

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(2)

1992年12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。については複製、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（2）

小泉 健治*, 小沢 正基*
富樫 昭夫*

要 旨

- (目的) Purex プロセスの抽出工程において、白金族はクラッド発生の原因と考えられている他、一部の Ru は U 及び Pu とともに抽出される。一方、白金族は希少金属であるため、これらを溶解液及び濃縮高レベル廃液（以下、HLLW という）から除去・回収することは、再処理プロセスに有効である。白金族元素等の除去・回収技術の確立を目的として、前報では各白金族の析出開始電位と硝酸濃度、電極材料の関係、ならびに Pd 及び Ru の最適析出電位の存在などを明らかにした。¹⁾ 本報では、最適析出電位に与える共存イオンの影響及び析出速度に与える共存イオン及び液温の影響などを検討した。
- (方法) ガラス製電解セル 200 ml 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 Ti 及び Ta とし、単味白金族を含む硝酸溶液及びこれらの U 共存溶液を用いた。ポテンシャルスイープ法により、電気化学的挙動の把握を行った。
- (結果) 本試験より、以下の結果を得た。
- 1) 白金族元素の析出速度には、電位依存性が認められる。
 - 2) Pd 及び Ru は、U が共存した場合も最適析出電位は存在する。
 - 3) 析出速度は、U の共存により低下する。
 - 4) 析出初期では、電極材料によって析出速度に与える液温の効果が異なる。
 - 5) 析出後期では、電極材料による違いは無くなり、液温を上げることにより析出速度は増加する傾向がある。

* 再処理技術開発部 プロセス・分析開発室

COMMERCIAL PROPRIETARY
P N C Z N 8 4 1 0 9 3 - 0 0 6
D e c e m b e r , 1 9 9 2

Electrolytic Extraction of platinum group metals
from Purex process solutions. (2)

KOIZUMI, K, OZAWA, M,
TOGASHI, A

Abstract

Elimination of the ionic platinum group metals (palladium, rhodium, ruthenium) and technetium from dissolver solution seems to be an effective method to improve the stability, reliability and operability of the extraction process in spent nuclear fuel reprocessing. Some fundamental experiments were conducted for the purpose of establishing this new method. A method of electrolytic extraction to separate and recover such metals from Purex process solutions was investigated.

Potentiostatic investigations of platinum group metals were carried out to identify deposition starting potential and rate in a nitric acid condition.

As the results, it was found that the deposition rate depended on the electrode material, temperature, nitric acid concentration and coexistence ions. The deposition rate were found to be related to the polarization potential, and the optimum deposition potential was specified for each of platinum group metals.

目 次

1. 緒 言	-----	1
2. 試験方法	-----	3
2.1 試験装置		
2.2 試験条件		
2.3 試験方法		
2.4 付属測定機器		
3. 試験結果	-----	8
3.1 析出量の測定方法		
3.2 析出開始電位		
3.3 最適析出電位		
3.4 析出速度		
4. 考 察	-----	24
4.1 析出開始電位		
4.2 最適析出電位		
4.3 析出速度		
5. 結 言	-----	32
6. 参考文献	-----	33

1. 緒 言

商業用の軽水炉で燃焼度が 33 GWd/t の場合、燃料中の重金属 1 t 当たり約 4 kg の白金族元素が生成する。¹⁾ Purex 法による核燃料の再処理において、溶解液中に含まれる白金族元素は複雑な挙動を示す。イオン状態の Ru の一部、すなわちトリニトラトニトロシルルテニウム化合物は、U 及び Pu とともに TBP に抽出される。そのため、必要な除染係数を得るために抽出工程を多段化させる必要があり、抽出工程を複雑なものにしている。また、白金族は抽出器内において界面クラッド発生の原因と考えられている。²⁾ Ru の特性は Purex プロセスだけでなく、その後の高レベル廃液からのアクチニド分離プロセスにも影響を与える。Purex プロセスで発生した実ラフィネートに、抽出溶媒として通常の Purex 抽出溶媒に TRU 元素の抽出を目的として Horwitz によって開発された CMPO (octyl(phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide) を混合して用いたホット試験において、有機相に抽出された Ru¹⁰⁶ は洗浄部での分配比が大きいために十分な洗浄ができず、結果的に Feed 中の 10~15 % が有機相中に残存した。³⁾

したがって、これら白金族元素及び Tc を抽出サイクル以前に除去することは、抽出操作の負担を軽減し、安定運転及びプロセスの高除染化が期待できる。加えて、これら元素は希少金属であるため、分離・回収することは Purex プロセスの役割に新たな付加価値を与えるばかりでなく、プロセス全体の低コスト化にもつながることになる。

これら元素はいずれも電気的に比較的貴な元素であるため、理論的には電気化学的手法による分離・回収が可能であると考えられる。電気化学的手法による回収には、Ru に関しては電解酸化によって揮発させる方法^{4) 5) 6)}、白金族元素及び Tc には電解還元によって析出させる方法^{7) 8)}などが報告されている。しかしながら、これらの研究では、経験的に高硝酸濃度条件では析出速度が低いという理由から、低硝酸濃度条件における研究のみがなされている。⁸⁾

前報において、我々は各白金族元素の析出開始電位と硝酸濃度、電極材料の関係、ならびに Pd 及び Ru には最適析出電位が存在することなどを明らかにした。⁹⁾

本報では、引き続き硝酸溶液中における白金族の基礎的な電気化学挙動の把握を行うとともに、最適電解条件の把握を目的とし、最適析出電位に与える共存イオンの影響、及び析出速度に与える共存イオン及び液温の影響などを検討した。前報及び本報の内容について表. 1-1 に示す。

表. 1-1 試験パラメータ

元素	析出開始電位	最適析出電位	析出速度への影響			
			電極材料	硝酸濃度	液温	共存イオン(U)
Pd	○	○	○	○	○	○
Rh	○	○	—	○	—	○
Ru	○	○	—	○	—	○

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、分極電位、電解時間、電極材料、硝酸濃度、液温、共存 (U) イオンをパラメータとした試験を実施した。

2.1 試験装置

試験に用いた装置を図2-1に示す。電解装置は、200 ml ガラス製蓋付きフラスコに対照、参照及び作用電極から成っている。電解液は、常時攪拌及び液温の設定を行った。分極電位は、ポテンショスタットを用いて制御した。

2.2 試験条件

液は 150 rpm で一定に攪拌を行い、各白金族元素の濃度は 10^4 M に調整した。試験パラメータは、分極電位、電解時間、電極材料、硝酸濃度、液温及び共存イオンとした。硝酸濃度は、溶解液及び HLLW の硝酸濃度と同じ 3.0 M を基準として調整した。本試験では、共存イオンとして溶解液中の主成分である U を用いた。

各種パラメータ

①攪拌速度	:	150	[rpm]
②白金族元素濃度	:	10^4	[M]
③分極電位	:	+0.8 ~ -2.0	[V] (vs. SCE)
④電解時間	:	0.1 ~ 10	[min]
⑤電極材料	:	Ta, Ti	[—]
⑥硝酸濃度	:	0.5, 1.0, 3.0, 5.0	[M]
⑦液温	:	30, 40, 50	[°C]
⑧共存イオン (U) 濃度	:	10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4}	[M]

2.3 試験方法

例として、分極電位をパラメータとした単味Pdの析出特性試験における電位操作図 (Potential-Time-Sequence) 及び得られた電位-電流曲線 (以下、IE 曲線と略す) を図2-2に示す。本試験は以下に示す工程から成り立つ。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。

(試験操作)

1) 研磨処理

本工程では、研磨器を用いて電極表面の研磨を行うとともに、洗剤により油分を除去する。

- 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) 前処理

本工程では、電極をアノード分極することによって電極表面の清浄化を行う。

- ① 図.2-1に示したフラスコ内に純粋硝酸溶液 100 ml を注入し、液温が一定になるまでホットプレートによって加熱する。
- ② 液温が一定になった後、電極を純粋硝酸溶液中にセットする。
- ③ 電位を 0 ~ 2.0 V 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

本操作では、定電位電解を行い白金族元素を電極表面へ析出させる。設定する分極電位及び電解時間については、試験条件を参照。

- ① 単味 Pd を含む硝酸溶液 100 ml を注入した別のフラスコを用意し、液温が一定になるまでホットプレートによって加熱する。
- ② 2) で清浄化した電極を、単味Pd硝酸溶液中に移してセットする。
- ③ 所定の電位 (ψ_d) 及び時間で定電位電解を行い、Pd イオンを電極表面上に析出させる。

4) 電位-電流曲線測定

本工程では、上述の定電位電解操作によって電極表面上へ析出したPdイオンの析出量を測定する。（測定方法の詳細については、“3.1 測定結果の評価”を参照）

- ① 電極を再び純粋硝酸溶液の入ったフラスコに移してセットする。
- ② 電位を 0 ~ 2.0 V まで操作して、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 IE 曲線を記録する。（白金族元素が溶解した場合は、図.2-2に示した溶解に伴う電流が測定される）

5) 後操作（電極表面清浄化）

本工程では、前操作と同様に電極をアノード分極することによって電極表面の清浄化を行う。

- ① ④) の操作に引き続き、純粋硝酸溶液中において電位を 2.0 V で 5 ~ 60 秒間保持し、電極表面を清浄化する。
- ② 電位を 0 ~ 2.0 V まで再び操作して、電極表面上に析出した白金族元素が完全に溶解したことを確認する。（溶解に伴う電流が無くなるまで行う）
- ③ 不充分な場合は、①～②の操作を繰り返し行う。

