

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。

2001.6.20

[技術情報室]

# 酸化蒸発法による使用済燃料からの Ru 及びMo の回収に係わる研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究報告書)

平成 3 年 3 月

大阪大学工学部原子力工学科

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



酸化蒸発法による使用済み燃料からの Ru および Mo の回収に係わる研究\*

田辺哲朗\*\*

### 要旨

本研究は、使用済み燃料から酸化揮発し易い Ru, Mo を選択的に分離回収するための技術を研究開発することを目的とし、これに係わる文献調査及び基礎実験を行なうものである。本年度は、特に空气中並びに酸素プラズマ中での Mo 及び Ru 単体あるいは Mo-Ru 合金の酸化挙動について基礎的実験を行ない、酸化蒸発法の応用法について次のような成果を得た。

- 1) 空气中 1000℃ の酸化により Mo, Ru 両者ともに酸化される。この際 Mo は  $\text{MoO}_3$  として酸化蒸発するが Ru は  $\text{RuO}_2$  として固相に残される。このため両者の分離そのものは可能であるが、Ru を  $\text{RuO}_4$  として蒸発させることは出来ない。
- 2) 空气中 500℃ での酸化では Mo は酸化され  $\text{MoO}_3$  となるが蒸気圧が十分高くないので揮発回収することは出来ない。Ru は殆ど酸化されなかった。
- 3) 酸素プラズマ中での酸化により Mo は室温でも  $\text{MoO}_3$  にまで容易に酸化される。Ru もわずかに酸化されている兆候が見いだされたが、定量的に評価するには至っていない。

---

\* 本研究は大阪大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。本研究は大阪大学工学部原子力工学科学生紙谷正仁君に負うところ大でありここに記して謝意を表する。

\*\* 大阪大学工学部原子力工学科

## 目次

I.	序論	1 頁
II.	予備考察	2 頁
III.	実験方法	4 頁
IV.	結果と考察	6 頁
V.	まとめ	9 頁
VI.	参考文献	10 頁

## I. 序論

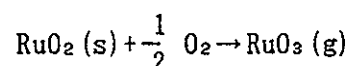
本研究は、使用済み燃料から酸化揮発し易いRu, Moを選択的に分離回収するための技術を研究開発することを目的とし、これに係わる文献調査及び基礎実験を行なうものである。本年度は、特に空气中並びに酸素プラズマ中でのMo及びRu単体あるいはMo-Ru合金の酸化挙動について基礎的実験を行ない、酸化蒸発法の応用法について検討してみた。

まず第2章で予備考察として、MoやRuあるいはその他の貴金属およびその酸化物について熱力学的データ並びにその酸化反応の速度についての調査結果を述べた後、第3章以降で本年度行なった実験方法結果考察等について順次述べる。

実験ではまずMo, Ru単体並びにMo-Ru合金について、空气中500℃あるいは1000℃で酸化させて、酸化蒸発法の応用性を調べた。その結果RuをRuO<sub>4</sub>として空气中で酸化蒸発させることは非常に難しいことが判明したので、酸素プラズマを用いてRuの酸化を試みた。酸素プラズマを用いると室温でもMoを容易にMoO<sub>3</sub>まで酸化させることが出来ることが判明したが、Ruについては酸化可能であることが示唆されたものの、酸化の最適条件あるいは酸化物の形態等詳細な検討までには至っていない。今後さらに研究を要する。

## II. 予備考察

図.1,2に松井、内藤(名大)らのグループの計算した貴金属酸化物の酸素ポテンシャルおよび高温での蒸気圧をそれぞれ示した。[1] 図.1の酸素ポテンシャルのデータから酸化の優先順位はMo, Ru, その他の成分の順序と考えられる。また他の文献によると Ru金属やRuO<sub>2</sub>からRuO<sub>4</sub>への酸化は比較的遅く[2]、400℃以上ではRuO<sub>2</sub>への分解が支配的となる[3]ことが報告されている。RuO<sub>2</sub>の揮発が酸素分圧の1/2乗に依存するとして



としている文献もある。[4] したがってRuをRuO<sub>4</sub>まで酸化したい場合高温での取り扱いは不利ということになる。

図.2の酸化物の蒸気圧のデータからMo, Ruの酸化物の蒸気圧は他のTc, Rh, Pdよりも高く、1000℃においてMoの酸化物の蒸気圧はRuのそれより3~4桁高く、RuO<sub>4</sub>は高温で不安定ということからもMoO<sub>3</sub>としてMoを分離することは可能ではないかと考えられる。

名大の同グループのMo, Ru, Rh, Pd及びMo<sub>0.45</sub>Ru<sub>0.45</sub>Pd<sub>0.10</sub>合金の酸化挙動に関する研究[5]では、500℃空気中での酸化で重量の増加が、700℃ではMo, Ru, 及びMo-Ru-Pd合金について重量の減少が、特に合金についてはMoの揮発が支配的な段階とRuの揮発が支配的な段階に分かれていると見られる2段階の重量減少が報告されている。(図.3参照) それより高温でのRu単体の空気中での酸化実験例では図.4[6]及び図.5[7]に示したようにいずれも直線則に従う重量の減少が報告されている。また重量減少は温度に対して指数的に変化し、揮発率は酸素分圧の平方根に比例するという実験結果も報告されている。(図.6,7参照)[3]

これとは逆に低温ではRuの酸化物の蒸気圧のほうが高くなる傾向にあり特に蒸気圧の高いRuO<sub>4</sub>まで酸化できれば揮発分離しうるのではないかとと思われる。

500℃および700℃における酸化実験ではMo, Ru, Mo-Ru-Pd合金について図.8[5]に示したように放物線則に従う重量増加が報告されている。当然のことながら、これは低温空気中での酸化では酸化揮発による分離は困難であることを示している。低温でかつ高い酸素ポテンシャルを得てRuO<sub>4</sub>まで酸化するためには酸化剤としてオゾンや原子状酸素、酸素プラズマ等を用いることが考えられる。過去の他の研究者による低温での酸化実験例は少なく、オゾンを酸化剤に用いて常温でRu金属を酸化してRuO<sub>4</sub>が得られたことが報告されている。[8]

RuO<sub>4</sub>およびTc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の低温での蒸気圧を図.9に示す。[9] このグラフからRuO<sub>4</sub>の蒸気圧は真空放電の条件と比較して室温付近でも十分に高いことがわかる。これに対してMoO<sub>3</sub>の蒸気圧は この領域では 10<sup>-6</sup>Torr以下である。実際の残渣を用いた場合にはTc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>が問題になるかも知れないが 本研究では言及できない。

### III: 実験

#### 3-1試料

試料は市販のMo, Ru金属粉末 (Mo:99.5%, Ru:99.9%)を適当量混合したものをペレットに成型したのち真空中 ( $\sim 10^{-7}$  Torr) 900°Cで一週間焼結したものをを用いた。また、5~95 (Ru at%)の標準試料をつくりEDXAで既知のMo-Ru比に対するX線の強度比を調べておき、その後の実験との比較に使った。

#### 3-2実験装置

空気中での酸化実験は、図.10に模式的に示したような装置を用いた。反応容器は石英ガラス製で加熱は電気炉で行なう。温度の測定にはクロメル-アルメル熱電対を用いる。反応容器は出口方向に十分な長さがあり、温度勾配がついていて、揮発物は容器内で再析出するようになっている。

プラズマ中での実験のために製作した装置を模式的に図.11に示した。また、図.12は実際に酸素プラズマ放電中の写真である。反応容器は石英ガラス製で、排気にはロータリーポンプを用いる。さらに高い真空を必要とする場合にはターボポンプを併用できるようになっている。RF電源はパール工業製RP-200を使用した。電極はステンレス製、あるいはモリブデン製のものを使用した。また反応容器内の構造物も銅製やステンレス製のものを試した。この点については考察のところで詳しく述べることにする。試料付近の温度はクロメル-アルメル熱電対で測定する。

