

本資料 変更する。	年 月 日 2001. 6. 20	日付で登録区分、
[技術情報室]		

高レベル放射性廃液のガラス固化プロセスにおける

ルテニウムの挙動

1986年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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

に配布す
お、この

高レベル放射性廃液のガラス固化
プロセスにおけるルテニウムの挙動

配布限定
T
PNC-N841 85-49
1986年3月

前川 弘道* 萩原 実*
佐々木 憲明*



要 旨

高レベル放射性廃液ガラス固化技術の開発において、廃液に含まれるFPの挙動を把握することは不可欠な課題であり、なかでもルテニウムについての研究は、その挙動が複雑であることもあって重要なものである。動燃事業団では、長年このルテニウムの挙動の研究を行い、ガラス固化プロセス中での挙動とオフガスからの除去について多くの知見を得たので、委託試験結果及び文献調査結果とともにここに要約した。

この報告書では、ルテニウム及びルテニウム酸化物の一般的性質、高レベル放射性廃液中のルテニウム存在量及び形態、ガラス固化プラントにおけるルテニウムの発生源、及びオフガス処理系機器におけるルテニウムの挙動と除去性能をまとめた。

* 技術部リサイクル技術開発室

Behavior of Ruthenium in the Vitrification Process of High-Level Liquid Waste



Hiromichi MAEKAWA *

Makoto HAGIWARA*

Noriaki SASAKI*

For research and development of High-Level Liquid Waste vitrification process, it is essential to know the behavior of FPs contained in the waste.

In particular, since the research about ruthenium behavior is very important, PNC has studied its behavior in the vitrification process, and estimated the performance of the off-gas treatment system for several years. In this report, informations from published papers and experimental results are summarized.

Contents of this report are as follows ; the fundamental characteristics of ruthenium metal and oxide, the amount and chemical form of ruthenium in High-Level Liquid Waste, the ruthenium entrainment source into the off-gas treatment process, and the performance of the off-gas treatment equipment.

* Recycling Technology Development Section, Fuel Cycle Technology Development Division.

目 次

1. ルテニウム金属およびルテニウム酸化物の性質
2. 高放射性廃液中のルテニウム存在量及び形態
3. ガラス固化プロセスにおけるオフガス系へのルテニウム発生源
 - 3-1 ガラス溶融炉でのルテニウムの挙動
 - 3-2 溶融ガラス表面からのルテニウムの揮発
 - 3-3 濃縮器及び蒸発缶におけるルテニウムの挙動
4. オフガス処理系でのルテニウムの挙動
 - 4-1 スクラッパでのルテニウムの挙動
 - 4-2 ペンチュリスクラッパでのルテニウムの挙動
 - 4-3 吸収塔でのルテニウムの挙動
 - 4-4 コンデンサでのルテニウムの挙動
 - 4-5 ルテニウム吸着塔でのルテニウムの挙動

- 表1-1 天然ルテニウムの存在比および放射性ルテニウム同位体
- 表1-2 金属ルテニウムの物理的性質
- 表1-3 RuO_2 の物理定数および熱力学定数
- 表1-4 RuO_4 蒸気圧
- 表1-5 RuO_4 の物理定数および熱力学定数
- 表2-1 ルテニウムの放射性同位元素の放射能/比放射能/重量/発熱量の経時変化
- 表2-2 Fraction of Ruthenium Forms of Different Nitrate Complexes of RuNO at Equilibrium in Solutions of HNO_3 at 20°C
- 表3-1-1 ガラス溶融炉からのルテニウム飛出率
- 表3-2-1 ルテニウムの揮発に対する溶融ガラス表面温度の影響
- 表4-1-1 PNCでの実験結果
- 表4-1-2 SBSのDF値
- 表4-2-1 ルテニウムの除去率(PNL)
- 表4-3-1 ルテニウムの除去率(PNL)
- 表4-3-2 ルテニウムの除去率(AVM)
- 表4-4-1 AVMでの実験値
- 表4-5-1 シリカゲルの物理的性質
- 表4-5-2 吸着剤の性能
- 表4-5-3 吸着剤の性能
- 表4-5-4 温度の吸着性能に及ぼす影響
- 表4-5-5 吸着層高さの吸着性能に及ぼす影響
- 表4-5-6 ガス線速度の吸着性能に及ぼす影響
- 表4-5-7 充填層高さの算出式

- 図1-1 ルテニウムの析出挙動
- 図1-2 仮焼温度の影響
- 図3-1-1 ガラス熔融炉からのルテニウム飛出
- 図3-1-2 サンプルングポイント
- 図3-1-3 揮発性ルテニウムのサンプルング装置
- 図3-1-4 熔融ガラス露出割合とルテニウム飛出率の関係
- 図3-2-1 熔融ガラス表面からのルテニウム揮発
- 図3-2-2 ルテニウムの揮発速度
- 図3-3-1 ルテニウムの揮発率に及ぼす硝酸濃度の影響
- 図3-3-2 ルテニウムの揮発率に及ぼす硝酸濃度の影響
- 図3-3-3 ルテニウムの揮発率に及ぼす NaNO_2 添加量の影響
- 図3-3-4 貯槽温度の影響
- 図3-3-5 硝酸根（硝酸塩）温度の影響
- 図3-3-6 硝酸及びRu濃度の揮発率への影響
- 図3-3-7 操作圧力に対する除染性能への影響
- 図3-3-8 濃縮器および蒸発缶からのルテニウム揮発率
- 図4-1 ガラス固化プラントのオフガス処理システム
- 図4-1-1 SBSの運転原理
- 図4-1-2 フィルターにおける流速とDFの関係
- 図4-2-1 ベンチュリスクラッパ
- 図4-3-1 吸収塔
- 図4-3-2 スクラバにおける水分濃度とDFの関係
- 図4-4-1 揮発性Ruに対するDF
- 図4-4-2 ミスト及び粉塵に対するDF
- 図4-5-1 ルテニウム吸着塔
- 図4-5-2 温度と水分濃度の吸着性能に及ぼす影響
- 図4-5-3 NO_x 濃度の吸着性能に及ぼす影響
- 図4-5-4 最大Ru吸着量の NO_x 濃度依存性
- 図4-5-5 長期運転時の吸着分布
- 図4-5-6 吸着したルテニウムの安定性
- 図4-5-7 長期運転時の除去率

1. ルテニウム金属およびルテニウム酸化物の性質(1/5)

項 目	性 質	デ ー タ																																																																																																																										
<p>1. 一 般</p>	<p>(1) 原子番号44, 原子量(天然)101.07, 白金族元素の1つ。 元素記号 Ru</p> <p>(2) 酸化数は0から8までのすべての数をとるが, 4が最も普通である。</p> <p>(3) 酸化物としては, RuO₂, RuO₃, RuO₄ が知られている。</p> <p>(4) 空气中で金属ルテニウムを加熱するとRuO₂となり, 一部RuO₄として揮発する。</p> <p>(5) 天然ルテニウムの存在比および放射性ルテニウムの同位体 表1-1参照</p> <p>(6) 資 源〔1〕</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ クラーク数 5×10^{-7} (順位73) ◦ 鉱物として, イリドスミン(Ru7~15%), オスミリジウム(Ru9~14%)が有名。 ◦ 可採Ru量(推定値)70~100ミリオントロイオンス (注)トロイオンス=0.0311kg) <p>(7) 用 途</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 触媒 ◦ 高級電気接点 ◦ 電子工業用ペースト(RuO₂抵抗体) ◦ 電極 	<p>表1-1: 天然ルテニウムの存在比および放射性ルテニウム同位体(☆印は天然同位体を示す)(2)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">同位元素</th> <th rowspan="2">半減期</th> <th rowspan="2">崩壊形式または存在比</th> <th colspan="3">放射線のエネルギー</th> <th rowspan="2">同位元素質量</th> </tr> <tr> <th>β</th> <th>α</th> <th>γ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>¹⁰¹Ru</td> <td>50a</td> <td>(β⁺)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>¹⁰²Ru</td> <td>57m</td> <td>EC</td> <td></td> <td></td> <td>0.367(100), 0.525(12), 0.891(140)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>¹⁰³Ru*</td> <td>1.65h</td> <td>β⁻(14%) EC(86%)</td> <td>1.33(14), 1.01(12), 0.7(11.3)</td> <td></td> <td>0.290(5%), 0.301(2.2%), 0.336(100%), 0.553(12%), 0.627(16%), 0.808(2.7%), 1.052(1.5%), 1.099(19%), 1.163(12%), 1.182(4%), 1.304, 1.358(2%), 1.413(2%), 1.463(2%), 2.000(0.8%), 2.334(2.5%)</td> <td>94.90980</td> </tr> <tr> <td>☆¹⁰⁴Ru</td> <td></td> <td>5.51%</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>95.907598</td> </tr> <tr> <td>¹⁰⁵Ru</td> <td>2.69d</td> <td>EC</td> <td></td> <td></td> <td>0.1091, 0.2161, 0.3251, 0.570 (very weak)</td> <td>96.908</td> </tr> <tr> <td>☆¹⁰⁶Ru</td> <td></td> <td>1.67%</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>97.905289</td> </tr> <tr> <td>¹⁰⁷Ru</td> <td></td> <td>12.72%</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>98.905935</td> </tr> <tr> <td>☆¹⁰⁸Ru</td> <td></td> <td>12.62%</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>99.904218</td> </tr> <tr> <td>☆¹⁰⁹Ru</td> <td></td> <td>17.07%</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>100.905577</td> </tr> <tr> <td>☆¹¹⁰Ru</td> <td></td> <td>31.61%</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>101.904348</td> </tr> <tr> <td>¹¹¹Ru*</td> <td>39.6d</td> <td>β⁻</td> <td>0.69(-1%), 0.217(-99%), 0.119</td> <td></td> <td>0.053(10.41), 0.227(10.31), 0.445(10.40), 0.498(1100), 0.557(10.67), 0.610(17.35)</td> <td>102.90631</td> </tr> <tr> <td>☆¹¹²Ru</td> <td></td> <td>18.58%</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>103.90543</td> </tr> <tr> <td>¹¹³Ru*</td> <td>4.44h</td> <td>β⁻</td> <td>1.766(0.28%), 1.523(0.10%), 1.447(1.5%), 1.192(49%), 1.130(13%), 1.110(22%), 0.946(3.8%), 0.701(0.10%), 0.595(1.0%), 0.571(4.0%), 0.539(1.9%), 0.429(0.39%), 0.218(0.11%), 0.196(0.07%)</td> <td></td> <td>0.0636(0.021%), 0.0730(0.009%), 0.0753(0.016%), 0.0820(0.026%), 0.0859(0.032%), 0.0879(0.015%), 0.0900(0.027%), 0.0920(0.023%), 0.0938(0.023%), 0.0996(0.013%), 0.1297(5.0%), 0.1396(0.03%), 0.1492(1.67%), 0.1636(0.140%), 0.1836(0.1%), 0.2250(0.150%), 0.2456(0.029%), 0.2551(0.062%), 0.2629(7.2%), 0.3165(11.7%), 0.3261(1.18%), 0.3309(0.79%), 0.3502(11.1%), 0.350(0.3%), 0.351(0.08%), 0.3692(0.06%), 0.3934(4.2%), 0.4075(0.18%), 0.4135(2.48%), 0.4694(17.5%), 0.470(1.3%), 0.4856(0.59%), 0.4992(2.40%), 0.5004(0.30%), 0.5137(0.36%), 0.5392(0.13%), 0.5595(1.087), 0.5753(1.07%), 0.575(0.13%), 0.591(0.08%), 0.621(0.08%), 0.6323(0.23%), 0.6386(0.28%), 0.6526(0.35%), 0.656(0.20%), 0.6561(2.40%), 0.6784(16.7%), 0.7245(49%), 0.7383(0.06%), 0.8062(0.047%), 0.822(0.012%), 0.8221(0.19%), 0.8459(0.73%), 0.8520(0.14%), 0.8758(3.4%), 0.876(0.09%), 0.9077(0.59%), 0.9528(0.04%), 0.9694(2.34%), 1.017(0.34%), 1.059(0.023%), 1.215(0.084%), 1.221(0.018%), 1.251(0.023%), 1.321(0.23%), 1.377(0.156%), 1.637(0.085%), 1.720(0.032%)</td> <td>104.90768</td> </tr> <tr> <td>¹¹⁴Ru</td> <td>358d</td> <td>β⁻</td> <td>0.0392</td> <td></td> <td>no γ</td> <td>105.90732</td> </tr> <tr> <td>¹¹⁵Ru</td> <td>4.2m</td> <td>β⁻</td> <td>3.2, 2.1, ~1</td> <td></td> <td>0.195(14%), 0.37, 0.48, 0.65(7%), 0.93(4%), 1.03(4%), 1.29(4%)</td> <td>106.9101</td> </tr> <tr> <td>¹¹⁶Ru</td> <td>4.5m</td> <td>β⁻</td> <td>1.3, 1.1</td> <td></td> <td>0.165(28%)</td> <td>107.9101</td> </tr> </tbody> </table>	同位元素	半減期	崩壊形式または存在比	放射線のエネルギー			同位元素質量	β	α	γ	¹⁰¹ Ru	50a	(β ⁺)					¹⁰² Ru	57m	EC			0.367(100), 0.525(12), 0.891(140)		¹⁰³ Ru*	1.65h	β ⁻ (14%) EC(86%)	1.33(14), 1.01(12), 0.7(11.3)		0.290(5%), 0.301(2.2%), 0.336(100%), 0.553(12%), 0.627(16%), 0.808(2.7%), 1.052(1.5%), 1.099(19%), 1.163(12%), 1.182(4%), 1.304, 1.358(2%), 1.413(2%), 1.463(2%), 2.000(0.8%), 2.334(2.5%)	94.90980	☆ ¹⁰⁴ Ru		5.51%				95.907598	¹⁰⁵ Ru	2.69d	EC			0.1091, 0.2161, 0.3251, 0.570 (very weak)	96.908	☆ ¹⁰⁶ Ru		1.67%				97.905289	¹⁰⁷ Ru		12.72%				98.905935	☆ ¹⁰⁸ Ru		12.62%				99.904218	☆ ¹⁰⁹ Ru		17.07%				100.905577	☆ ¹¹⁰ Ru		31.61%				101.904348	¹¹¹ Ru*	39.6d	β ⁻	0.69(-1%), 0.217(-99%), 0.119		0.053(10.41), 0.227(10.31), 0.445(10.40), 0.498(1100), 0.557(10.67), 0.610(17.35)	102.90631	☆ ¹¹² Ru		18.58%				103.90543	¹¹³ Ru*	4.44h	β ⁻	1.766(0.28%), 1.523(0.10%), 1.447(1.5%), 1.192(49%), 1.130(13%), 1.110(22%), 0.946(3.8%), 0.701(0.10%), 0.595(1.0%), 0.571(4.0%), 0.539(1.9%), 0.429(0.39%), 0.218(0.11%), 0.196(0.07%)		0.0636(0.021%), 0.0730(0.009%), 0.0753(0.016%), 0.0820(0.026%), 0.0859(0.032%), 0.0879(0.015%), 0.0900(0.027%), 0.0920(0.023%), 0.0938(0.023%), 0.0996(0.013%), 0.1297(5.0%), 0.1396(0.03%), 0.1492(1.67%), 0.1636(0.140%), 0.1836(0.1%), 0.2250(0.150%), 0.2456(0.029%), 0.2551(0.062%), 0.2629(7.2%), 0.3165(11.7%), 0.3261(1.18%), 0.3309(0.79%), 0.3502(11.1%), 0.350(0.3%), 0.351(0.08%), 0.3692(0.06%), 0.3934(4.2%), 0.4075(0.18%), 0.4135(2.48%), 0.4694(17.5%), 0.470(1.3%), 0.4856(0.59%), 0.4992(2.40%), 0.5004(0.30%), 0.5137(0.36%), 0.5392(0.13%), 0.5595(1.087), 0.5753(1.07%), 0.575(0.13%), 0.591(0.08%), 0.621(0.08%), 0.6323(0.23%), 0.6386(0.28%), 0.6526(0.35%), 0.656(0.20%), 0.6561(2.40%), 0.6784(16.7%), 0.7245(49%), 0.7383(0.06%), 0.8062(0.047%), 0.822(0.012%), 0.8221(0.19%), 0.8459(0.73%), 0.8520(0.14%), 0.8758(3.4%), 0.876(0.09%), 0.9077(0.59%), 0.9528(0.04%), 0.9694(2.34%), 1.017(0.34%), 1.059(0.023%), 1.215(0.084%), 1.221(0.018%), 1.251(0.023%), 1.321(0.23%), 1.377(0.156%), 1.637(0.085%), 1.720(0.032%)	104.90768	¹¹⁴ Ru	358d	β ⁻	0.0392		no γ	105.90732	¹¹⁵ Ru	4.2m	β ⁻	3.2, 2.1, ~1		0.195(14%), 0.37, 0.48, 0.65(7%), 0.93(4%), 1.03(4%), 1.29(4%)	106.9101	¹¹⁶ Ru	4.5m	β ⁻	1.3, 1.1		0.165(28%)	107.9101
同位元素	半減期	崩壊形式または存在比				放射線のエネルギー				同位元素質量																																																																																																																		
			β	α	γ																																																																																																																							
¹⁰¹ Ru	50a	(β ⁺)																																																																																																																										
¹⁰² Ru	57m	EC			0.367(100), 0.525(12), 0.891(140)																																																																																																																							
¹⁰³ Ru*	1.65h	β ⁻ (14%) EC(86%)	1.33(14), 1.01(12), 0.7(11.3)		0.290(5%), 0.301(2.2%), 0.336(100%), 0.553(12%), 0.627(16%), 0.808(2.7%), 1.052(1.5%), 1.099(19%), 1.163(12%), 1.182(4%), 1.304, 1.358(2%), 1.413(2%), 1.463(2%), 2.000(0.8%), 2.334(2.5%)	94.90980																																																																																																																						
☆ ¹⁰⁴ Ru		5.51%				95.907598																																																																																																																						
¹⁰⁵ Ru	2.69d	EC			0.1091, 0.2161, 0.3251, 0.570 (very weak)	96.908																																																																																																																						
☆ ¹⁰⁶ Ru		1.67%				97.905289																																																																																																																						
¹⁰⁷ Ru		12.72%				98.905935																																																																																																																						
☆ ¹⁰⁸ Ru		12.62%				99.904218																																																																																																																						
☆ ¹⁰⁹ Ru		17.07%				100.905577																																																																																																																						
☆ ¹¹⁰ Ru		31.61%				101.904348																																																																																																																						
¹¹¹ Ru*	39.6d	β ⁻	0.69(-1%), 0.217(-99%), 0.119		0.053(10.41), 0.227(10.31), 0.445(10.40), 0.498(1100), 0.557(10.67), 0.610(17.35)	102.90631																																																																																																																						
☆ ¹¹² Ru		18.58%				103.90543																																																																																																																						
¹¹³ Ru*	4.44h	β ⁻	1.766(0.28%), 1.523(0.10%), 1.447(1.5%), 1.192(49%), 1.130(13%), 1.110(22%), 0.946(3.8%), 0.701(0.10%), 0.595(1.0%), 0.571(4.0%), 0.539(1.9%), 0.429(0.39%), 0.218(0.11%), 0.196(0.07%)		0.0636(0.021%), 0.0730(0.009%), 0.0753(0.016%), 0.0820(0.026%), 0.0859(0.032%), 0.0879(0.015%), 0.0900(0.027%), 0.0920(0.023%), 0.0938(0.023%), 0.0996(0.013%), 0.1297(5.0%), 0.1396(0.03%), 0.1492(1.67%), 0.1636(0.140%), 0.1836(0.1%), 0.2250(0.150%), 0.2456(0.029%), 0.2551(0.062%), 0.2629(7.2%), 0.3165(11.7%), 0.3261(1.18%), 0.3309(0.79%), 0.3502(11.1%), 0.350(0.3%), 0.351(0.08%), 0.3692(0.06%), 0.3934(4.2%), 0.4075(0.18%), 0.4135(2.48%), 0.4694(17.5%), 0.470(1.3%), 0.4856(0.59%), 0.4992(2.40%), 0.5004(0.30%), 0.5137(0.36%), 0.5392(0.13%), 0.5595(1.087), 0.5753(1.07%), 0.575(0.13%), 0.591(0.08%), 0.621(0.08%), 0.6323(0.23%), 0.6386(0.28%), 0.6526(0.35%), 0.656(0.20%), 0.6561(2.40%), 0.6784(16.7%), 0.7245(49%), 0.7383(0.06%), 0.8062(0.047%), 0.822(0.012%), 0.8221(0.19%), 0.8459(0.73%), 0.8520(0.14%), 0.8758(3.4%), 0.876(0.09%), 0.9077(0.59%), 0.9528(0.04%), 0.9694(2.34%), 1.017(0.34%), 1.059(0.023%), 1.215(0.084%), 1.221(0.018%), 1.251(0.023%), 1.321(0.23%), 1.377(0.156%), 1.637(0.085%), 1.720(0.032%)	104.90768																																																																																																																						
¹¹⁴ Ru	358d	β ⁻	0.0392		no γ	105.90732																																																																																																																						
¹¹⁵ Ru	4.2m	β ⁻	3.2, 2.1, ~1		0.195(14%), 0.37, 0.48, 0.65(7%), 0.93(4%), 1.03(4%), 1.29(4%)	106.9101																																																																																																																						
¹¹⁶ Ru	4.5m	β ⁻	1.3, 1.1		0.165(28%)	107.9101																																																																																																																						

