 4.8-2　揮発 Ru 形態調査試験装置

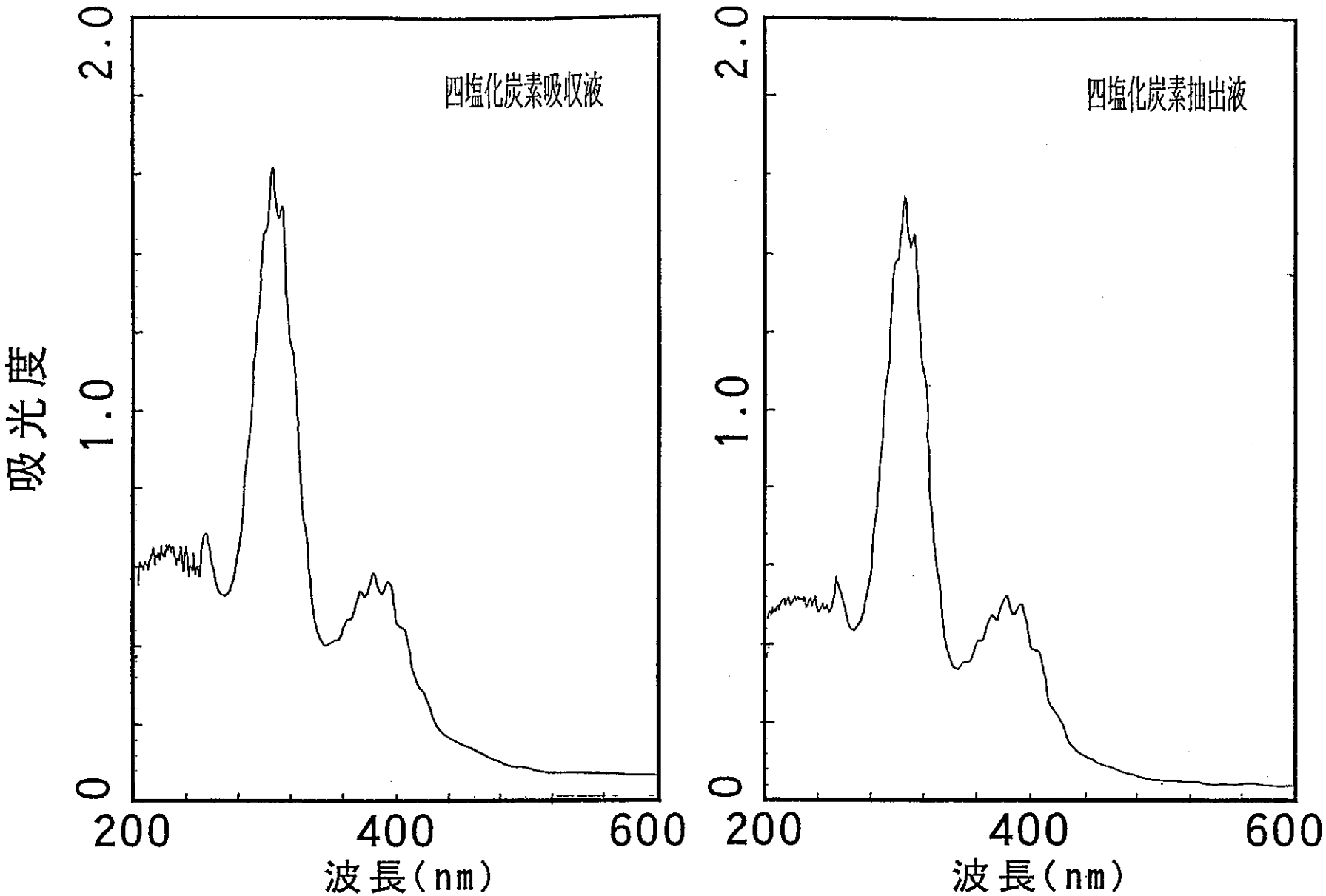


図 4.8-3　模擬廃液からの揮発及び抽出 Ru の四塩化炭素中での UV・VI の吸収スペクトル

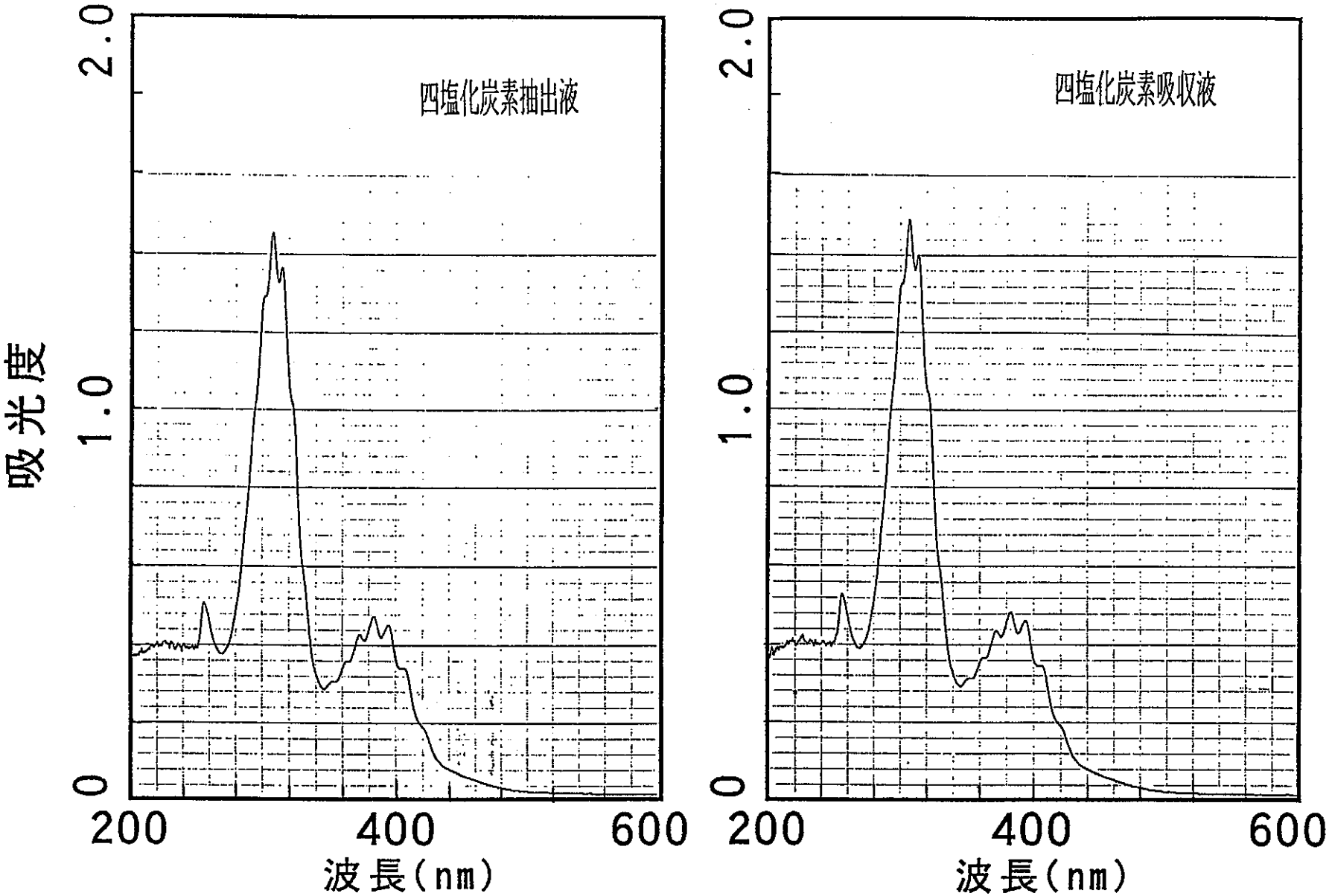


図 4.8-4　Ru-Ce 硝酸溶液からの揮発及び抽出 Ru の四塩化炭素中での UV・VI の吸収スペクトル

5. 段階分離の物質収支

前項の検討において得られてた適当な条件を用いて、高レベル模擬廃液から電解法により Pd、Ru を段階的に分離した場合の Pd, Ru 及びその他の廃液成分の移行収支について検討を行った。

5.1 Pd 分離(1 段目)

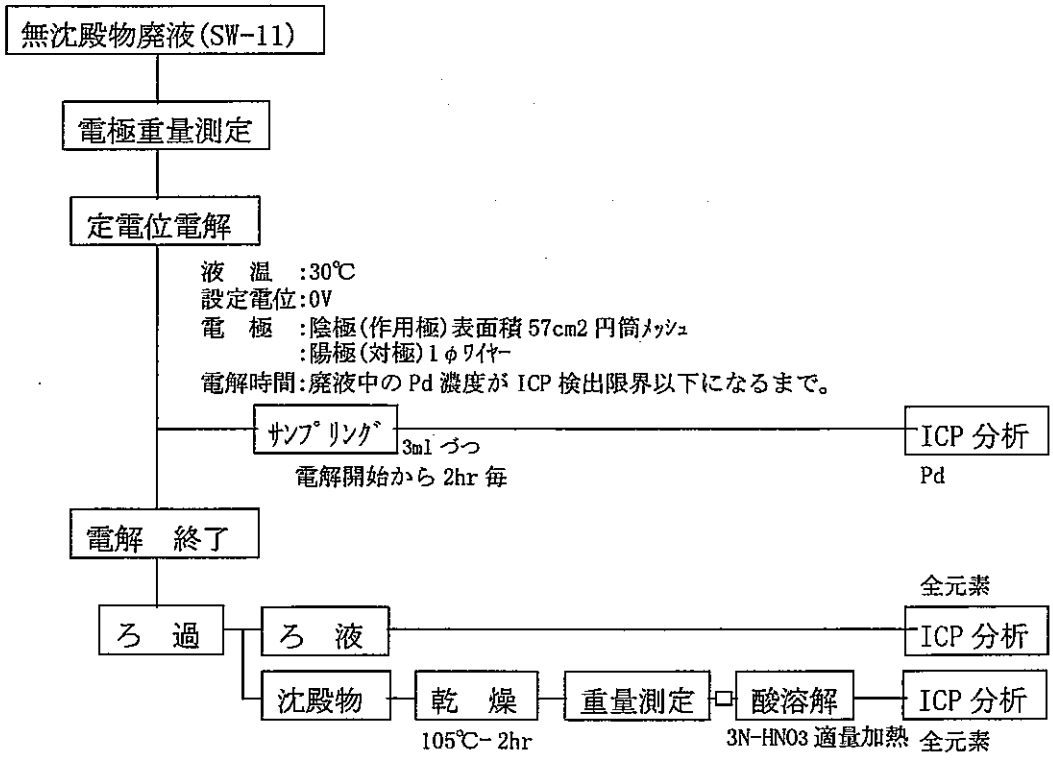
模擬廃液を 0.45μmでろ過した無沈殿廃液に対し定電位電解を行った。電解後の廃液、電極の析出物に対して全ての廃液成分の定量測定を行い、液中と析出物中の移行率を調査した。

