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
－四酸化ルテニウム生成に及ぼす共存硝酸塩の影響－

Study on ruthenium volatilization during evaporation and dryness of nitrate solution
－Effect of coexisting nitrates on formation of volatile ruthenium tetroxide－

*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いて放出される揮発性の四酸化ルテニウム（RuO_4）は、共存する硝酸塩によって放出挙動が異なる。本研究では、廃液に含まれる主要な元素と Ru の混合硝酸塩の加熱、分解に伴って放出された RuO_4 を質量分析装置で測定し、RuO_4 の生成に及ぼす共存硝酸塩の影響について報告する。

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 RuO_4 に酸化され、貯槽外へ放出される[1]。その生成メカニズムの解明、さらには放出量の評価に資するために、著者らは質量分析装置を用い、硝酸塩試料や模擬廃液等の加熱に伴う、RuO_4 や窒素酸化物（NOx）、硝酸ガス（HNO_3）の放出挙動を測定してきた［2、3］。これまでに、共存する硝酸塩が RuO_4 の生成する温度範囲や生成量に影響を及ぼすことが分かっているが、系統的な測定例はなく、本研究では、廃液に含まれる主要な元素と Ru の混合硝酸塩試料を調製し、Ru との混合比に対し Ru 放出率との相関性を得て、RuO_4 の生成に及ぼす共存硝酸塩の影響について検討した。

2. 実験

硝酸ニトロシル Ru（$Ru(NO)(NO_3)_3$）の濃硝酸溶液に、各元素の硝酸塩の水溶液を所定の元素比で添加し、二元混合硝酸塩試料を調製した。また、アルカリ洗浄廃液の主成分であるナトリウム（Na）あるいは腐食生成物の主成分である鉄（Fe）については、模擬廃液[3]への添加試料も調製した。石英チューブに 20 μL 程度の試料を注入し、80℃で余剰水分を蒸発させた後、導入プローブに取り付けて島津製作所製 GCMS-QP2010 の真空チャンバー内に挿入し、450℃まで 5K/分で加熱したときの放出ガスを質量分析部で測定した。

3. 結果

RuO_4、NO、NO_2、HNO_3 にそれぞれ相当する質量数 166、30、46、63 の検出強度は、試料の加熱に伴い変化し放出ピークが観測された。図 1 にピーク面積から評価した RuO_4 の放出率（投入量当たりの放出量）を、硝酸塩由来の硝酸イオン（NO_3^-）と Ru のモル比に対して示す。各元素の添加量が増えると放出率が増大する傾向がみられ、特にセリウム（Ce）、ジルコニウム（Zr）では顕著であった。これまでの研究から著者らは、RuO_4 の一部は NO_3^-の加熱分解に伴う酸化により生成すると考えており[2]、共存硝酸塩の添加により酸化剤となる NO_3^-の量が増大し、Ru 放出率が増大したことが考えられる。別途測定した Ce、Zr の硝酸塩の分解に伴う NO_2 放出のピーク温度は 250℃付近で、Ce 以外の希土類硝酸塩の 400℃付近に比べて低く、Ru 単元試料での RuO_4 の放出ピーク 180℃に近い。このことから、Ru と Ce 等低分解温度の硝酸塩との混合試料では、他の二元混合試料に比べて多くの NO_3^-の分解が RuO_4 生成に寄与したと推測される。多元素が混在する模擬廃液では個別の元素の影響が顕著に表れることはなかったが、Na および Fe を多く含む廃液では Ru 放出率が明確に増大し、その元素の特徴が顕在化することが示された。

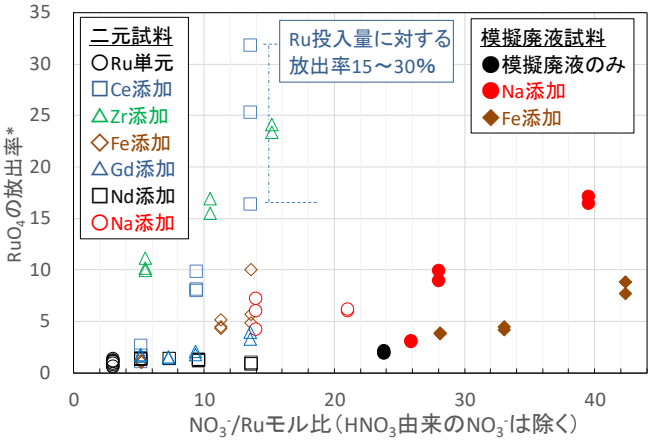

図 1　各硝酸塩を添加した Ru 含有混合硝酸塩の加熱に伴う RuO_4 放出率*
*Ru 単元試料の値を 1 としたときの相対値

参考文献

[1] Y. Yamane et al., J. Nucl. Sci. Technol., **53(6)**(2016)783.
[2] T. Kato et al., J. Nucl. Mater., **479**(2016)123.　[3] 加藤他、日本原子力学会「2017 年秋の大会」、2K18

*Tetsuya Kato[1], Tsuyoshi Usami[1] and Takeshi Tsukada[1]
[1]CRIEPI