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。

2.4 付属測定機器

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

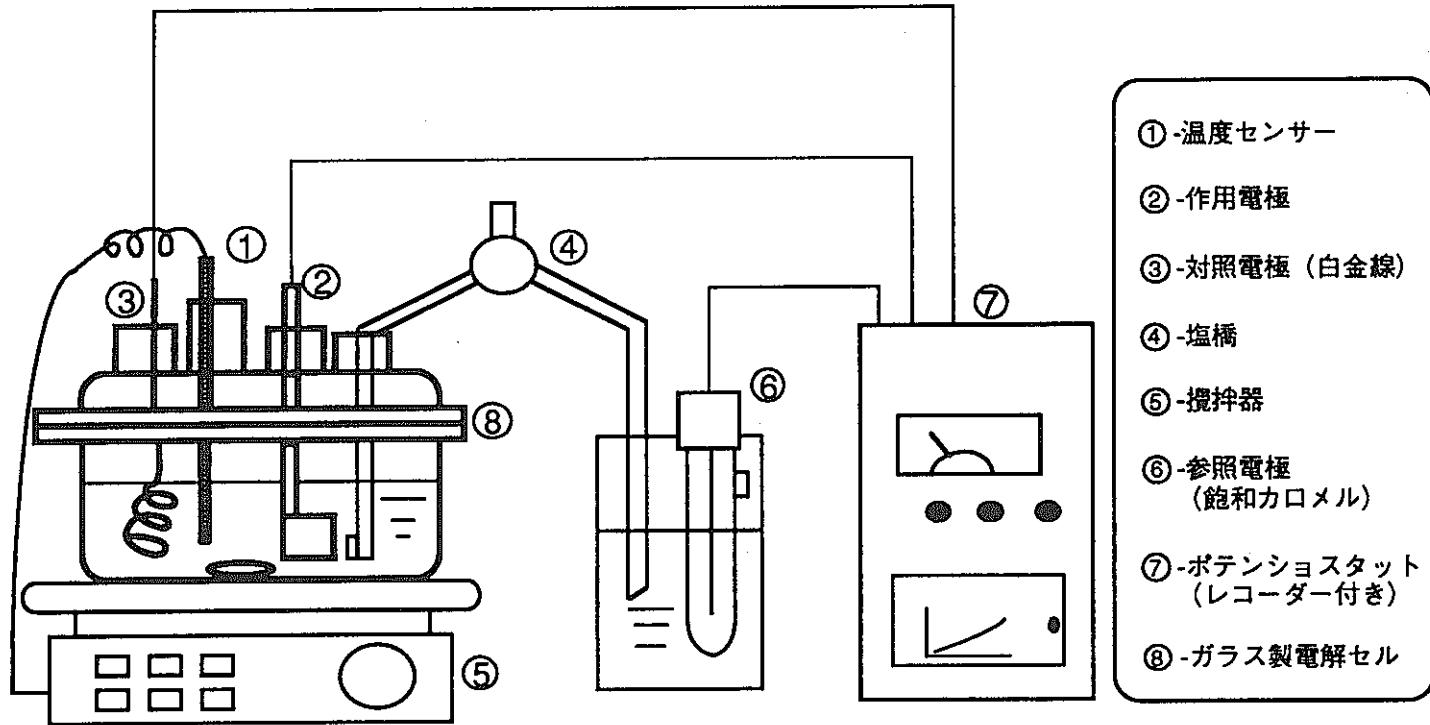


図.2-1 電解試験装置図

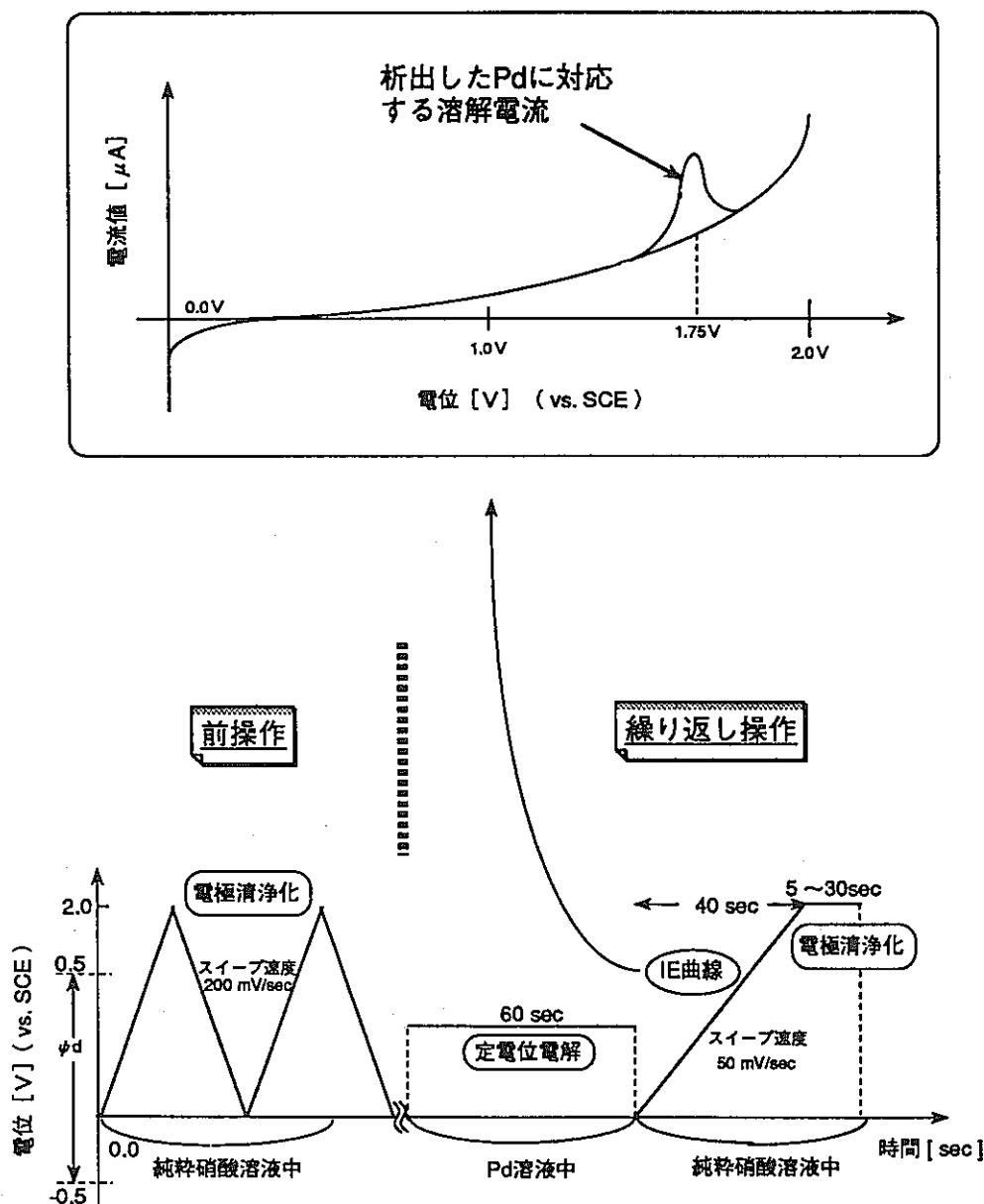


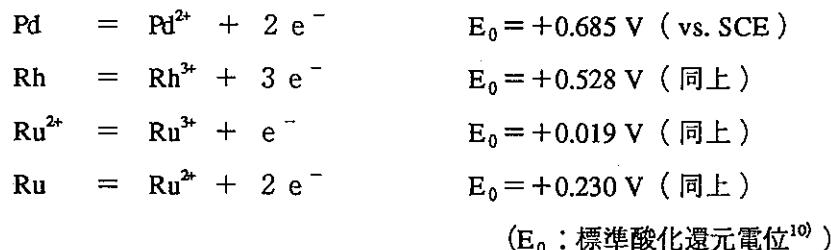
図. 2 - 2 Potential - Time - Sequence ($\phi_d : +0.5\text{V} \sim -0.5\text{V}$)

3. 試験結果

3.1 析出量の測定方法

分極電位を貴側から卑側へ順次変化させて測定したIE曲線の例を、図3-1に示す。これは、単味Pd硝酸溶液を用い、Pdの析出に与える分極電位の効果について調べた試験で得られたデータである。1.8 V付近に現われる電流ピークは、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。Rh及びRuについても、同様の試験において、溶解電流が確認された。各元素における溶解電流の特徴を、図3-2に示す。この図より、各白金族元素によって現われる電位が異なること、ならびに走査電位を約2.0 Vに一定時間保持した後、再びIE曲線を測定した場合、このような電流ピークはほとんど認められることから、図中に現われた電流ピークは電極表面上へ析出した各元素の溶解電流と推察できる。この電気量が析出した白金族元素量に対応するものとし、その電気量から以下の関係より析出量を算出した。

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仮定し、標準酸化還元電位は、ネルンストの式を用いて照射済み燃料中の濃度に換算した値である。ただし、この値は溶液中の金属イオン濃度及び硝酸濃度によって変化する。



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。

$$\text{溶解電気量 [C]} = 96,500 \times \text{析出した元素のモル数} \times \text{元素の価数}$$

この式より析出量を算出した。

3.2 析出開始電位

分極電位を貴側から卑側へ順次変化させて測定した図3-1より、溶解電流（すなわち、白金族元素が析出する）は、ある電位より卑側に分極することによって現われることが分かる。この図より、硝酸濃度3.0 Mの条件下では、Pdは分極電位を0.4 V以下に設定することによって析出することが分かる。この溶解電流が現われ始めた分極電位を析出開始電位と判断した。ここでは、硝酸濃度、電極材料をパラメータとして析出開始電位の把握を実施した。

1) 電極材料の影響

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。

Pd の析出に関しては、析出開始電位は電極材料による影響を受けないと考えられる。

2) 硝酸濃度の影響

表.3-1より、各元素ともに硝酸濃度の影響を受け、硝酸濃度が増加するに従い、

析出開始電位は卑側に移行している。その影響は、ほとんど直線的と言える。

3.3 最適析出電位

図.3-3は、図.3-1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。白金族元素の析出量は、分極電位を卑側にするほど増加するが、水素発生電位より卑側ではその影響を受けて減少することが明かにされた。すなわち、析出速度には極大値が存在することが分かる。この関係は、我々の前報において初めて確認された現象であり、この電位を最適析出電位と定義した。ここでは、最適析出電位に及ぼす硝酸濃度、電極材料及び共存イオンの影響について検討を実施した。

1) 電極材料の影響

Ta 及び Ti 電極における各白金族元素の最適析出電位と硝酸濃度の関係を表.3-2に示す。Pd の最適析出電位は、Ta 電極では -0.1 V、Ti 電極では +0.15 V 付近と異なる値であった。Ru については、Ta 電極において -0.8 V 付近に最適析出電位が確認された。しかし、Rh は Ta 電極を用いて -2.0 V 付近まで測定した結果、最適析出電位は確認されず、分極電位を卑側にするほど析出量が増加する傾向が見られた。

2) 硝酸濃度の影響

表.3-2より、最適析出電位は本試験条件の範囲では、硝酸濃度の違いによる影響は受けないと考えられる。ただし、Ru については硝酸濃度が低下した場合、明確な最適析出電位は確認できなかった。

3) 共存イオン (U) の影響

各白金族元素について、最適析出電位に与える U の影響を検討した。硝酸濃度 3.0 M、U 濃度は各白金族元素の 10 倍という条件で試験を行った。結果を図.3-4 に示す。U が共存する場合でも、Pd 及び Ru については最適析出電位が存在した。Rh は単味系と同様に、分極電位を卑側にするほど析出速度が増加する傾向が観測された。

3.4 析出速度

ここでは、単味系白金族元素の析出速度に及ぼす各種パラメータ（分極電位、電解時間、電極材料、硝酸濃度、液温、共存イオン（U））の影響について検討を実施した。

1) 分極電位依存性

白金族元素の析出速度に及ぼす分極電位の影響を図.3-5に示す。各元素の析出速度は分極電位に依存し、Pd 及び Ru については、ある分極電位において析出速度が極大となることが確認された。Rh については、分極電位を卑側にするほど析出速度が増加する傾向が確認された。