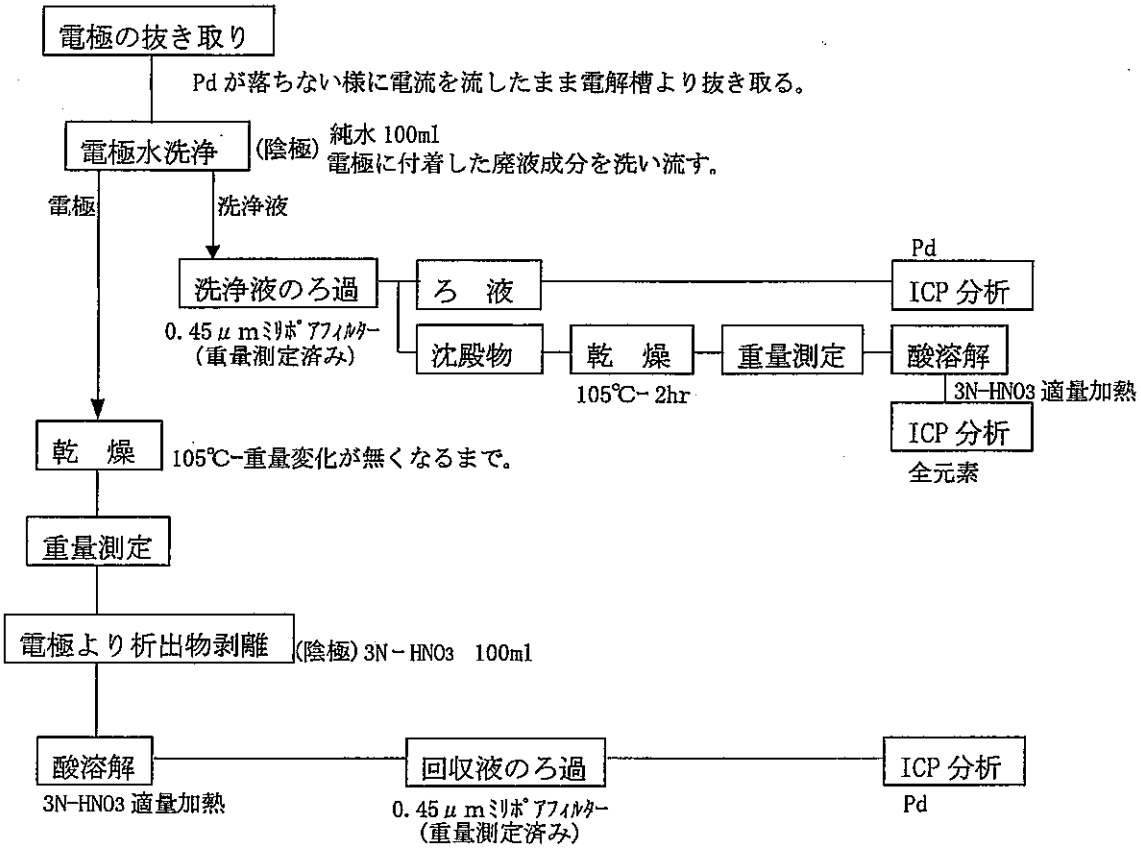
Pd 分離で使用した模擬廃液は、電極に析出した Pd が剥離して電解槽中に落ちた場合、沈殿物と混在すると回収が困難な為、あらかじめ沈殿物をろ過した模擬廃液を使用した。

5.1.1 試験方法

(1) 試験操作

試験装置を図 5.1-1 に示す。試験フローと析出物の回収フローを以下に示す。





(2) 試験条件

供試液 : 沈殿物を濾過したSW-11(表5.1-1参照)

試験液量 : 0.45L

電解条件 : 作用極 白金製三段リング(57cm^2)

対極 白金線(1φ)

参照極 銀塩化銀電極

定電位 0.0V

電解温度 : 30℃

雰囲気 : Arガス

ｵﾌｶﾞｽ吸引量 : 1L/min

電解槽 : 500ml用ｾﾊﾟﾗﾌﾞﾙﾌﾗｽｺ

電解時間 : Pd濃度が20ppm以下になるまで。

5.1.2 試験結果

電解分離による電解槽中のPd残留量の変化を図5.1-2に示す。表5.1-2にPd分離後の廃液及び析出物中の廃液成分の定量分析結果を示す。

表5.1-1 模擬廃液SW-11(沈殿物除去)分析結果

	模擬廃液SW-11 設定濃度 (mg/l)	模擬廃液SW-11(沈殿無し)0.45L 測定濃度 a (ppm)	希釈倍率 b	液中濃度 c (mg/l)	含有量 d (g)
Na	22550	-	-	-	-
Fe	4340	41.24	100	4123.52	1.86
Ni	550	46.97	10	469.71	0.21
Cr	210	18.65	10	186.50	0.08
P	39	1.70	10	17.02	0.01
Mn	720	6.63	100	663.38	0.30
Se	40	8.05	10	80.55	0.04
Sr	770	7.06	100	706.21	0.32
Y	430	38.56	10	385.64	0.17
Zr	3290	18.62	100	1861.87	0.84
Mo	2940	25.89	100	2588.87	1.16
Ru	*1710*	*1771.90*	*0*	*1771.90*	*0.80*
Rh	350	35.31	10	353.12	0.16
Pd	*920*	*857.24*	*0*	*857.24*	*0.39*
Ag	40	3.62	10	36.20	0.02
Cd	50	24.55	10	245.50	0.11
Sn	40	2.85	10	28.54	0.01
Te	460	39.32	10	393.23	0.18
Ba	1330	12.39	100	1239.04	0.56
La	1100	10.38	100	1038.05	0.47
Ce	8250	7.77	1000	7772.37	3.50
Pr	1050	25.02	100	2502.16	1.13
Nd	3610	33.79	100	3379.23	1.52
Sm	770	8.23	100	822.59	0.37
Eu	120	12.45	10	124.52	0.06
Gd	60	7.06	10	70.56	0.03

