

硝酸溶液からの蒸発・乾固にともなうルテニウムの揮発挙動 —模擬廃液の乾固・脱硝過程における四酸化ルテニウムの揮発挙動—

Study on ruthenium volatilization during evaporation and dryness of nitrate solution

—Volatilization of tetroxide ruthenium during dryness and denitration of simulated high-level liquid waste—

*加藤 徹也¹, 宇佐見 剛¹, 塚田 毅志¹

¹電中研

これまでに、硝酸ニトロシルルテニウム (Ru) 試薬を含む試料の乾固・脱硝過程において揮発する四酸化 Ru (RuO_4) を、質量分析装置で測定した。これらに続き、本研究では模擬廃液の加熱に伴う放出ガスを測定した結果を述べる。

キーワード: 高レベル廃液, ルテニウム, 揮発, 質量分析, 冷却機能喪失, 蒸発乾固事故

1. 緒言

高レベル濃縮廃液貯槽の冷却機能喪失が長時間に渡る蒸発乾固事故では、高温高濃縮の硝酸溶液中で Ru の一部が揮発性の RuO_4 に酸化され、貯槽外へ放出される。これまでに模擬廃液や実廃液を用いた加熱試験が行われているが、得られた Ru 放出率 (=放出量/投入量×100) には差異があり、溶液組成、溶液中 Ru 濃度、加熱速度・時間などの相違が影響すると考えられている [1、2]。これら影響因子をパラメータとした試験は多岐に渡るが、放出された Ru の回収、分析には手数を要することから、著者らは RuO_4 の効率的な測定手段として質量分析装置を用い、硝酸ニトロシル Ru 試薬を含む硝酸塩試料の加熱に伴い放出される RuO_4 を検出できることを示した [3、4]。これらに続き、本研究では、模擬廃液の乾固・脱硝過程における RuO_4 やその他の主なガス種の放出挙動を質量分析装置で測定した。

2. 実験

燃焼度 45Gwd/tU、冷却期間 6 年、400L-廃液/t-使用済燃料を想定し、硝酸濃度を約 2mol/L として模擬廃液を調製した[5]。貴金属、遷移金属、希土類、アルカリ土類、アルカリ金属等 26 元素を含み、Ru 濃度は約 7000ppm である。2~25mg の模擬廃液をガラス試料容器に注入し、80℃で余剰水分を蒸発させた後の乾燥試料を島津製作所製 GCMS-QP2010 の真空チャンバー内に挿入した。一定の昇温速度で加熱して、直近に配置される質量分析部に発生ガスを導入し、温度に対する主なガス種の放出強度を測定した。また、昇温速度を 5K/min.、10 K/min.、20 K/min.、40K/min.としてそれぞれ複数回の測定を行い、加熱速度の Ru 放出率への影響に関わるデータを取得した。

3. 結果

図 1 に、昇温に伴い放出された主なガス種の質量分析装置による検出強度を一例として示す。150~400℃にかけて、 RuO_4 の放出ピークが観測され、複数の反応段階があることが分かる。150~320℃の前半部分では、 RuO_4 の強度の変化が HNO_3 の変化に追従しており、Ru 酸化反応への HNO_3 の寄与が示唆される。他方、320~400℃にかけての RuO_4 放出ピークは、NO や NO_2 の放出が増大する過程で観測され、硝酸根 (NO_3) の分解にともなって進行したと考えられる。

昇温を 5K/min.から 40K/min.に速めたことで、 RuO_4 の放出時間 (読取の不確実性を低下させるため、ピーク値の 10%以上の強度を継続的に検出した時間として定義) は 45 分から 6 分まで 8 倍程度短縮した。加熱速度によって変化した放出時間に対し、Ru 投入量あたりのピーク積分値は、複数回の測定で得られた平均値の約 50%の幅で分散し、特定の傾向は得られなかった。

参考文献

- [1] M. Philippe et al., Proc. 21st DOE/NRC Nucl. Air Cleaning Conf., NUREG/CP-116, Vol.2, 831-843 (1990).
 [2] Y. Yamane et al., J. Nucl. Sci. Technol., 53[6], 783-789 (2016). [3] T. Kato et al., J. Nucl. Mater., 479, 123-129 (2016).
 [4] 加藤 他, 日本原子力学会「2017 年春の年会」, 3108 [5] T. KODAMA et al., Nucl. Technol., 172(2010)77.

*Tetsuya Kato¹, Tsuyoshi Usami¹ and Takeshi Tsukada¹

¹CRIEPI

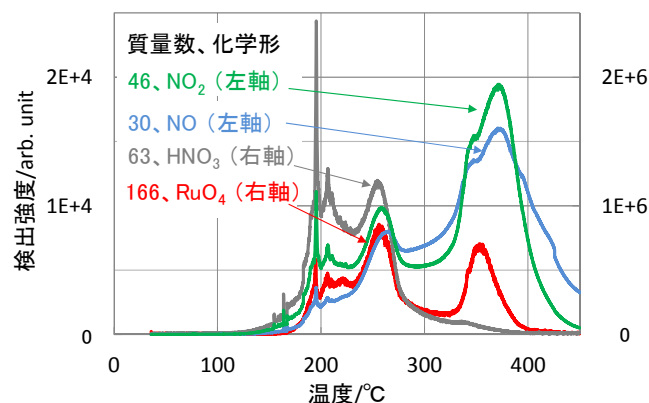


図 1 加熱に伴い放出された主なガス種の質量分析装置による検出強度の変化
(昇温速度: 5 K/min.、模擬廃液投入量: 22.3mg)