

レーザー光還元による微粒子生成過程を利用した 白金族元素分離・回収法の開発

(原子力機構) ○佐伯盛久、佐々木 祐二、江坂 文孝、大場 弘則

【序】原子力再処理プロセスにおいて発生する高レベル放射性廃液中にはマイナーアクチノイド、ランタノイド元素以外に、白金族元素（パラジウム Pd、ロジウム Rh、ルテニウム Ru）が溶解している。このような高レベル放射性廃液から白金族元素を分離・回収する技術は、廃棄物処理・処分プロセスにおける環境負荷を軽減し、かつ有用金属として白金族元素を再利用するために必要とされており、今までにイオン交換分離法や電気化学分離法などが研究されてきている。しかし、これらの手法ではイオン交換樹脂や電極を高レベル放射性廃液に長時間浸漬させて分離を行うため、新たに放射性廃棄物が発生することが問題になる。そこで我々は、(a) 2次放射性廃棄物となる分離剤の使用を極力抑え、(b) 高放射線場に対応した遠隔操作が可能な、「レーザー光還元による微粒子生成過程を利用した白金族元素の分離・回収法」を考案し[1]、模擬溶液を用いた原理実証実験を行ったので報告する。

【概念】図 1(a)は、白金族元素イオンと共に、マイナーアクチノイドやランタノイドイオンなど複数種類の元素正イオンが溶液中に共存していることを示している。溶液中での正イオンは電荷移動吸収帯と呼ばれる光吸収帯を持ち、この吸収帯を励起することにより正イオンを光酸化・還元できることが知られている[2]。特に、Pd、Rh、Ru イオンは紫外光領域（200–400nm）に電荷移動吸収帯を持っており、紫外光レーザー照射により光還元すると電荷的に中性になり、溶液中では凝集して効率的に微粒子を形成する。一方、マイナーアクチノイドやランタノイドイオンでも電荷移動吸収帯は存在するものの、吸収帯の位置が紫外光領域から外れていたり、また光還元による中性化が困難なため、紫外光レーザーを照射しても効率的に微粒子が形成されることはない。よって、白金族元素、マイナーアクチノイドやランタノイドイオンの混合溶液に紫外光レーザーを照射すると、図 1(b)に示すように白金族元素だけを選択的に微粒子化することができる。図 1(c)に示すように、レーザー照射後の溶液を適当な孔径を有するフィルターでろ過することにより、微粒子化した白金族元素だけを分離・回収することができる。

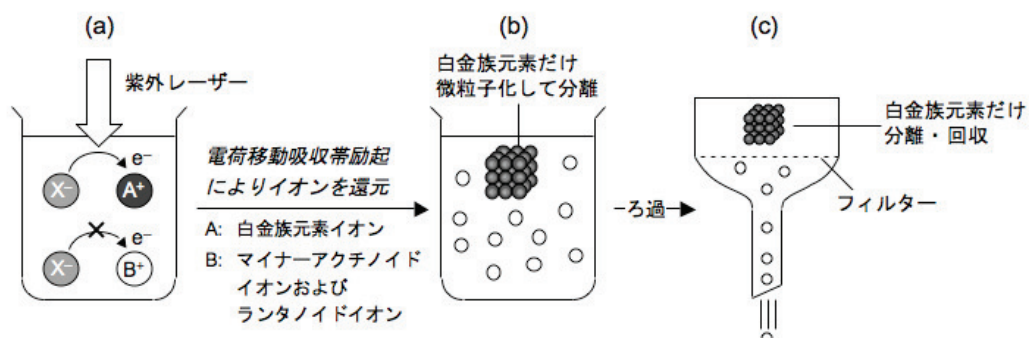


図 1 レーザー光還元による微粒子生成過程を利用した白金族元素分離・回収法の概念図

【実験】PdCl₂、RhCl₃、RuCl₃ およびネオジウム塩化物 NdCl₃ を、水／エタノール 1 : 1 混合溶

液に溶解し、 $\sim 0.5\text{mM}$ -(Pd, Ru, Ru, Nd)イオンの混合模擬廃液を調製した。次に、調製した模擬廃液を3mL取り出して石英セルに入れ、攪拌しながらNd:YAGレーザーの4倍高調波(266nm、繰返し10Hz、強度16mJ/パルス)を40分間照射し、Pd、Rh、Ruのみを微粒化させた。そして、レーザー照射後の溶液を孔径100nmのメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過し、Pd、Rh、Ruを金属微粒子として回収した。