※ Naの分析は行っていない。
※ Ru,Pdについては標準添加法により分析している。

$c=a\times b$
$d=c\times 0.45L/1000$

表5.1-2　Pd分離時の物質収支
（模擬廃液SW-11を100%として比較）

SW-11(沈殿無し)液量450ml　0.9222% → -0.0777%減
試験後液量415ml+ｻﾝﾌﾟﾙ量15ml

	模擬廃液SW-11（沈殿無し）		Pd分離										Pd分離物質収支	
			Pd分離後の廃液			析出物洗浄液			析出物溶解液			ｻﾝﾌﾟﾙ補正		
	液中濃度 a (mg/l)	450ml当たりの含有量 b (g)	液中濃度 c (mg/l)	含有量 d (g)	e (%)	液中濃度 f (mg/l)	含有量 g (g)	h (%)	液中濃度 i (mg/l)	含有量 j (g)	k (%)	含有量 l (g)	含有量の合計 m (g)	n (%)
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	4205.36	1.8924	4344.20	1.8028	95.27	19.0900	0.0019	0.10	3.03	0.0003	0.02	-	1.8051	95.38
Ni	466.515	0.2099	487.87	0.2025	96.44	2.3400	0.0002	0.11	4.70	0.0005	0.22	-	0.2032	96.78
Cr	184.245	0.0829	190.96	0.0792	95.58	0.9450	0.0001	0.11	0.82	0.0001	0.10	-	0.0794	95.80
P	17.975	0.0081	17.67	0.0073	90.66	0.0600	0.0000	0.07	0.50	0.0001	0.62	-	0.0074	91.35
Mn	680.62	0.3063	706.30	0.2931	95.70	3.2360	0.0003	0.11	0.37	0.0000	0.01	-	0.2935	95.82
Se	78	0.0351	83.43	0.0346	98.64	0.1860	0.0000	0.05	70.68	0.0071	20.14	-	0.0417	118.83
Sr	719.29	0.3237	742.14	0.3080	95.15	3.4400	0.0003	0.11	0.36	0.0000	0.01	-	0.3084	95.27
Y	377.655	0.1699	394.68	0.1638	96.38	1.9200	0.0002	0.11	0.04	0.0000	0.00	-	0.1640	96.50
Zr	1916.04	0.8622	1991.65	0.8265	95.86	6.3870	0.0006	0.07	10.00	0.0010	0.12	-	0.8282	96.05
Mo	2678.15	1.2052	2744.54	1.1390	94.51	11.1500	0.0011	0.09	19.76	0.0020	0.16	-	1.1421	94.76
Ru	***1771.9***	***0.7974***	***1731.58***	***0.7186***	***90.12***	***7.9900***	***0.0008***	***0.10***	***32.26***	***0.0032***	***0.40***	-	***0.7226***	***90.63***
Rh	344.775	0.1551	372.50	0.1546	99.64	1.5620	0.0002	0.10	1.96	0.0002	0.13	-	0.1549	99.86
Pd	***857.24***	***0.3858***	***9.53***	***0.0040***	***1.03***	***9.7900***	***0.0010***	***0.25***	***3844.08***	***0.3844***	***99.65***	***0.0008***	***0.3893***	***100.93***
Ag	35.365	0.0159	37.48	0.0156	97.74	0.1800	0.0000	0.11	2.68	0.0003	1.68	-	0.0158	99.53
Cd	245.59	0.1105	256.85	0.1066	96.45	1.2780	0.0001	0.12	0.26	0.0000	0.02	-	0.1067	96.59
Sn	28.695	0.0129	29.85	0.0124	95.93	0.0700	0.0000	0.05	2.09	0.0002	1.62	-	0.0126	97.61
Te	393.23	0.1770	381.57	0.1584	89.49	2.0500	0.0002	0.12	135.03	0.0135	7.63	-	0.1721	97.23
Ba	1275.325	0.5739	1293.79	0.5369	93.56	5.9540	0.0006	0.10	0.92	0.0001	0.02	-	0.5376	93.68
La	1056.955	0.4756	1109.33	0.4604	96.79	4.8800	0.0005	0.10	0.83	0.0001	0.02	-	0.4609	96.91
Ce	7890.71	3.5508	8058.36	3.3442	94.18	37.8380	0.0038	0.11	0.55	0.0001	0.00	-	3.3481	94.29
Pr	2616.835	1.1776	2684.00	1.1139	94.59	11.8700	0.0012	0.10	1.55	0.0002	0.01	-	1.1152	94.70
Nd	3439.825	1.5479	3546.52	1.4718	95.08	16.4200	0.0016	0.11	2.33	0.0002	0.02	-	1.4737	95.20
Sm	830.775	0.3738	878.46	0.3646	97.52	3.9600	0.0004	0.11	0.51	0.0001	0.01	-	0.3650	97.64
Eu	121.57	0.0547	128.51	0.0533	97.49	0.6400	0.0001	0.12	0.04	0.0000	0.01	-	0.0534	97.61
Gd	70.61	0.0318	73.35	0.0304	95.80	0.3600	0.0000	0.11	0.00	0.0000	0.00	-	0.0305	95.91

※ Naは分析を行わなかった。
※ Ru,Pdについては標準添加法により分析している。

洗浄液重量(g)	析出物重量(g)
0.0154	0.4135

b=b×液量0.45L/1000
d=c×液量0.415L/1000
e=(d/b)×100
g=f×洗浄液量0.1L/1000
h=(g/b)×100
j=f×洗浄液量0.1L/1000
k=(j/b)×100