1. ルテニウム金属およびルテニウム酸化物の性質 (2/5)

項 目	性 質	デ - タ																																																				
2. 金属ルテニウム	(1) 物理的性質 表1-2 参照	<p style="text-align: center;">表1-2 金属ルテニウムの物理的性質 (3)</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">比重 (20°C) (g/cm³)</td> <td style="width: 33%;">1.245</td> <td style="width: 33%;">電気抵抗 (0°C) [μohm-cm]</td> <td style="width: 33%;">6.80</td> </tr> <tr> <td>結晶格子 (最密充填)</td> <td>六方晶</td> <td>抵抗の温度係数 (0~100°Cで°C当たり)</td> <td>0.0042</td> </tr> <tr> <td>格子定数 (20°C) (Å)</td> <td></td> <td>熱中性子に対する断面積 [barn]</td> <td>3.0±0.8</td> </tr> <tr> <td>a</td> <td>2.7056</td> <td>硬さ (焼なまし) (VHN)</td> <td>200~350</td> </tr> <tr> <td>c/a</td> <td>1.5825</td> <td>引張り強さ (焼なまし) [t/in²]</td> <td>36</td> </tr> <tr> <td>融点 (°C)</td> <td>2,310</td> <td>ヤング率 (焼なまし) [t/in²×10⁻⁴]</td> <td>3.0</td> </tr> <tr> <td>熱伝導率 (W/cm-°C)</td> <td>1.05</td> <td>磁化率 (χ) [cm³/g×10⁶]</td> <td>0.427</td> </tr> <tr> <td>線膨張率 [×10⁶ (20~100°C)/°C]</td> <td>9.1</td> <td>仕事関数 (φ) [eV]</td> <td>>4.54</td> </tr> <tr> <td>比熱 (cal/g-°C)</td> <td>0.0551</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>熱容量 (Cp, 25°C) [cal/mol-°C]</td> <td>5.75</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>エントロピー (S, 25°C) [cal/mol-°C]</td> <td>6.82</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>融解熱 [kcal/mol]</td> <td>6.2</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>気化熱 [kcal/mol]</td> <td>15.50</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	比重 (20°C) (g/cm ³)	1.245	電気抵抗 (0°C) [μohm-cm]	6.80	結晶格子 (最密充填)	六方晶	抵抗の温度係数 (0~100°Cで°C当たり)	0.0042	格子定数 (20°C) (Å)		熱中性子に対する断面積 [barn]	3.0±0.8	a	2.7056	硬さ (焼なまし) (VHN)	200~350	c/a	1.5825	引張り強さ (焼なまし) [t/in ²]	36	融点 (°C)	2,310	ヤング率 (焼なまし) [t/in ² ×10 ⁻⁴]	3.0	熱伝導率 (W/cm-°C)	1.05	磁化率 (χ) [cm ³ /g×10 ⁶]	0.427	線膨張率 [×10 ⁶ (20~100°C)/°C]	9.1	仕事関数 (φ) [eV]	>4.54	比熱 (cal/g-°C)	0.0551			熱容量 (Cp, 25°C) [cal/mol-°C]	5.75			エントロピー (S, 25°C) [cal/mol-°C]	6.82			融解熱 [kcal/mol]	6.2			気化熱 [kcal/mol]	15.50		
比重 (20°C) (g/cm ³)	1.245	電気抵抗 (0°C) [μohm-cm]	6.80																																																			
結晶格子 (最密充填)	六方晶	抵抗の温度係数 (0~100°Cで°C当たり)	0.0042																																																			
格子定数 (20°C) (Å)		熱中性子に対する断面積 [barn]	3.0±0.8																																																			
a	2.7056	硬さ (焼なまし) (VHN)	200~350																																																			
c/a	1.5825	引張り強さ (焼なまし) [t/in ²]	36																																																			
融点 (°C)	2,310	ヤング率 (焼なまし) [t/in ² ×10 ⁻⁴]	3.0																																																			
熱伝導率 (W/cm-°C)	1.05	磁化率 (χ) [cm ³ /g×10 ⁶]	0.427																																																			
線膨張率 [×10 ⁶ (20~100°C)/°C]	9.1	仕事関数 (φ) [eV]	>4.54																																																			
比熱 (cal/g-°C)	0.0551																																																					
熱容量 (Cp, 25°C) [cal/mol-°C]	5.75																																																					
エントロピー (S, 25°C) [cal/mol-°C]	6.82																																																					
融解熱 [kcal/mol]	6.2																																																					
気化熱 [kcal/mol]	15.50																																																					
3. RuO ₂	(1) 物理的性質 ① RuO ₂ は茶色を帯びた黒色粉末状で, きわめて水に溶けにくい。 ② 黒色粉末状の RuO ₂ を約960°Cの真空中で加熱すると無水 RuO ₂ の青色結晶となる。 ③ 無水 RuO ₂ は, 空气中, 室温で安定であるが, 1000°C以上では RuO ₂ は金属ルテニウムと RuO ₄ に分解する。 (2) 物理定数および熱力学定数 表1-3 参照	<p style="text-align: center;">表1-3 RuO₂ の物理定数及び熱力学定数 (4)</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">分子量</td> <td style="width: 33%;">133.10</td> <td style="width: 33%;"></td> <td style="width: 33%;"></td> </tr> <tr> <td>密度</td> <td>7.2 g/cm³</td> <td></td> <td rowspan="2" style="vertical-align: middle;">(* ……数多くの文献データがあるためそれらの平均的値を示した)</td> </tr> <tr> <td>生成エンタルピー</td> <td>Solid : 73*</td> <td></td> </tr> <tr> <td>ΔH_{298}° (kcal/mole)</td> <td>gas : 40*</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>生成自由エネルギー</td> <td>Solid : 60*</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>ΔF_{298}° (kcal/mole)</td> <td>gas : 33*</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>エントロピー</td> <td>Solid : 14*</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>S_{298}° (e.u.)</td> <td>gas : 62*</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>自由原子からの RuO₂ (gas) の生成熱</td> <td>-240 kcal*</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>熱容量 (Cal/g-deg)</td> <td>298~1200K Cp = 0.137472 + 19.7943 × 10⁻⁶ T - 4349.59 T⁻²</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>電気抵抗</td> <td>Pc (300°C) = 35.2 μ ohm cm</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	分子量	133.10			密度	7.2 g/cm ³		(* ……数多くの文献データがあるためそれらの平均的値を示した)	生成エンタルピー	Solid : 73*		ΔH_{298}° (kcal/mole)	gas : 40*			生成自由エネルギー	Solid : 60*			ΔF_{298}° (kcal/mole)	gas : 33*			エントロピー	Solid : 14*			S_{298}° (e.u.)	gas : 62*			自由原子からの RuO ₂ (gas) の生成熱	-240 kcal*			熱容量 (Cal/g-deg)	298~1200K Cp = 0.137472 + 19.7943 × 10 ⁻⁶ T - 4349.59 T ⁻²			電気抵抗	Pc (300°C) = 35.2 μ ohm cm											
分子量	133.10																																																					
密度	7.2 g/cm ³		(* ……数多くの文献データがあるためそれらの平均的値を示した)																																																			
生成エンタルピー	Solid : 73*																																																					
ΔH_{298}° (kcal/mole)	gas : 40*																																																					
生成自由エネルギー	Solid : 60*																																																					
ΔF_{298}° (kcal/mole)	gas : 33*																																																					
エントロピー	Solid : 14*																																																					
S_{298}° (e.u.)	gas : 62*																																																					
自由原子からの RuO ₂ (gas) の生成熱	-240 kcal*																																																					
熱容量 (Cal/g-deg)	298~1200K Cp = 0.137472 + 19.7943 × 10 ⁻⁶ T - 4349.59 T ⁻²																																																					
電気抵抗	Pc (300°C) = 35.2 μ ohm cm																																																					

1. ルテニウム金属およびルテニウム酸化物の性質(3/5)

項 目	性 質	デ ー タ								
4. RuO ₃	<p>(3) 化学的性質</p> <p>① RuO₂は耐酸性が強い。</p> <p>② RuO₂はH₂およびCOにより金属に還元される。</p> <p>③ Ru(s) + O₂ → RuO₂(s)</p> <p>$\Delta H_{1570K}^{\circ} = -67 \text{ kcal/mole}$</p> <p>$\Delta S_{1570K}^{\circ} = -37 \text{ e.u.}$</p> <p>$\Delta C_p = 3.7 \text{ cal mole}^{-1}(\text{K})^{-1}$</p> <p>(1) 性 質</p> <p>① 固体のRuO₃は、不安定であるため今まで確認されたことがない。</p> <p>② RuO₃の蒸気圧は、RuO₂+O₂(1 atm), 1327°Kの条件下でRuO₄の蒸気圧に等しい。</p> <p>③ RuO₃の熱力学定数</p> <p>生成エンタルピー; -18 kcal/mole</p> <p>エントロピー; 68 e.u.</p> <p>生成自由エネルギー; -10 kcal/mole</p> <p>(2) 化学反応</p> <p>① RuO₂(s) + $\frac{1}{2}$O₂ = RuO₃(g)</p> <p>$\Delta H_{1400}^{\circ} = 51 \text{ kcal/mole}$</p> <p>$\Delta S_{1400}^{\circ} = 23 \text{ e.u.}$</p> <p>$\Delta H_{298}^{\circ} = 54 \text{ kcal/mole}$</p> <p>$\Delta C_p = -2.7 \text{ cal mole}^{-1}(\text{K})^{-1}$</p> <p>② Ru(s) + $\frac{3}{2}$O₂ = RuO₃(g)</p> <p>$\Delta H_{298}^{\circ} = -18 \text{ kcal/mole}$</p> <p>$\Delta S_{298}^{\circ} = -17 \text{ e.u.}$</p> <p>$\Delta H_{1250}^{\circ} = -17 \text{ kcal/mole}$</p> <p>③ RuO₃(g) = RuO(g) + O₂</p> <p>$K = 10^{6.3} (1240 \text{ K})$</p>	<p>表1-3 (続き)</p> <table border="1" data-bbox="1507 424 2469 676"> <tbody> <tr> <td>電 気 伝 導 度</td> <td>20°C: $1 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$</td> </tr> <tr> <td></td> <td>400°C: $4 \times 10^{-3} \text{ "}$</td> </tr> <tr> <td>デ バ イ 温 度</td> <td>$\theta_D = 900 \pm 50 \text{ K}$</td> </tr> <tr> <td>磁 気 モーメント</td> <td>0.78 Bohr magnetons</td> </tr> </tbody> </table>	電 気 伝 導 度	20°C: $1 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$		400°C: $4 \times 10^{-3} \text{ "}$	デ バ イ 温 度	$\theta_D = 900 \pm 50 \text{ K}$	磁 気 モーメント	0.78 Bohr magnetons
電 気 伝 導 度	20°C: $1 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$									
	400°C: $4 \times 10^{-3} \text{ "}$									
デ バ イ 温 度	$\theta_D = 900 \pm 50 \text{ K}$									
磁 気 モーメント	0.78 Bohr magnetons									

1. ルテニウム金属およびルテニウム酸化物の性質 (4/5)