実験後の試料の分析には X線回折装置, EDXAを用いた。

### 3.3実験方法

試料の重量はそれぞれまえもって測定しておく。

#### (1) 空気中1000°Cおよび500°Cでの酸化

図.10の装置で反応容器内を1000°Cに昇温した後、アルミナポートに試料を入れ容器内に挿入した。一定時間酸化後、生成した揮発物及び残留物を粉末X線回折パターンおよびEDXAで分析した。

500°Cについても同様にして酸化実験を行なった。



(2) 酸素プラズマ雰囲気中での酸化

過去に実験例がないことから今回用いた実験装置の特性、条件による変化を調べるため次のような実験を行なった。

- ① Mo-Ru (Ru:60%)合金の酸化を図.11に示した装置を用いて行なった。
- ② 電極付近を図.12に示したように印加側を筒状に変更しRu(100%)金属の酸化実験を行なった。(①,②において圧力は0.1~0.2Torr程度である。)
- ③ 印加側の同軸ケーブルを径の太いものと交換し印加側の電極を容器の外側に取り付けた。アース側の電極は真空系の保護のため容器内に残しステンレス製とした。試料はRu金属を使いセラミック製の台にのせた。これを模式的に示したのが図.13である。この装置を用いて圧力0.8Torr,0.4Torrでそれぞれ酸化実験を行なった。

反応後の生成物は、いずれも(1)と同様にしてX線回折パターン及びEDXAにより分析した。

## IV: 結果と考察

## 4-1 空气中1000℃および500℃での酸化

空气中での実験結果を表.1にまとめた。この表で計算値とは1000℃の場合、試料はすべて $\text{MoO}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ まで酸化されており、回収された揮発物は100% $\text{MoO}_3$ 、残留物は100% $\text{RuO}_2$ であると仮定して揮発物、残留物の重量を計算した値である。500℃の場合は酸化後、試料中のMoはすべて $\text{MoO}_3$ まで酸化されRuは酸化されていないとして残留物の重量を計算した値である。

表.1 空气中での実験結果

試料 (Ru at%) 質量 (g)	40 0.528	60 0.968	50 1.014	80 0.994
酸化条件 温度(℃) 時間(hr)	1000 50	1000 2.5	500 50	500 50
残留物 重量(g) / 計算値(g)	$\text{RuO}_2$ 0.264 /0.278	$\text{RuO}_2$ 0.774 /0.782	$\text{Ru, MoO}_3$ 1.224 /1.244	$\text{Ru, MoO}_3$ 1.081 /1.090
揮発物 重量(g) / 計算値(g)	$\text{MoO}_3$ - ※ / - ※	$\text{MoO}_3$ 0.560 / 0.564	-	-

※ 表中で40%Ruの試料の揮発物重量の欄に数値が入ってないのは揮発物がなかったわけではなくその回収に不備があったためである。

1000℃の実験では試料を入れた直後から反応容器内に揮発物の析出したものの結晶成長が観察された。揮発物が析出した地点の温度は約500℃であった。一定時間酸化後、膜状に成長した揮発物とアルミナポート中の残留物をそれぞれ回収し、その重量を測定した。また揮発物は黄白色の針状の結晶、残留物は黒色の粉末であった。

揮発物の粉末X線回折パターンを図.15に示したが、図からわかるように揮発物は $\text{MoO}_3$ であり、またEDXAで成分を調べた結果Ruは、ほとんど含まれていない。図.16には残留物の粉末X線回折パターンを示したが、そのほとんどは $\text{RuO}_2$ と同一で、Moはほとんど含まれていない。

表.1に示したように、揮発物は100% $\text{MoO}_3$ 、残留物は100% $\text{RuO}_2$ であると仮定して計算した値と実際に計量して得た値はよく一致していることから、この温度での空气中の酸化によってMo, Ruは分離は可能であると考えられる。

今回の実験では揮発物の成分の時間変化を詳しく調べることはできなかったが、長時間酸化を続けることによってRu酸化物が揮発物の中に混入することも考えられるので、分離に適切な酸化時間を調べることも必要であろう。

500℃での実験では反応容器内に析出物は観察されず、アルミナポート内にはちょうどペレットが膨張したような形状の暗灰色の残留物が見られた。この残留物はもとのペレットより脆くなっていた。

この実験で得られた残留ペレットのX線回折パターンをとると表面は、ほとんどMoO<sub>3</sub>とRu金属であり、またEDXAでの分析の結果 Mo-Ru比は変化していないことがわかった。まえにふれたようにMoはRuより優先的に酸化されると考えられるので、このペレットの成分をMoO<sub>3</sub>とRu金属つまりMoはすべて酸化されRuは酸化されないまた揮発はしないものと仮定して計算した値と実測値を表.1比較した。表からわかるように両者は良く一致しており、この温度ではMo, Ruの酸化揮発はほとんどなくRuは酸化されない、もしくは酸化速度は非常に遅いものと考えられる。

#### 4-2 酸素プラズマ雰囲気中での酸化

##### 4-2-1

圧力0.1~0.2Torrで4日間、酸化を続けたところ容器内部のいたる所に褐色の付着物が見られただけでなく、試料の表面も同様であった。試料のX線回折パターンに変化は認められなかった。また試料の重量の増減も測定誤差範囲内で変化は認められなかった。実験中の温度は約50℃であったが、試料付近よりも電極表面の酸化の方が著しかったことから試料温度より電極表面は高温になり、ステンレス製の電極の表面が著しく酸化されていた可能性が強い。そこで、ステンレス製の電極を用いた酸素プラズマによる酸化実験をおこなったところ酸化され容器表面に褐色の鉄の酸化物が付着した。EDXAによる試料の表面分析でも組成に著しい変化はなく表面に付着したと思われるFeがわずかに検出された。

以上のことから電極付近をモリブデン製にしRu金属を電極上に置いて酸化実験を行なうことにした。

##### 4-2-2

Ru金属をモリブデン製の電極上に置いて、圧力0.1~0.2Torrで3日間酸化を行なったところ電極付近の容器の内壁に黄色の付着物が、ステンレス製の酸素の吹き出し口付近の内壁には褐色の付着物が観察された。この実験でも前の同様

に電極が酸化してしまいRu金属の試料の酸化は不十分であった。容器内の析出物は微量であったため粉末X線回折パターンをとるにはいたらず確定はできないものの黄色の析出物は $\text{MoO}_3$ 、褐色の析出物は鉄の酸化物であると思われる。試料の重量にはほとんど変化はなく、EDXAでの分析の結果もごく微量のMoが検出されたに過ぎなかった。また電極のEDXA分析からRuは、検出されなかった。試料の表面の付着物を拭き取ると表面は酸化前と変化はなかった。これらのことからRuの酸化には至らなかったと考えられる。

## 4-2-3

装置を改良し圧力をできるだけ高く、RFの出力をできるだけ大きくする方向で実験を行なった。結果は先の実験と同様にステンレス部分付近の内壁に褐色の付着物が観察され、また今回はRu試料は表面が黒色になっていた。実験中の温度は高周波使用のため測定できず実験終了直後の温度は約 $250^\circ\text{C}$ であった。黒色の表面とそこの一部に付着した褐色の付着物は区別でき、また酸素プラズマにさらされていない下側は金属のままであったので、Ru試料のさらされていた側の表面は酸化していると判断できるであろう。反応中のプラズマの可視光による分光分析でもわずかにRuによる発光が認められた。

酸化前後の試料の重量の変化を表.2に示した。

表.2

圧力 [Torr]	0.4	0.8
試料の重量 [mg]	333.7	466.5
酸化時間 [day]	4	3
酸化後の重量 [mg]	325.3	466.6

0.8Torrでは重量の変化が見られないが、0.4Torrでは $\sim 8\text{mg}$ の有意な重量減少となっている。また0.8Torrでの結果も試料が酸化し、かつ付着物が(微量ではあるが)あったにもかかわらず重量の増加はみられないことは、やはりいくらかの量のRuが失われていることを示唆している。

