

# 高レベル放射性廃液の固化処理工程における ルテニウムの挙動と捕集法 (文献調査)

Process Behavior and Control of Ruthenium in the Solidification  
of High-Level Liquid Waste (Literature Survey)

Nov. 1978

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

TOKAI WORKS

POWER REACTOR & NUCLEAR FUEL DEVELOPMENT CORPORATION

複製あるいは入手については、下記にお問い合わせください。

茨城県那珂郡東海村 〒319-11

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所技術部研究管理課 ☎東海(02928) 2-1111内線238

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

Enquiries about copyright and reproduction should be adressed to;

Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation,

Tokai, Ibaraki, Post No 319-11, Japan .

PNCT842-78-02

1978年11月20日

高レベル放射性廃液の固化処理工程における  
ルテニウムの挙動と捕集法（文献調査）

Process Behavior and Control of Ruthenium in the Solidification  
of High-Level Liquid Waste (Literature Survey)

技術部廃棄物処理開発室

実施責任者 角田直己

報告者 財津知久

佐々木憲明

永木裕

期間 1978年8月～10月

概要 高レベル放射性廃液の固化処理工程において、オフガス処理上ルテニウムの揮発は最も重大な問題の一つであり、各国ともそれを抑制する固化処理条件あるいはオフガス処理システムでの捕集法について詳細に研究しているようである。

本報は、我国における固化処理技術の研究開発に資するため、ルテニウムの揮発、分解、沈着、捕集法および基礎物性などについて文献調査した結果をまとめたものである。

## 目 次

1	目 的	1
2	緒 言	1
3	再処理工程におけるルテニウムの挙動	3
4	硝酸溶液の蒸発中におけるルテニウムの挙動	5
5	高温プロセスにおけるルテニウムの挙動	15
6	ルテニウムの析出挙動	24
7	ルテニウム酸化物の物理的および化学的性質	29
8	固化処理プロセスにおけるルテニウムの揮発挙動とその制御	39
9	オフガス処理システムにおけるルテニウムの除去	67
10	ルテニウム吸着剤の特性	80
11	総 括	101
	参 考 文 献	102

## 1. 目 的

高レベル放射性廃液の処理処分方法の1つとして、廃液の固化体への変換が各国で盛んに研究開発されているが、この工程中に揮発するルテニウムは量および activity とも高く、また有毒性でもあることからオフガス処理で確実に除去することが必要であると言われている。本報では文献調査により、各固化処理工程中におけるルテニウムの挙動の把握、および各国で研究開発されているオフガス処理（ルテニウム除去）法の紹介を行い、今後の研究開発の参考となるようにまとめた。

## 2. 緒 言

使用済燃料からプルトニウムおよび未燃焼のウランを回収するための再処理工程では、高レベル放射性廃液（HLLW）が発生するが、このHLLWを安全に処理、処分するためには浸出性の小さな安定な固化体に変換する必要がある。現在各国で開発されている固化プロセスの多くは<sup>(1)</sup> HLLWの蒸発および脱硝を含む。従って水蒸気およびNO<sub>x</sub>が主なオフガスとして発生するほか、放射性物質も微粉あるいは揮発物として若干量オフガス中に随伴される<sup>(1)~(5)</sup>。これらの放射性物質は固化プロセスによって成分も異なるが、いずれの固化プロセスでHLLWを処理しても、放射能的にみて最も問題となるのがルテニウムである。このルテニウムは固化処理の高温プロセスで揮発する唯一のFPであるといわれており<sup>(6)~(8)</sup>、揮発したルテニウムについてはオフガス処理系で完全に除去する必要がある<sup>(\*)1</sup>。

核分裂により生成するルテニウムの放射性同位体には、<sup>97</sup>Ru（半減期：2.8 day）<sup>(9)</sup>、<sup>103</sup>Ru（40 day）<sup>(9)</sup>、<sup>105</sup>Ru（4.4 hour）<sup>(9)</sup>、<sup>106</sup>Ru（1 year）などがあるが、固化処理工程で問題となるのは半減期の長い<sup>106</sup>Ru<sup>(6)~(7)</sup>である。HLLW中にはかなりの<sup>106</sup>Ruが含まれており、米国における7.5MTU/dayの再処理プラントでは、 $1.9 \times 10^6$  Ciの<sup>106</sup>Ruが毎日固化処理されるであろうと報告されている<sup>(8)(\*)2</sup>。

---

（\*1）ルテニウムは多くの原子価をとり、溶液で容易に錯塩を生ずるため、再処理工程で一つの方法で回収することは困難である。従ってルテニウムはHLLW中に含まれ、固化処理工程中で回収除去する必要がある。

---

（\*2）我が国の動燃再処理工場を例にとれば処理の対象となる使用済燃料（4%濃縮ウラン、28,000MWD/t、180日冷却）1 t中には<sup>106</sup>Ruが $7.1 \times 10^4$  Ci、<sup>103</sup>Ruが $4.1 \times 10^4$  Ci含まれ<sup>(9)(10)</sup>、再処理後5年冷却したHLLW中には $1.92 \times 10^1$  Ci/lのルテニウムが含まれると推定される<sup>(11)</sup>。HLLWを500l/dayで固化処理するとすれば $9.6 \times 10^3$  Ciのルテニウムが問題となる。

ところで固化処理プロセスの中でも、最もルテニウムの揮発が少ないと言われている流動床仮焼法では、ケロシンによる炉内燃焼により温度を 500℃ にした場合、揮発率が  $2 \times 10^{-3}$  % 程度に制御できると言われており、この条件下では 30 Ci/day の  $^{106}\text{Ru}$  がオフガス中に随伴されることになる。しかし The Final Safety Analysis Report<sup>(\*)3)</sup> では、 $^{106}\text{Ru}$  の固化プラントから環境への放出量として 4.6 mCi/day を望ましい値として提出しており、固化処理工程で発生する  $^{106}\text{Ru}$  については、オフガス処理系でこの値以下まで濃度を下げる必要があると言われている<sup>(7)</sup>。

一般的には、固化処理プロセスでのルテニウムの揮発量が多い場合、オフガス処理系に多くの負荷がかかりコスト的にも高いものになる。従ってできるだけルテニウムの揮発をおさえることも重要な問題である。ルテニウムの揮発は種々のパラメーターに依存するといわれている。たとえば、固化処理プロセスが酸化性雰囲気の場合は 80% の揮発率であるが、還元性雰囲気になると 1% 以下におさえられると報告されている<sup>(1)</sup>。

また、オフガス処理操作あるいはメンテナンス上でのルテニウムの問題点は、配管への沈着による閉塞にあるとの報告もあり、ルテニウムの揮発挙動を調べると同時に、ルテニウムの沈着挙動についても知ることが重要である。<sup>(1)(6) (12) (13)</sup>

以上のことから本報では、HLLW の固化処理工程中およびオフガス処理系におけるルテニウムの挙動、ならびにトラップ方法について調査した結果を報告する。また固化処理に関連するプロセスにおけるルテニウムの挙動についても若干紹介する。

---

(\*)3) Barnwell Nuclear Fuel Plant Separations Facility Final Safety Analysis Report.

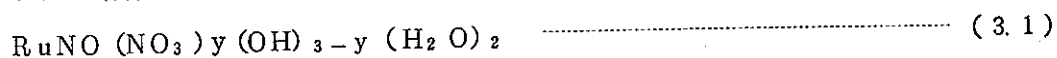
### 3. 再処理工程におけるルテニウムの挙動

使用済み燃料は通常硝酸で溶解され、その後の抽出分離工程でウランおよびプルトニウムが核分裂生成物質 (FP) から分離される。このFPは最終的には高レベル廃液処理系へ送られ貯蔵される。<sup>(10)</sup> HLLW 中には事実上 100% の FP が存在し、それは不溶性および水溶性の両相に分布していると考えられている。<sup>(2)</sup>

金属ルテニウムあるいは二酸化ルテニウム (RuO<sub>2</sub>) は硝酸溶液中ではほとんど溶解しないといわれ、LMFBR 酸化物燃料に関する研究でも、ルテニウムの半分以上は硝酸中で不溶のままであると報告されている。<sup>(6)</sup> 従ってルテニウムは水溶性および不溶性の両相に存在すると考えてよいだろう。

硝酸溶液中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する。<sup>(\*)</sup> Brown らの研究報告を引用した文献によれば、硝酸溶液中に溶解しているルテニウムは RuNO-ニトラト錯体、RuNO-ニトロ錯体と錯体でないもの (例えば RuNO イオン、Ru (IV), RuORu (VI)) が主要な化合物である。しかし、その大半は RuNO-ニトラト錯体で、これと平衡関係にある RuNO-ニトロ錯体がニトラト錯体とともに重要なものである。

ニトラト錯体の一般形は次式のように示され、



y = 1, 2, 3 に従ってモノ、ジ、トリニトラト錯体と呼ばれている。<sup>(15)</sup>

一方ニトロ錯体は主としてジニトロ錯体 (RuNO(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>OH) として存在する。<sup>(10)</sup> これらルテニウム化合物の平衡組成は全 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度に依存するといわれており、<sup>(6)</sup> その例として文献(6)に紹介されている Amavis らの結果を Table 3.1 に示す。<sup>(\*)</sup>

---

(\*) 4) Brown, P.G.M., Fletcher, J.M., Hardy, C.T., Kennedy, J., Scargill, D., Wain, A.G., and Woodhead, J.L. (1958) Proceedings of the Second United Nations Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy 17, 118.

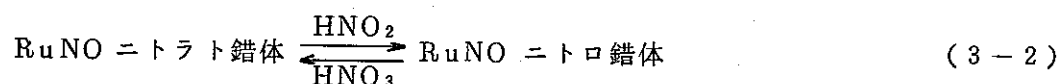
---

(\*) 5) R. Amavis, J.M. Blum, J.J. Jaumier, and J.L. Verot, Introduction to the Study of the Physico-Chemical Behavior of Radio Ruthenium Contained in Radio-active Waste, EUR-4481f (1970)

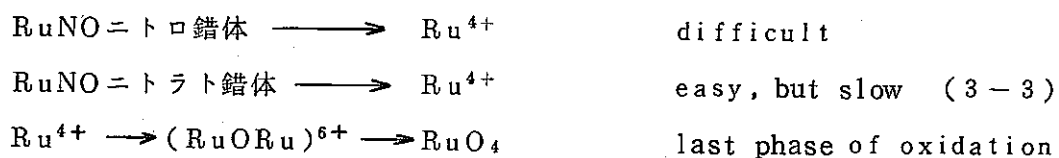
TABLE 3.1  
 FRACTION OF RUTHENIUM FORMS OF DIFFERENT  
 NITRATO COMPLEXES OF RuNO AT EQUILIBRIUM  
 IN SOLUTIONS OF HNO<sub>3</sub> AT 20°C (Ru ~0.1M)<sup>(6)</sup>

HNO <sub>3</sub> (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

硝酸溶液中におけるニトロ錯体とニトラト錯体の平衡反応は次式によって示されている。<sup>(15)</sup>



RuNO ニトロ錯体は RuNO ニトラト錯体に比べてかなり安定であるといわれており、強酸化剤の存在下では（例えば 9 M 以上の沸騰硝酸）、ニトロシル化合物は次式の反応で酸化すると考えられている。<sup>(15)</sup>



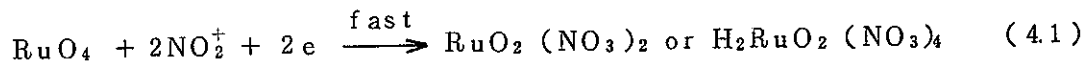
このような硝酸中でのルテニウムの挙動のちがいは、HNO<sub>2</sub>濃度の違いに起因するらしい。<sup>(15)</sup>



#### 4. 硝酸溶液の蒸発中におけるルテニウムの挙動

F P を含む廃液は、貯蔵に対する経済性のためや、硝酸の再利用のために蒸発、濃縮される。蒸発の初期段階ではルテニウムの揮発はほとんどみられないが、溶液が濃縮されるに従って ( $\text{HNO}_3 > 8\text{M}$ )、ルテニウムの揮発が観察されている。濃縮中のルテニウムの総揮発量は濃縮器中の酸濃度および酸の滞留時間に依存するといわれている。<sup>(6)</sup>

ルテニウムの揮発は  $\text{RuO}_4$  の形で起ると考えられている。Wilson<sup>(16)</sup> は、空気のないときあるいは  $\text{N}_2$  を流しているとき蒸留水中に  $\text{RuO}_4$  のスペクトルを観察した。空気の存在下ではこの  $\text{RuO}_4$  のスペクトルはなく、未知の物質のスペクトルが時間とともに変わっていくと報告している。Ortins de Bettencourt<sup>(15)</sup> によると、同様な挙動を Fletcher らも観察しており、この経時変化は  $\text{NO}_2^+$  による  $\text{RuO}_4$  の急激な分解であるとしている。



Wilson<sup>(9)</sup> は大気中において硝酸 (5M~13M) の蒸留挙動を調べたところ、ルテニウムの揮発はボイラー中の酸性度に依存するが、蒸留中のルテニウムの初期揮発速度はかなりおそく、平衡値に達するには5時間程度を要すると報告している。Fig.4.1 は、平衡値 (5時間) での揮発量のボイラー中の初期酸濃度に対する依存性を示したものである。硝酸濃度の増大はルテニウムの揮発量の増加をもたらす結果が得られており最高2%程度揮発することがわかる。

また彼は、蒸留中におけるルテニウムの揮発を抑制する還元剤の影響についても調べた。NaNO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, tributyl phosphate in Soltrol 170 (an odorless kerosine, Phillips Petroleum Co.) の影響をそれぞれ Fig.4.2, Fig.4.3, Fig.4.4 に示す。

これらの効果は、NO<sub>2</sub><sup>+</sup> あるいは HNO<sub>2</sub> が RuO<sub>4</sub> を還元するためであると考えられている。NaNO<sub>2</sub> は溶存酸素量以上の添加で効果をあらわしており、その添加により NO<sub>2</sub><sup>+</sup> が生成しその結果ルテニウムの揮発が抑制されると考えられている。同様に NO<sub>2</sub> では、NO<sub>2</sub> と HNO<sub>3</sub> との反応により HNO<sub>2</sub> が生成し、tributyl phosphate in Soltrol 170 ではこれが HNO<sub>3</sub> を分解して HNO<sub>2</sub> を生成し、結果的にルテニウムの揮発を抑制する。

Ortin de Bettencourt<sup>(15)</sup> は、文献調査の結果、ルテニウムの揮発に影響を及ぼす因子として次の9項目を挙げている。

##### (1) 温度

Ortin de Bettencourt<sup>(15)</sup> によると Clark<sup>(\*6)</sup> らは多くの硝酸塩を含んだ溶液中で、

(\*6) Clark, et al., ORNL-TM-1584 (1966).

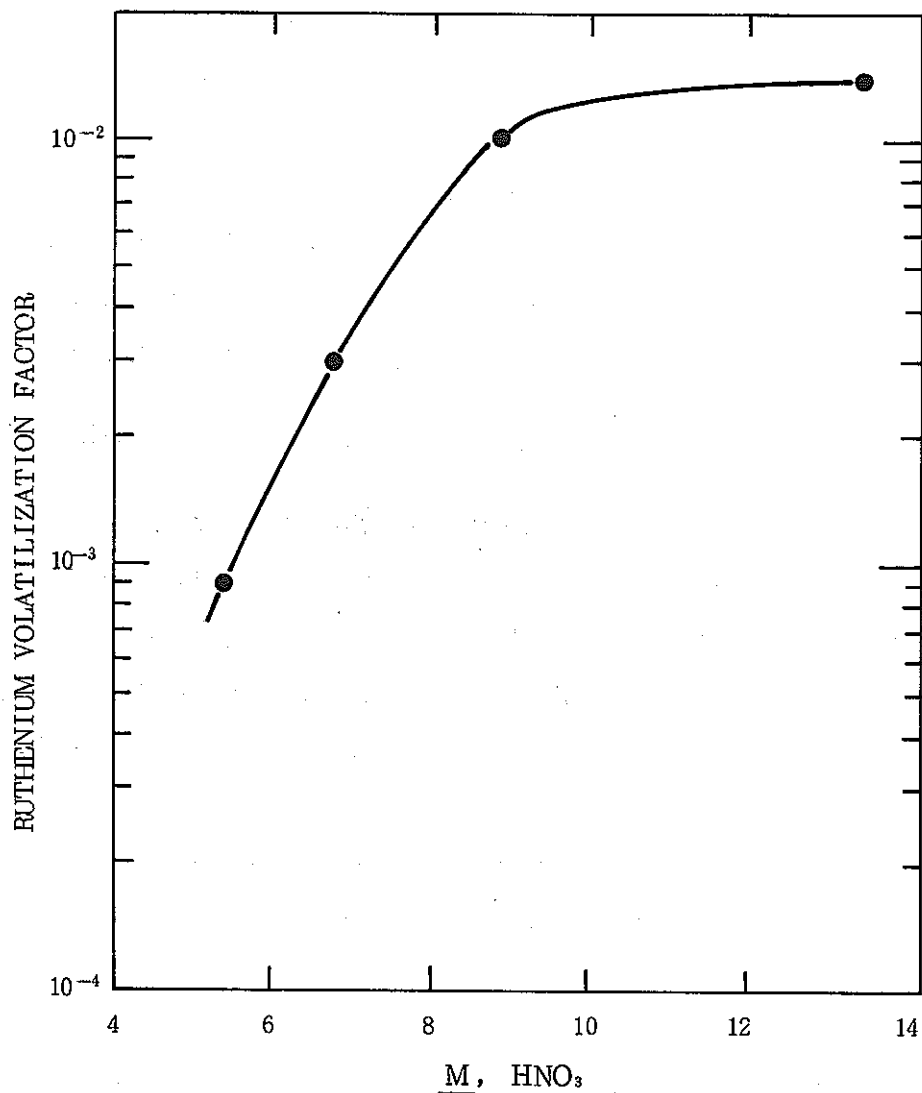


Fig. 4.1 Effect of Acid Concentration on Ruthenium Volatility from Distilling Nitric Acid Solutions.<sup>(16)</sup>

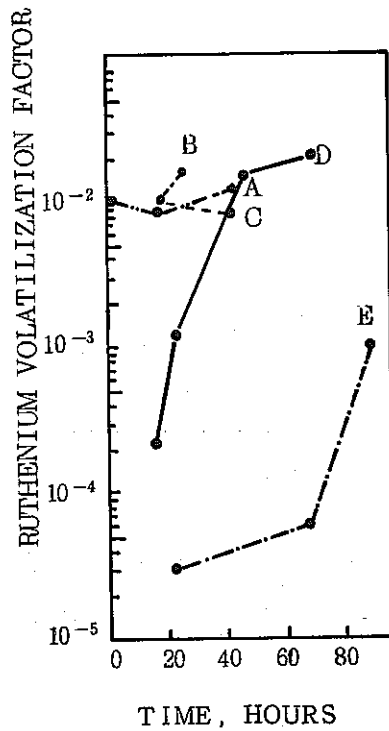


Fig. 4.2 Effect of sodium nitrite in suppressing volatilization<sup>(16)</sup>

Boiler charged with 200 ml. of 8M HNO<sub>3</sub>, 1 gram/liter of yellow salt, 2ml. of fission product-nitric acid solution, and NaNO<sub>2</sub>.

	NaNO <sub>2</sub> , G./L.	HNO <sub>3</sub> , M	
		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 <sup>a</sup>	2.34	10.1
E	6.90 <sup>b</sup>	2.79	10.1

<sup>a</sup>0.2g./l. effective NaNO<sub>2</sub>.

<sup>b</sup>2.4g./l. effective NaNO<sub>2</sub>.

Acid concentrations are those found in final samples.

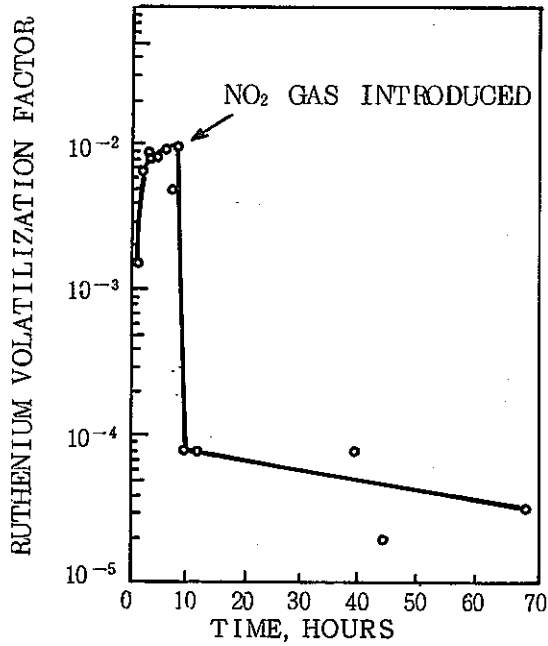


Fig. 4.3 Effect of nitrogen dioxide<sup>(16)</sup>

Boiler charged with 250 ml. of 8M HNO<sub>3</sub>, 1.5M NaNO<sub>3</sub>, product - nitric acid solution  
 1 gram/liter of yellow salt, 2 ml. of fission product-nitric acid solution. 2.4±0.1M HNO<sub>3</sub> in distillate NO<sub>2</sub> introduced into system after 8 - hour sample

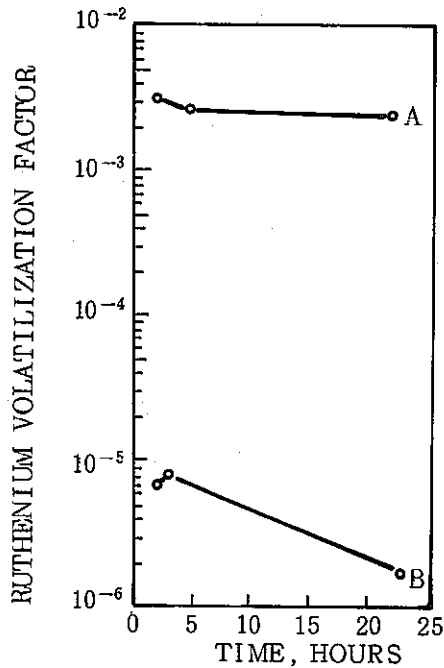


Fig. 4.4 Effect of tributyl phosphate in Soltrol 170<sup>(16)</sup>

Boiler charged with 300 ml. of 7.4M HNO<sub>3</sub>, 0.09M NaNO<sub>3</sub>, 0.5 gram of yellow salt, 3 ml. of fission product-nitric solution

- A. Control, no additive
- B. 50 ml. of 30 wt. % TBP-Soltrol 170 added

蒸留の終了段階にルテニウムの揮発が温度とともに増大するのを観察している。

(2) 溶液中のルテニウムの化学形態

$\text{RuNO}$  グループはかなり安定で、 $\text{RuO}_4$ への酸化は他のRu化合物よりも遅く、同じRuNOグループではニトロ錯体の方が、ニトラト錯体よりも $\text{RuO}_4$ へは酸化されにくい。

(3) 酸性度

酸性度が高いときはルテニウムの揮発量も大きい。

(4) 硝酸塩濃度

硝酸塩濃度が高いときはルテニウムの揮発を抑制する。

(5) ガスの percolation

ルテニウムの揮発を促進する。

(6) 蒸留圧

研究者により結果が異なりその依存性は定かでない。

(7) 蒸留速度

蒸留速度の増加はルテニウムの揮発を促進する様である。

(8) 溶液の新旧

古い溶液の方がルテニウムの揮発は少ない。

(9) 還元剤の添加

◦ Phosphate and Hypophosphate

◦ Sugar

◦  $\text{NaNO}_2$

◦ NO or  $\text{NO}_2$

◦ HCHO

などが研究されている。

Ortin de Bettencourt<sup>(15)</sup> らは、硝酸溶液の蒸留中にルテニウムの揮発に影響を与える因子として(1)温度、(2)蒸留圧、(3)溶液中のルテニウムの化学形態、(4)ガスの percolation、(5)酸性度、(6)硝酸塩 (FPの硝酸塩および $\text{NaNO}_3$ として添加)の濃度、について調べ次の様に報告している。

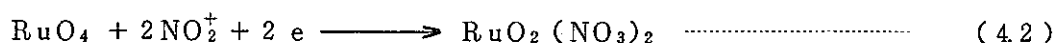
◦ 硝酸塩を含みガスの溶液内通過がない場合は、溶液の沸点はルテニウムの最終的揮発量には影響を及ぼさない。(101° ~ 121°C)

◦ 蒸留圧の違いに関しては、760mm Hgと200mm Hgではルテニウムの揮発に影響を及ぼさない。

◦  $\text{RuNO}$ -ニトラト錯体と $\text{RuCl}_3$ では、 $\text{HNO}_3$ が8M以上でルテニウムの揮発に顕著な

違いはない。

(4)(5)(6)の影響は Fig. 4.5 に示されている。横軸は蒸留液の容積で示してあるが、ボイラ中の酸性度とも考えられる。この図からタイプは4つに分類されることがわかる。ボイラ中の酸性度は蒸発により増加する。そして、1.2 M まではボイラ中の酸性度の増加に従ってルテニウムの揮発も増大する ( $\alpha$  曲線)。しかし1.2 M 以上では、 $\text{NO}_2^+$  によって形成された  $\text{RuO}_4$  が急激に次式により分解される。



これにより1.2 M 以上ではルテニウムの揮発が抑制される傾向が出てくる。硝酸塩の添加は  $\text{NO}_2^+$  の生成を促進し、従ってルテニウムの揮発をおさえている ( $\gamma$  曲線)。またガスの percolation はルテニウムの揮発を促進するが、これは生成された  $\text{RuO}_4$  を蒸留水中に運ぶ役目であると考えられる。

WSEP のオフガス処理プロセスには蒸留操作が含まれているが、これに関連した文献調査および実験から、Owzarski<sup>(17)</sup>らは次のような結果を報告している。

- (1) 水溶液中における様々な条件下での  $\text{RuO}_4$  分圧は Fig. 4.6 で示されるように、一般的には温度の増加に伴ない  $\text{RuO}_4$  分圧も上昇する。また同じ規定度では、酸よりも塩としての溶液の方が  $\text{RuO}_4$  の分圧は高い。
- (2) 種々の条件下において蒸発を行ったときの  $\text{RuO}_4$  の揮発率は、Fig. 4.7 に示すようになる。揮発は蒸留水中の酸性度に対して示しているが、蒸留水中の酸性度が 1.0~0.6 N の間では、ルテニウムの揮発に影響を与える因子は蒸留水中の酸性度よりも、濃縮器の酸化ポテンシルの方である。

なお Fig. 4.7 にも示されているが、還元剤の添加効果の一覧表が Table 4.1 である。

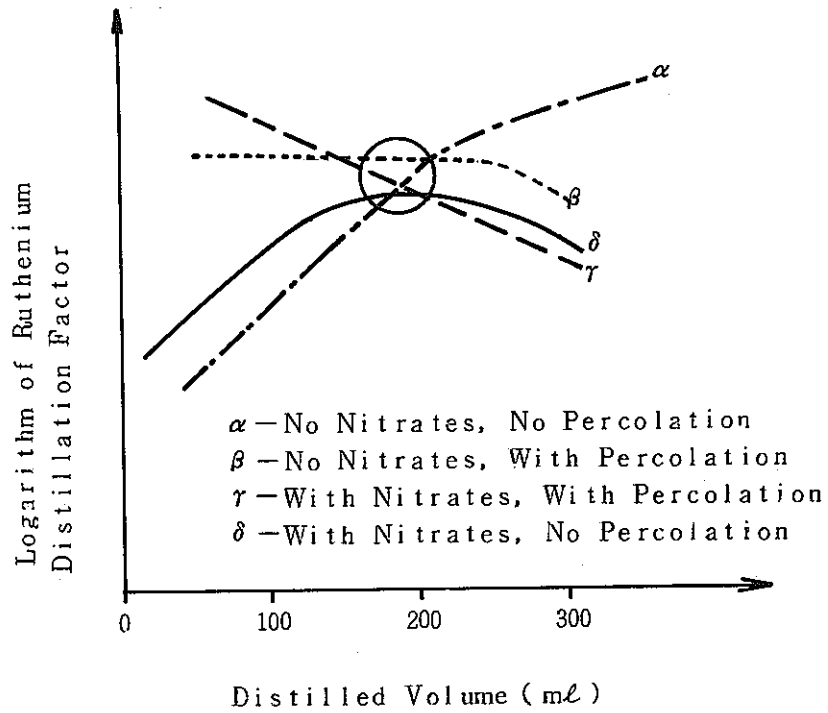


Fig. 4.5 RUTHENIUM VOLATILITY IN NITRIC SOLUTION<sup>(15)</sup>

Logarithm of Distillation Factor as a Function of  
 Distilled Volume for Initial Nitric Concentrations  
 of about 8 M.

