

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4604217号
(P4604217)

(45) 発行日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(24) 登録日 平成22年10月15日(2010.10.15)

(51) Int. Cl. F I
G 2 1 C 19/46 (2006.01) G 2 1 C 19/46 B
G 2 1 F 9/06 (2006.01) G 2 1 F 9/06 5 8 1 G

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2007-225822 (P2007-225822)	(73) 特許権者	505374783 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(22) 出願日	平成19年8月31日(2007.8.31)	(73) 特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2009-58370 (P2009-58370A)	(74) 代理人	100074631 弁理士 高田 幸彦
(43) 公開日	平成21年3月19日(2009.3.19)	(72) 発明者	小澤 正基 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002 独立行政法人日本原子力研究開発機構 大洗研究開発センター内
審査請求日	平成21年6月12日(2009.6.12)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希少元素の分離回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

希少元素であるルテニウム(Ru)及びテクネチウム(Tc)のいずれか1種と、希少元素であるロジウム(Rh)とを含む核分裂生成物の塩酸溶解液を、段階的に定電流電解し、前記希少元素を電解還元により陰極の電極に析出させることによって他の元素と分離させ、回収することを特徴とする希少元素の分離回収方法。

【請求項2】

希少元素であるパラジウム(Pd)とルテニウム(Ru)を含む核分裂生成物の塩酸溶解液を、段階的に定電流電解し、前記希少元素を電解還元により陰極の電極に析出させることによって他の元素と分離させ、回収することを特徴とする希少元素の分離回収方法。

【請求項3】

希少元素であるレニウム(Re)と希少元素であるロジウム(Rh)とを含む塩酸溶解液を、定電流電解し、前記希少元素を電解還元により陰極の電極に析出させることによって他の元素と分離させ、回収することを特徴とする希少元素の分離回収方法。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか1項に記載の方法において、電極電流密度を段階的に増大させ、それによって前記電極の電位が段階的に増大させられることを特徴とする希少元素の分離回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、使用済核燃料等から希少元素を分離し、回収する方法に関する。ここで、希少元素とは、パラジウム (Pd)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、レニウム (Re) 及びテクネチウム (Tc) の各元素を言う。

【背景技術】

【0002】

軽水炉や高速炉における使用済核燃料の再処理工場から発生する溶解液や廃液中には、相当量の有用な希少元素核分裂生成物 (RMFP) が含まれる。これらの希少元素 F P を効率的に分離回収することは、産業政策上極めて重要であることは言うまでもない。希少元素 F P の分離回収方法としては、これまで例えば「白金族元素、テクネチウム、テルル及びセレンの分離回収方法」が提案されている (特許文献 1)。

10

【0003】

この方法は、白金族元素 (Pd、Ru、Rh 等)、Tc、Te 及び Se からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の元素を含む硝酸溶液 (例えば使用済核燃料再処理工場から発生する硝酸溶液) を、定電流電解し、前記元素を陰極に電解還元析出させるものである。陰極上に析出させた金属は、陰極室の被処理溶液を純硝酸溶液に入れ替え、この電極を目的とする元素に対応した電位に調節することにより、各元素ごとに順次溶解させて分別回収される。

【特許文献 1】特許第 2997266 号 (特開 2000 - 227497)

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記した従来技術による希少元素 F P の分離回収方法においては、電極上に固溶体として析出している白金族 F P (Pd、Ru、Rh) は、溶解電位の差を利用して、各元素に対応した溶解電位に調節することによって行っているため、反応速度を一定に保持することが難しく、また電解槽の装置構造も複雑化するという問題もあり、工学的な電解操作の観点からは必ずしも満足すべき分離回収方法とはいえない。

【0005】

さらに、硝酸溶液中での定電流電解であり、これまでの試験では、特定の希少元素の回収においては、必ずしも十分な回収率を得られなかった。しかしながら、使用済核燃料中に含まれる有用な希少元素 F P を、選択的に高回収率で分離回収することができれば、天然希少元素資源から採取すべき必要量のかなりの部分を代替供給することが可能となり、有限な埋蔵量の温存を図ることができる。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで本発明は、使用済核燃料中に含まれる有用な希少元素 F P を選択的かつ高回収率で分離回収することができる方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

上記目的を達成するための本発明の基本原理は、2 種以上の希少元素を含む核分裂生成物の塩酸溶解液を、段階的に定電流電解し、希少元素を電解還元により陰極の電極に析出させることによって他の元素と分離させ、回収することにある。