当然のことながらケーブルの長さ、径や電極の形状、反応容器内の圧力によって放電の状態が異なり、温度も高周波を印加中は正確には測定できなかった。したがって実験結果をそのまま圧力による変化としてとらえるわけにはいかない。また重量の減少はスパッタによるものとも考えられるので断言はできないが、Ⅲの結果からRuの揮発が起きているのではないかと考えられる。

V: まとめ

1000℃での空気中の酸化によってMoは $\text{MoO}_3$ として酸化揮発し、Ruは $\text{RuO}_2$ として残留するので分離は可能である。

500℃での空気中の酸化では、Moは $\text{MoO}_3$ となるが揮発せず、Ruは酸化しなかった。プラズマを使った酸化ではMoは空気中同様容易に酸化され揮発することがわかった。Ru金属でも酸化及び揮発の兆候が認められたが定量評価をするに至っていない。今後、装置の改良はもとより、プラズマ中にRuが含まれているかを分光分析する、あるいは熱重量分析をするなどして酸化揮発挙動を調べていく必要がある。

VI: 参考文献

- [1] Thermodynamic Calculation on the Vaporization of Fission Produced Noble Metal System in Vacuum and Oxidative Atmospheres at High Temperature; T. Matsui, K. Naito; Journal of Nuclear Science and Technology 26(12) pp.1102~1111(1989)
- [2] 神原富尚:分析化学 5 222('56), 6 278('57), 7 439('58)
- [3] The Volatilization and Deposition of Ruthenium Dioxide in Relation to the FINGAL Process; M. J. Holdway; United Kingdom Atomic Energy Authority Research Group Report, AERE-R 6418(1971)
- [4] The Gaseous Oxides of the Platinum Metals; C. B. Alcock
- [5] Oxidation of Simulated Fission Produced Noble Metals and Alloy; T. Matsui, T. Hoshikawa, K. Naito)
- [6] High Temperature Behaviour of Platinum Group Metals in Oxidizing Atmospheres; H. Jehn; Journal of the Less-Common Metals 100(1984)321-339
- [7] Oxidation of the Platinum Metals in Air; W. L. Phillips, Jr; Transaction of the ASM Volume 57(1964)
- [8] R. Losberg et. al; Z. Naturforsch. B:36(3), 395(1981)
- [9] 有用金属回収技術検討会 62年度報告書

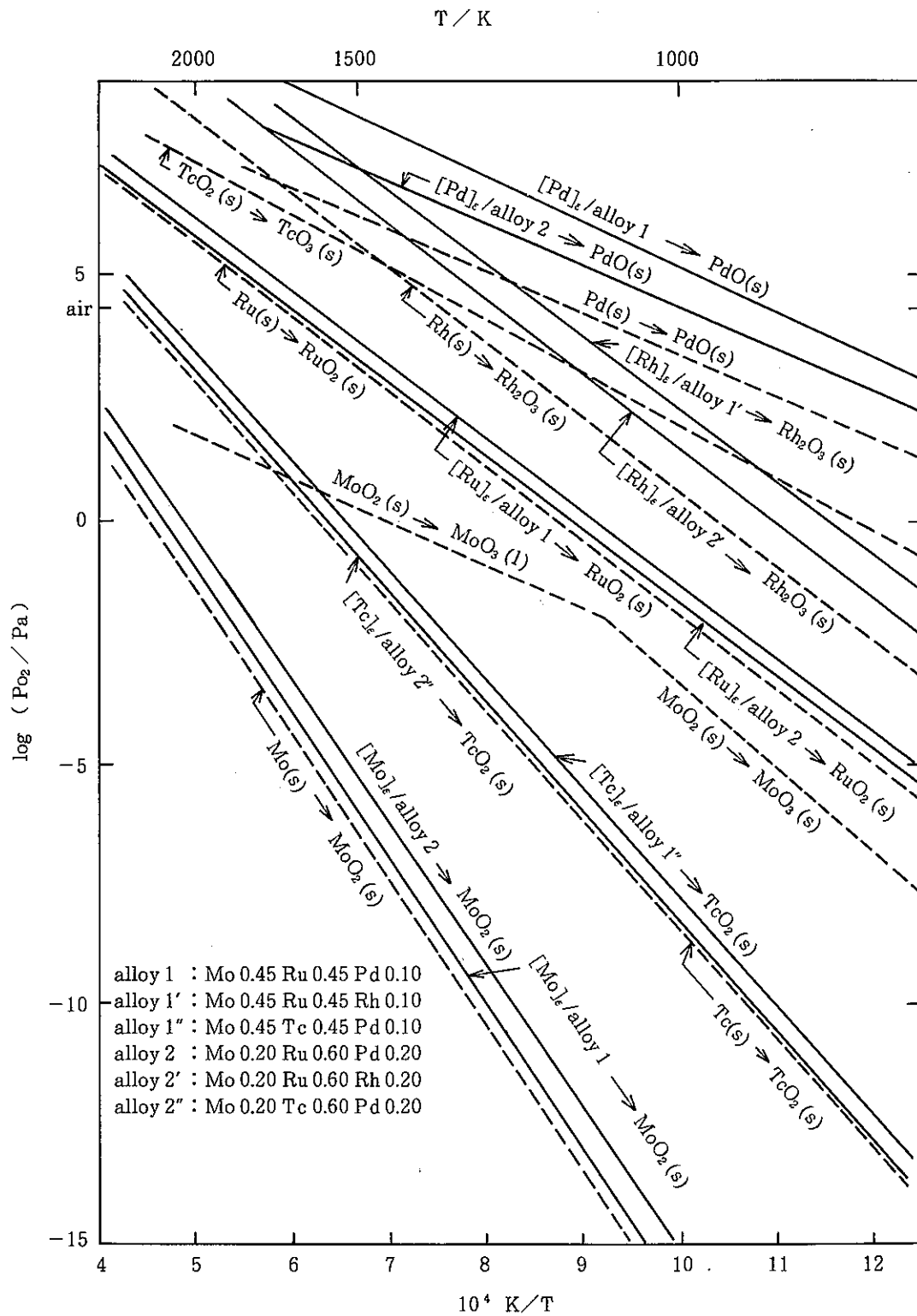


図.1 Oxygen partial pressure for oxidation of Mo, Ru and Pd in Mo-Ru-Pd alloys, Rh in Mo-Ru-Rh alloys and Tc in Mo-Tc-Pd alloys  
 文献 [1] による