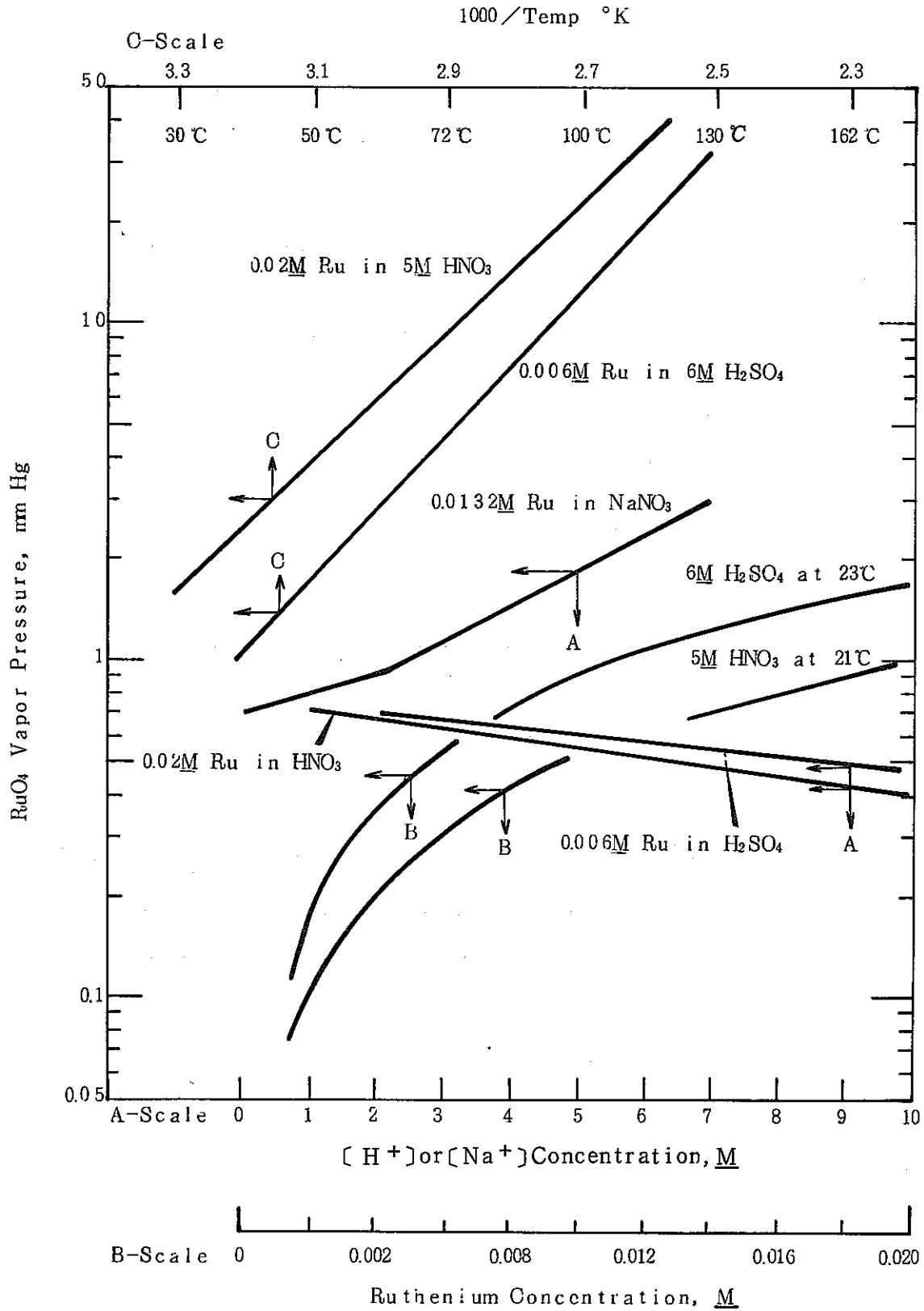


FIG. 4.6 RuO<sub>4</sub> Vapor Pressure from Solutions<sup>(17)</sup>



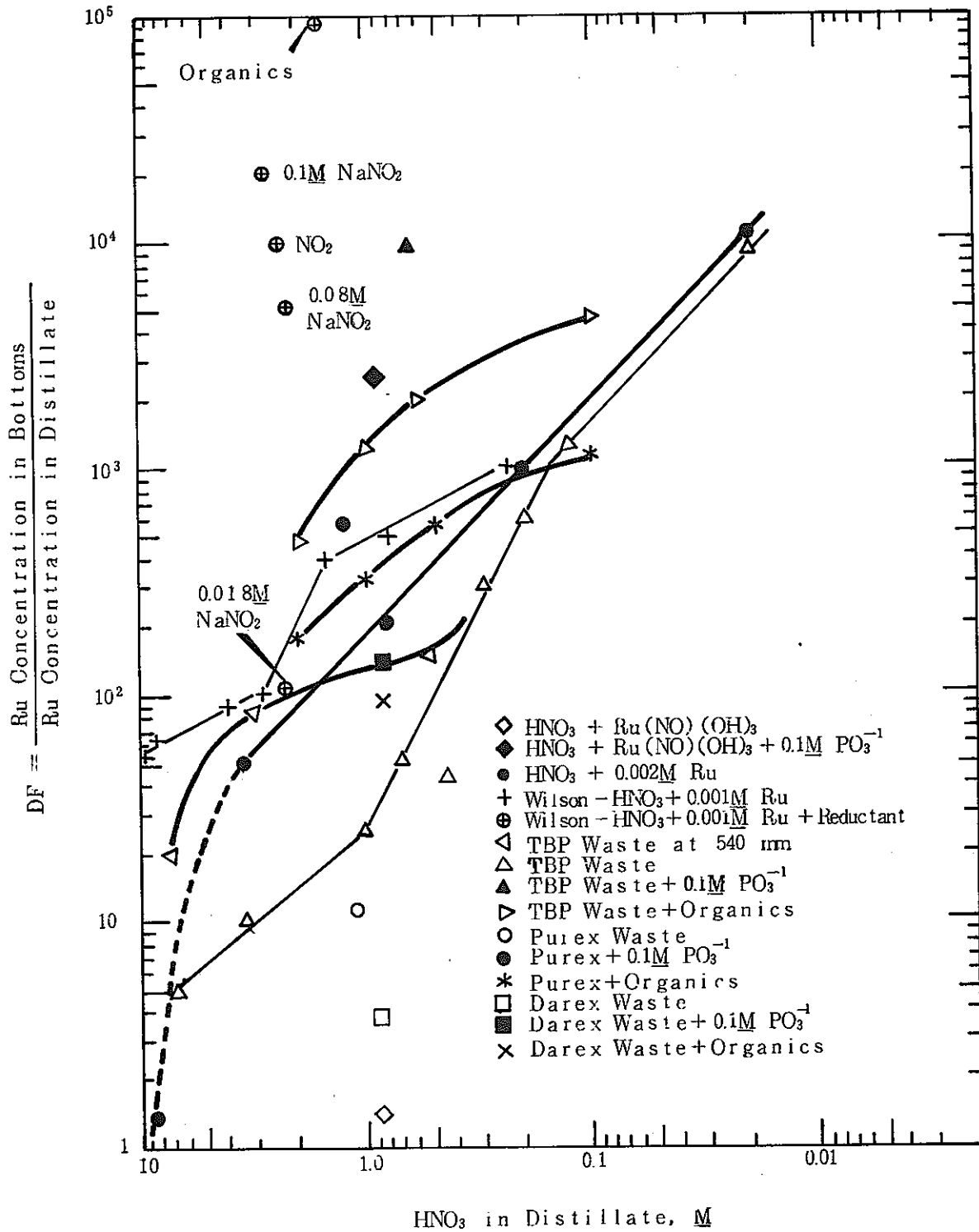


TABLE 4.1 Reductant Requirements for Suppression of RuO<sub>4</sub> Formation<sup>(17)</sup>

<u>Solution</u>	<u>Ru DF</u>	<u>ROD<sup>[a]</sup></u>	<u>Reductant in Solution</u>
HNO <sub>3</sub>	1,100	0	-----
	5,000	0.08	0.2g/l NaNO <sub>2</sub>
	20,000	0.10	2.4g/l NaNO <sub>2</sub>
	100,000	~ 1.0	30% Tri Butyl Phosphate in Kerosene
TBP Waste	30	0	-----
	550	0.1	0.1M PO <sub>3</sub>
Purex Waste	10	0	-----
	550	0.1	0.1M PO <sub>3</sub>
	1,300	1.0	-----
	100,000	~ 1.65	0.013M NaNO <sub>2</sub>
	100,000	~ 2.20	0.001M
Darex Waste <sup>[b]</sup>	4	0	-----
	140	0.1	0.1M PO <sub>3</sub>

[a] Reductant oxygen demand

[b] A sulfate-free Purex waste containing about 300 ppm HCl and 1 to 2M stainless steel..

## 5. 高温プロセスにおけるルテニウムの挙動

固化処理プロセスの高温とは、800～900℃までの仮焼プロセスとそれ以上の温度のガラス溶融プロセスの2つに分類できる。

仮焼プロセスにおけるルテニウムの揮発は、廃液の蒸発終了時から起り始めると言われている。<sup>(18)</sup> Mayらは、300 mlのステンレス容器中で硝酸アルミニウム型廃液を室温から400℃まで昇温し、コンデンサー凝縮水の定量分析からルテニウムの揮発挙動を調べた (Fig. 5.1)。凝縮水中のルテニウム含量の測定結果は、130～140℃から急激にルテニウムの揮発率が上昇することを示しており、揮発率はほぼ30%に達したと言われている。<sup>(18)</sup> この130～140℃からの揮発率の急激な上昇についてMayらは次のように説明している。

- (1)  $\text{RuO}_4$ の蒸気圧は133.4℃で760 mm Hg<sup>(19)</sup>であることから、 $\text{RuO}_4$ がこの温度で沸騰し、その結果急激に揮発する。
- (2) 蒸発により仮焼容器の濃縮液は高濃度の硝酸溶液になっている。従って仮焼容器内は強酸化性の雰囲気になっており、これによりルテニウムの揮発率が急激に上昇する。
- (3) 蒸発による自由水およびマクロな液相の減少により、 $\text{RuO}_4$ 分圧の急激な上昇が起こる。

同様な挙動はOrtins de Bettencourt<sup>(15)</sup>らが、焼結アルミニウムルツボ中でガラス形成剤 (ボウケイ酸ガラス) と模擬廃液の混合ゲルを1100℃まで加熱した実験でも観察されている。その結果によれば、130℃までのルテニウムの揮発は遅く、140℃付近で急激に上昇し、300℃ではルテニウムの80～85%が揮発する。そしてそれ以上の温度 (1110℃まで) では、ルテニウムの揮発は起らないことが示されている。従ってガラス溶融までに、ルテニウムは多量に揮発することがわかる。

Mayらは<sup>(18)</sup> 流動床仮焼を模擬した Fig. 5.2 の測定装置で、アルミニウム型廃液を400～550℃の範囲で仮焼したとき、ルテニウムの揮発率が高温で減少するのを観察している (Table 5.1)。

一般的に、低温におけるルテニウムの揮発は $\text{RuO}_4$ の形で起るが、400～550℃の範囲では $\text{RuO}_4$ は不安定で、<sup>(12,13)</sup> 適当な条件下では $\text{RuO}_2$  (s) に分解する傾向がある。実際の高温固化プロセスではこの分解した $\text{RuO}_2$ の2次揮発が重要であると考えられる。<sup>(13)</sup> このような $\text{RuO}_2$ への分解挙動に関する詳細については後述する。

硝酸系廃液の高温プロセスにおいて、ルテニウムの揮発と密接な関係を有する成分には $\text{RuO}_4$  (gas),  $\text{RuO}_3$  (gas),  $\text{RuO}_2$  (solid),  $\text{O}_2$  (gas),  $\text{NO}_2$  (gas),  $\text{NO}$  (gas) があると考えられている。<sup>(6)</sup> 酸素はページガスあるいは流動化ガスとしての空

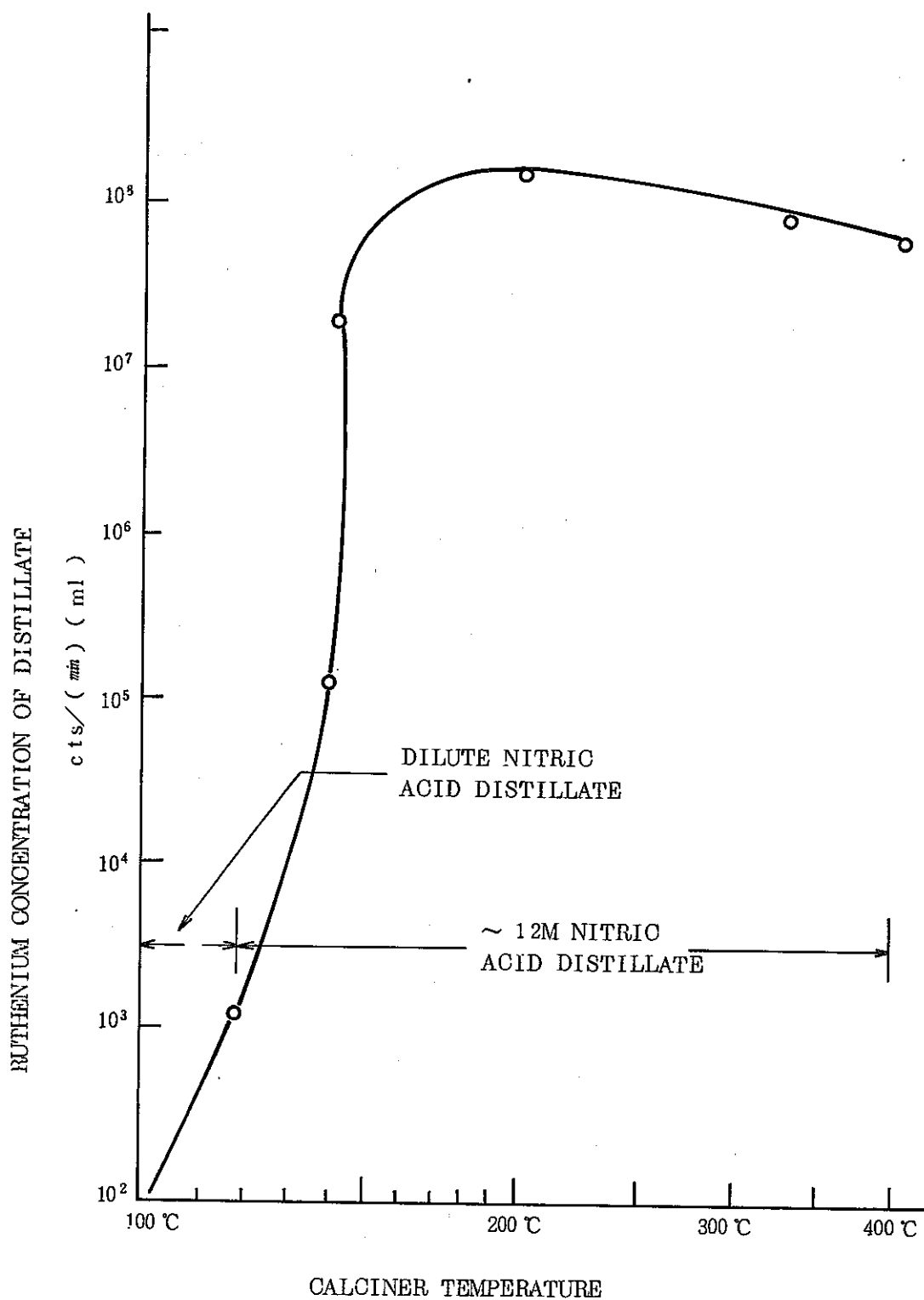


Fig. 5.1 RUTHENIUM VOLATILITY VS CALCINER TEMPERATURE (BATCH CALCINATION)<sup>(8)</sup>

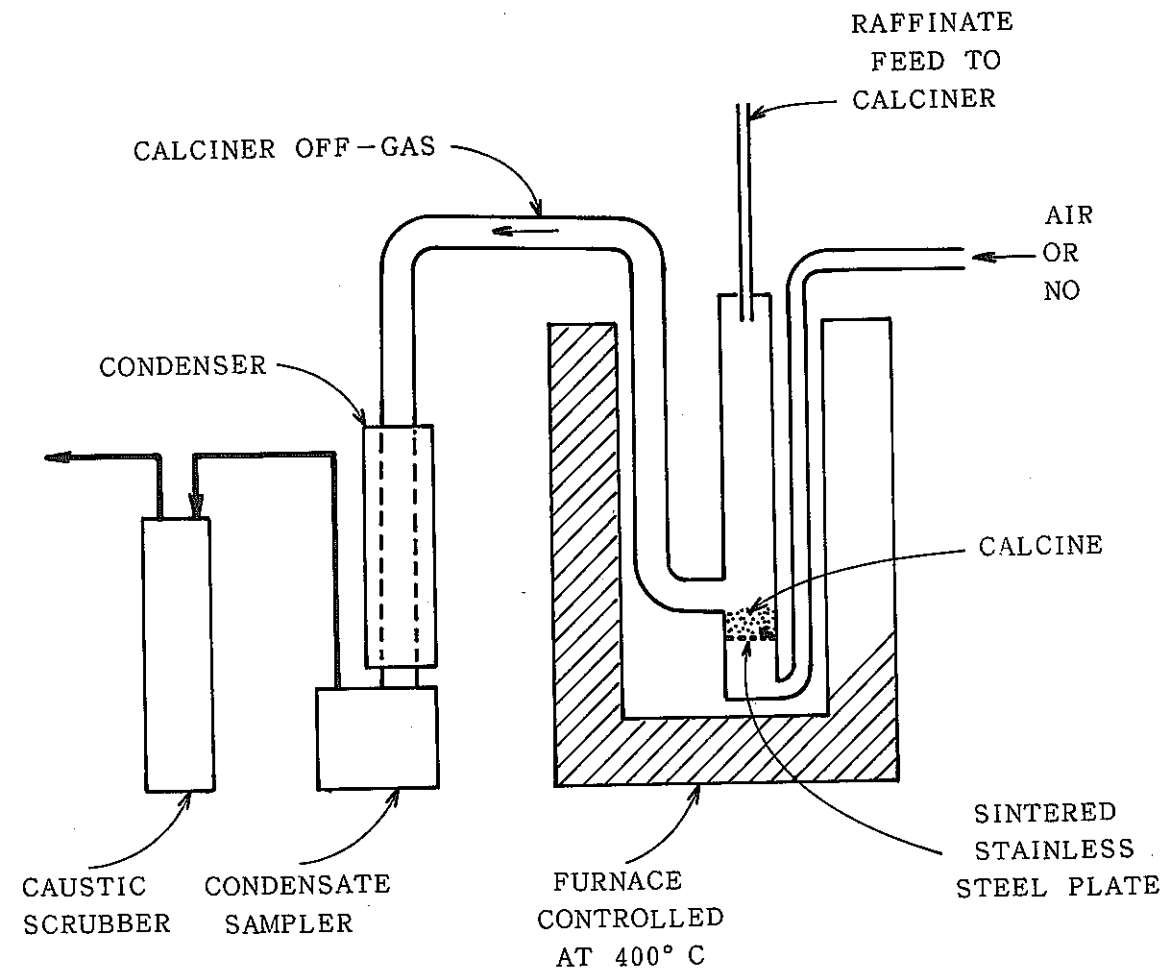


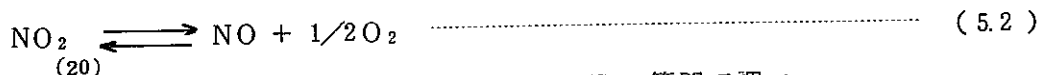
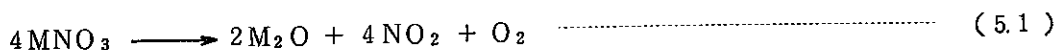
Fig. 5.2. LABORATORY EQUIPMENT FOR STATIC CALCINING OF ALUMINUM RAFFINATES<sup>(18)</sup>

Table 5.1. Ruthenium Volatility During Continuous Calcination <sup>(18)</sup>

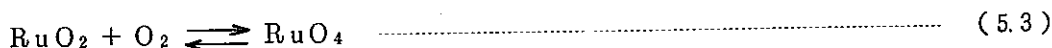
Experiment Number	Type Of Simulated Fluidization	Feed Pretreatment	Calcination Temperature °C	Off-Gas Oxygen Content Mole Fract.	Off-Gas NO <sub>2</sub> /NO Mole Ratio	Total Vapor Flow Moles/Hr.	Proven Ruthenium Volatility % Of Feed	Ruthenium Retained On Solids
9	Air	0.1M Na NO <sub>2</sub>	400	0.17	2	7.1	98	—
11	Air	1.0M Na NO <sub>2</sub>	400	0.17	2	7.1	99	—
8 & 10	Air	None	400	0.17	2	7.1	84 ± 10	—
15 & 16	Air	None	550	0.17	0.2	7.1	29 ± 7	31 ± 8 <sup>(a)</sup>
12	NO	None	400	0.0006	0.09	4.3	34	—
13 & 14	NO	None	400	0.00014	0.05	7.0	14 ± 0.3	90 ± 9

(a) In these two experiments at 550°, 43.6 ± 10 per cent of the ruthenium was found on the surface of the calciner components.

気中ばかりでなく，硝酸および硝酸塩の分解，配管のもれなどの原因で系内に存在することが考えられる。一方NO，NO<sub>2</sub>は硝酸および硝酸塩の分解により発生するが，May<sup>(18)</sup>らは次式によるものとした。



Penmanらは次の平衡反応を453℃から725℃の範囲で調べ，



この平衡定数 ( $K = \frac{P_{\text{RuO}_4}}{P_{\text{O}_2}}$ ) が次式で与えられることを示した (Fig 5.3)。

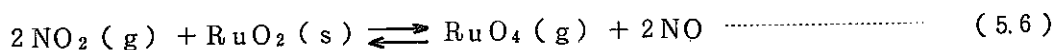
$$\log K = - \frac{4,764}{T} - 0.236 \quad \text{..... (5.4)}$$

この反応は，600℃以下の温度ではRuO<sub>2</sub>への分解反応が支配的であるが，900℃以上の温度では可逆的になる<sup>(21)</sup>。

Christian<sup>(6)</sup>は熱力学データ (Table 5.2) を用いて，室温から725℃までは (5.3) 式の反応に対して平衡定数が (5.5) 式で与えられ，またNO<sub>2</sub>とRuO<sub>2</sub>の反応

$$\ln K_{\text{rxn}} = - \frac{14,880}{T} + 11.53 - 1.135 \ln T \quad \text{..... (5.5)}$$

((5.6)式)の平衡定数が (5.7) 式で与えられることを示している。



$$\ln K_{\text{rxn}} = - \frac{28,080}{T} + 17.54 + 0.627 \ln T \quad \text{..... (5.7)}$$

Ortins de Bettencourt<sup>(15)</sup>は，ルテニウムの揮発が900℃以上では酸素により，900℃以下では他の酸化剤により起ることを指摘している。

Holdway<sup>(13)</sup>は，RuO<sub>2</sub>の重量減少からRuO<sub>2</sub>の揮発速度に対する温度依存性を調べ，800~900℃からルテニウムの揮発が急激に上昇するのを観察した (Fig.5.4)。

一方May<sup>(18)</sup>らはアルミニウム型廃液に対して，流動床仮焼を模擬した装置 (Fig.5.2) において，流動化空気かわりにNOを用いると，Table 5.1にすでに示したように，ルテニウムの揮発がおさえられ，NO<sub>2</sub>の含有率によって著しい揮発率の違いを生じているのを見出ししている。

このように900℃以下における温度では，RuO<sub>2</sub>のRuO<sub>4</sub>への酸化は酸素によるよりもNO<sub>2</sub>に依存するようである。

900℃以上の温度では，RuO<sub>4</sub>に加えてRuO<sub>3</sub>も重要になってくる。Christian<sup>(6)</sup>によれば，Bell<sup>(17)</sup>らは，800℃~1200℃ではRuO<sub>3</sub>とRuO<sub>4</sub>が，1200℃以上では

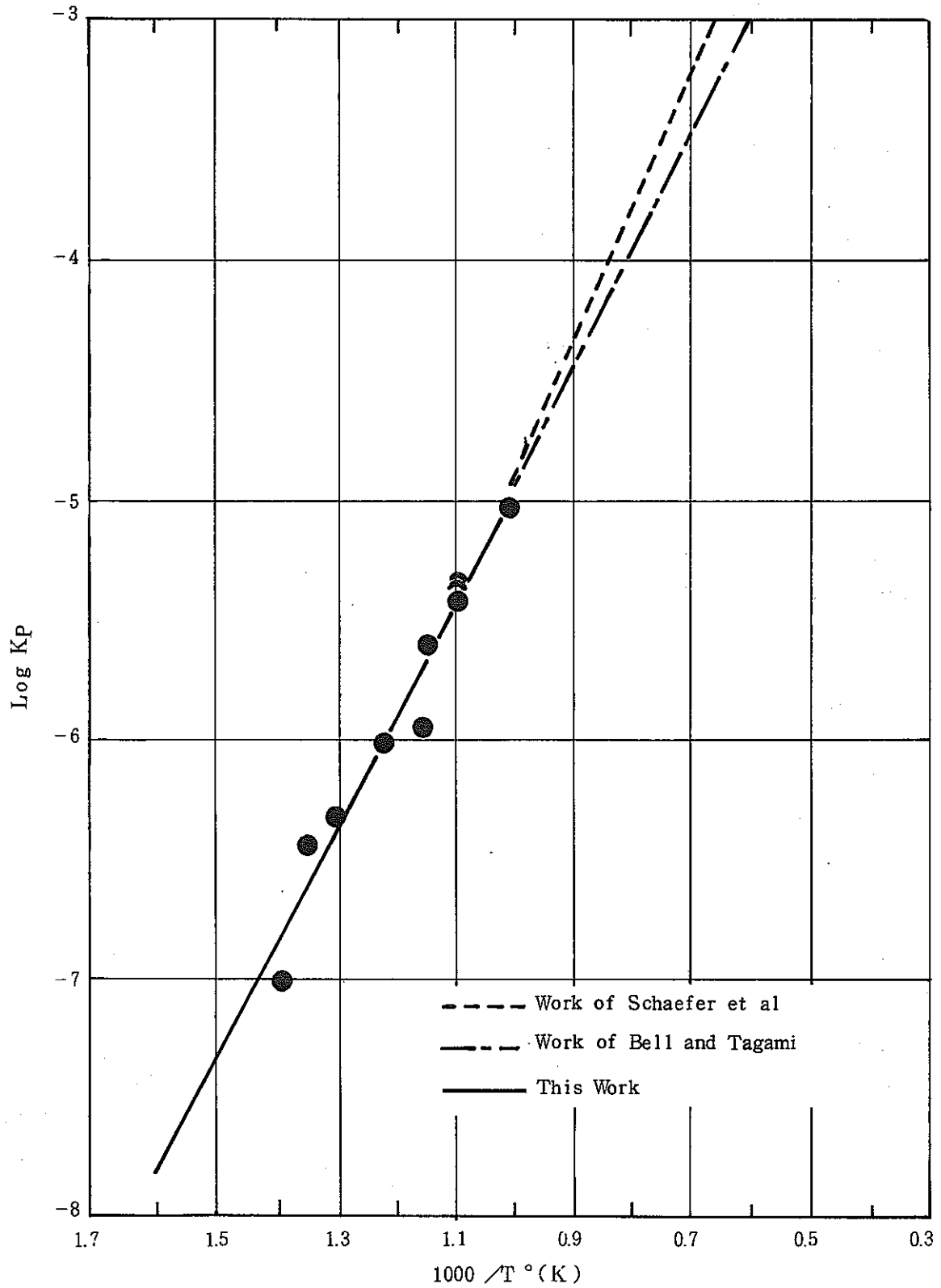


Fig. 5.3 TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE EQUILIBRIUM CONSTANT  $K_p$  FOR THE REACTION  $RuO_2(s) + O_2 = RuO_4(g)$ .<sup>(20)</sup>



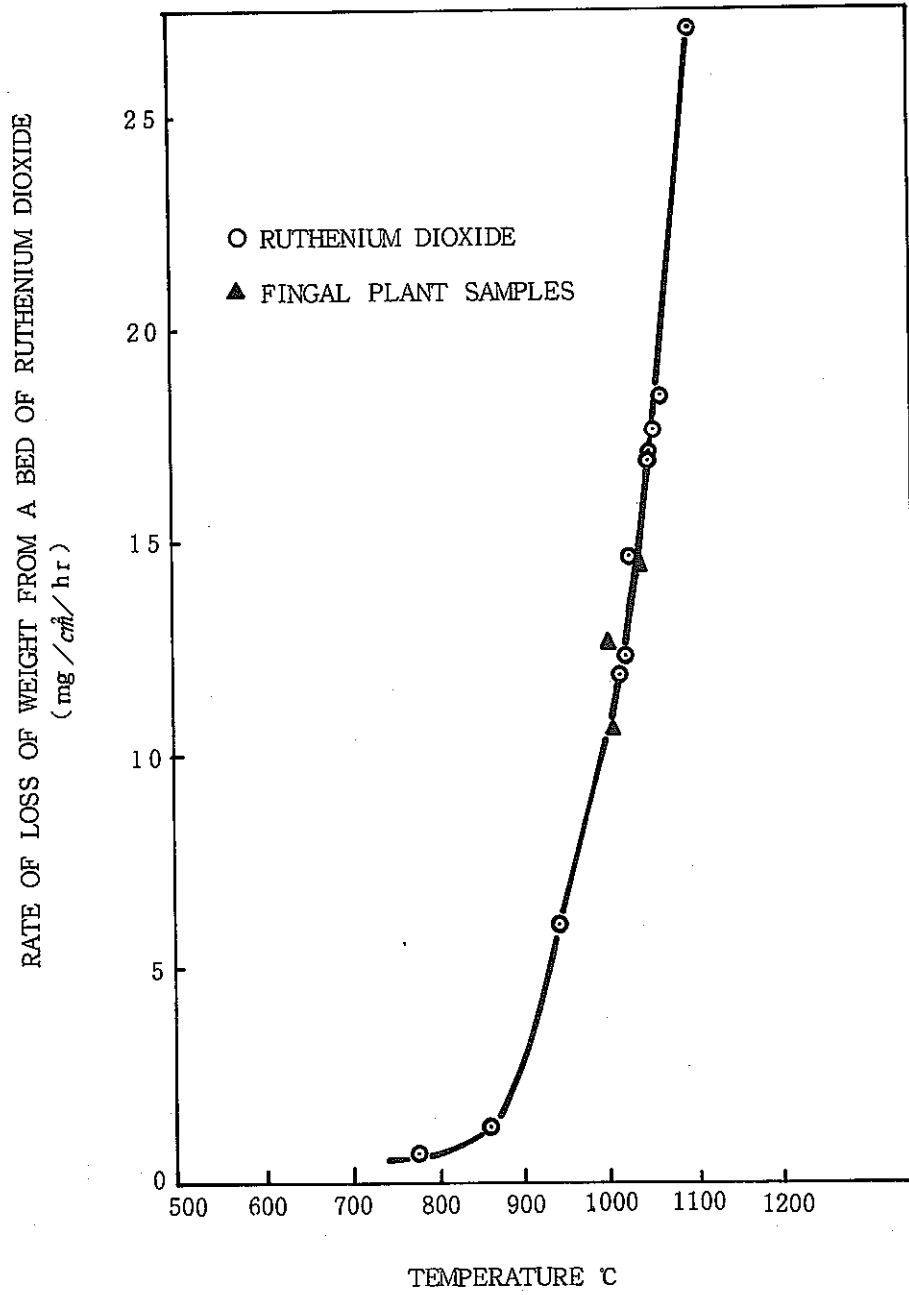
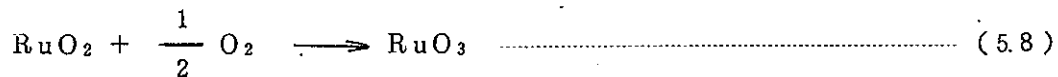


Fig. 5.4. RATE OF VOLATILISATION OF RUTHENIUM DIOXIDE IN OXYGEN (13)

TABLE 5.2  
THERMODYNAMICS OF IMPORTANT CALCINER  
CHEMICAL COMPONENTS<sup>(6)</sup>

	$\Delta H_f^{\circ}, 298$ kcal mole <sup>-1</sup>	$\Delta S_{298}^{\circ}$ cal deg <sup>-1</sup> mole <sup>-1</sup>	$C_p^{\circ}, 298$ cal deg <sup>-1</sup> mole <sup>-1</sup>
Ru (s)	0	6.82	5.75
RuO <sub>2</sub> (s)	-72.9	12.5	13.38
RuO <sub>4</sub> (g)	-44.0	6.93	18.14
RuO <sub>3</sub> (g)	-18.7 (-14)	6.8	14.74
NO <sub>2</sub> (g)	7.93	57.35	8.89
NO (g)	21.57	50.347	7.133
O <sub>2</sub> (g)	0	49.003	7.016

RuO<sub>3</sub>が支配的な成分であることを示している。一方 Holdway<sup>(13)</sup> は、1047℃と1025℃においてRuO<sub>2</sub>の揮発速度に対する酸素分圧の依存性を調べた結果 (Fig.5.5), 揮発速度は酸素分圧の平方根に比例し、従ってルテニウムの揮発反応は (5.8) 式で与えられることを見出した。



また、RuO<sub>4</sub>はRuO<sub>3</sub>の一部がRuO<sub>4</sub>へ酸化されることによるものとした。

以上のことから、800~900℃以下の温度 (仮焼温度) では硝酸の作用あるいはNO<sub>x</sub>による揮発が重要で、これ以上の温度 (ガラス熔融温度) では酸素による揮発が問題となってくるようである。固化プロセスでは通常、800℃程度でほぼ完全に脱硝される。従って仮焼前にギ酸あるいはホルムアルデヒド等の還元剤により脱硝させ、仮焼中にNO<sub>x</sub>を発生させないことが重要な点であると考えられる。また800℃以上の温度では、パージガスとして不活性ガスを用いれば、酸素によるルテニウムの揮発をおさえることができる<sup>(13)</sup>と考えられる。Holdwayは、NO, 水蒸気も不活性ガスと同様の挙動をとることを指摘している。

(\*7) W. L. BELL and TAGMI, High Temperature Chemistry of the Ruthenium - Oxygen System, J. Phys. Chem. 67, 2432~36 (1963).