項 目	性 質	デ - タ																																																																																																																																																																																												
<p>5. RuO₄</p>	<p>(1) 物理的性質</p> <p>① RuO₄ は2つの固体状態を有する。 ◦ 蒸気の凝縮により得られる黄色の針状結晶で、水に不溶だが有機溶媒によく溶ける。 ◦ 27℃以下の液体RuO₄ の凝固により得られ、茶色を帯びたオレンジ色。</p> <p>② 液体RuO₄ は茶色を帯びたオレンジ色で沸点は129.7~135℃^[5]である。</p> <p>③ RuO₄ ガスは、黄色をしておりオゾンのような臭気を有する有毒物質である。</p> <p>④ 蒸気圧は低温でも高い。(表1-4参照)</p> <p>(2) 物理定数および熱力学定数 (表1-5参照)</p> <p>(3) 化学的性質</p> <p>① RuO₄ はアルカリにより (RuO₄)²⁻ に還元される。 ② RuO₄ は強力な酸化剤である。 ③ RuO₄ は600℃以下で分解しRuO₂を生成する。</p> $\text{RuO}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{RuO}_2(\text{s}) + \text{O}_2$ <p>$\Delta H_{298}^\circ = 25 \sim 28$ Kcal/mole $\Delta S_{298}^\circ = 4$ e. u. $\Delta H_{1400}^\circ = 22$ Kcal/mole $\Delta S_{1400}^\circ = 0.2$ e. u.</p>	<p style="text-align: center;">表1-4 RuO₄ 蒸気圧 [4]</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="13" style="text-align: center;">RuO₄ 固体の蒸気圧</td> </tr> <tr> <td>Temp (°C)</td><td>5.2</td><td>55</td><td>101</td><td>105</td><td>157</td><td>160</td><td>166</td><td>180</td><td>193</td><td>194</td><td>199</td><td>200</td> </tr> <tr> <td>P (mmHg)</td><td>2.01</td><td>2.09</td><td>3.14</td><td>3.45</td><td>4.99</td><td>5.44</td><td>6.12</td><td>6.58</td><td>6.61</td><td>7.58</td><td>7.49</td><td>6.40</td> </tr> <tr> <td>Temp (°C)</td><td>20.9</td><td>21.1</td><td>23.0</td><td>24.2</td><td>24.5</td><td>24.7</td><td>25.4</td><td>25.5</td><td colspan="4"></td> </tr> <tr> <td>P (mmHg)</td><td>7.94</td><td>7.78</td><td>8.26</td><td>9.92</td><td>10.2</td><td>9.64</td><td>10.9</td><td>10.3</td><td colspan="4"></td> </tr> <tr> <td colspan="13" style="text-align: center;">RuO₄ 液体の蒸気圧</td> </tr> <tr> <td>Temp (°C)</td><td>25.9</td><td>27.5</td><td>30.30</td><td>32.0</td><td>34.9</td><td>37.08</td><td>38.36</td><td>44.2</td><td>48.30</td><td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>P (mmHg)</td><td>10.9</td><td>11.5</td><td>14.6</td><td>14.9</td><td>18.2</td><td>21.9</td><td>21.7</td><td>28.9</td><td>36.1</td><td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>Temp (°C)</td><td>55.3</td><td>58.8</td><td>68.4</td><td>76.10</td><td>76.88</td><td>79.2</td><td>82.6</td><td>83.2</td><td>90.44</td><td>90.8</td><td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>P (mmHg)</td><td>49.9</td><td>59.4</td><td>92.7</td><td>123</td><td>126.4</td><td>147</td><td>164</td><td>176</td><td>214</td><td>213.2</td><td colspan="2"></td> </tr> </table> <p style="text-align: center;">表1-5 RuO₄ の物理定数および熱力学定数 [4]</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">分子量</td> <td colspan="2">165.1</td> <td></td> </tr> <tr> <td>密度</td> <td colspan="2">5.77</td> <td></td> </tr> <tr> <td>生成エンタルピー</td> <td>gas</td> <td>: -45*</td> <td rowspan="3" style="vertical-align: top; font-size: small;">* ……数多くの文献データがあるためそれらの平均的値を示した。</td> </tr> <tr> <td>ΔH_{298} (kcal/mole)</td> <td>Liquid</td> <td>: -55*</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Solid</td> <td>: -57*</td> </tr> <tr> <td>生成自由エネルギー</td> <td>gas</td> <td>: -33*</td> <td></td> </tr> <tr> <td>(kcal/mole)</td> <td>Liquid</td> <td>: -37*</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Solid</td> <td>: -37*</td> <td></td> </tr> <tr> <td>エントロピー (e. u.)</td> <td>gas</td> <td>: 69*</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Liquid</td> <td>: 47*</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Solid</td> <td>: 30*</td> <td></td> </tr> <tr> <td>自由原子からのRuO₄ 生成熱</td> <td colspan="2">-110 kcal</td> <td></td> </tr> <tr> <td>熱容量 (cal/mole·°C)</td> <td>gas</td> <td>: $C_p = 23.04 + 2.156 \times 10^{-3}T - 4.647 \times 10^{-5}T^{-2}$</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Liquid</td> <td>: $C_p = 33$</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Solid</td> <td>: $C_p = 20$</td> <td></td> </tr> </table>	RuO ₄ 固体の蒸気圧													Temp (°C)	5.2	55	101	105	157	160	166	180	193	194	199	200	P (mmHg)	2.01	2.09	3.14	3.45	4.99	5.44	6.12	6.58	6.61	7.58	7.49	6.40	Temp (°C)	20.9	21.1	23.0	24.2	24.5	24.7	25.4	25.5					P (mmHg)	7.94	7.78	8.26	9.92	10.2	9.64	10.9	10.3					RuO ₄ 液体の蒸気圧													Temp (°C)	25.9	27.5	30.30	32.0	34.9	37.08	38.36	44.2	48.30				P (mmHg)	10.9	11.5	14.6	14.9	18.2	21.9	21.7	28.9	36.1				Temp (°C)	55.3	58.8	68.4	76.10	76.88	79.2	82.6	83.2	90.44	90.8			P (mmHg)	49.9	59.4	92.7	123	126.4	147	164	176	214	213.2			分子量	165.1			密度	5.77			生成エンタルピー	gas	: -45*	* ……数多くの文献データがあるためそれらの平均的値を示した。	ΔH_{298} (kcal/mole)	Liquid	: -55*		Solid	: -57*	生成自由エネルギー	gas	: -33*		(kcal/mole)	Liquid	: -37*			Solid	: -37*		エントロピー (e. u.)	gas	: 69*			Liquid	: 47*			Solid	: 30*		自由原子からのRuO ₄ 生成熱	-110 kcal			熱容量 (cal/mole·°C)	gas	: $C_p = 23.04 + 2.156 \times 10^{-3}T - 4.647 \times 10^{-5}T^{-2}$			Liquid	: $C_p = 33$			Solid	: $C_p = 20$	
RuO ₄ 固体の蒸気圧																																																																																																																																																																																														
Temp (°C)	5.2	55	101	105	157	160	166	180	193	194	199	200																																																																																																																																																																																		
P (mmHg)	2.01	2.09	3.14	3.45	4.99	5.44	6.12	6.58	6.61	7.58	7.49	6.40																																																																																																																																																																																		
Temp (°C)	20.9	21.1	23.0	24.2	24.5	24.7	25.4	25.5																																																																																																																																																																																						
P (mmHg)	7.94	7.78	8.26	9.92	10.2	9.64	10.9	10.3																																																																																																																																																																																						
RuO ₄ 液体の蒸気圧																																																																																																																																																																																														
Temp (°C)	25.9	27.5	30.30	32.0	34.9	37.08	38.36	44.2	48.30																																																																																																																																																																																					
P (mmHg)	10.9	11.5	14.6	14.9	18.2	21.9	21.7	28.9	36.1																																																																																																																																																																																					
Temp (°C)	55.3	58.8	68.4	76.10	76.88	79.2	82.6	83.2	90.44	90.8																																																																																																																																																																																				
P (mmHg)	49.9	59.4	92.7	123	126.4	147	164	176	214	213.2																																																																																																																																																																																				
分子量	165.1																																																																																																																																																																																													
密度	5.77																																																																																																																																																																																													
生成エンタルピー	gas	: -45*	* ……数多くの文献データがあるためそれらの平均的値を示した。																																																																																																																																																																																											
ΔH_{298} (kcal/mole)	Liquid	: -55*																																																																																																																																																																																												
	Solid	: -57*																																																																																																																																																																																												
生成自由エネルギー	gas	: -33*																																																																																																																																																																																												
(kcal/mole)	Liquid	: -37*																																																																																																																																																																																												
	Solid	: -37*																																																																																																																																																																																												
エントロピー (e. u.)	gas	: 69*																																																																																																																																																																																												
	Liquid	: 47*																																																																																																																																																																																												
	Solid	: 30*																																																																																																																																																																																												
自由原子からのRuO ₄ 生成熱	-110 kcal																																																																																																																																																																																													
熱容量 (cal/mole·°C)	gas	: $C_p = 23.04 + 2.156 \times 10^{-3}T - 4.647 \times 10^{-5}T^{-2}$																																																																																																																																																																																												
	Liquid	: $C_p = 33$																																																																																																																																																																																												
	Solid	: $C_p = 20$																																																																																																																																																																																												

1. ルテニウム金属およびルテニウム酸化物の性質(5/5)

項目	性質	データ
<p>6. Ruの析出挙動</p>	<p>(1) 高温でRuO₄あるいはRuO₃として揮発したルテニウムは、ステンレススチール表面に析出することが知られている。ルテニウムの析出は、RuO₄あるいはRuO₃が次式の反応に従ってRuO₂に還元されることによって生じる。</p> $\text{RuO}_4(g) \rightarrow \text{RuO}_2(s) \downarrow + \text{O}_2(g)$ $\text{RuO}_3(g) \rightarrow \text{RuO}_2(s) \downarrow + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$ <p>(2) 析出温度</p> <p>Holdwayは、高温で発生させたルテニウムを一様な温度勾配を有するステンレススチールに析出させ、分布を調べた。</p> <p>50%O₂-50%Arガスからの析出は、600~800℃の間でピークが見られ、200℃以上の温度で大部分が析出することがわかっている。(図1-1参照)</p> <p>(3) 仮焼温度の影響</p> <p>Newbyは流動床仮焼の模擬試験において、仮焼温度を変化させてステンレススチール上への析出挙動を調べた。仮焼温度が高くなると、高温(300℃)での析出が多くなる。(図1-2参照)</p> <p>仮焼温度が高くなると、NO/NO₂比が大きくなり、NOがRuO₄の析出に寄与するものと説明している。</p> $\text{RuO}_4(g) + 2\text{NO}(g) \rightarrow \text{RuO}_2(s) \downarrow + 2\text{NO}_2(g)$	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="1448 352 2211 982"> <p style="text-align: center;">RUTHENIUM DIOXIDE DEPOSITION PROFILE IN 50% OXYGEN-50% ARGON [6]</p> </div> <div data-bbox="2300 352 2745 955"> <p style="text-align: center;">Temperature deposition profile of ¹⁰³Ru on Stainless Steel Wool as a function of calcination temperature and calciner lead. [7]</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">(参考文献)</p> <p>[1] 色川宏「ルテニウムの資源と無機化学的特性」元素別触媒シンポジウムシリーズ 8 3.2.5</p> <p>[2] (アイソトープ便覧)</p> <p>[3] (和田攻, 木村正己監督「環境汚染物質の生体への影響 11 白金属元素」東京化学同人 P37)</p> <p>[4] (C. Courtois, Ruthenium Oxide and Trapping of Volatile Ruthenium Compounds, ORNL-tr-2922)</p> <p>[5] 甲田善生「四酸化ルテニウム沸点の実測」白化, 47春年会予稿 3V35 (1983)</p> <p>[6] M. J. Holdway "The Volatilization and Deposition of Ruthenium Dioxide in Relation to the Fingal Process" AERE-R 6418 (1961)</p> <p>[7] B. J. Newby "Chap. II in Idaho Chemical Programs Annual Technical Report" ICP-1047, P. 88~92</p>

2. 高放射性廃液中のルテニウム存在量及び形態

項目	性質																											
1 Ruの存在量	<p>(1) 1 MTU処理した廃液(炉取出し後5.5年相当(ガラス固化予定時))に含まれるルテニウムは1.73kgであり、その放射能は9.26×10^3 Ciである。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>重量</th> <th>放射能</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ru 99</td> <td>1.57×10^{-2} g</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>Ru 100</td> <td>34.4</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>Ru 101</td> <td>658</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>Ru 102</td> <td>629</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>Ru 103</td> <td>2.58×10^{-14}</td> <td>8.27×10^{-10} Ci</td> </tr> <tr> <td>Ru 104</td> <td>401</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>Ru 106</td> <td>2.77</td> <td>9.26×10^3 Ci</td> </tr> <tr> <td>計</td> <td>1725.2 g</td> <td>9.26×10^3 Ci</td> </tr> </tbody> </table> <p>なお、放射能等の経年変化を表2-1に示す。</p>		重量	放射能	Ru 99	1.57×10^{-2} g	—	Ru 100	34.4	—	Ru 101	658	—	Ru 102	629	—	Ru 103	2.58×10^{-14}	8.27×10^{-10} Ci	Ru 104	401	—	Ru 106	2.77	9.26×10^3 Ci	計	1725.2 g	9.26×10^3 Ci
	重量	放射能																										
Ru 99	1.57×10^{-2} g	—																										
Ru 100	34.4	—																										
Ru 101	658	—																										
Ru 102	629	—																										
Ru 103	2.58×10^{-14}	8.27×10^{-10} Ci																										
Ru 104	401	—																										
Ru 106	2.77	9.26×10^3 Ci																										
計	1725.2 g	9.26×10^3 Ci																										
2 高放射性廃液中のRuの形態	<p>(1) 金属ルテニウムあるいは二酸化ルテニウムは、硝酸溶液中に水溶性および不溶性の両相に存在すると報告されている。</p> <p>(2) 硝酸溶液に溶解しているルテニウムは主としてニトロシル化合物として存在し以下の形態をとる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ RuNO-ニトラト錯体 一般形 $RuNO(NO_3)_y(OH)_{3-y}(H_2O)_2$ $y=1, 2, 3$によりモノ, ジ, トリニトラト錯体と呼ぶ ○ RuNO-ニトロ錯体 ジニトロ錯体 $RuNO(NO_2)_2(H_2O)_2OH$, として主に存在 ○ 錯体でないもの RuNOイオン, Ru(IV), RuORu(VI)として主に存在 <p>(3) ルテニウム化合物の平衡組成は全NO₃⁻濃度に依存するといわれている。(表2-2参照)</p>																											

表2-1 ルテニウムの放射性同位元素の放射能/比放射能/重量/発熱量の経時変化

燃焼条件 冷却年数		28,000MWD/MTU, 35MW/MTU, ²³⁵ U 4wt%					
		0.5年	5.5年	10.5年	20.5年	50.5年	100.5年
放射能 (Ci/MTU)	Ru 103	6.36×10^4	8.27×10^{-10}	1.08×10^{-23}	—	—	—
	Ru 106	2.86×10^5	9.26×10^3	3.00×10^2	3.25×10^{-1}	3.72×10^{-10}	4.68×10^{-25}
	計	3.50×10^5	9.26×10^3	3.00×10^2	3.25×10^{-1}	3.72×10^{-10}	4.68×10^{-25}
重量 (g)	Ru 103	1.98	2.58×10^{-14}	3.36×10^{-26}	—	—	—
	Ru 106	8.57×10^1	2.77	8.97×10^{-2}	9.72×10^{-5}	1.12×10^{-13}	1.40×10^{-22}
	計	8.77×10^1	2.77	8.97×10^{-2}	9.72×10^{-5}	1.12×10^{-13}	1.40×10^{-22}
比放射能 (Ci/g)	Ru	1.93×10^2	5.37×10^0	1.74×10^{-1}	1.89×10^{-4}	2.16×10^{-13}	2.72×10^{-28}
発熱量 (W)	Ru 103	2.10×10^2	2.74×10^{-12}	3.56×10^{-26}	—	—	—
	Ru 106	1.70×10^{-1}	5.49×10^{-1}	1.78×10^{-2}	1.92×10^{-5}	2.21×10^{-14}	2.78×10^{-29}
	計	2.10×10^2	5.49×10^{-1}	1.78×10^{-2}	1.92×10^{-5}	2.21×10^{-14}	2.78×10^{-29}

表2-2 FRACTION OF RUTHENIUM FORMS OF DIFFERENT NITRATO COMPLEXES OF RuNO AT EQUILIBRIUM IN SOLUTIONS OF HNO₃ AT 20°C (Ru~0.1M)

HNO ₃ (M)	0.1	1	3	4.6	7.5	8.7	9.2	11.3	14.5
Trinitrato	0	0.035	0.07	0.18	0.42	0.505	0.555	0.705	0.81
Dinitrato	0	0.03	0.15	0.20	0.19	0.215	0.20	0.185	0.13
Mononitrato	0.05	0.235	0.46	0.44	0.315	0.23	0.195	0.065	0.02
Non nitrato	0.95	0.70	0.32	0.18	0.075	0.05	0.05	0.045	0.04

J. D. Christian, "Process Behavior and Control of Ruthenium and Cerium," in Processings of ANS-AIChE Topical Meeting on Controlling Air-Borne Effluents from Fuel Cycle Plants, held in Sun Valley, August 5-6, 1976