2) 電解時間及び電極材料依存性

Ti 及び Ta 電極への Pd の析出速度を図.3-6に示す。電極材料によって析出速度が異なり、本試験で用いた電極では Ta 電極の方が効率的であった。また、Ti 及び Ta 電極ともに変曲点が存在した。この変曲点は、計算上電極表面を Pd が單原子層で覆う時間に相当する。

3) 硝酸濃度依存性

Ta 電極における白金族元素の析出速度の硝酸濃度依存性を図.3-7に示す。各元素ともに、硝酸濃度が高くなるに従い析出速度は直線的に減少した。また、その割合もほとんど同等である。

4) 液温依存性

Ti 電極における Pd の析出速度に及ぼす液温の効果を図.3-8に、Ta 電極における液温の効果を図.3-9に示す。Ti 電極では、液温が増加するほど、析出量（すなわち析出速度）が増加する傾向が見られた。一方、Ta 電極では液温が増加するほど、析出量が減少する傾向であった。

5) 共存イオン（U）の影響

各白金族元素の析出速度に与える U イオンの影響を図.3-10に示す。単味系の場合と比較すると、電位依存性は同等と言える。ただし、析出速度は、各元素とも減少している。図.3-11には、U 濃度をパラメータとした場合の影響を示す。白金族は Pd を用い、U 濃度は Pd の 1 倍、10 倍及び 100 倍とした。少量の U イオンの共存により、明らかに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た。