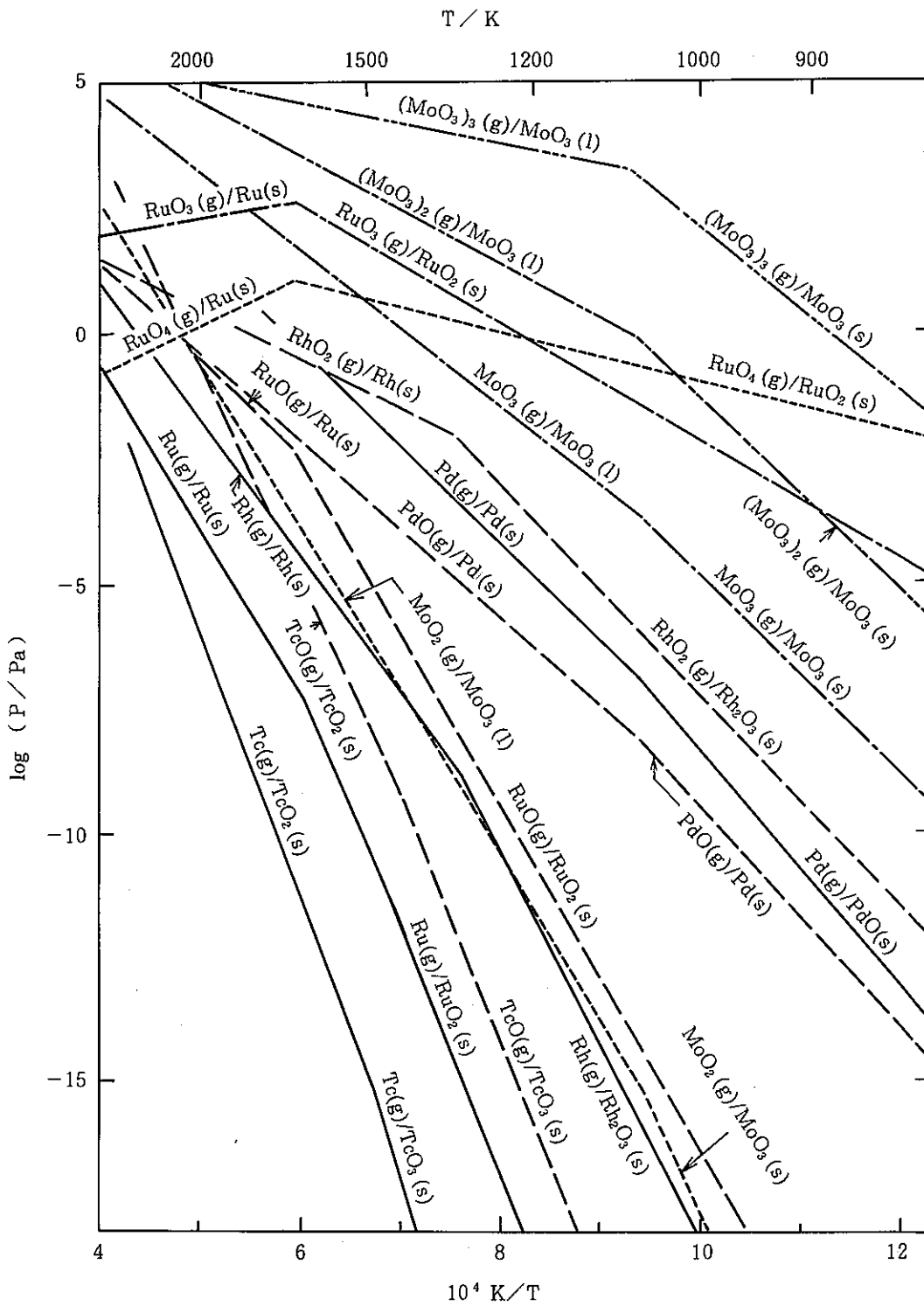


図.2 Temperature dependence of vapor pressure of various gaseous species over  $MoO_3(s, l)$ ,  $RuO_2(s)$ ,  $Pd(s)$ ,  $PdO(s)$ ,  $Rh(s)$ ,  $Rh_2O_3(s)$ ,  $TcO_2(s)$  and  $TcO_3(s)$  in air  
文献 [1] による



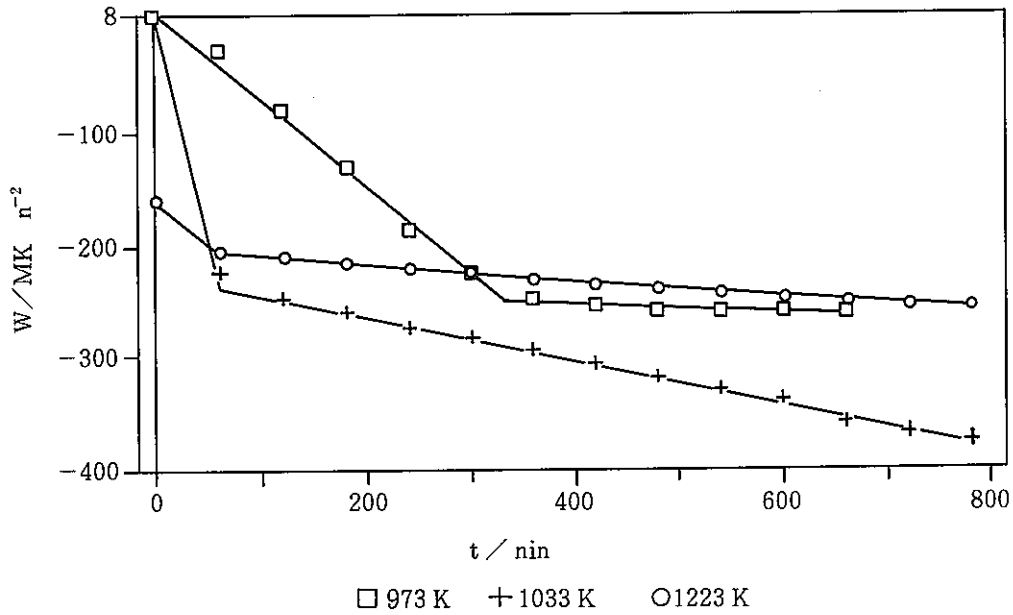


図.3 Oxidation of alloy ( 45 - 45 - 10 at % )

文献 [5] による

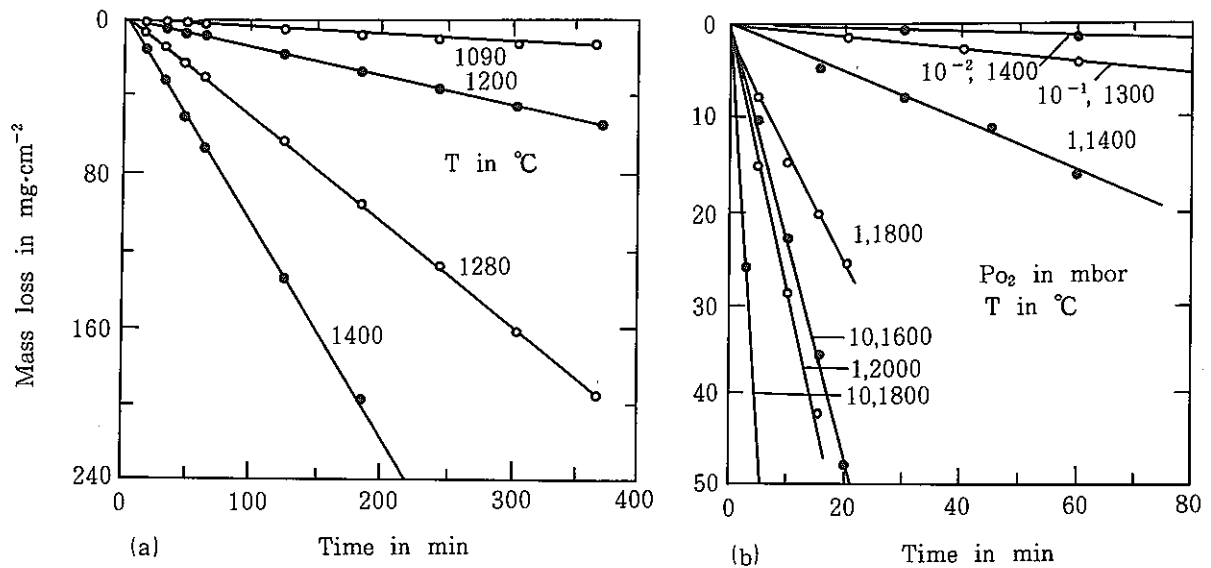


図.4 Mass losses of ruthenium during oxidation at high temperature : (a) in air ; (b) in oxygen