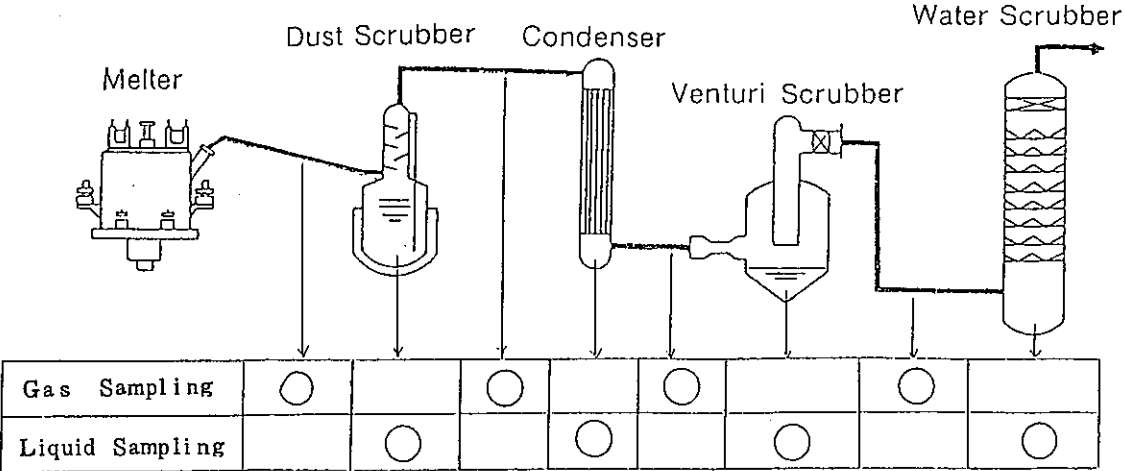
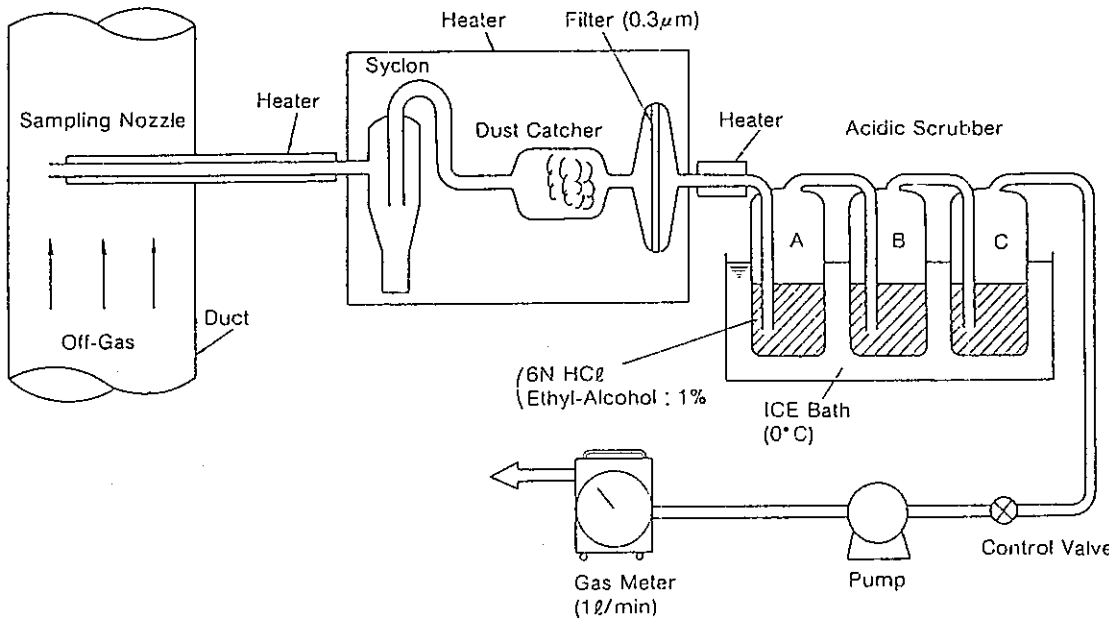
3. ガラス固化プロセスにおけるオフガス系へのルテニウム発生源

項 目	性 質	デ ー タ
<p>1. ルテニウム発生源</p>	<p>(1) ガラス固化プロセスでは以下のものがあげられる。</p> <p>① ガラス溶融炉から発生するもの ガラス溶融中の表面（廃液の蒸発，乾燥，仮焼，及びガラス溶融が同時に進行している。）</p> <p>② 熔融ガラス表面（保持運転中）から発生するもの ガラス溶融炉内熔融ガラス表面，あるいは，キャニスターへの注入中の熔融ガラス表面</p> <p>③ 濃縮器及び蒸発缶などから発生するもの</p>	

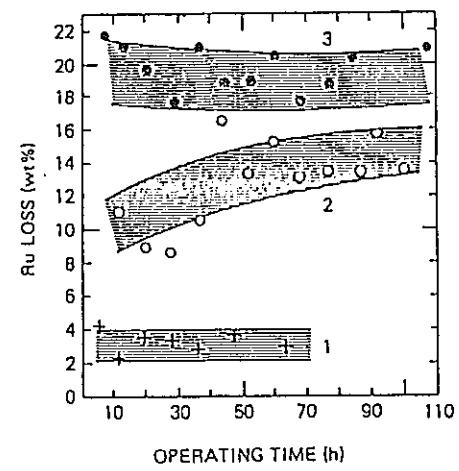
3-1 ガラス溶融炉でのルテニウムの挙動(1/3)

項目	性質	データ
<p>1. ルテニウムの挙動</p>	<p>(1) ガラス溶融炉からのルテニウムの飛出し</p> <p>① ルテニウムは、ガラス溶融炉から、微粉(粉塵性)及び気体(揮発性)としてオフガス系に飛出す。</p> <p>② 揮発性のものには、$RuO_4(g)$の他に、ニトロシル化合物があるといわれている。</p> <p>粉塵性のものは、$RuO_2(s)$とされている。</p> <p>③ ルテニウムの飛出しには、主に次の因子が影響する。</p> <p>(a) 廃液中の硝酸根量(硝酸及び硝酸塩中の硝酸根)</p> <p>(b) 溶融表面の溶融ガラス露出割合</p> <p>(露出割合が100%(ホットトップと呼ぶ)の場合は、溶融ガラス表面からのルテニウムの揮発になる。</p> <p>(2) ルテニウムの飛出率</p> $= \frac{\text{溶融炉から飛出したルテニウム量}}{\text{溶融炉に供給したルテニウム量}} \times 100(\%)$ <p>(3) ルテニウム飛出率に及ぼす硝酸根濃度の影響</p> <p>① kfkのセラミックスメルタでの実験によれば、脱硝廃液(硝酸根0.7 N)及び非脱硝廃液(硝酸根3.4 N)における飛出率は、それぞれ5%以下、16%以下という結果が得られている。(図3-1-1参照)</p>	<p>非脱硝廃液 (硝酸根濃度: 3.4 N 溶融ガラス露出割合: 10~30%)</p> <p>脱硝廃液 (硝酸根濃度: 0.7 N 溶融ガラス露出割合: 10~30%)</p> <p>Ru loss to the offgas system (without deposition in the offgas pipe) of a liquid-fed ceramic melter (FRG) as a function of operating time and denitration [66]. Pool coverage: 70-90%.</p> <p>図3-1-1 ガラス溶融炉からのルテニウム飛出(kfkの実験)^[1]</p> <p>*1 ここでは、脱硝廃液とは、蟻酸やホルムアルデヒドなどの還元剤を用いて廃液中に含まれている硝酸を、酸性度がPH領域まで分解することを行なった廃液を言う。</p> <p>又、非脱硝廃液とは、硝酸を分解する操作を行なわない廃液を言う。</p>

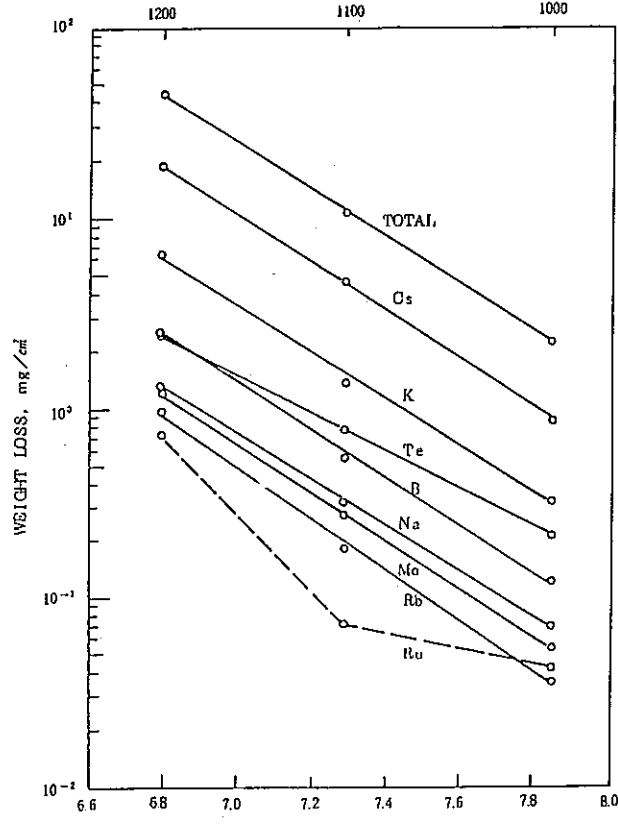
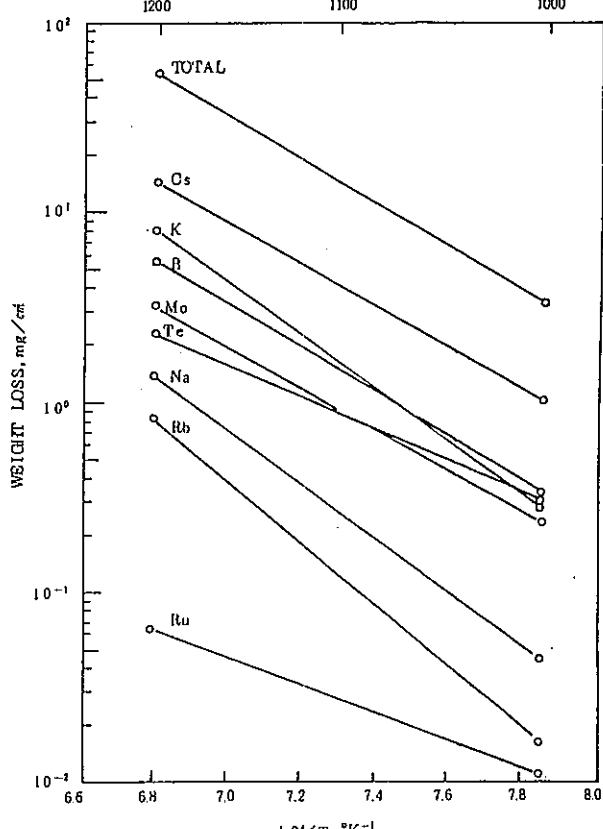
3-1 ガラス溶融炉でのルテニウムの挙動(2/3)

項目	性質	データ
	<p>② PNCのセラミックメルタでの実験によれば，脱硝酸廃液（硝酸根 3 N）及び非脱硝酸廃液（硝酸根 7.5 N）における飛出率は，それぞれ 10.2%，15.6%という結果が得られている。</p> <p>③ 脱硝の効果は，廃液の蒸発中及び乾燥，仮焼中におけるルテニウムの揮発が抑制されるためといわれている。</p> <p>④ 非脱硝酸廃液の場合は，脱硝酸廃液の場合に比べてガラス溶融炉からのルテニウムの飛出率は大きい，その場合でもオフガス系でルテニウムを十分除去できる。</p>	 <p style="text-align: center;">図 3-1-2 サンプルングポイント (PNCのモックアップ試験で用いたもの)</p>  <p style="text-align: center;">図 3-1-3 揮発性ルテニウムのサンプルング装置 (PNCのモックアップ試験で用いたもの)</p>

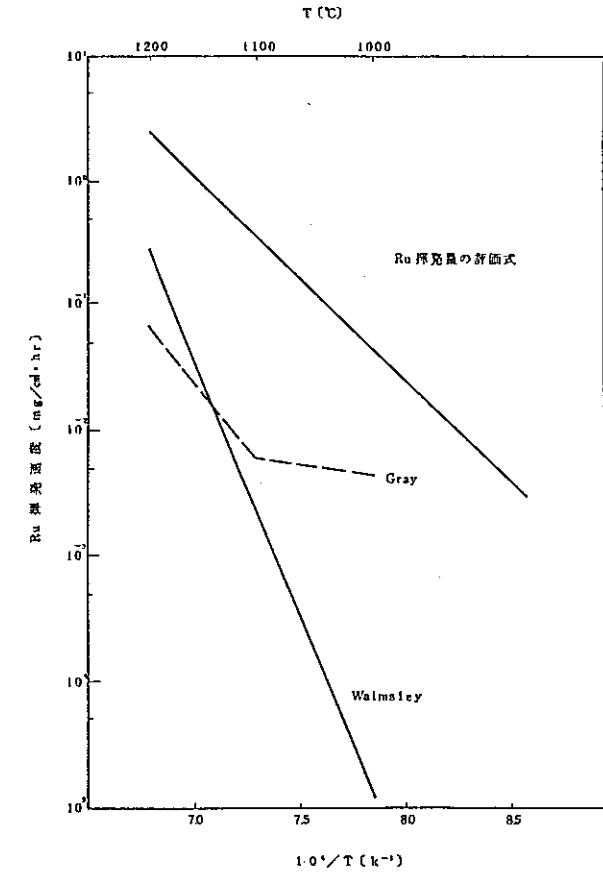
3-1 ガラス溶融炉でのルテニウムの挙動(3/3)

項目	性質	データ																				
	<p>(4) 溶融表面の溶融ガラス露出割合の影響</p> <p>① ガラス溶融炉からのルテニウムの飛出は、溶融表面の溶融ガラス露出割合に依存し、溶融ガラス露出割合が増加すると、ルテニウム飛出率は増加する。</p> <p>図3-1-4に非脱硝廃液(硝酸根濃度: 3.4 N)に対する溶融ガラス露出割合とルテニウム飛出率の関係を示す。〔1〕</p> <p>(5) 溶融温度の影響</p> <p>① ガラス溶融炉からのルテニウムの飛出に対する溶融温度の影響を示す明確なデータはないが、通常ガラス溶融炉のプレナム温度は、300~500℃で運転され、この条件でのルテニウムの飛出率は表3-1-1に示す値が得られている。</p>	 <p>図3-1-4 溶融ガラス露出割合とルテニウム飛出率の関係(非脱硝廃液 3.4 Nの場合)</p> <p>Ru loss to the offgas system (without deposition in the offgas pipe) of a liquid-fed ceramic melter (FRG) as a function of operating time and pool coverage [66]. Curve 1: pool coverage 100%. Curve 2: pool coverage 70-90%. Curve 3: pool coverage 50%. Denitration: none.</p> <p>表3-1-1 ガラス溶融炉からのルテニウム飛出率</p> <table border="1" data-bbox="1439 1123 2745 1648"> <thead> <tr> <th>実験</th> <th>実験条件</th> <th>飛出率(%)</th> <th>出典</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PNC実験</td> <td>① 硝酸及び硝酸根濃度: 7.5 mol/l ② ガラス溶融炉プレナム濃度: 300~500℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10%以下</td> <td>15.6%(うち揮発性が7.2%) 7.8%(うち揮発性が9.3%)</td> <td>第7キャンペーン 第8キャンペーン</td> </tr> <tr> <td>KfK実験</td> <td>① 硝酸及び硝酸根濃度: 3.4 mol/l ② ガラス温度: 900~1000℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10~30%</td> <td>8~16%</td> <td></td> </tr> <tr> <td>PNC実験</td> <td>① 硝酸及び硝酸根濃度: 3 mol/l ② ガラス溶融炉プレナム温度: 300~500℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10%以下</td> <td>10.2%</td> <td>第5キャンペーン</td> </tr> <tr> <td>KfK実験</td> <td>① 硝酸及び硝酸根濃度: 0.7 mol/l ② ガラス温度: 900~1000℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10~30%</td> <td>2~5%</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>(参考文献)</p> <p>〔1〕 S. Weisenburger & K. Weiss, "Ruthenium Volatility Behavior during HLLW-Vitrification in a Liquid-Fed Ceramic Waste Melter," Scientific Basis for Nuclear Waste Management (NORTH-RUP, C. J. M., Ed.), Vol. 2, Plenum Press, New York (1980) 901</p>	実験	実験条件	飛出率(%)	出典	PNC実験	① 硝酸及び硝酸根濃度: 7.5 mol/l ② ガラス溶融炉プレナム濃度: 300~500℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10%以下	15.6%(うち揮発性が7.2%) 7.8%(うち揮発性が9.3%)	第7キャンペーン 第8キャンペーン	KfK実験	① 硝酸及び硝酸根濃度: 3.4 mol/l ② ガラス温度: 900~1000℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10~30%	8~16%		PNC実験	① 硝酸及び硝酸根濃度: 3 mol/l ② ガラス溶融炉プレナム温度: 300~500℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10%以下	10.2%	第5キャンペーン	KfK実験	① 硝酸及び硝酸根濃度: 0.7 mol/l ② ガラス温度: 900~1000℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10~30%	2~5%	
実験	実験条件	飛出率(%)	出典																			
PNC実験	① 硝酸及び硝酸根濃度: 7.5 mol/l ② ガラス溶融炉プレナム濃度: 300~500℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10%以下	15.6%(うち揮発性が7.2%) 7.8%(うち揮発性が9.3%)	第7キャンペーン 第8キャンペーン																			
KfK実験	① 硝酸及び硝酸根濃度: 3.4 mol/l ② ガラス温度: 900~1000℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10~30%	8~16%																				
PNC実験	① 硝酸及び硝酸根濃度: 3 mol/l ② ガラス溶融炉プレナム温度: 300~500℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10%以下	10.2%	第5キャンペーン																			
KfK実験	① 硝酸及び硝酸根濃度: 0.7 mol/l ② ガラス温度: 900~1000℃ ③ 溶融ガラス露出度: 10~30%	2~5%																				