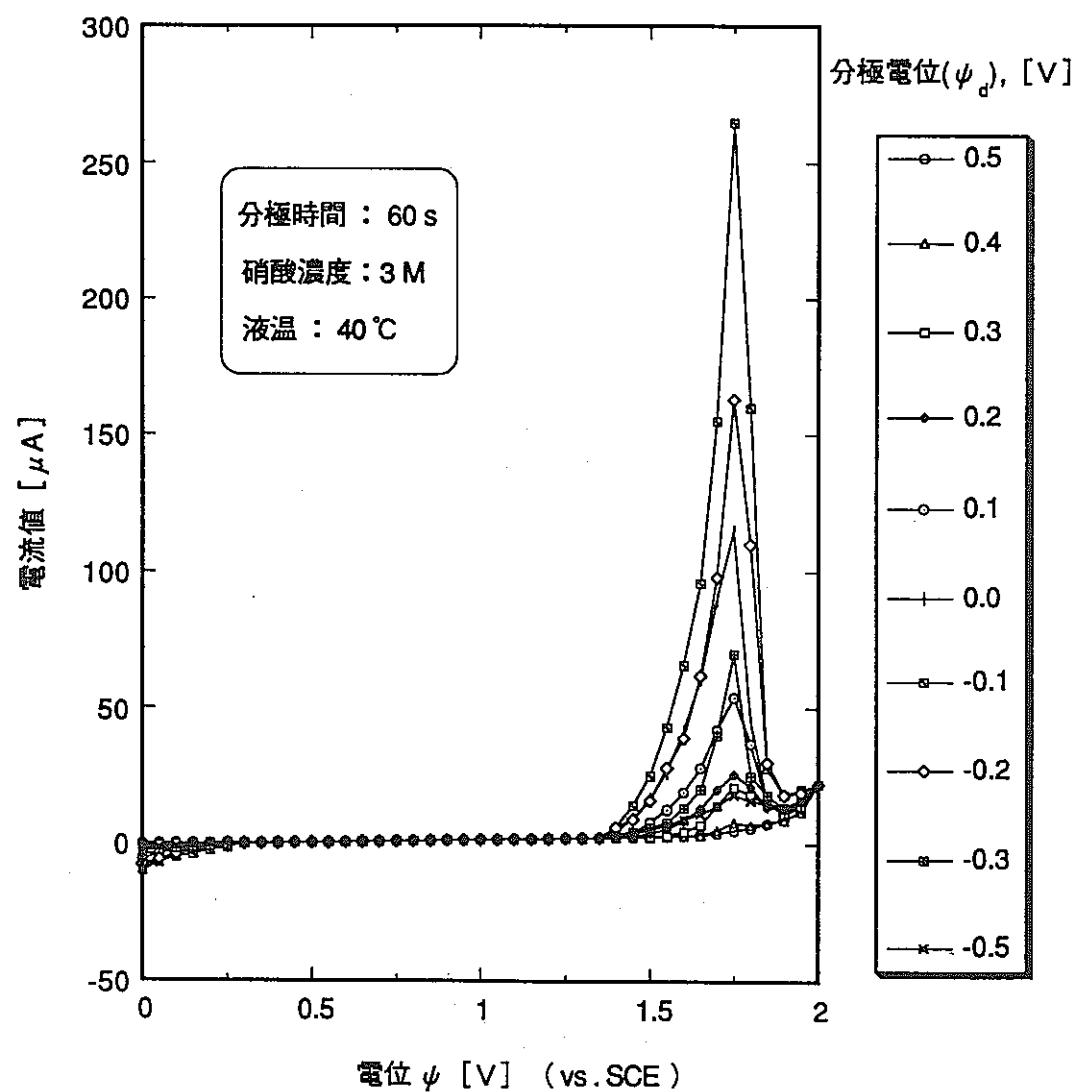


図. 3 - 1 Ta電極でのPd析出によるIE曲線の変化

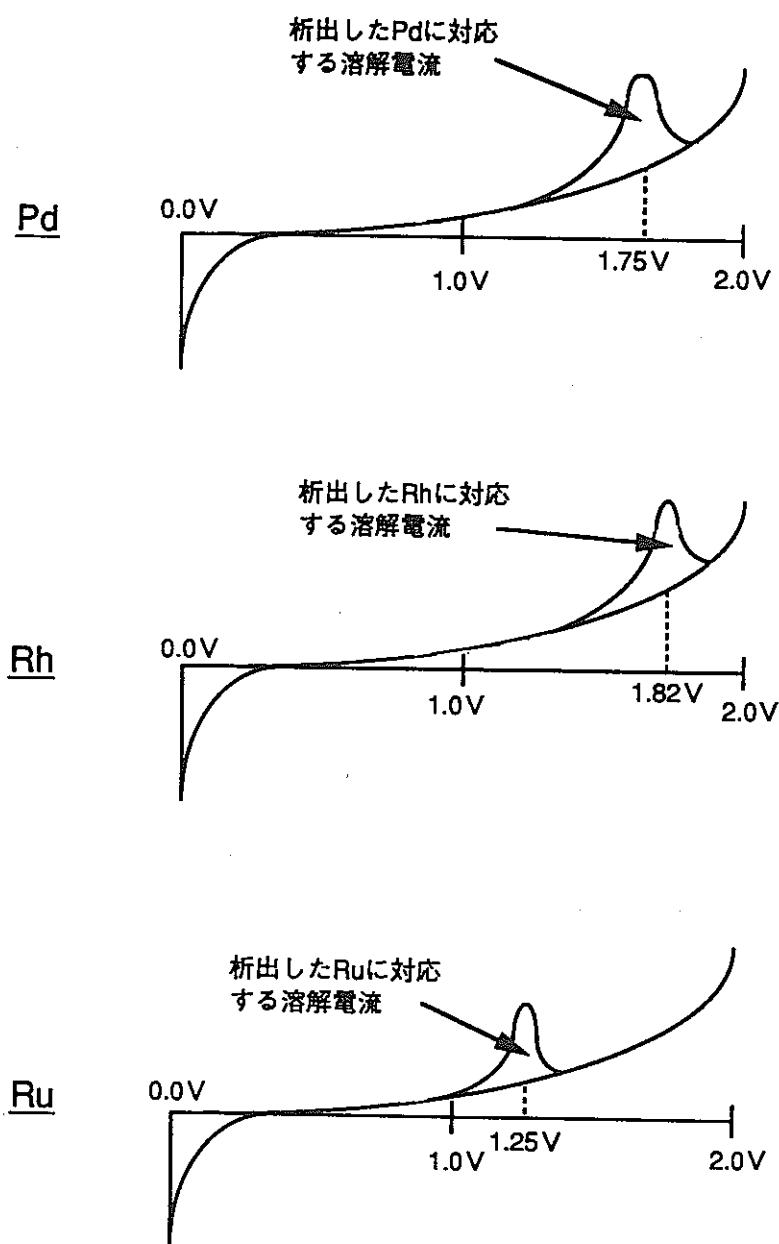


図.3-2 カソード分極電位と白金族元素 (Pd,Rh,Ru)
溶解曲線

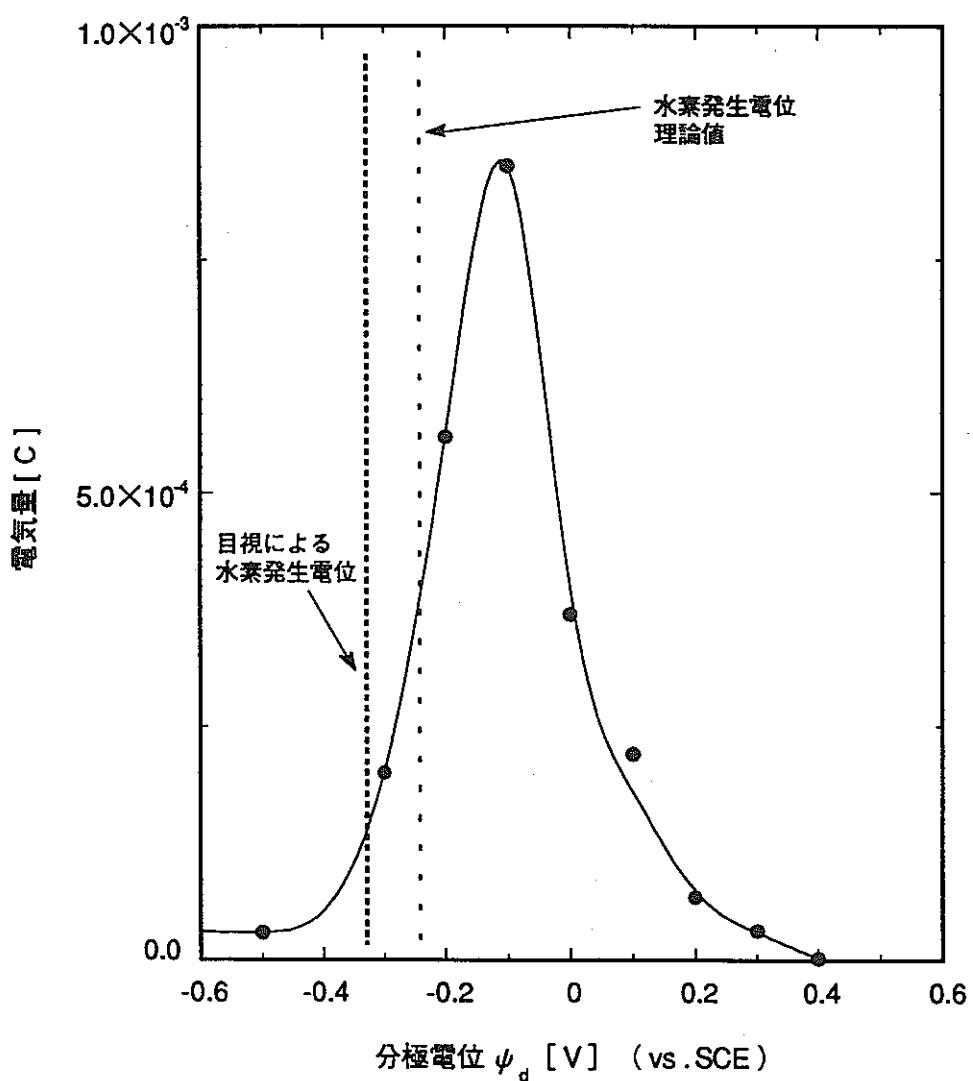


図. 3 - 3 Ta電極での分極電位とPd析出量の関係

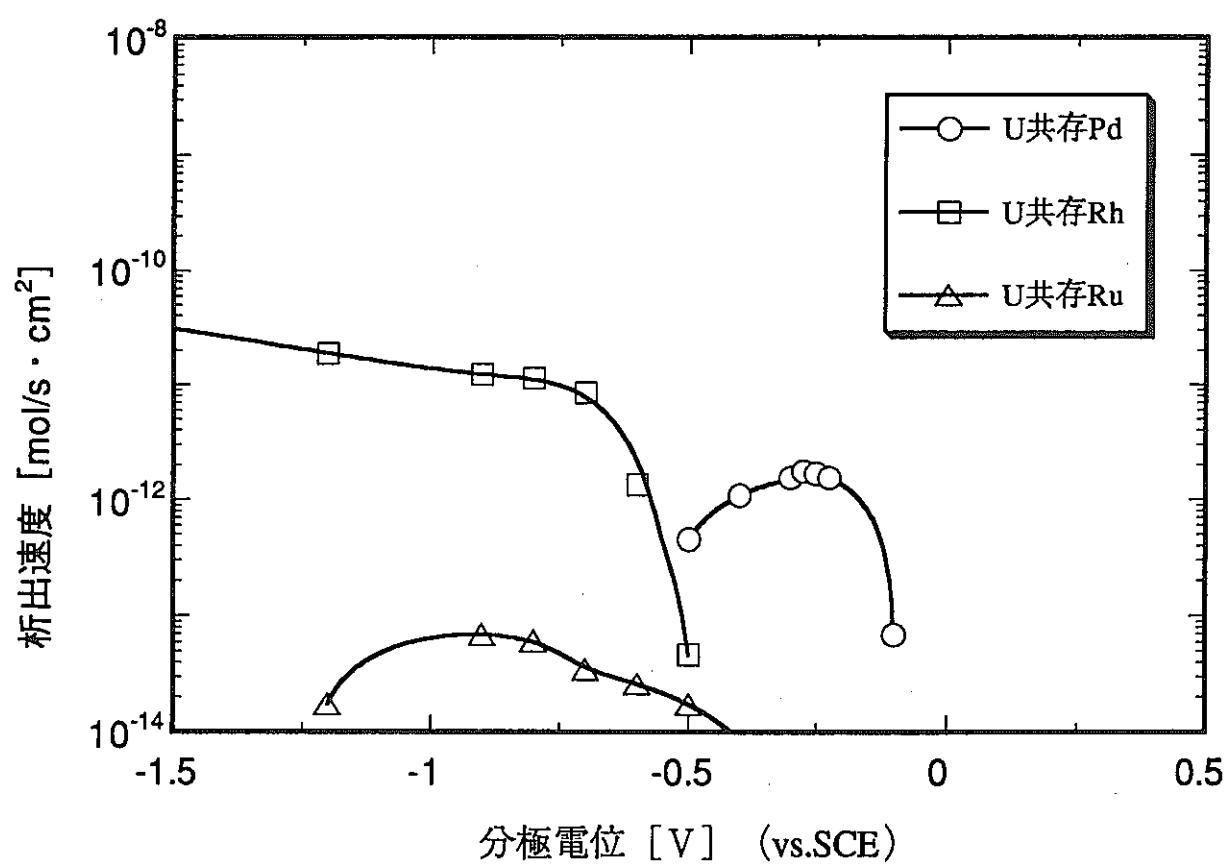


図. 3-4 Ta電極での白金族元素の析出特性（U共存系）
(硝酸濃度：3.0M、液温：40℃)

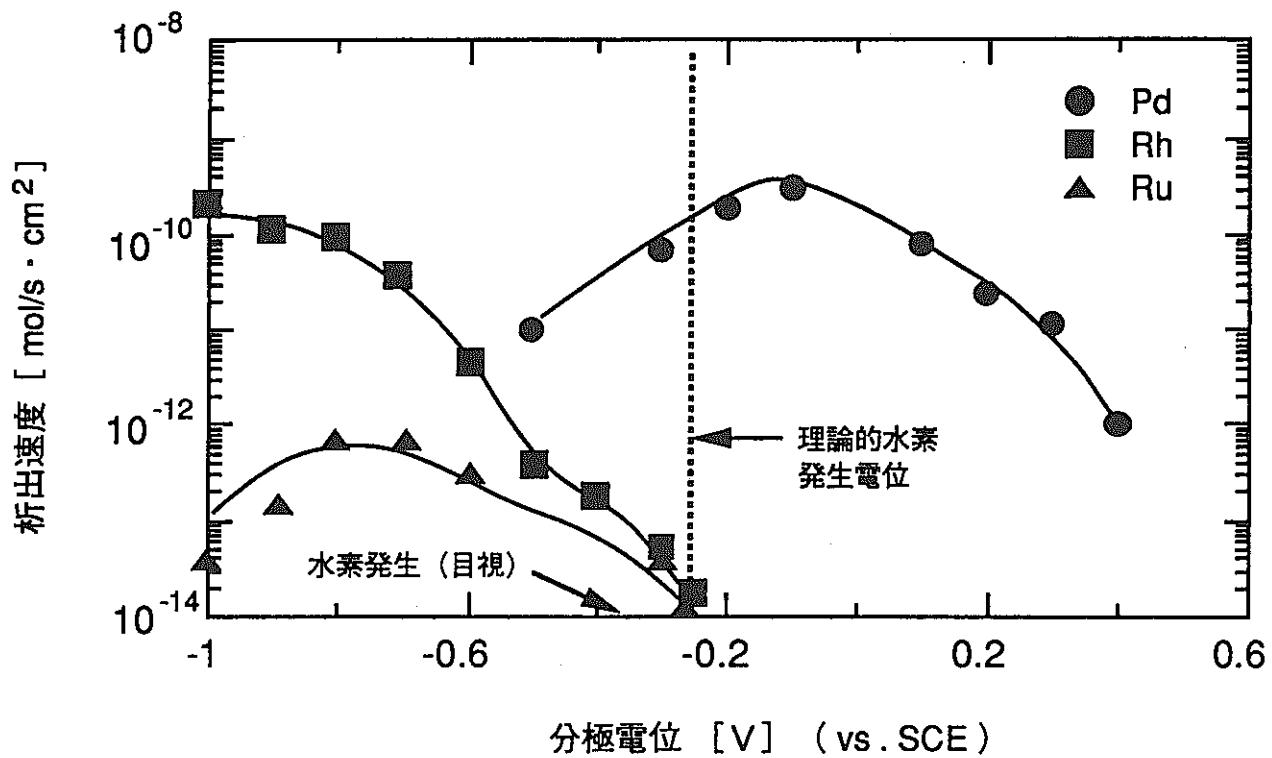


図.3-5 Ta電極での白金族元素の析出特性（単味硝酸系）
(硝酸濃度3M、液温40°C)