m=d+g+j
n=m/c×100

析出物洗浄液→　電解終了後、電解槽から析出物が付着した電極を取り出し、廃液成分を洗い流した液。
析出物溶解液→　乾燥させた析出物を3N-HNO_3で溶解した液。

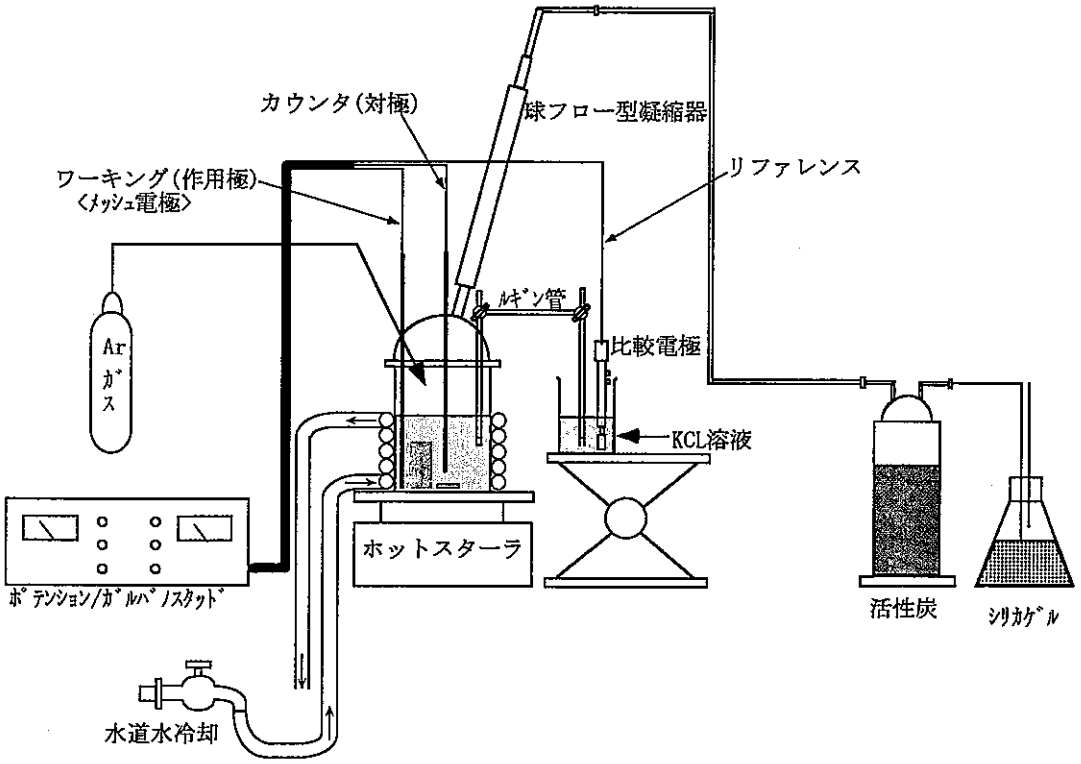


図 5.1-1　試験装置

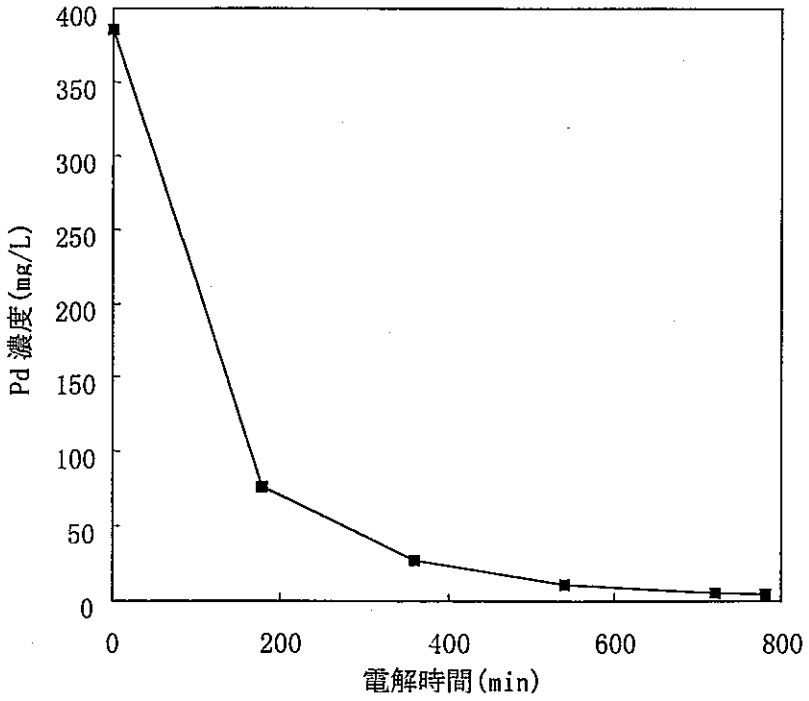


図 5.1-2　電解槽中の Pd 残留量

5.2 Ru 分離(2 段目)

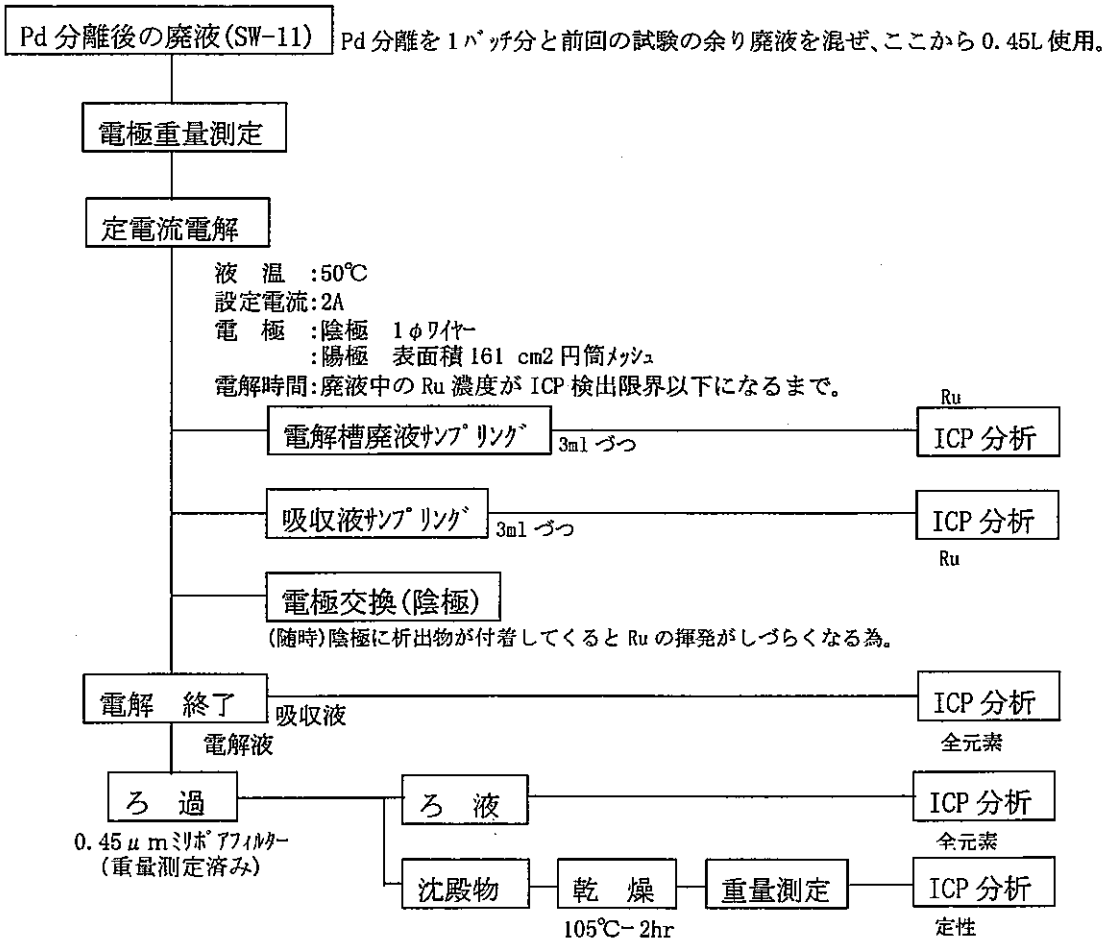
Pd の電解分離後の模擬廃液に対し、Ru を分離するため定電流電解を行った。Ru 回収液中の Ru 量を測定するとともに、Ru ガスが接触する試験容器の壁面及び、Ru 分離後の廃液に対し全ての廃液成分の定量分析を行い、成分の移行調査を行った。

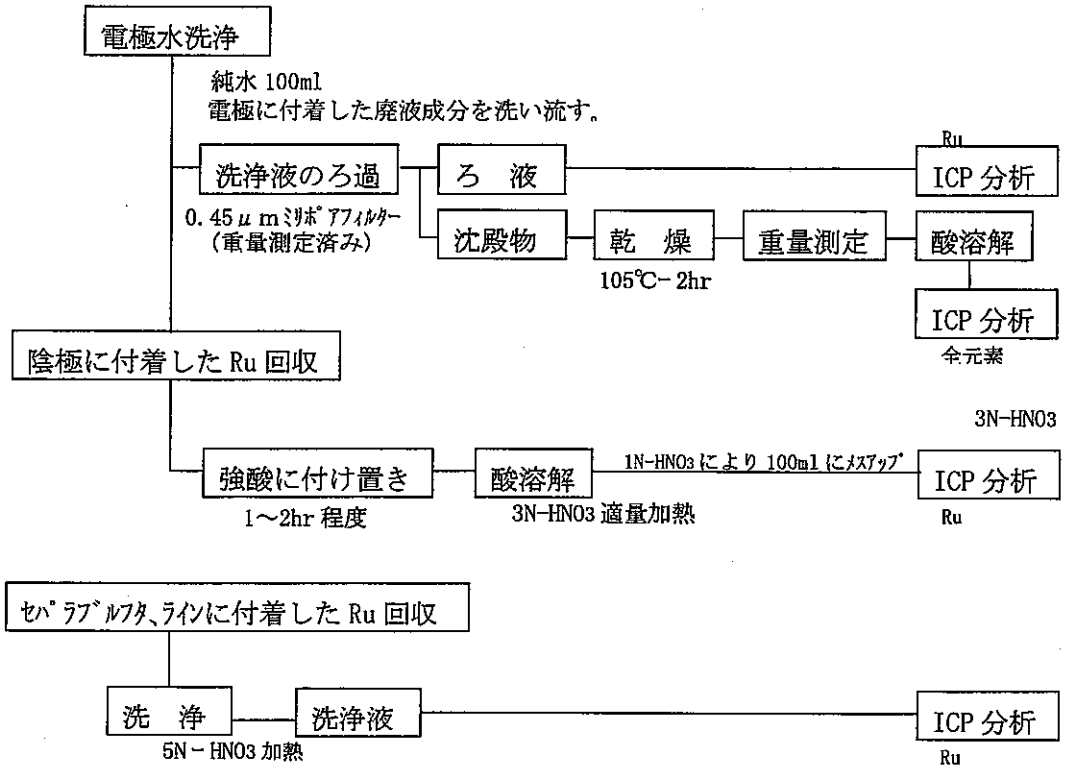
Ru 分離の廃液は、Pd 分離までの段階で廃液の液量がサンプリング等で減少するため、沈殿物を除去した模擬廃液から同操作で Pd 分離を行った他の廃液を混合し、Ru 分離の供試液として用いた。

5.2.1 試験方法

(1) 試験操作

試験装置を図 5.2-1 に示す。試験フローと Ru ガスが接触したセパラブルフラスコ蓋と、陰極析出物の分析フローを以下に示す。





(2) 試験条件

供試液 ： Pd の電解分離後の模擬廃液(表 5.2-1 参照)

試験液量： 0.45L

電解条件： 作用極 白金網(161cm^2)

対 極 白金線(1φ)

参照極 銀塩化銀電極

定電流 2.0A

電解温度 50℃

バブリング流量 1L/min

Ru 吸収液 1%エタノール/6N HCl 250ml×2 本

雰囲気 ： Ar ガス

電解槽 ： 500ml 用セパラブルフラスコ

電解時間： Ru 濃度が 20ppm 程度になるまで。

5.2.2 試験結果

Ru 電解分離試験における電解槽及び Ru 回収液中の Ru 量の経時変化を図 5.2-2 に示す。試験開始から電解時間 14hr までは陰極を交換しなかった為、陰極に析出物が付着して Ru 分離速度が遅くなった。その後 14hr 以後は 3hr おきに陰極を交換した結果、Ru 分離速度が回復した。

表5.2-1 混合廃液(Ru分離試験使用廃液)分析結果

	模擬廃液SW-11	Pd分離後廃液(Ru分離試験用廃液)0.45L			
	設定濃度	測定値	希釈倍率	濃度	含有量
	(mg/l)	a (ppm)	b	c (mg/l)	d (g)
Na	22550	–	–	–	–
Fe	4340	43.92	100	4391.69	1.89
Ni	550	5.13	100	512.52	0.22
Cr	210	19.68	10	196.80	0.08
P	39	1.73	10	17.25	0.01
Mn	720	7.00	100	700.34	0.30
Se	40	0.83	100	82.95	0.04
Sr	770	7.44	100	743.99	0.32
Y	430	39.47	10	394.66	0.17
Zr	3290	19.65	100	1964.77	0.84
Mo	2940	27.59	100	2759.31	1.19
Ru	*1710*	*1828.38*	0	*1828.38*	*0.79*
Rh	350	35.99	10	359.90	0.15
Pd	*920*	*0.86*	*10*	*8.64*	*0.00*
Ag	40	3.78	10	37.78	0.02
Cd	50	25.80	10	257.96	0.11
Sn	40	2.94	10	29.39	0.01
Te	460	35.66	10	356.63	0.15
Ba	1330	13.42	100	1342.07	0.58
La	1100	11.08	100	1108.23	0.48
Ce	8250	8.04	1000	8035.71	3.46
Pr	1050	27.00	100	2699.75	1.16
Nd	3610	36.19	100	3618.62	1.56
Sm	770	8.75	100	874.91	0.38
Eu	120	12.84	10	128.40	0.06
Gd	60	7.32	10	73.18	0.03