40

【0008】

好適には、本発明は、希少元素であるルテニウム (Ru) 及びテクネチウム (Tc) のいずれか 1 種と、希少元素であるロジウム (Rh) とを含む核分裂生成物の塩酸溶解液を、段階的に定電流電解し、前記希少元素を電解還元により陰極の電極に析出させることによって他の元素と分離させ、回収することにある。

これは、各種試験によって得た、ルテニウム (Ru) 及びテクネチウム (Tc) のそれぞれと、同じく希少元素であるロジウム (Rh) とを共に塩酸溶解液に存在させることによって、ルテニウム (Ru) 及びテクネチウム (Tc) のそれぞれの回収率が向上するとの知見に基づいている。

50

【0009】

なお、核分裂生成物ではないが、希少元素のレニウム (Re) と希少元素であるロジウム (Rh) を含む塩酸溶解液を同様に処理することによっても、希少元素のレニウム (Re) の回収率を上げることができる。

【0010】

上述の希少元素の分離回収方法において、電極電流密度を段階的に増大させ、それによって前記電極の電位を段階的に増大させることによって、回収率を一層向上させることができる。これは電解動作の初期段階において電極に適度のRhを析出させることによって、ReやTcが効率的に電極へ誘導されるようになるためである。

【0011】

また、核分裂生成物に含まれる別な元素に着目したとき、本発明は、希少元素であるパラジウム (Pd) とルテニウム (Ru) を含む核分裂生成物の塩酸溶解液を、定電流電解し、前記希少元素を電解還元により陰極の電極に析出させることによって他の元素と分離させ、回収することでもある。

これは、上述した説明と同様に、各種試験によって得た、パラジウム (Pd) とルテニウム (Ru) を共に塩酸溶解液に存在させることによって、ルテニウム (Ru) の回収率が向上することの知見に基づいている。

【発明の効果】

【0012】

2種類の特定の希少元素を塩酸溶液中に共存させて、段階的に定電流電解を行うことによって、特定の希少元素の回収率が顕著に向上した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

特に、先進オリエントサイクルにおけるイオン交換クロマトグラム法との整合を考慮し、塩酸系での各希少元素 (Pd, Ru, Rh, Tc(Re)) の電解析出挙動把握試験を行なった。すなわち、電解析出挙動において、各希少元素間に特定の協働作用が見出された場合には、従来から課題になっている回収率を向上させることができるとの観点から、以下に述べる試験を行なった。

【0014】

図1に、定電流電解試験装置の電解セル10の全体構成を示す。この試験装置10を用いて、塩酸溶液100中で、定電流電解を実施し、陰極11上に白金族元素を回収した。電解セルは図に示されるようにH型のセルになっており、陰極槽11と陽極槽12の2槽、槽間に挿入しているナフィオン膜13 (Nafion 117)、及び直流電源14で構成されている。陽極槽12では、陽極102で酸素が発生し、このときの電極反応でプロトンが発生する。発生したプロトンはナフィオン膜13を通過し、陰極槽11に到達する、すなわち、ナフィオン膜13がプロトン導電体として働く。陰極槽11では、白金族イオンおよびプロトンの還元反応が生じ、白金族イオンの還元反応により陰極11上に白金族元素が電着する。

【0015】

ここで、陰極101の材料は、過去の試験結果を考慮し、Pt電極を選定した。陽極はPt電極、参照電極にはBAS製Ag/AgCl電極を用いた。陰極面積は 2cm^2 、陽極面積は 8cm^2 になるように調整して浸漬した。電極処理は次のように行った。電極表面を酸処理により酸化膜を除去し、酸処理後に純水中で超音波洗浄し、1N-NaOH水溶液中で電解し、30分間水素発生させた。再び水洗し、電極として用いた。

試験方法

定電流電解試験

【0016】

電解条件を表1に示す。

【0017】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

RunNo.	初期元素濃度(mg/L)			
	Pd	Ru	Rh	Re
0	350*	400	100	100
1	100	300	100	100
2	100	100	300	100
3	100	100	500	100
4	100	100	100	300
5	100	100	100	500