3-2 熔融ガラス表面からのルテニウムの揮発 (1/2)

項目	性質	データ										
<p>1. 熔融ガラスからの揮発挙動</p>	<p>(1) 熔融ガラス表面からガラス成分が揮発し、その中にルテニウムも含まれる。</p> <p>① 一般にガラス成分の揮発量は雰囲気ガス組成、ガス流速、ガラス表面積及びガラス温度に依存すると言われている。</p> <p>② ルテニウムは、他の元素(セシウムなど)に比べ特に揮発しやすい元素ではない。 (図3-2-1 参照)</p> <p>(2) 熔融ガラス表面温度の影響</p> <p>① ルテニウムの揮発量は、温度に依存し、温度が高くなると多くなる。 (図3-2-1 表3-2-1 参照)</p> <p>(3) 雰囲気ガス組成の影響</p> <p>① ルテニウムの揮発量は、水分の存在に影響されると言われている。熔融ガラス表面からのルテニウム揮発に関する Gray らの実験結果では、水を含んだ空気の場合は、乾燥空気の場合より、ルテニウム揮発量は少なくなっている。 (図3-2-1 参照)</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>(a) 乾燥空気の場合 [1] Weight Loss From Glass After 4 Hours in Dry Air</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(b) 7.1 wt% H₂Oを含んだ空気の場合 [1] Weight Loss From Glass After 4 Hours in Air Containing 7.1 wt.% H₂O</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">図3-2-1 熔融ガラス表面からのルテニウム揮発</p> <p style="text-align: center;">表3-2-1 ルテニウムの揮発に対する 熔融ガラス表面温度の影響 [2]</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Temp. °C</th> <th>% Release in 6 hours Borosilicate Glass 7B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="3">Ruthenium</td> <td>800</td> <td>2×10^{-7}</td> </tr> <tr> <td>1000</td> <td>4×10^{-4}</td> </tr> <tr> <td>1200</td> <td>8.7</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Temp. °C	% Release in 6 hours Borosilicate Glass 7B	Ruthenium	800	2×10^{-7}	1000	4×10^{-4}	1200	8.7
Element	Temp. °C	% Release in 6 hours Borosilicate Glass 7B										
Ruthenium	800	2×10^{-7}										
	1000	4×10^{-4}										
	1200	8.7										

3-2 溶融ガラスからのルテニウムの揮発(2/2)

項目	性質	データ
<p>2. 溶融ガラスからの揮発速度の評価</p>	<p>(1) 溶融ガラスからのルテニウムの揮発速度の評価</p> <p>① ルテニウム揮発速度についての Gray ら及び Walmsley らのデータを単位表面積, 単位時間あたりの揮発速度に換算して図 3-2-2 に示す。</p> <p>② 上記両者のデータに対して, 10 倍の安全率をとってルテニウムの揮発速度を次式で評価している。</p> $\log V = 7.88 - \frac{11050}{T}$ <p>V : ルテニウムの揮発速度 (mg/cm² hr)</p> <p>T : 温度 (°K)</p>	 <p>図 3-2-2 ルテニウムの揮発速度〔1〕〔2〕</p> <p>(参考文献)</p> <p>〔1〕 W.J.Gray, Volatility of a Zinc Borosilicate Glass Containing Simulated High-Level Radioactive Waste, BNWL-2111(1976)</p> <p>〔2〕 D.Walmsley, B.A.Sammons, J.R.Grover, Volatility Studies of Glasses for the FINGAL Process, AERE-R-5777 (1969)</p>

3-3 濃縮器及び蒸発缶におけるルテニウムの挙動(1/4)

項目	性質	データ																												
<p>硝酸溶液中でのルテニウムの挙動</p>	<p>(1) ルテニウムを含む硝酸酸性廃液の濃縮中にルテニウムが揮発する。硝酸溶液中におけるルテニウムのニトロ錯体とニトラト錯体の平衡応は、次式により示される。</p> $\text{RuNO (ニトロ錯体)} \xrightleftharpoons[\text{HNO}_2]{\text{HNO}_3} \text{RuNO (ニトラト錯体)}$ <p>ニトラト錯体は、強酸化剤の存在下(例えば、9 N以上の沸騰硝酸)において次式の反応で酸化され、揮発するとされている。</p> $\text{RuNO (ニトラト錯体)} \rightarrow \text{Ru}^{4+} \quad \text{反応は起りやすいが遅い。}$ $\text{Ru}^{4+} \rightarrow (\text{RuORu})^{6+} \rightarrow \text{RuO}_4(g) \quad \text{反応は起りやすく速い。}$ <p>ニトロ錯体は、ニトラト錯体に比べてかなり安定であると言われている。 (RuNOニトロ錯体 → Ru⁴⁺反応は起りにくい)</p> <p>このような硝酸溶液中でのルテニウム挙動の違いはHNO₃濃度やHNO₂濃度によると考えられる。〔1〕</p> <p>(2) ルテニウム揮発率</p> $= \frac{\text{凝縮液中のルテニウム濃度}}{\text{濃縮液中のルテニウム濃度}} \times 100 (\%)$ <p>(3) 硝酸濃度の影響</p> <p>HNO₃濃度が高くなるとルテニウム揮発率は大きくなる。 (図3-3-1参照)しかし、HNO₃濃度が約13規定を超えると揮発は抑制されるようになる。(図3-3-2参照)これは、溶液中にNO₂イオンが生成しこれがRu(VIII)をRu(VI)に還元するためであると考えられている。</p> <p>又、亜硝酸塩(NaNO₂)を添加することにより、同様の効果が観察されている。(図3-3-3参照)</p>	<p>Effect of Acid Concentration on Ruthenium Volatility from Distilling Nitric Acid Solutions.</p>	<p>Ru volatility during evaporation as a function of the initial nitric acid concentration (no nitrates present) [10].</p>																											
		<p>図3-3-1 ルテニウムの揮発率に及ぼす硝酸濃度の影響 [2]</p>	<p>図3-3-2 ルテニウムの揮発率に及ぼす硝酸濃度の影響 [1]</p>																											
			<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="3">HNO₃, M</th> </tr> <tr> <th>NaNO₂, G./L.</th> <th>In distillate</th> <th>In boiler</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>0</td> <td>4.11</td> <td>10.8</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>1.25</td> <td>1.78</td> <td>8.7</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>3.14</td> <td>2.51</td> <td>9.58</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>5.85^a</td> <td>2.34</td> <td>10.1</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>6.90^b</td> <td>2.79</td> <td>10.1</td> </tr> </tbody> </table> <p>^a0.2g./l. effective NaNO₂. ^b2.4g./l. effective NaNO₂. Acid concentrations are those found in final samples.</p> <p>Effect of sodium nitrite in suppressing volatilization Boiler charged with 200 ml. of 8M HNO₃, 1 gram/liter of yellow salt, 2ml. of fission product-nitric acid solution, and NaNO₂.</p>		HNO ₃ , M			NaNO ₂ , G./L.	In distillate	In boiler	A	0	4.11	10.8	B	1.25	1.78	8.7	C	3.14	2.51	9.58	D	5.85 ^a	2.34	10.1	E	6.90 ^b	2.79	10.1
	HNO ₃ , M																													
	NaNO ₂ , G./L.	In distillate	In boiler																											
A	0	4.11	10.8																											
B	1.25	1.78	8.7																											
C	3.14	2.51	9.58																											
D	5.85 ^a	2.34	10.1																											
E	6.90 ^b	2.79	10.1																											
		<p>図3-3-3 ルテニウムの揮発率に及ぼすNaNO₂添加量の影響 [2]</p>																												

3-3 濃縮器及び蒸発缶におけるルテニウムの挙動(2/4)

項目	性質	データ	
	<p>(4) 温度による影響 温度の上昇に伴い、ルテニウムの揮発率は少しずつ上昇することが観察されている。(図3-3-4参照)</p> <p>(5) 硝酸塩濃度の影響 塩の含有量が増加すると、ルテニウムの揮発率が減少すると言われている。(図3-3-5参照)</p> <p>(6) ルテニウム濃度の影響 廃液中のルテニウム濃度が高い方がルテニウム揮発率は下がることが観察されている。(図3-3-6参照)</p> <p>(7) 操作圧力によるルテニウム揮発への影響は小さいことが観察されている。(図3-3-7参照)</p>		
		<p>図3-3-4 貯槽温度の影響〔3〕</p>	<p>図3-3-5 硝酸根(硝酸塩)濃度の影響〔1〕</p>
		<p>図3-3-6 硝酸及びRu濃度の揮発率への影響〔4〕</p>	<p>図3-3-7 操作圧力に対する除染性能への影響〔4〕</p>

3-3 濃縮器及び蒸発缶におけるルテニウムの挙動(3/4)

項目	性質	データ
<p>2. 濃縮器および蒸発缶からのルテニウム</p>	<p>濃縮器；再処理工場から受入れに高放射性廃液を加熱して濃縮する装置</p> <p>蒸発缶；ガラス固化プロセスにて発生する2次廃液を蒸発処理する装置</p> <p>(1) 濃縮器からの揮発率(図3-3-8参照)</p> <p>① PNCでの実験(実規模試験)</p> <p>模擬高放射性廃液(硝酸濃度2.5N, ルテニウム濃度1.7g/l)を2倍濃縮(硝酸濃度5N)した場合, 揮発率として7×10^{-4}を得ておりWilsonの実験と一致している。</p> <p>(2) 蒸発缶からの揮発率(図3-3-8参照)</p> <p>① PNCでの実験(固化プラントの1/20スケール)</p> <p>硝酸濃度4N, ルテニウム濃度1.1及び0.1g/lの硝酸溶液を蒸発濃縮した場合, 揮発率として,$10^{-5} \sim 10^{-3}$を得ており, Wilsonの実験より低い値となっている。(精留段なしの状態)</p> <p>② PNCのモックアップ試験装置で発生した模擬2次廃液(硝酸濃度1.7N, ルテニウム濃度9g/l)を用いて, 固化プラントの1/20スケールの蒸発缶試験装置にて精留段付きで(還流比0.05), 23時間連続蒸発試験を行った場合のルテニウム揮発率は次のとおりであった;</p>	<p>Wilson 0.119g/l</p> <p>○ Wilson 実験値(図1参照)</p> <p>● PNC濃縮器実験値〔5〕 (蒸発速度約100kg/hr)</p> <p>□ PNC蒸発缶実験値〔4〕 蒸発速度15kg/hr又は25kg/hrルテニウム濃度0.1g/l 還流なし</p> <p>▲ PNC蒸発缶実験値〔4〕 蒸発速度15kg/hr又は25kg/hrルテニウム濃度1.1g/l 還流なし</p> <p>× PNC模擬2次廃液の連続蒸発試験〔4〕 蒸発速度25kg/hrルテニウム濃度9g/l</p> <p>ミスト同伴 ミスト同伴による飛出量が揮発率に与える値</p> <p>硝酸濃度 [N]</p>

図3-3-8 濃縮器および蒸発缶からのルテニウム揮発率

3-3 濃縮器及び蒸発缶におけるルテニウムの挙動(4/4)

項 目	性 質	デ ー タ						
	<p>ルテニウム揮発率</p> <table border="1" data-bbox="557 457 1092 682"> <tr> <td>約 8 時間後</td> <td>1.2×10^{-5}</td> </tr> <tr> <td>約 15 時間後</td> <td>6.7×10^{-6}</td> </tr> <tr> <td>約 23 時間後</td> <td>7.4×10^{-6}</td> </tr> </table> <p>(図8にこれをプロットした)</p> <p>図3-3-8からもわかるように、蒸発缶からのルテニウム揮発率は十分低い値である。</p>	約 8 時間後	1.2×10^{-5}	約 15 時間後	6.7×10^{-6}	約 23 時間後	7.4×10^{-6}	<p>(参考文献)</p> <p>[1] A. Ortins de Bettencourt and A. Jouan, "Volatility of Ruthenium during Vitrification of Fission Products 1. Distillation of Nitric Acid Solutions and Calcination of the Concentrates." INEL-tr-4(1976)</p> <p>[2] A. S. Wilson. "Ruthenium Volatilization in Distillation of Nitric Acid." J. Chem & Eng. Data, 5, 521-4(1960).</p> <p>[3] IHI, 「廃液貯槽系からのFP揮発試験」, IHI社内試験(1983).</p> <p>[4] PNC, 「蒸発缶のRuに関する除染試験」, PNC-SJ133 85-06(1985)</p> <p>[5] PNC 「モックアップ試験設備第9キャンペーン結果」</p>
約 8 時間後	1.2×10^{-5}							
約 15 時間後	6.7×10^{-6}							
約 23 時間後	7.4×10^{-6}							

4. オフガス処理系でのルテニウムの挙動

項目	性質	データ																		
<p>1. ガラス固化プラントにおけるオフガス処理システム</p>	<p>(1) PNCのガラス固化プラントのオフガス処理システムのフローシートを図4-1に示す。</p> <p>(2) 処理系でのルテニウム処理方法の概要を次に示す。</p> <table border="1" data-bbox="460 619 1380 1354"> <thead> <tr> <th>処理方法</th> <th>ルテニウムの挙動</th> <th>主な処理機器</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>冷却</td> <td>揮発性ルテニウムを冷却すると粉塵性になる。 (例) $RuO_4(g) \rightarrow RuO_2(s) + O_2$</td> <td>・エアフィルムクーラー ・スクラップ ・コンデンサ</td> </tr> <tr> <td>吸収</td> <td>揮発性ルテニウムは、洗浄液や凝縮液に吸収される。</td> <td>・スクラップ ・コンデンサ ・ベンチュリスクラップ ・吸収塔</td> </tr> <tr> <td>洗浄</td> <td>粉塵性ルテニウム、及びミストに含まれたルテニウムは、洗浄液に洗浄される。</td> <td>・スクラップ ・ベンチュリスクラップ ・吸収塔</td> </tr> <tr> <td>吸着</td> <td>揮発性ルテニウムは、シリカゲル等の吸着剤に吸着される。</td> <td>・ルテニウム吸着塔</td> </tr> <tr> <td>ろ過</td> <td>粉塵性及びミストに含まれるルテニウムは、フィルタ類でろ過される。</td> <td>・デミスタ ・HEPAフィルタ</td> </tr> </tbody> </table> <p>(3) 除去率 (DF) の定義</p> $DF = \frac{\text{ある機器の入口ルテニウム濃度}}{\text{ある機器の出口ルテニウム濃度}}$	処理方法	ルテニウムの挙動	主な処理機器	冷却	揮発性ルテニウムを冷却すると粉塵性になる。 (例) $RuO_4(g) \rightarrow RuO_2(s) + O_2$	・エアフィルムクーラー ・スクラップ ・コンデンサ	吸収	揮発性ルテニウムは、洗浄液や凝縮液に吸収される。	・スクラップ ・コンデンサ ・ベンチュリスクラップ ・吸収塔	洗浄	粉塵性ルテニウム、及びミストに含まれたルテニウムは、洗浄液に洗浄される。	・スクラップ ・ベンチュリスクラップ ・吸収塔	吸着	揮発性ルテニウムは、シリカゲル等の吸着剤に吸着される。	・ルテニウム吸着塔	ろ過	粉塵性及びミストに含まれるルテニウムは、フィルタ類でろ過される。	・デミスタ ・HEPAフィルタ	<p>図4-1 ガラス固化プラントのオフガス処理システム</p>
処理方法	ルテニウムの挙動	主な処理機器																		
冷却	揮発性ルテニウムを冷却すると粉塵性になる。 (例) $RuO_4(g) \rightarrow RuO_2(s) + O_2$	・エアフィルムクーラー ・スクラップ ・コンデンサ																		
吸収	揮発性ルテニウムは、洗浄液や凝縮液に吸収される。	・スクラップ ・コンデンサ ・ベンチュリスクラップ ・吸収塔																		
洗浄	粉塵性ルテニウム、及びミストに含まれたルテニウムは、洗浄液に洗浄される。	・スクラップ ・ベンチュリスクラップ ・吸収塔																		
吸着	揮発性ルテニウムは、シリカゲル等の吸着剤に吸着される。	・ルテニウム吸着塔																		
ろ過	粉塵性及びミストに含まれるルテニウムは、フィルタ類でろ過される。	・デミスタ ・HEPAフィルタ																		