※ Naの分析は行っていない。
※ Ru,Pdについては標準添加法により分析している。

c=a×b
d=c×0.43L/1000

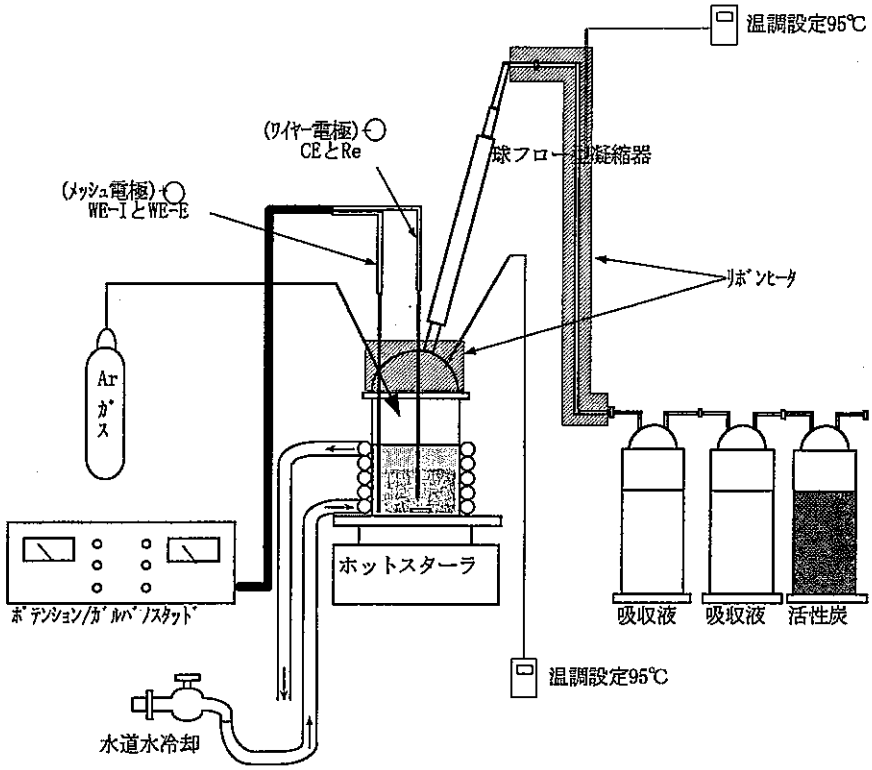


図 5.2-1　Ru 電解試験装置

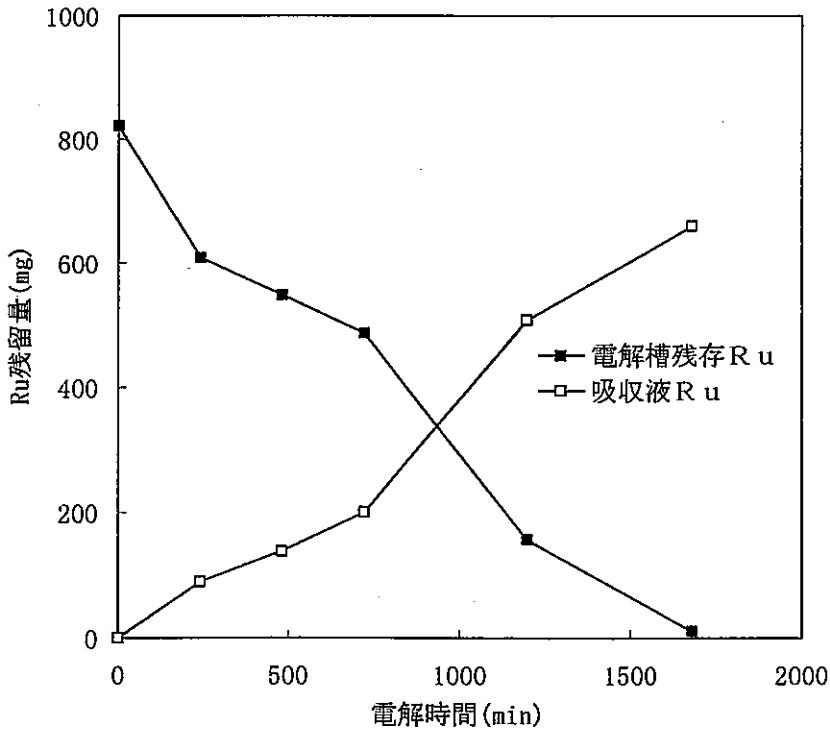


図5.2-2　電解槽及び吸収液中のRu量

5.3 物質収支

5.3.1 Pd分離時の各元素の物質収支

表5.1-2より分析誤差、重量測定誤差等により100%を越えてしまっている元素があるが、Pdの物質収支は100%近い値であった。

Pd以外元素の結果は、Pd分離後の廃液でP, Teが10%程度減少し、Teについては電極の析出物中にも定量され廃液中から移行したことが分かる。図5.3-1～3にPd及びRu分離後の模擬廃液中の元素濃度の変化率を示す。

5.3.2 Ru分離時の各元素の物質収支

表5.2-2よりRuは約89%がRu吸収液で捕集され、約3.44%がﾌﾗｽｺ内(Ru分離した廃液, 陰極析出, ﾌﾗｽｺ上蓋付着, 沈殿物内)に残った、約3%がサンプリングロスで、Ruの物質収支は96%であった。Ru分離試験での電解槽内の沈殿物については、分析の都合上Ruのみ定量分析を行っており、その他の元素についてはおおよその定量分析の値で物質収支の値には含められなかった。沈殿物にはFe, Mn, Moが多く図5.3-1～3からも分離後の液中濃度が少なくなっていることで確認できる。陰極(対極)析出物にはTeが多く含まれており、廃液中から減っていることが確認できる。

物質収支試験でのPd, Ruの不明量は、Pd分離が物質収支100%で不明Pd量は0%、Ru分離試験では物質収支95.95%で不明Ru量は4.05%であった。

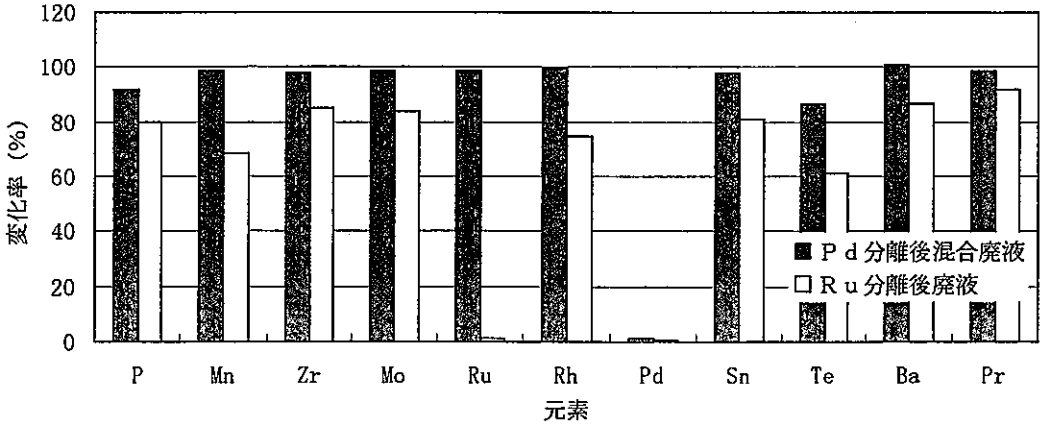


図5.3-2 模擬廃液SW-11からのPd, Ru分離時の元素変化率（変化の有った元素）

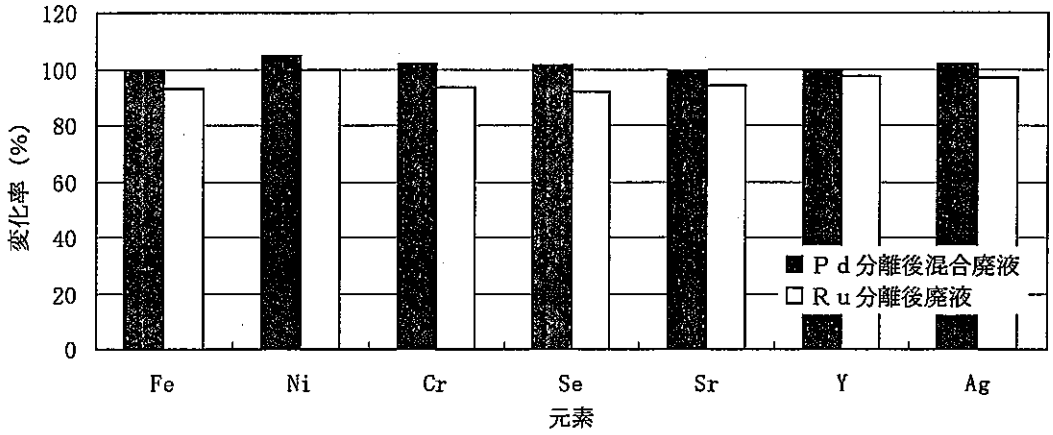


図5.3-3　模擬廃液SW-11からのPd, Ru分離時の元素変化率（変化の無かった元素）

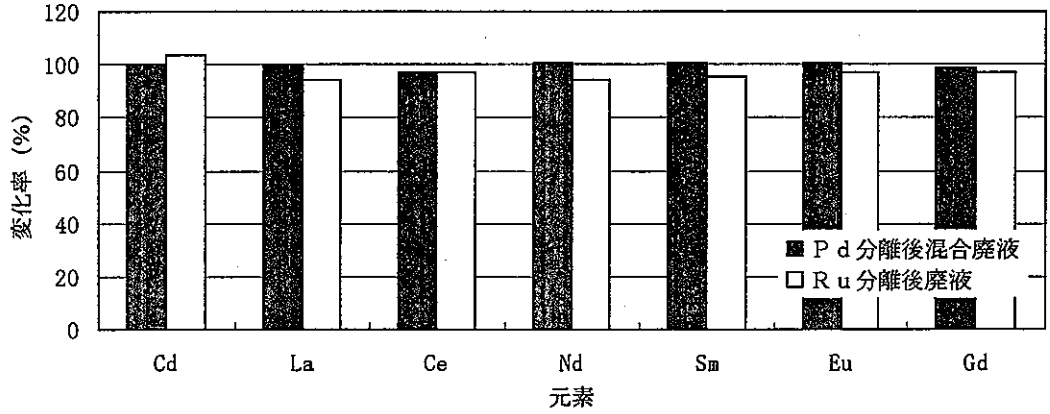


図5.3-4　模擬廃液SW-11からのPd, Ru分離時の元素変化率（変化の無かった元素）

6. 電解法による白金族分離技術のガラス固化技術開発施設(TVF)への適用例

TVF のガラス溶融メルターにおける白金族元素の堆積を防止し、溶融性能の安定性を向上させる目的として、高レベル廃液からの電解法による白金族分離技術の適用例を示す。

6.1. TVF の概要

6.1.1 ガラス固化プロセスの概要[14]

使用済燃料の再処理で発生した高レベル放射性廃液は、廃棄体として安定化させるため TVF でガラス固化される。高レベル放射性廃液は再処理工場の高放射性廃液貯蔵場内の貯蔵タンクに貯えられ、直接パイプラインにより受入槽に送液される。受け入れた高レベル廃液はサンプリングした後、廃液の組成、放射能濃度を測定し、後の工程の処理パラメータ(濃縮度、ナトリウム添加量)を設定される。

次に濃縮器で廃液中の水分を蒸発させ半分に濃縮すると共に、廃液の組成が標準的なものと大幅に異なるときは、ガラス固化体の品質を一定に保つため、ナトリウム等を添加し成分調整を行う。