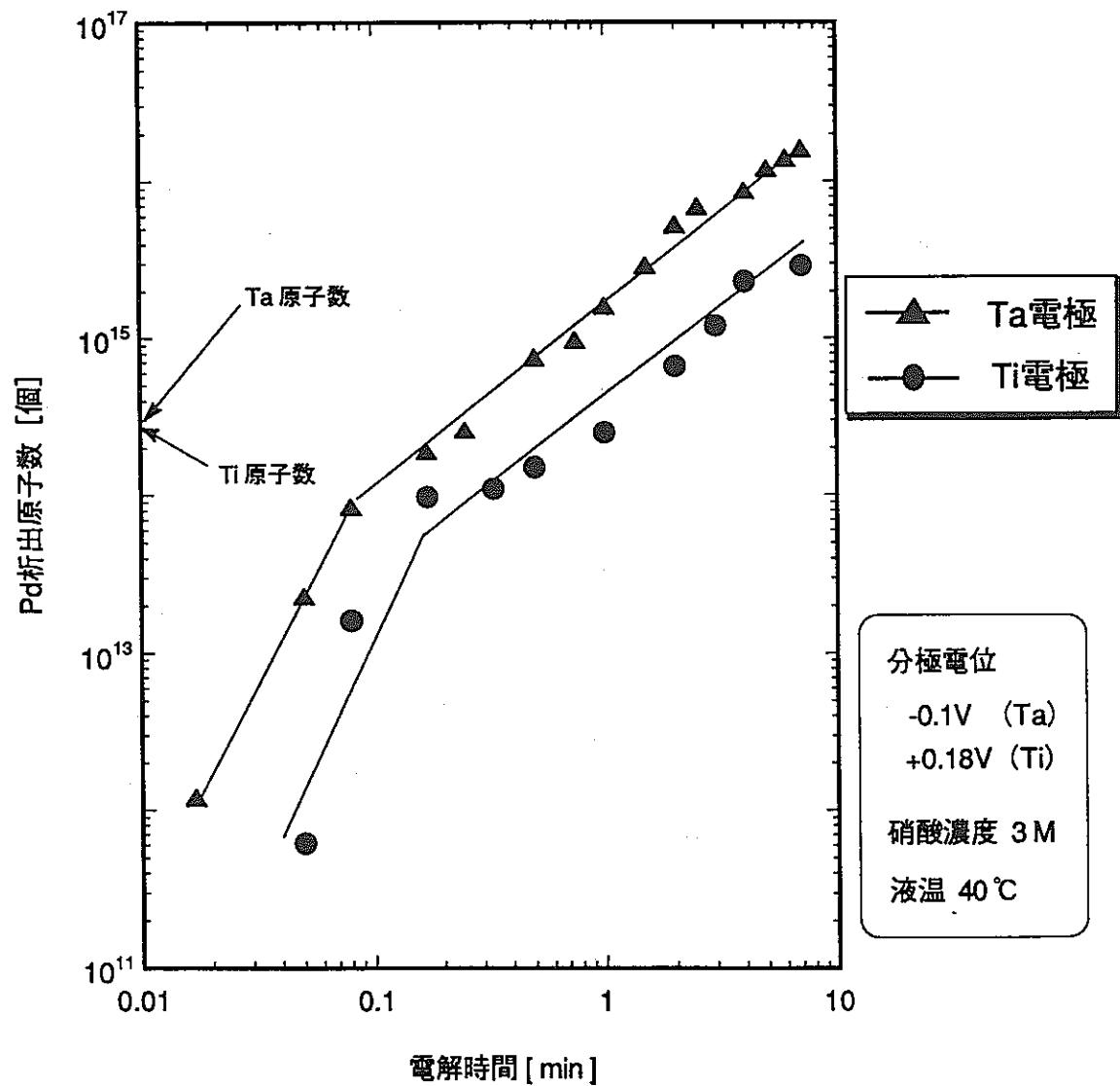


図. 3 - 6 Pdの電極への析出特性

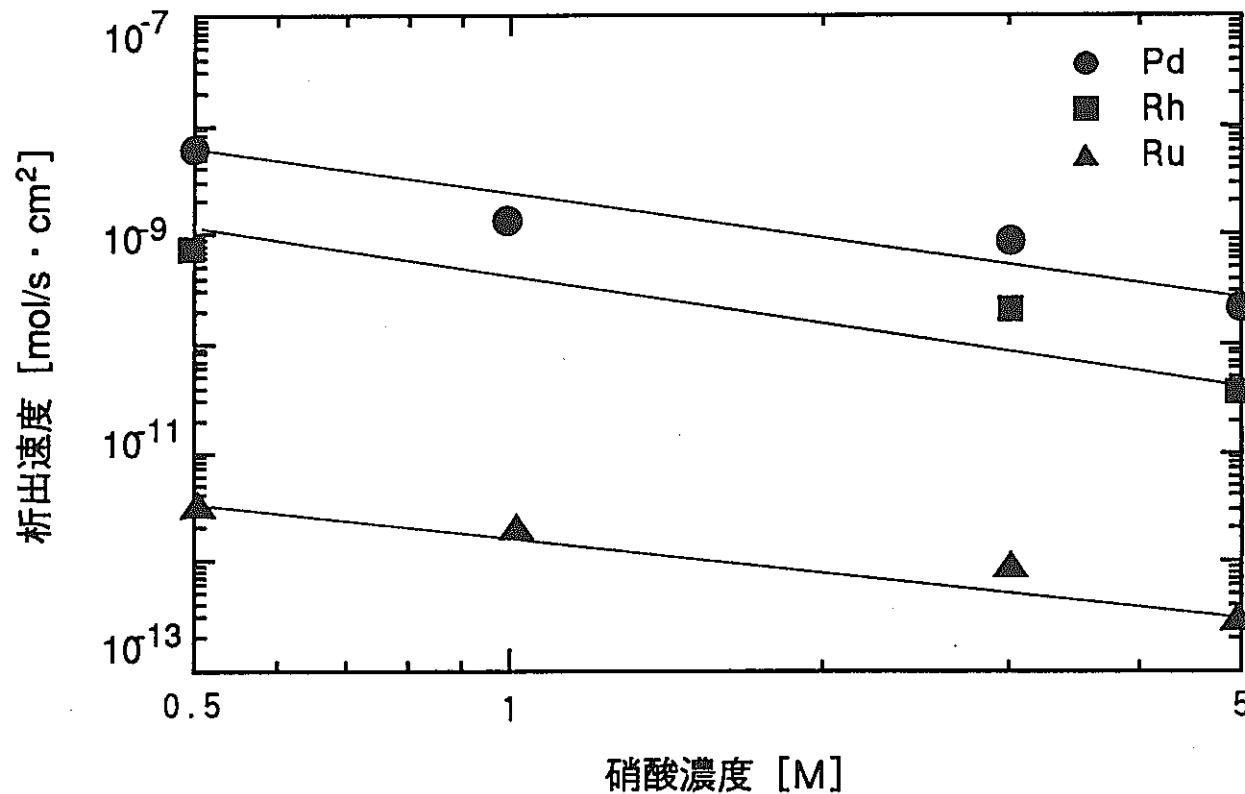


図.3-7 Ta電極における白金族元素の析出速度の濃度依存性
(液温: 40℃、分極電位: 最適電位)

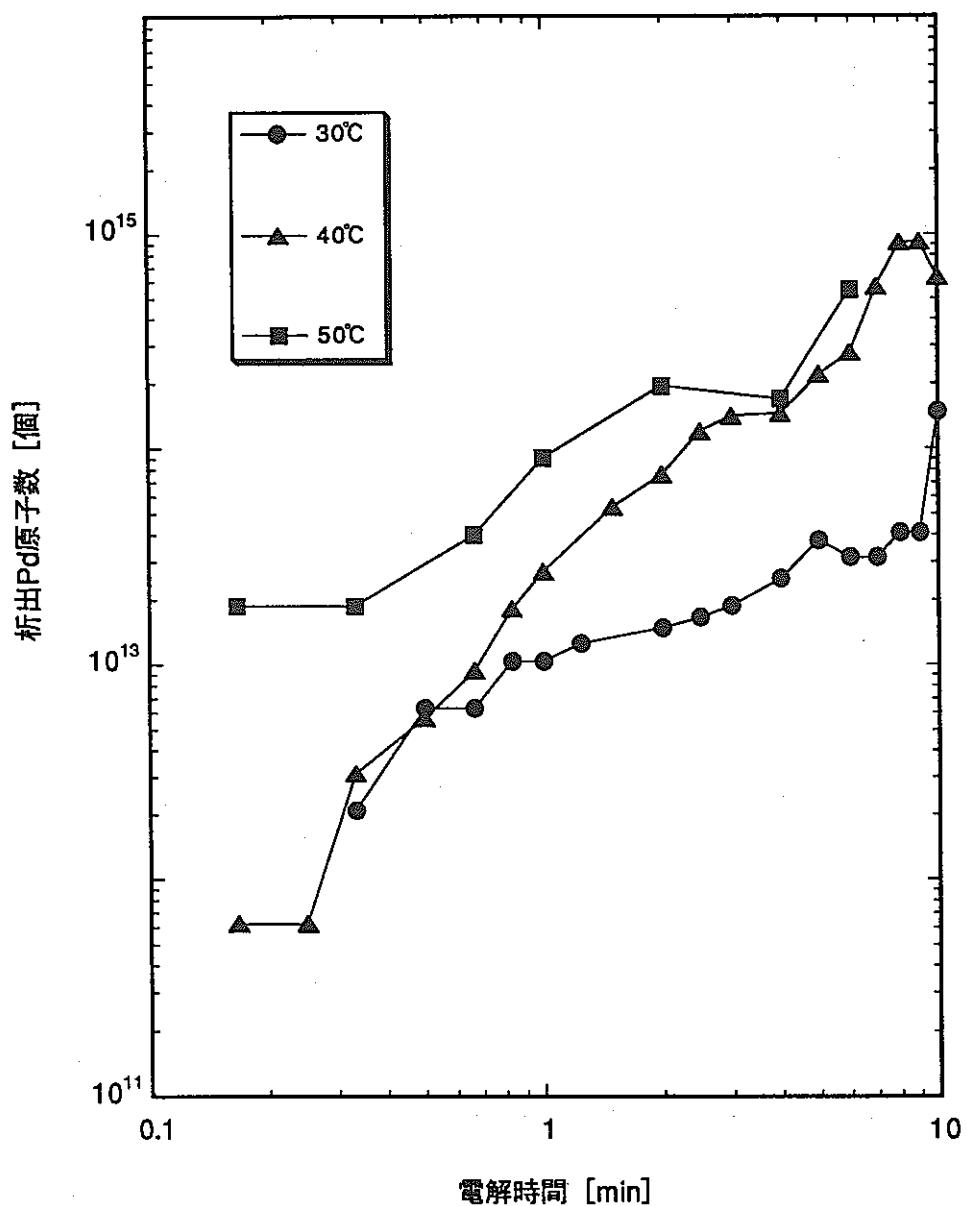


図. 3 - 8 Ti電極でのPd析出に与える液温の効果
(硝酸濃度 : 3.0M)

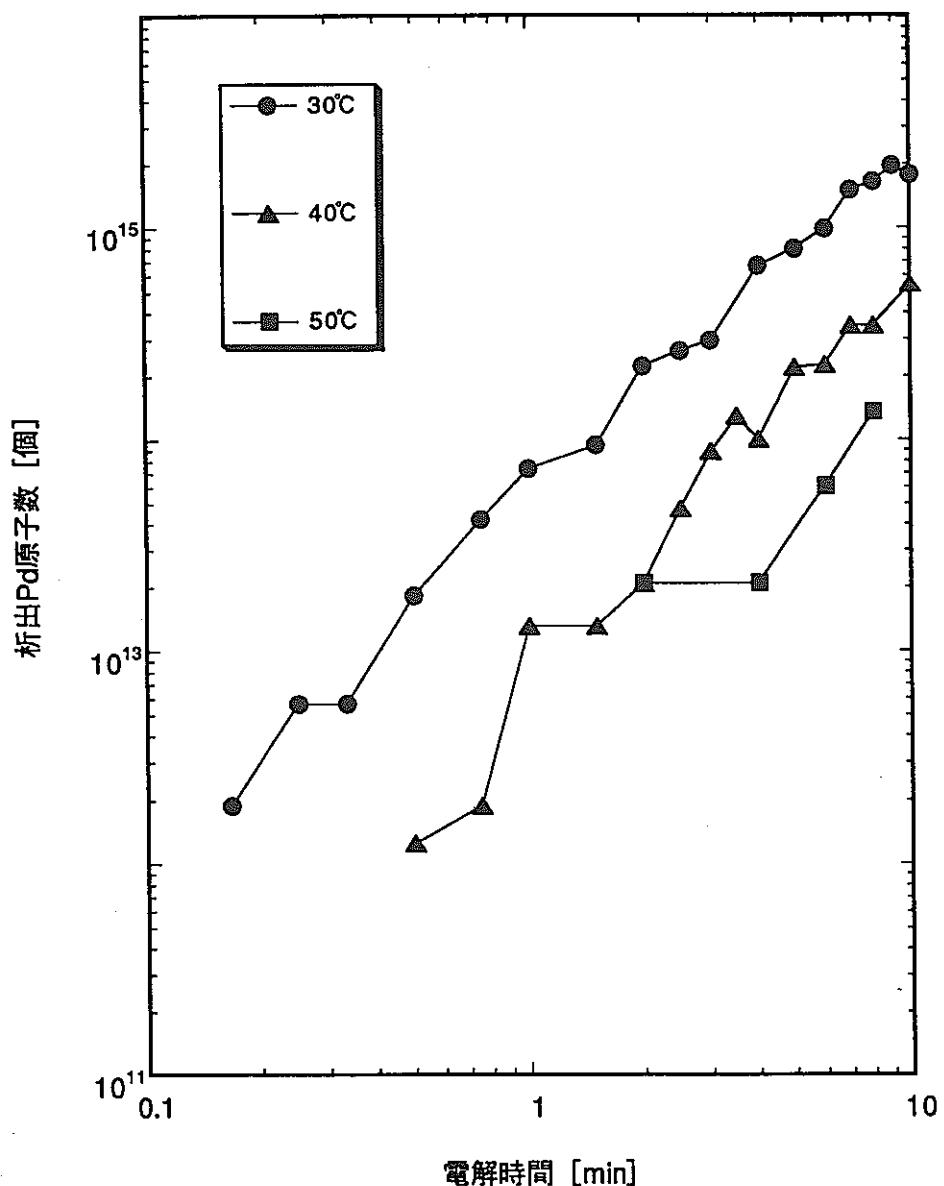


図. 3 - 9 Ta電極でのPd析出に与える液温の効果
(硝酸濃度: 3.0M)

