

区	分	変	更
年	月	日	

Purexプロセス溶液からの白金族元素の電気化学的除去(1)

1992年5月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

Purexプロセス溶液からの白金族元素の電気化学的除去（1）

小泉 健治*、小沢 正基*

河田 東海夫**

要 旨

(目的) ピューレックスプロセスの抽出工程において悪影響を及ぼす白金族元素等の溶解液及び濃縮高レベル廃液からの分離回収技術の確立のため、硝酸溶液中の白金族元素(Pd、Ru、Rh)の基礎的な電気化学的挙動を明らかにする。

(方法) ガラス製電解セル500mLに、対照電極として白金線、参照電極に飽和カロメルを用いて電解装置とした。作用電極はPt、Ti、Ta、SUS及びグラッシャーカーボン(GC)とし、電解基礎液は単味白金族溶液、模擬濃縮高レベル廃液及びこれらのU共存溶液を用いた。析出電位の把握には、ポテンシャルスイープ法を用いた。また、この結果を基に長時間電解を行い、模擬濃縮高レベル廃液からの白金族元素の回収率を検討した。

(結果) 本試験より、以下の結果を得た。

- (1) 析出開始電位は、硝酸濃度により過電圧を受けるが、電極材料及びウランイオンの影響は受けない。
- (2) パラジウム及びルテニウムには、最適析出電位が存在する。
- (3) 最適析出電位は、硝酸濃度の影響を受けない。
- (4) 析出速度は、電極材料及び硝酸濃度によって異なる。
- (5) 適切な分極電位の設定によりPd及びAgの選択的な回収が可能である。
- (6) Uの共存によってRh及びRuの回収率は低下するが、析出特性に変化はない。

(結論) 各白金族元素には、それぞれ適切な分極電位(最適析出電位)が存在することが判明した。また、回収試験よりPdは高濃度硝酸条件(3.0Mほど度)でも十分回収が可能であることが分かった。

* 再処理技術開発部 機器材料開発室

** 再処理技術開発部

Electrolytic Extraction of platinum group metal from Purex process solutions. (1)

KOIZUMI. K, OZAWA. M,
KAWATA. T

Abstract

Platinum group metals (palladium, rhodium, ruthenium) and technetium are key nuclides which dominate the overall decontamination factors of the Purex process. They are also precious metals which can be potential resources in the future.

Electrolytic deposition (or extraction) is likely to separate and recover such metals from Purex process solutions.

Potentiostatic investigation for platinum group metals were carried out to identify the deposition starting potential and deposition velocity in nitric acid condition.

As the results , it was found that there was an optimum deposition potential specific to each platinum elements. Palladium tended to deposit on the cathode electrode surface from modified HLLW with high efficiency even in the high acid concentration.

目 次

1. 緒 言	-----	1
2. 試験方法	-----	2
2—1. 電極材料の選定		
2—2. 析出特性		
2—3. 回収挙動		
3. 試験結果	-----	7
3—1. 電極材料の選定		
3—2. 析出特性		
3—3. 回収挙動		
4. 考察	-----	11
4—1. 電極材料の選定		
4—2. 析出特性		
4—3. 回収率及び電流効率		
5. 結言	-----	15
6. 参考文献	-----	16

1. 緒 言

ピューレックス法による使用済核燃料の再処理において、溶解液中に含まれる固体或いはイオン状のPd及びRu等の白金族元素は、抽出工程での界面クラッド発生の原因となると考えられている。また、イオン状のRuイオンの一部はU及びPuとともに抽出されるため、必要な除染係数を得るために、抽出工程を多段化する必要があり、抽出工程を複雑なものにしている。よって、溶媒抽出工程以前にこれらを分離回収することは、抽出操作の負担を減らし、安定な運転及び除染係数の向上に寄与することとなる。加えてこれらは希少金属であるため、分離回収することはピューレックスプロセスに新たな付加価値を与えることになるばかりでなく、プロセス自体の低コストにもつながることになる。

これら白金族元素の電気化学的回収には、還元析出による方法¹⁾²⁾³⁾及びRuについては電解酸化により揮発分離させる方法などの報告がある。³⁾⁴⁾⁵⁾

本研究では、ピューレックスプロセス溶液（溶解液及び高レベル濃縮廃液）中からの白金族元素等の分離回収技術の確立を目指し、特に3.0M程度の高濃度硝酸溶液中の電気化学的挙動を明らかにすることを目的とした。

本年度は、単味系の白金族元素の基礎的な電気化学的挙動の把握として、析出電位及び析出速度等に与える各種パラメータ（硝酸濃度、電極材料、共存イオン）の影響を評価するとともに、混合溶液として模擬濃縮高レベル廃液から白金族元素及び銀イオンを回収するときの挙動の把握を行った。

2. 試験方法

本研究では、白金族元素 (Pd、Ru、Rh) の電解析出特性として、単味系の白金族元素の硝酸溶液中における析出開始電位及び析出速度等について、硝酸濃度、電極材料、共存 (ウラン) イオンをパラメータとした試験を実施した。また、この基礎特性の結果を基に分極電位を設定し、模擬濃縮高レベル廃液を用いて定電位電解を行い、白金族元素及び銀の回収挙動について検討した。

2-1 電極材料の選定

本試験は、白金族元素の析出特性試験及び回収試験への予備検討として、試験に用いる電極材料の電位窓の把握を行い、本試験への適用性を検討する目的で実施した。

2.1.1 使用電極

本試験では、対照電極に白金線を、参照電極に飽和カロメル (SCE) を用いた。また、作用電極は、以下のものを用いた。

- ①SUS310S-CP冷間圧延ステンレス鋼 (以下「SUS」という、純度100%)
- ②シャルボン製EGF-263,Hグレードカーボン電極 (以下「GC」という)
- ③白金 (純度99.9%)
- ④Ti (純度99.9%)
- ⑤Ta (純度99.9%)

2.1.2 試験条件

- ①液温 40 [℃]
- ②攪拌速度 150 [rpm]
- ③掃引速度 50 [mV/s]
- ④電解溶液 硝酸溶液 2.5 [M]
模擬濃縮高レベル廃液 2.5 [M] (表. 2-1 参照)

2.1.3 試験方法

試験に用いた試験装置の概略を図. 2-1に示す。自然電位より卑側にファンクションジェネレーターを用いて50mV/minで水素発生電位まで掃引するとともに電位-電流曲線を作成する。その後、数分間放置して自然電位に落ち着いたところで、今度は貴側に同じ速度で酸素発生電位まで掃引し、電位-電流曲線を作成した。なお、本試験中は、

スターラー付きホットプレートにより、液温の設定及び攪拌を行った。

2.1.4 使用測定機器

以下に、本試験に使用した主な測定機器を示す。

- ①ポテンショスタット
- ②スターラー付きホットプレート
- ③ファンクションジェネレータ
- ④X-Yレコーダ

2.1.5 測定結果の評価

本電解試験に適した作用電極材料を検討するために、硝酸溶液及び模擬濃縮高レベル廃液中における電位-電流曲線より、各作用電極の電位窓の確認、硝酸の電解反応及び模擬濃縮高レベル廃液中に含まれる金属イオンの酸化還元反応の確認を行う。

2-2 析出特性

本試験は、単味系の白金族元素の硝酸溶液における析出開始電位及び析出速度等の把握を目的として試験を実施した。

2.2.1 使用電極

本試験では、対照電極に白金線を、参照電極に飽和カロメル (SCE) を用いた。また、作用電極は、2-1 の電位窓確認試験と同様のものを用いた。

- ①SUS
- ②GC
- ③白金
- ④Ti
- ⑤Ta

2.2.2 試験条件

①液温	40	[°C]
②攪拌速度	150	[rpm]
③掃引速度	50	[mV/s]
④白金族濃度	10^{-4}	[M]
⑤硝酸濃度	0.5、1、3、5	[M]

⑥共存イオン (U) 濃度 $10^2, 10^3, 10^4$ [M]

2.2.3 試験方法

試験に用いた試験装置の概略を図. 2-1 に、また電位操作を示した P T S 曲線を図. 2-2 に示す。本試験は以下の操作手順で進めた。なお、本試験中は、スターラー付きホットプレートにより、液温の設定及び攪拌を行った。

(1) 研磨処理

- ①研磨機を用いて電極表面を平滑にする。
- ②中性洗剤を用いて表面上の油分を取り除く。
- ③濃硝酸中に浸す。

(2) 前操作（電極表面清浄化）

- ①電極を純粋硝酸溶液中に浸す。
- ②電位を0~2.0Vまで数回操作し、電極表面上の不純物を溶解させて清浄化する。

(3) 定電位電解操作

- ①電極を単味白金族の硝酸溶液中に移す。
- ②所定の電位 (ψ_d) で定電位電解を行い、白金族イオンを電極表面上に析出させる。

(4) 電位-電流曲線測定操作

- ①電極を再び純粋硝酸溶液中に移す。
- ②電位を0~2.0Vまで数回操作して、アノード分極により析出した白金族元素を溶解させる。
- ③この時、同時に電位-電流曲線 (IE曲線) を記録する。