*1 累計時間0h,2.5h,5h,7.5h,10hにおいて5等分の分割投入を実施

【 0 0 1 8 】

電解は槽温度50℃、電流密度2.5mA/cm²(電流5mA)にて1h、75mA/cm²(電流150mA)にて2h、100mA/cm²(電流200mA)にて4hの計7hの電解を実施した。直流電源により電解し、電解時の各電極の電位を電位差計によって計測し、データロガーによりパーソナルコンピュータPCに記録した。電位表示はAg/AgCl/3.5MNaCl基準電位で行った。

$$E(\text{Ag/AgCl/3.5MNaCl}) = E(\text{NHE}) - 0.205\text{V}$$

電解後の陰極槽中溶液の濃度分析にはICP-AES分析およびICP-MS分析を用いた。電解後の電極の表面分析はSEM/EDS観察を行った。

【 0 0 1 9 】

原子炉の使用済み燃料に含まれる希少元素に関し、さまざまな組み合わせで、2種の希少元素を共存させ、定電流電解を行った。その結果を以下に試験例として示す。これらの試験例から、2種類の特定の希少元素を塩酸溶液中に共存させて、定電流電解を行うことによって、特定の希少元素の回収率を大幅に向上させることができることがわかる。

定電流電解

【 試験例 1 】

【 0 0 2 0 】

a. Pd-Ru

【 0 0 2 1 】

電解時の電極電位の経時変化を図2に、電解中の溶液中元素濃度変化を図3に示す。Pd, Ruとも7hの電解でほぼ完全に回収され、回収率はどちらの元素も99%以上であった。Ruは単元素において、回収率17.6%であったことから、RuはPdとの共存により回収率が大幅に向上し、99%以上の高い回収率が得られることがわかった。これは、電極上でPdとRuが合金を作ることにより、その活量が小さくなり、より貴な電位にてRuの析出が起こるためであると考えられる。これはUnder Potential Deposition (UPD) 現象と呼ばれるものである。また、この現象は硝酸系においても観察されたものであるが、塩酸系ではその効果が大きく現れ、Ruが99%以上回収することができた。

【 試験例 2 】

【 0 0 2 2 】

b. Pd-Rh

【 0 0 2 3 】

電解時の電極電位の経時変化を図4に、電解中の溶液中元素濃度変化を図5に示す。Pd, Rhとも3hの電解で完全に回収されたため、3hで電解を終了した。回収率はPdが99.1%、Rhが98.8%であった。Pd, Rhとも単元素において、容易に回収されていることから、共存系にしても阻害反応は起こらないことが確認できた。

【試験例 3】

【0024】

c. Pd-Re

【0025】

電解時の電極電位の経時変化を図 6 に、電解中の溶液中元素濃度変化を図 7 に示す。Pd は 7h の電解で 99.1% 回収されたが、Re の回収率は 17.6% であり、Re 単元系試験での回収率 13.2% とほぼ同等であり、Re は Pd との共析効果は無いことがわかった。

【試験例 4】

【0026】

d. Ru-Rh

【0027】

電解時の電極電位の経時変化を図 8 に、電解中の溶液中元素濃度変化を図 9 に示す。Ru, Rh とともに 7h の電解でほぼ完全に回収され、回収率はそれぞれ Ru 99.2%、Rh 93.5% であった。Ru は単元系において、回収率 17.6% であったことから、Ru は Pd だけでなく Rh との共存により回収率が大幅に向上し、99% 以上の高い回収率が得られることがわかった。これは、Pd と同様、Under Potential Deposition (UPD) 現象によるものである。

【試験例 5】

【0028】

e. Ru-Re

【0029】

電解時の電極電位の経時変化を図 10 に、電解中の溶液中元素濃度変化を図 11 に示す。7h の電解における Ru および Re の回収率はそれぞれ 6.8% と 11.3% であった。Ru および Re 単元系の回収率がそれぞれ 17.6% と 13.2% であり、それらの元素を共存系にしても回収率の向上効果は無いことがわかった。

【試験例 6】

【0030】

f. Rh-Re

【0031】

電解時の電極電位の経時変化を図 12 に、電解中の溶液中元素濃度変化を図 13 に示す。7h の電解における Rh および Re の回収率はそれぞれ 92.2% および 41.6% であった。Re の単元系での回収率が 13.2% であり、Re は Rh との共存により回収率が向上することがわかった。また、Re および Rh とともに 3h から 7h の電解において、溶液中元素濃度がほとんど変化していないのがわかる。よって、Rh が枯渇しなければ、Re の析出反応は進み回収率を向上できる可能性があると考えられる。