濃縮後の高レベル廃液は定量をガラス溶融炉へ連続的に供給し、ガラス原料と共に高温に加熱してガラスと放射性物質の均一な溶融ガラスとなる。

6.1.2 施設の主要項目

TVF の施設の主要項目を表 6.1-1[15]に示す。

表 6.1-1　ガラス固化技術開発施設の主要項目

No.	項目	仕様	
1.	建家	開発施設	管理棟
(1)	建築面積	約 2600m2	約 700m2
(2)	階高	地下 2 階、地上 3 階	地上 4 階
(3)	延床面積	約 11700m2	約 2600m2
(4)	建家規模	地下部 58.0mL×42.5mW×18.8mH 地上部 58.0mL×42.5mW×25.0mH	28mL×21mW×25mH
2.	設備処理方式		
(1)	前処理設備	濃縮方式(回分処理)	
(2)	ガラス溶融設備	直接通電ｼﾞｭｰﾙ加熱型ｾﾗﾐｯｸﾒﾙﾀ	
(3)	ｷｬﾆｽﾀﾊﾝﾄﾞﾘﾝｸﾞ設備	ﾉﾝﾌｨﾗｰ溶接	
(4)	固化体保管設備	強制空冷方式	
3.	施設の能力(平均)		
(1)	廃液処理能力	高放射性廃液を 1 日当り最大 0.7m^3 処理する。	
(2)	設備容量		
	a. 高放射性廃液受入槽容量	約 11m3×1 基	
	b. 前処理量	最大 0.7m3/日	
	c. ガラス溶融能力	約 8.8kg/h	
	d. 固化パッケージ製造能力	最大 140 本/年	
	e. 固化パッケージ保管能力	最大 420 本	
	f. 槽類廃棄処理能力	480Nm3/hr	
	g. 廃液処理能力	14m3/日	
4.	二次廃棄物処理	工程廃棄は、洗浄、濾過などの処理を行った後、建家排気と共に開発設備の付属排気筒より放出する。	
(1)	気体廃棄物		
(2)	液体廃棄物	工程廃液は、蒸発濃縮処理した後、濃縮液は高放射性廃液に混合し、凝縮液は廃棄物処理場へ送る。	
(3)	固体廃棄物	高及び低放射性固体廃棄物は施設内で一時保管後、それぞれ高放射性固体廃棄物貯蔵庫または第二高放射性固体廃棄物貯蔵施設並びに廃棄物処理場あるいは低放射性固化体廃棄物貯蔵場又は第二低放射性固体廃棄物貯蔵場へ移送する。	

6.2. プロセスへの適用検討

6.2.1 白金族分離のニーズ

旧環境技術第一開発室(HTS)で行ってきたガラス溶融炉の技術開発段階における実証試験で、模擬廃液中に含まれる白金族元素が溶融炉中に堆積し、溶融メルターの直接通電運転に影響を与えることが確認されている。その後溶融メルターの改良及び炉底低温運転手法[16]などの運転方法の工夫により、溶融ガラスの抜き出しと共に堆積した白金族が効率よく抜き出しできるように改善された。その技術を反映したTVFのガラス固化体の製造工程では、受入実績のある範囲の廃液組成変動で有れば白金族が工程に及ぼす問題はなく、現状では白金族を分離する必要はないとされている。炉底低温運転手法とは、溶融メルター中の炉底を低い温度にして温度差を付け、下部の溶融ガラスの粘度を高くして、質量が大きい白金族元素が沈降しにい状態に保ち堆積を防いでいる。白金族元素の堆積を防止するのはこの運転方法に頼るところが多く、何らかの原因でこの温度差を保つ運転条件が変化する事があると、高レベル廃液中に白金族元素が含まれる限り、直接通電に影響するような白金族の堆積物が発生する可能性は今後も考えられる。よって高レベル廃液のガラス固化における前処理としての白金族分離は、プロセス上絶対必要な技術ではなく、あくまで溶融メルターの運転の安定性を向上させる付加技術としての位置づけとなる。

6.2.2 プロセス適用の目標要件

白金族分離による利点としては、廃液中の白金族濃度が現状より減少することで白金族の析出がおよぼす影響が与える溶融運転に対する安全性と、ガラス固化体の固化特性が向上する点にある。しかし現在のガラス固化処理プロセス上では白金族の分離は大きなニーズがある技術ではない。よってプロセス上に組み込むために、現行の施設に対し大きな変更を加えることは好ましくなく、また分離工程による二次廃棄物の処理のために新たな廃棄物を発生させることも極力避ける必要がある。また、廃棄物より希少貴金属が回収できれば、将来の有効資源として利用が考えられる。以上の観点からガラス固化処理への白金族分離プロセスの適用要件として次の点が必要と考えられる。

- 追加設備が少ない。
- 二次廃棄物が発生しない、又は発生しても現行の施設で処理ができる。
- 分離した白金族は回収できる。

6.2.3 電解分離のプロセス

電解分離に必要な設備を明らかにするため、ケース毎に電解プロセスを設定しそのフローを検討した。

(1) 電解還元分離によるPd分離(ケース1)

前項3.2電解電位より電解電位を0～0.2Vに設定することでPdを90%以上の純度で回収できる。Pdを分離することで廃液中の白金族の30%程度を取り除く事ができる(Pdの分離率を90%とする)。フローを図6.2-1に示す。

電解槽で電解分離を行い、分離後の廃液を濃縮器で濃縮し、成分調整を行い濃縮液槽へ送液する。一方電解後の電極上の析出物は廃液を濃縮器に送液後HNO_3で溶解し、その溶解液を析出物沈殿回収槽にて蟻酸の添加による脱硝を行いpH6に調整する。pHの調節によりNa, Cs, Srを除く廃液成分を沈殿物として分離して、アルカリ金属類を含む上澄み液を回収液濃縮槽で濃縮した後、濃縮器に送液する。

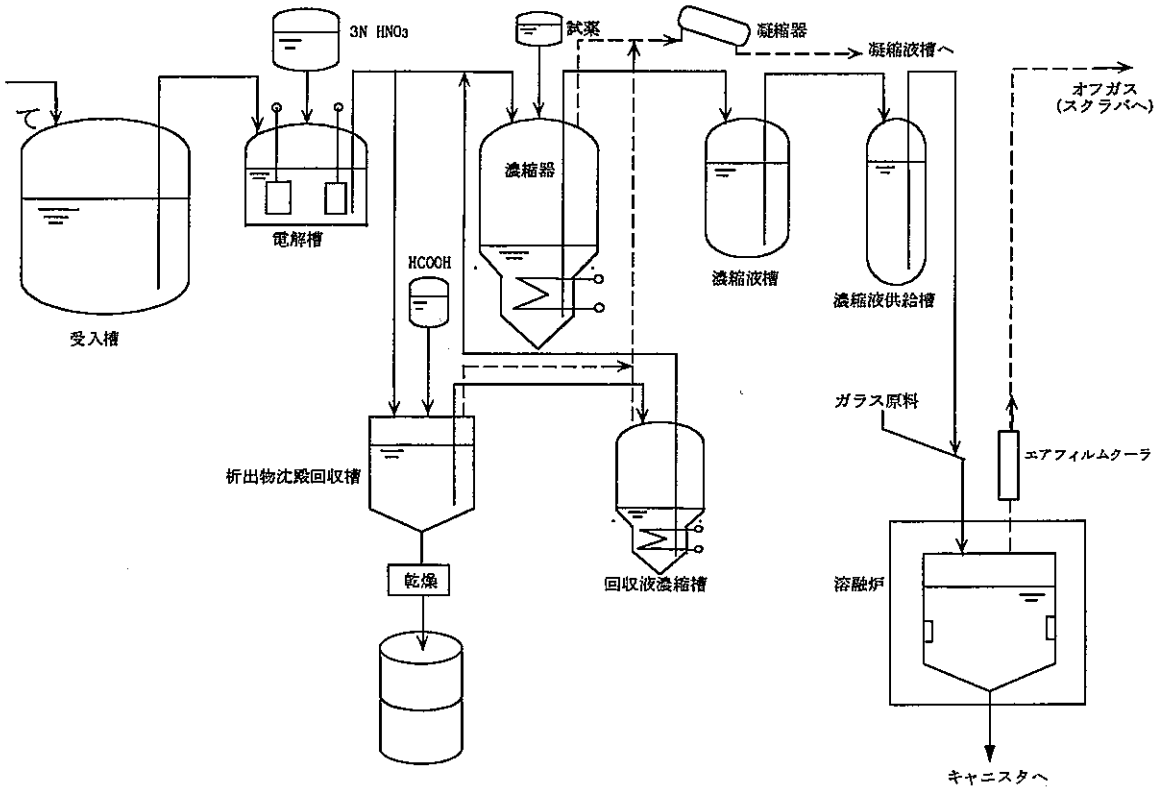


図6.2-1 ケース1

② 電解還元による多金属分離(ケース2)

電解電位を-0.2～-0.3V に設定することで、ケース1に比べ Pd の分離率は小さくなるが、他に Ru, Rh 等も析出し白金族の 28%を分離することができる。Rh などの市場価値の高い白金族も分離回収できるため、将来、回収した白金族の利用が商業的に成立すれば有効と考えられる。電解の工程はケース1と同じ。

③ 電解還元と電解酸化による Pd, Ru 分離(ケース3)

電解法による分離を行う際、Pd の存在が Ru 分離の妨害となるため、まず Pd を先に分離する必要がある。従ってケース1を行った後に Ru の電解酸化分離を行う。Pd, Ru を分離する事で 75%程度の白金族を分離することができる。図 6.2-2 にフロー図を示す。電解槽で廃液中の Pd を分離した後、Ru の電解槽に廃液を移送して Ru を電解酸化する。その後廃液は、濃縮槽で濃縮し濃縮液槽へ移送する。一方 Pd を析出させた電極はケース1と同様に HNO3 で析出物を回収し、蟻酸を用いて pH を調節して白金族を沈殿物として分離回収する。また電解酸化によって発生した RuO4 は吸収液(塩酸とエタノール)で RuO2(沈殿物)としてトラップして吸収液と固液分離できる。

