

硝酸水溶液系からのUCST型イオン液体を用いた白金族元素の抽出・逆抽出挙動の温度依存性

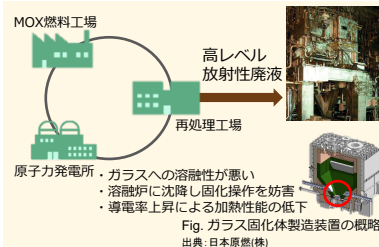
Temperature dependence of extraction and back extraction efficiency of platinum group metals from nitric acid medium using UCST-type ionic liquid

○河野壮馬^{1*}、森 貴宏³、鷹尾康一郎³、新井 剛²

○芝浦工大院¹・芝浦工大²・東工大 先端研³

Introduction

■使用済燃料の再処理プロセス



原子力発電所から発生する使用済燃料を硝酸溶液を用いて溶解したのち、溶媒抽出法によって、Puは抽出分離し再利用される。
抽出分離後に発生する高レベル放射性廃液はガラス固化を経た後に深地層処分することが検討されている。

Problem
Ru(III), Rh(III)及びPd(II)といった白金族元素がガラス固化体作製時に悪影響を及ぼす。

■イオン液体を用いた溶媒抽出法によるRu(III), Rh(III)及びPd(II)の抽出分離

ガラス固化体作製時に悪影響を及ぼす白金族元素を抽出分離し、ガラス固化処理を容易にする。

核種分離技術として、分離特性・連続運転等の観点から溶媒抽出法を選定した。
しかし、溶媒抽出法で用いられる有機溶媒は、可燃性・揮発性等の問題点が存在する。



Fig. イオン液体の外観

難燃性・不揮発性・耐放射線性等を有するイオン液体に着目

イオン液体を用いた溶媒抽出法でのRu(III), Rh(III)及びPd(II)の抽出・分離を行う。

しかし、置換不活性なRu(III)及びRh(III)は抽出効率が低いなどの問題点が存在する。

Experimental method

■用いたイオン液体と研究目的

高温で親水性を示し低温で疎水性を示す上限臨界溶解温度(Upper Critical Solution Temperature: UCST)型イオン液体を選定

UCST-type Ionic Liquid

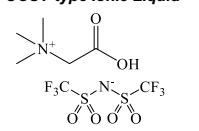


Fig. Betainium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([Hbet][Tf2N])

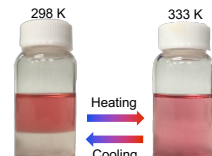


Fig. [Hbet][Tf2N]の相転移現象の様子

Advantage

- ・激しい振とう作業が不要になることが期待される
- ・完全に混和した状態になるため迅速な抽出が可能^[1]

Ru(III), Rh(III)の抽出に対して有効であると考えられる。

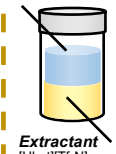
Purpose

抽出剤に[Hbet][Tf2N]を用いた場合、硝酸水溶液系からの白金族元素の抽出挙動及び温度依存性について検討を重ねる。

■試験方法及び分析方法

Test solution

Ru(III), Rh(III) or Pd(II)
in HNO₃ 0.01–3 mol · dm⁻³ (M)



Extractant [Hbet][Tf2N]

Reaction temp.

298–353 K

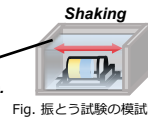


Fig. 振とう試験の模式図

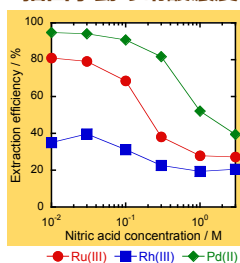
振とう試験前後の水相中の金属イオン濃度をICP-AESにて測定し、抽出率を算出した。

$$(E\%) = \frac{C_w - \text{init}}{C_w} \times 100$$

C: 金属濃度[M]
下添え字のwは水相, initは振とう前

Results and Discussion

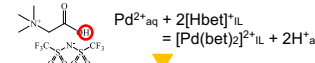
■抽出挙動の硝酸濃度依存性



[Ru(III)] = 7 mM, [Rh(III)] = 3 mM, [Pd(II)] = 5 mM
Extraction time: 60 min, Temperature: 298 K
Fig. Ru(III), Rh(III)及びPd(II)の抽出率の硝酸濃度依存性

[Hbet][Tf2N]はRu(III), Rh(III)及びPd(II)に対し抽出能を有することが明らかとなった。
何れの元素も硝酸濃度の増加に伴い抽出率の低下が確認された。

既往の成果よりCOOH基がH⁺を放出することでPd(II)と錯形成をするという報告がある^[2]。



硝酸濃度の増加に伴いH⁺の解離が起こり難くなったことに起因される。

■Ru(III), Rh(III)及びPd(II)の抽出挙動の温度依存性

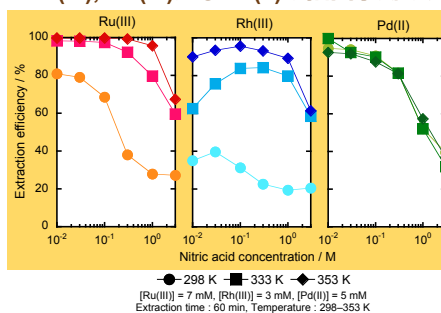


Fig. Ru(III), Rh(III)及びPd(II)の抽出率の硝酸濃度依存性及び温度依存性

Ru(III), Rh(III)は試験温度の上昇に伴い顕著な抽出率の向上が確認された。

一方、Pd(II)は何れの試験温度においても抽出率に差異は確認されなかった。

[Hbet][Tf2N]はUCST型イオン液体であり、55 °C (328 K)で疎水性から親水性に相転移し均一相を形成することが明らかとなっている^[3]。
本試験においても均一相の形成が確認された。