文献 [6] による

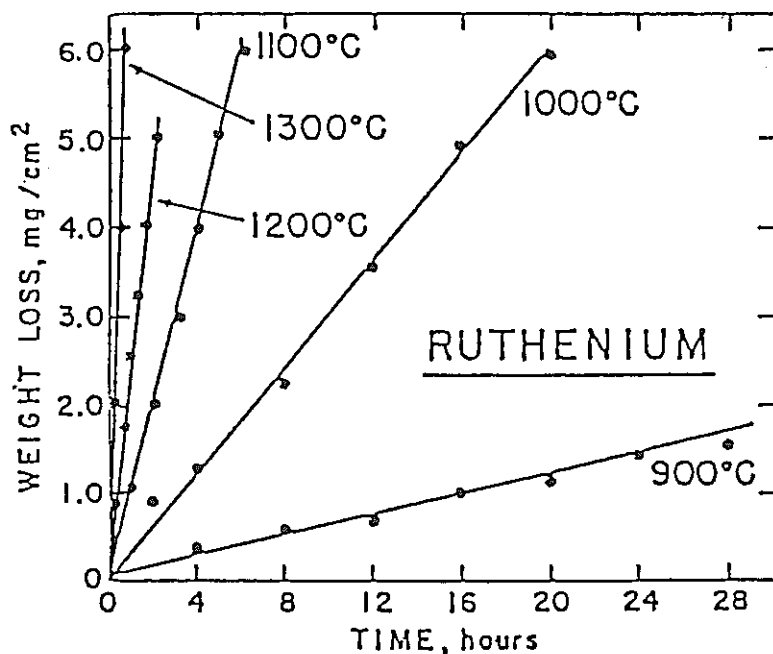


図.5 Weight loss vs time for ruthenium oxidized in air at temperatures indicated  
文献[7]による

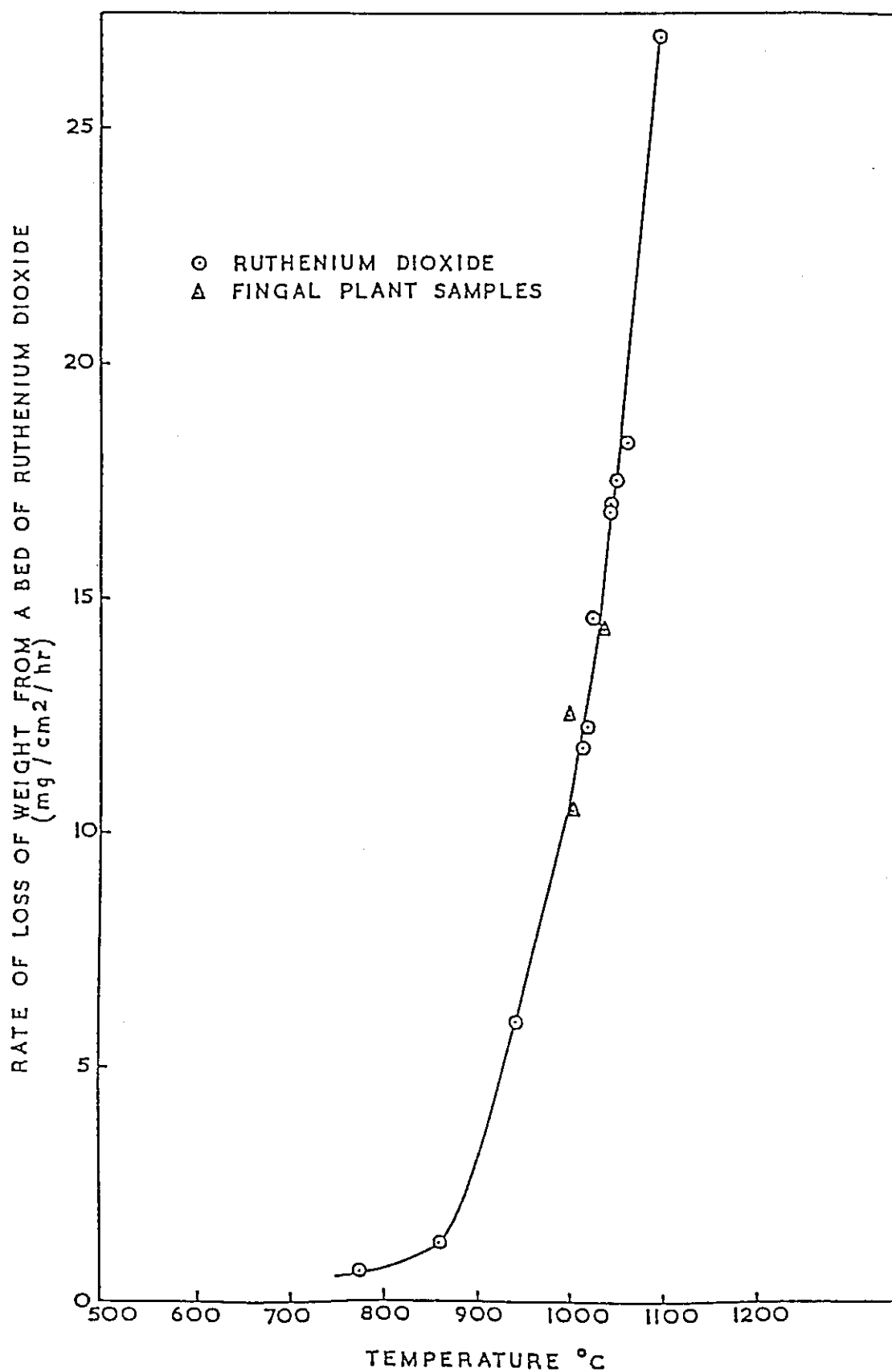


図.6 Rate of volatilization of ruthenium dioxide in oxygen  
文献[3]による

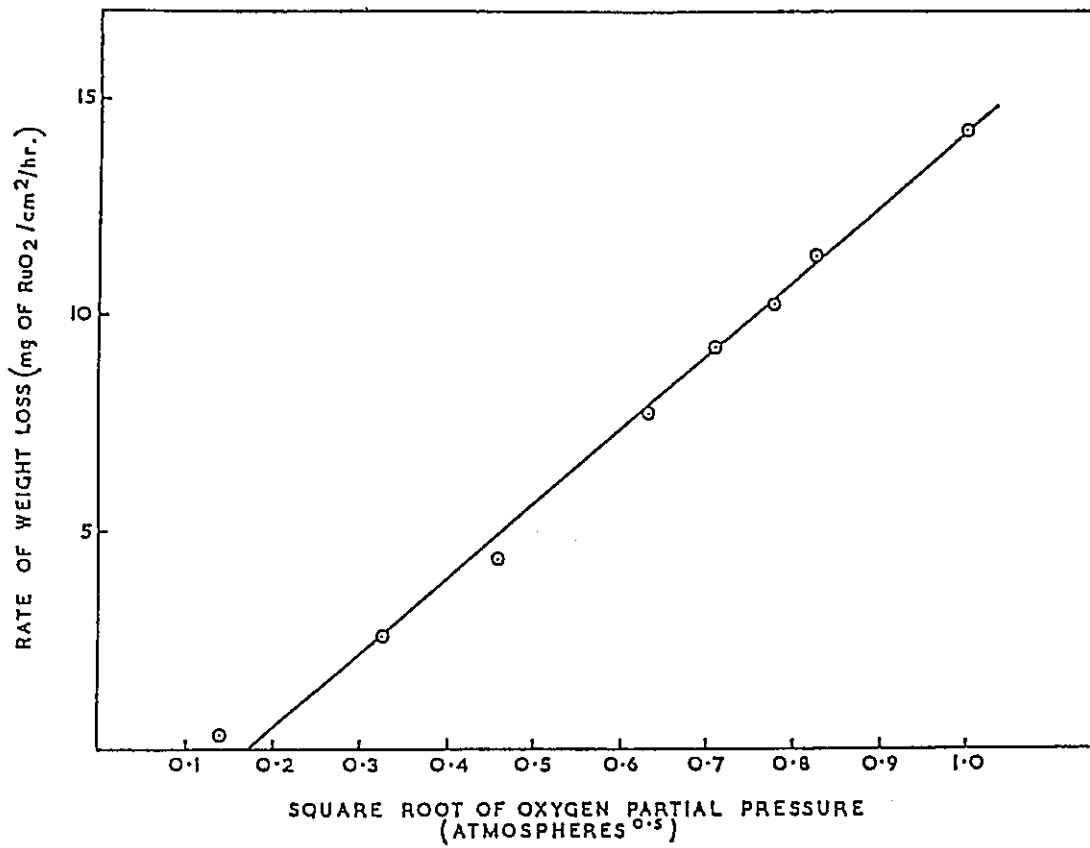


図.7 Rate of volatilization of ruthenium dioxide as a function of oxygen partial pressure at 1025°C  
文献[3]による