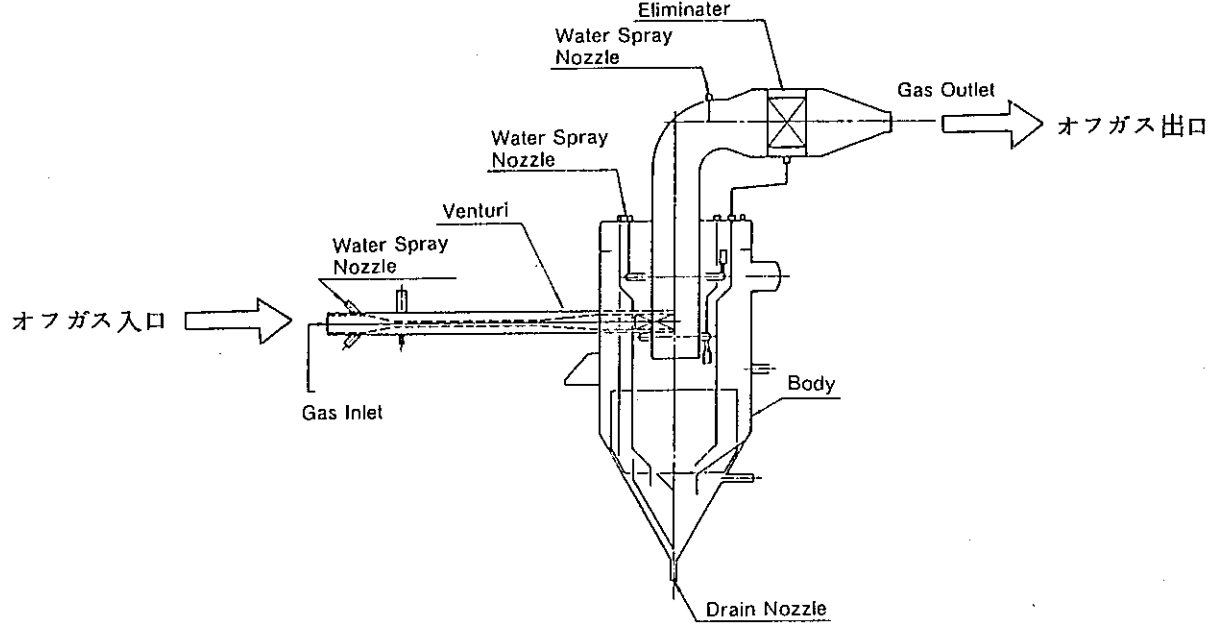
4-1 スクラッパでのルテニウムの挙動(1/2)

項目	性質	データ
<p>1. ルテニウムの挙動</p>	<p>(1) 溶触炉から発生するオフガスは、スクラッパ(サブマージドベッドスクラッパ、略称SBS)の洗浄液に通す。 (図4-1-1参照)</p> <p>(2) オフガス中の揮発性ルテニウムは、洗浄液中に吸収される。</p> <p>(3) オフガス中の揮発性ルテニウムの一部は、洗浄液で冷却されて粉塵性ルテニウムに変わる。(図4-1-2参照)</p> <p>(4) オフガス中の粉塵性ルテニウムは、洗浄液により洗浄される。</p> <p>(5) ルテニウム除去への影響因子としては、オフガス流量、オフガス温度及びベット高さ等である。</p>	<div data-bbox="1507 373 2136 924" data-label="Diagram"> </div> <p data-bbox="1484 1008 2255 1102"> 図4-1-1 SBSの運転原理〔1〕 Principles of Operation of Submerged Bed Scrubber </p> <div data-bbox="1528 1165 2092 1869" data-label="Figure"> </div> <p data-bbox="1484 1921 2166 1963"> 図4-1-2 フィルターにおける流速とDFの関係〔2〕 </p> <p data-bbox="2211 1144 2789 1470"> 仮燃により、揮発性ルテニウムを発生させてフィルタで除塵した後、スクラッパ(洗浄塔)、フィルタの順に通過させた場合のフィルタでのルテニウムの除去率を示す。 一般にフィルタは、ガスに対して除去率を期待できない。しかし、除去率として10^2以上得られていることから、洗浄により、揮発性ルテニウムが一部粉塵化していることが考えられる。 </p>

4-1 スクラッパでのルテニウムの挙動(2/2)

項目	性質	データ																																																																																																																																																																			
<p>2. ルテニウムの除去率</p>	<p>(1) PNCのガラス固化モックアップ試験設備では現在SBSの代わりに液膜式スクラッパとコンデンサを用いて試験を行ない、表4-1-1の値を得ている。</p> <p>(2) PNLでは、SBS(PNCで用いている液膜式スクラッパとコンデンサの機能を合わせ持ったもの)の性能として表4-1-2の値を得ている。</p>	<p>表4-1-1 PNCでの実験結果</p> <table border="1" data-bbox="1507 401 2736 905"> <thead> <tr> <th></th> <th></th> <th>液膜式スクラッパ入口 (メルター出口)</th> <th>液膜式スクラッパ出口</th> <th>DF</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">第7回 キャンペーン</td> <td>全Ru(揮発性+粉塵性)</td> <td>$2.7 \times 10^2 \text{ g/d}$</td> <td>$3.2 \times 10^1 \text{ g/d}$</td> <td>8.4</td> </tr> <tr> <td>揮発性Ru</td> <td>$2.0 \times 10^2 \text{ g/d}$</td> <td>$1.5 \times 10^1 \text{ g/d}$</td> <td>1300</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">第8回 キャンペーン</td> <td>全Ru(揮発性+粉塵性)</td> <td>$1.4 \times 10^2 \text{ g/d}$</td> <td>$1.9 \times 10^1 \text{ g/d}$</td> <td>7.4</td> </tr> <tr> <td>揮発性Ru</td> <td>$1.3 \times 10^2 \text{ g/d}$</td> <td>$7.0 \times 10^1 \text{ g/d}$</td> <td>180</td> </tr> <tr> <td></td> <td>コンデンサ入口 (メルター出口)</td> <td>コンデンサ出口</td> <td>DF</td> </tr> <tr> <td></td> <td>揮発性Ru</td> <td>$7.9 \times 10^1 \text{ g/d}$</td> <td>$1.1 \times 10^1 \text{ g/d}$</td> <td>720</td> </tr> </tbody> </table> <p>表4-1-2 SBSのDF値</p> <table border="1" data-bbox="1893 934 2270 1732"> <caption>Quench Scrubber Experimental Aerosol DFs(1)</caption> <thead> <tr> <th rowspan="2">Element</th> <th colspan="3">Aerosol DF</th> </tr> <tr> <th>PSCM-15</th> <th>PSCM-16</th> <th>PSCM-19</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Al</td><td>590</td><td>1400</td><td>1100</td></tr> <tr><td>B</td><td>4200</td><td>44000</td><td>1300</td></tr> <tr><td>Ba</td><td>40</td><td>450</td><td>450</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>47</td><td>480</td><td>540</td></tr> <tr><td>Cd</td><td>--</td><td>--</td><td>--</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>--</td><td>--</td><td>--</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>51</td><td>41</td><td>60</td></tr> <tr><td>Cs</td><td>59</td><td>85</td><td>6</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>1.2</td><td>--</td><td>--</td></tr> <tr><td>F</td><td>--</td><td>--</td><td>--</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>3700</td><td>11000</td><td>2700</td></tr> <tr><td>I</td><td>--</td><td>--</td><td>--</td></tr> <tr><td>La</td><td>3700</td><td>650</td><td>1000</td></tr> <tr><td>Li</td><td>81</td><td>56</td><td>18</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>1200</td><td>530</td><td>--</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>1200</td><td>42</td><td>1300</td></tr> <tr><td>Na</td><td>19</td><td>33</td><td>23</td></tr> <tr><td>Nd</td><td>4700</td><td>590</td><td>1500</td></tr> <tr><td>Ni</td><td>--</td><td>--</td><td>690</td></tr> <tr><td>Pb</td><td>--</td><td>--</td><td>--</td></tr> <tr><td>Ru</td><td>50</td><td>4200</td><td>16</td></tr> <tr><td>S</td><td>30</td><td>44</td><td>--</td></tr> <tr><td>Sb</td><td>13</td><td>--</td><td>--</td></tr> <tr><td>Se</td><td>21</td><td>19</td><td>--</td></tr> <tr><td>Si</td><td>62000</td><td>38000</td><td>8000</td></tr> <tr><td>Sr</td><td>9800</td><td>1300</td><td>1300</td></tr> <tr><td>Te</td><td>6</td><td>690</td><td>--</td></tr> <tr><td>Tl</td><td>2300</td><td>--</td><td>120</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>--</td><td>--</td><td>--</td></tr> <tr><td>Zr</td><td>740</td><td>160</td><td>850</td></tr> <tr><td>TOTAL</td><td>32</td><td>28</td><td>29</td></tr> </tbody> </table> <p>-- = Data below detection limit 分析限界以下</p> <p>(参考文献)</p> <p>[1] P. A. Scott, et al. "Technology of off-Gas Treatment for Liquid-Fed Ceramic Melters." PNL-5446.</p> <p>[2] 豊嶋他, 「高レベル廃液ガラス固化プロセスにおけるFP挙動の基礎検討(4)-オフガススクラッパ, フィルターでの除去-」原子力学会(昭60.分科会)</p>			液膜式スクラッパ入口 (メルター出口)	液膜式スクラッパ出口	DF	第7回 キャンペーン	全Ru(揮発性+粉塵性)	$2.7 \times 10^2 \text{ g/d}$	$3.2 \times 10^1 \text{ g/d}$	8.4	揮発性Ru	$2.0 \times 10^2 \text{ g/d}$	$1.5 \times 10^1 \text{ g/d}$	1300	第8回 キャンペーン	全Ru(揮発性+粉塵性)	$1.4 \times 10^2 \text{ g/d}$	$1.9 \times 10^1 \text{ g/d}$	7.4	揮発性Ru	$1.3 \times 10^2 \text{ g/d}$	$7.0 \times 10^1 \text{ g/d}$	180		コンデンサ入口 (メルター出口)	コンデンサ出口	DF		揮発性Ru	$7.9 \times 10^1 \text{ g/d}$	$1.1 \times 10^1 \text{ g/d}$	720	Element	Aerosol DF			PSCM-15	PSCM-16	PSCM-19	Al	590	1400	1100	B	4200	44000	1300	Ba	40	450	450	Ca	47	480	540	Cd	--	--	--	Cl	--	--	--	Cr	51	41	60	Cs	59	85	6	Cu	1.2	--	--	F	--	--	--	Fe	3700	11000	2700	I	--	--	--	La	3700	650	1000	Li	81	56	18	Mg	1200	530	--	Mn	1200	42	1300	Na	19	33	23	Nd	4700	590	1500	Ni	--	--	690	Pb	--	--	--	Ru	50	4200	16	S	30	44	--	Sb	13	--	--	Se	21	19	--	Si	62000	38000	8000	Sr	9800	1300	1300	Te	6	690	--	Tl	2300	--	120	Zn	--	--	--	Zr	740	160	850	TOTAL	32	28	29
		液膜式スクラッパ入口 (メルター出口)	液膜式スクラッパ出口	DF																																																																																																																																																																	
第7回 キャンペーン	全Ru(揮発性+粉塵性)	$2.7 \times 10^2 \text{ g/d}$	$3.2 \times 10^1 \text{ g/d}$	8.4																																																																																																																																																																	
	揮発性Ru	$2.0 \times 10^2 \text{ g/d}$	$1.5 \times 10^1 \text{ g/d}$	1300																																																																																																																																																																	
第8回 キャンペーン	全Ru(揮発性+粉塵性)	$1.4 \times 10^2 \text{ g/d}$	$1.9 \times 10^1 \text{ g/d}$	7.4																																																																																																																																																																	
	揮発性Ru	$1.3 \times 10^2 \text{ g/d}$	$7.0 \times 10^1 \text{ g/d}$	180																																																																																																																																																																	
		コンデンサ入口 (メルター出口)	コンデンサ出口	DF																																																																																																																																																																	
	揮発性Ru	$7.9 \times 10^1 \text{ g/d}$	$1.1 \times 10^1 \text{ g/d}$	720																																																																																																																																																																	
Element	Aerosol DF																																																																																																																																																																				
	PSCM-15	PSCM-16	PSCM-19																																																																																																																																																																		
Al	590	1400	1100																																																																																																																																																																		
B	4200	44000	1300																																																																																																																																																																		
Ba	40	450	450																																																																																																																																																																		
Ca	47	480	540																																																																																																																																																																		
Cd	--	--	--																																																																																																																																																																		
Cl	--	--	--																																																																																																																																																																		
Cr	51	41	60																																																																																																																																																																		
Cs	59	85	6																																																																																																																																																																		
Cu	1.2	--	--																																																																																																																																																																		
F	--	--	--																																																																																																																																																																		
Fe	3700	11000	2700																																																																																																																																																																		
I	--	--	--																																																																																																																																																																		
La	3700	650	1000																																																																																																																																																																		
Li	81	56	18																																																																																																																																																																		
Mg	1200	530	--																																																																																																																																																																		
Mn	1200	42	1300																																																																																																																																																																		
Na	19	33	23																																																																																																																																																																		
Nd	4700	590	1500																																																																																																																																																																		
Ni	--	--	690																																																																																																																																																																		
Pb	--	--	--																																																																																																																																																																		
Ru	50	4200	16																																																																																																																																																																		
S	30	44	--																																																																																																																																																																		
Sb	13	--	--																																																																																																																																																																		
Se	21	19	--																																																																																																																																																																		
Si	62000	38000	8000																																																																																																																																																																		
Sr	9800	1300	1300																																																																																																																																																																		
Te	6	690	--																																																																																																																																																																		
Tl	2300	--	120																																																																																																																																																																		
Zn	--	--	--																																																																																																																																																																		
Zr	740	160	850																																																																																																																																																																		
TOTAL	32	28	29																																																																																																																																																																		

4-2 ベンチュリスクラッパでのルテニウムの挙動

項目	性質	データ																																																																					
<p>1. ルテニウムの挙動</p>	<p>(1) オフガスは、ベンチュリスクラッパのベンチュリ部で洗浄液と混合され、洗浄、吸収される。(図4-2-1参照)</p> <p>(2) 粉塵性ルテニウムは、ベンチュリ部で加速され洗浄液(ミスト状)に捕集される。</p> <p>(3) 揮発性ルテニウムは、洗浄液(ミスト状)に吸収される。</p> <p>(4) 除去率への影響因子として、液ガス比、ベンチュリ部形状(径、長さ)がある。</p>	 <p>図4-2-1 ベンチュリスクラッパ</p>																																																																					
<p>2. ルテニウムの除去</p>	<p>(1) PNCガラス固化モックアップ試験では、全ルテニウムに対する除去率として、次の値を得ている。〔1〕</p> <p style="padding-left: 40px;">DF = 11 ~ 80 (全ルテニウムの除去率)</p> <p>(2) PNLでは、揮発性ルテニウム、及び粉塵に対する除去率として表4-2-1に示す値を得ている。</p>	<p>表4-2-1 ルテニウムの除去率(PNL)〔2〕</p> <p>TYPICAL DECONTAMINATION FACTORS ACROSS OFFGAS TREATMENT COMPONENTS</p> <table border="1" data-bbox="1765 1197 2493 1648"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Component</th> <th colspan="4">Decontamination factor</th> </tr> <tr> <th>Particulates</th> <th>Volatilized Ru</th> <th>NO_x</th> <th>NO</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Cyclone</td> <td>10</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Venturi scrubber</td> <td>100-600</td> <td>10</td> <td>2</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Tube and shell condenser</td> <td>10²-10³</td> <td>2 X 10²</td> <td>2</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>NO_x absorber</td> <td>10</td> <td>10</td> <td>5</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Brink fibre mist eliminator</td> <td>10²</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Packed spray tower</td> <td>10³</td> <td>10²</td> <td>4</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>NO_x converter</td> <td>2</td> <td>4 X 10²</td> <td>10²</td> <td>10²</td> </tr> <tr> <td>Ruthenium sorber:</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td> Silica gel</td> <td>8</td> <td>10³</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td> Fe₂O₃ on glass</td> <td>2</td> <td>(1 to 5) X 10²</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Sintered metal filter</td> <td>10³</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>HEPA filter</td> <td>10³</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table> <p>(参考文献)</p> <p>〔1〕 PNC, ガラス固化モックアップ試験, 第7キャンペーン, 第8キャンペーンデータ</p> <p>〔2〕 Christian, J. D. "Critical Assessment of Methods for Treating Airborne Effluents from High-Level Waste Solidification Processes." PNL-2486 (1977)</p>	Component	Decontamination factor				Particulates	Volatilized Ru	NO _x	NO	Cyclone	10	1	1	1	Venturi scrubber	100-600	10	2	1	Tube and shell condenser	10 ² -10 ³	2 X 10 ²	2	1	NO _x absorber	10	10	5	1	Brink fibre mist eliminator	10 ²	1	1	1	Packed spray tower	10 ³	10 ²	4	1	NO _x converter	2	4 X 10 ²	10 ²	10 ²	Ruthenium sorber:					Silica gel	8	10 ³	1	1	Fe ₂ O ₃ on glass	2	(1 to 5) X 10 ²	1	1	Sintered metal filter	10 ³	1	1	1	HEPA filter	10 ³	1	1	1
Component	Decontamination factor																																																																						
	Particulates	Volatilized Ru	NO _x	NO																																																																			
Cyclone	10	1	1	1																																																																			
Venturi scrubber	100-600	10	2	1																																																																			
Tube and shell condenser	10 ² -10 ³	2 X 10 ²	2	1																																																																			
NO _x absorber	10	10	5	1																																																																			
Brink fibre mist eliminator	10 ²	1	1	1																																																																			
Packed spray tower	10 ³	10 ²	4	1																																																																			
NO _x converter	2	4 X 10 ²	10 ²	10 ²																																																																			
Ruthenium sorber:																																																																							
Silica gel	8	10 ³	1	1																																																																			
Fe ₂ O ₃ on glass	2	(1 to 5) X 10 ²	1	1																																																																			
Sintered metal filter	10 ³	1	1	1																																																																			
HEPA filter	10 ³	1	1	1																																																																			