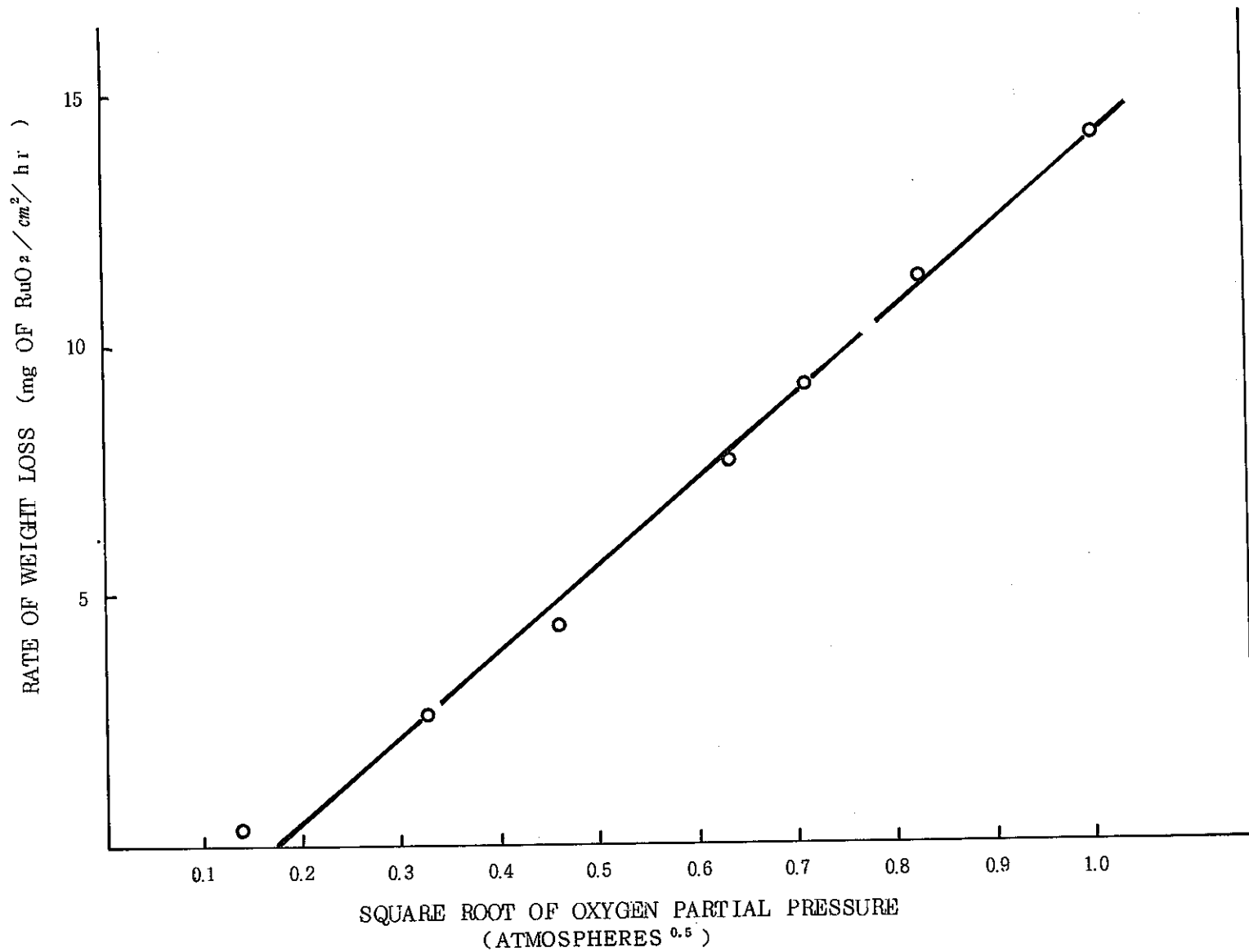
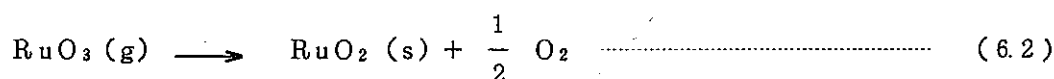
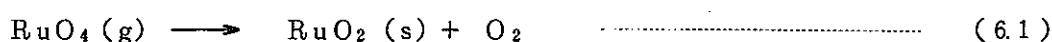


FIG. 5.5 RATE OF VOLATILISATION OF RUTHENIUM DIOXIDE AS A FUNCTION OF OXYGEN PARTIAL PRESSURE AT 1025°C<sup>(13)</sup>

高温プロセスにおいてルテニウムの揮発に影響を及ぼす因子には、廃液組成、温度、その他あらゆる実験条件が考えられるが、これらの詳細については第8章で述べる。

## 6. ルテニウムの析出挙動

ルテニウムの析出挙動は、オフガス処理システムのメンテナンスの点からはステンレススチール上への析出による配管の閉塞と関係があり、吸着剤によるルテニウムの捕集に関しては効率の面で関係が深い。従って十分理解しておくことが必要である。ここで述べるルテニウムの析出は、 $\text{RuO}_4$ あるいは $\text{RuO}_3$ が次式の反応に従って $\text{RuO}_2$ になることである。



$\text{RuO}_4$ がステンレススチールあるいはガラス上で分解析出することはすでに知られており、析出物が $\text{RuO}_2$ であることはX線解析により確認されている。

Holdway は<sup>(3)</sup> $\text{RuO}_4$ の析出に影響を与える因子として、次の項目を挙げている。

- (1) ガスの冷却速度
- (2) ガスの温度
- (3) ガスの組成
- (4) ガスの速度
- (5) 表面の性質
- (6) 表面の温度
- (7) 系の乱れ
- (8) 系の形状
- (9) ルテニウムの揮発温度

彼らはFingalプロセスと同様の条件下、つまり1050℃で $\text{RuO}_2$ を揮発させ、一様な温度勾配を有する26°のステンレススチール（ガス入口の温度が高温）へのルテニウムの析出挙動を次の因子に対して調べた。

- (i) 酸素濃度
- (ii) 表面の性質
- (iii) ガス速度
- (iv) 温度のサイクリング

100% $\text{O}_2$ 雰囲気中では、Fig.6.1に示すように400~650℃に加熱された温度ゾーンに

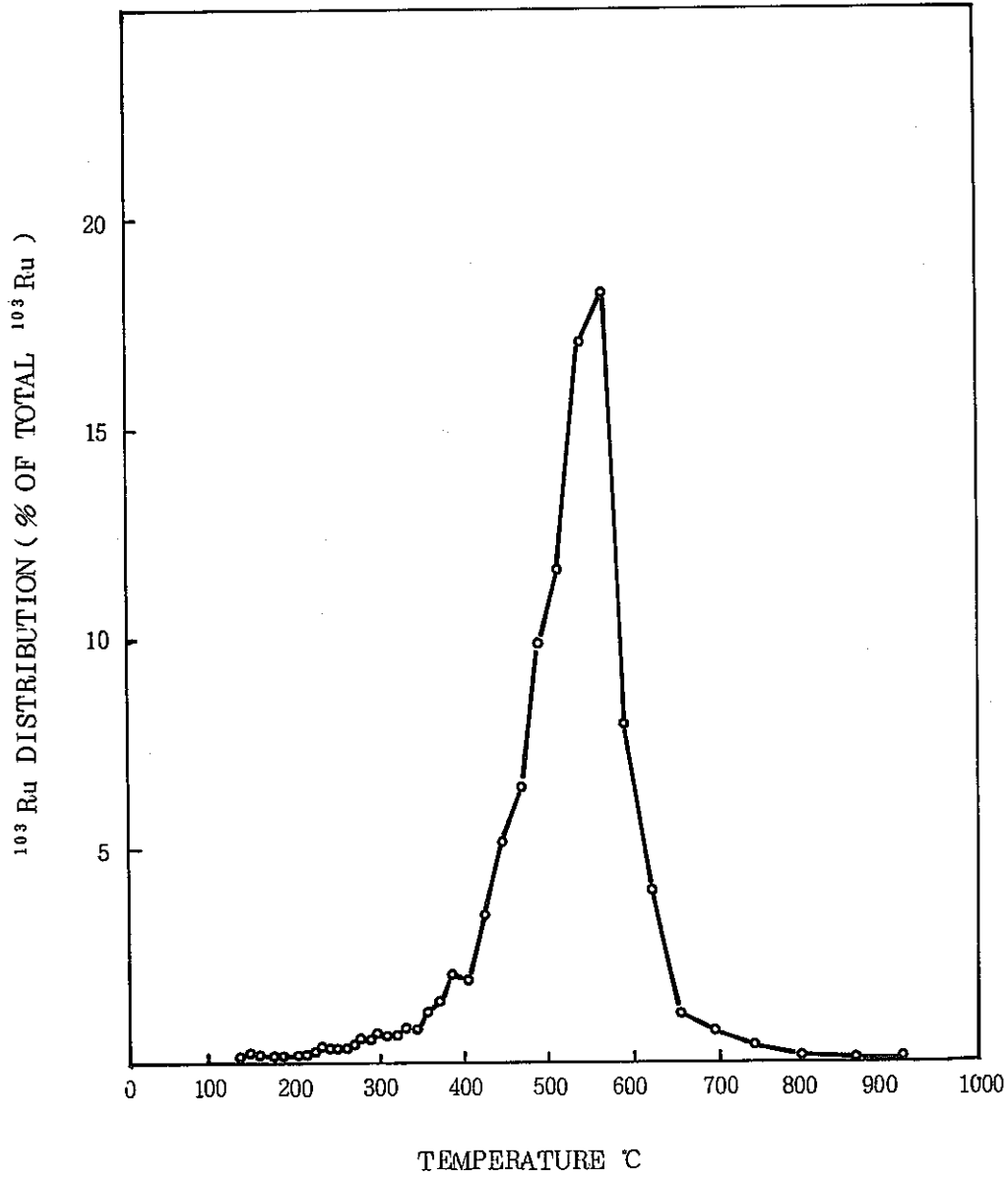
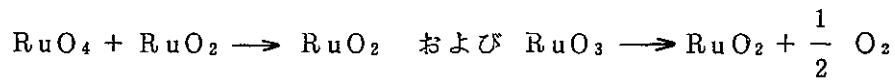


FIG. 6.1 RUTHENIUM DIOXIDE DEPOSITION PROFILE IN PURE OXYGEN.<sup>(13)</sup>

RuO<sub>2</sub>の析出によるピークが見られる。Arで酸素を希釈すると、50%O<sub>2</sub>の場合にはピークが600~800℃(Fig 6.2)に、10%の場合には析出ピークが700~900℃に移り、酸素濃度が減るに従ってピークは高温側に移動していくことが観察されている。また酸素濃度が減ると、250~500℃にもピークが観察されている。このような2つのピークにおいて、高温側のRuO<sub>2</sub>は結晶形、一方、低温側は無定形と言われている。このようなルテニウムの析出挙動について、彼らは



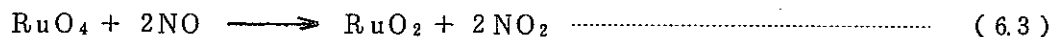
が考えられると報告している。

一方、Ortins de Bettencourt<sup>(12)</sup>らは、ルテニウムを含む溶液を仮焼することによりRuO<sub>4</sub>を発生させ、900℃から100℃の温度勾配を有する2mのステンレススチール管内へのその析出挙動について調べた。その結果、450~500℃付近に析出ピークが観測されている。このピークは70~280 cm/secの範囲では、ガス速度による依存性が認められていない。しかしガス速度が遅くなると、150℃付近にも析出のピークが観測されている。450~500℃の温度範囲での析出については、まずRuO<sub>4</sub>がステンレスチューブに吸着し、その後RuO<sub>2</sub>に分解すると考えられ、生成したRuO<sub>2</sub>はRuO<sub>4</sub>の吸着に対する触媒的作用を有していると報告している。

ルテニウムの析出はオフガス中のNO<sub>x</sub>によって影響されると考えられている。

Newby<sup>(22)</sup>は、流動床仮焼の模擬試験において、ルテニウムの揮発がNO/NO<sub>2</sub>比により変化すること、およびNO/NO<sub>2</sub>比が温度の上昇により増加するMayらの結果を基にして、ルテニウムのステンレスネットへの析出について調べた。ステンレスネットを68~300℃の温度範囲に保持し、各温度に対して流動床仮焼温度を変化させてNO/NO<sub>2</sub>比をかえ、実験を行っている。(Fig. 6.3)

ステンレスネットが300℃のとき、仮焼温度が高くなるに従って(NO/NO<sub>2</sub>比が増すに従って)吸着量が多くなるのが観察されている。この反応はおそらく次式によるものと考えられる。



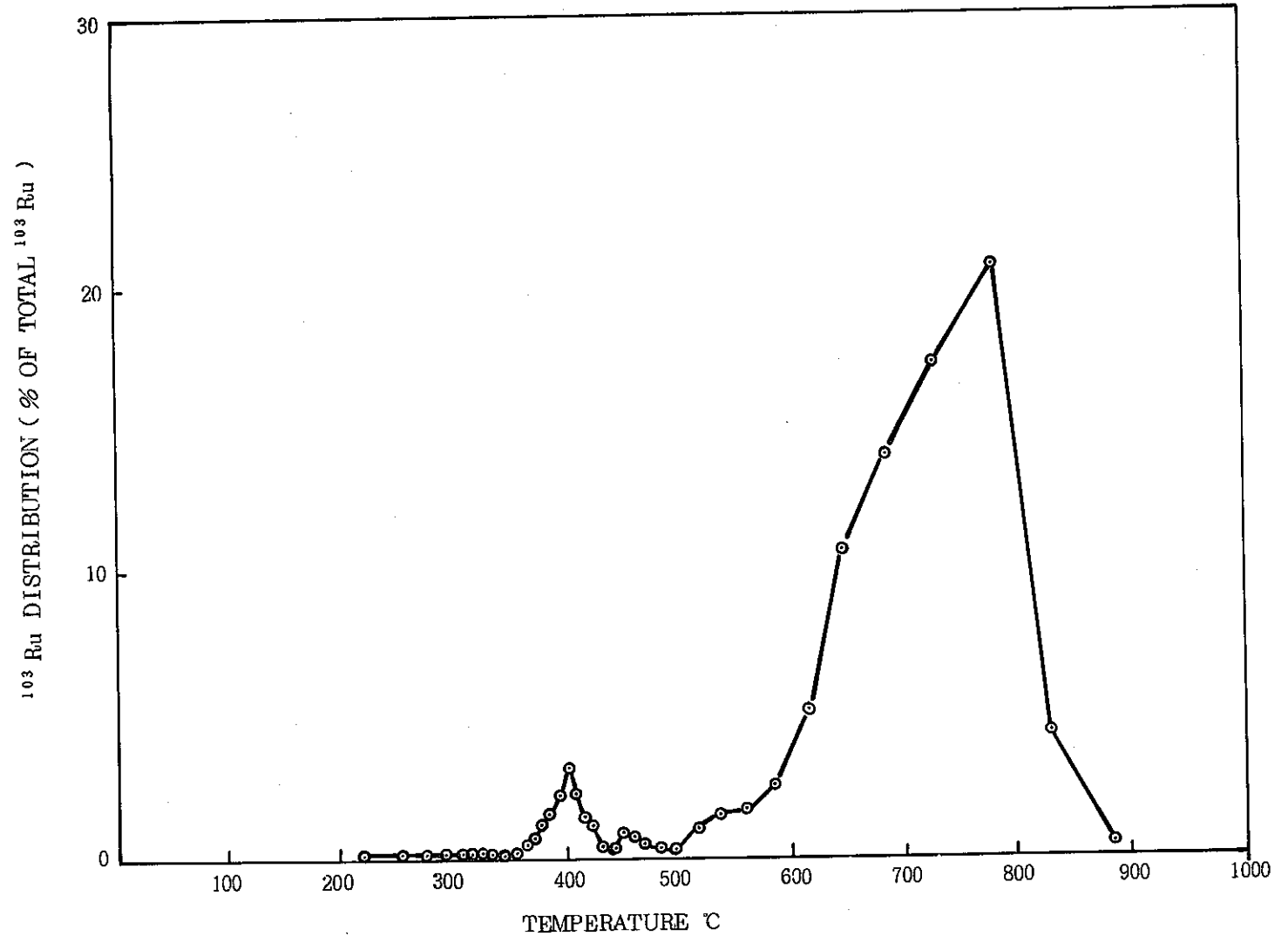


FIG. 6.2. RUTHENIUM DIOXIDE DEPOSITION PROFILE IN 50% OXYGEN-50% ARGON <sup>(13)</sup>

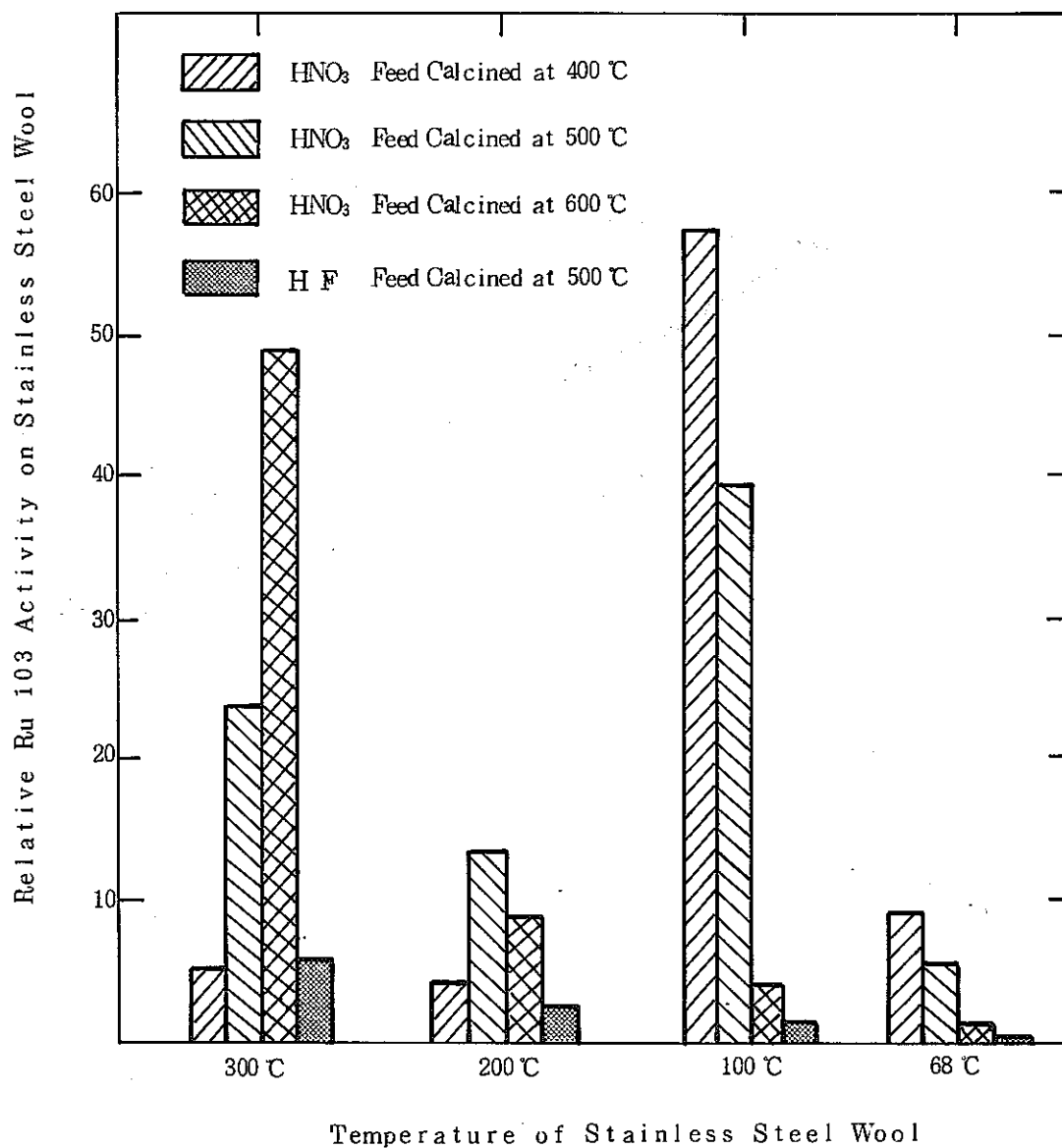


Fig. 6.3 Temperature deposition profile of <sup>103</sup>Ru on Stainless Steel Wool as a function of calcination temperature and calciner feed. <sup>(22)</sup>



## 7. ルテニウム酸化物の物理的および化学的性質

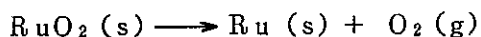
本章ではChales Courtois<sup>(21)</sup> が文献調査からまとめた結果の一部をそのまま引用した。

[ ]内はその引用文献である。

7.1 RuO<sub>2</sub>

## 7.1.1 物理的性質

RuO<sub>2</sub>は茶色を帯びた黒色粉末状で非常に不溶性である。この粉末を958℃の真空中で加熱した時、無水RuO<sub>2</sub>の青色結晶となる。この固体は空气中、室温で安定であるが1000℃以上ではRuO<sub>2</sub>は金属とRuO<sub>4</sub>に分解する。このRuO<sub>4</sub>は600℃以下でRuO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解する。1540℃以上ではRuは唯一の固体で、次の平衡反応式を与える〔1〕。



この反応は600℃以上で自発的に起る〔2〕。

酸化物の解離圧は1450℃で1気圧である〔3〕。

Remyらの測定した解離圧は下表のごとくである〔4〕。

温度(℃)	930	934	944	950	956
圧力(mmHg)	32	32	44.5	50	54
参考文献	〔5〕				〔5〕

大気中の解離圧

$$\log P_{\text{O}_2}(\text{atm}) = -16,002/T - 1,802 \log T + 14,89 \quad [3]$$

1200~1400℃における解離圧

$$\log P(\text{atm}) = -11,100/T + 4,83 \quad [6]$$

(この式は揮発物質がRuOであるとの仮定から成立している。)

ガス状のRuO<sub>2</sub>はいままで検出されていないが、計算上からは2000℃以下の温度において、Ru(s) + O<sub>2</sub>(gas=1 atm)の系で検出されうる〔7〕。しかし実際に加熱されるとRuO<sub>2</sub>は、H<sub>2</sub>あるいはCOにより金属Ruに還元される。

## 7.1.2 物理定数および熱力学定数

- 分子量 133.109
- 密度 7.29/cm<sup>3</sup>
- 生成エンタルピー, ΔH<sub>298</sub><sup>0</sup> (Kcal/mole)

$$\text{Solid: } -7.24 \pm 0.4 [5]; -7.243 \pm 0.2 [8]$$

$$-7.3 [9, 5]; -7.29 \pm 0.4 [4]$$

$$-72.2 \pm 2.0 [3]; -72.1 [10], -71.2 [11]$$

Gas: (40) (推定値) [7]

○ 生成自由エネルギー,  $\Delta F_{298}^0$  (Kcal/mole)

$$\text{Solid: } -59.3 \pm 2.6 [3]; -58.9 [11]$$

$$-60.0 \pm 1.0 [7]; -60.6 [5]$$

$$-60.38 \pm 0.2 [8]; -60 [9]$$

Gas: (33) (推定値) [7]

○ エントロピー,  $S_{298}^0$  (e.u.)

$$\text{Solid: } +12.5 [9]; 12.5 \pm 2.0 [3]$$

$$14.5 [12]; 15.46 \pm 0.2 [8]$$

Gas: (62.4 ± 5) (推定値) [13]; 68.2 [5]

○ 自由原子からの  $\text{RuO}_2(\text{gas})$  の生成熱

$$-243 \text{ Kcal/mole} [7]; -230 \pm 15 [13]$$

○ 熱容量

$$298^\circ\text{K} \sim 1200^\circ\text{K}$$

$$C_p = 0.137472 + 19.7943 \times 10^{-6} T - 4349.59 T^{-2} \text{ (cal/g.deg)} [14]$$

$$600^\circ\text{K} \sim 1200^\circ\text{K}$$

$$C_p = 18.2472 + 262978 \times 10^{-3} T - 5.77166 \times 10^{-5} T^{-2}$$

$$\text{(cal/mole. } ^\circ\text{K)} [16]$$

$$C_p = 11.6 + 6.0 \times 10^{-3} T \text{ (cal/mole. } ^\circ\text{K)} [9]$$

○ 298~1200°K における  $\text{RuO}_2$  熱力学数値 [14]

Temp. °K	298	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$H_x^0 - H_{298}^0$ cal/mole	0	23.3	146.26	312.04	490.23	676.50	868.61	1066.18	1267.67	1473.00	1681.84
$C_p^0$ cal.mole <sup>-1</sup> .°K <sup>-1</sup>	18.57	12.65	15.73	17.30	18.87	18.96	19.50	19.95	20.35	20.71	21.05
$S_T^0 - S_{298}^0$ e. u.	0	0.08	4.20	7.89	11.14	14.01	16.57	21.02	21.02	21.98	24.79

$$[15] \quad 298 - 1200^\circ\text{K}, H_T^0 - H_{298}^0 = 18.2926T + 1.31742 \times 10^{-3} T^2 + 5.78711 \times 10^5 T^{-1} - 7512.06 \text{ cal/mole}$$

$$[16] \quad 600 - 1200^\circ\text{K}, H_T^0 - H_{298}^0 = 18.2472T + 1.31483 \times 10^{-3} T^2 + 5.77166 \times 10^5 T^{-1} - 7493.1 \text{ cal/mole}$$

