

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 — ショ糖添加による四酸化ルテニウム生成の抑制 —

Study on ruthenium volatilization during evaporation and dryness of nitrate solution

— Reduction of formation of volatile ruthenium tetroxide by sucrose addition —

*加藤 徹也¹, 宇佐見 剛¹, 塚田 毅志¹

¹電中研

高レベル濃縮廃液貯槽の冷却機能喪失が長時間に及んだ場合、廃液の蒸発・乾固にともないルテニウム (Ru) の一部が揮発性の RuO₄ として放出される。本研究では、模擬廃液に還元剤としてショ糖を添加して加熱し、RuO₄ や NO_x、CO₂ の放出ガスを質量分析および赤外分光により測定した結果を報告する。

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

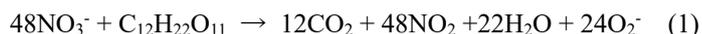
高レベル濃縮廃液貯槽の冷却機能喪失が長時間に渡る蒸発乾固事故では、高温高濃縮の硝酸溶液中および乾固、脱硝する硝酸塩中で Ru の一部が揮発性の RuO₄ に酸化され、貯槽外へ放出される。RuO₄ の生成を抑制する手法として還元剤や中和剤を廃液に添加することが考えられ、その一つとしてショ糖の添加が検討されてきた [1, 2]。これまでに、RuO₄ の生成は、ショ糖の添加により無添加の場合に対して 1/100 以下に抑制されることが明らかになっているが、多元素混在の高レベル廃液が乾固、脱硝する過程でのショ糖との反応や、RuO₄ の生成が抑制されるメカニズムは明確にされていない。他方で著者らは、質量分析装置 (MS) を用いて硝酸塩試料の加熱に伴い放出される RuO₄ を測定し、RuO₄ の生成挙動の特徴を示してきた [3]。本研究では、ショ糖の添加量に対する RuO₄ 放出量さらに NO_x、CO₂ 等の放出量の相関データを得るために、模擬廃液にショ糖を添加して加熱し、放出ガスを MS および赤外分光分析 (FT-IR) により測定した。

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 [4]。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。予め所定量のショ糖を添加した模擬廃液 50μL をアルミナ容器 (4mm i.d.×10mmh) に入れ、熱分析装置 (NETZSCH STA2500) を用いて加熱した。100mL/min. の He キャリアガス中で、120℃まで 10K/min. で昇温した後、30min. 保持して乾燥し、さらに 5K/min. で 800℃まで昇温した。放出ガスを含むキャリアガスは、熱分析装置に連結した MS (JEOL JMS-Q1500GC)、FT-IR (Shimadzu Prestige-21) に導入し、それぞれ RuO₄、NO および HNO₃、NO₂、CO₂ を分析した。

3. 結果

検出された各種ガスの積分強度から求めた放出量を、ショ糖 (C₁₂H₂₂O₁₁) 添加量に対して、図 1 に示す。ショ糖添加量 (図中横軸) で 0.5mmol-C/g-sol までは、RuO₄ 放出量 (◆) に単調な減少傾向は見られなかった。他方、NO の放出量 (▲) はほぼ変化がなかったのに対し、HNO₃ (×) は明らかに減少し、それに相当する量の NO₂ (●) が増大した。加えて炭素はほぼ CO₂ (■) として検出されたことから、硝酸根 (NO₃⁻) と炭素の反応比 (NO₃⁻/C) は式 (1) のように 4 と考えられる。



一方で NO₂ と HNO₃ の増減は 0.6~0.8mmol で NO₃⁻/C は 1.2~1.6 となり、ショ糖は HNO₃ を分解するだけでなく、一部硝酸塩との酸素の授受があると考えられる。さらにショ糖を添加すると RuO₄ 放出量の減少が明確となり、添加量 0.7mmol-C/g-sol 以上では Ru 投入量/放出量比は 0.02% (検出下限) 以下となった。この添加領域では NO₂ が漸減するとともに NO が増大し、RuO₄ 生成に寄与する硝酸根の NO への還元が示唆された。

参考文献

[1] 小玉 他、日本原子力学会「2012 年秋の大会」、E30 [2] T. Ishio et al., Proc. Global 2015, Paris, France, Sep. 20-24, (2015), Paper 5164. [3] 加藤 他、日本原子力学会「2017 年秋の大会」、2K18 [4] T. KODAMA et al., Nucl. Technol., **172**(2010)77.

*Tetsuya Kato¹, Tsuyoshi Usami¹ and Takeshi Tsukada¹

¹CRIEPI

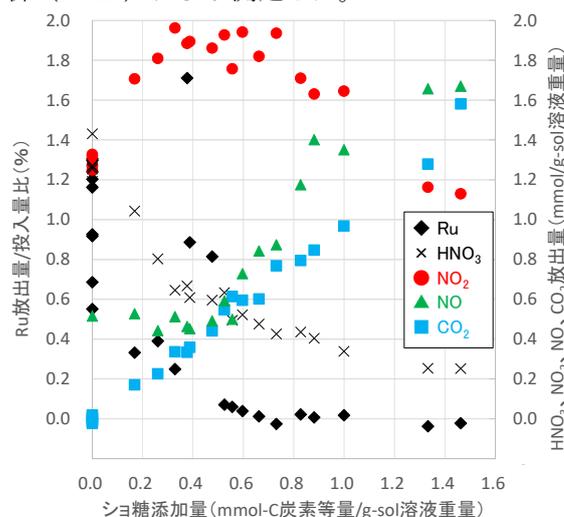


図 1 ショ糖添加量に対する各種ガスの放出量