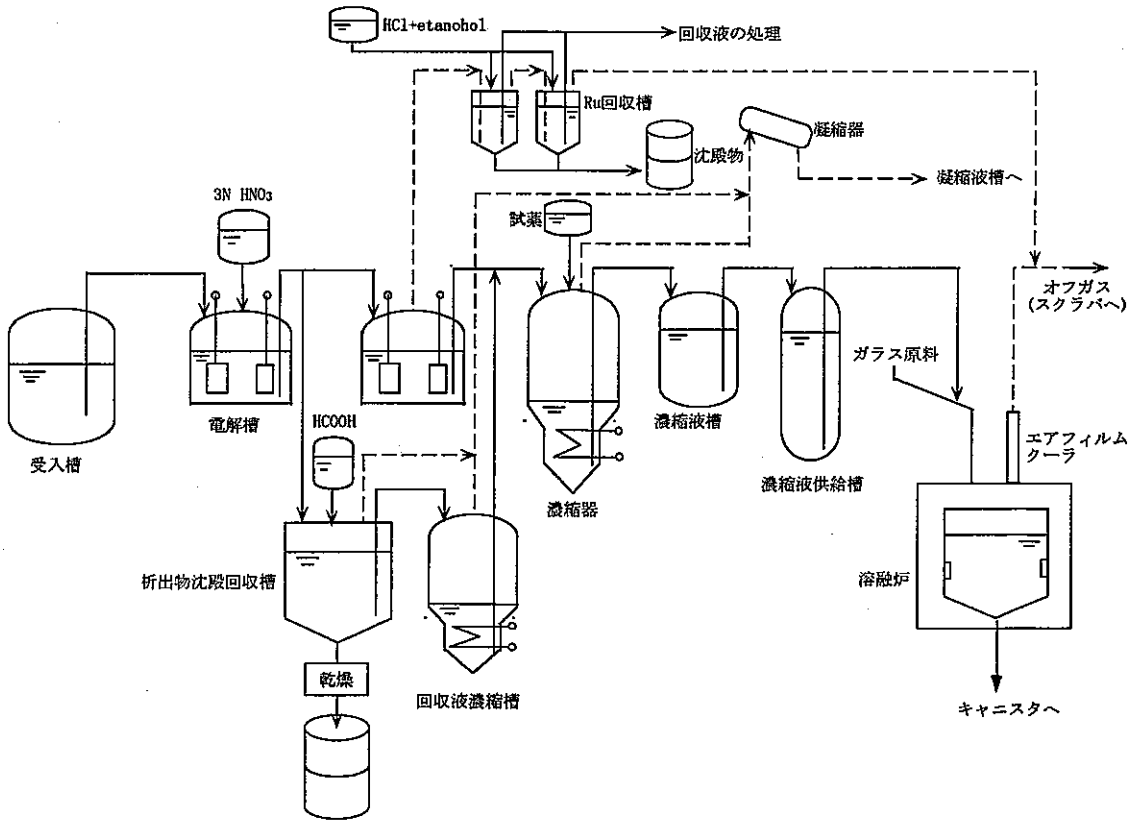


図 6.2-2 ケース3

6.2.4 各ケースの特徴と設備規模

6.2.2 項の目標要件から判断して、ケース3は明らかに他のケースより分離にかかる設備が多く、Ruの回収液の処理など二次廃棄物の処理に大きな負担が必要となる。また、ケース1と2は同様な処理を行うが、ケース2のほうがPdよりも希少価値が高いRhやRuなども分離回収できる。なお、回収後の白金族元素の商業的な適用性は今のところ立証されておらず、ケース1と2について優劣は判断できない。

以下にケース1，2についての設備規模の概略と運転に係る設定条件を示す。

(1) 設備の規模

TVF の廃液処理速度を基に電解設備のスケールをイメージするための設備条件を表6.2-1 にまとめた。

表6.2-1 設 備 条 件

設 備			設 定 条 件
電解槽	容量	2.6m^3	処理量の2倍
	電極面積	10.12m^2	20h で 1.3m^3 処理できる量 添付-1 参照
	処理量	1.3m^3/20h	濃縮器 1Batch の処理量
	回収液	1.3m^3	3N HNO_3，電極が十分浸る液量
析出物沈殿回収槽	容量	2.6m^3	処理量の2倍
	処理量	1.3m^3/Batch	回収液量
	蟻酸添加量	270L/Batch	回収液 1.3m^3 を pH6 に調整するために必要な量。添付-2 参照
回収液濃縮槽	容量	1.8m^3	処理量の2倍
	処理量	0.80m^3/Batch	回収槽で脱硝後の液量 添付-3[17]参照
	濃縮度	0.80m^3→0.13m^3	濃縮槽の処理量の 1/10

(2) 運転に係る設定条件

これまでに行った試験結果をもとに、電解処理設備の運転に係る設定条件を表6.2-2 にまとめた。

表6.2-2 運転に係る設定条件

因 子	条 件	備 考
受入高レベル廃液組成	SW-11E	表3.1-1参照
電解分離率(ケース1)	Pd 90%	
〃 (ケース2)	Pd 68%, Ru 11%, Rh 8%	
電解終了後、送液を行った時の電解槽中の廃液残留率	10%	
析出物沈殿回収槽の調節 pH	pH6	
pH 調節(pH6)の蟻酸添加量	蟻酸：硝酸(1.8:1.0)モル比	添付-4[17]参照

6.3 必要な検討項目

白金族元素分離のプロセスが成立するためには技術的な検討の必要がある。問題点を下記にまとめる。

・電解速度の向上

高レベル廃液の処理工程に余裕をもって対応できるようさらに処理速度を上げる必要が有る。Pd の電解分離で 1Batch 当たり 1300L の廃液を 20h で処理するのに 8.38m^2 の面積を持つ白金電極が必要となり、面積当たりの処理量は 15.5ml/cm^2 である。現在の効率で処理速度を速くするには面積当たりの廃液処理量を少なくしなければならず、逆に言えば電極面積を大きくすることが必要となる。従って単位面積当たりの処理量を多くできるように電極の形状及び材質等の検討を行い処理速度を向上させる必要がある。

・電極の寿命調査

交換頻度、および電極としての性能をどれだけ維持できるかの評価が必要である。

・回収物した白金族元素の保管方法又は処分方法

回収後の沈殿物を再利用するためには、回収物からの精製が必要であるが、放射能を持ったまま精製を行うには放射性廃棄物を含む二次廃棄物を増大させることから、再利用に当たっては放射能の減衰を待って処理を行う事が得策と考えられる。従って経済的に長期間にわたり回収物の保管ができる方法の検討が必要である。

7. まとめ

・電解分離条件の試験結果を下記にまとめる。

試験条件	Pd 分離	Ru 分離
電流密度	・電流密度が高くなると分離速度が速くなる	・電流密度が高くなると分離速度が速くなる
電解電位	・電位-0.3～0.1V まではほぼ一定の分離速度 ・0.2V より卑側になると、Pd 以外の不純物が多く析出してくる	・電位が高くなると分離速度が高くなる
比液量	・面積当たり廃液量が多くなると分離速度は遅くなる	・面積当たりの廃液量が多くなっても分離速度は変わらない
バブリングの効果	―	・バブリング流量 0.4L/min までは分離速度が向上したが、それ以上では変化しなかった。
電解温度	・電解温度が低い方が分離速度が速くなる ・50℃以上の温度では分離できない可能性がある	・温度による分離速度の変化はあまりない ・温度が高い方が若干分離速度が速くなる傾向
発生ガス	―	・Ru 濃度の減少とともに水素の発生量が変化する ・Ru が無くなると再び水素発生量が多くなる ・水素の発生は Ce が大きく係わっている
共存元素	―	・Pd が Ru の酸化を妨害し、Ru ガスの発生が抑制される ・Pd の妨害を抑制するためには、Pd/Ru のモル比が 1/17 以下にする必要がある
Ru の揮発形態	―	・バブリングの流量が増加すると電解中の廃液に n-dodecan に抽出される Ru が少なくなる ・Ru ガスを捕集して UV・VIS 吸収スペクトルの測定結果、RuO4 のピークが確認できた

・Pd, Ru の段階分離を行った結果、模擬廃液中から 99%分離でき、電解の析出物として 99%分の Pd が確認できた。Pd 分離後の模擬廃液から Ru を電解分離した結果、液中から 98%分離ができ、Ru 回収液中で回収した Ru は 89%だった。Ru ガス(RuO4)が回収液までの壁面に吸着したため Ru の回収率が少なくなくなった。

・電解法をガラス固化処理施設(TVF)に適用するためには Pd のみを電解分離し、電極の析出物を酸溶解し脱硝を行い、析出物中に含まれる発熱元素以外の元素を沈殿物として回収する方法が考えられる。

参 考 文 献

[1]MOTOJIMA, "Removal of ruthenium from Purex process", J. Nuc. Sci and Tech, Vol. 26 No. 3, pp358-364, 1989

[2]MOTOJIMA K, HORIE M, et al, "Removal of rutheniumu from Purex process by electrolytic method", 1990

[3]R. P. Bush, Recovery of Platinum Group Metals form High level Radioactive Waste
ﾌﾟﾗﾁﾅ･ﾒﾀﾙｽﾞ･ﾚﾋﾞｭｰ, Vol. 35, No. 4, 1991