(5) 後操作（電極表面清浄化）

- ①電位を2.0Vで5~60秒間保持し、電極表面を清浄化する。

(6) 繰り返し操作

- ①(3) ~ (5) の操作を、分極電位及び電解時間を順次変化させて繰り返し行う。

2.2.4 使用測定機器

以下に、本試験に使用した主な測定機器を示す。

- ①ポテンショスタット
- ②スターラー付きホットプレート

③ファンクションジェネレータ

④X-Yレコーダ

2-3 回収挙動

本試験では、混合系からの白金族元素の析出特性の把握を目的とし、混合溶液に模擬廃液を用いて定電位電解を行い、目的元素の回収試験を実施した。

2.3.1 電極条件

①参照電極 : 鮑和カロメル

②対照電極 : 白金線

③作用電極 : Ta、Ti、Pt

2.3.2 電解条件

①酸濃度 : 2.5 [M]

②液温 : 40 [°C]

③攪拌速度 : 150 [rpm]

④充填率 : 0.05 [cm⁻¹]

⑤金属イオン濃度 : 表.2-1 参照 (模擬濃縮高レベル廃液; Na Free)

⑥電解時間 : 24 [h]

⑦共存イオン (U) 濃度 : 100 [g/L]

⑧分極電位 : 0.4、0.2、0.0、-0.2、-0.3 [V] (vs. SCE)

2.3.3 測定項目

上記の条件において、以下の項目について測定を実施した。

①定電位電解時における電解時間-電流曲線

②電解試験前後の電解液中の白金族及び銀イオン濃度

③析出金属を溶解させた硝酸溶液中の白金族及び銀イオン濃度

2.3.4 試験方法

試験装置は析出特性試験と同じものを用いた。本試験では、分極電位は2-1の試験の析出開始電位の結果を基に決定した。試験はスターラー付きホットプレートを用いて、液温40°Cで攪拌を行いながら24時間電解を行った。また、電解前後の溶液中の白金族及び銀イオン濃度並びに作用電極上に析出した金属及び沈澱した金属を溶解させた硝酸溶

液中の白金族及び銀イオン濃度を調べ、回収率の算出を行った。

2.3.5 使用測定機器

以下に、本試験に使用した主な測定機器を示す。

- ①ポテンショスタット
- ②スターラー付きホットプレート
- ③冷却管
- ④X-Yレコーダ

3. 試験結果

以下に、電極材料の選定、白金族元素の析出特性及び回収試験の結果を述べる。

3-1 電極材料の選定

3.1.1 純粹硝酸溶液中での電位-電流曲線

図. 3-1 に純粹硝酸溶液中における各作用電極の電位-電流曲線を示す。GC、Ta、Ti及びPtでは単調な曲線であるが、SUSでは酸素発生電位以前の1.4V付近にピークが見られる。

3.1.2. 模擬濃縮高レベル廃液中での電位-電流曲線

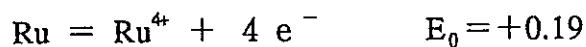
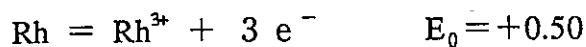
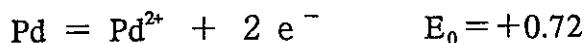
図. 3-2 に模擬濃縮高レベル廃液中における各作用電極の電位-電流曲線を示す。どの電極においても、0.7V付近 (vs. SCE) に酸化ピークが見られた。また、GC及びPtでは1.35V付近にも酸化ピークが、Taでは1.8V付近にも酸化ピークが存在した。別途試験によると還元ピークでは、Pt及びTiについて0.4V付近に見られるのみであった。

3-2 析出特性

3.2.1 測定結果の評価

本試験によって得られるIE曲線の例を図. 3-3に示す。このIE曲線の1.8V付近に現われるピークは電極表面に析出したPd元素の溶解に伴う電流と考えられる。この溶解電気量が析出した白金族元素量に対応するものとした。

各白金族元素は以下に示す反応式にしたがって析出するものと考えられる。



この反応式から、電極表面上に析出した白金族元素の総量は次式より求まる。

$$\text{溶解電気量 [C]} = 96,485 \times \text{析出したモル数} \times \text{元素の価数}$$

この式より分極電位と析出量の関係を整理し、各単味系白金族元素の析出開始電位及び析出速度等を求める。

図. 3-3 から分かるように、溶解電流（すなわち、白金族元素が析出する）は、ある分極電位以下から見られることが分かる。この分極電位を析出開始電位と判断し、硝

酸濃度等をパラメータとして特性を検討した。また、図.3-4は、図.3-3における分極電位と溶解電気量の関係を示したものである。当初の予想では、白金族元素の析出量は分極電位を卑側にするほど増加し、水素発生とともにその影響を受けて減少するものと考えた。しかし、図.3-4より溶解電気量には最大値が存在することが分かる。よって、この時の分極電位を最適析出電位と定義し、その特性について検討を行った。以下に析出開始電位、最適析出電位及び析出速度特性等についてその結果を示す。

3.2.2 析出開始電位

(1) 硝酸濃度及び電極材料の影響

今回使用した電極材料の中で、SUS及びGCは電位-電流曲線測定のアノード分極の際、電極自身の溶解が起こってしまい、本試験には適さないことが分かった。また、白金電極も酸素発生電位と白金族元素の溶解電位が重なり合ってしまうため、同じく今回の試験には適さなかった。Ta及びTi電極における各白金族元素の析出開始電位と電極材料及び硝酸濃度との関係を表.3-1に示す。各元素ともに、硝酸濃度の影響を受けることが分かる。また、電極材料による析出開始電位の変化は無い。

(2) 共存イオン(U)の影響

Pdについて析出開始電位に与えるUの影響を検討した。硝酸濃度3.0M、U濃度はPdの1、10、100倍という条件では、析出開始電位に与える影響は見られなかった。

3.2.3 最適析出電位

(1) 硝酸濃度及び電極材料の影響

各白金族元素の最適析出電位と硝酸濃度との関係を表.3-2に示す。各元素及び電極材料によっても最適析出電位は異なる値であった。

(2) 共存イオン(U)の影響

Pdについて最適析出電位に与えるUの影響を検討した。硝酸濃度3.0M、U濃度はPdの1、10、100倍という条件で試験を行ったが、明らかな最適電位を見つけることはできなかった。

3.2.4 析出速度

(1) 硝酸濃度及び電極材料の影響

各白金族元素の最適析出電位における析出速度と硝酸濃度との関係を図.3-5に示す。各元素ともに、硝酸濃度の影響を受けることが分かる。また、電極材料によっても析出速度が異なっている。

(2) 共存イオン (U) の影響

白金族元素の析出速度に与える共存イオンの影響を調べるために、PdにUを共存させた溶液を用いて最適析出電位で電解を行った場合の析出速度特性について試験を実施した。その結果を図.3-6に示す。Uが共存することにより、析出速度は低下するが、過剰の状況ではその影響力は緩和される傾向が見られる。

3.2.5 電解時間と析出特性

白金族元素の電極表面への析出特性を調べるために、電解時間をパラメータとした試験を実施した。白金族元素にPd、電極材料にはTi及びTaを用い、硝酸濃度は3.0Mとした。図.3-7に電解時間とPdの析出原子数を示す。Ti及びTaとともに変曲点が存在することが分かる。

3-3 回収挙動

3.3.1 試験結果の評価

回収率の測定を行うとともに、電流効率を求め、電解条件等について検討を行った。

①電解試験後採取したサンプル結果より、目的金属の回収率を求め、電解電位との関係について評価を行った。

②電流-時間曲線より電解に要した全電気量を求めるとともに、サンプリングの分析結果より目的元素に関して析出に必要な理論的電気量*の合計を算出し、これらの値から電流効率**を求め、電解条件について検討を行った。

* 必要電気量の計算式

$$\text{必要電気量 [C]} = 96,485 \times \text{析出したモル数} \times \text{元素の価数}$$

** 電流効率の計算式

$$\text{電流効率 [%]} = (\text{必要電気量の全元素合計値}) / (\text{電解に要した全電気量}) \times 100$$

3.3.2 分極電位と回収率の関係

分極電位と白金族及び銀の回収率を表. 3-3に示す。全体的に電解電位が卑側なほど、回収率が上昇する傾向にある。Pd及びAgは高回収率を示すが、Rh及びRuは低回収率であった。

(1) 硝酸濃度及び電極材料の影響

電極材料によって回収率の相対値で若干の違いが認められたが、傾向は同様であった。また、今回使用した電極の中ではPtが最も高い値を示した。

(2) 共存イオン (U) の影響

溶解液からの白金族元素の除去回収の可能性を検討する目的で、模擬濃縮高レベル廃液に高濃度のUを共存させた溶液を用いた回収試験を実施した。電極はTaを用いた。（表. 3-4に溶液の組成を示す）Uが共存しない条件とを比較したものを図. 3-8に示す。白金族濃度は模擬濃縮高レベル廃液の約1/2という条件にもかかわらず、回収率はほぼ同じであった。