○ 600~1000°C における RuO<sub>2</sub> の生成自由エネルギー  $\Delta G_{\text{RuO}_2}^0$  [ 8 ]

$$\Delta G_{\text{RuO}_2}^0 = -71,440 + 38,970T \pm 120 \text{ cal/mole}$$

### 7.1.3 構造

○ RuO<sub>2</sub> は金紅石の構造を有している (単位胞は正方晶)

$$a = 4.491 \text{ \AA} [ 17 ], 4.51 \text{ \AA} [ 18 ], 4.48 \text{ \AA} [ 14 ]$$

$$c = 3.107 \text{ \AA} [ 17 ], 3.11 \text{ \AA} [ 18 ], 3.11 \text{ \AA} [ 14 ]$$

Ru-O の距離は 1.917 と 1.999 Å である [ 17 ]。O-O 間最近接距離は 2.52 Å で [ 17 ], Ru-Ru 間の最短距離は 3.107 Å である。

○ 青色結晶の RuO<sub>2</sub> は非常に低い磁化率を示す。

$$X = 1.21 \times 10^{-6} \quad \text{cgs/g} \quad 298^\circ \text{K} [ 18 ]$$

$$X = 1.09 \times 10^{-6} \quad \text{cgs/g} \quad 300^\circ \text{K} [ 19 ]$$

磁化率は温度の上昇に伴い増加する。

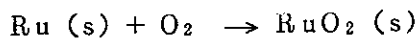
○ 電気抵抗,  $\rho_c (300^\circ \text{K}) = 35.2 \mu\text{ohmcm}$  [ 19 ]

○ 電気伝導度, 20°C :  $1 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$   
400°C :  $4 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [ 18 ]

○ デバイ温度,  $\theta_D = 900 \pm 50^\circ \text{K}$  [ 19 ]

○ 磁気モーメント, 0.78 Bohr magnetons

### 7.1.4 化学反応



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{1570^\circ \text{K}}^0 = -67.4 \pm 1.0 \text{ K cal/mole} [ 3 ] \\ \Delta S_{1570^\circ \text{K}}^0 = -37.2 \pm 1.0 \quad \text{e. u.} \end{array} \right.$$

$$\Delta C_p = 3.7 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot (\text{K})^{-1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{298}^0 = -72.2 \pm 2 \quad [ 3 ] \\ \Delta S_{298}^0 = -43.3 \pm 2.0 \quad \text{e. u.} [ 3 ] \end{array} \right.$$

$$\Delta S_{298}^0 = -40.44 \pm 0.2 [ 8 ]$$

$$= -41.4 [ 11 ]$$

RuO<sub>2</sub> は耐酸性が強い。

RuO<sub>2</sub> は H<sub>2</sub> および CO により金属に還元される [ 18 ]

## 7.2 RuO<sub>3</sub>

固体の RuO<sub>3</sub> は, その不安定性のため今までに作製されたことがない。

7.2.1 RuO<sub>3</sub> gas : Schäfer<sup>[10]</sup> らによれば RuO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (1atm), 1327°K

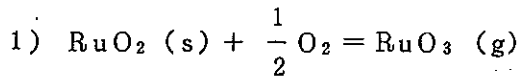
P<sub>RuO<sub>3</sub></sub> = P<sub>RuO<sub>4</sub></sub> である。

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} \text{ (Kcal/mole)} &= -18.0 \pm 4.0 & [ 3 ] \\ &= -18.7 & [ 10 ] \\ &= -14 & [ 20 ] \\ S^{\circ} \text{ ( e. u. )} &= 63.7 \pm 4.0 & [ 3 ] \\ &= 68.3 & [ 10 ] \\ &= 68 & [ 20 ] \\ \Delta F_{298}^{\circ} \text{ (Kcal/mole)} &= -13 \pm 5 & [ 7 ] \\ &= -10.2 & [ 20 ] \end{aligned}$$

$$C_p = 18.13 + 1.16 \times 10^{-3} T - 332 \times 10^5 T^{-2} \text{ (cal. mole}^{-1} \cdot (\text{°K})^{-1} \text{)} \quad [ 20 ]$$

イオン化ポテンシャル  $11.2 \text{ eV} \quad [ 21 ]$

7.2.2 化学反応

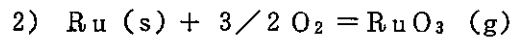


$$K = 10^{+3.5} \text{ (1240°K)} \quad [ 22 ]$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{1400}^{\circ} &= +5.12 \pm 1.0 \text{ Kcal/mole} \\ \Delta S_{1400}^{\circ} &= +2.25 \pm 1.0 \text{ e.u.} \\ \Delta H_{298}^{\circ} &= +5.42 \pm 2.0 \text{ Kcal/mole} \\ \Delta S_{298}^{\circ} &= +2.67 \pm 2.0 \text{ e.u.} \\ \Delta C_p &= -2.7 \pm 1.0 \text{ cal.mole}^{-1} (\text{°K})^{-1} \end{aligned} \right\} [ 3 ]$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{1650}^{\circ} &= +48.7 \text{ Kcal/mole} \\ \Delta S_{1650}^{\circ} &= 2.10 \text{ e.u.} \\ \Delta H_{298}^{\circ} &= +56.8 \text{ Kcal/mole} \\ \Delta S_{298}^{\circ} &= +3.12 \text{ e.u.} \\ \Delta C_p &= -6 \text{ cal.mole}^{-1} \cdot (\text{°K})^{-1} \end{aligned} \right\} [ 5 ]$$

$$\Delta H_{1250}^{\circ} = +54 [ 15 ], 54.7 \text{ (Kcal/mole)} \quad [ 10 ]$$



$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= -18.0 \pm 4.0 \text{ Kcal/mole} \\ \Delta S_{298}^{\circ} &= -16.6 \pm 4.0 \text{ e.u.} \end{aligned} \right\} [ 3 ]$$

$$\Delta H_{1250}^{\circ} = -17 \text{ Kcal/mole} \quad [ 15 ]$$

$$= -13.9 \text{ Kcal/mole} \quad [ 10 ]$$



$$K = 10^{-6.3} \text{ (1240°K)} \quad [ 22 ]$$

7.3 RuO<sub>4</sub>

## 7.3.1 物理的性質

(1) RuO<sub>4</sub>は2つの固体状態を有する〔23, 24, 25〕。

1つは蒸気の凝縮により得られた黄色の針状結晶で、水に対する溶解度は悪いが(20℃の水100gに対して2.03g), CCl<sub>4</sub>のような有機溶媒にはよく溶ける。他の1つは茶色を帯びたオレンジ色をしたもので、27℃以下の液体RuO<sub>4</sub>の凝固により得られる。

融点: 25.5℃〔24, 25, 26〕; 4℃〔25〕〔27〕; 27℃〔28〕

昇華温度: 7℃, 3~4mmHgで始まる。〔24〕

(2) 液体RuO<sub>4</sub>は茶色を帯びたオレンジ色をしており、沸点は135℃〔29〕;

133.4±1.0℃〔27〕; 134℃〔28〕。

この沸点は、RuO<sub>4</sub>が108℃〔24〕あるいは107℃〔28〕で爆発的に分解するところから計算されている。なお、この温度での蒸気圧は183mmHg〔24〕である。

(3) RuO<sub>4</sub>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。これは不安定で主に600℃以下で分解し、RuO<sub>2</sub>を生成する。この分解反応は900℃以上で可逆的である。

(4) 固体の蒸気圧〔27, 30〕

Temp (°C)	5.2	5.5	10.1	10.5	15.7	16.0	16.6	18.0	19.3	19.4	19.9	20.0
P (mmHg)	2.01	2.09	3.14	3.45	4.99	5.44	6.12	6.58	6.61	7.58	7.49	6.4
Ref	〔27〕		〔27〕									〔27〕

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
Ref	〔27〕			〔27〕	〔27〕			〔27〕

$$\log_{10} P = \frac{2875.8}{T} + 10.665 \pm 0.005 \quad [30]$$

$$\log_{10} P = \frac{2880.3}{T} + 10.673 \pm 0.019 \quad [27]$$

(5) 液体の蒸気圧〔27〕〔30〕

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
Ref			〔27〕		〔27〕	〔27〕	〔27〕		〔27〕

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
Ref			[27]	[27]	[27]				[27]	[27]

$$\log_{10} P = - \frac{2847.9}{T} + 1.75 \log_{10} T - 0.008406T + 8.737 \pm 0.009$$

## 7.3.2 物理定数および熱力学定数

- 分子量 165.10 g
- 密度 5.77 g. cm<sup>-3</sup>
- 溶融エンタルピー 2.6 ± 0.8 Kcal/mole [27]
  - // エントロピー 8.7 ± 2.6 Kcal. mole<sup>-1</sup>. deg<sup>-1</sup> [27]
- 昇華の自由エネルギー  $\Delta F_{298}^0 = 2.56 \pm 0.03$  Kcal/mole [7]
  - // エントロピー (e.u.) = 4.43 ± 1.9 [27]
  - // エンタルピー = 13.2 ± 0.6 (Kcal/mole) [27, 7]
    - = 13.5 ( " ) [4]
    - = 13.2 ± 0.2 ( " ) [30]
- 蒸発のエントロピー (e.u.) = 35.6 ± 0.7 [27]
  - // エンタルピー (Kcal/mole) = 10.6 ± 0.2 [27]
- 熱容量 (cal. mole<sup>-1</sup>. deg<sup>-1</sup>)
  - gas :  $C_p = 23.04 + 2.156 \times 10^{-3} T - 4.647 \times 10^{-5} T^2$ 
    - ( $C_p^0 = 18.41$  [9])
    - $C_p^0 = 18.14$  [31], 18.41 [28]
  - liquid :  $C_p = 33$  [9]
  - solid :  $C_p = 20$  [9]
- 生成エンタルピー (Kcal/mole)  $\Delta H_{298}$ 
  - gas : -4.5 [9], -4.44 ± 2.0 [27, 4]
    - 4.32 [10], -4.67 ± 5.0 [3]
  - liquid : -5.4 [9], -5.5 [4]
  - solid : -59.6 [9], -57.6 ± 1.3 [4], -56.7 [10]
    - 52 ± 8 [32], -59 [4]
    - 77 (analogy with OsO<sub>4</sub>) [33]
- 生成自由エネルギー (Kcal/mole)
  - gas : -3.42 [9], -3.38 ± 2.0 [7], -3.3 [34]

liquid : -36.6 [9]

solid : -36.6 [9], -36.4 ± 2.0 [7]

○ エントロピー  $S_{298}^0$  (e.u.)

gas : 68.8 [9], 69.3 [10], 65.5 ± 5.0 [3]

69.6 [31], 69.54 [28]

liquid : 46.7 [9]

solid : 27.9 [9], 33.8 ± 2.0 [10, 31]

○ 自由原子からのガス  $\text{RuO}_4$  生成熱

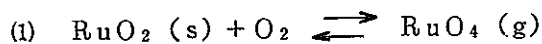
$\Delta H_{298}^0 = -110 \text{ Kcal/atom}$  [7]

○ 25℃における固体, 液体の自由エネルギー

$\Delta G_{298}^0 (\text{s}) = 2563 \pm 26 \text{ cal/mole}$  [27]

$\Delta G_{298}^0 (\text{L}) = 2558 \pm 12 \text{ cal/mole}$  [27]

### 7.3.3 反 応



$\Delta H_{298}^0 = 25.5 \pm 3.0 [3] \quad 28.8 \pm 0.3 [9] \quad (\text{Kcal/mole})$

平衡定数 ( $K_p = P_{\text{RuO}_4} / P_{\text{O}_2}$ ) [9]

Temp.(°C)	453	476	500	553	603	610
$K_p$	$9.49 \times 10^{-8}$	$3.59 \times 10^{-7}$	$4.65 \times 10^{-7}$	$9.65 \times 10^{-7}$	$1.10 \times 10^{-6}$	$2.47 \times 10^{-6}$

Temp.(°C)	652	723
$K_p$	$4.21 \times 10^{-6}$	$9.42 \times 10^{-6}$

$\Delta S_{298}^0 = 4.0 \pm 3.0 \text{ e.u.}$  [3]

$\Delta H_{400}^0 = 22.5 \pm 2.0 \text{ Kcal/mole}$  [3]

$\Delta S_{400}^0 = 0.2 \pm 2.0 \text{ e.u.}$

$$\log_{10} \frac{P_{\text{RuO}_4}}{P_{\text{O}_2}} = -4764T^{-1} - 0.236 \quad [9]$$

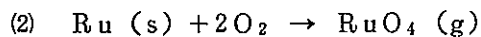
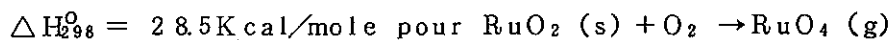
ガスがステンレススチールチューブを通過する際に, 450~500℃に加熱されたゾーンに  $\text{RuO}_4$  の大部分が析出する。また 150℃でもこの析出が起る。140℃での反応は 0 次反応で速度定数  $k$  は

$$k (\text{min}^{-1}) = 7.119 \times 10^{14} \cdot e^{-\frac{30,500}{kT}}$$

$\text{RuO}_4$  は 900~1100℃で支配的な成分である。[35]



昇化エンタルピーとして 13.2 Kcal を用いると



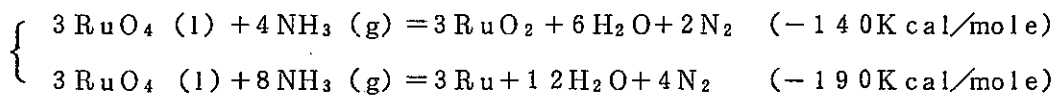
$$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{Kcal/mole}) = -46.7 \pm 5 [3, 36], -43.2 [10]$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} (\text{e.u.}) = -39.3 \pm 5.0 [3]$$

#### 7.3.4 化学的性質

$\text{RuO}_4$  は強力な酸化剤である。 $\text{RuO}_4$  は  $\text{PF}_3$  [37] あるいはピリジン [38] と化合物を形成する。 $\text{RuO}_4$  はアルカリにより  $(\text{RuO}_4)^{2-}$  に還元される。多くの酸に対しては  $\text{Ru}(\text{IV})$  に還元される。

硝酸、過塩素酸のような酸性溶液中における  $\text{RuO}_4$  の揮発は今までに研究されてきている [39]。濃沃化水素酸における反応は非常に急速に起り、 $\text{RuO}_4$  が爆発的に分解する。 $\text{RuO}_4$  のアンモニアによる還元反応は早く、発熱反応である。





References (第7章)

- (1) J.C. CHASTON, *Platinum Metals Rev.* 9 (2), 51~6 (1965).
- (2) P.F. CAMPBELL, M.H. ORTNER et C.J. ANDERSON, *Anal. Chem.* 33, 58~61 (1961).
- (3) W.E. BELL et M. TAGAMI, *J. Phys. Chem.* 67 (11), 2432-6 (1963).
- (4) A.B. NIKOL'SKII et A.N. RYABOV, *Zh. Neorgan. Khim.* 9 (1), 7~11 (1964).
- (5) S.H. SHCHUKAREV et A.N. RYABOV, *Zhur. Neorg. Khim.* 5, 1931~3 (1960).
- (6) C.B. ALCOCK et G.W. HOOPER, *Proc. Roy. Soc. (Londres)* A 254, 551-61 (1960).
- (7) A.B. NIKOL'SKII et A.N. RYABOV, *Zh. Neorgan. Khim.* 10 (1), 3-9 (1965).
- (8) D. CHATTERJI et R.W. VEST, *J. Amer. Ceram. Soc.* 1971, 54 (2), 73-4.
- (9) B.D. PENMAN, R.R. HAMMER, IN-1013 (1962).
- (10) Harold SCHEAFER, Alfred TEBBEN et Wilfried GERARDT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 321, 41-55 (1963).
- (11) Harold SCHEAFER, Gers SCHEIDEREIT et Wilfried GERARDT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 319, 317-36 (1963).
- (12) W.M. LATIMER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 1480~82 (1951).
- (13) L. BREWER et G.M. ROSENBLATT, *Chem. Rev.*, 61, 257 (1961).
- (14) D.R. FREDICKSON, M.G. CHASANOV, *J. Chem. Eng. Data* 1972, 17 (1), 21-2 (Eng).
- (15) U. MERTEN et W.E. BELL, GA-4500.
- (16) TEVEBAUGH A.D., ANL-7775 pp. 64-86.
- (17) F.A. COTTON et J.T. MAGNE, *Inorg. Chem.* 5 (2), 317-18 (1966).

- ( 18 ) PASCAL, Nouveau traité de Chimie Minérale-Masson.
- ( 19 ) RYDEN Williem D., Ann. Arbor. Mich, Order No 70-11, 998.
- ( 20 ) T.D. AVTOKRATOV, Analytical Chemistry of Ruthenium-Israel Program of Scientific Translations 1963.
- ( 21 ) DILLARD J.G., J. Phys. Chem. 69, 3898 (1965).
- ( 22 ) J.H. NORMAN, H.F. STALEY et W.E. BELL, GA-4449.
- ( 23 ) W.P. GRIFFITH, The Chemistry of the Rarer Platinum Metals 1967 Interscience Publishers.
- ( 24 ) ORTINS de BETTENCOURT Antonio CEA-R-3663 (1969).
- ( 25 ) A.B. NIKOL'SKII, Zh. Neorgan. Khim. 8, 1289 (1963).
- ( 26 ) G.L. Del BIND, G. PIERINI, EUR-4547.
- ( 27 ) A.B. NIKOL'SKII, Zh. Neorgan. Khim. 8, 1045-8 (1963).
- ( 28 ) Mc. DOWELL, S. ROBIN, J. Chem. Phys. (1972), 56 ( 11 ), 5712-21.
- ( 29 ) J. KRTIL, J. MENCL, Radiochem. Radioanal. Cett. 1971, 7 ( 3 ), 175-20.
- ( 30 ) A.B. NIKOL'SKII, Zh. Neorgan. Khim. 10 ( 1 ), 290-2 (1965).
- ( 31 ) M.H. ORTNER, J. Chem. Phys. 34, 556-8 (1961).
- ( 32 ) L. BREWER, Chem. Rev., 52, 1 (1953).
- ( 33 ) S.A. SHCHUKAREV, Zhur. Obshch. Khim., 28, 795 (1958).
- ( 34 ) BEAMISH et Mc. BRYDE, Anal. Chem. 25-1613 (1953).
- ( 35 ) WISH, USNRDL-Tr-441 (1960).
- ( 36 ) W.E. GILL et D.E. WISEHART, HW-32175.
- ( 37 ) HAIR M.L., J. Chem. Soc. 1958, 106.
- ( 38 ) KODA Y., Inorg. Chem. 2, 1306 (1963).
- ( 39 ) KODA Y., J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 314 (1963).

## 8. 固化処理プロセスにおけるルテニウムの揮発挙動とその制御

現在開発中で最も有望な固化プロセスには、仮焼プロセスとして(i)流動床仮焼(ii)ポット仮焼(iii)スプレー仮焼(iv)ロータリーキルン仮焼があり、ガラス溶融プロセスとしては(i)in-can溶融およびライジングレベル溶融、(ii)直接通電溶融、(iii)メタリックメルター（高周波加熱，抵抗加熱）<sup>(23)</sup>があり、仮焼プロセスとガラス溶融プロセスについては種々の組合せが考えられている。ここで仮焼プロセスとガラス溶融プロセスでは操作温度も異なり、そのためルテニウムの揮発挙動も異ってくるため、それぞれのプロセスに対して適切な揮発の制御が必要である。

### 8.1 流動床仮焼プロセス

このプロセスは、I O P PのW C Fで実廃液を仮焼したプロセスで、ルテニウムの揮発挙動についても実験室規模でのデータと合わせてかなり詳細に調べられており、このプロセスにおけるルテニウムの揮発挙動はかなり信頼性があると思われる。

W C Fで処理された廃液および加熱様式を下表に示しておく。

Campaign No	waste feed type	heating type
1	Al	indirect
2	Al, Zr	"
3	Al, Zr	"
4	Zr	IBC
5	Zr, Al, Stainless steel	"

ルテニウムの揮発に影響を及ぼす重要な因子には、

- (1) 仮焼温度
- (2) feedの化学組成
- (3) heating type (indirect heating, IBC)

があり、feedの化学組成に対しては

- (i) 再処理工程で使用された酸の種類（硝酸，硫酸，フッ酸）
- (ii) 酸および塩濃度
- (iii) 廃液のルテニウム濃度

が考えられる。

Christian<sup>(8)</sup>は HLLW-ILLW商用廃液の模擬廃液（Table 8.1）を、3インチの流動床で間接加熱方式およびケロシンによる内部燃焼方式で仮焼した際のルテニウムの揮発率を測定した。このときの揮発率の温度に対する変化をFig.8.1に示す。間接加熱

TABLE 8.1  
COMPOSITION OF SIMULATED COMMERCIAL WASTE<sup>(8)</sup>  
(1:1 Blend of 150 Gal/MTU HLLW and 75 Gal/MTU ILLW)

LWR Waste Element	Concentration, <u>M</u>	Reagent Used in Simulated Feed <sup>☆</sup>
Se	$2.08 \times 10^{-4}$	-----
Br	$1.99 \times 10^{-4}$	-----
Rb	$4.72 \times 10^{-3}$	KNO <sub>3</sub>
Sr	$1.08 \times 10^{-2}$	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Y	$5.49 \times 10^{-3}$	R. E. N.
Zr	$4.67 \times 10^{-2}$	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Mo	$4.28 \times 10^{-2}$	-----
Tc	$9.75 \times 10^{-3}$	-----
Ru	$2.68 \times 10^{-2}$	Ru(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Rh	$5.76 \times 10^{-3}$	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Pd	$1.69 \times 10^{-2}$	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Ag	$9.9 \times 10^{-4}$	-----
Cd	$1.43 \times 10^{-3}$	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
In	$1.2 \times 10^{-5}$	-----
Sn	$2.46 \times 10^{-4}$	-----
Sb	$1.03 \times 10^{-4}$	-----
Te	$4.85 \times 10^{-3}$	TeO <sub>2</sub>
Cs	$2.26 \times 10^{-2}$	KNO <sub>3</sub>
Ba	$1.49 \times 10^{-2}$	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
La	$1.12 \times 10^{-2}$	R. E. N.
Ce	$2.12 \times 10^{-2}$	R. E. N.
Pr	$1.07 \times 10^{-2}$	R. E. N.
Nd	$3.39 \times 10^{-2}$	R. E. N.
Pm	$2.84 \times 10^{-4}$	R. E. N.
Sm	$7.93 \times 10^{-3}$	R. E. N.
Eu	$1.33 \times 10^{-3}$	R. E. N.
Gd	$9.17 \times 10^{-4}$	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tb	$1.33 \times 10^{-5}$	R. E. N.
U	$6.17 \times 10^{-2}$	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Np	$2.39 \times 10^{-3}$	R. E. N.
Pu	$5.25 \times 10^{-4}$	R. E. N.
Am	$2.55 \times 10^{-3}$	R. E. N.
Cm	$1.16 \times 10^{-4}$	R. E. N.
Na	0.26	NaNO <sub>3</sub>
Fe	$4.29 \times 10^{-2}$	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O
Cr	$4.52 \times 10^{-3}$	CrO <sub>3</sub>
Ni	$1.60 \times 10^{-3}$	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Gd(Soluble poison)	$6.72 \times 10^{-2}$	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PO <sub>4</sub>	0.105	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Mn	$2.99 \times 10^{-3}$	-----
K	$1.80 \times 10^{-3}$	KNO <sub>3</sub>
SO <sub>4</sub>	$6.24 \times 10^{-3}$	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O
Cl	$5.29 \times 10^{-3}$	KCl
F	$4 \times 10^{-4}$	-----
Hg	$7.61 \times 10^{-3}$	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O
I	$2.31 \times 10^{-3}$	NaI
<u>Σ cations</u>	<u>0.759</u>	

☆ R. E. N. = Rare earth nitrate.

+ Substitutions made on cationic weight basis.

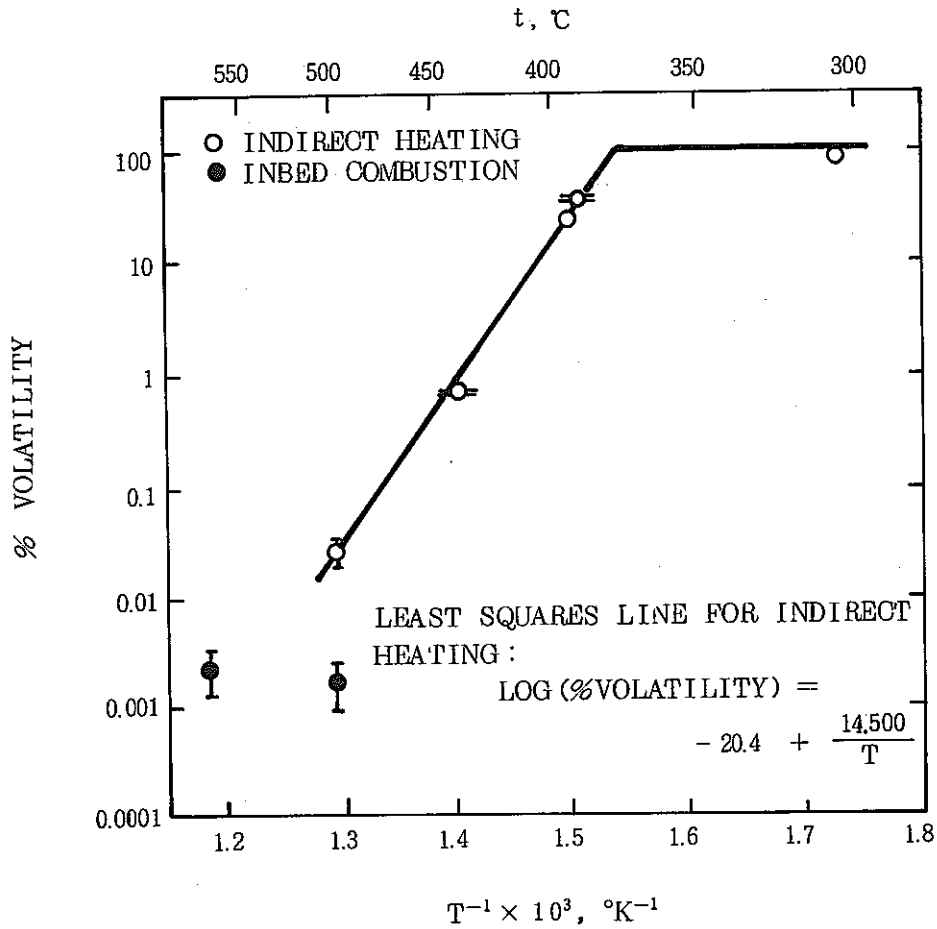


Fig. 8.1 Volatility of Ruthenium During Fluid-Bed Calcination of Simulated AGNS Waste. <sup>(6)</sup>

では 374 °C ではほぼ 100% の揮発率を示すが、温度の増加に伴い減少し、500 °C では  $2.6 \times 10^{-2}$  % の揮発率である。これは RuO<sub>4</sub> のこの温度範囲での不安定性によるものと考えられており、bed 上の炉壁に黒色の RuO<sub>2</sub> が不着しているのを観察している。一方 IBC 法では 500 °C および 570 °C でルテニウムの揮発率は  $(2.2 \pm 1.0) \times 10^{-3}$  %、 $(1.7 \pm 0.8) \times 10^{-3}$  % を示し、温度にそれほど依存せず低揮発率となっている。最近 800 °C まで IBC 法によるルテニウム揮発率測定実験が行なわれているが、温度にはあまり影響されないことが報告されている。<sup>(20)</sup>

IBC 法においてルテニウムの揮発率が低い原因としては、ケロシンの燃焼温度が実際の測定温度よりも高いこと、また未燃焼の炭化水素あるいは CO が還元雰囲気<sup>(6)</sup>を有していることであろうと考えられている。このように、流動床仮焼プロセスにおいては、ルテニウムの揮発の温度による影響が間接加熱方式において著しく、従ってこの方式では、できるだけ高温で仮焼することが望ましい。一方 IBC 法では、ケロシンが効果的に燃焼する温度 (475~500 °C) 以上であればよいと考えられる。

ルテニウムの揮発は化学組成にもかなり依存する。特に再処理方法の違いは顕著であり、硝酸で処理されるよりも硫酸あるいはフッ酸で処理された廃液の方が高いルテニウムの揮発率が観察されている。<sup>(6)</sup> 間接加熱方式におけるA G N S型廃液、Purex型廃液(1.5 Mの硫酸塩含有)、A I型廃液、Z r型廃液(フッ酸)の組成とルテニウムの揮発率をTable 8.2に示す。Purex型廃液およびZ r型廃液はA G N S型およびA I型廃液に比べてかなり揮発率が高いが、これは硫酸塩およびフッ化物がルテニウムの揮発を高めているためであると考えられている。

ルテニウムの揮発に硝酸あるいは硝酸塩はかなりの影響を及ぼす。この詳細はChristian<sup>(6)</sup>により調べられており、彼は、390℃でRuO<sub>2</sub>を含んだbedを間接的に加熱し空気で流動化させたが、この際H<sub>2</sub>Oを供給してもルテニウムの揮発は観測されなかった。しかし、5HNO<sub>3</sub>を供給すると実際の廃液を仮焼した際に揮発するルテニウムとほぼ同量のルテニウムが揮発するのを測定した。<sup>(6)</sup> さらに390℃の仮焼で生成されたbedをI B C法で500℃に加熱し、廃液を供給すると0.3%の揮発率を示した。これは実際に測定されているI B C法(500℃)の揮発率に比べてかなり高く、この理由として390℃のときの残留硝酸根が500℃で分解しそのため高揮発率を示したものと考えられている。