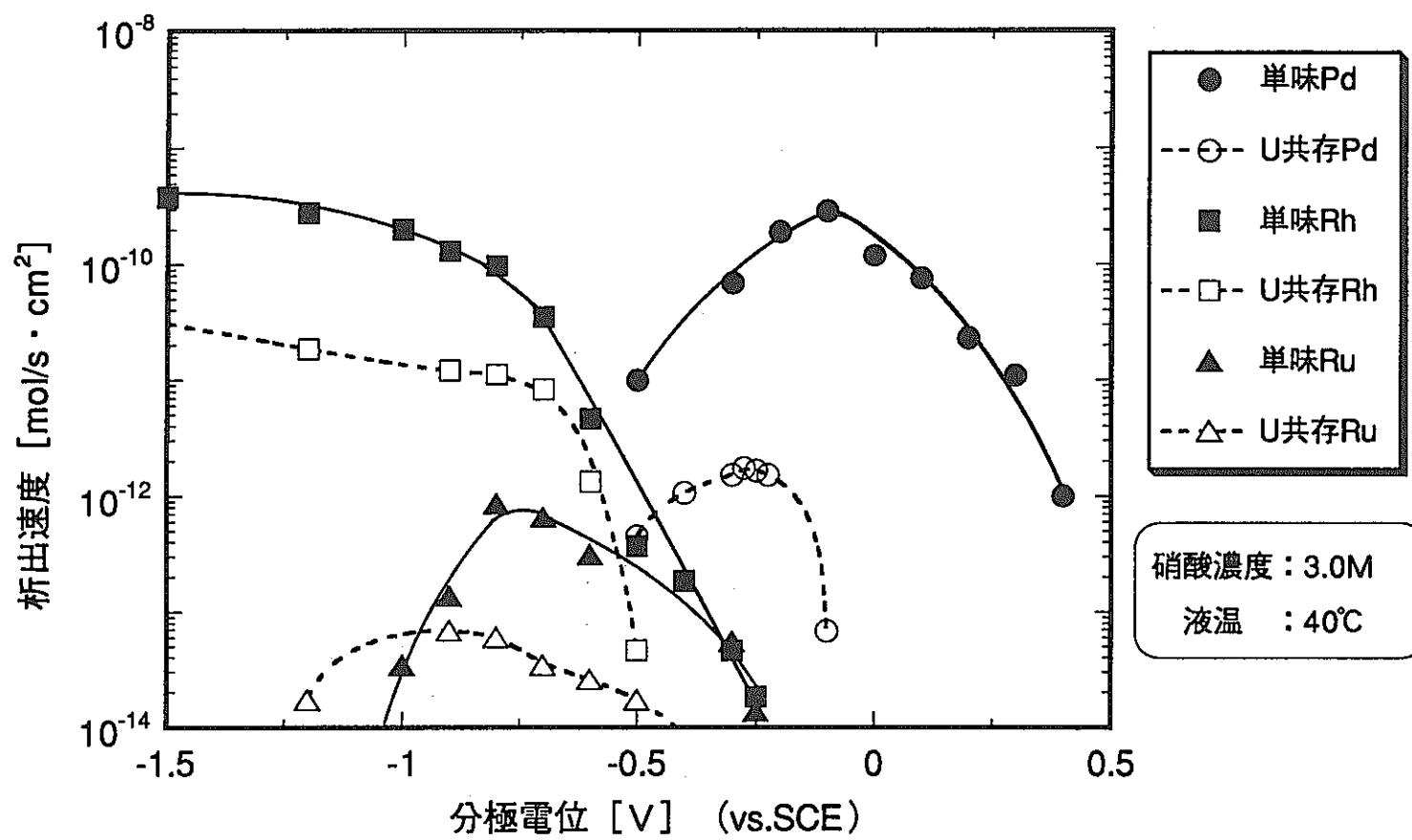


図. 3-10 Ta電極での白金族元素の析出特性（単味系及びU共存系）

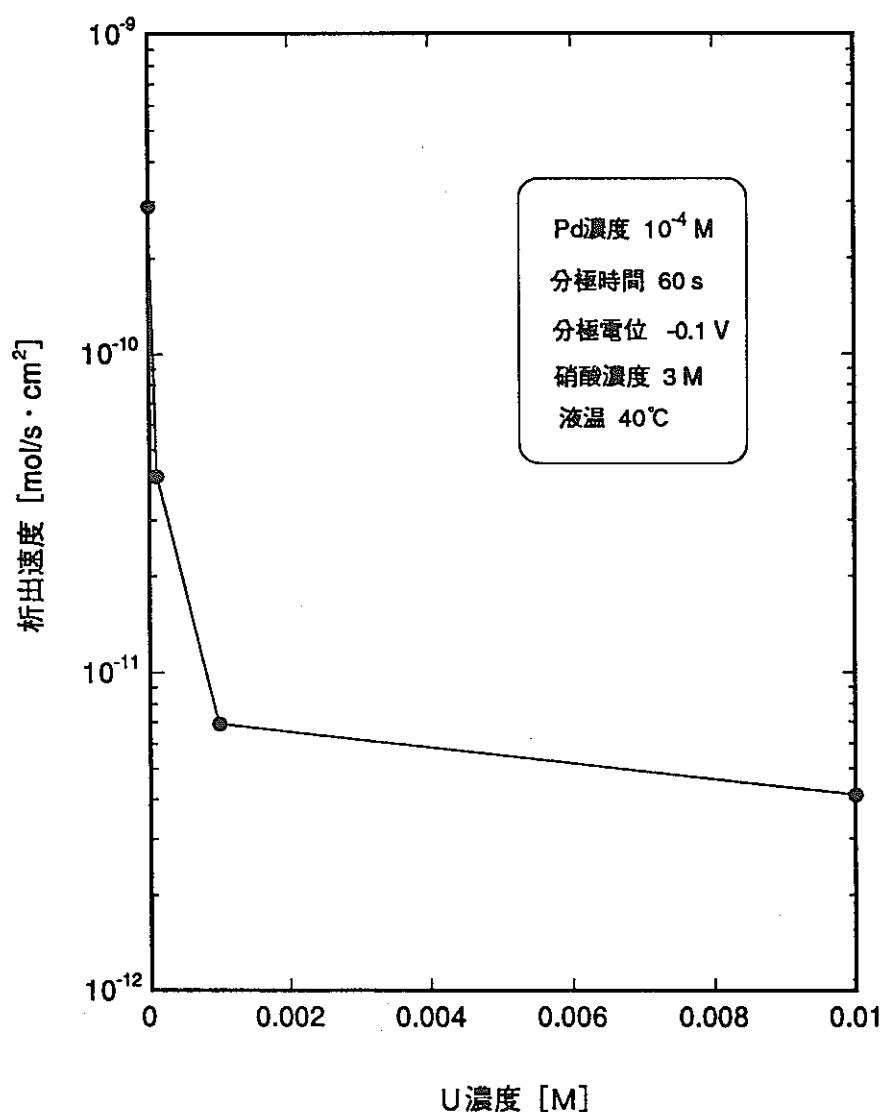


図. 3 - 1 1 Ta電極でのPdの析出に与えるU濃度の影響

表.3-1 单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

4. 考 察

4.1 析出開始電位

元素及び原子価などの化学形態によって析出する電位は異なり、理論的な電位、すなわち標準酸化還元電位が求められている。しかしながら、実際の系においては、水素発生や电解液である硝酸の分解反応などの影響が関与するため、必ずしもこの標準酸化還元電位から析出が起こるとは限らない。我々が検討している硝酸系における白金族元素の電気化学的特性は、一般工業界ではあまり考慮されていないため、有益なデータはほとんど入手できないのが現状である。したがって、このような基礎的なデータの積み重ねは非常に重要である。

1) 電極材料の影響

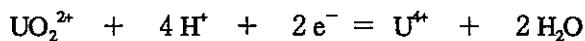
白金族元素の析出反応は、水溶液中の白金族イオンが、カソード電極表面上に接触して電子を受け取り、イオンが還元されて電極表面上へ析出する。したがって、金属イオンに電子を授与し易い性質の電極であれば、材質の影響は関与しないと考えられる。今回用いた Ta 及び Ti 電極は、どちらも電極材料として頻繁に用いられる材料であり、電子の授与に関しては充分な性能を保持している。このような理由により、これらの電極間での析出開始電位には、違いが見られなかったと考えられる。

2) 硝酸濃度の影響

本試験結果より、各白金族元素の析出開始は、理論的な電位⁸⁾より卑側から生ずることが確認された。この析出過電圧は硝酸濃度溶液に影響し、硝酸濃度が高濃度になるほど、析出開始電位は卑側に移行する。溶解液の硝酸条件と同様の 3.0 M における結果では、各白金族の析出開始電位は水素発生電位（理論値：約 -0.23 V, vs. SCE）より貴側であることが確認できた。したがって、実溶解液の硝酸濃度条件において電解還元法を適用することにより、白金族元素を析出・回収することは可能であると考える。しかしながら、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、Pd と比べて電極表面への析出速度が低下する可能性がある。

3) 共存イオン (U) の影響

3.0 M 硝酸濃度条件 ($\text{pH} = -0.477$) における理論的な U の酸化-還元反応は以下の反応式で示され、その時の標準酸化還元電位 ($\text{U}^{4+}/\text{U}^{6+}$) はネルンストの式を用いることによって算出できる。



$$E_0 = 0.103 - 0.118 \times \text{pH} = +0.159 \text{ V (vs. SCE)}$$

すなわち、 U^{4+} の還元反応は理論的には +0.150 V より卑側で起こることになる。

図.3-4より、U が共存した系では各白金族元素の析出開始電位は卑側に移行しているように見受けられる。しかしながら、これは卑側に移行しているのではなく、単味系と比較して析出速度が全体的に低下したことにより、析出開始電位での析出量が少ないために測定できなかったと考えられる。析出速度が低下した理由としては、白金族元素より高濃度である U^{4+} の還元反応が優先的に起こった結果、白金族の還元析出反応が阻害されたためと考えられる。U の酸化-還元反応電位 (+0.150 V) より貴側での Pd の析出速度の低下の原因については検討中であるが、再試験の結果及び U 濃度を増加させた試験ではさらに析出量が低下したことより、この電位においても白金族の析出反応に U の酸化-還元反応が影響しているものと推察できる。

