

ガラス固化プロセスにおける白金族化合物の化学挙動

(1) Ru, Rh とガラス原料の高温合成実験

Investigation of platinum group compounds generated in the vitrification process

(1) Synthetic experiments of ruthenium, rhodium, and glass frit

*永井崇之¹, 小林秀和¹, 岡本芳浩¹, 塩飽秀啓¹, 秋山大輔², 佐藤修彰²

¹原子力機構, ²東北大多元研

ガラス固化体の製造において、ガラス相から析出した RuO₂ 等粒子に RhO₂ が共存することから、Ru/(Ru+Rh) 比を変えてガラス原料と加熱合成した化合物を XRD や XAFS 測定等で評価した。

キーワード：ガラス固化, ルテニウム, ロジウム, XRD, ラマン分光, XAFS 測定

1. 緒言 ガラス固化プロセスは、廃液とガラス原料をガラス溶融炉へ供給して溶融混合した後、定期的に炉底部から固化体容器へ流下してガラス固化体を製造する。この際、廃液中の Ru, Rh, Pd 等は溶融ガラス相と分離し、RuO₂ や Rh-Pd 合金等の粒子を形成する。これら粒子は炉底部に堆積して溶融ガラスの流下操作を阻害するほか、直接通電方式で加熱する場合、電流が堆積粒子に流れてガラス加熱効率が低下する。本研究は、白金族化合物の化学挙動を解明するため、これまで Ru に着目し RuO₂ 生成メカニズム^[1]を参考に、Ru 化合物の化学形態を調査してきた^[2]。また、Ru-Rh 混合溶液とガラス原料から作製したガラス試料を評価し、RuO₂ と共存する Rh が RhO₂ であることを確認した^[3]。RhO₂ 生成を酸素分圧で整理した報告例^[4]もあるが、今回は RhO₂ 生成原因を検討するため、Ru/(Ru+Rh) 比を変えてガラス原料との加熱合成実験を実施した。

2. 実験 硝酸 Ru 溶液や硝酸 Rh 溶液の乾固物, NaNO₃, 固化体用ガラス原料 PF-798 を混合し, Ar ガス通気状態で 700°C, 2 h 加熱した後, 得られた生成物を XRD 等により評価した。また, 同様に乾固物等を混合して大気雰囲気中で 800°C, 2 h 加熱後, XAFS 測定等で評価した。

3. 結果 Ar ガス通気 700°C 加熱の生成物は, 図 1 の XRD 結果から Rh を含まない組成(a)は昇温中に合成された Na₂RuO₃ 等から Na がガラス成分へ移行して RuO₂ が生成し, Ru を含まない組成(e)は生成した NaRhO₂ が残留し, Ru-Rh 共存組成(b)~(d)は RuO₂ と NaRhO₂ が混在した。28.1° の RuO₂ ピークを対象に, Ru/(Ru+Rh) 比と RuO₂ ピーク面積の関係は, 図 2 の組成(b) (Ru/(Ru+Rh) 比 0.75) でピーク面積が高くなった。また, 大気雰囲気 800°C 加熱の生成物を XAFS 測定した結果, Ru/(Ru+Rh) 比 0.75 で Rh 原子価が 4 価に近付くことを確認した。緒言で述べたガラス試料中の RuO₂ に RhO₂ が存在した報告^[3]を考慮すれば, Ru/(Ru+Rh) 比が実廃液組成に近い条件で 4 価状態の Rh 化合物の生成が考えられる。

4. 結言 ガラス固化プロセスの廃液から RuO₂ が生成する加熱環境で, 共存する Rh の一部から 4 価状態の Rh 化合物が生成する可能性がある。

参考文献

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

[2] 永井, 他, 原子力学会 2016 年秋の大会, 1G12.

[3] 岡本, 他, 原子力学会 2016 年秋の大会, 1G14.

[4] T. Sugawara, et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **53** (2016) 380-390.

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。また、放射光 XAFS 測定は、大型放射光施設 SPring-8 利用実験課題 2016A3504, KEK-PF 放射光共同利用実験課題 2015G063 にて実施した。

*Takayuki Nagai¹, Hidekazu Kobayashi¹, Yoshihiro Okamoto¹, Hideaki Shiwaku¹, Daisuke Akiyama², Nobuaki Sato²

¹Japan Atomic Energy Agency, ²Inst. Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ.

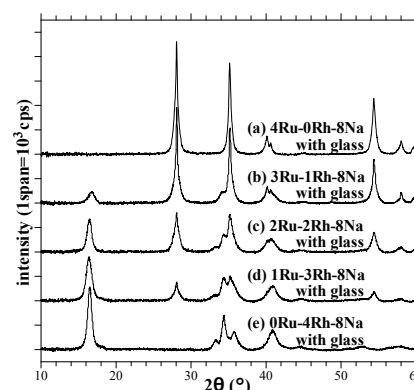


図 1 700°C 加熱生成物の XRD 結果

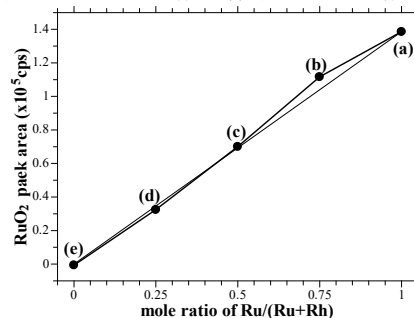


図 2 Ru/(Ru+Rh) 比と RuO₂ ピーク面積の関係