ルテニウムの揮発は廃液中の硝酸および硝酸塩濃度にも影響する。<sup>(26, 27)</sup> Fig.8.2は、I B C法を用いてこれらの影響を調べたものである。<sup>(28)</sup> 硝酸濃度で4 N、硝酸塩濃度で6.5 Mまではほぼ一定の揮発率を示すが、それ以上からは揮発率が上昇し、かなり顕著な影響が見られる。

間接加熱方式を用いた場合にはFig.8.1からもわかるように、低温側でかなり多量にルテニウムが揮発する。従ってこのような温度領域でプロセスを操作する際には、脱硝反応により硝酸あるいは硝酸塩を分解し、ルテニウムの揮発を抑制する必要がある。Fig.8.3は、間接加熱方式の際ルテニウムの揮発率の温度依存性ならびにギ酸により脱硝した廃液を400℃で供給した際の揮発率を示したものであるが、かなり低い値までルテニウムの揮発率を抑制しうることがわかる。

その他、ルテニウムの揮発を抑制する方法として、化学的にルテニウムと相互反応を生じて仮焼体中にルテニウムを封じこめるような添加剤を加える方法が有望であると考えられている。<sup>(6) (28)</sup> S r (II)は高温(920℃)でRuO<sub>2</sub>と反応してS r RuO<sub>3</sub>を形成し、その結果O<sub>2</sub>中でもルテニウムの揮発を抑制すると考えられ、I C P PのZ r型廃液を用いて500℃と575℃の仮焼温度で実験が行われたが、有効な結果は得られなかったようである。<sup>(6)</sup> しかし、仮焼中よりもガラス溶融中のルテニウムの揮発をおさえる添加剤としては有望であると思われる。

TABLE 8.2  
COMPOSITIONS OF SYNTHETIC CALCINE  
WASTES (MOLARITIES)<sup>(6)</sup>

	AGNS	Purex	Al	Zr
H <sup>+</sup>	1.6	0.5	1.3	1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.1	3.2	7.7	5
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6.2×10 <sup>-3</sup>	1.5	---	---
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.11	0.06	---	---
Al <sup>3+</sup>	---	0.3	2.1	0.6
Na <sup>+</sup>	0.26	3.0	0.15	---
Fe <sup>3+</sup>	0.30	0.6	---	---
Cr <sup>3+</sup>	4.5×10 <sup>-3</sup>	0.03	---	---
Ni <sup>++</sup>	0.019	0.018	---	---
Hg <sup>++</sup>	7.6×10 <sup>-3</sup>	---	8×10 <sup>-3</sup>	---
Zr <sup>4+</sup>	0.047	---	---	0.35
F <sup>-</sup>	4×10 <sup>-4</sup>	---	---	3.0
B <sup>3+</sup>	---	---	---	0.2
Ca <sup>++</sup>	---	---	---	1.7☆
K <sup>+</sup>	5.1×10 <sup>-3</sup>	---	---	---
Sr <sup>++</sup>	1.1×10 <sup>-2</sup>	---	---	---
Ba <sup>++</sup>	1.5×10 <sup>-2</sup>	---	---	---
Co <sup>++</sup>	5.8×10 <sup>-3</sup>	---	---	---
Cd <sup>++</sup>	1.4×10 <sup>-3</sup>	---	---	---
Te <sup>4+</sup>	4.9×10 <sup>-3</sup>	---	---	---
Gd <sup>3+</sup>	0.068	---	---	---
U <sup>6+</sup>	0.062	---	---	---
Rare Earths	0.099	---	---	---
Cl <sup>-</sup>	5.3×10 <sup>-3</sup>	---	---	---
I <sup>-</sup>	2.3×10 <sup>-3</sup>	---	---	---
Ru <sup>3+</sup>	0.02	2.5×10 <sup>-6</sup>	1×10 <sup>-6</sup>	2.5×10 <sup>-4</sup>
Ru Volatility from Fluid-Bed w/Indirect Htg,%	400°C 14	---	65	80
	500°C 3×10 <sup>-2</sup>	54	2	80

☆ Added to waste in 0.55 mole ratio to F<sup>-</sup> to form CaF<sub>2</sub> or CaZrF<sub>6</sub>.

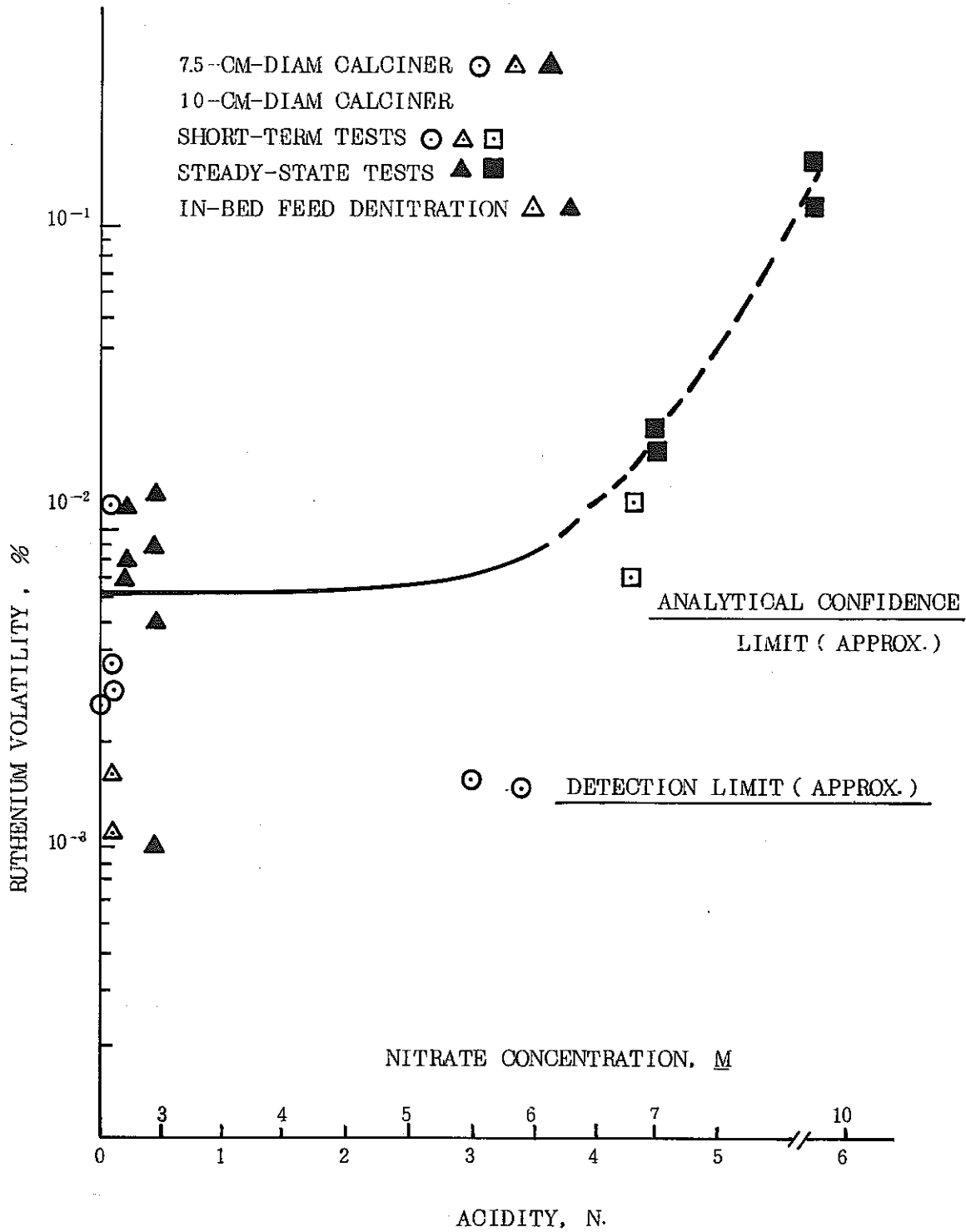


Fig. 8.2 Ruthenium Volatility During In-Bed Combustion. <sup>(26)</sup>



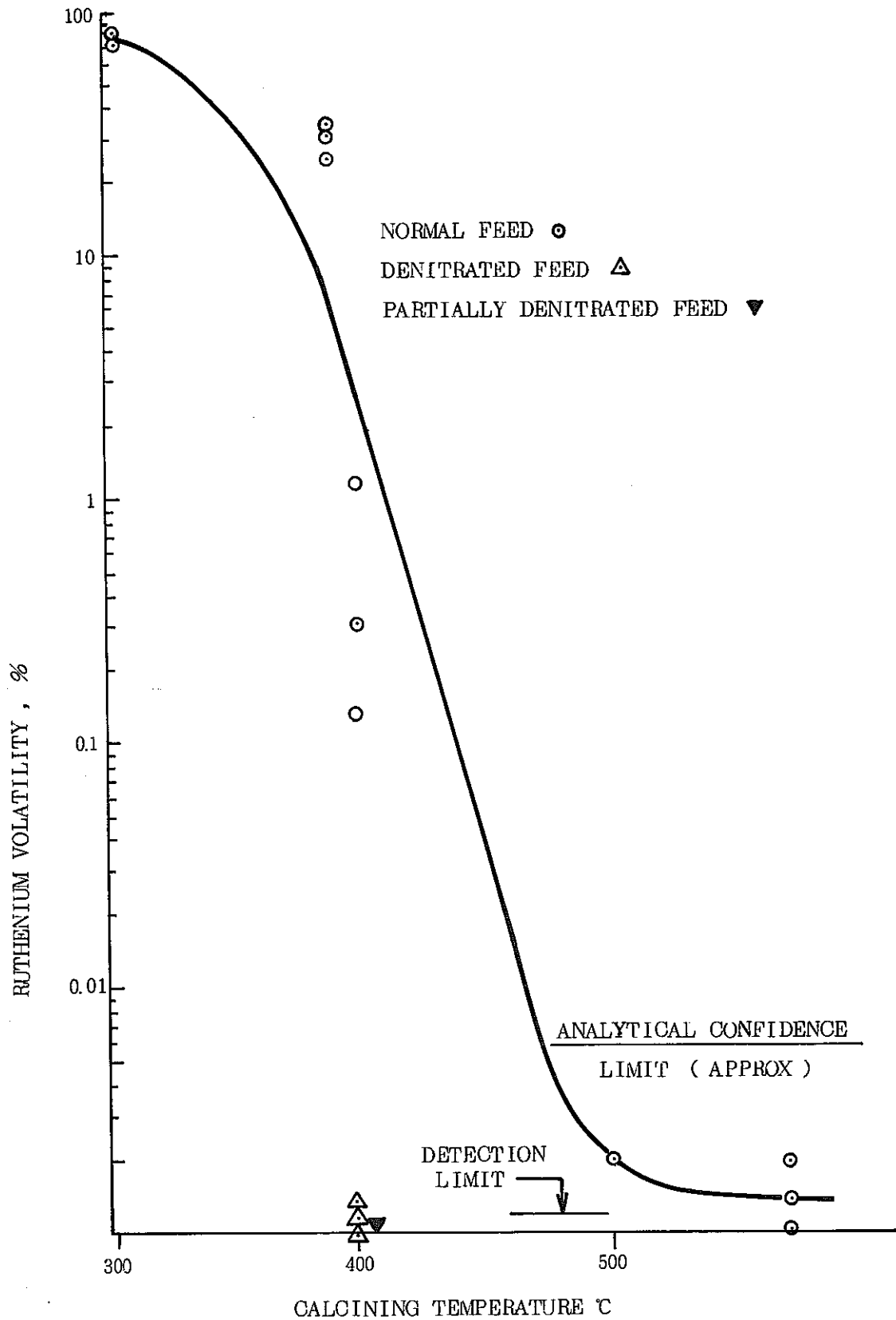


Fig. 8.3 Ruthenium Volatility When Calcining Low-Acid, HLLW-I LLW with Indirect Heating. (26)

BNWLでは、IBC法による流動床仮焼およびそれに続く in-can メルターによるガラス溶融プロセスを開発しているが、<sup>(29)</sup> 0.0055Mのルテニウムを含んだ廃液を供給すると、仮焼炉および溶融炉系で $10^{-2}$ %の揮発が生じると報告している。

## 8.2 スプレー仮焼およびガラス溶融プロセス

スプレー仮焼装置を用いてのガラス固化プロセスの開発は、主に米国と西ドイツで行なわれている。米国では、このプロセスはハンフォードで開発されてきたが、WSEP計画の1つとして評価されており、リン酸ガラスおよびホウケイ酸ガラスの固化処理がおこなわれた。<sup>(5)(6)</sup>

リン酸ガラス固化体を目的としてリン酸を Purex 型廃液に加え、壁温 700~710℃で仮焼して生成した仮焼体をメルターでガラス溶融(1050~1100℃)したとき、仮焼とガラス溶融段階で50~75%のルテニウムが揮発している。<sup>(6)</sup>この揮発は、ガラス溶融中よりもむしろ仮焼中にほとんど起ると報告されている。一方 Purex 型廃液をスプレー仮焼し、生成仮焼体にホウケイ酸ガラス形成剤を添加し、ポットでガラス溶融(950℃)した際には、0.5~2%の揮発が仮焼およびガラス溶融中に測定されている。<sup>(6)</sup>この2つの結果を比較すると、スプレー仮焼中に feedとしてリン酸を加えるとルテニウムの揮発が大きくなることがわかる。しかしその原因については報告されていない。いずれにしても Purex 型廃液(ルテニウム濃度: 0.002M~0.003M)のみのスプレー仮焼では、ルテニウムの揮発は2%以下であると考えられる。Christian<sup>(6)</sup>によれば、<sup>(\*8)</sup> Allemanらは、スプレー仮焼体の輸送をよくするために0.64Mの硫酸を添加すると、スプレー仮焼(800℃)およびガラス溶融中に15~20%のルテニウムが揮発することを見い出している。

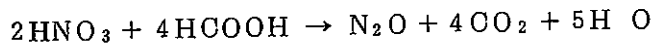
流動床仮焼の場合と同様に、硫酸あるいは硫酸塩はルテニウムの揮発を高めるようである。また彼らは、sulfate Purex型廃液への砂糖の添加はルテニウムの揮発を抑制すると報告している。

一方ドイツのカールスルーエで開発されたVERAプロセスは、ギ酸による廃液の脱硝、脱硝廃液のスプレー仮焼、仮焼体にガラス原料(ホウケイ酸ガラス)を加えてのメルターでのガラス溶融およびオフガスシステムより構成されている。<sup>(30)(31)</sup>

---

(\*8) R. T. Alleman, F. P. Roberts, and U. L. Vpson, Solidification of High-Level Radioactive Fuel Reprocessing Waste by Spray and Pot Calcination - Hot-Cell Pilot Plant Studies, HW-83896 (September 1964).

廃液の脱硝操作は、スプレー仮焼あるいはガラス溶融中のルテニウムの揮発をおさえるために行なわれており、沸騰ギ酸中へ廃液を供給すると硝酸(4M)ならびに多くのFP硝酸塩が主に次の式に従って分解される。<sup>(30)(32)</sup>



(	CO <sub>2</sub>	78%	)
	N <sub>2</sub> O	16%	
	NO	5%	
	N <sub>2</sub>	1%	

この操作によりアルカリ、アルカリ土類金属の硝酸塩以外はほとんど分解され、その後のスプレー仮焼およびガラス溶融中に揮発するルテニウムの総量は0.01%以下におさえることができると報告されている。またその後、ギ酸による脱硝ならびにスプレー仮焼という2段プロセスをとらず、スプレーノズル内でギ酸と廃液を混合しスプレー仮焼炉に供給するプロセス(Fig.8.4)が開発された。<sup>(31)</sup>発生する窒素系ガスはN<sub>2</sub>が主であり、アルカリあるいはアルカリ土類金属の硝酸塩もほとんど脱硝され残留硝酸根は2%であると報告されている。

### 8.3 ポット固化プロセス

仮焼に関してはORNLポット仮焼プロセスがある。ガラス溶融プロセスを含んだものは、ORNLライジングレベルガラス固化プロセス、イギリスのFingalプロセスがあり、この両プロセスに類似したものとしてはフランスのPiverプロセスがある。

#### 8.3.1 ORNLポット仮焼及びライジングレベルガラス固化(RLG)

WSEPでは、合計9回のランが行なわれ、最終ランにホウケイ酸ガラス固化体を対象としたライジングレベルガラス固化試験が行なわれた。<sup>(5)(33)</sup>900℃での最初の6回のポット仮焼では平均して10~30%、第7、8回では6~11%、950℃のライジングレベルガラス固化(第9回)では15%のルテニウム揮発率がそれぞれ観察されている。

Table 8.3は第7回~第9回のランにおけるルテニウムの揮発率および緒条件である。<sup>(33)</sup>

この結果からポット仮焼では、第7、8回のランの方がルテニウムの揮発率が低くなっているが、これは用いた廃液が硫酸塩を含まないためと、ポットへ供給する初期段階で、ポットにscalingしたことによると報告されている。

コンデンサー凝縮水中のルテニウム濃度(ルテニウムの揮発率に相当する)の供給量に対する依存性は、ポット仮焼およびRLGに対してそれぞれFig.8.5、Fig.8.6

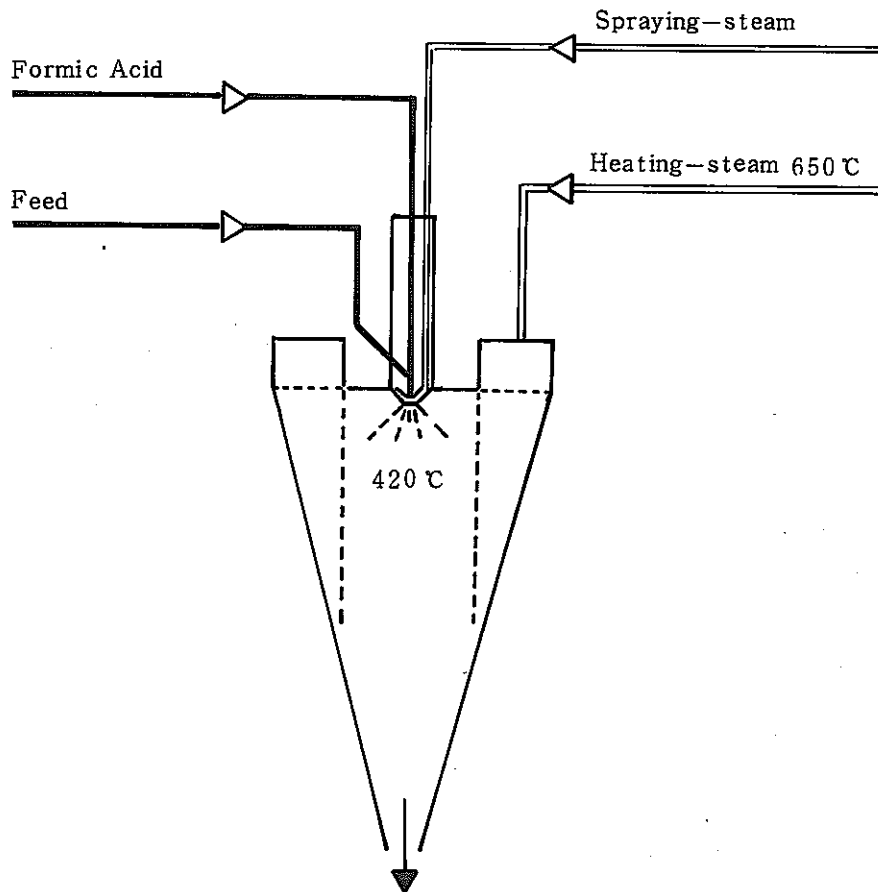


Fig. 8.4 Principle of continuous denitration in the calcining unit<sup>(31)</sup>

TABLE 8.3 Ruthenium Volatilization  
from the Pot Solidifier<sup>(83)</sup>

PC Run	Mode	Waste Type	Pot Size	Feed Volume, liters/tonne	Fraction of Feed Consumed at Wall Scaling	Feed Concentrations, M <sup>(a)</sup>					Percent Ruthenium Volatilized <sup>(b)</sup>
						Na <sup>+</sup>	Al <sup>+3</sup>	Fe <sup>+3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ru	
7	A	PW-1	8	385	0.20	0.19	0.13	0.8	6.6	0.0032	61
8	A	PW-4m	6	460	0.06	0.20	0.10	0.04	4.9	0.0026	11
9 (RLG)	A	PW-4m	6	705		0.73	0.09	0.04	4.2	0.0026	15 (RLG)

(a) Actual concentrations in feed tank at time of processing.

(b) Percent of the total ruthenium fed to the solidifier.

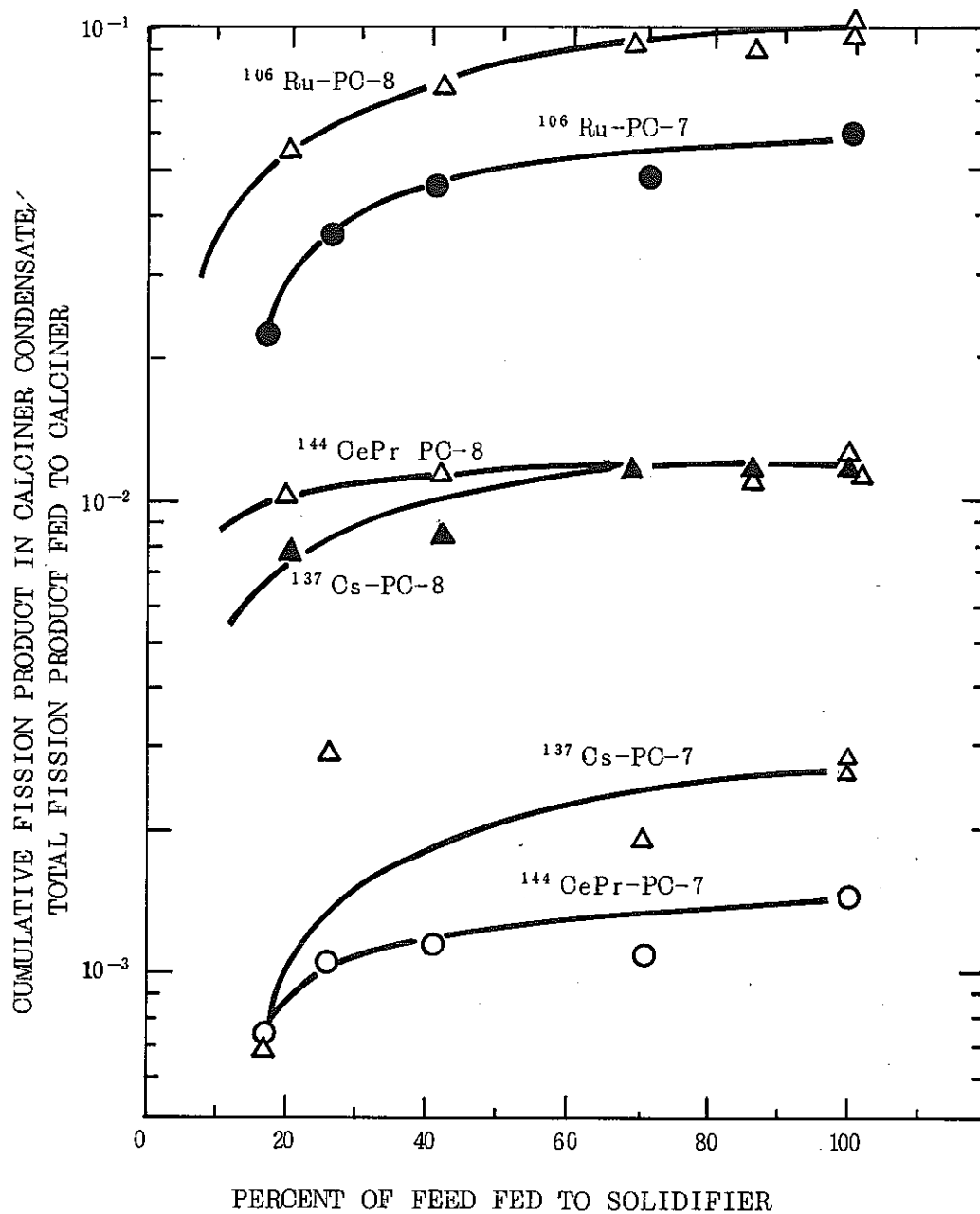


Fig. 8.5 Accumulation of Fission Products in the Pot Calciner Condensate<sup>(33)</sup>

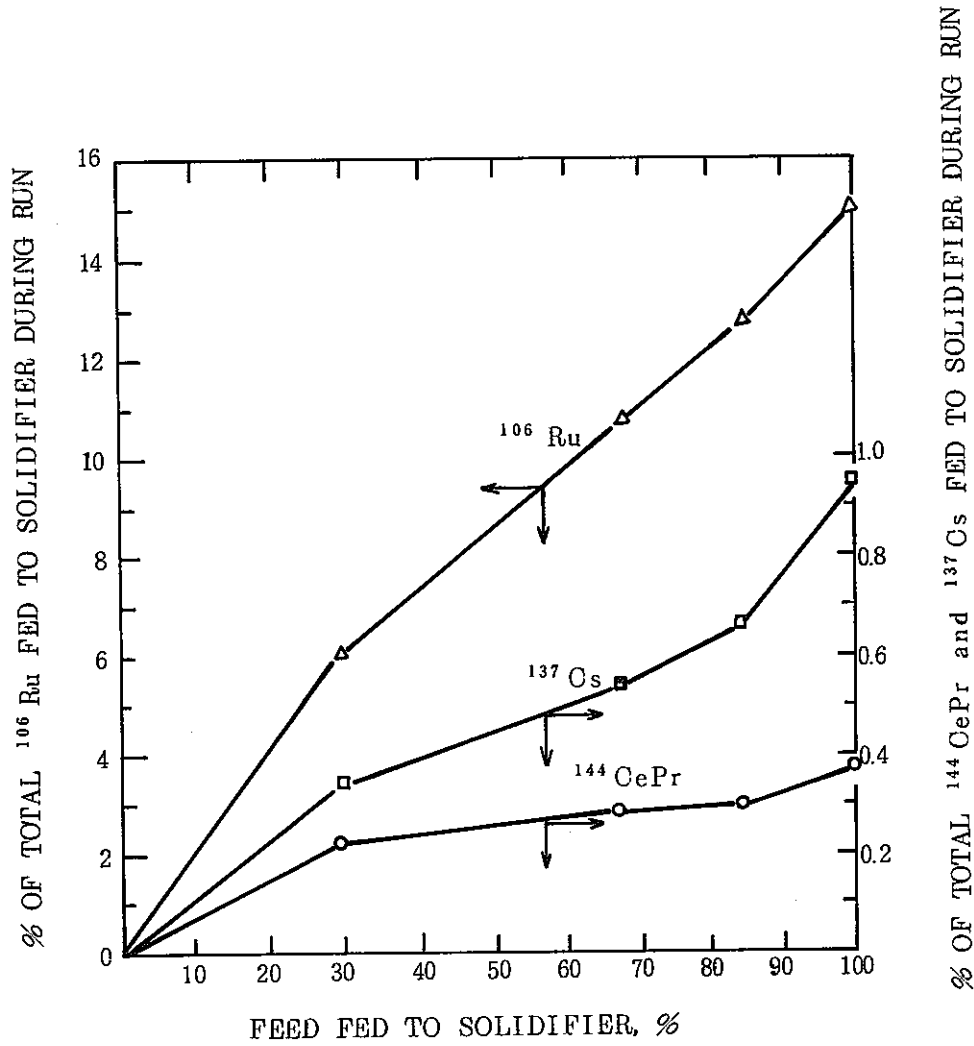


Fig. 8.6 Accumulation of Fission Products in the Rising Level Glass Pot Condensate (33)

<sup>(33)</sup>  
に示されている。

### 8.3.2 Fingal プロセス

このプロセスはORNLのRLGプロセスと原理的には同じもので、waste feedとガラス形成剤を混合したスラリーがポットで溶融される。合計72ランが行なわれ、ルテニウムの揮発率は30%程度である。<sup>(1)</sup><sup>(34)</sup> Table 8.4は各ランにおけるルテニウムの揮発率である。ORNLのRLGプロセスと比較すると揮発率が高いが、これは温度の違いによるものであろう。またポット壁にルテニウムがかなり沈着しているのは、<sup>(13)</sup>注目する必要がある。Holdwayは、Fingalプロセスにおけるルテニウムの揮発は廃液の蒸発の際に揮発したRuO<sub>4</sub>がポット壁等にRuO<sub>2</sub>として析出し、このRuO<sub>2</sub>の酸素による2次揮発が重要であるとの立場から、RuO<sub>2</sub>およびFingalサンプル (Table 8.5)の酸素との反応を詳細に研究した結果をもとにして、Fingalプロセスへの応用を検討した。この報告によれば、

- (1) 揮発速度は温度に対して指数関数的に上昇するので、操作温度はプロセスの継続に必要な最小温度が望ましい。また低融点ガラスの使用が望まれる (Fig.5.4参照)。
- (2) 酸素は高温度でルテニウムの揮発にかなり影響があるので、酸素濃度を最小限におさえる必要がある。(例えば低温度で硝酸および硝酸塩の熱分解をすればあるいは砂糖、ホルムアルデヒドによる脱硝を行う。) (Fig.5.5参照)
- (3) ルテニウムの酸化は表面反応であるので、面積よりも深さ方向を増すことによってスケールアップが可能である。
- (4) ルテニウムの揮発は時間に対して直線性を示すので、プロセスの運転時間を最小にするのが望ましい。
- (5) N<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O はルテニウムの揮発に影響を及ぼさない。従ってFingalプロセスの熱上げあるいはフィルターを容器に落下させる際に、このような不活性ガスの導入はRuO<sub>2</sub>を吸着したフィルターからのルテニウムの揮発を抑制する。

<sup>(14)</sup> Elliotらは、Fingalプロセスにおいてルテニウムの揮発に影響を及ぼす因子として廃液供給速度について調査した。Fig.8.7は、1050℃における廃液供給速度に対するhold up量ならびにルテニウムの揮発の変化の様子を示したものであるが、供給速度を増せばhold up量が増加し、その結果液相の残留時間が長くなるためルテニウムの揮発が増すことを示している。

### 8.3.3 Piver プロセス

このプロセスはフランスで開発され、1969～1973年にかけて運転された。<sup>(1)</sup> 酸性の廃液にホウケイ酸ガラス形成剤を加えメルターでガラス溶融すると、供給液中のルテニウムに対してコンデンサー中に15%のルテニウムが存在している。この凝集液



TABLE 8.4 DISTRIBUTION OF RUTHENIUM  
IN PROCESS AND FILTER VESSELS<sup>(34)</sup>

Run No	Duration Hrs.	Ruthenium Distribution %				
		Process Vessel			1st Filter	2nd Filter
		Glass	Walls	Total		
P33	12	388	325	713	28.7	-
P12	14	348	370	718	22.8	5.4
P17	29	26.0	32.6	58.6	34.9	6.5
P10	34	28.5	29.9	58.4	35.5	5.8
P18	36	46.0	19.6	65.6	29.6	4.8
P11	50	33.3	12.0	45.2	47.1	7.4
P20	50	48.9	10.5	59.4	38.7	1.9
P21	50	47.0	13.5	60.5	36.6	2.9
P22	50	47.4	11.8	59.2	38.3	2.5
P23	50	44.4	12.2	56.6	42.0	1.4
P24	50	44.6	12.6	57.2	40.2	2.6
P39	45.5	64.0	12.1	76.1	23.9	-
P41	48	75.1	6.2	81.3	15.0	3.7
P42	12	77.0	9.9	86.9	13.1	-
P43	46	59.8	9.6	69.4	30.6	-

Runs 39-43 were carried out at low off-gas temperatures.