Factor

均一相の形成により、[Hbet][Tf2N]分子とRu(III), Rh(III)が混和したことでCOO基との錯形成反応が進行し易くなった。

反応温度の増加に伴い置換不活性元素であるRu(III), Rh(III)の反応速度が増加した。

■Ru(III)及びRh(III)の抽出速度の温度依存性

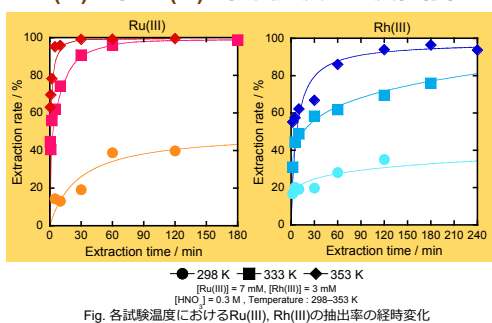


Fig. 各試験温度におけるRu(III), Rh(III)の抽出率の経時変化

Ru(III), Rh(III)は試験温度の上昇に伴い抽出速度の向上が確認された。
試験温度の上昇に伴い抽出平衡に達する時間が298 Kの時と比較しRu(III)は約170倍、Rh(III)は70倍と劇的に早くなっていることが明らかとなった。

Table 各反応温度における抽出平衡到達時間

Reaction temp. [K]	Pd(II)	Ru(III)	Rh(III)
298	2 [min]	84 [hour] (3.5 [day])	144 [hour] (6 [day])
333	—	60 [min]	180 [min]
353	—	30 [min]	120 [min]

[Hbet][Tf2N]を高温度環境下に用いることで置換不活性なRu(III), Rh(III)の迅速な抽出が可能であることが示された。

■Ru(III), Rh(III)及びPd(II)の逆抽出挙動の温度依存性

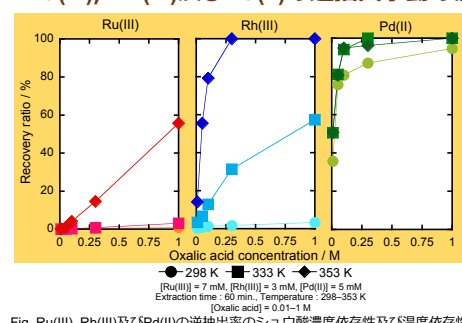


Fig. Ru(III), Rh(III)及びPd(II)の逆抽出率のシュウ酸濃度依存性及び温度依存性

何れの金属イオンも試験温度の上昇に伴い逆抽出率の向上が確認された。また、シュウ酸濃度の増加に伴い逆抽出率の向上が確認された。

Pd(II)はシュウ酸濃度の増加に伴い逆抽出率の増大が確認され、0.3 M以上において良好に逆抽出出来ることが示された。

Rh(III)は試験温度が298 Kにおいては逆抽出されないことが確認された。しかし、試験温度の上昇に伴い逆抽出率の増大が確認され、試験温度が353 Kの際にシュウ酸濃度0.3 M以上において良好に逆抽出出来ることが示された。

Ru(III)は試験温度が298 K及び333 Kにおいては逆抽出されないことが確認された。しかし、試験温度が353 Kの際にシュウ酸濃度1 Mにおいて良好に逆抽出出来ることが示された。

シュウ酸を逆抽出剤に用いた場合、シュウ酸濃度の調整と試験温度の調整をすることでRu(III), Rh(III)及びPd(II)を相互分離できることが示唆された。

0.3 Mシュウ酸(298 K)でPd(II)→0.3 Mシュウ酸(353 K)でRh(III)→1 Mシュウ酸(353 K)でRu(III)

Conclusion

- [Hbet][Tf2N]はRu(III), Rh(III)及びPd(II)に対して抽出能を有することが明らかとなり、Ru(III)及びRh(III)は反応温度の上昇に伴い顕著な抽出率の向上が確認された
- [Hbet][Tf2N]を高温度環境下に用いることで置換不活性元素であるRu(III), Rh(III)に対して迅速な抽出が可能であり、高い抽出率を達成した
- シュウ酸を逆抽出剤に用いた場合、シュウ酸濃度と試験温度を制御することでRu(III), Rh(III)及びPd(II)の相互分離の可能性が示された。

[1] K. Nishikawa et al. *Marzen Shuppan Kabushikigaisha*, pp.324–328 (2012)
[2] K. Sasaki, K. Takao et al. *Dalton Trans.* 43 pp.5648–5651 (2014)
[3] P. Nockemann et al. *J. Phys. Chem. B* 110 pp.20978–20992 (2006)