

ガラス固化プロセスにおけるルテニウム化合物の化学形態調査 (4) Ru-La-Na 混合硝酸塩とガラス原料の反応による RuO₂ 生成

Investigation of the chemical form of ruthenium compounds in the vitrification process

(4) RuO₂ generation by reaction with Ru-La-Na mix nitrates and raw materials for vitrification

*永井崇之¹, 小林秀和¹, 岡本芳浩¹, 佐藤修彰², 猪瀬毅彦³, 佐藤誠一³, 畠山清司⁴, 関 克巳⁴

¹原子力機構, ²東北大多元研, ³検査開発(株), ⁴(株)E&E テクノサービス

ガラス固化プロセスでは、廃液から生成した Ru 化合物がガラス原料と反応し、RuO₂ 結晶が成長すると推定されることから、Ru-La-Na 混合硝酸塩とガラス原料を添加して加熱し、RuO₂ の生成状況を確認した。

キーワード：ガラス固化, ルテニウム化合物, ランタン化合物, XRD, Raman 分光, 放射光 XAFS 測定

1. 緒言 ガラス溶融炉内で廃液から生成した Na₃RuO₄ がガラス原料と反応して RuO₂ が生成する想定メカニズム^[1]を基に、NaNO₃ と Ru 硝酸塩から Na₂RuO₃, Na₃RuO₄, Na₂RuO₄ が生成し^[2], Na₂RuO₃ はガラス原料と反応して RuO₂ を生成すること^[3], 廃液からルテニウム酸ランタニド化合物も生成すること^[4]を確認した。今回は、RuO₂ 生成過程の把握を目的に実施した Ru-La-Na 混合硝酸塩とガラス原料の加熱実験について述べる。

2. 実験 Ru-La-Na 混合硝酸塩は、Ru(NO₃)₃ 溶液に La(NO₃)₃・6H₂O, NaNO₃ を添加した硝酸溶液を 100℃ で減圧乾燥し 4 種類調製した。ガラス原料は PF798 と比較用に SiO₂ を用いた。加熱実験は Al₂O₃ 容器に試料をのせ、Ar ガス雰囲気 700℃×2 h 加熱し、加熱後の試料を XRD, Raman 分光, 放射光 XAFS 測定で評価した。

3. 結果 700℃ 加熱後の Ru 化合物を XRD

で同定した結果、表 1 に示すように、硝酸塩単体の場合 RuO₂ は生成せず、Na モル比が高い条件で Na₃RuO₄ の生成を確認し、PF798 を添加した場合 RuO₂ が生成した。SiO₂ を添加した場合、硝酸塩単体と同様に RuO₂ は生成しなかったものの、La モル比が小さい条件で 4 価の Na₂RuO₃ の生成を確認した。RuO₂ を同定した

表 1 加熱後に XRD で同定した Ru 化合物

	Ru/La/Na モル比			
	1 / 1 / 3	1 / 2 / 3	1 / 1 / 6	1 / 2 / 6
硝酸塩単体	La ₂ NaRuO ₆ Na ₃ RuO ₄	La ₂ NaRuO ₆	Na ₃ RuO ₄ La ₇ (RuO ₆) ₃ La ₄ Ru ₆ O ₁₉	La ₂ NaRuO ₆ La ₄ Ru ₆ O ₁₉ La ₂ RuO ₅
硝酸塩+PF798	RuO ₂	RuO ₂	RuO ₂	RuO ₂
硝酸塩+SiO ₂	Na ₂ RuO ₃ La ₂ NaRuO ₆	La ₂ NaRuO ₆	Na ₂ RuO ₃	La ₂ NaRuO ₆

試料を Raman 分光測定した結果、RuO₂ 結晶特有の Raman シフトを観察した。また、Ru/La/Na = 1 / 2 / 3 の加熱後試料を XAFS 測定した結果、図 1 に示す硝酸塩単体と PF798 添加の La-L_{III} 吸収端 XANES スペクトルを比べると、5.49 keV のピーク高さや 5.50 keV のピーク形状に差が見られ、RuO₂ 生成に伴う La 局所構造の変化も推察された。

4. 結言 400℃ 以上の加熱によって廃液から生成するルテニウム酸ランタニド化合物は、700℃ 付近でガラス原料と反応して RuO₂ を生成するとともに、Na やランタニドがガラス相へ移行すると考えられる。

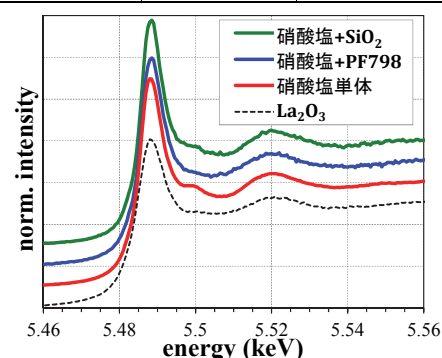


図 1 La-L_{III} の XANES スペクトル

参考文献

[1] H. Boucetta, et al., *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 3478-3489.

[2] 永井, 他, 原子力学会 2014 年春の年会, H49.

[3] 永井, 他, 原子力学会 2015 年春の年会, A14.

[4] 永井, 他, 原子力学会 2015 年秋の大会, E28.

本報は、物質・デバイス領域共同研究拠点における共同研究による成果を含む。

XAFS 測定は、KEK 物質構造科学研究所・放射光共同利用実験(課題番号 2015G063)にて実施した。

*Takayuki Nagai¹, Hidekazu Kobayashi¹, Yoshihiro Okamoto¹, Nobuaki Sato², Takehiko Inose³, Seiichi Sato³, Kiyoshi Hatakeyama⁴, Katsumi Seki⁴

¹Japan Atomic Energy Agency, ²Inst. Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., ³Inspection Development Company Ltd., ⁴E&E Techno Service Co. Ltd.