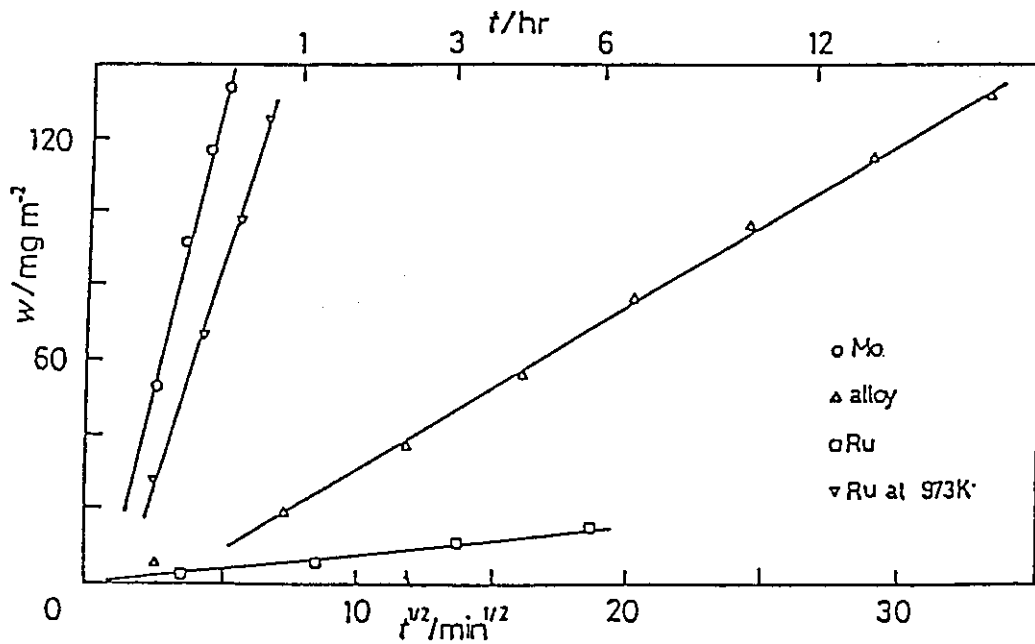


図.8 time dependence of the weight gain of Mo, the alloy and Ru at 773K and 973K  
文献[5]による

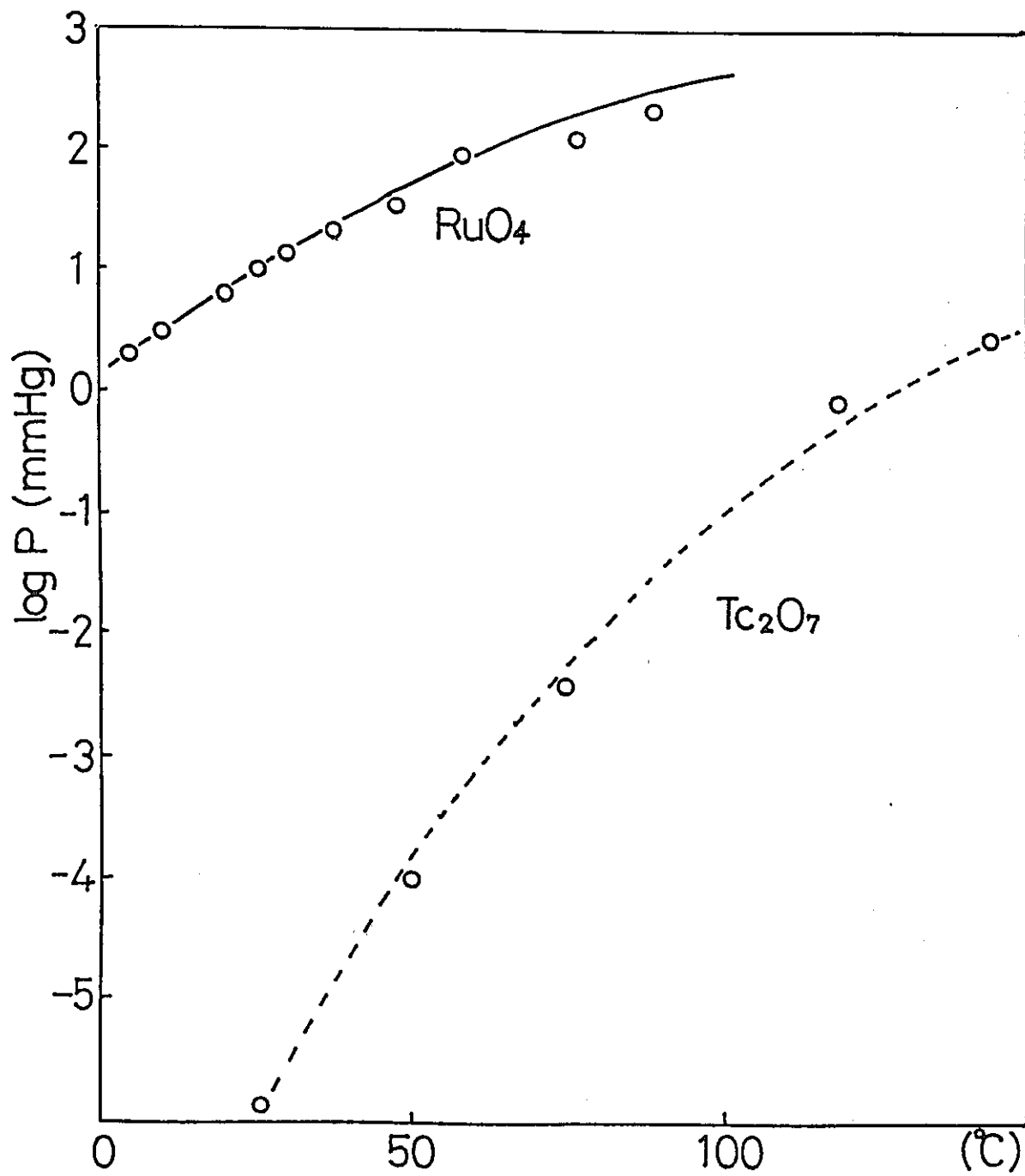


図.9 RuO<sub>4</sub>およびTc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の低温での蒸気圧  
文献[9]による