3.3.3 分極電位と電流効率の関係

それぞれの分極電位における電解試験の電流効率を図. 3-9に示す。全体的に電解電位が卑側なほど、電流効率が減少する傾向にある。電極材料の影響による顕著な違いは見られなかった。

4. 考 察

試験結果より、白金族元素の析出特性及び模擬濃縮高レベル廃液からの回収挙動について考察を行い、最適な電解条件の検討等を行う。

4-1 電極材料の選定試験

4.1.1 電位窓について

図.3-1 より各電極の電位窓は、SUS : -0.5~1.7V、GC : -0.5~1.9V、Pt : -0.3~1.7V、Ti : -0.4~2.4V、Ta : -0.7~2.4Vである。電解還元法による白金族元素の析出では、水素発生電位がなるべく卑側であることが望ましい。また、一旦電極表面に析出した金属は、電解槽を並列に用いることにより一方の電解槽で析出した白金族元素をアノード分極により再び溶解させ回収し、もう一方で電解析出を行うといった方法の適用が考えられる。この方法を用いるには、電極自身はアノード分極によって溶解しないという条件が必要である。したがって、酸素発生及び溶解電位もなるべく貴側である必要がある。このような観点から検討すると、今回用いた電極中では、水素及び酸素発生の両過電圧の高いTa及びTiが最も適した材料であると言える。

4.1.2 硝酸及び模擬濃縮高レベル廃液中の金属イオンの酸化還元反応について

図.3-2 の各電極において見られる酸化ピークは、溶液中に含まれる金属イオンの酸化反応及び自然電位からまず始めに卑側に電位をスイープさせたことにより電極表面に析出した金属イオンが、その後の貴側へのスイープによって溶解する反応に対応するものであると思われる。

4-2 析出特性

4.2.1 析出開始電位について

本試験結果では、各白金族元素の析出開始電位は理論的な電位Pd : +0.7V、Rh : +0.4V、Ru : +0.2V⁶と比較して卑側にずれている。これは、硝酸溶液による過電圧の影と思われる。ただし、5.0Mの高硝酸においても各白金族元素の析出開始電位は水素発生電位より貴側である。したがって、実溶解液から電解還元法により白金族元素を析出回収することは可能であると思われる。しかし、Rh及びRuの析出開始電位は水素発生電位に近いことから、回収効率はPdに比べて低くなるものと考えられる。また、析出

開始電位は電極材料の影響を受けないことから、電極は耐腐食性の材料であれば使用は可能である。共存イオンとしてUの影響をPdについて検討したが、析出開始電位に変化は見られなかった。これはUの酸化一還元電位 (U^{4+}/U^{6+}) は約0.0 V⁶⁾ とPdの還元析出電位とかなりかけ離れているため、析出反応に関与しなかったためと思われる。したがって、析出開始電位が約-0.2 VのRh及びRuの析出反応には影響を及ぼす可能性がある。

4.2.2 最適析出電位について

今回の試験では、各白金族元素には最適な還元析出電位が存在することが分かった。Pdの最適析出電位は水素発生電位以前に存在することから、この電位に設定することが効率良い電解析出が可能となる。Ruでは硝酸濃度が3.0M以上の高硝酸領域のみで、最適析出電位が存在した。これは、Ruは様々な化学形態を持ち、硝酸濃度によってその組成が異なるためであると思われる。Rhについては、明らかな最適析出電位は存在せず、分極電位を卑側にするほど析出量が単調に増加する傾向が見られた。Ru及びRhとともに、析出量が増加する電位は水素がかなり激しい領域であるので、Pdの場合とは異なりこの電位で電解を行うことは、ほとんど不可能である。したがって、還元剤などによる析出補助剤の使用も検討する必要があるであろう。

この最適電位は、電極材料及び白金族の種類によって異なることと、硝酸濃度による影響をあまり受けないことを考慮すると、電極表面と析出イオンとの相性が関係していると思われるが、その詳細なメカニズムは分かっていない。今後、液温や金属イオン濃度などをパラメータとした試験とともに、顕微鏡などを用いて金属イオンが析出した電極表面の観察を行うなどして、この最適電位を支配する因子を究明することが重要であろう。

4.2.3 析出速度について

各白金族元素間で析出速度を比較するとPd>Rh>Ruの順となっており、これは理論的及び今回の試験結果から得られた析出開始電位とも同じ順序となった。ただし、Rh及びRuは水素発生領域での析出速度であることに注意する必要がある。また、Pdを用いた試験より電極材料によっても析出速度が異なることが分かる。これは最適析出電位と同じで、電極材料と析出イオンとの相性が関係しているものと考えられる。よって、Pdについては析出させる目的イオンに合った電極材料の選定も必要である。

硝酸濃度については、濃度が低いほど析出速度が増加する傾向があるが、実溶液を用いた電解では硝酸濃度の影響よりも共存イオンの影響の方が大きいものと考える。これは図.3-6に示したUイオンの影響からも判断できる。しかし、ピューレックス溶液中に含まれる共存イオンは複数の元素が様々な化学形態を持っており、それが全てが白金族元素の還元析出を妨害するだけとは限らない。したがって、早急に実溶解液を用いた電解試験が必要であろう。

4.2.4 電解時間と析出特性について

図.3-7の縦軸に矢印で示した値は、用いた電極の表面を構成するTi及びTaの原子数であり、ラフネスファクターは1として計算したものである。析出したPd原子数の電解時間変化には変曲点が存在し、これは先に説明した電極表面の原子数とほぼ同じであることが分かる。このことから、Pdの電極表面への析出は2段ステップで進行すると思われる。すなわち、初段階で電極表面の原子と1対1で結合するように析出して全体をPd原子で覆い尽くし、その後はPdの上にPdが重なるように析出する。したがって、析出速度を上げるために第一段階のステップを向上させることが重要である。また、電極表面と析出イオンとの結合力の強さも析出金属の再溶解を防ぐためにも考慮する必要があるだろう。

4-3 回収率及び電流効率

4.3.1 分極条件と回収率について

Pd及びAgは0.2V以下では定量的に回収できる。⁷⁾ 単味系で得られた最適析出電位は混合系である模擬濃縮高レベル廃液でははっきりとは現われなかつたが、これは電解時間が24時間とかなり長いためであると思われる。Rhは、単味系と同じく分極電位を卑側にするほど析出量が増加する傾向がある。Ruについても回収率を上げるには分極電位を卑側にする必要があることが分かる。しかし、Ruに関しては0.0V付近から酸化による揮発と思われる現象が顕著に現われ始め、揮発も含めた溶液から除去率では0.0V以下の電位において、80%以上という高除去率であった。また、電極材料による回収率の違いは、分極電位が卑側になると若干現われ、今回用いた電極材料の中ではTaが最も効果的であった。これは、4.1.3の析出速度におけるTiとTaの関係と同じであった。

4.3.2. 分極条件と電流効率について

どの電極材料についても分極電位を卑側にするほど電流効率が低下する傾向が見られた。これは、電位が卑側になるほど硝酸及び水の分解反応が支配的になるためと思われる。金属の精錬等の一般の工業界と比較するとかなりの低効率であるため、今後最適な電解条件の把握が重要な課題である。

以上の結果より、現段階では白金族元素の回収は数段階で行うことが効率的であると思われる。すなわち、第1ステップでPd及びAgを0.2~0.0Vで回収し、第2ステップではRuを0.0~-0.2Vで還元析出のみ、或いは還元析出及び酸化揮発により分離回収し、最後にRhを-0.3V以下の負電位で還元析出させる。ただし、この電位は水素発生の領域なので経済性も考慮した場合、高回収率は望めない可能性もある。また、全体的に電解効率を向上させるために、還元剤などの補助試薬の併用も効果的であるが、廃棄物の低減及びその後の溶媒抽出工程に影響を及ぼさないという制限を加える必要が生じる。

5. 結 言

電解還元法を用いることにより、模擬濃縮高レベル廃液から白金族（特にPd）及び銀イオンを析出させることが可能であることが確認できた。しかし、回収率は元素によって格差があり、すべての白金族元素をほぼ完全に分離回収するには、析出挙動に影響を及ぼす様々なパラメータについての詳細なデータが必要である。

最後に、本試験を実施するにあたり多大なる協力を頂いた再処理技術開発部プロセス分析開発室関係各位に深く御礼申し上げます。

6. 参考文献

1. 佐々木 祐二., et al., 日本原子力学会「1989秋の大会」., H67
2. W. W. Carlin., " Recovery of Fission Product from Acidic Waste Solutions Thereof ",, PPG Industries., Nov. 24, 1972., Appl.No 309377
3. Kenji. M., " Removal of Ruthenium from PUREX Process ",, J . Nuc Sci and Tech., 1989, 26, (3), 358-364
4. 本島 健次., " 放射性ルテニウムの除去方法 ",, 特願昭63-95397.,, 1988
5. R. P. Bush., " Recovery of Platinum Group Metals from High Level Radioactive Waste ",, Platinum Metals Rev., 1991, 35, (4), 202-208
6. 電気化学協会編., 電気化学便覧., 1981年8月20日
7. 小沢 正基., 小泉 健治., " 核燃料再処理溶解液からの有価金属を回収する方法 "., 特願平4-4468号., 1992