TABLE 8.5 Rate of volatilisation of  
FINGAL Plant Samples in Oxygen<sup>(18)</sup>

Sample	Temp °C	Composition % RuO <sub>2</sub>	Rate of volatilisation, mg/hr	
			Sample	100% RuO <sub>2</sub>
FINGAL—Bottom of Process Vessel (Run 282)	1034	41.9	330	3.33
FINGAL—Blockage Material (Run 283)	1000	52.3	287	2.48
Synthetic mixture RuO <sub>2</sub> - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1003	48.3	240	2.52

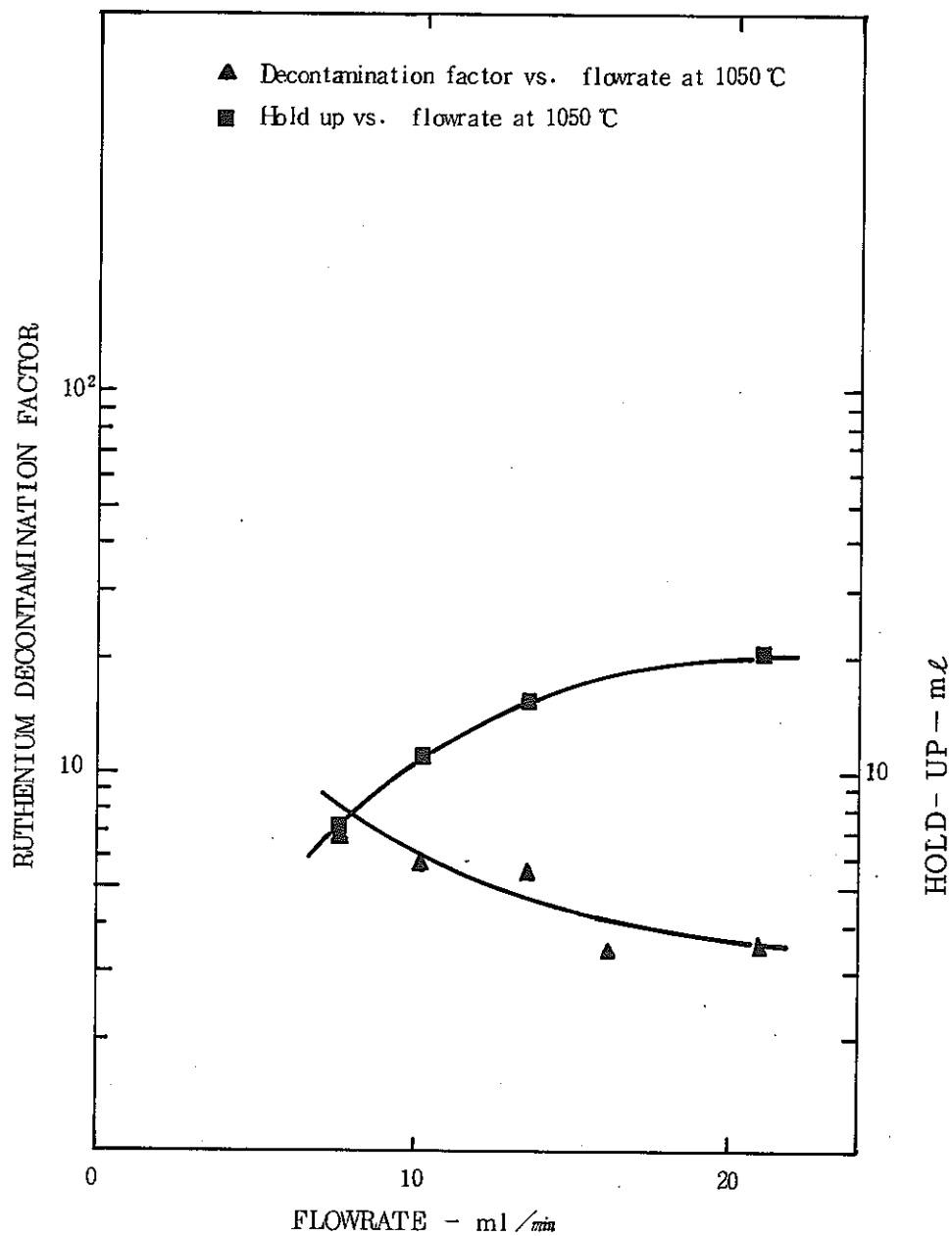


Fig. 8.7 VARIATION OF RUTHENIUM DECONTAMINATION FACTOR AND HOLD-UP WITH FLOWRATE AT 1050°C <sup>(14)</sup>

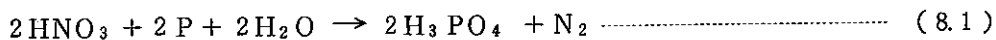
を蒸発させホルムアルデヒドで脱硝分解後、溶液をポットで溶融すると1%の揮発率になると報告されている。<sup>(4)(35)</sup> Fig. 8.8 は酸性の廃液を供給している際のルテニウムの揮発率の変化である。<sup>(4)</sup> Fig. 8.9はこのプロセスの溶融方式である。

#### 8.3.4 リン酸ガラス固化プロセス

BNLリン酸ガラス固化プロセスは Brookhaven National Laboratoryで開発されたものである。廃液とリン酸ガラス形成剤を蒸発器で3~5倍に濃縮し、1000℃~1200℃の白金メルターでガラス溶融後、メルトレシーバーに送るプロセスより成っている。<sup>(1)</sup> BNWLの研究によれば、<sup>(36)</sup> 蒸発器-脱硝器からのルテニウムの揮発は0.2~3%程度、メルターからの揮発は1.3~10.4%程度であり、テストされた廃液組成に対してはルテニウムの揮発は依存しないようである。

イタリアではPurex型廃液の処理としてポット固化プロセスを採用しており、リン酸ガラスおよびホウケイ酸ガラスを対称にしている。<sup>(37)</sup>ホウケイ酸ガラスにおけるルテニウムの揮発率が12.8%であるのに対してリン酸ガラスでは最高80%程度の揮発率を示している。しかしHNO<sub>3</sub>に対して1.1の割合の赤リンを添加することによって硝酸根を90%以上分解し、ルテニウムの揮発を0.75%まで抑えている。

Fig.8.10 はリンの添加効果を示した図である。下式は赤リンと硝酸との反応式である。



岩本らは、<sup>(38)</sup> Purex型廃液を1100℃でリン酸ガラス化する際のルテニウムの揮発挙動を調べた。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>などのガラス形成剤は揮発抑制に対して同程度の効果があるとしており、90%程度のルテニウムをガラス中に封じ込めておくことができると報告している。またリン酸ガラス中のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はルテニウムの揮発を抑制する意味からも65%程度が最もよいとしている。(Fig.8.11)。

#### 8.4 ロータリーキルン仮焼

ホットランでの報告はないが、ルテニウムの揮発率は流動床仮焼(IBC法)に比べかなり高いと考えられている。Christianは模擬AGNS廃液に対して、ロータリーキルンを回転させないでルテニウムの揮発率を調べたところ、仮焼時に8~12%の揮発率を測定している。<sup>(6)</sup>

#### 8.5 ガラス溶融中のルテニウムの揮発について

ガラス溶融中のルテニウムの揮発は、廃液とガラス形成剤を混合しガラス溶融する場合と、仮焼体とガラス形成剤を混合した場合の2通りが考えられる。前者の揮発率測定

Fig. 8.8 ENTRAINMENT OF Ru<sup>106</sup> AND Cs<sup>137</sup> DURING A TEST IN PIVER

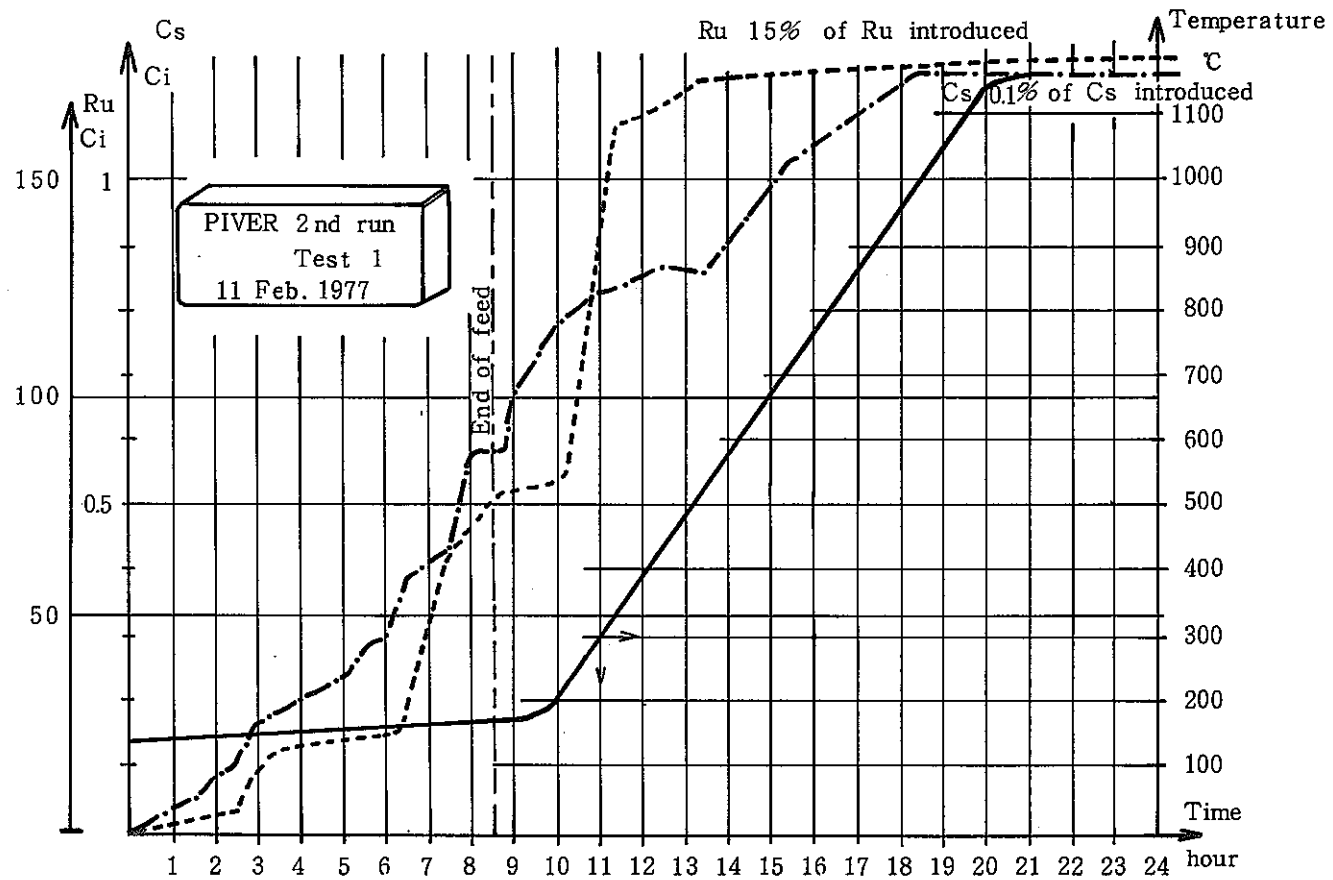
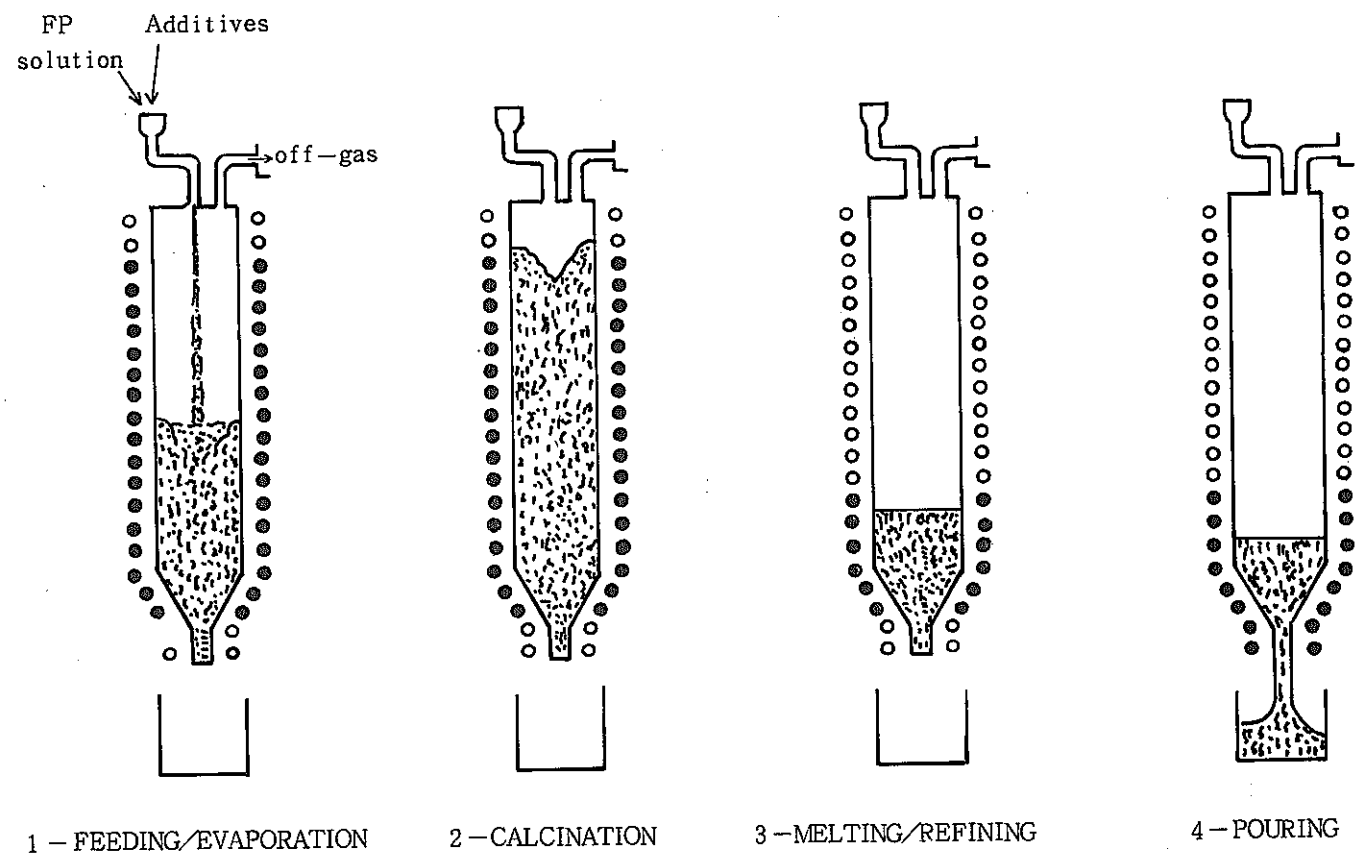


Fig. 8.9 POT VITRIFICATION PROCESS



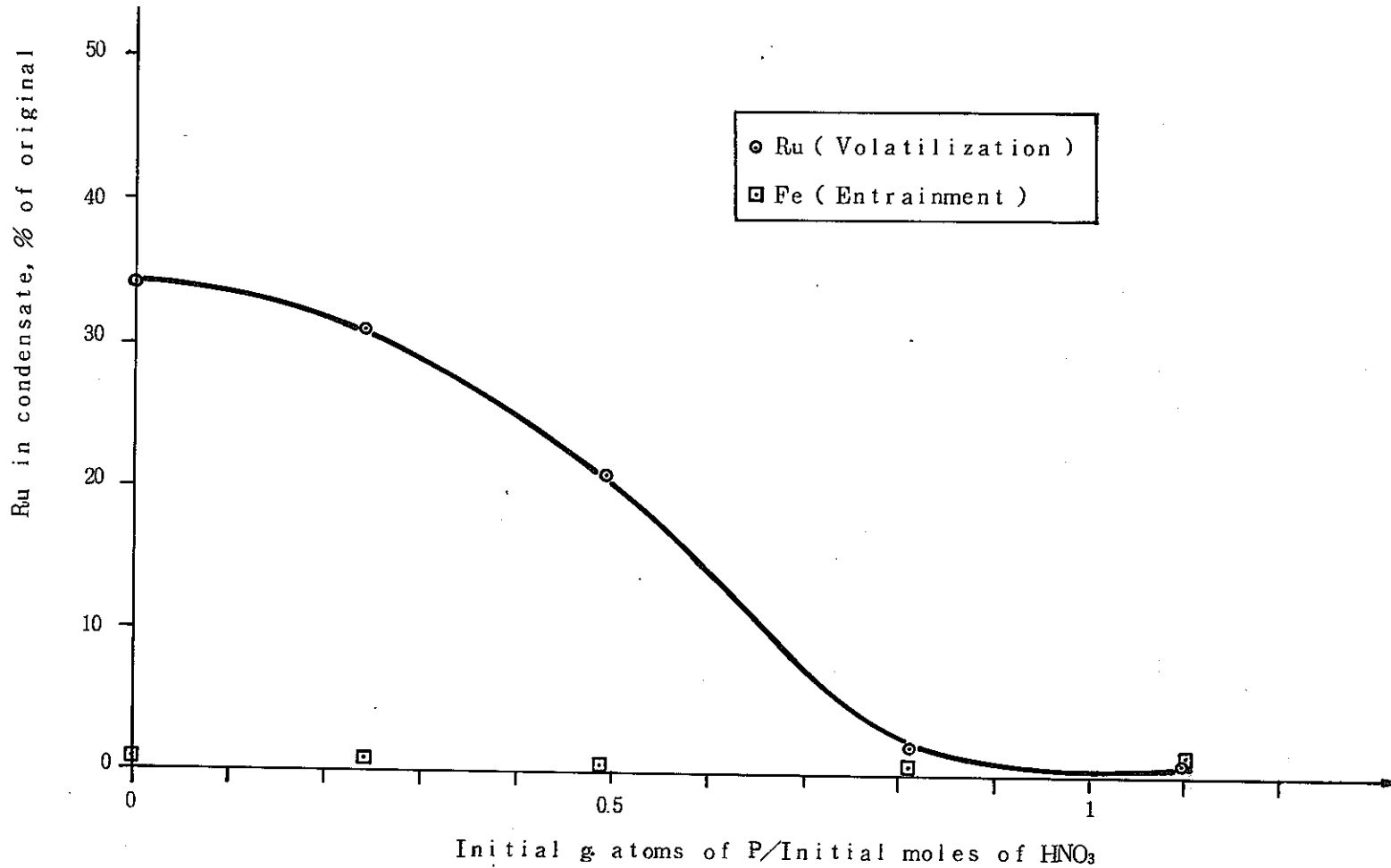


Fig 8.10 PHOSPHATE GLASS SOLIDIFICATION : THE CHANGES IN RUTHENIUM VOLATILIZATION PRODUCED CHANGING RED PHOSPHORUS-NITRIC ACID RATIO<sup>(37)</sup>

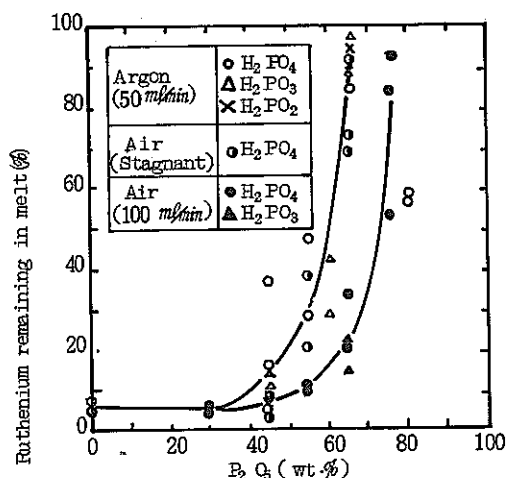


Fig. 8.11 Ruthenium volatility on batch melting to 1100°C (38)

は前述したポットガラス溶融などいくらかの報告がある。

一方後者の揮発率は仮焼プロセスとガラス化プロセスを組み合わせる場合に非常に重要であるが、その報告はかなり少ないようである。

(米9)  
Savannah River 研究所では、SRP 高レベル waste sludge の長期管理の点からホウケイ酸ガラス化するプロセスが研究されている。(39) ルテニウムの揮発挙動に関しては、Table 8.6 に示す sludge 組成に対して、1150°C と 1175°C でホウケイ酸ガラス化する際に調べられている。Table 8.7 はその結果である。ルテニウムの揮発率は 10 ~ 50% もあり、sludge I では NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度による依存性が見られている。同様な挙動はドイツの Rudolph らによっても調べられており、ホウケイ酸ガラス化中のルテニウムの揮発率は NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の濃度に著しく依存することが報告されている (Fig. 8.12)。一方 sludge III に対しては NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の濃度に無関係にルテニウムの揮発量は多く、その原因は MnO<sub>2</sub> の酸化力が硝酸よりも強いからであるとしている。

さらに Savannah River 研究所では、Table 8.8 に示す模擬 calcined sludge (41) のホウケイ酸ガラス溶融中におけるルテニウムの揮発率が 1150°C で調べられている。この実験におけるルテニウムの揮発はガラス溶融面からのもので、Table 8.9 はその結果である。

この結果は、ルテニウムの揮発は sludge の組成や雰囲気依存性を示しており、揮発は melt の表面よりも bulk に依存することが指摘されている。このルテニウ

(米9) Savannah River Plant

TABLE 8.6 Simulated SRP Waste Sludge<sup>(39)</sup>

---

Sludge I: 50% Fe (OH)<sub>3</sub>, 50% Al (OH)<sub>3</sub>  
 Sludge II: 40% Fe (OH)<sub>3</sub>, 40% Al (OH)<sub>3</sub>, 20% HgO  
 Sludge III: 50% Fe (OH)<sub>3</sub>, 50% MnO<sub>2</sub>

All contain 400 ppm Sr

---

TABLE 8.7 Volatility of Ruthenium during  
 Glass Melting (3 hr at 1150 to 1175°C)<sup>(39)</sup>

Test Number	Sludge Type	Wt % Nitrate	% Ru Volatilized
1	I (Fe-Al)	1	10.1
2	I (Fe-Al)	5	27.1
3	I (Fe-Al)	10	29.6
4	III (Fe-Mn)	0	50.3
5	III (Fe-Mn)	10	54.7



Fig. 8.12 Loss of  $^{106}\text{Ru}$  as a function of the  $\text{NO}_3^-$  concentration in the glass melt<sup>(40)</sup>

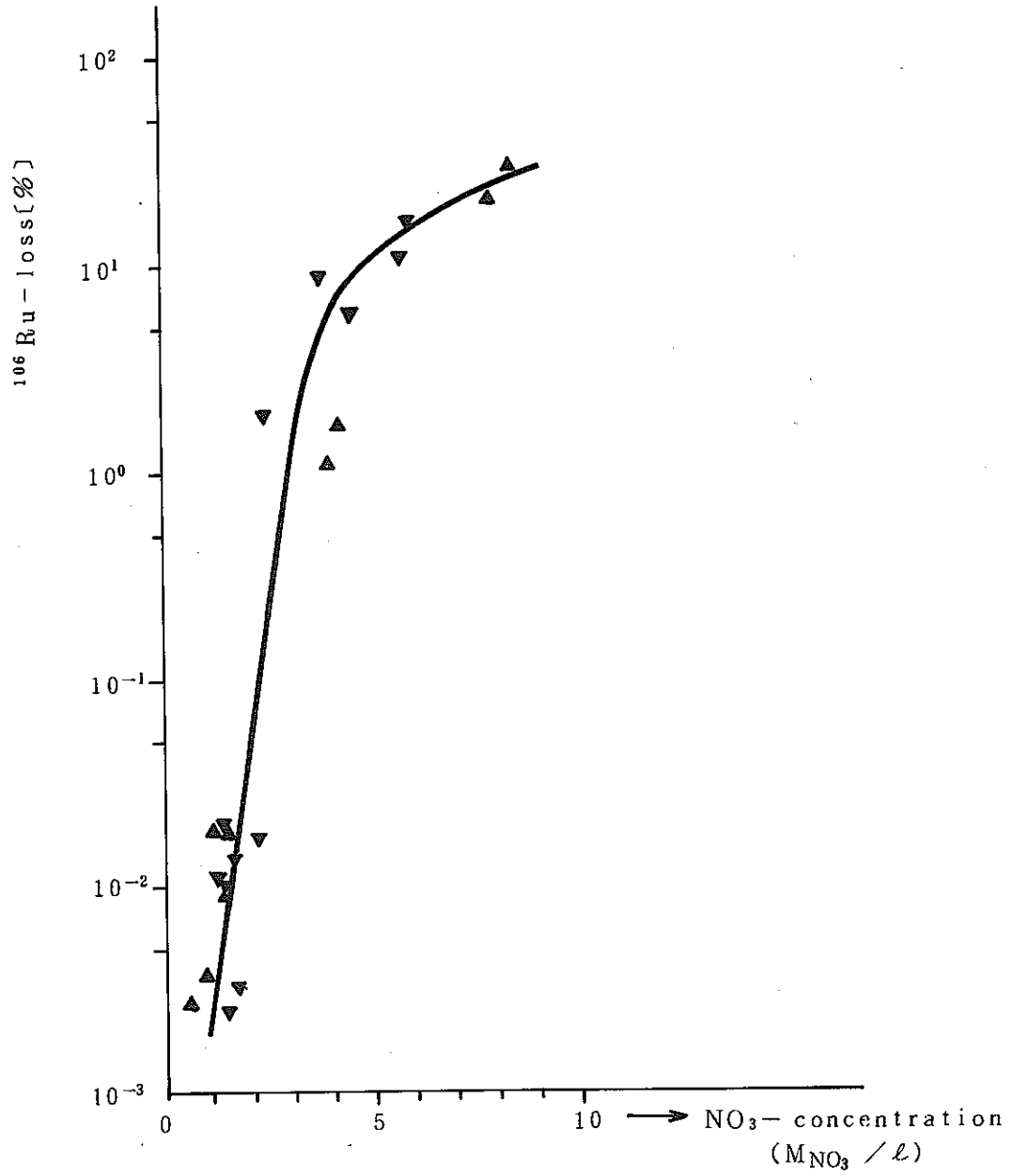


TABLE 8.8 Composition of simulated calcined sludges.<sup>(41)</sup>

Metal Oxide	Metal Oxide in Sludge, wt %		
	High Fe	High Al	Average
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61.4	6.0	43.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6	86.3	25.8
MnO <sub>2</sub>	4.1	4.9	11.7
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	14.2	1.5	11.0
CaO	4.2	0.4	3.0
NiO	10.5	0.9	5.0

TABLE 8.9 Effect of sludge type and atmosphere over melt on ruthenium volatility.<sup>(41)</sup>

Sludge Type	Cover Gas	Ru Volatilized, %
High Al	Argon	5.5
	Air	6.3
High Fe	Argon	2.8
	Air	7.4
Composite	Argon	7.5
	Air	5.3

