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
－中和剤の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 addition of hydroxide－

*加藤 徹也[1]，関口 裕真[1]，宇佐見 剛[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 RuO_4 として放出される。本研究では、模擬廃液に中和剤となる水酸化物を添加して加熱し、放出される RuO_4 や HNO_3 ガス、NO_2 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，中和，冷却機能喪失

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わたって失われた場合、高温高硝酸濃度の廃液中および乾固、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ことが懸念される[1]。Ru は硝酸や硝酸塩によって酸化されると考えられる[2]ことから、中和剤の添加により RuO_4 生成が抑制されると期待される。水酸化物の添加が RuO_4 生成に与える影響を評価するために、本研究では、模擬廃液に中和剤となる水酸化物を添加して加熱し、放出ガスを質量分析装置および赤外分光分析装置（FT-IR）により連続測定し、水酸化物の添加量、および温度に対して RuO_4、HNO_3、NO_2 の放出データを取得した。

2. 実験

貴金属、遷移金属、希土類、アルカリ土類、アルカリ金属の模擬 FP 等 26 元素を含み、硝酸濃度約 2mol/L、Ru 濃度約 7000ppm とした模擬廃液を調製した。模擬廃液 50 μL と、中和剤として所定量の NaOH、LiOH、あるいは $Ca(OH)_2$ をアルミナ容器（4mm i.d.）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質量分析装置（JEOL JMS-Q1500GC）、FT-IR（Shimadzu Prestige-21）に導入し放出ガス成分を分析した。

3. 結果

図 1 に示す通り、NaOH 添加量が約 1.5mmol / g-模擬廃液に至るまで、HNO_3 の放出量は NaOH との中和反応により直線的に減少したのに対し、硝酸塩の分解に伴って発生する NO_2 の放出量はほぼ一定であった。NaOH 添加量の増大に伴い、質量分析において NO が寄与する *m/z*=30 の検出強度が増大したことから、中和反応により生成した $NaNO_3$ は NO を放出して分解したと推察される。1.5mmol / g-模擬廃液を超えて NaOH を添加すると、NO_2 の放出量が明確に減少し、NaOH が模擬 FP 等の硝酸塩と反応したことが示唆された。これに応じて、Ru 放出率は低下し、2.5mmol / g-模擬廃液を超えて NaOH を添加することで、0.02%（検出下限）以下となった。一方で、1.5mmol / g-模擬廃液より少ない NaOH の添加量では、添加しない場合と比較して RuO_4 放出率が増大し、この Ru 放出率の中和剤添加量に対する増減傾向は、LiOH を添加した場合にも確認された。$Ca(OH)_2$ の添加については、硝酸の中和に要する添加量を超過しても明確な RuO_4 の生成抑制効果は確認できなかった。

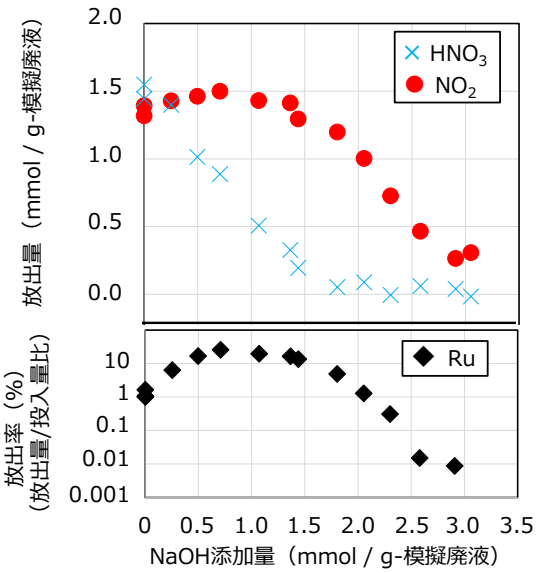

図 1 NaOH 添加量に対する Ru の放出率、および HNO_3、NO_2 の放出量

参考文献

[1] Y. Yamane et al., J. NUCL. SCI. TECHNOL., **53(6)** (2016), 783.　[2] T. Kato e al, J. Nucl. Mater., 479, 123-129 (2016).

*Tetsuya Kato[1], Yuma Sekiguchi[1] and Tsuyoshi Usami[1]
[1]CRIEPI