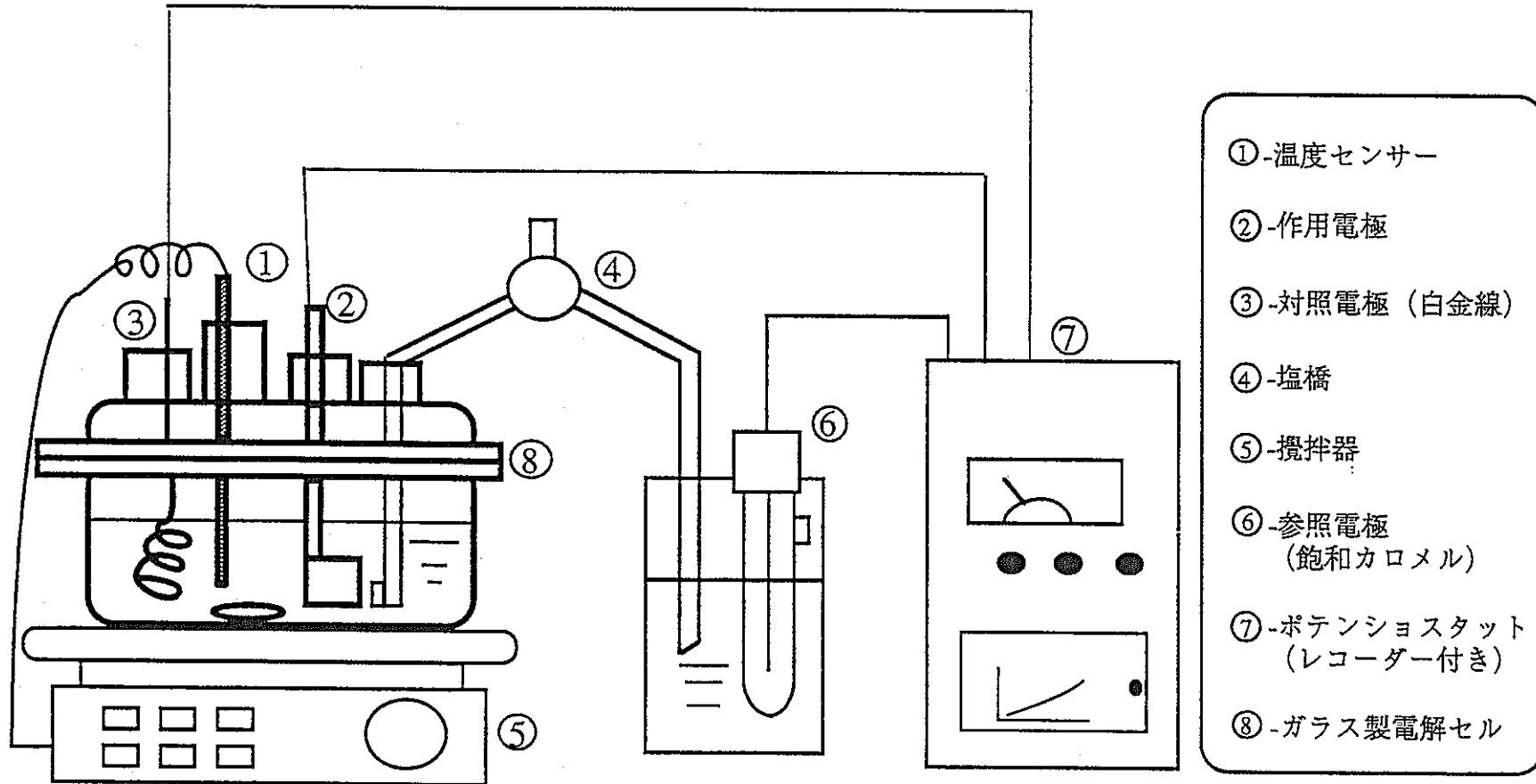


図. 2-1 試験装置図

表.2-1 模擬濃縮高レベル廃液 (Na free) の組成

元素	濃度 [g/L]
H ⁺	2.53
P	8.38×10^{-2}
Rb	2.66×10^{-1}
Cs	1.93
Sr	7.45×10^{-1}
Ba	1.32
Zr	3.09
Mo	2.21
Mn	7.98×10^{-1}
Ru	1.68
Rh	3.51×10^{-1}
Pd	8.95×10^{-1}
Ag	1.75×10^{-2}
Cd	5.27×10^{-2}
Sn	ND
Se	3.55×10^{-2}
Te	4.45×10^{-1}
Y	4.40×10^{-1}
La	1.08
Ce	8.22
Pr	1.07
Nd	3.60
Sm	7.96×10^{-1}
Eu	1.28×10^{-1}
Gd	6.14×10^{-2}

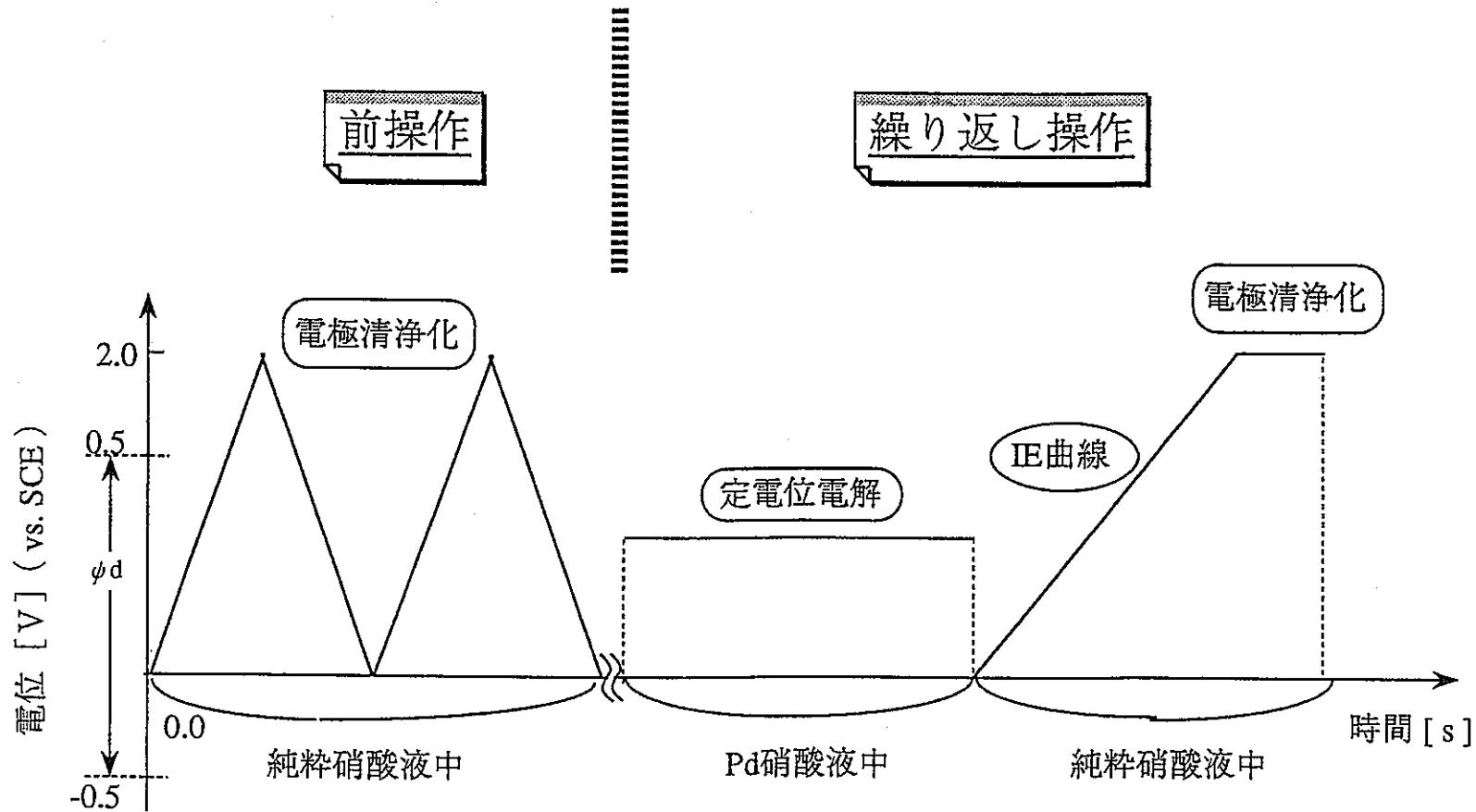


図.2-2 Potential - Time - Sequence ($\phi_d: +0.5V \sim -0.5V$)