[4]M. Beer, B. Girski and L. Russ, East German Patent No. 205, p620, 1982

[5]J. E. Barnes and J. D. Edwards, Chem. Ind. Vol. 151, 1982

[6]P. A. Lewis, D. F. C. Morris, E. L. Short and D. N. Waters, F. Less-Common Metals, Vol. 45, No. 193, 1976

[7]Wei Yuezhou 他，イオン交換法による模擬廃液からの白金族元素の分離回収，日本原子力学会「1996秋の大会」

[8]石川島播磨重工業株式会社，水銀電解法によるRh, Pdの回収，第22回有用金属回収・利用検討会資料

[9]明珍宗孝，有用金属回収・利用技術検討会　平成5年度報告書，PN8100 94-004, 2-18

[10]諏訪武　栗林伸英　他，硫酸溶液中におけるセリウム(Ⅲ)の電解酸化に及ぼす共存金属イオンの影響，電気化学，Vol. 56, No. 9, p722, 1988

[11]Fletcher J M et al, Nitrat and Nitro Complexe of Gaseous Ruthenium into Water, Nucl. Chem, No. 1, pp378-401, 1955

[12]Motojima K, Horie M, "Removal of Ruthenium from Purex Process by Electrolytic Method", in Proceedings of the International Topical Meeting on Nuclea and Hazardous Wast Management Spectrum'90

[13]五十嵐寛，加藤功，Absorption Behavior of Gaseous Rutheniumu into Water, PNC TN8410 92-331

[14]核燃料サイクル工学研修室，放射性廃棄物処理処分講座テキスト，Ⅱ-4-3　高レベル放射性廃液の処

理，H7 改訂版

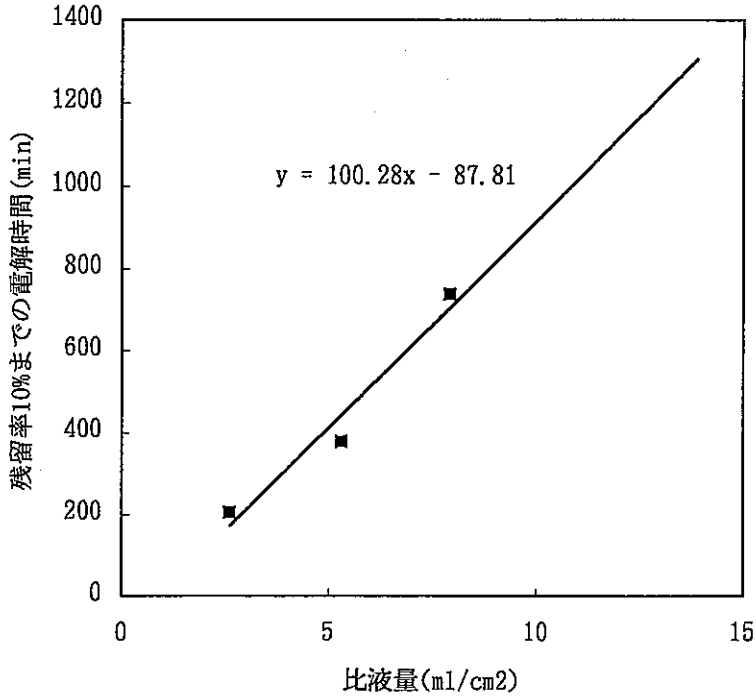
[15]石川島播磨重工業株式会社，高レベル廃液固化パイロットプラント調整設計(Ⅰ)完成図書，PNC SJ118 85-09(2)，1985

[16]浅野直紀 他，ガラス固化技術開発施設(TVF)運転報告(Ⅱ)ガラス溶融炉の運転，日本原子力学会「1997 春の年会」

[17]米澤重晃 他，高レベル廃液ギ酸脱硝時におけるストロンチウムの挙動，PNC PN8410 96-031

添付-1　電極面積の算出

前項3.3比液量の検討より、模擬液中のPd残留濃度が10%になるまでの時間を比液量により比較したグラフを示す。



グラフから近似式を求め、目標の処理時間(20h)で処理できる比液量を求めた。求めた比液量から1バッチの廃液処理量(1.3m³)を処理するのに必要な電極面積を求めた。

・比液量

$$y = 1200 = 100.28x - 87.81$$

$$x = 12.84 ml / cm^2$$

y：電解時間(min)

x：比液量(ml/cm²)

・電極面積

$$\text{処理液量}(ml) \Big/ \text{比液量}(ml / cm^2) = 1300000 ml \Big/ 12.84 ml / cm^2 = 101230.33 cm^2 \ \underline{(10.123 \text{m}^2)}$$

よって必要電極面積は<u>10.123m²</u>となる。

添付-2　脱硝時における蟻酸の添加量

・廃液を pH6 に調整するため必要な蟻酸の mol 量

高レベル廃液の硝酸濃度　3N, 3mol×1300L=3900mol

必要な蟻酸の mol 比, 蟻酸／硝酸=1.8

$$1.8/1 = x/3900mol$$

$$x = 7020mol$$

・蟻酸の mol 濃度

一般試薬の純度　98%, 比重　1.22d, 分子量　46

$$980ml/L \times 1.22 = 1195.6g/L$$

$$1195.6g/46 = 26\,mol/L$$

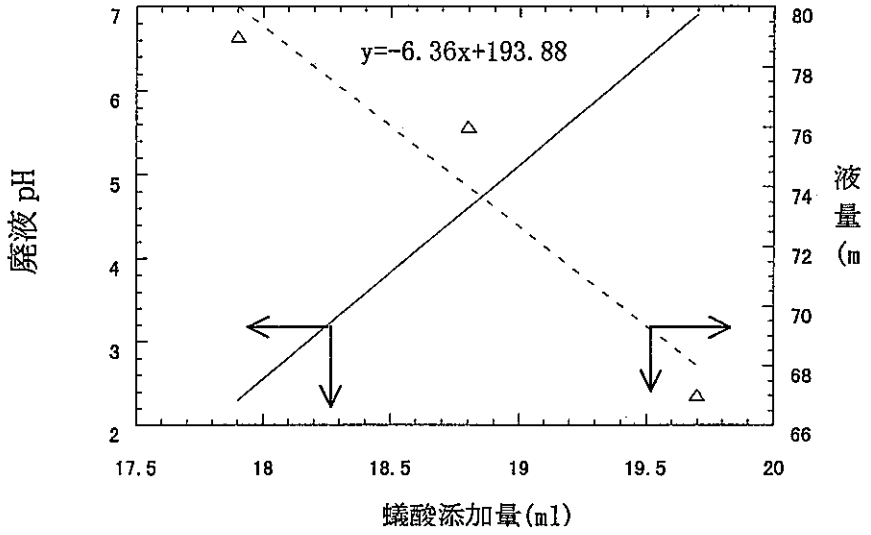
・廃液を pH6 に調整するため必要な蟻酸の量

$$7020mol/26mol/L = 270L$$

よって必要な蟻酸添加量は 270L となる。

添付-3　回収槽で脱硝後の液量

高レベル廃液 100ml に対して蟻酸を 17.9～19.8ml 添加した時の pH と Total 液量の変化*をグラフに示す。



グラフから体積変化の近似式を求め、添付-3 で得られた 1.3m³ の廃液を脱硝するために必要な蟻酸の量を、単純比率で 100ml の脱硝に必要な蟻酸の添加量に換算し近似式に代入して体積変化を求めた。求めた体積変化は単純比率で 1.3m³ の廃液処理量に換算した。

・1.3m3 の廃液の脱硝に必要な 270L の蟻酸を、100ml の廃液脱硝時に換算

1300L:270L=100ml:x ml

x=20.76ml

・近似式　y=-6.36x+193.88 より体積の変化を求める。

y=-6.36×20.76+193.88

y=61.67ml

・1.3m3 の廃液脱硝時の体積に換算

100:61.67=1300:x

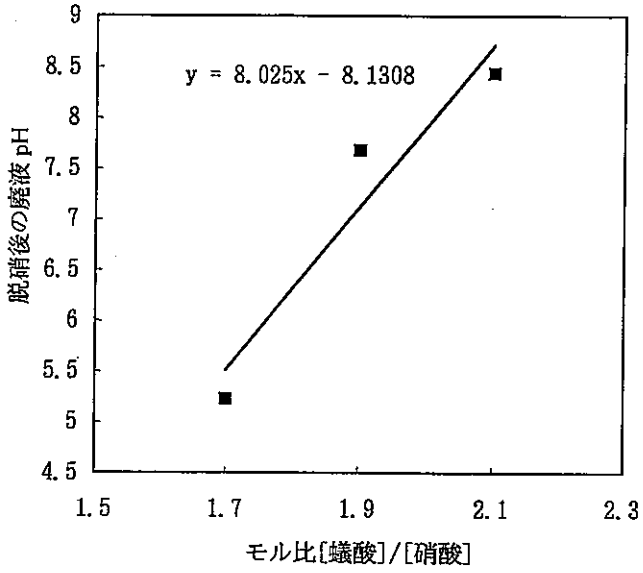
x=801.8L

よって 1.3m3 の高レベル廃液の脱硝後の廃液量は約 800L と計算される。

添付-4 pH調整時の蟻酸添加量

表 蟻酸添加量と脱硝後の廃液のpHとの関係[17]

蟻酸添加量 [蟻酸]／[硝酸] モル比	脱硝後の廃液のpH
1.7	4.92
1.7	5.54
1.9	7.56
1.9	7.65
2.1	7.83
2.1	8.04
2.1	8.18
2.1	8.48
2.1	8.65
2.1	8.88



グラフの近似式よりpH6.0のモル比を算出した。

近似式：y=8.025x-8.1308

6.0=8.025x-8.1308

x=1.76≒1.8

よって3Nの硝酸を含む高レベル廃液をpH6.0に脱硝するにはモル比[蟻酸]/[硝酸]が1.8必要となる。