【試験例 7】

【0032】

g. Rh-Tc

【0033】

電解時の電極電位の経時変化を図 14 に、電解中の溶液中元素濃度変化を図 15 に示す。7h の電解における Rh, Tc の回収率はそれぞれ 99% 以上および 99.7% であった。Tc の単元系試験において、回収率 57.5% であったことから、Tc も Re と同様に、Rh との共存により回収率が向上し、99% 以上の高い回収率が得られることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0034】

使用済核燃料からの希少元素核分裂生成物 (RMFP) の分離・回収と有効利用に関する技術開発を実施している。核燃料の核分裂により RMFP が定量的に生成する。生成量は燃焼度に比例して増加し、通常 1 トン (HM) 当たり数キログラムから数十キログラム程度 (高速増殖炉使用済み燃料の場合) である。使用済み燃料を人工鉱石とみなした場合、RMFP の品位は極めて高い。そして、Tc は高レベル放射性廃液 (HLLW) のガラス固化体に含まれ、長期的な地層処分の際、酸化性の地層環境条件での易移動性により、生体核変換処理の対象核種

10

20

30

40

50

とされている。一方、再処理の過程で溶解したRuおよびTcは現実の再処理性能を支配する除染対象核種である。白金族元素(Ru,Rh,Pd)はその需要の大きさに比べて、天然資源としては偏在し、埋蔵量も有限である。Ru及びPdは燃料電池や水素製造触媒として、今後最も重要な元素となる。よって、使用済み燃料中の希少元素FPの利用が実現できれば、放射性廃棄物の低減および再処理工程の高度化に資するのみならず、核燃料サイクルに有用元素生産システムとしての新たな価値を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】定電流電解試験装置の全体構成図である。