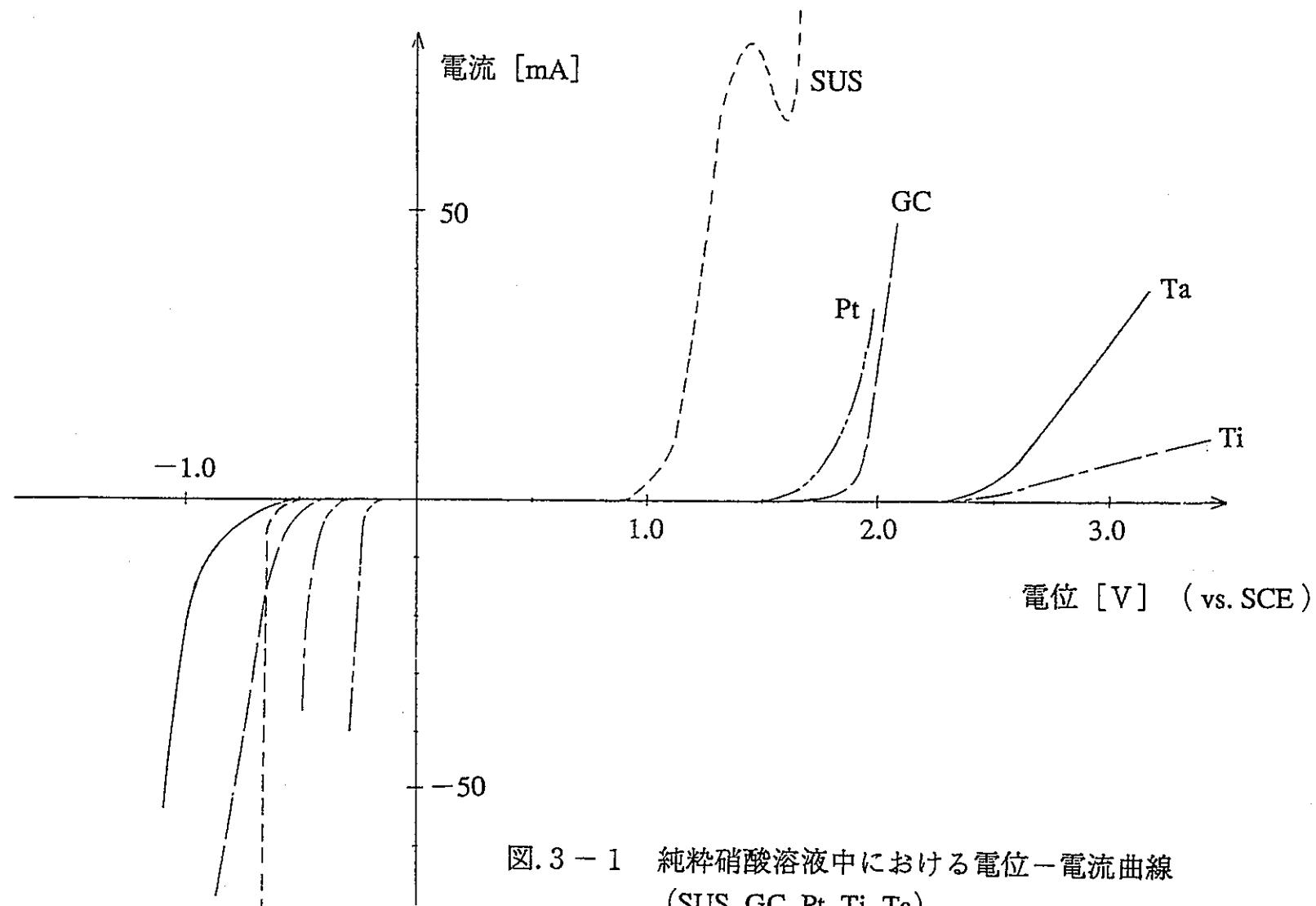
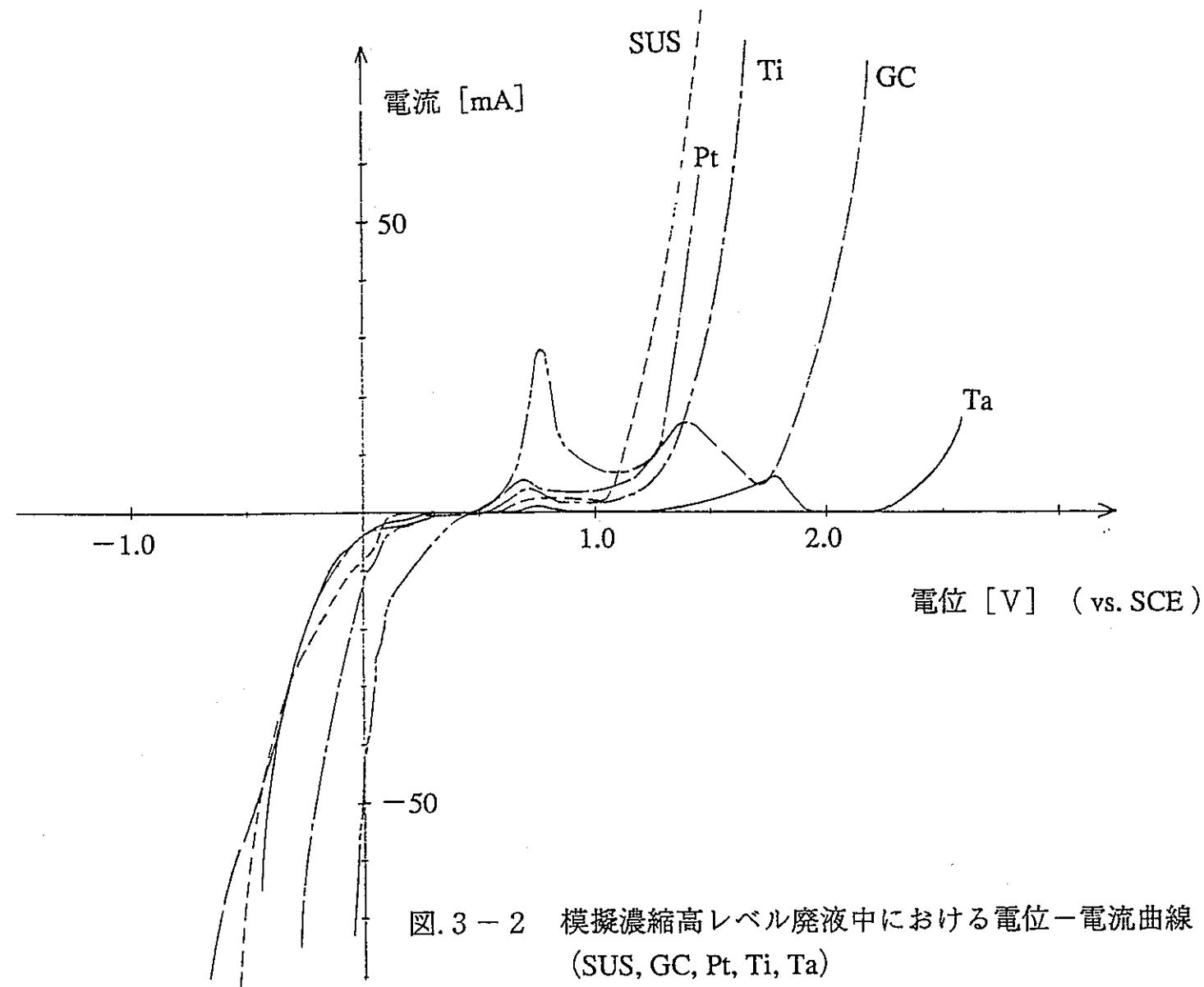


図.3-1 純粹硝酸溶液中における電位-電流曲線
(SUS, GC, Pt, Ti, Ta)