4.2 最適析出電位

還元析出法では、上記析出開始電位より卑側に電位を設定することによって析出反応が生じる。しかしながら、ある電位以下では電極表面からの水素発生が起こったり、基礎液である硝酸の分解反応が生じるため、電流効率という観点から適切な電位に設定することが必要となる。前報において、各白金族元素には最適な還元析出電位が存在することを確認した。そこで、以下に最適析出電位に及ぼす各種パラメータの影響を検討した結果について考察する。

1) 水素発生電位の影響

各白金族元素の最適析出電位は、Pd : 0.15 V (Ti) 、 -0.10 V (Ta) 、 Ru : -0.8 V (Ta) である。Rh については、最適析出電位は確認されなかった。Pd の最適析出電位は、Ta 及び Ti 電極とともに水素発生電位以前であり、この水素発生が影響しているものと考えられる。一方、Rh 及び Ru に関しては、水素発生電位とは無関係であることが分かる。Ru 及び Rh 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、好ましくない。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。

2) 電極材料の影響

電極材料の違いによる最適析出電位への効果については、Pdについてのみ検討を行った結果、Ta 及び Ti 電極間で約 0.25 V の違いがあることが判明した。ただ、どちらの電極においても最適析出電位は水素発生電位以前であるので、水素発生が関与していると考えられる。この水素発生電位は、電極材料によって多少異なることも知られているが、このように 0.3 V 程度も異なることは無い。したがって、水素発生以外にも何らかの因子が関与しているものと推察される。別途の試験として白金電極を用いた場合、Pd 元素の最適析出電位は確認されず、-0.8 V 付近まで測定したところ、分極電位を卑側にするほど析出速度は増加するという結果を得ている。したがって、最適析出電位は水素発生電位のみではなく、電極材料自身の特性も関与していると考えられる。実際の電解では、水素発生は電流効率を下げる原因になるため、最適析出電位がなるべく水素発生電位とは離れた材料を選択することが必要である。

3) 硝酸濃度の影響

硝酸濃度が影響を及ぼす理由としては、①硝酸による水素過電圧の変化により、水素発生電位が変化し、それによって電極表面への析出が妨害されるため、②溶液中の金属イオン化学種の化学組成が変化するための 2 点が考えられる。しかしながら、①の効果は実質的に 0.1 V 程度であり、影響は少ないと考えられる。②の効果については、Ru が該当する。Ru は様々な化学形態を持ち、かつその組成が硝酸濃度によっても異なることが知られている。¹¹⁾（高濃度の硝酸条件下では、モノ及びトリニトロ化合物が増加する。）高濃度硝酸条件で主となる化学種が、電位依存性を持つために最適析出電位が生じたものと考える。

4) 共存イオン (U) の影響

単味系及び U 共存系においても析出速度の電位依存性、すなわち最適析出電位は同様に存在する。これは、最適析出電位は U イオンの影響を受けないことを示す。上記結果より、現時点における最適析出電位が生じる原因として考えられる項目を各白金族元素ごとにまとめると、以下のとおりである。

- Pd · 水素発生の影響
· 電極材料の特性
- Ru · Ru イオンの化学形態の変化
- Rh · なし

この理由の中で、U イオンが共存した場合影響があると考えられるのは、Ru イオンの化学形態の変化である。実際に図 3-10 より、Ru に関しては他の 2 元素と比較して影響が大きいと見受けられる。これは、様々な Ru イオンと U イオンとの間で

酸化還元反応が生じ、単味系の場合と比べて化学種の組成が異なったためと考えられる。また、各元素ともに全体的に析出速度が低下した理由も、U イオンの酸化還元反応の影響であるものと考える。

この最適析出電位は、①電極材料及び白金族の種類によって異なる、②硝酸濃度による影響をあまり受けない、③ U が共存した系においても存在することを考慮すると、電極表面と金属イオンとの析出反応の違いから生じていると考えられる。しかしながら、各白金族元素の詳細な析出メカニズムは分かっておらず、今後は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などから、この最適電位を支配する因子を究明することが必要である。

4.3 析出速度

1) 分極電位依存性

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である。すなわち、析出しやすい元素ほど析出速度は大きくなる傾向が見られる。ただし、Rh 及び Ru は水素発生領域での析出速度であり、水素発生の妨害を受けた値である。

2) 電解時間及び電極材料依存性

図.3-6 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考えられる。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には、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。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。

3) 硝酸濃度依存性

硝酸濃度が高くなるに従い、析出速度は直線的に緩やかに減少することが分かる。それゆえ、溶解液及び HLLW に適用する場合、金属イオンの沈殿を引き起こす恐れのある酸濃度調整は不要である。

4) 液温依存性

一般的に、液温を上げた場合、金属イオンの電極表面への拡散が促進されるため、析出速度は増加すると考えられる。Ti 電極の場合、液温を上げることによって析出速度も上がった理由としては、金属イオンの拡散が促進されたためと考えられる。一方、Ta 電極では反対に液温が上昇するに従い、析出速度は低下した原因として、水素発生が関与していると考えられる。水素発生によって、Pd の析出が抑制されることは、図 3-5より明らかである。この水素発生電位は、液温によって変化することが知られているが、図 4-1 及び 図 4-2 に示すように、本試験で用いた Ti 及び Ta 電極では、液温を上昇させるとその電位は Pd の析出を妨げる方向に移動する。この影響力は、それぞれの電極の最適析出電位と水素発生電位との電位差に関係し、その値が小さいほど影響力は大きくなると考えられる。今回用いた電極では、Ta 電極との電位差はかなり小さくなっているため、金属イオンの拡散よりも水素発生による妨害の影響が大きくなり、析出速度が低下したものと考えられる。しかしながら、詳細な原因については現在検討中である。ただ、この結果はあくまでも電解初期の特性であることに注意が必要である。図 3-6 より、一旦電極上に Pd が析出した後は、析出メカニズムが変化し、材質の違いによる影響は無くなる。図 4-3 に単味 Pd 溶液を用いて長時間電解を行った場合の液温の影響を示す。本結果より、長時間の電解では Ta 電極でも液温が高いほど回収率が上がる事が分かる。

5) 共存イオン (U) の影響

溶解液中には、超ウラン元素及び核分裂生成物が高濃度で存在する。それゆえ、共存イオンによる析出速度への影響を検討する必要がある。本試験では、溶解液中の主成分である U イオンを共存イオンとして用いた。図 3-4 及び 図 3-11 より U イオンが共存した場合、各白金族元素の析出速度は低下することが分かる。しかしながら、実際の Purex 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、それがすべて白金族元素の還元析出を妨害するだけとは限らない。また、実際の溶解液中の U/Pd 比は、本試験条件よりかなり高い。それゆえに、実際の溶解液を用い、共存イオンの影響について検討する必要がある。