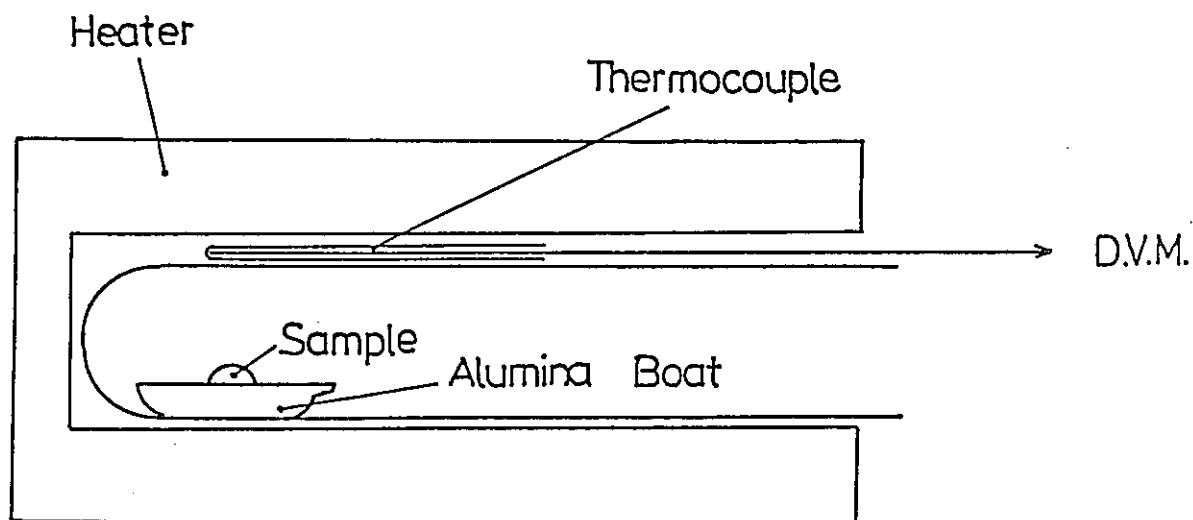


図.10 空気中の酸化実験装置

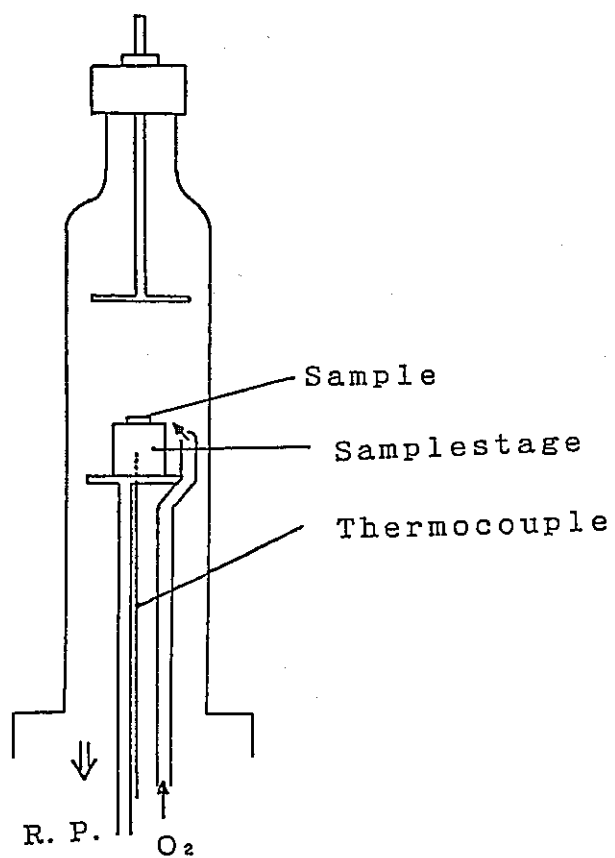


図.11 プラズマ酸化の実験装置

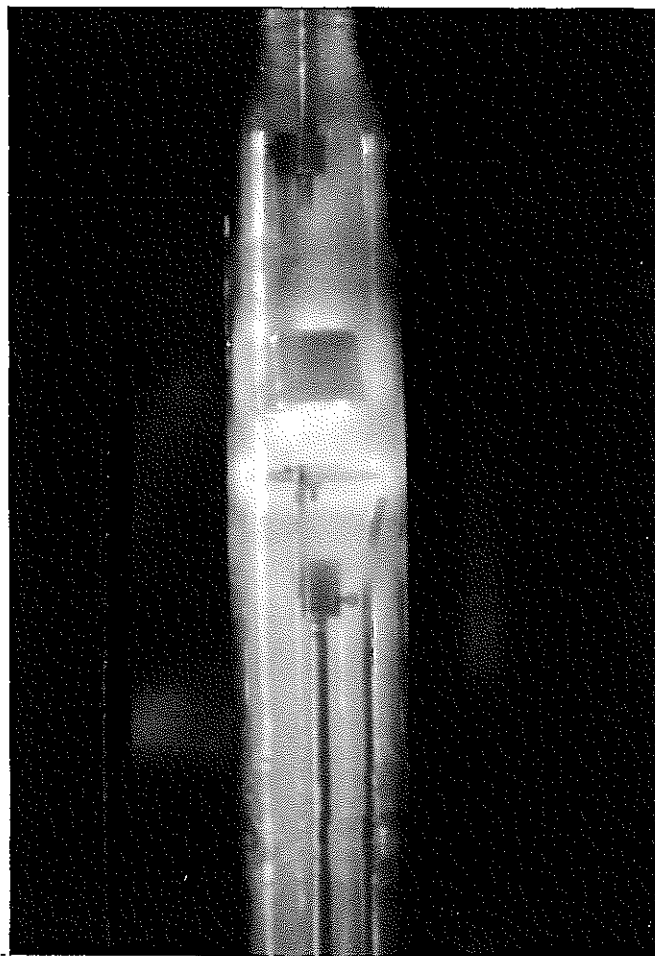


図.12 放電中の酸素プラズマ

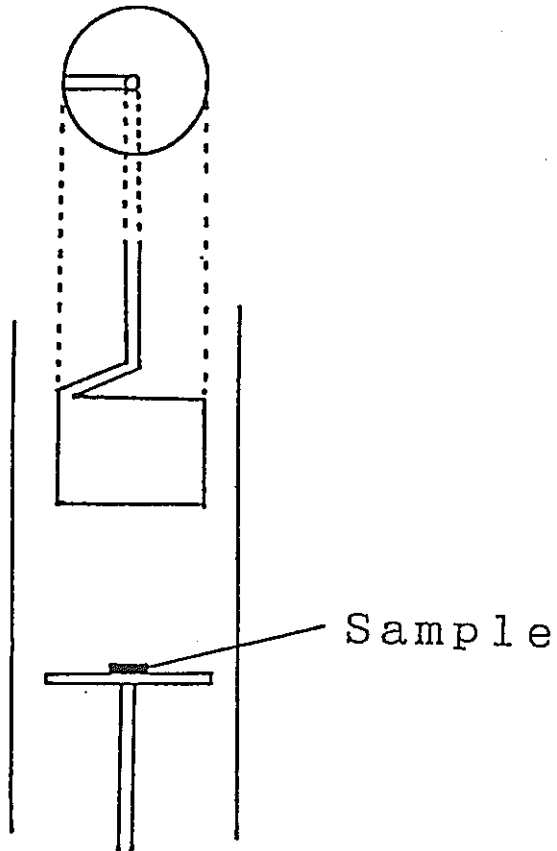


图.13

