

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 —長時間の乾固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 long-time dryness and decomposition of nitrates —

*加藤 徹也¹, 宇佐見 剛¹, 塚田 毅志¹

¹電中研

高レベル濃縮廃液の蒸発乾固事故における Ru の放出率は、加熱時間に影響されると考えられている。ここでは、Ru を含む硝酸塩の加熱分解を長時間に渡って進行させ、その間放出された RuO₄ 等の発生ガスを質量分析装置で測定した結果について述べる。

キーワード：高レベル廃液，ルテニウム，揮発，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 の一部は揮発性の RuO₄ に酸化される。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、Ru 放出率 (= 放出量/投入量×100) の測定値には差異があり、その要因として溶液組成、溶液中 Ru 濃度、加熱速度、時間などの違いが考えられている [1, 2]。放出された Ru の分析には手数を要するにもかかわらず、これら影響因子をパラメータとした試験は多岐に渡るため、著者らは質量分析装置の適用を提案し、効率的かつ高感度で RuO₄ を検出できることを示した [3]。また、同時に取得された HNO₃ および NO、NO₂ の発生温度域から、Ru の揮発は HNO₃ のみでなく硝酸根 (NO₃⁻) の分解にともなう酸化に影響を受けることが示唆され、共存硝酸根を増量した試験では Ru 放出率は増大した。これに続き本研究では加熱時間をパラメータとして Ru を含む硝酸塩を加熱分解させて、放出される RuO₄ を質量分析装置で測定した。

2. 実験

島津製作所製 GCMS-QP2010 の真空チャンバー内に試料を挿入して一定の昇温速度で加熱、あるいは一定温度で保持し、直近に配置される質量分析部に発生ガスを導入して測定した。廃液中の Ru に関わる研究において出発物質として通常用いられる硝酸ニトロシル Ru (Ru(NO)(NO₃)₃、レアメタリック製) および共存硝酸根増量のために添加する硝酸セリウム (Ce(NO₃)₃・6H₂O、和光純薬製) を各々純水に溶解して混合した後、80°C で余剰水分を蒸発させた乾燥試料を用いた。

3. 結果

昇温速度を 5K/min として加熱した場合、既報の結果と同様、170~250°C にかけて RuO₄ の放出ピークが観測され、RuO₄ の放出時間 (読取の不確か性を低下させるため、ピーク値の 10% 以上の強度が継続的に検出された時間として定義) は 20 分未満となった。これに対し、蒸発乾固事故の昇温曲線 (評価値) を模した試験では 10 時間程度に渡って Ru が放出された事例もあるため [1]、より低い一定温度に保持することで長時間での硝酸塩分解を試みた。図 1 のように、保持温度の逆数に対して放出時間の対数は概ね直線関係を示し、図中最も低い 115°C では RuO₄ 放出の終息に約 15 時間を要した。RuO₄ ピーク強度の積分値は、図 2 に示すように放出時間 30 分以上では顕著な変化は見られず、緩慢な硝酸塩分解における RuO₄ 放出率に加熱時間依存はないことが示唆された。

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).

*Tetsuya Kato¹, Tsuyoshi Usami¹ and Takeshi Tsukada¹

¹CRIEPI

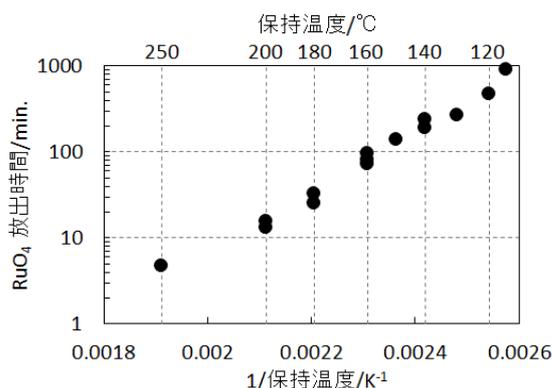


図 1 保持温度と RuO₄ 放出時間の関係

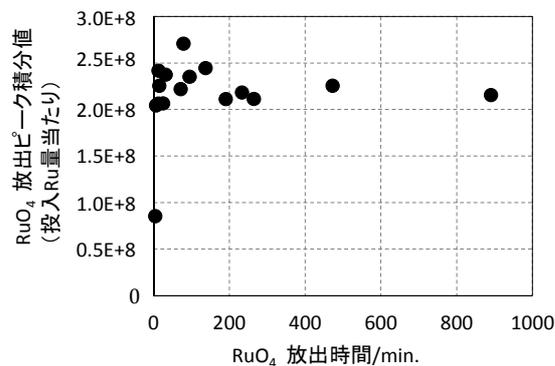


図 2 RuO₄ の放出時間とピーク強度積分値の関係