ムの揮発はおそらく $MnO_2$ によるものであろうとしている。

Gray<sup>(42)</sup>は模擬高レベル廃液の仮焼体25%を含む亜鉛系ホウケイ酸ガラスの揮発挙動を800℃～1200℃で調べた。

各温度における乾燥空気中でのガラスの重量減少は、Fig.8.13に示されているように時間とともに増加している。

Fig.8.14は、乾燥空気中で4時間後の各元素の揮発速度を示したものである。この中でルテニウムの揮発は温度が高くなるに従って増加している。またFig.8.15は、水分を7.1wt%含む空気中での同様の実験の結果である。

Walmsley<sup>(43)</sup>らはGrayらと同じような実験から、ホウケイ酸ガラス中からのルテニウムの揮発は、800℃で $2 \times 10^{-7}$ %, 1000℃で $4 \times 10^{-4}$ %, 1200℃で8.7%であるとしている(6時間溶融)。

このようにガラス溶融中のルテニウムの揮発はパージガス中の酸素濃度、温度、ガラス中の雰囲気依存する。したがってガラス溶融中にルテニウムの揮発を抑制するには、

- (1) パージガス中の酸素濃度およびその他酸化性ガスの濃度を極力おさえる。
- (2) 温度をできるだけ低くする。
- (3) ガラス中の酸化剤、例えば $MnO_2$ のようなものの添加は極力避け、ガラスメルト中も還元雰囲気にする。文献によれば<sup>(44)</sup>Aluminosilicateの形成は、ルテニウムを固定化すると報告されている。
- (4) ルテニウムと化学的に相互作用を起しルテニウムと安定な化合物を形成するものの添加が有効である。Johnston<sup>(28)</sup>によれば、 $SrCO_3$ と $RuO_2$ を920℃で加熱すると $SrRuO_3$ を容易に形成し、安定であることが確かめられている。また1200℃でも同様な効果を持つので、ガラス溶融中でも十分の効果を持つと考えられる。

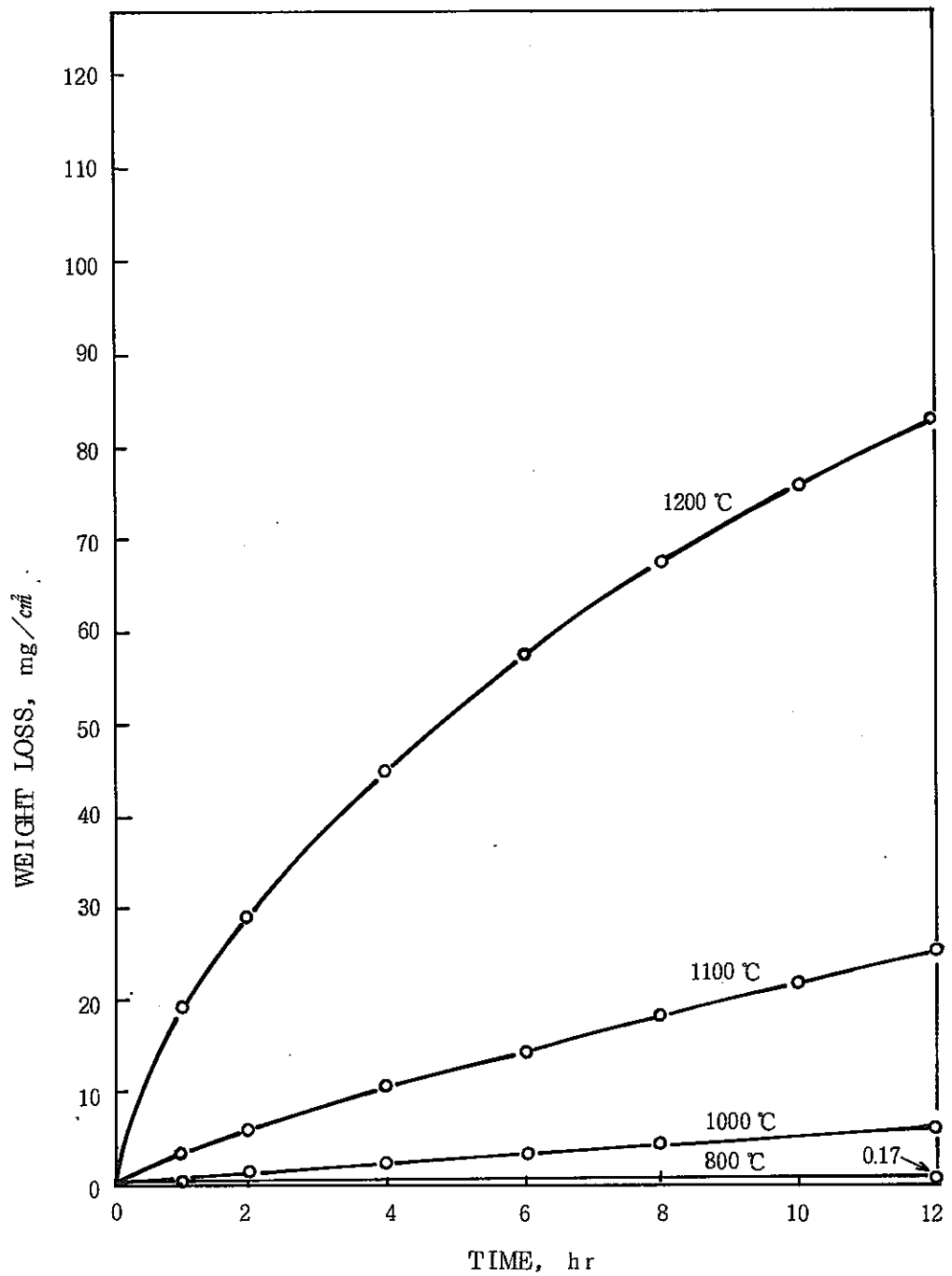


Fig. 8.13 Weight Loss From Glass in Dry Air (42)

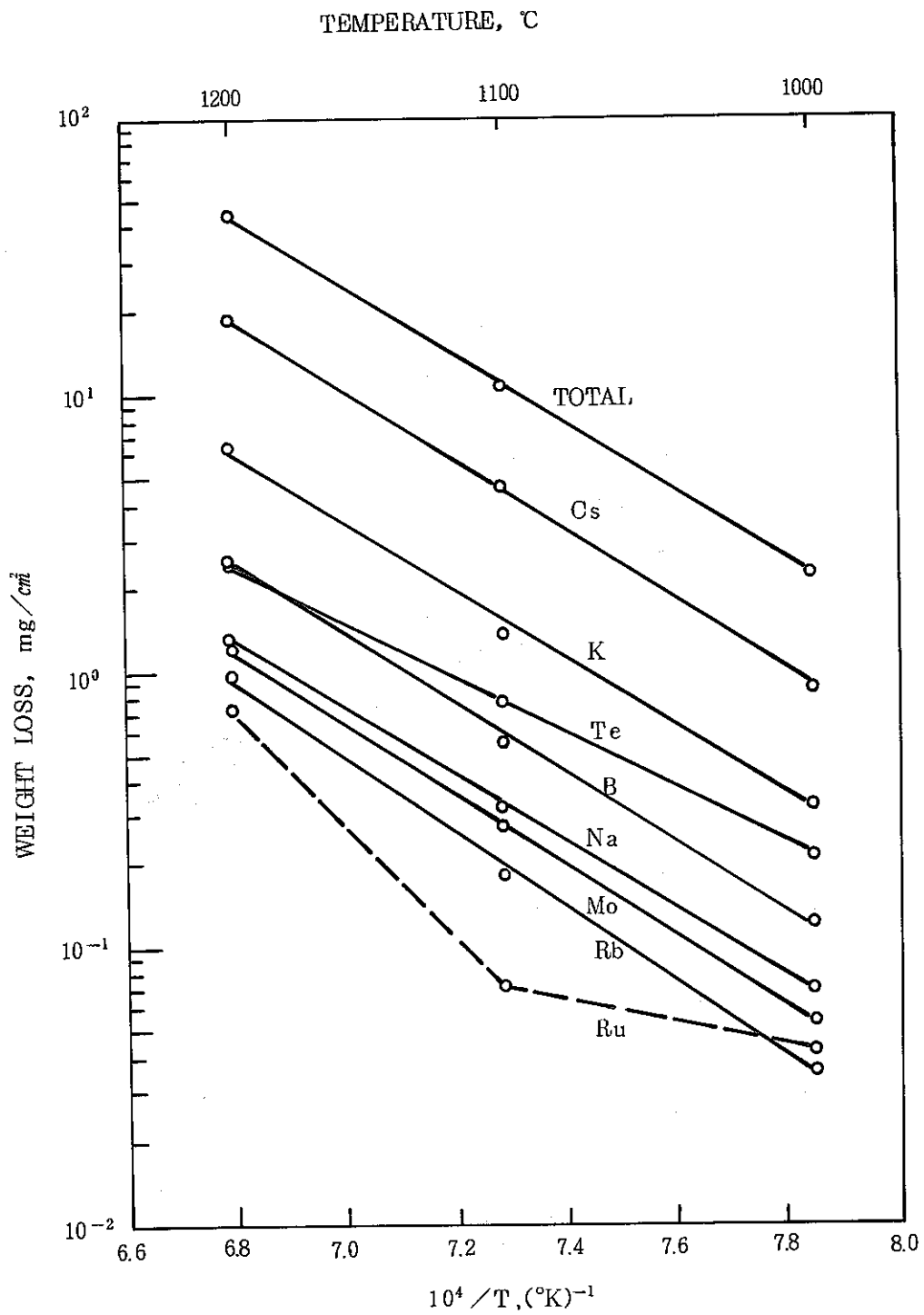


Fig. 8.14 Weight Loss From Glass After 4 Hours in Dry Air

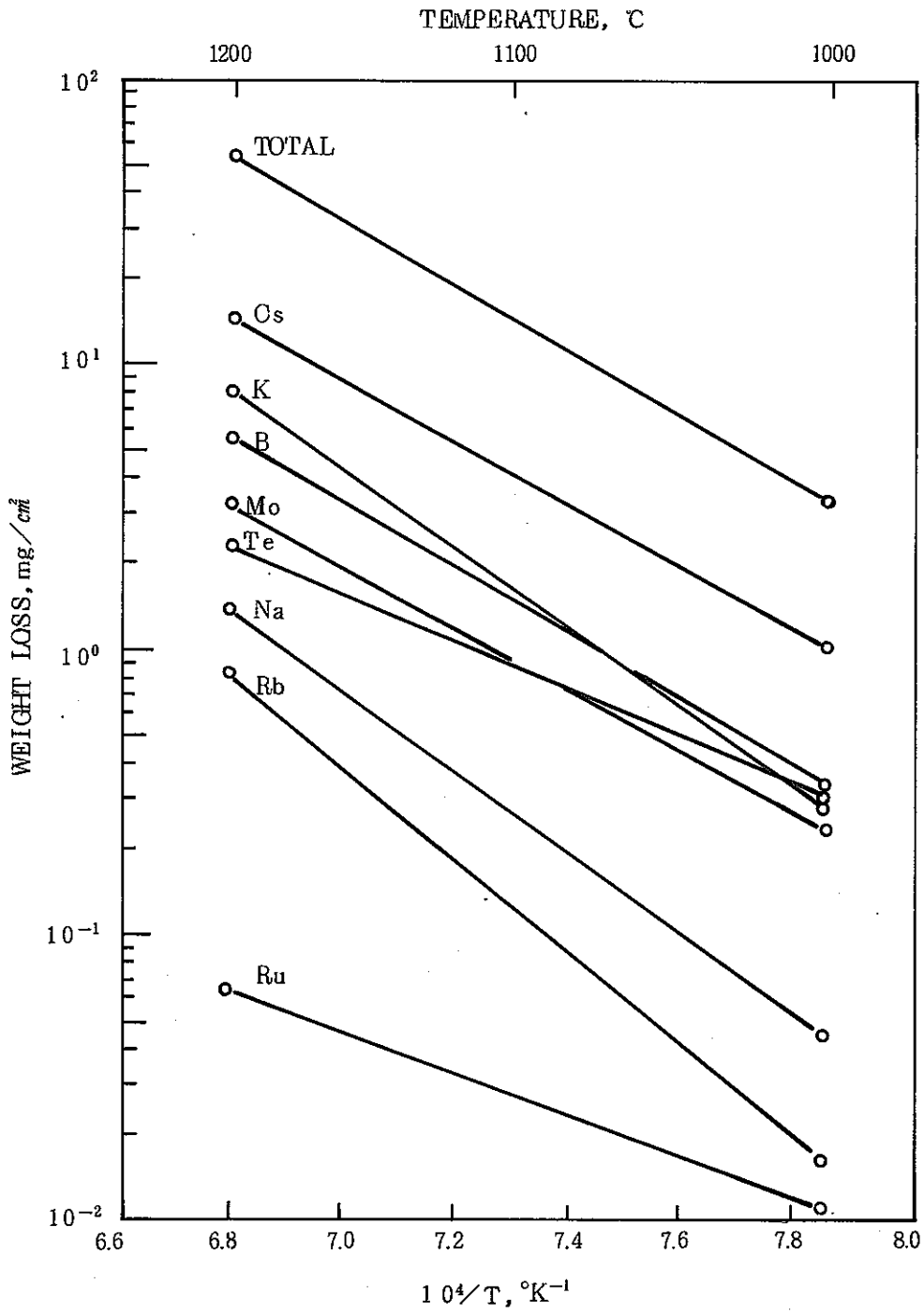


Fig. 8.15 Weight Loss From Glass After 4 Hours in Air Containing 7.1 wt. % H<sub>2</sub>O

## 9. オフガス処理システムにおけるルテニウムの除去

仮焼あるいはガラス溶融により発生するオフガスには、ガス成分と微粉が含まれている。微粉は一般的にはフィルター等で除去されている。ガス成分は、凝縮性のものと非凝縮性のものに分類され、凝縮性ガスはスクラバー、コンデンサー等で湿式処理される。非凝縮性ガスの中でも  $\text{RuO}_4$  については、吸着剤により処理されているのが通常である。

オフガス処理システムは、固化処理方法の違いによってオフガス中に含まれる成分も異なるため、種々様々であるが、ここでは各国で開発されているオフガス処理システムおよびその中のルテニウムの除去について紹介する。

### 9.1 WCFにおけるオフガス処理システム

WCFでは流動床仮焼より発生したオフガスの処理として、サイクロン、スクラビングシステム、シリカゲル吸着剤（ルテニウムのトラップ）、HEPAフィルターを用い<sup>(45~49) (\*10)</sup> ている。Fig.9.1に、各キャンペーンで実施されたオフガス処理システムを示しておく。

オフガスに含まれるルテニウムは、揮発性の  $\text{RuO}_4$  と粒子状の  $\text{RuO}_2$  として存在するが、後者は他の微粉と同様にサイクロン、スクラビングシステム、HEPAフィルター<sup>(8)</sup> で除去される。Table 9.1は、各キャンペーンでの除染係数である。第一、第二キャンペーンではNaKによる間接加熱方式を採用しており、平均仮焼温度は400℃で操作されている。Table 9.1からわかるように、フィルター、スクラビングシステムでのルテニウムのトラップはなく、ルテニウムは主にシリカゲル吸着塔で除去されている。一方第4、第5キャンペーンでは、IBC法により仮焼温度が500℃で操作されているが、間接加熱方式のキャンペーンとは逆に、フィルターあるいはスクラバーでのトラップが多い。このように間接加熱方式では、シリカゲルの吸着塔でルテニウムの多くがトラップされていることより、オフガスに含まれるルテニウムは揮発性の  $\text{RuO}_4$  が多いと考えられる。一方IBC法の場合は、スクラバーあるいはフィルターでのトラップが多いことより、ルテニウムは粒子状の  $\text{RuO}_2$  が多いと考えられる。以上のように、間接

---

(\*10) C.M. Slansky. High-Level Radioactive Waste Management Program at the National Reactor Testing Station, High-Level Radioactive Waste Management (Advances in Chemistry Series 153), American Chemical Society, Washington, D.C.1976.

**TABLE 9.1**  
**DECONTAMINATION FACTORS ACROSS VARIOUS PARTS OF THE OFF-GAS**  
**CLEANUP SYSTEM DURING CALCINATION OF ICPP DEFENSE WASTES IN THE WCF<sup>(8)</sup>**

	Campaign No.	Waste Feed Type	Material Removed	DF				Overall (Feed to Stack)
				Calciner & Cyclone	Scrubber System	Adsorbers	Filters	
Indirect Heating	1	Al	Particulate	60	650	92	260	$9 \times 10^6$
			Ru (total)	21	108	240	1	$(2-5) \times 10^3$
In-bed Combustion	2*	Al	Particulate		1000	10	1000-2000	$10^7 - 10^8$
			Ru (total)		13	400-2000	1	$10^3 - 10^5$
	Zr	Particulate		2750	10	3000	$10^8$	
		Ru (total)		100	1000	1	$10^5$	
	4	Zr	Particulate		2760	80	630	$1 \times 10^7$
			Ru (total)		80	124	850	$8 \times 10^5$
5	Zr, Al & Stainless Steel, averaged (mostly Zr)	Particulate	12	25	3	1300	$1 \times 10^6$	
		Ru (total)	14	30	3	1030	$1 \times 10^5$	

\*New values were not reported for campaign 3. Those listed in the campaign 3 report are the values obtained during campaign 2 and are not repeated here.



加熱方式とIBC法でルテニウムの性質が異なるのは、IBC法では炉内還元雰囲気などのため、生成したRuO<sub>4</sub>が不安定状態にあり、直ちに微粉上に核生成してRuO<sub>2</sub>を形成するためであると考えられている。これらのデータをもとにして、500℃でIBC法により仮焼した際のオフガス処理システムでのルテニウムのDFが、気体成分および<sup>(7)</sup>粒子成分に対して概算されている (Table 9.2)。

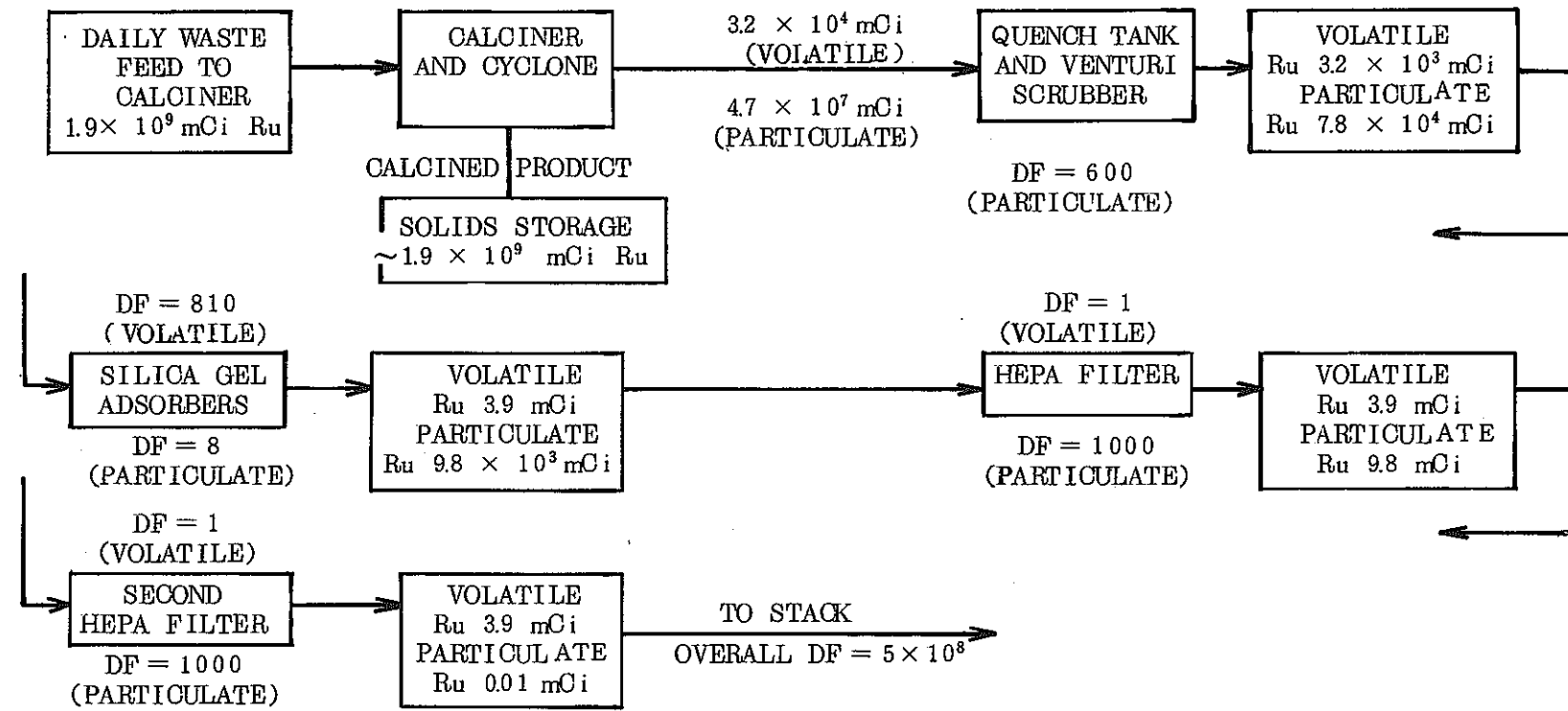
**TABLE 9.2 Approximate DF's for Ruthenium**  
**Across Off-Gas Components**<sup>(7)</sup>

	<u>Calciner and Cyclone</u>	<u>Quench Tank and Scrubber</u>	<u>Silica Gel Adsorber</u>	<u>HEPA Filter</u>
Particulate Ru	----	40	8	940
Volatilized Ru	5.9×10 <sup>4</sup>	20	1000	1

WCFでの操作データ及び実験室規模での揮発率測定に基づき、商用廃液をIBC法により500℃で流動床仮焼する際のオフガス処理システムにおけるルテニウムの flow pass が計算されている<sup>(8)</sup> (Table 9.3)。これは燃焼速度が35000 MWD/MTUで1年冷却の使用済核燃料を、7.5 MTU/dayで再処理した際の廃液を処理する場合で、ルテニウムは1.9×10<sup>9</sup> mCi/day処理されることになる。この中では、コンデンサーの使用は凝縮水の処理・処分の点で考えられていない<sup>(8)(\*11)</sup>。この flow pass より、粒子性のルテニウムの放出については0.01 mCi/dayと低く、問題とならないが、揮発性のルテニウムについては、3.9 mCi/dayの放出量となり、FSARにより提出された4.6 mCi/dayに近くなるので、必要に応じてシリカゲル吸着剤をさらに加える必要があると言われている。

流動床仮焼では、ルテニウムを主とするFPのほか、NO<sub>x</sub>も多量に発生する。この除去には、アンモニアによる接触還元法の導入が検討されているが、この方法により揮発性ルテニウムも除去され、そのDFは200を有すると報告されている。従って flow pass にこの脱硝装置を組み入れると、揮発性ルテニウムに対しての放出量は<sup>(8)</sup>0.02 mCi/dayとなろう。

(\*11) この概念では、コンデンサーを使用しなくても十分なDFが得られるとしている。コンデンサーを使用した場合には100のDFが得られるが、凝縮水の処理のための蒸発器も加わりコスト的にも高いものになると言われる。<sup>(8)</sup>



-70-

**BASES FOR FLOWSHEET**

1. CALCINATION AT 500°C USING IBC-Ru VOLATILITY=1.7 x 10<sup>-3</sup> %
2. ~2.5% OF TOTAL SOLIDS ENTER OFF-GAS STREAM (CYCLONE 90% EFFICIENT : PRODUCT/FINES RATIO (P/F)=3.0)
3. AGNS WASTE : ONE-YEAR-COOLED FROM REACTOR : FROM 35,000 MWD/MTU FUEL.
4. DAILY CALCINATION RATE=WASTE FROM PROCESSING 7.5 MTU.
5. DF 'S FROM WCF OPERATING EXPERIENCE.

**Table. 9.3 Conceptual Process for Containment of Ruthenium During Fluid-Bed Calcination of Commercial Waste<sup>(8)</sup>**

## 9.2 WSEP オフガス処理システム <sup>(1)(5)</sup>

このオフガス処理システムを Fig.9.2 に示す。システムには硝酸および水の回収も含まれており、再処理工程にリサイクルできるようになっている。

固化処理により発生したオフガスは、コンデンサーを通過し、ここで水分が凝縮した後蒸発器で再蒸発される。蒸発器中の残留水分（硝酸として存在）は固化処理装置に供給されるようになっている。蒸発器からのオフガスはコンデンサー、硝酸分留器、コンデンサー、フィルター、スクラバーを通過する。このオフガス処理システムにおいて、ルテニウムは、主に蒸発器、分留器、分留器の凝縮水の3つに分布している。その様子は Table 9.4 に示されている。これらのデータから、ルテニウムに対しては  $10^{10}$  の DF が得られているが、問題となるのはルテニウムの分布が高い蒸発器であり、ここからの揮発は極力おさえる必要があると言われている。蒸発器の硝酸濃度はかなり高く、ここからのルテニウムの揮発を抑制するには、次の3項目が必要であろうと考えられている。

- (1) Sugar のような還元剤を添加する。
- (2) 蒸発器の全硝酸根を低濃度に維持する。
- (3) 真空蒸留により蒸留温度を低くする。

## 9.3 Fingal プロセスのオフガス処理システム <sup>(1)(4)(84)</sup>

オフガス処理システムを Fig.9.3 に示す。このプロセスではポットメルターより発生したオフガス中の放射性物質は、2つのポット容器内におかれてある filter-adsorber で除去されるようになっている。この2つの容器はオフガスの凝縮をさけるため 250℃ に保持されている。filter-adsorber のデザインは Fig 9.4 のようであるが、外側から順にガラスフィルター、2つの高性能フィルターペーパー、 $Fe_2O_3$  より構成されている。微粉はフィルターで除去され、揮発性ルテニウムは  $Fe_2O_3$  により吸着されるが、最終的にこの filter-adsorber はガラスブロック中に封じこめられる。このシステムでの DF が Table 9.5 に示されている。

## 9.4 フランスにおけるオフガス処理システム <sup>(4)(85)</sup>

Marcoule vitrification plant のオフガス処理システムにおけるルテニウムの捕集については詳しい報告が得られず、今のところ不明であるので、ここでは PIVER プロセスについて紹介する。このプロセスでは、廃液供給、仮焼、ガラス溶融中にポットから揮発したガスはコンデンサー、ガスクラビングカラム、吸着塔へ導かれる。コンデンサーの凝縮水中には、ポット内に送られたルテニウムの 15% が含まれている。

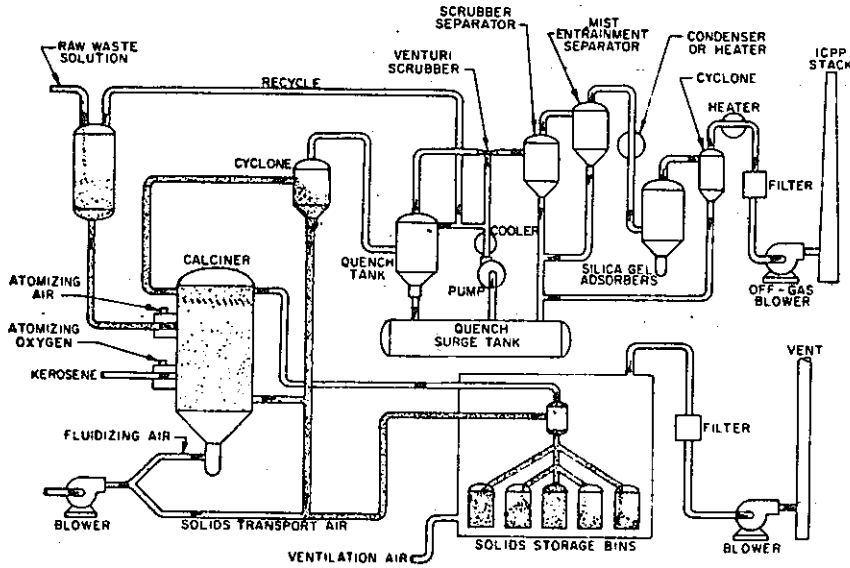


Fig. 9.1 Schematic flowsheet(WCF)