【図2】電解時の電極電位の経時変化を示す図である。

10

【図3】電解中の溶液中元素濃度変化を示す図である。

【図4】電解時の電極電位の経時変化を示す図である。

【図5】電解中の溶液中元素濃度変化を示す図である。

【図6】電解時の電極電位の経時変化を示す図である。

【図7】電解中の溶液中元素濃度変化を示す図である。

【図8】電解時の電極電位の経時変化を示す図である。

【図9】電解中の溶液中元素濃度変化を示す図である。

【図10】電解時の電極電位の経時変化を示す図である。

【図11】電解中の溶液中元素濃度変化を示す図である。

20

【図12】電解時の電極電位の経時変化を示す図である。

【図13】電解中の溶液中元素濃度変化を示す図である。

【図14】電解時の電極電位の経時変化を示す図である。

【図15】電解中の溶液中元素濃度変化を示す図である。

【符号の説明】

【0036】

10 電解セル

11 陰極槽

12 陽極槽

13 オレフィン膜

14 直流電源

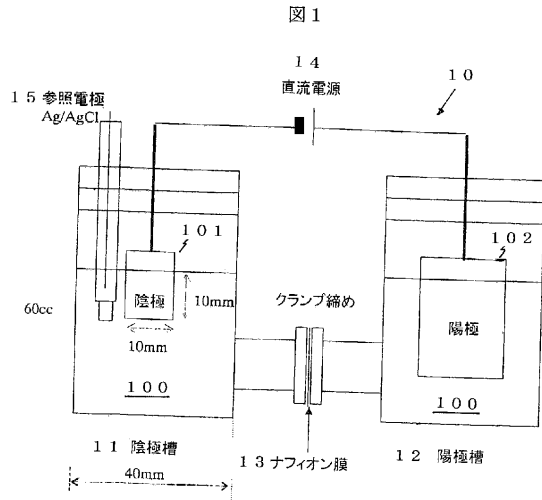
30

15 参照電極

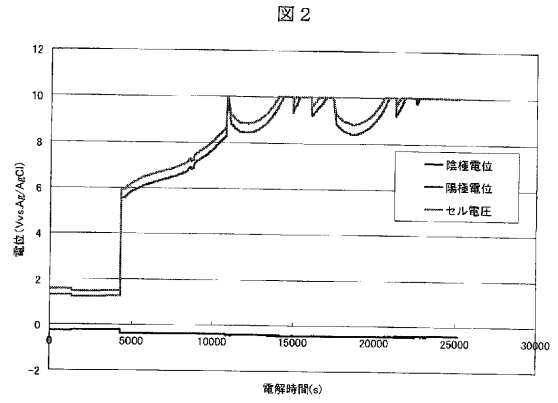
101 陰極

102 陽極

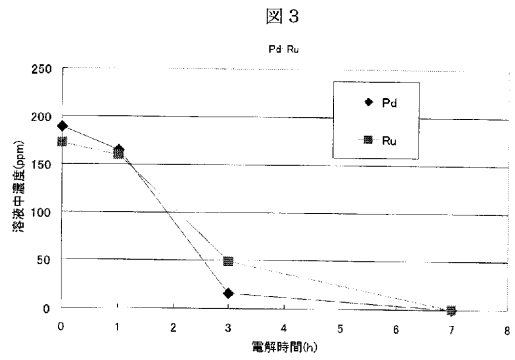
【図1】



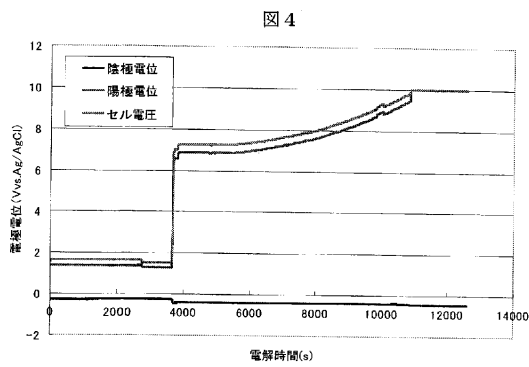
【図2】



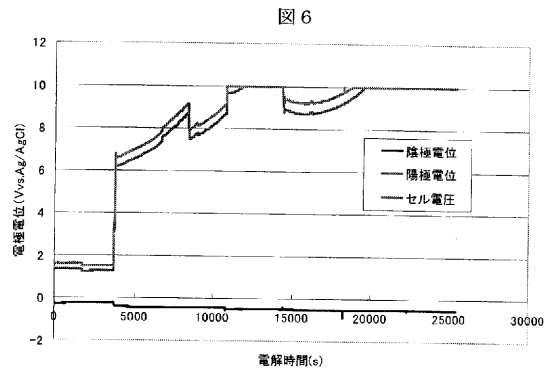
【図3】



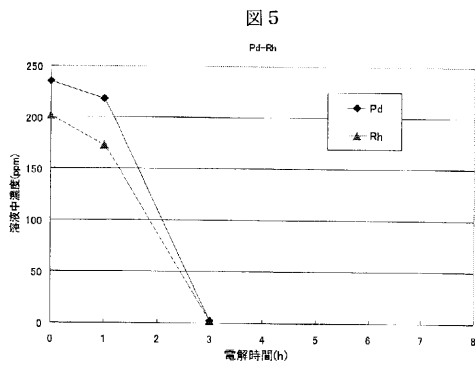
【図4】