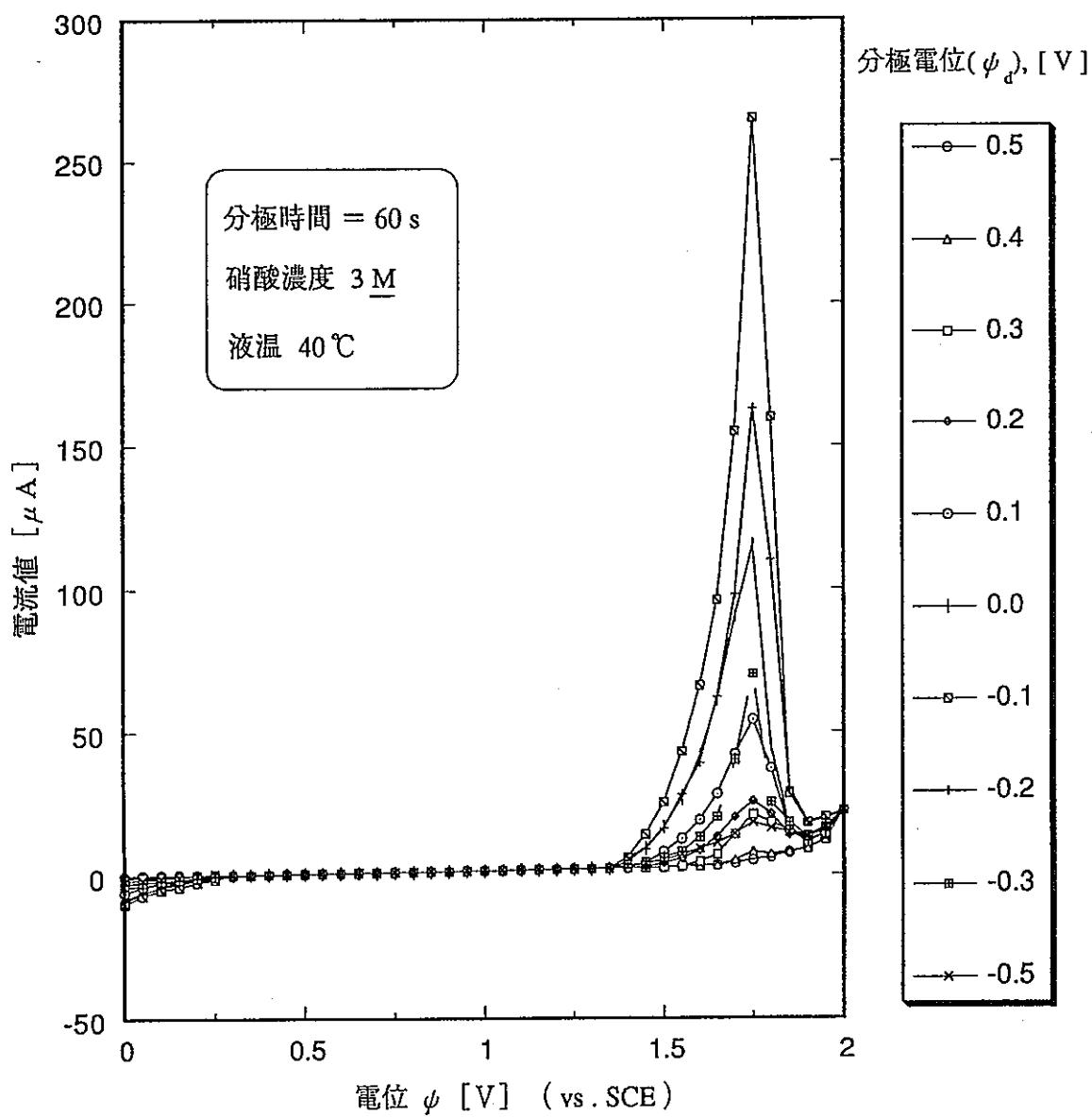


図. 3-3 Ta電極でのPd析出によるIE曲線の変化

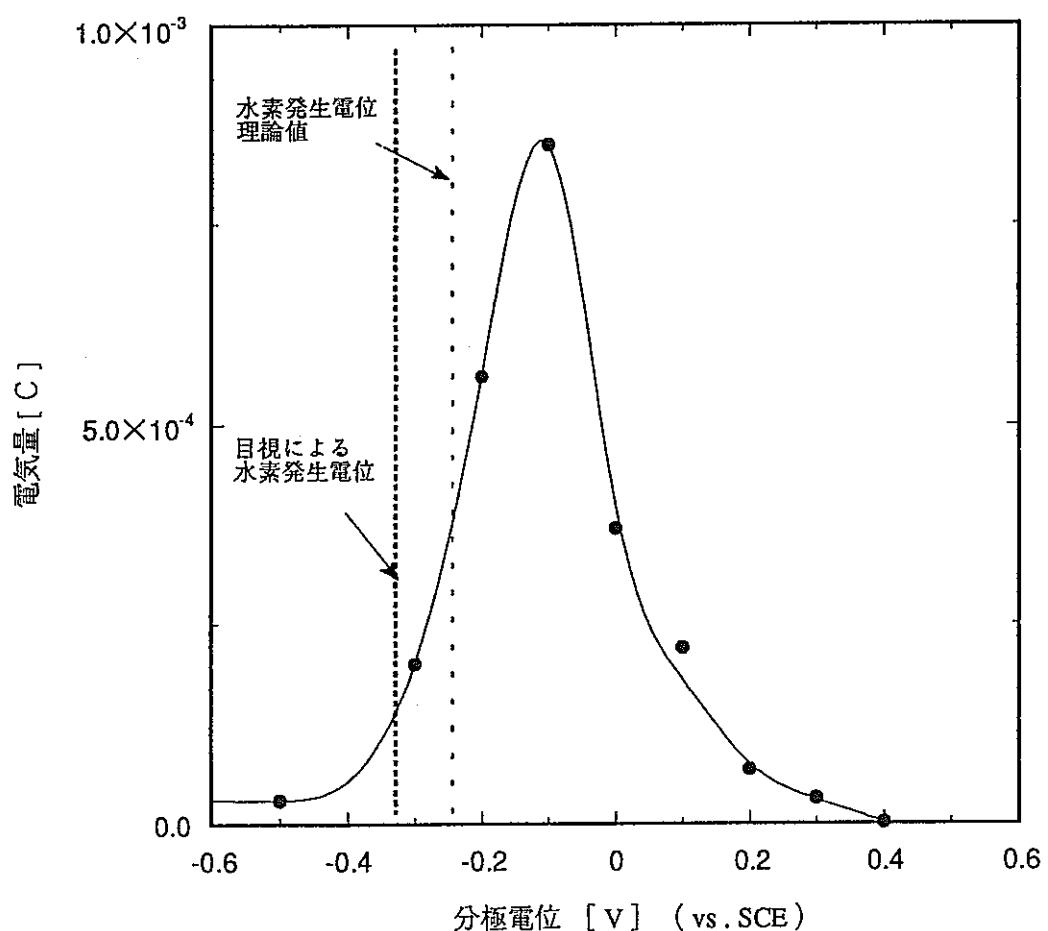


図. 3-4 Ta電極での分極電位とPd析出量の関係

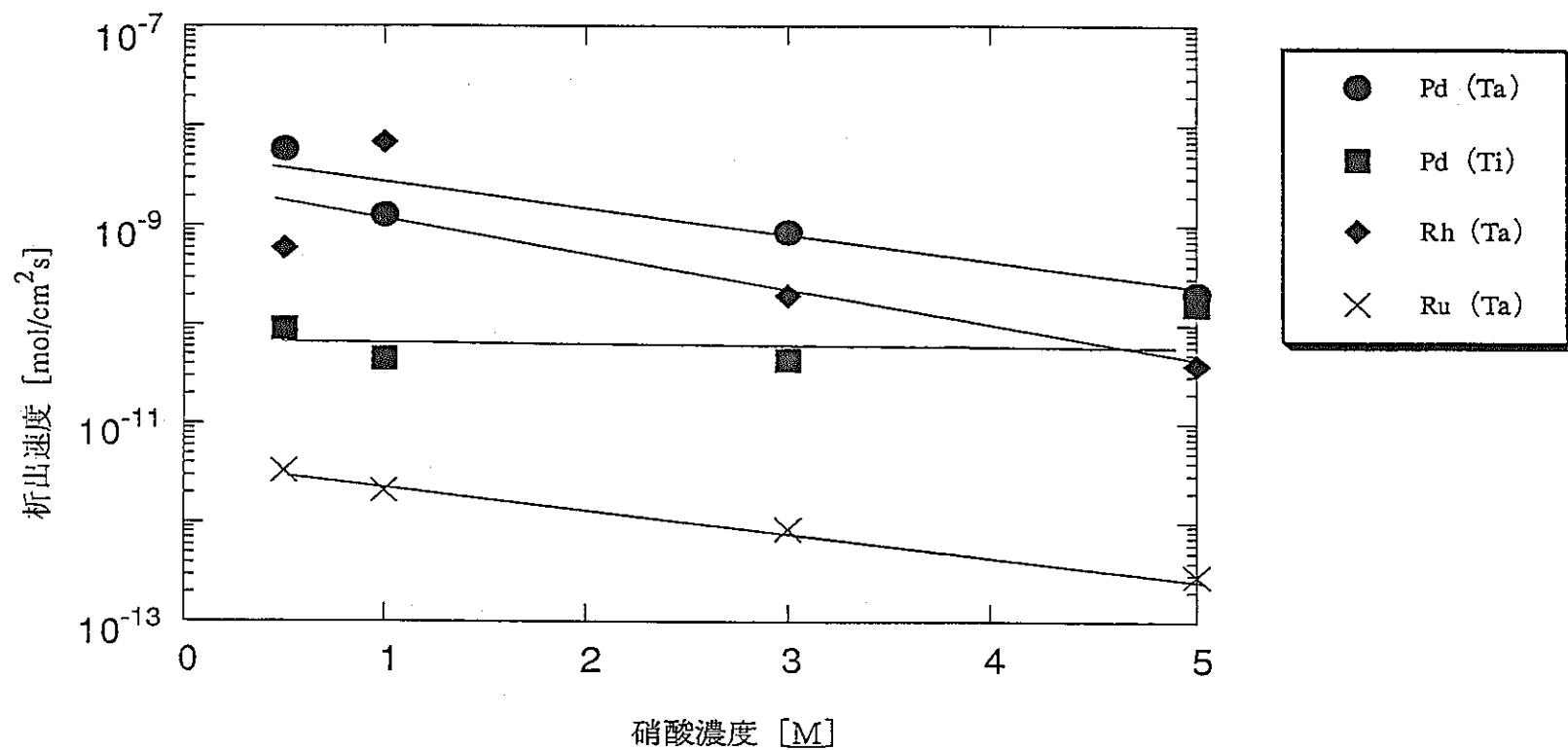


図. 3-5 白金族元素の析出速度の
硝酸濃度依存性（最適電位）

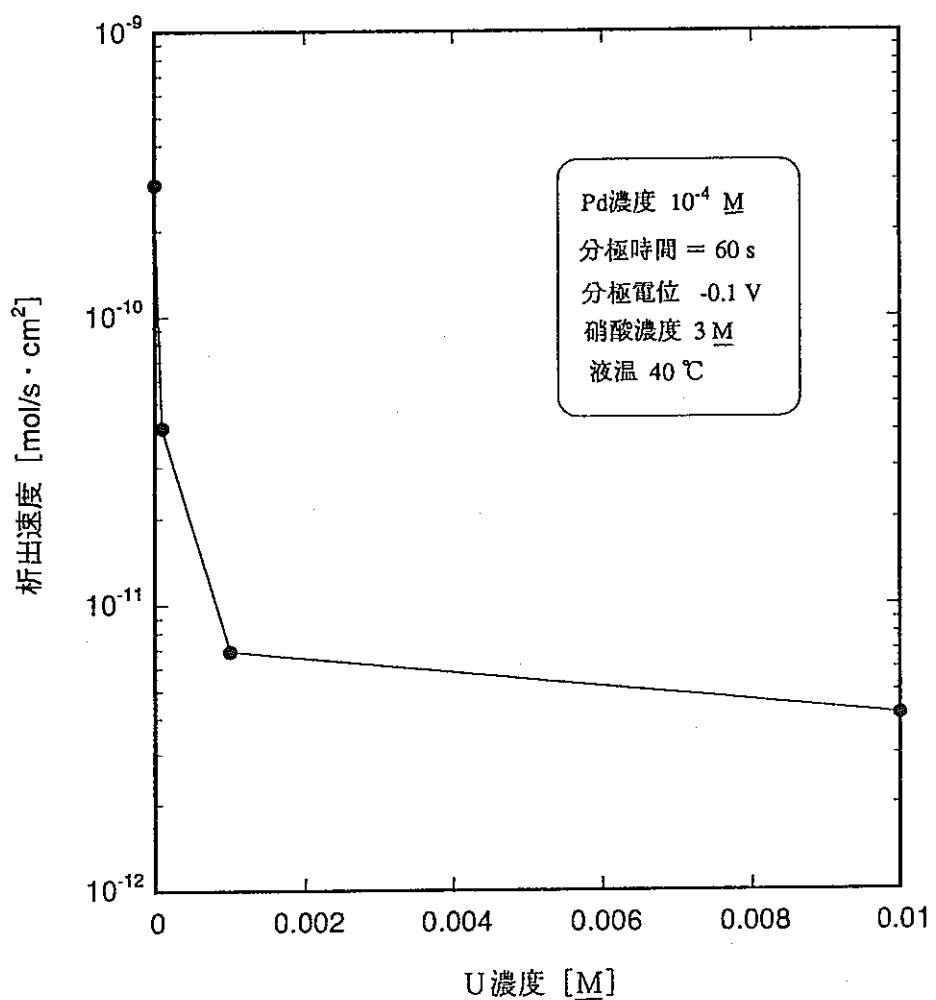


図. 3-6 Ta電極でのPdの析出に与えるUの影響

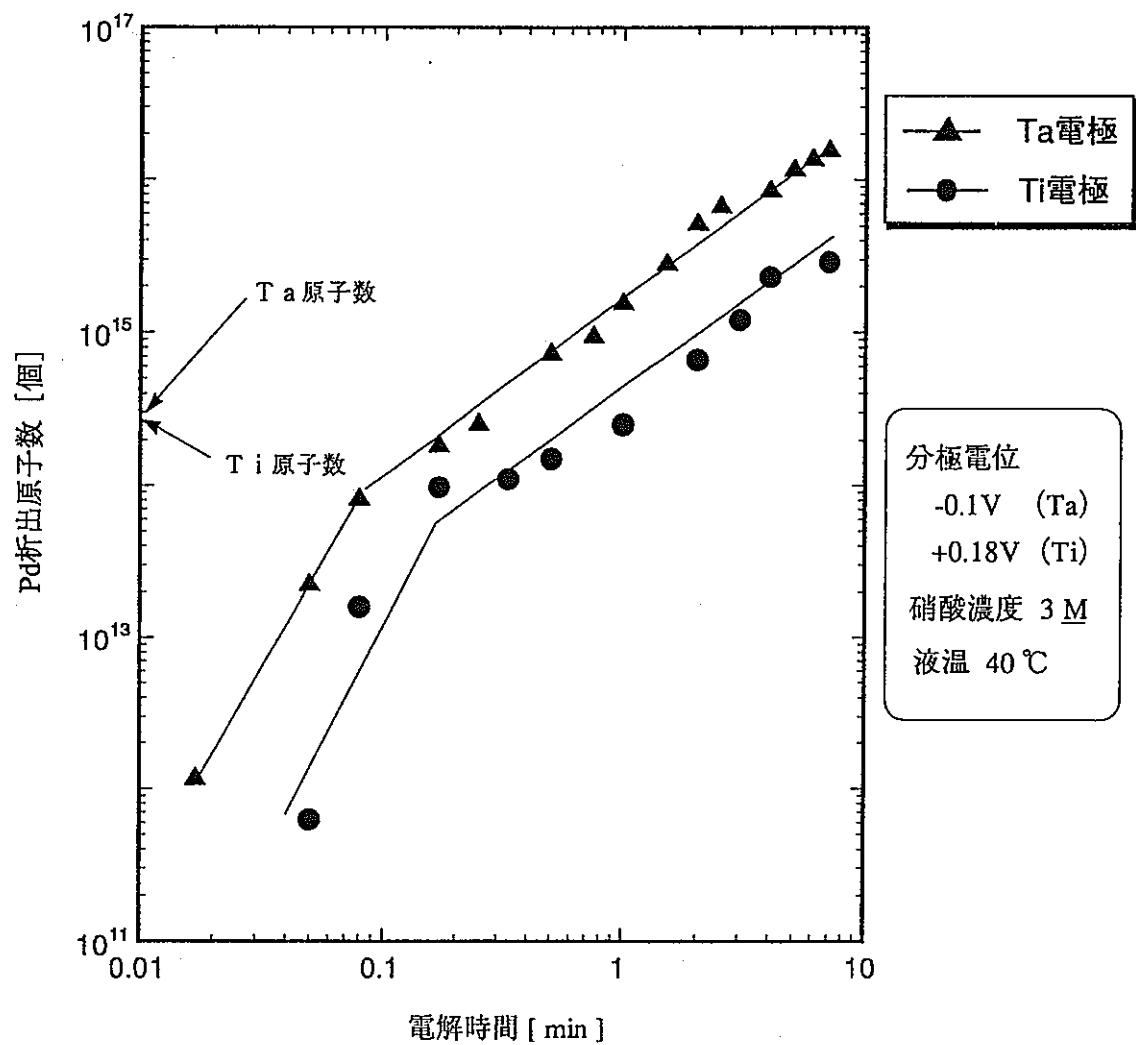


図. 3-7 Pdの電極への析出特性

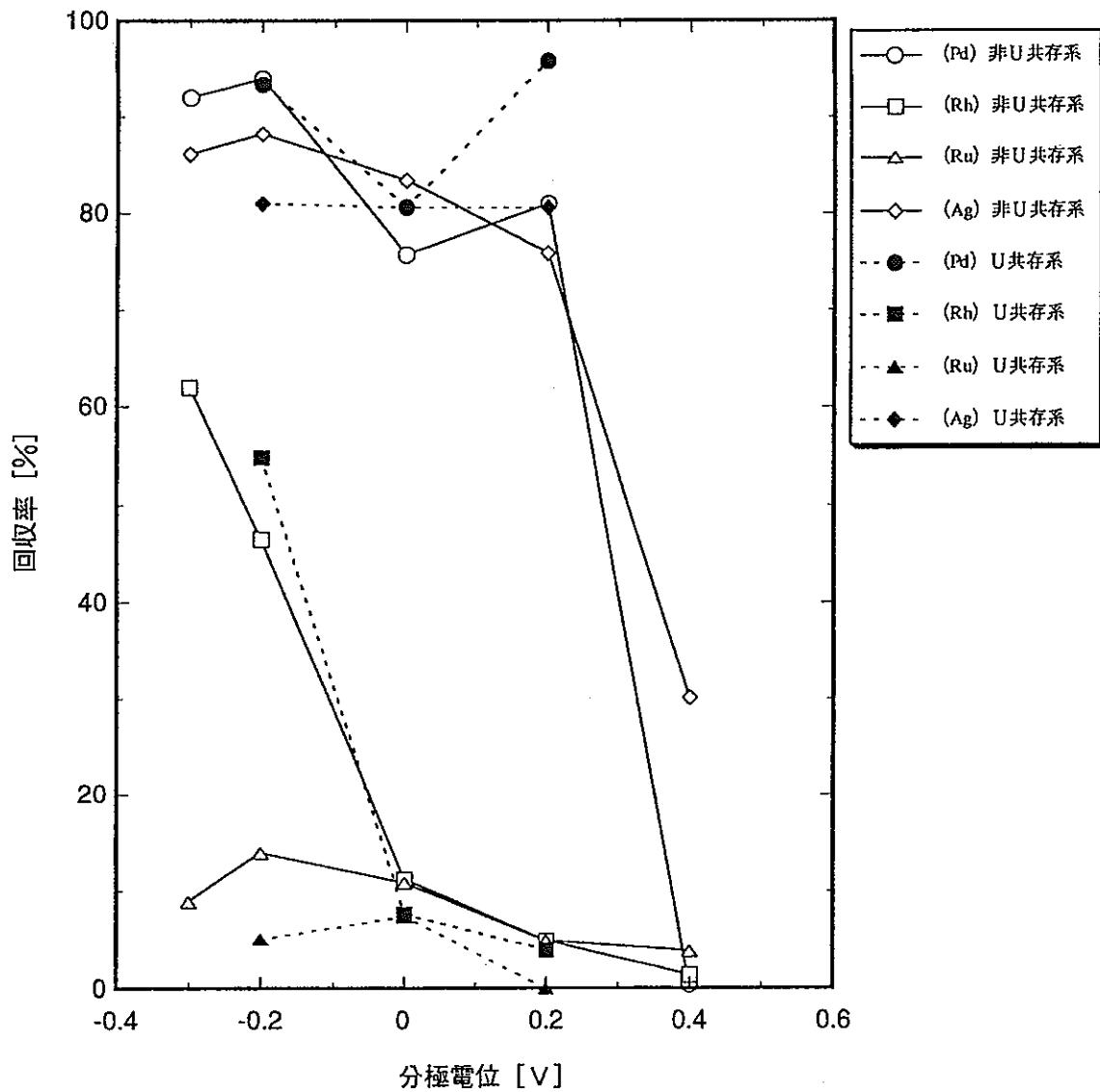


図. 3-8 白金族及び銀の回収に与えるりの影響
(電極材料: Ta)

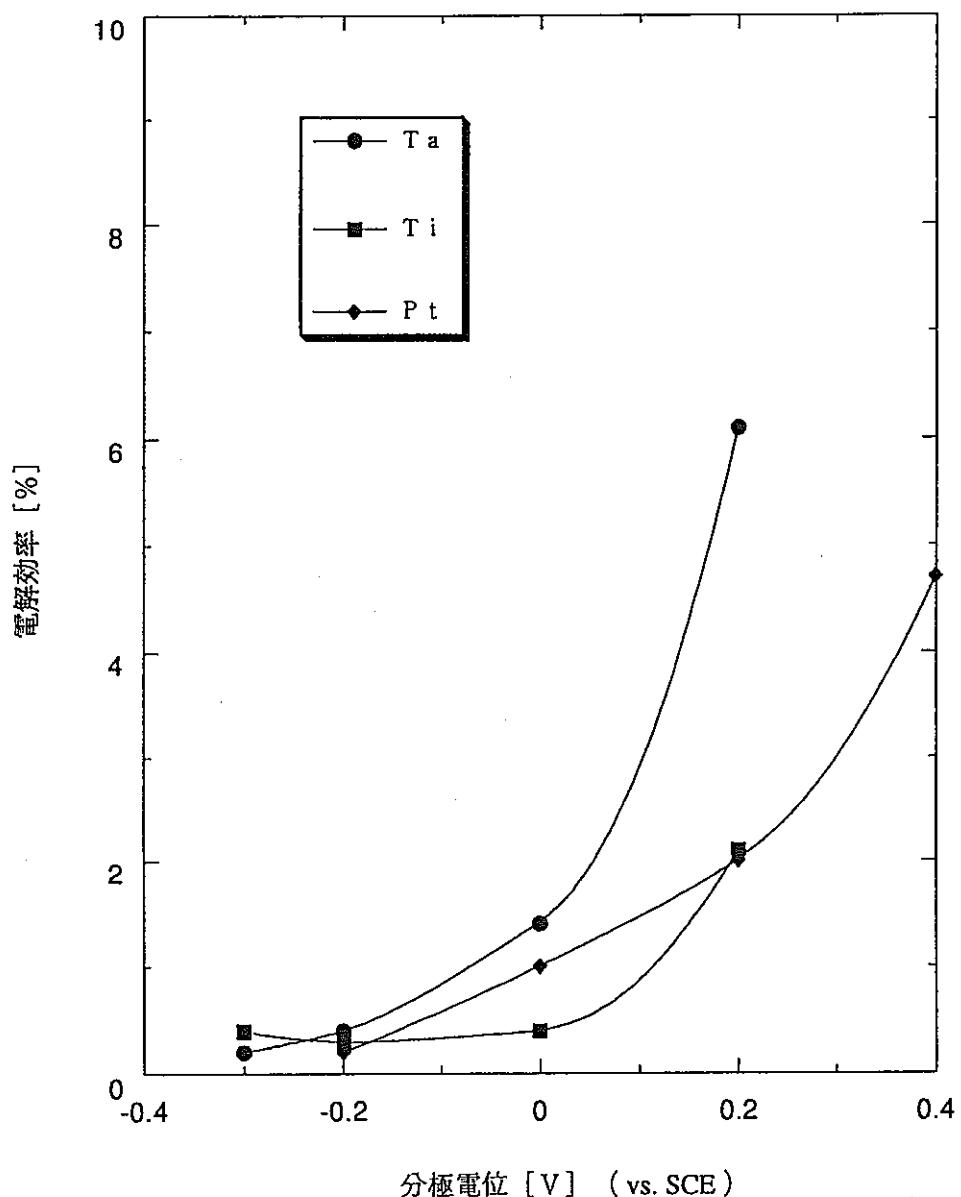


図. 3-9 電流効率

表.3-1 単味系白金族元素の析出開始電位 (V vs. SCE)

元素	電極材料	硝酸濃度 [M]			