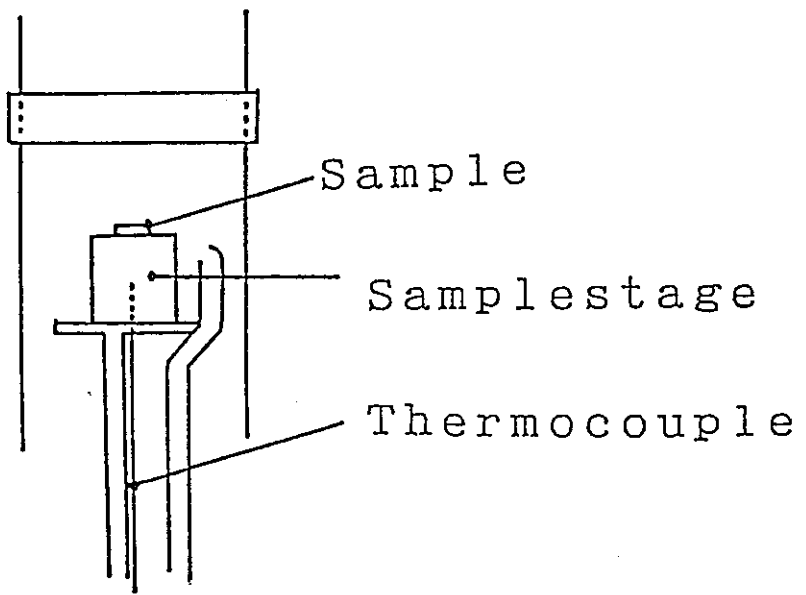


图.14



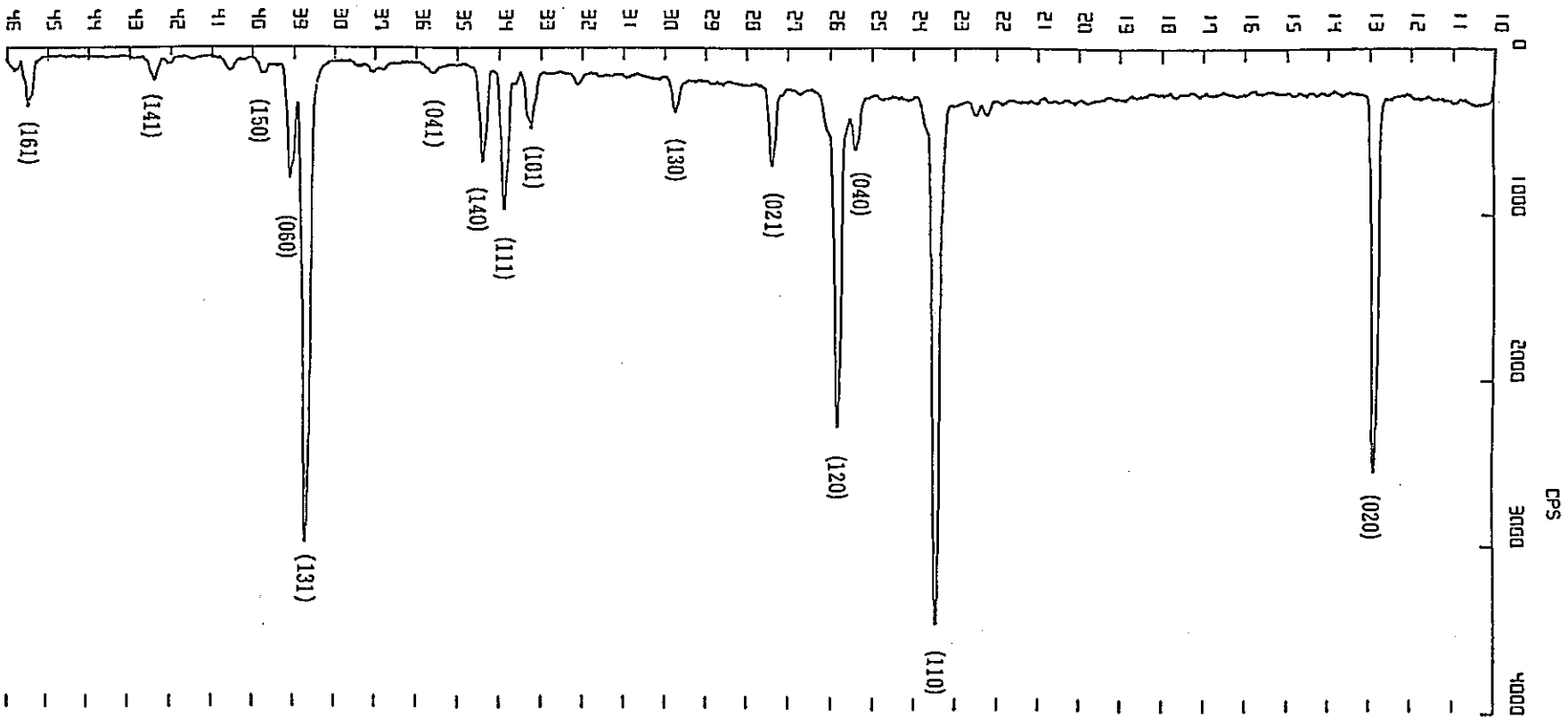


図.15 1000℃での揮発物の粉末X線回折パターン  
 図中の(hkl)はMoO<sub>3</sub>に対応する

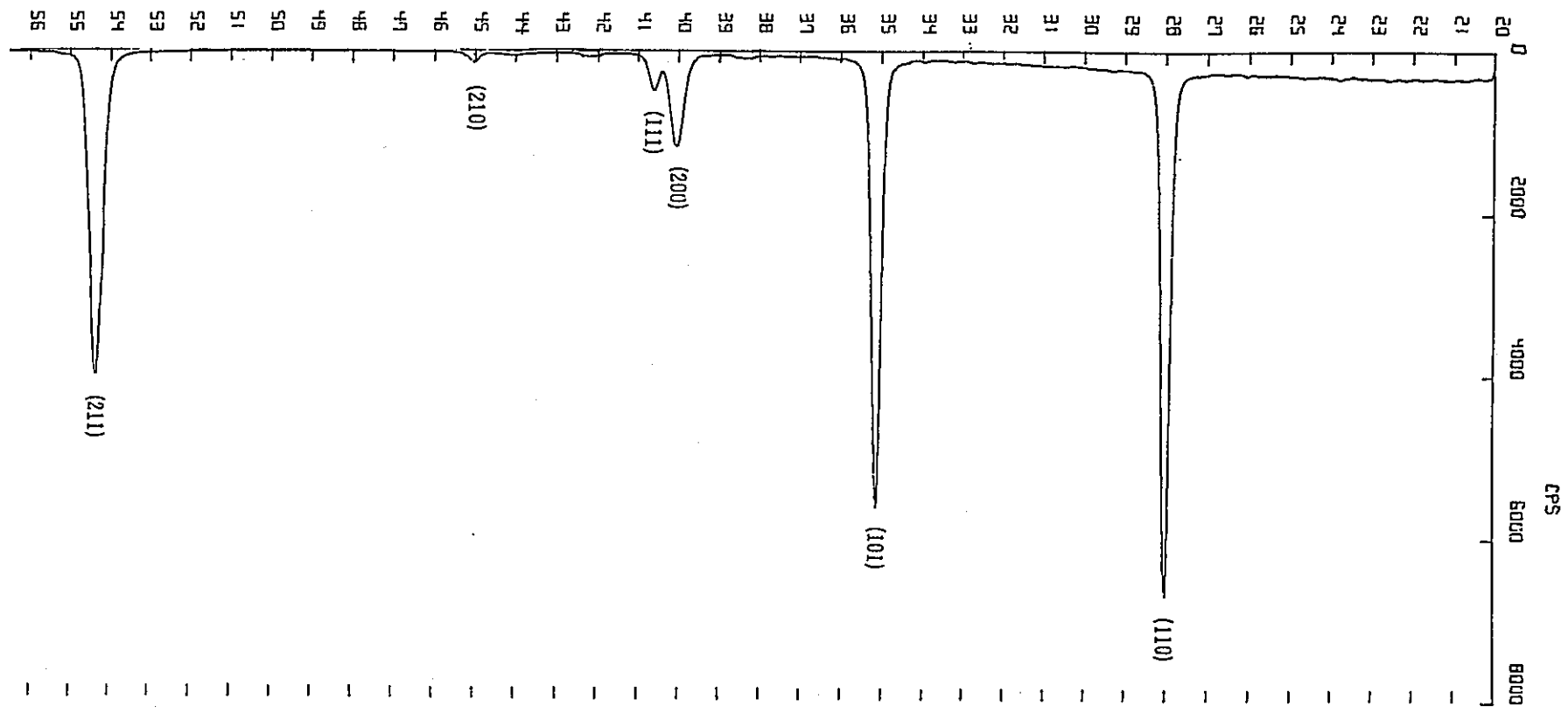


図.16 1000℃での残留の粉末X線回折パターン  
 図中の(hkl)はRuO<sub>2</sub>に対応する