【結果および考察】 図2に模擬廃液の紫外可視吸収スペクトル変化を示す。なお、この観測領域におけるNdイオンの吸収強度はPd、Rh、Ruの10分の1以下であり、吸収バンドの成分はPd、Rh、Ruだけに由来すると考えられる。レーザー照射前のスペクトル(図2(a))では紫外光領域($<350\text{nm}$)に強い吸収バンドが観測されており、これはPd、Rh、Ruイオンの電荷移動吸収帯が重なったものに帰属できる。この吸収バンドは、図2(b)に示すように、40分間の266nmレーザー照射によりほぼ消失し、その代わりに全波長領域においてベースラインが上昇する。さらに、レーザー照射後の溶液を孔径

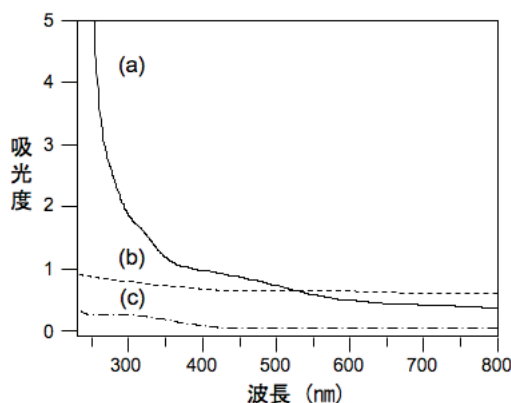


図2 (a)レーザー照射前、(b)レーザー照射後、(c)レーザー照射+ろ過後の模擬廃液の紫外可視吸収スペクトル

100nmのフィルターによりろ過すると、図2(c)に示すようにベースラインの吸光度はほぼ0まで減少することより、このベースラインの上昇は光還元により生成した白金族元素微粒子の散乱に由来するものと考えられる。以上の結果より、紫外光レーザー照射によりPd、Rh、Ruイオンは光還元され、粒径100nm以上の微粒子まで成長することを確認した。

次に、本手法の定量的な評価を行うため、白金族元素回収後の模擬廃液中の金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)で測定し、レーザー照射前の模擬廃液中の金属イオン濃度と比較して元素ごとに分離効率(%)を算出した。その結果を表1に示す。この表より、Ndの分離効率は測定誤差範囲内($<3\%$)である一方、Pd、Rhは99%以上、Ruも52%の効率で分離できていることがわかった。Pd、Rhと比較してRuの分離効率が低い理由は不明だが、溶液中でのイオン価数や溶媒和状態に起因するのではないかと考えている。

以上、我々はレーザー光還元による微粒子生成過程を利用した白金族元素の分離・回収法を考案し、(Pd, Ru, Ru, Nd)イオンの混合模擬廃液からPd, Ru, Ruだけを選択的に分離・回収することに成功した。

[1] 特願2009-129298 “白金族元素の回収方法”、佐伯ら

[2] 例えば、Y. Yonezawa *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1.*, 1987, **83**, 1559.

表1 ICP-AESにより測定した模擬廃液中の各イオンの濃度変化と分離効率

元素	イオン濃度 (ppm)		分離効率 (%)
	レーザー照射前	レーザー照射+ろ過後	
Pd	5.719	0.000	100
Rh	8.001	0.076	99
Ru	4.413	2.111	52
Nd	13.100	12.748	3