4-3 吸収塔でのルテニウムの挙動

項目	性質
1. ルテニウムの挙動	<p>(1) 吸収塔の洗浄液を通過する際に、オフガス中の揮発性ルテニウムは吸収され、一方粉塵性ルテニウムは捕集されて、洗浄液中へ除去される。(図4-3-1参照)</p> <p>(2) 性能への影響因子は、オフガス流量、オフガス温度、洗浄液量、洗浄液温度及び洗浄棚段数等である。</p>
2. ルテニウムの除去率	<p>(1) 揮発性ルテニウムの除去率として次の値を得ている。(図4-3-2参照)〔1〕</p> <p>洗浄棚1段目 DF = 30~100</p> <p>洗浄棚2段目 DF = 3~5</p> <p>(2) PNLの実験結果では、ルテニウムの除去率として表4-3-1のデータを得ている。〔2〕</p> <p>揮発性ルテニウムに対して DF = 10</p> <p>粉塵性ルテニウムに対して DF = 10</p> <p>(3) また、AVMの実験結果では、全ルテニウムの除去率として表4-3-2のデータを得ている。〔3〕</p> <p>DF = 650~6440</p>

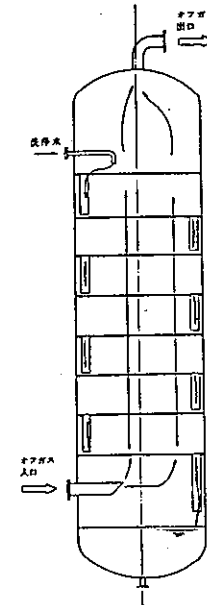


図4-3-1 吸収塔

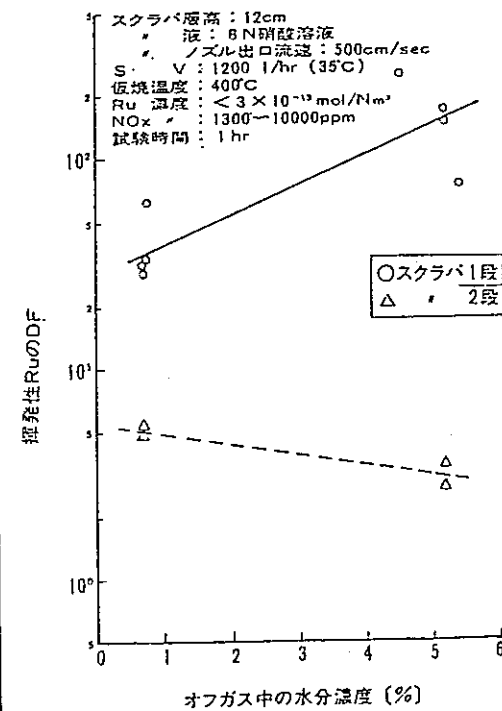


図4-3-2 スクラバにおける水分濃度とDFの関係〔1〕

表4-3-1 ルテニウムの除去率 (PNL)

TABLE VII. TYPICAL DECONTAMINATION FACTORS ACROSS OFFGAS TREATMENT COMPONENTS [2]

Component	Decontamination factor			
	Particulates	Volatilized Ru	NO ₂	NO
Cyclone	10	1	1	1
Venturi scrubber	100-600	10	2	1
Tube and shell condenser	10 ² -10 ³	2 X 10 ²	2	1
NO _x absorber	10	10	5	1
Drink fibre mist eliminator	10 ²	1	1	1
Packed spray tower	10 ³	10 ²	4	1
NO _x converter	2	4 X 10 ²	10 ²	10 ²
Ruthenium sorber:				
Silica gel	8	10 ³	1	1
Fe ₂ O ₃ on glass	2	(1 to 5) X 10 ²	1	1
Sintered metal filter	10 ³	1	1	1
HEPA filter	10 ³	1	1	1

表4-3-2 ルテニウムの除去率 (AVM)

TABLE XII. DECONTAMINATION FACTORS ACROSS VARIOUS COMPONENTS OF THE OFFGAS TREATMENT SYSTEM OF THE AVM PLANT [56]

Nuclide	Campaign No.	Decontamination factor			
		Calciner and melter	First scrubber	Condenser	Acid recovery column
Ru-106	1	3.2	2.3	255	650
	2	5.7	2.8	306	6440
Cs-137	1	9.6	8.4	420	24600
	2	16.5	5.3	404	7060
Ce-144	1	17.6	3.1	5130	72
	2	26.2	2.3	4240	307
Sr-90	1	20.3	24.7	6000	480
	2	33.8	28.0	3105	475

(参考文献)

- 〔1〕 豊島至ら, 「高レベル廃液ガラス固化プロセスにおけるFP挙動の基礎検討 - オフガススクラバ, フィルターでの除去 - 」, 日本原子力学会 昭和60年秋
- 〔2〕 J. D. Chistian and D. T. Pence, "Critical Assessment of Methods for Treating Airbone Effluents from High-Level Waste Solidification Processes," PNL-2486 (Jun. 1977)
- 〔3〕 J. A. Coste et al, "Vitrification of High Level Waste Solutions at Marcoule-France," European Nuclear Conference 79, Session Waste Management I (May. '79)

4-4 コンデンサでのルテニウムの挙動

項目	性質
1 ルテニウムの挙動	<p>(1) オフガス中の揮発性ルテニウムは、凝縮液に吸収される。</p> <p>(2) オフガス中の揮発性ルテニウムは、冷却され一部粉塵性ルテニウムに変わると考えられる。</p> <p>(3) オフガス中の粉塵性ルテニウムは、凝縮液により捕集される。</p> <p>(4) ルテニウム除去率への影響因子としては、液ガス比（凝縮液量と出口ガス量の比）、揮発性ルテニウムの気水分係数（凝縮液中とガス中のルテニウム濃度）が考えられる。</p>
2 ルテニウムの除去率	<p>(1) 揮発性ルテニウムに対する除去率として、図4-4-1に示す値が得られている。</p> <p>(2) 粉塵性ルテニウムに対する除去率としては、図4-4-2に示す値が得られている。</p> <p>(3) AVMでは、全ルテニウム（揮発性+粉塵性）に対する除去率として、表4-4-1に示す値が得られている。</p> <p>(4) WSEPでは、粉塵に対する除去率として30~800が得られている。[5]</p>

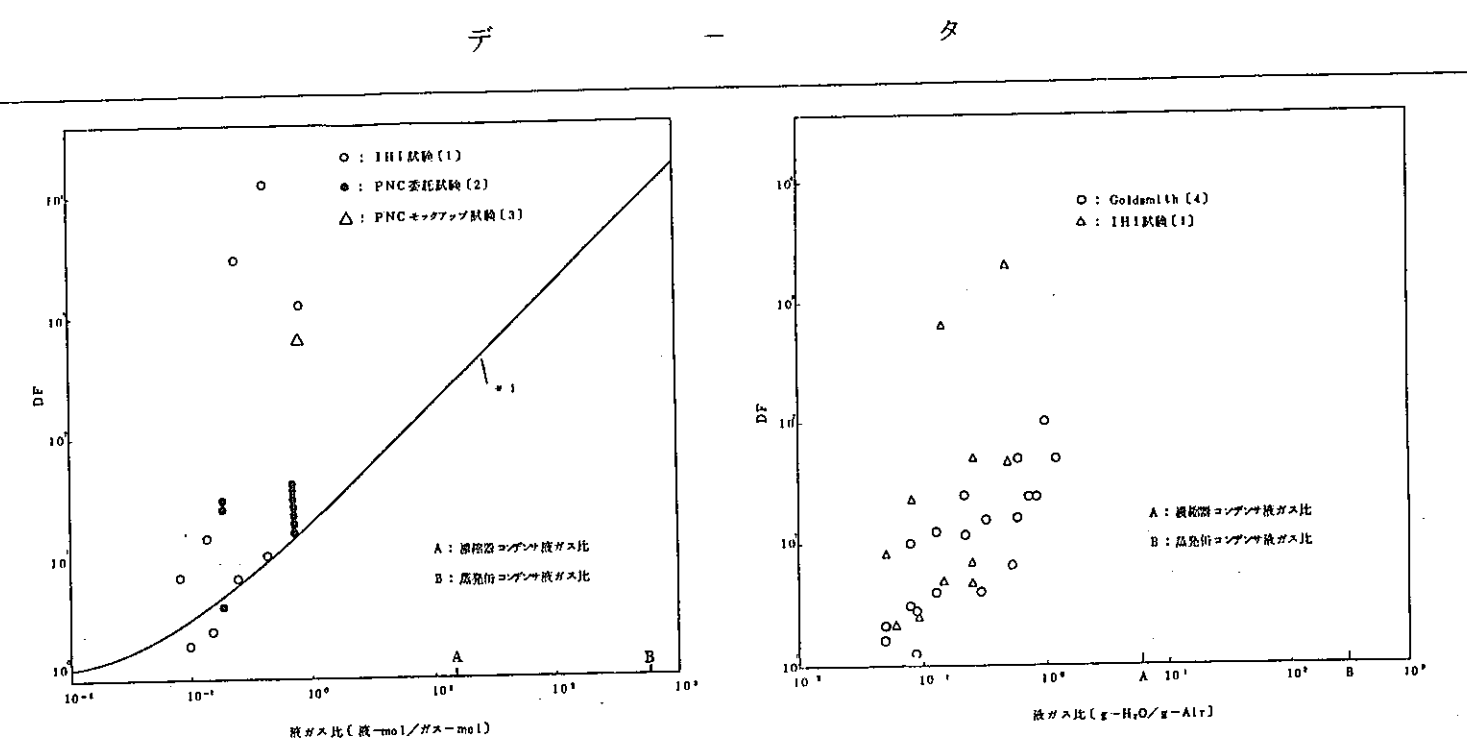


図4-4-1 揮発性Ruに対するDF

図4-4-2 ミスト及び粉塵に対するDF

*1 除去率の計算値、揮発性ルテニウムをRuO₄と仮定し、気水分係数を1.9.5として算出

表4-4-1 AVMでの実験値〔4〕

DECONTAMINATION FACTORS ACROSS VARIOUS COMPONENTS OF THE OFFGAS TREATMENT SYSTEM OF THE AVM PLANT

Nuclide	Campaign No.	Decontamination factor			
		Calciner and melter	First scrubber	Condenser	Acid recovery column
Ru-106	1	3.2	2.3	255	650
	2	5.7	2.3	306	6440
Cs-137	1	9.6	8.4	420	24600
	2	16.5	5.3	404	7060
Ce-144	1	17.6	3.1	5130	72
	2	26.2	2.3	4240	307
Sr-90	1	20.3	24.7	6000	480
	2	33.8	28.0	3105	475

(参考文献)

[1] IHI 「貯槽からのFP揮発試験」(1983)

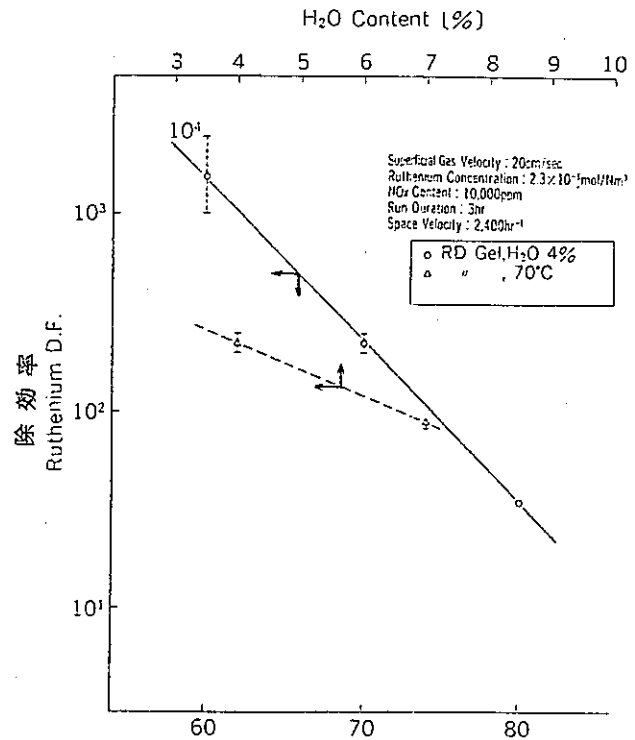
[2] PNC 「高放射性廃液固化処理に伴うオフガス処理試験(II)」PNC-ST118 80-1(1980)

[3] PNC ガラス固化モックアップ設備第8キャンペーンデータ

[4] Papault C, "Vitrification of fission product solutions at Marcoule"
Trans. ENS European Nuclear Conf. Hambg. 1979. P528
TANSAO31 1-666(1979)

[5] J. L. McElouly, et. al, "Evaluation of WSEP High Level Waste Solidification Process."
BNWL-1667 (1972)

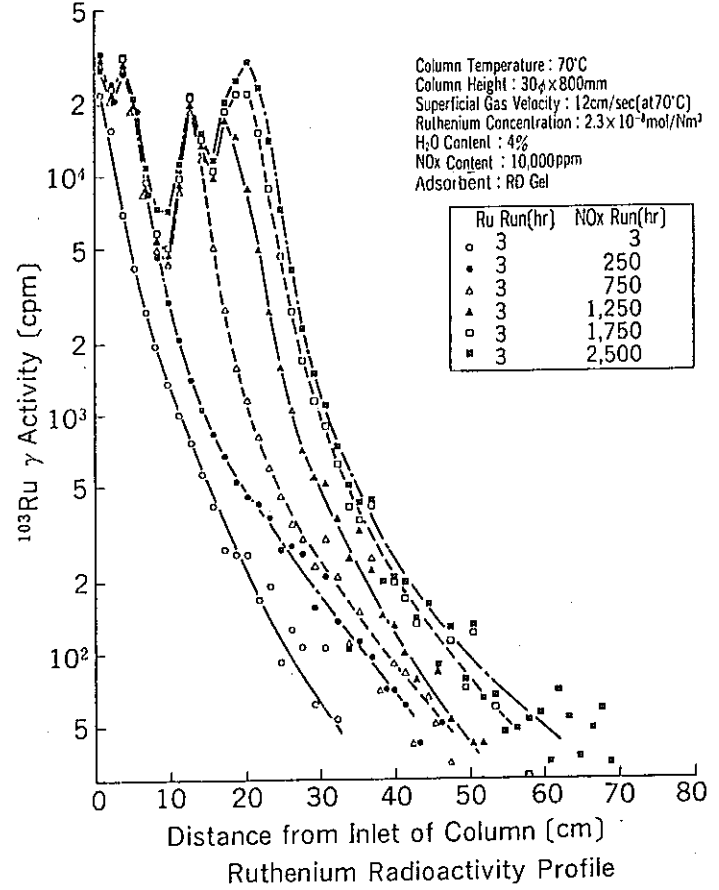
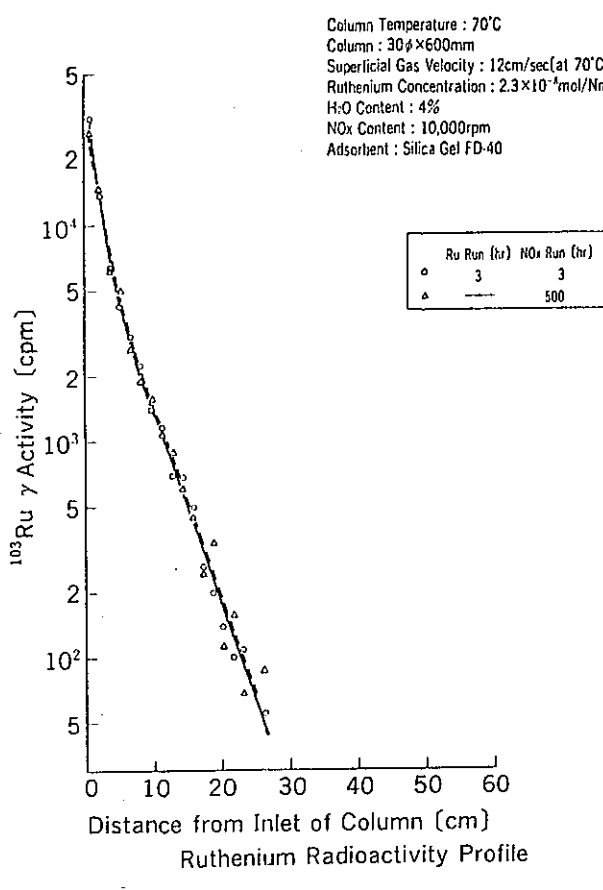
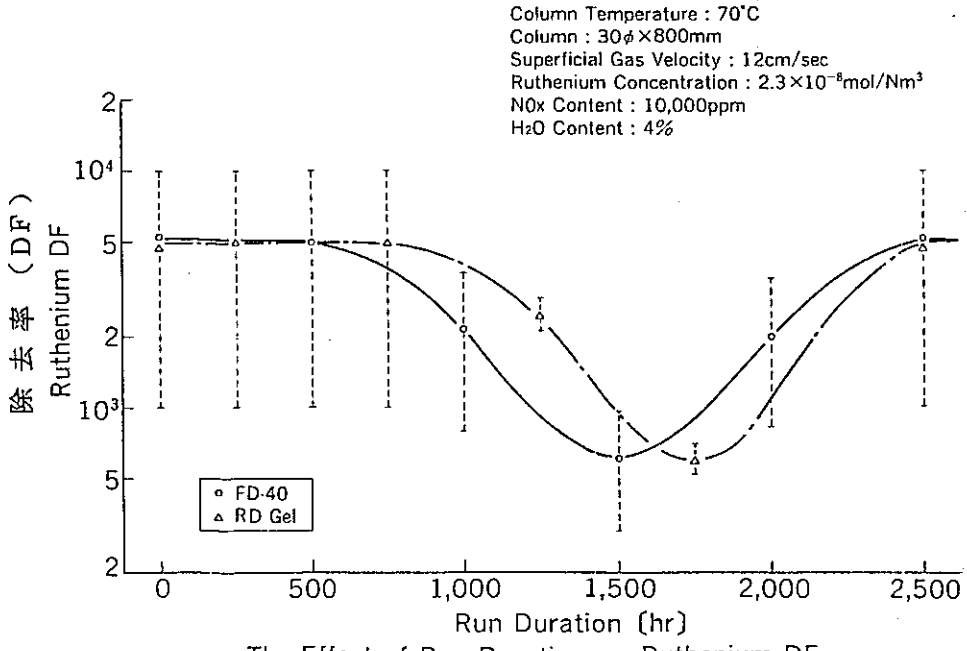
4-5 ルテニウム吸着塔でのルテニウムの挙動(2/5)