		0.5	1.0	3.0	5.0
Pd	Ta	0.475	0.450	0.400	0.300
	Ti	0.475	0.450	0.375	0.300
Rh	Ta	-0.150	-0.150	-0.225	-0.300
Ru	Ta	-0.175	-0.200	-0.250	-0.300

表.3-2 单味系白金族元素の最適析出電位 (V vs. SCE)

元素	電極材料	硝酸濃度 [M]			
		0.5	1.0	3.0	5.0
Pd	Ta	-0.05	-0.10	-0.10	-0.10
	Ti	0.15	-0.05	0.18	0.15
Rh	Ta	—	—	—	—
Ru	Ta	—	—	-0.80	-0.80

表. 3-3 白金族元素及び銀の回収率 (%)

元素	電極材料	分極電位 (V vs. SCE)				
		-0.3	-0.2	0.0	0.2	0.4
Pd	Ta	92.0	94.0	75.7	81.0	0.41
	Ti	85.7	79.8	20.0	82.2	14.2
	Pt	—	86.1	64.0	80.6	1.47
Rh	Ta	62.0	46.5	11.2	5.00	1.41
	Ti	41.8	40.0	2.63	4.33	1.10
	Pt	—	27.0	12.1	3.40	2.80
Ru	Ta	8.92	13.9	10.8	5.00	3.88
	Ti	13.5	10.1	3.40	5.76	2.25
	Pt	—	15.2	5.58	2.82	6.82
Ag	Ta	86.1	88.2	83.4	75.9	30.1
	Ti	80.0	79.5	39.2	76.9	13.4
	Pt	—	66.7	77.8	76.1	42.4

表. 3 - 4 電解液の組成

元素	濃度 [g/L]
U	174
H ⁺	2.25
P	4.19×10^{-2}
Rb	1.33×10^{-1}
Cs	9.65×10^{-1}
Sr	3.73×10^{-1}
Ba	6.60×10^{-1}
Zr	1.55
Mo	1.11
Mn	3.99×10^{-1}
Ru	8.40×10^{-1}
Rh	1.76×10^{-1}
Pd	4.48×10^{-1}
Ag	8.75×10^{-3}
Cd	2.64×10^{-2}
Sn	ND
Se	1.78×10^{-2}
Te	2.28×10^{-1}
Y	2.20×10^{-1}
La	5.40×10^{-1}
Ce	4.11
Pr	5.35×10^{-1}
Nd	1.80
Sm	3.98×10^{-1}
Eu	6.40×10^{-2}
Gd	3.07×10^{-2}