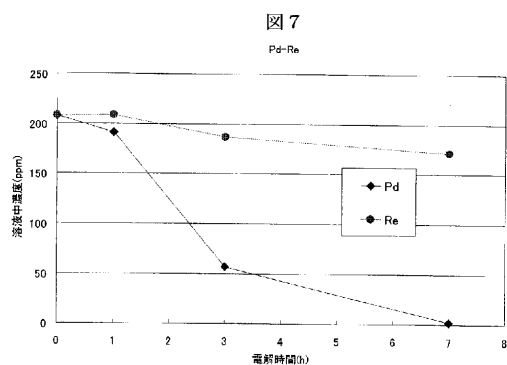
【図6】



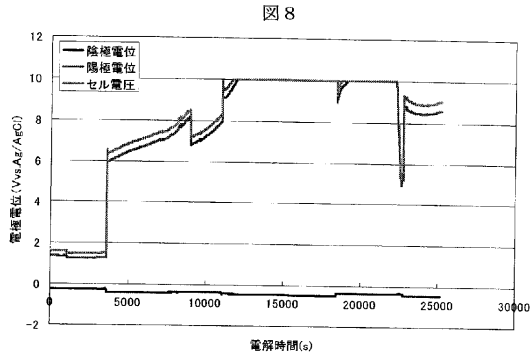
【図5】



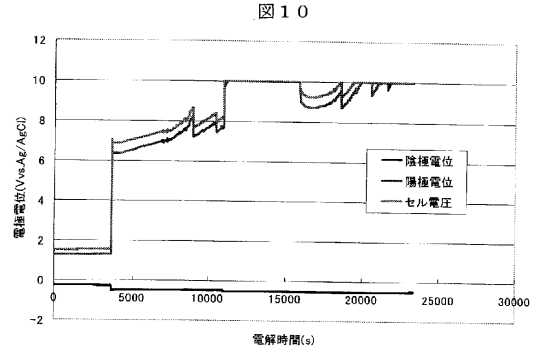
【図7】



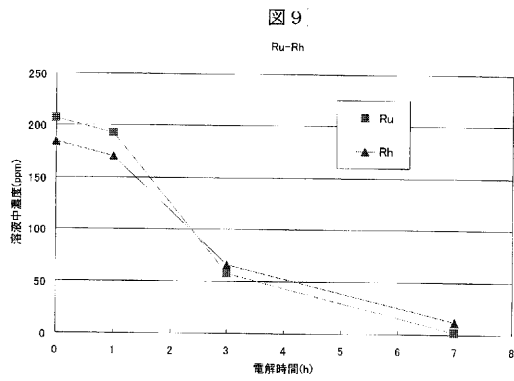
【 図 8 】



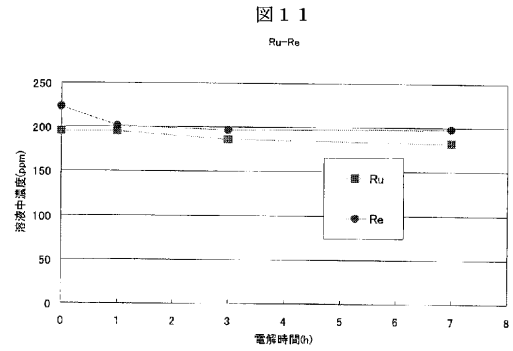
【 図 10 】



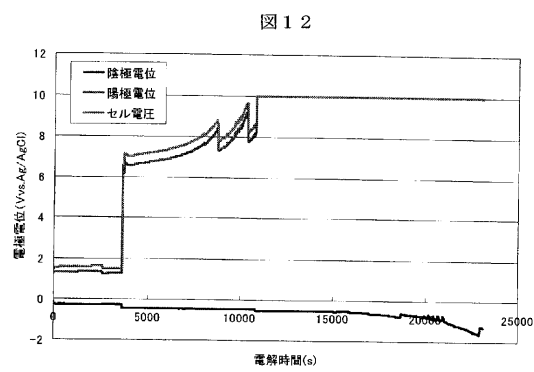
【 図 9 】



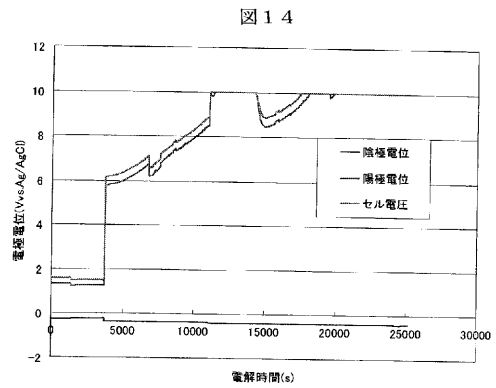
【 図 11 】



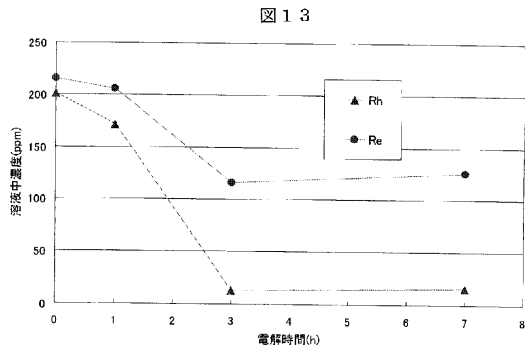
【 図 12 】



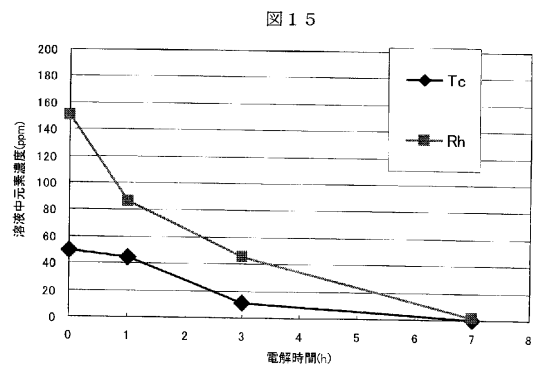
【 図 14 】



【 図 13 】



【 図 15 】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 玲子

東京都港区芝浦一丁目1番1号

株式会社東芝内

審査官 村川 雄一

(56)参考文献 特開2003-161798(JP,A)

特開2000-227497(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21C 19/46

G21F 9/06

C25C 1/00 - 7/08

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)