- 29 -

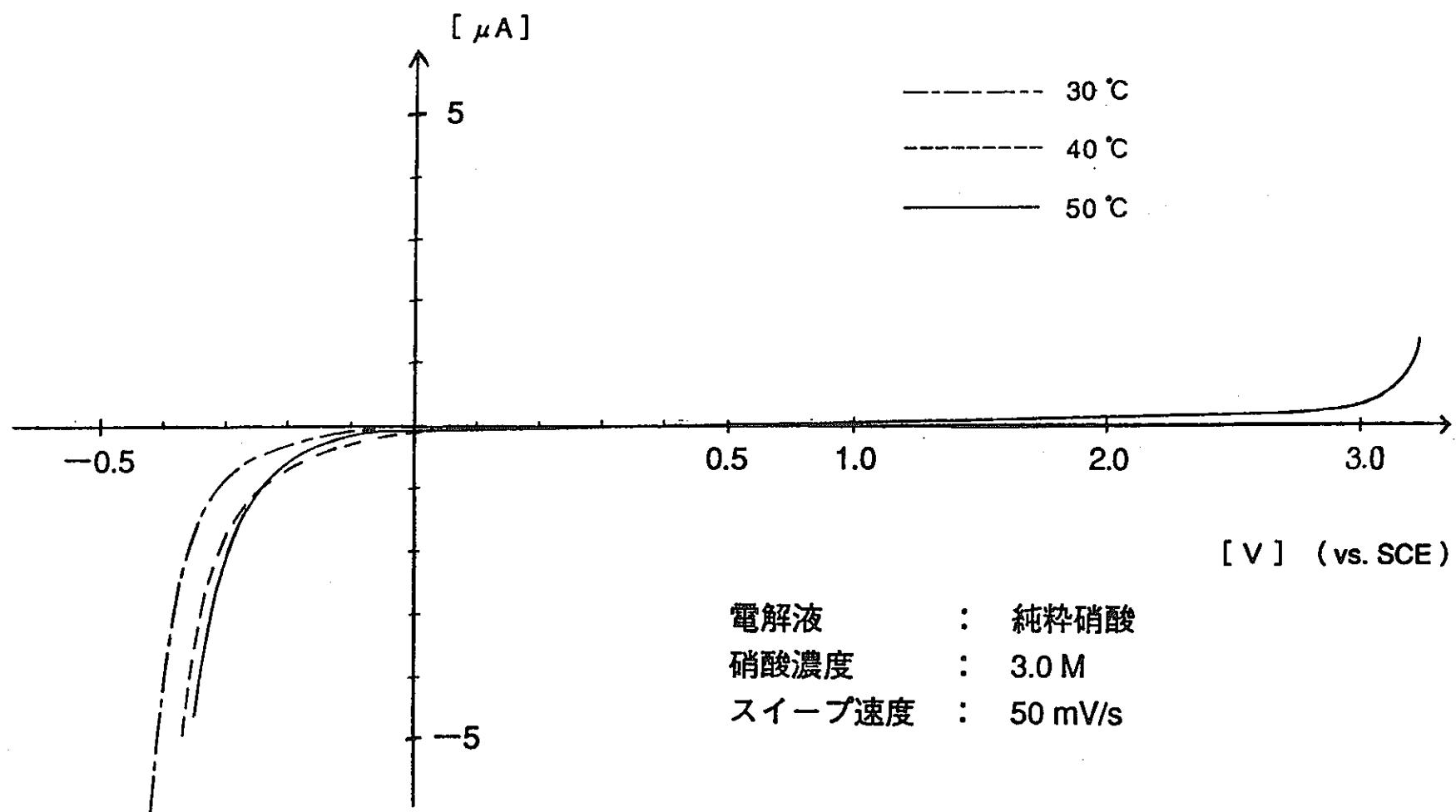


図.4-1 Ti電極における水素過電圧に与える液温の影響

- 30 -

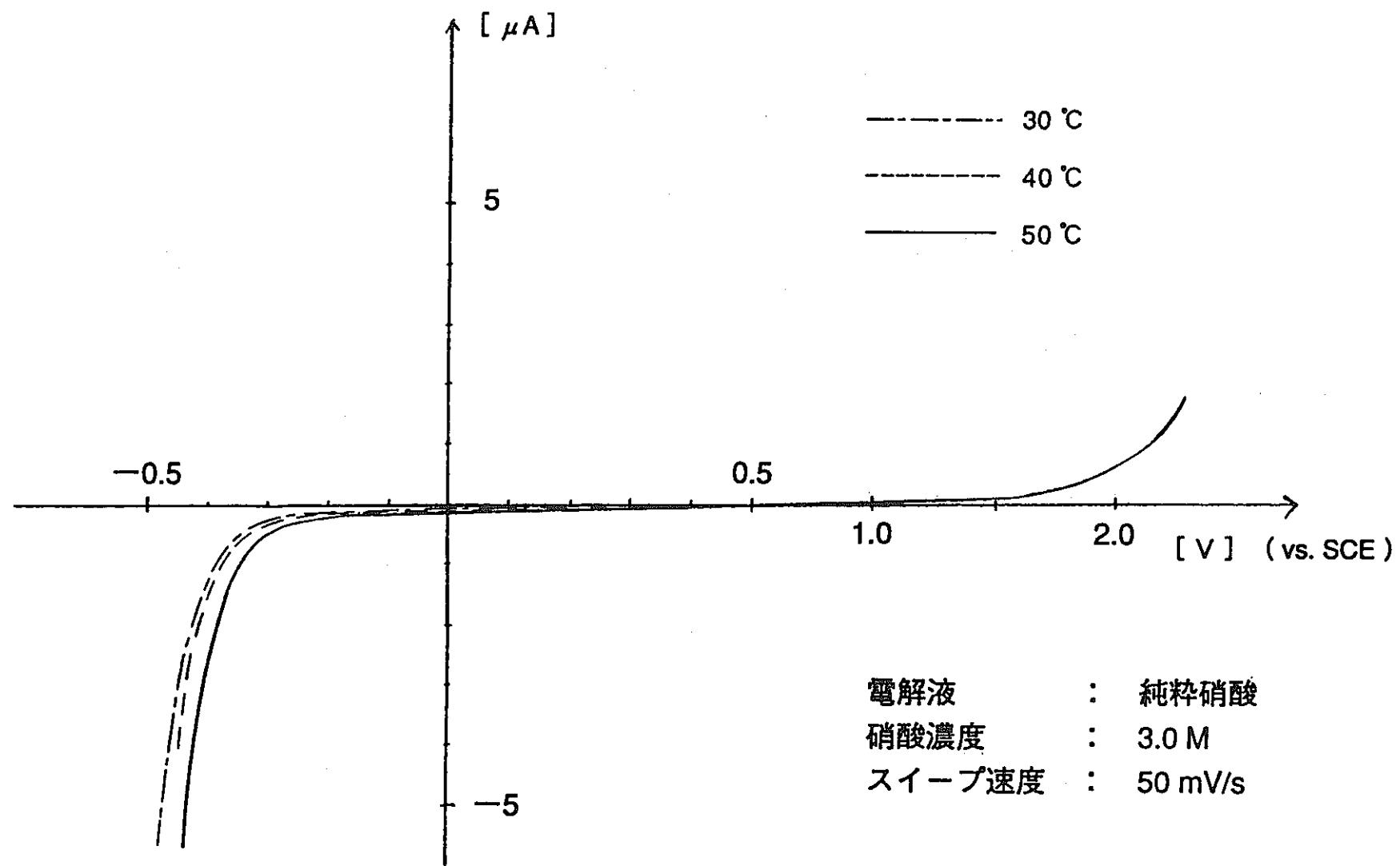


図.4-2 Ta電極における水素過電圧に与える液温の影響

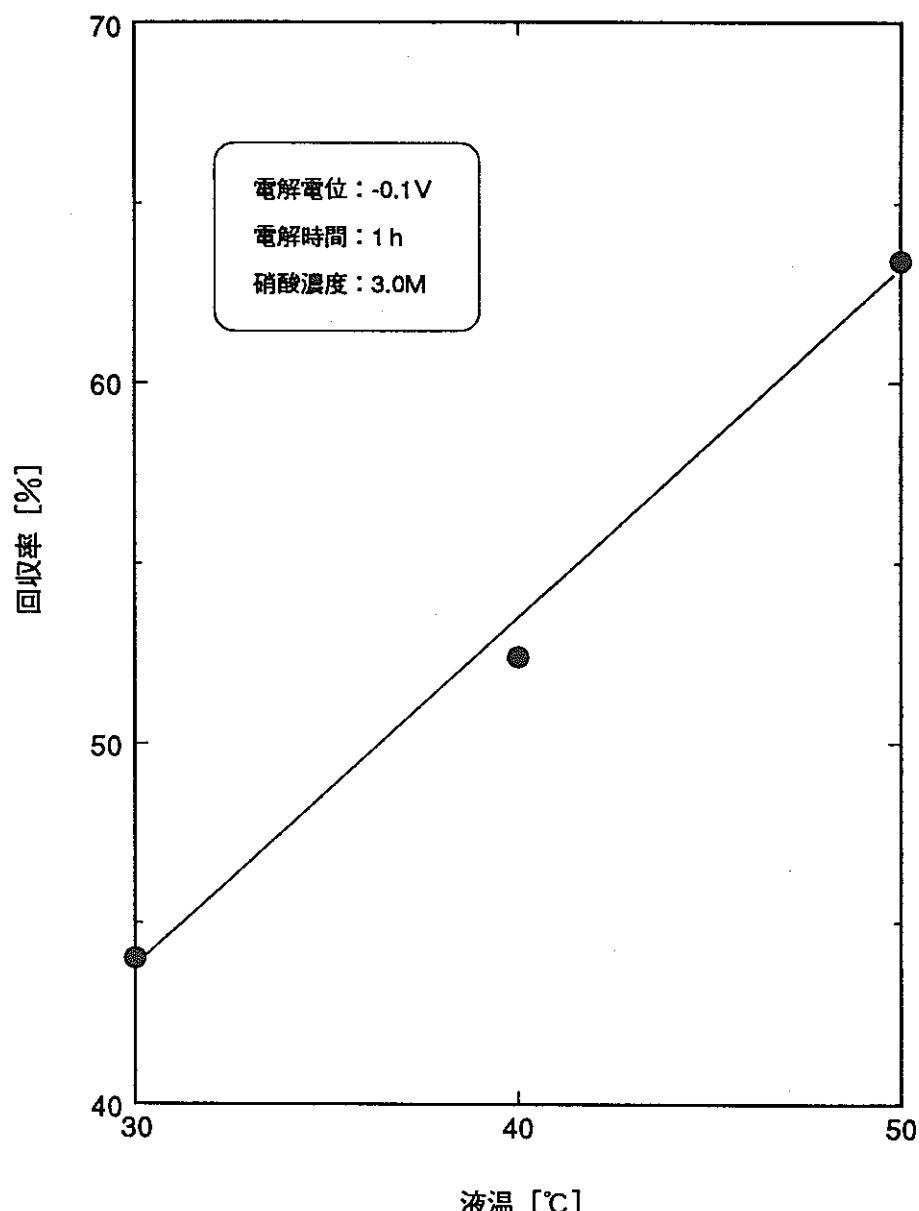


図. 4 - 3 Ta電極におけるPdの析出に与える温度効果

5. 結 言

白金族元素の析出速度は明らかに分極電位に依存し、Pd 及び Ru には最適な分極電位が存在する。さらに析出速度は、硝酸濃度、電極材料、液温、共存イオンの影響を受けることが分かった。このように、電解還元法を用いて白金族元素を効率よく析出・回収するためには、適切な電解条件を設定する必要があることが確認できた。今後は、実際の Purex 溶液に本方法を適用し、白金族元素以外にも Tc などの元素の挙動などのデータの取得が必要と考える。ちなみに、電解還元法による Tc の回収に関する文献調査を実施した結果、硝酸系でのデータは無かったものの、塩酸及び硫酸系で検討したデータを入手した。^{12) 13) 14) 15)} これらの試験では、電解により TcO_4^- を Tc (IV) 及び Tc (0) に還元したという結果が得られている。したがって、3.0 M 硝酸条件においても Tc を酸化物及び金属という形態で回収可能であると考える。

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・分析開発室の分析Gr、ならびに機器材料開発室関係各位に深く御礼申し上げます。

6. 参考文献

- 1) 小泉 健治., 小沢 正基., et al., " Purex プロセス溶液からの白金族元素の電気化学的除去(1) ",
PNC ZN8410 92 153, 1992
- 2) BUSH, R. P., " Recovery of platinum group metals from high level radioactive waste ",
Platinum Metals Rev., 35, (4), 202-208, 1991
- 3) OZAWA, M., KOYAMA, K., YAMANOUCHI, T., " Some chemical aspects of solvent
extraction performance ", ISEC'86, 1986
- 4) OZAWA, M., NEMOTO, S., et al., " Partitioning of actinides and fission products in
highly-active raffinate from PUREX process by mixer-settlers ", Solvent extraction and ion
exchange, 10(5), 829-846, 1992
- 5) TUNER, A. D., HIROSE, Y., et.al., " Electrochemical processing of low level liquid waste ",
RECOD'91, 18th April 1991
- 6) MOTOJIMA, " Removal of ruthenium from Purex process ", J.Nuc.Sci and Tech, 26, (3),
358-364, 1989
- 7) MOTOJIMA, K., HORIE, M., et.al., " Removal of ruthenium from Purex process by
electrolytic method ", 1990
- 8) GRIESS, J. C, Jr., " The quantitative electrodeposition of radioruthenium ", J.Electrochem.
Soc, 100, 429, 1953
- 9) 佐々木 祐二., et al., 日本原子力学会「1989秋の大会」, H67
- 10) 電気化学協会編., 電気化学便覧., 1981年8月20日
- 11) SICZEK, A. A., STEINDLER, M. J., " The chemistry of Ruthenium and Zirconium in the PUREX
solvent extraction process ", Atomic energy review, 164, 1978
- 12) SPITSYN, V. I., KUZINA, A. F., OBLOVA, A. A., GLINKINA, M. I., STEPPOVAYA, L. I., " On
the mechanism of the electrochemical reduction of TcO_4^- ion on platinum cathode in sulphuric acid
solutions ", J. Radioanal. Chem, 30, 561-566, 1976
- 13) RUSSELL, C. D., " Carrier electrochemistry of pertechnetate: Application to radio pharmaceutical
labelling by controlled potential electrolysis at chemically inert electrodes ", Int. J. Appl. Radiat. Isot,
28(3), 241-249, 1977
- 14) RAJEC, P., MACASEK, F., " Electrochemical reduction of pertechnetate in acidic chloride solutions ",
Radiochem. Radioanal. Letters, 56(3), 157-164, 1982
- 15) MAZZOCCHIN, G. A., MAGNO, F., MAZZI, U., PORTANOVA, R., " Voltammetric behavior of
aqueous technetate(VII) ion ", Inorg. Chim. Acta, 9, 263-268, 1974