項目	性質	データ																								
	<p>(5) 温度の影響</p> <p>① シリカゲル吸着塔の吸着性能は、一般に温度が低い程高く、100℃又は、それ以上では急激に性能が低下する。 (表4-5-4 参照)</p> <p>(注) 低温の方が吸着性能が高くなるといっても、逆に、オフガス中の水分濃度の影響を受けるようになり、吸着性能が低下することがある。 (図4-5-2 参照)</p> <p>② 最適使用温度は、70℃である。</p> <p>(6) 水分濃度の影響</p> <p>① オフガス中の水分濃度は、低くすることが望ましい。 (図4-5-2 参照)</p> <p>② Newbyは、オフガス露点より高い温度で運転することを提案している。 (2)</p>	<p>表4-5-4 温度の吸着性能に及ぼす影響</p> <p>The Effect of Column Temperature on Ruthenium D. F. with FD-40 Silica Gel [6]</p> <table border="1" data-bbox="1736 541 2258 852"> <thead> <tr> <th>Column temperature (°C)</th> <th>Run Duration (hr)</th> <th>D. F.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="3">80</td> <td>0 ~ 1</td> <td>350</td> </tr> <tr> <td>1 ~ 2</td> <td>490</td> </tr> <tr> <td>2 ~ 3</td> <td>860</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">100</td> <td>0 ~ 1</td> <td>370</td> </tr> <tr> <td>1 ~ 2</td> <td>500</td> </tr> <tr> <td>2 ~ 3</td> <td>130</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">120</td> <td>0 ~ 1</td> <td>130</td> </tr> <tr> <td>1 ~ 2</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>2 ~ 3</td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table> <p>Column Height : 20cm Superficial Gas Velocity : 3cm/sec Ruthenium Concentration : 1.9×10^{-4} mol/l Feed Rate 10ml/hr</p>  <p>除効率 Ruthenium D.F.</p> <p>Column Temperature (°C)</p> <p>H₂O Content (%)</p> <p>Effect of Column Temperature and H₂O Content on Ruthenium D.F.</p> <p>① RD Gel, H₂O 4% △ " " 70°C</p> <p>Superficial Gas Velocity : 20cm/sec Ruthenium Concentration : 2.3×10^{-3} mol/l/m³ H₂O Content : 10,000ppm Run Duration : 3hr Space Velocity : 2,400hr⁻¹</p> <p>図4-5-2 温度と水分濃度の吸着性能に及ぼす影響 [6]</p>	Column temperature (°C)	Run Duration (hr)	D. F.	80	0 ~ 1	350	1 ~ 2	490	2 ~ 3	860	100	0 ~ 1	370	1 ~ 2	500	2 ~ 3	130	120	0 ~ 1	130	1 ~ 2	13	2 ~ 3	7
Column temperature (°C)	Run Duration (hr)	D. F.																								
80	0 ~ 1	350																								
	1 ~ 2	490																								
	2 ~ 3	860																								
100	0 ~ 1	370																								
	1 ~ 2	500																								
	2 ~ 3	130																								
120	0 ~ 1	130																								
	1 ~ 2	13																								
	2 ~ 3	7																								

4-5 ルテニウム吸着塔でのルテニウムの挙動(3/5)

項目	性質	データ																																														
	<p>(7) NO_x 濃度</p> <p>① ルテニウム吸着性能は、オフガス中のNO_x濃度に影響される。NO_x濃度が10,000ppm以下では吸着性能はよいが、それ以上になると性能は低下する。(図4-5-3参照)</p> <p>② ルテニウム吸着容量も、オフガス中のNO_x濃度に影響される。(図4-5-4参照)</p>	<p>Column: 30ϕ×600mm Space Velocity: 1,200hr⁻¹ Ruthenium Concentration: 1.2×10⁻⁶ or 2.3×10⁻⁶mol/Nm³ Run Duration: 3hr Adsorbent: Silica Gel FD-40 or RD Gel</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>H₂O Content (%)</th> <th>Column Temperature (°C)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>○</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>●</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>△</td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table> <p>The Effect of NO_x Content on Ruthenium DF</p>	H ₂ O Content (%)	Column Temperature (°C)	○	4	●	7	△	7	<p>△: 58年既取Ru吸着試験(通気時間711+) ○: 59年度 ()</p> <p>*ただしNoxOppmに同じでは、通気時間27時間で得られた最大Ru吸着塔を示した。</p>																																					
H ₂ O Content (%)	Column Temperature (°C)																																															
○	4																																															
●	7																																															
△	7																																															
	<p>(8) ガス線速度及び吸着剤層高の影響</p> <p>① シリカゲル吸着塔のルテニウム吸着性能は、オフガス線速度の小さい方が高く、又、吸着剤層高が大きい程、高くなることが知られている。(表4-5-5, 4-5-6参照)</p> <p>② 上記の傾向は、触媒塔と同様であり、SV(S:オフガス流量[Nm³/Hr]/V:充填層容量[m³])で整理することができる。つまり、SVの低下に伴ないRu吸着性能が向上するが、SVが一定の条件では、オフガス流速又は充填層容量(充填層高さ)による吸着性能への影響は少ない。</p>	<p>図4-5-3 NOX濃度の吸着性能に及ぼす影響 [6]</p> <p>表4-5-5 吸着層高さの吸着性能に及ぼす影響 [3]</p> <p>THE EFFECT OF COLUMN HEIGHT ON THE SORPTION OF RUTHENIUM FROM CALCINER OFF-GAS WITH GRADE 40 SILICA GEL</p> <p>Sorbent Temperature = 80°C Superficial Vapor Velocity = 04 ft/sec Mesh Size = ~ 12-40</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Bed Height (Inches)</th> <th>Number of Columns</th> <th>Off-Gas Time Through Silica Gel (Hr)</th> <th>D.F.'s</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="3">26</td> <td rowspan="3">1</td> <td>0-1</td> <td>343</td> </tr> <tr> <td>1-2</td> <td>107</td> </tr> <tr> <td>2-3</td> <td>214</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">52</td> <td rowspan="3">1</td> <td>0-1</td> <td>907</td> </tr> <tr> <td>1-2</td> <td>2297</td> </tr> <tr> <td>2-3</td> <td>1926</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">52</td> <td rowspan="3">1</td> <td>0-1</td> <td>2554</td> </tr> <tr> <td>1-2</td> <td>3053</td> </tr> <tr> <td>2-3</td> <td>1377</td> </tr> </tbody> </table>	Bed Height (Inches)	Number of Columns	Off-Gas Time Through Silica Gel (Hr)	D.F.'s	26	1	0-1	343	1-2	107	2-3	214	52	1	0-1	907	1-2	2297	2-3	1926	52	1	0-1	2554	1-2	3053	2-3	1377	<p>図4-5-4 最大Ru吸着量のNOX濃度依存性 [5]</p> <p>表4-5-6 ガス線速度の吸着性能に及ぼす影響 [3]</p> <p>THE EFFECT OF SUPERFICIAL VAPOR VELOCITY ON THE SORPTION OF RUTHENIUM FROM CALCINER OFF-GAS WITH GRADE 40 SILICA GEL</p> <p>Sorbent Height = 26 inches Sorbent Temperature = 80°C Mesh Size = ~ 12-40</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Superficial Vapor Velocity (ft/sec)</th> <th>Off-Gas Time Through Silica Gel (Hr)</th> <th>D.F.'s</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="3">04</td> <td>0-1</td> <td>343</td> </tr> <tr> <td>1-2</td> <td>107</td> </tr> <tr> <td>2-3</td> <td>214</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">07</td> <td>0-1</td> <td>88</td> </tr> <tr> <td>1-2</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>2-3</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>	Superficial Vapor Velocity (ft/sec)	Off-Gas Time Through Silica Gel (Hr)	D.F.'s	04	0-1	343	1-2	107	2-3	214	07	0-1	88	1-2	5	2-3	2
Bed Height (Inches)	Number of Columns	Off-Gas Time Through Silica Gel (Hr)	D.F.'s																																													
26	1	0-1	343																																													
		1-2	107																																													
		2-3	214																																													
52	1	0-1	907																																													
		1-2	2297																																													
		2-3	1926																																													
52	1	0-1	2554																																													
		1-2	3053																																													
		2-3	1377																																													
Superficial Vapor Velocity (ft/sec)	Off-Gas Time Through Silica Gel (Hr)	D.F.'s																																														
04	0-1	343																																														
	1-2	107																																														
	2-3	214																																														
07	0-1	88																																														
	1-2	5																																														
	2-3	2																																														

4-5 ルテニウム吸着塔でのルテニウムの挙動(4/5)

項目	性質	データ																				
	<p>(9) 運転時間の影響</p> <p>① 長時間にわたり運転を行なうと、ルテニウム吸着分布は吸着塔の下流側へ平行に移動する傾向が認められる。</p> <p>しかし、長期運転後には移動巾は減少する。(図4-5-5参照)</p> <p>② 吸着分布の移動を考慮した吸着塔では、長期間にわたり安定した吸着性能が得られている。(図4-5-7参照)</p> <p>(10) 吸着したルテニウムの脱離</p> <p>① ルテニウムを吸着した充填層に、NO_xを含むガスを通して吸着分布の移動は観察されなかった。(図4-5-6参照)</p>	 <p>Column Temperature: 70°C Column Height: 30φ×800mm Superficial Gas Velocity: 12cm/sec(at70°C) Ruthenium Concentration: 2.3×10⁻⁴mol/Nm³ H₂O Content: 4% NO_x Content: 10,000ppm Adsorbent: RD Gel</p> <table border="1"> <tr><th>Ru Run(hr)</th><th>NO_x Run(hr)</th></tr> <tr><td>○</td><td>3</td></tr> <tr><td>●</td><td>250</td></tr> <tr><td>▲</td><td>750</td></tr> <tr><td>△</td><td>1,250</td></tr> <tr><td>□</td><td>1,750</td></tr> <tr><td>■</td><td>2,500</td></tr> </table> <p>Distance from Inlet of Column [cm] Ruthenium Radioactivity Profile</p> <p>Figure 4-5-5 長期運転時の吸着分布 [6]</p>  <p>Column Temperature: 70°C Column: 30φ×600mm Superficial Gas Velocity: 12cm/sec(at 70°C) Ruthenium Concentration: 2.3×10⁻⁴mol/Nm³ H₂O Content: 4% NO_x Content: 10,000rpm Adsorbent: Silica Gel FD-40</p> <table border="1"> <tr><th>Ru Run (hr)</th><th>NO_x Run (hr)</th></tr> <tr><td>○</td><td>3</td></tr> <tr><td>△</td><td>500</td></tr> </table> <p>Distance from Inlet of Column [cm] Ruthenium Radioactivity Profile</p> <p>Figure 4-5-6 吸着したルテニウムの安定性 [6]</p>  <p>Column Temperature: 70°C Column: 30φ×800mm Superficial Gas Velocity: 12cm/sec Ruthenium Concentration: 2.3×10⁻⁴mol/Nm³ NO_x Content: 10,000ppm H₂O Content: 4%</p> <p>除去率 (DF) Ruthenium DF</p> <p>Run Duration (hr)</p> <p>The Effect of Run Duration on Ruthenium DF</p> <p>Figure 4-5-7 長期運転時の除去率 [6]</p>	Ru Run(hr)	NO _x Run(hr)	○	3	●	250	▲	750	△	1,250	□	1,750	■	2,500	Ru Run (hr)	NO _x Run (hr)	○	3	△	500
Ru Run(hr)	NO _x Run(hr)																					
○	3																					
●	250																					
▲	750																					
△	1,250																					
□	1,750																					
■	2,500																					
Ru Run (hr)	NO _x Run (hr)																					
○	3																					
△	500																					

4-5 ルテニウム吸着塔でのルテニウムの挙動 (5/5)

項 目	性 質	デ - タ			
	<p>(1) シリカゲル吸着剤の使用条件及び性能</p> <p>① PNCで確立した使用条件は次のとおりである。</p> <p>温 度 : 70℃</p> <p>ガス線速度 : 12 cm/sec</p> <p>充填層高さ : 表4-5-7参照</p> <p>水分濃度 : 4%以下</p> <p>NOx濃度 : 10000 ppm 以下</p> <p>② 性 能</p> <p>除去率(DF) $\geq 10^3$</p> <p>吸着容量 約 5 mg/g シリカゲル</p>	<p style="text-align: center;">表4-5-7 充填層高さの算出式 (6)</p> <p style="text-align: center;">Table 2-5 The Effect of Column Height on Run Duration</p> <table border="1" data-bbox="1537 514 2733 808"> <tr> <td data-bbox="1537 514 1694 808">RD Gel</td> <td data-bbox="1694 514 2347 808"> $H_1 = 11.37 + 1.24 \times 10^{-2} \cdot T_1 - 7.53 \times 10^{-8} \cdot T_1^2 - 6.67 \times 10^{-10} \cdot T_1^3$ $H_2 = 29 + 10^{-3} \cdot T_2$ </td> <td data-bbox="2347 514 2733 808"> H_{1-2} : Column Height(cm) T_{1-2} : Run Duration (hr) $T_1 = 3 \sim 2,500$ $T_2 > 2,500$ </td> </tr> </table> <p style="text-align: right;">注) SV一定の条件で、ガス線速度と充填層高さを変えることが可能である。又、充填層高さは、NOX等による被毒を考慮して十分な余裕を取ることに。</p> <p>(参考文献)</p> <p>[1] "Control of Semivolatile Radionuclides in gaseous Effluents at Nuclear Facilities," IAEA Technical Reports Series No.220.</p> <p>[2] B. J. Newby and V. H. Barnes, "Volatile Ruthenium Removal from Calciner Off-Gas Using Solid Sorbents," ICP-1078(1975)</p> <p>[3] Elliott M. N., "Fixation of Radioactive Waste in glass," U.K. Atomic Energy Res. Estab., Harwell, Rep AERE-R4098(1962)</p> <p>[4] "Alternatives for managing Wastes from Reactors and Post-fission Operation in the LWR Fuel Cycle." ERDA-76-43 (1976)</p> <p>[5] 「ルテニウム吸着に関する試験(II)」, PNC-ST107, 84-01(2)</p> <p>[6] 「高放射性廃液固化処理に伴うオフガス処理試験(IV)」, PNC-SJ118, 82-02(1982)</p>	RD Gel	$H_1 = 11.37 + 1.24 \times 10^{-2} \cdot T_1 - 7.53 \times 10^{-8} \cdot T_1^2 - 6.67 \times 10^{-10} \cdot T_1^3$ $H_2 = 29 + 10^{-3} \cdot T_2$	H_{1-2} : Column Height(cm) T_{1-2} : Run Duration (hr) $T_1 = 3 \sim 2,500$ $T_2 > 2,500$
RD Gel	$H_1 = 11.37 + 1.24 \times 10^{-2} \cdot T_1 - 7.53 \times 10^{-8} \cdot T_1^2 - 6.67 \times 10^{-10} \cdot T_1^3$ $H_2 = 29 + 10^{-3} \cdot T_2$	H_{1-2} : Column Height(cm) T_{1-2} : Run Duration (hr) $T_1 = 3 \sim 2,500$ $T_2 > 2,500$			