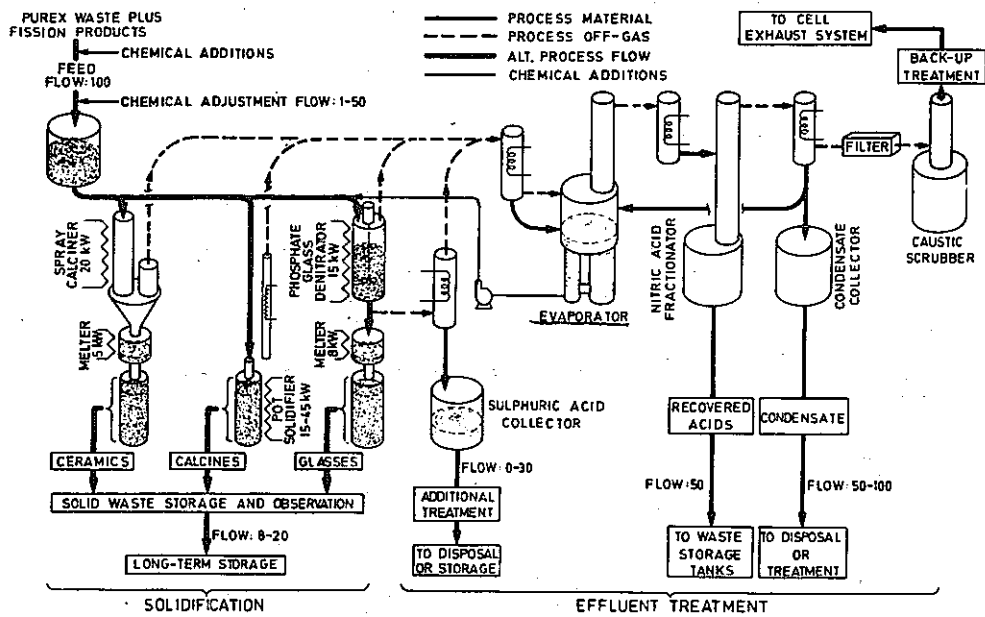


Fig. 9.2 Simplified flowsheet of off-gas system from WSEP plant <sup>(1)</sup>

TABLE 9.4 RADIONUCLIDE DISTRIBUTION IN WSEP OFF-GAS SYSTEM<sup>(1)</sup>

Run No	Mode	Ruthenium emitted <sup>a</sup> Fraction <sup>c</sup>						Nonvolatiles emitted <sup>b</sup> Fraction <sup>c</sup>					
		From solidifier	To fractionator ( $\times 10^{-3}$ )	To fractionator distillate receiver ( $\times 10^{-7}$ )	To scrubber ( $\times 10^{-6}$ )	To scrubber off-gas <sup>d</sup> ( $\times 10^{-9}$ )	To stack <sup>d</sup> ( $\times 10^{-9}$ )	From solidifier	To fractionator ( $\times 10^{-7}$ )	To fractionator distillate receiver ( $\times 10^{-9}$ )	To scrubber <sup>d</sup> ( $\times 10^{-9}$ )	To scrubber off-gas <sup>d</sup> ( $\times 10^{-12}$ )	To stack ( $\times 10^{-12}$ )
PC-1	A	0.14	0.074	<0.13	0.88	—	<0.3	0.004	10	<1.6	1.6	—	—
PC-2	B	0.30	1.42	40	11	—	<2.4	0.004	900	40	1400	—	<1.1
PC-3	A Mod.	0.31	0.12	1.2	1.7	—	<2.3	0.003	<15	3.2	100	—	<1.7
PC-4	C	0.05	1.70	2.8	0.05	—	<1.0	—	70	9.6	3.1	—	<1.3
PC-5	C	0.03	0.31	170	—	—	<1.3	—	3.2	25	—	—	<0.7
PC-6	A	0.13	0.35	1.7	1.0	—	<0.1	0.012	1.0	<0.1	10	—	0.6
PC-7	A	0.06	2.6	4600	23	1.2	<0.6	0.002	4.60	NDG	NDG	1100	<1.2
PC-8	A	0.11	1.4	3000	20	13	<60	0.012	23.0	0.4	NDG	75	0.9
PC-9	A	0.15	2.3	3600	740	170	<1.0	0.004	41.0	0.96	NDG	1300	0.8
(RLG)													
PG-1	A, B	<0.1	10.0	170	—	—	<0.1	<0.001	NA	1800	NDG	—	4.1
PG-2	A	0.9	1.0	13	9.0	—	<0.1	<0.001	<1.2	11	40	—	5.8
PG-3	A	<0.11	0.39	140	9.3	—	<0.1	<0.001	7.9	9.6	NDG	—	0.5
PG-4	A	<0.02	0.85	20	0.8	—	<0.1	0.003	3.1	2	4	—	2
PG-5	A, B	0.11	2.1	6.7	1.3	—	<0.1	0.003	2.8	35	0.8	—	1
PG-6	A	0.05	1.0	29	0.7	—	<0.3	0.002	15	3.3	NDG	—	1
PG-7	A	0.14	1.6	10	0.007	110	<0.2	0.004	17	28	440	710	4
PG-8	A, B	0.046	1.4	28	12.5	990	<0.3	<0.001	NDG	0.4	163	27	4.8
PG-9	A	0.056	0.076	6.5	NDG	3.5	<0.3	0.001	8.0	28	NDG	6.9	0.1
PG-10 <sup>e</sup>	A	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.0007	4.9	3.2	NDG	3.5	0.05
PG-11	A	0.071	0.52	2.2	0.63	1.4	<0.9	0.0004	13	2.6	NDG	2.3	<0.28
SS-1	A	0.75	0.82	4	0.33	—	<1.0	0.0005	<10	630	290	—	<0
SS-2	B Mod.	0.74	4.0	30	2.5	—	<0.9	0.0002	63	2.4	<1	—	3.6
SS-3	A	0.73	2.4	80	25	—	<0.1	0.10 <sup>f</sup>	40	31	22	—	11
SS-4	A	0.11	1.4	270	36	—	<0.2	0.002	9.6	3.5	68	—	<1.2
SS-5	A	0.70	6.4	600	85	—	<0.3	0.0006	4.8	0.3	17	—	<0.9
SS-6	A	0.50	6.5	200	36	—	<0.1	0.0007	7.9	6.2	5.7	—	—
SS-7	A	0.59	12.0	29	51	—	<0.3	0.001	270	0.47	NDG	—	<0.3
SS-8	A	0.35	3.6	48	29	—	<0.2	<0.001	120	1.1	50	—	<0.5
SS-9	A	0.57	6.5	23	18	6.8	<0.2	<0.0002	NDG	NDG	NDG	9.9	2.3
SS-10	A, B	0.45	5.3	47	32	1.3	<0.2	0.0008	3.9	0.1	0.7	22	1.5
SS-11	A	0.75	2.1	52	19	18	<0.2	0.0001	3.9	0.80	7.7	14	3.0
SS-12	A	0.019	1.4	19	31	10	<0.4	0.0001	24	NDG	NDG	32	2.0
(IPM)													
SS-13	B Mod.	0.005	0.62	23	6.7	11	0.2	0.00001	NDG	NDG	NDG	150	<0.74
(IPM)													

NA Not available.  
 NDG No detectable gain in radioactivity.  
<sup>a</sup> Ruthenium represented by <sup>106</sup>Ru.  
<sup>b</sup> Nonvolatiles represented by <sup>144</sup>Ce Pr.  
<sup>c</sup> Total curies of component gained in auxiliary tank/total curies of component in feed to the solidifier  
<sup>d</sup> Total curies of component in off-gas/total curies of component fed to solidifier for entire run.  
<sup>e</sup> No rutheruthenium in feed to solidifier.  
<sup>f</sup> High value due to failure of solidifier off-gas filters.

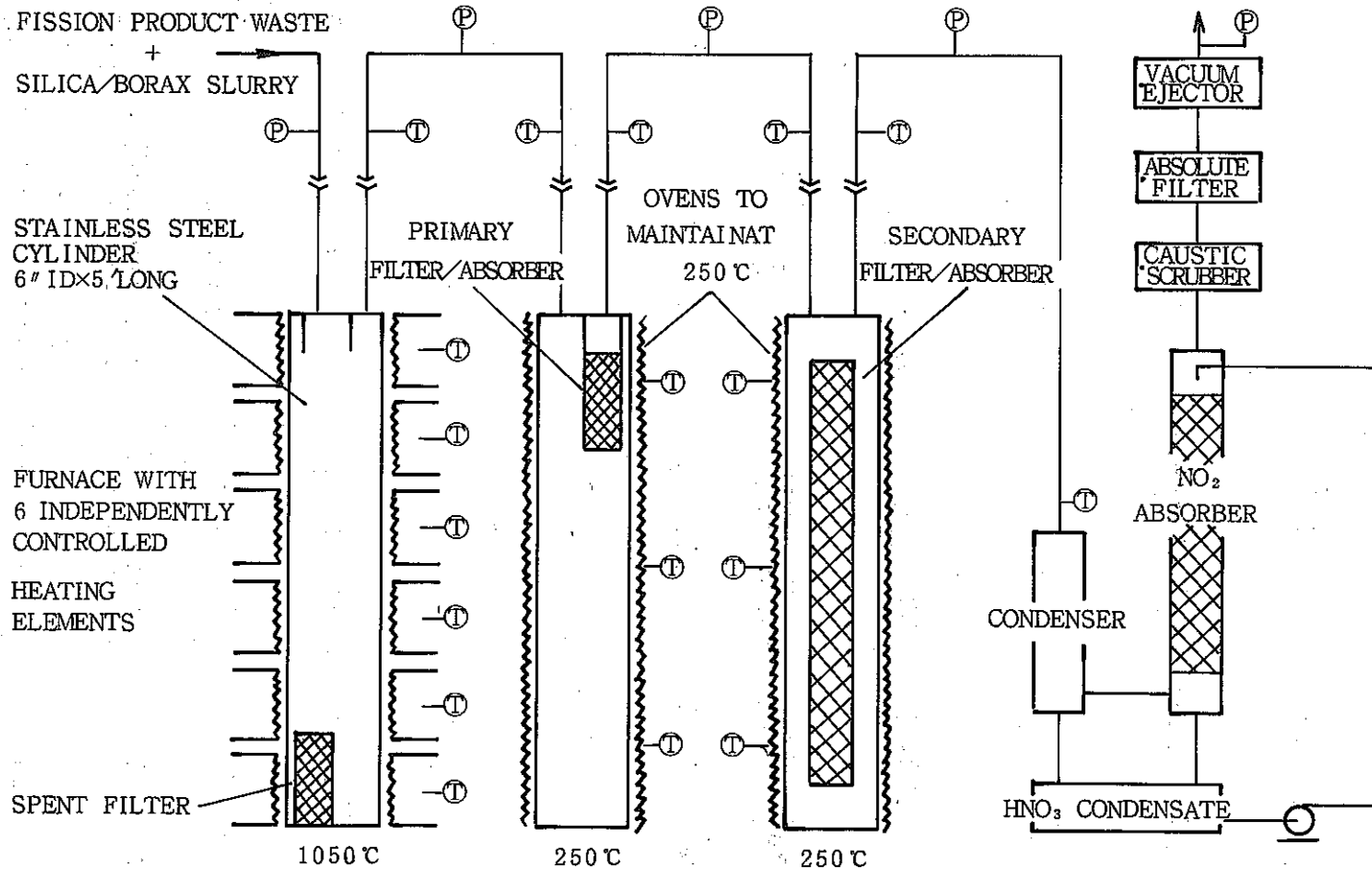


Fig. 9.3 Simplified Flowsheet of Process for Incorporation of Fission Product Wastes into Glass <sup>(34)</sup>

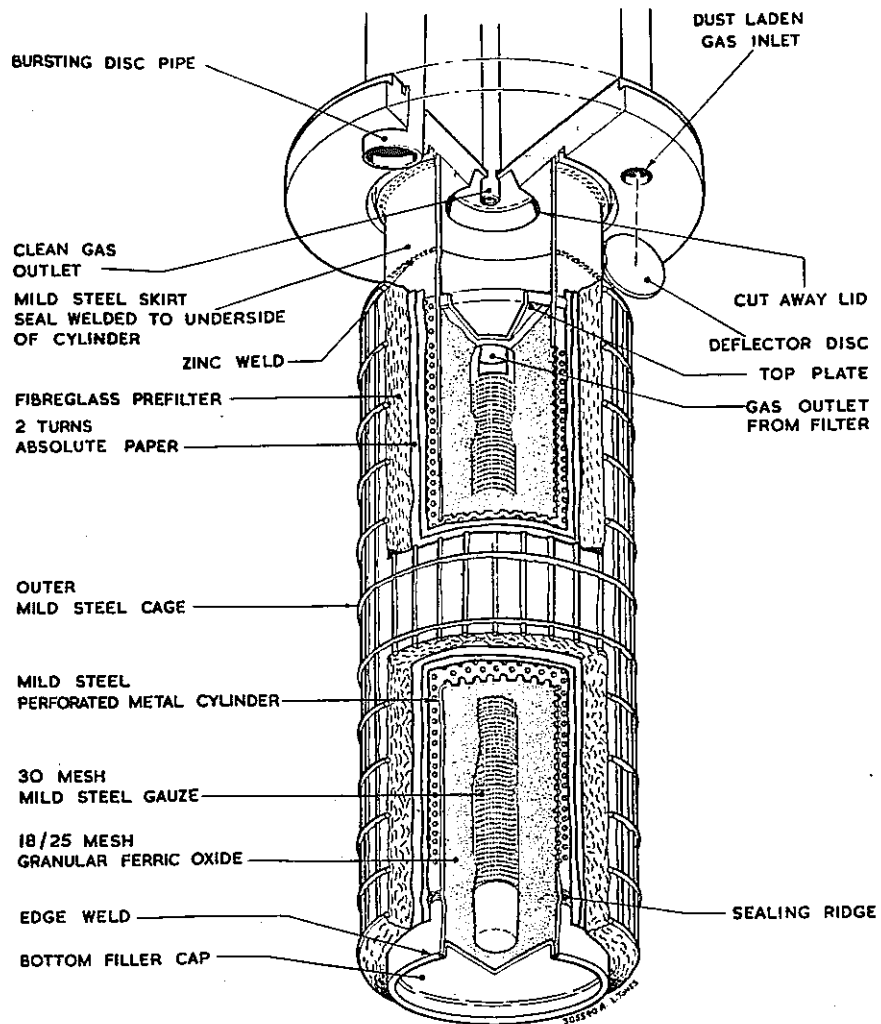


Fig. 9.4. FILTER ASSEMBLY<sup>(14)</sup>

TABLE 9.5 DECONTAMINATION FACTORS FOR HIGH ACTIVITY RUNS IN FINGAL PLANT<sup>(1)</sup>

Run No	Duration (h)	Total activity processed (Ci) (βr)	DF = $\left( \frac{\text{Total feed}}{\text{Total condensate}} \right)$				Overall DF = $\left( \frac{\text{Feed}}{\text{Effluent gas}} \right)$
			<sup>106</sup> Ru	<sup>90</sup> Sr	<sup>137</sup> Cs	<sup>144</sup> Ce	
A13	50	55	1.9×10 <sup>4</sup>	1.0×10 <sup>7</sup>	1.0×10 <sup>7</sup>	1.6×10 <sup>7</sup>	-
A14	35	1018	7.8×10 <sup>4</sup>	1.5×10 <sup>8</sup>	2.0×10 <sup>8</sup>	2.1×10 <sup>7</sup>	1.5×10 <sup>13</sup>
A25	20	428	2.8×10 <sup>5</sup>	1.4×10 <sup>8</sup>	4.6×10 <sup>8</sup>	6.9×10 <sup>7</sup>	1.6×10 <sup>13</sup>
A26	36 } 11 }	937	2.6×10 <sup>2</sup>		1.2×10 <sup>8</sup>	1.6×10 <sup>8</sup>	9.6×10 <sup>9</sup>
A27	30				4.0×10 <sup>8</sup>	1.2×10 <sup>9</sup>	
A34	6 } 15 }	507	2.2×10 <sup>5</sup>		8.6×10 <sup>7</sup>	3.0×10 <sup>7</sup>	1.4×10 <sup>13</sup>
AA35	6 } 4 }				1.0×10 <sup>6</sup>	1.0×10 <sup>10</sup>	
AA44	43	14500	8×10 <sup>4</sup>	4.4×10 <sup>10</sup>	3.8×10 <sup>10</sup>	2.3×10 <sup>10</sup>	8×10 <sup>15</sup>

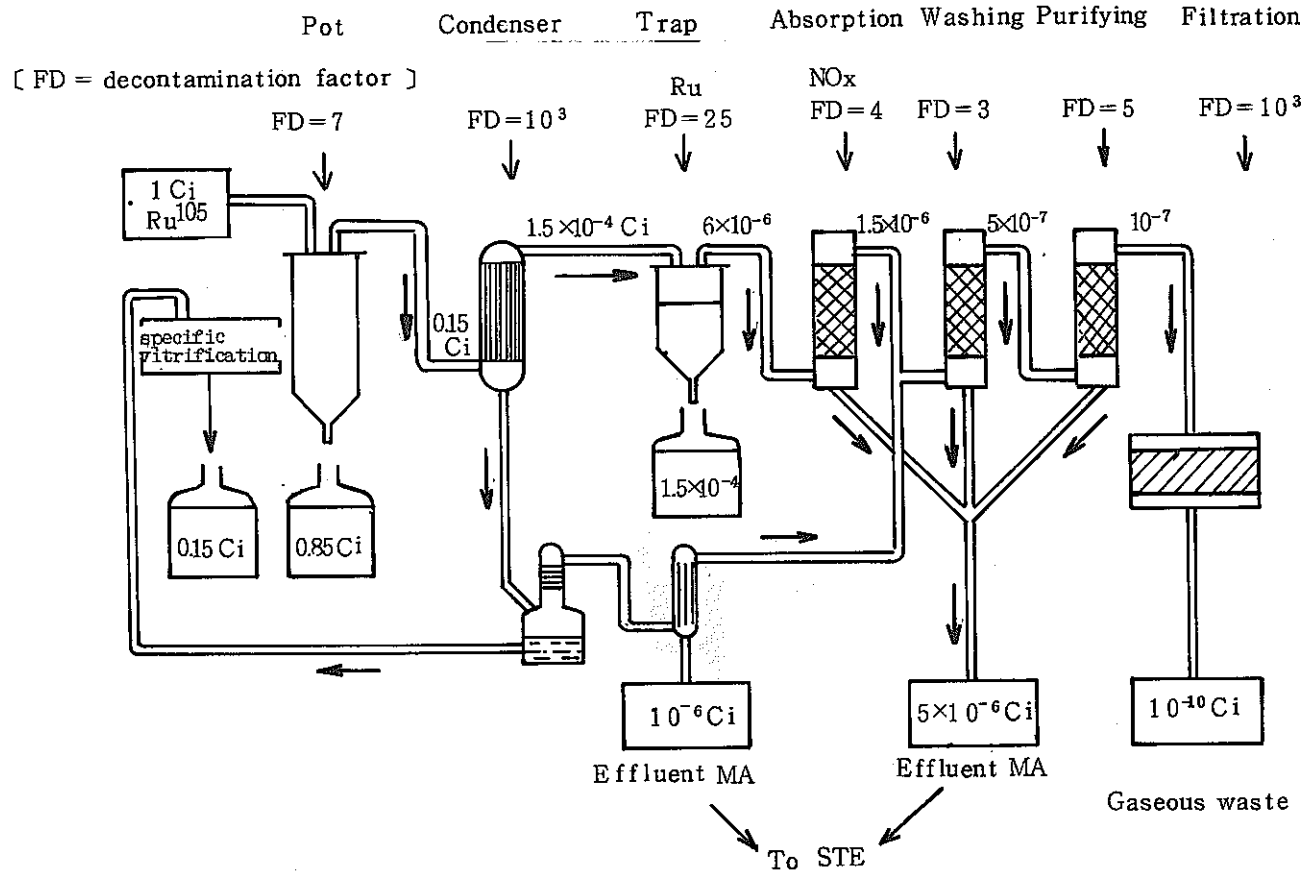
凝縮液は、蒸発器で濃縮後、ホルムアルデヒドで硝酸分解され、さらに中和されて再びポット内に送られる。この溶液のルテニウムの揮発率は、1%程度であると言われている。ルテニウム吸着塔では、吸着剤としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でコーティングされたガラスペレットが使用されており、誘導加熱により500℃～600℃に保持されている。吸着剤はルテニウムにより飽和後、溶融され、キャニスターに注入される。以上のオフガス処理システムのフローシートをFig.9.5に示す。図中には1Ciの<sup>106</sup>Ruを処理した際の<sup>106</sup>Ruの分布も示されており、10<sup>10</sup>のDFがあることがわかる。この中で吸着塔でのDFが25と小さく、ルテニウムの除去を吸着塔にあまり期待していないことは注目される。これは吸着塔の最大DFを得る温度、ガス速度等の条件を工業的規模で一定に得ることはむずかしいからであると説明されている。

9.5 ドイツにおけるオフガス処理システム <sup>(1) (80)</sup>

改良VERAプロセスにおけるオフガス処理システムを、Fig.9.6に示す。ドイツでは最初ギ酸による脱硝により、スプレー仮焼炉、メルターからのルテニウムの揮発は



Fig. 9.5. Ruthenic effluents from a vitrification plant



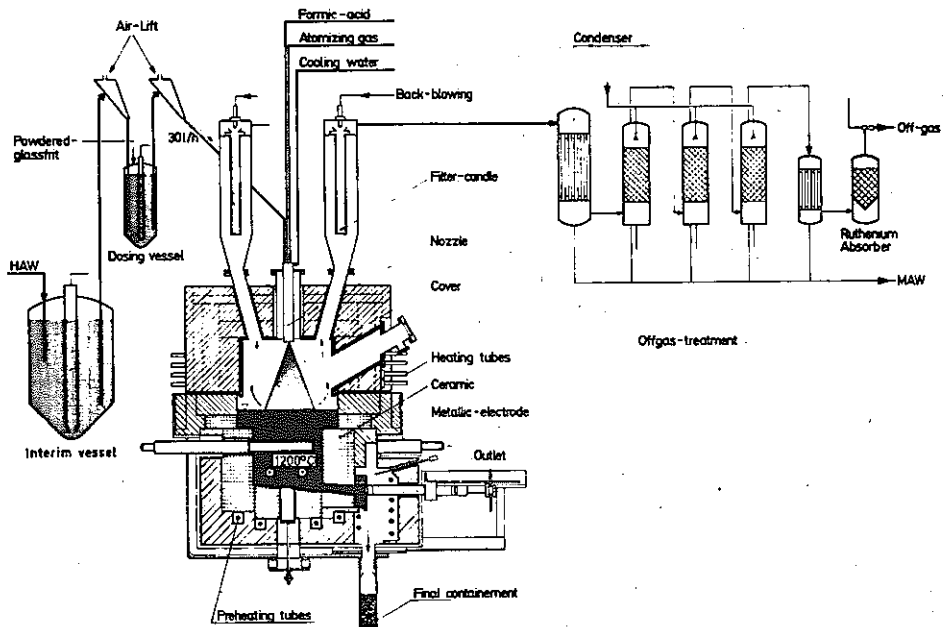


Fig. 9.6. Simplified flowsheet and illustration of compact ceramic unit (VERA)<sup>(1)</sup>

(30)  
0.01% 以下におさえることができると報告しており、特にルテニウムのトラップについては考えてないようであった。しかし、Fig.9.6にもみられるように、ルテニウムの吸着塔も考慮しているようである。

#### 9.6 イタリアにおけるオフガス処理システム<sup>(37)</sup>

イタリアのポットガラスプロセスではオフガス中のルテニウムの除去に 300℃ の  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  フィルターが考えられており、実験室規模の研究では 99.9% ( $\text{DF} = 10^3$ ) の効率を示している。

以上述べたように、固化処理中に揮発した  $\text{RuO}_4$  は、吸着塔の他に、微粉あるいは水分の捕集に使われる venturi scrubber,  $\text{NO}_2$  の吸収に使用される caustic scrubber, 水蒸気の捕集に使用される各種コンデンサー、及び  $\text{NO}_x$  除去装置 ( $\text{NH}_3$  による還元) 等でも捕集される。この中で吸着剤は高々  $\text{DF} = 10^3$ , コンデンサーは  $10 \sim 10^3$ , venturi scrubber は 10,  $\text{NO}_x$  除去装置は 200 の値であり、また caustic scrubber も高い  $\text{DF}$  を有しているが、 $\text{NO}_2$  の吸収によるアルカリ濃度の低下あるいはアルカリによる配管の腐食などの問題点を有している。

## 10. ルテニウムの吸着剤の特性

揮発性ルテニウムは、コンデンサーあるいはスクラバー等の湿式処理では十分除去できないため、吸着剤の使用が必要となってくる。従って各国とも吸着剤の研究開発にはかなり力を入れているようである。

吸着剤に必要な条件としては次の項目が挙げられる。<sup>(2)</sup>

- (1) 高いDFを有し、吸着容量が大きい。
- (2) オフガスの attack に対する抵抗性が大きい。
- (3) 放射線に対する抵抗性が大きい。

どの一つが欠けても吸着剤としては不適當である。

### 10.1 シリカゲル

米国のWCFでは、流動床仮焼のオフガス処理システムに、吸着剤としてシリカゲル<sup>(45~49)</sup>を選定し、第1~第5キャンペーンで使用している。第一キャンペーンでは次の条件のもとで、DF=240が得られている。

- |            |                        |
|------------|------------------------|
| (1) 空塔速度   | 1000~1100 scfm         |
| (2) ガスの露点  | 54~64℃                 |
| (3) 吸着塔の圧損 | 6~9 mmH <sub>2</sub> O |
| (4) 吸着塔の温度 | 66~74℃                 |

また第二キャンペーンにおいては、A1型廃液では400~2000のDFが、またZr型廃液では1000のDFが得られている。

シリカゲル吸着剤の研究は古くから行われている。<sup>(50)</sup> Hansonらはシリカゲルのルテニウム吸着特性について詳細に調べた結果、オフガスの露点よりわずかに高い温度で1000のDFが得られることを報告している。Table 10.1~10.4はベット高さ、空塔速度、温度による影響およびルテニウムを飽和したシリカゲルを水で洗浄した後の再生効果をそれぞれ示したものである。

Newby<sup>(51)</sup>らは、WCFで処理される廃液よりもルテニウム濃度が高く、しかも揮発率の高い廃液に対しても使用可能な吸着剤を選定するため、次の試料に対して選定試験を行った。

- (1) シリカゲル
- (2) phenolic based ion exchange resins
- (3) styrene-divinyl-benzene ion exchange resins
- (4) acid resistant molecular sieves

Table 10.1 Effect of Bed Depth on the Adsorption of  
Ruthenium from Calciner Off-Gas by Silica Gel<sup>(50)</sup>

Run No.	Bed Depth (Inches)	Minutes of Successive Adsorber Operation	Ruthenium D.F.	Proven Ruthenium Capacity (g Ru/ft <sup>3</sup> )
Run-15-2	13	40	9.7	0
		40	11.0	
		40	14.0	
		40	18.0	
Run-15-4	26	5200	200-1,300	9.7

Table 10.2 Ruthenium Adsorption on Silica Gel as  
A Function of Vapor Velocity<sup>(50)</sup>

Run No.	Superficial Vapor Velocity (ft/sec)	Minutes of Successive Adsorber Operation	Ruthenium D.F.	Proven Ruthenium Capacity (g Ru/ft <sup>3</sup> )
Run-15-4	0.6	5200	200-1,300	9.7
Run-35	1.2	2910	350-8,000	6.9

Table 10.3 The Adsorption of Ruthenium from Calciner Off-Gas as a Function of the Operation Temperature of a Silica Gel Adsorption Column<sup>(50)</sup>

Run No	Minutes of Successive Filter Operation	Temp. of Adsorbent Bed (°C)	Ruthenium D. F.	Proven Ruthenium Capacity (g Ru/ft <sup>3</sup> )
Run-16	40	125	135	0.05
	40		3	
	40		1.5	
Run-15-1	1120	100	200~500	2.3
	40		94	
	40		72	
	40		34	
	40		18	

Table 10.4 Ruthenium Adsorption with New and Recycled Silica Gel<sup>(50)</sup>

Run No	Filter Material	Minutes of Successive Adsorption Operation	Ruthenium D.F.	Proven Ruthenium Capacity (g Ru/ft <sup>3</sup> )
15-1	New Silica Gel (as received)	1120	200-500	2.3
		40	94	
		40	72	
		40	34	
		40	18	
15-3	Silica Gel Regenerated 2 times	1080	200-1,300	2.0
15-4	Silica Gel Regenerated 3 times	5200	200-1,300	9.7

- (5) porous glass
- (6) impregnated alumina
- (7) copper sulfide exchanger
- (8) zirconium oxide hydrate-dithionite exchanger
- (9) hydrous zirconium oxide gel
- (10) ferric oxide

この中で、(2)(3)(7)(8)のイオン交換樹脂系統のものは、ルテニウムの吸着に対してかなり高いDFを有するものの、オフガスに対する抵抗性に欠け、特にオフガスが酸性の場合には、吸着剤とオフガスが反応して吸着塔内が高温高圧化し、樹脂のケーキ化が起る欠点を有していると報告している。また(6)は、オフガス通過が3時間程度ならば十分な抵抗性を有するが、11時間以上では抵抗性が低下し、さらにDFも低下すると言っている。DFが100以上あり、しかもオフガスに対する抵抗性が大きく有望なものとしては、Grade 40シリカゲル、ferric oxide、hydrous zirconium oxide gelを挙げている。彼らはこの3つの吸着剤について、さらに

- (1) 吸着容量
- (2) 吸着剤からのルテニウムの脱着および脱着後の吸着能力
- (3) 吸着塔の高さ、温度、空塔速度、feed中のルテニウム濃度の影響

を調べ、次の理由によりGrade 40シリカゲルが最も有望であるとの結論に達している。

- (1) hydrous zirconium oxide gel は、オフガスの露点以下の温度でオフガス中におかれるとケーキ化し、高い圧力差を生ずる。
- (2) ferric oxide を用いる場合は300℃以上の高温が必要であり、再生不能である。

彼らの実験で得られたシリカゲルの諸特性を以下に示す。

- (1) 吸着容量

12~40 meshのシリカゲルでは、1立方フィートあたり136g以上のルテニウムが吸着できる。

- (2) ルテニウムの脱着および再生

ルテニウムで飽和したシリカゲルを90℃の水で洗浄すると、80%のルテニウムが脱着可能である(Fig.10.1)。さらに脱着されたシリカゲルを180℃で乾燥して再生したものでも、効率よくルテニウムを吸着する(Table 10.5)。

- (3) 吸着塔の高さ

26インチから52インチにするとDFが10倍増加する(Table 10.6)。また吸着塔を直列に使用しても効果に影響を及ぼさない。

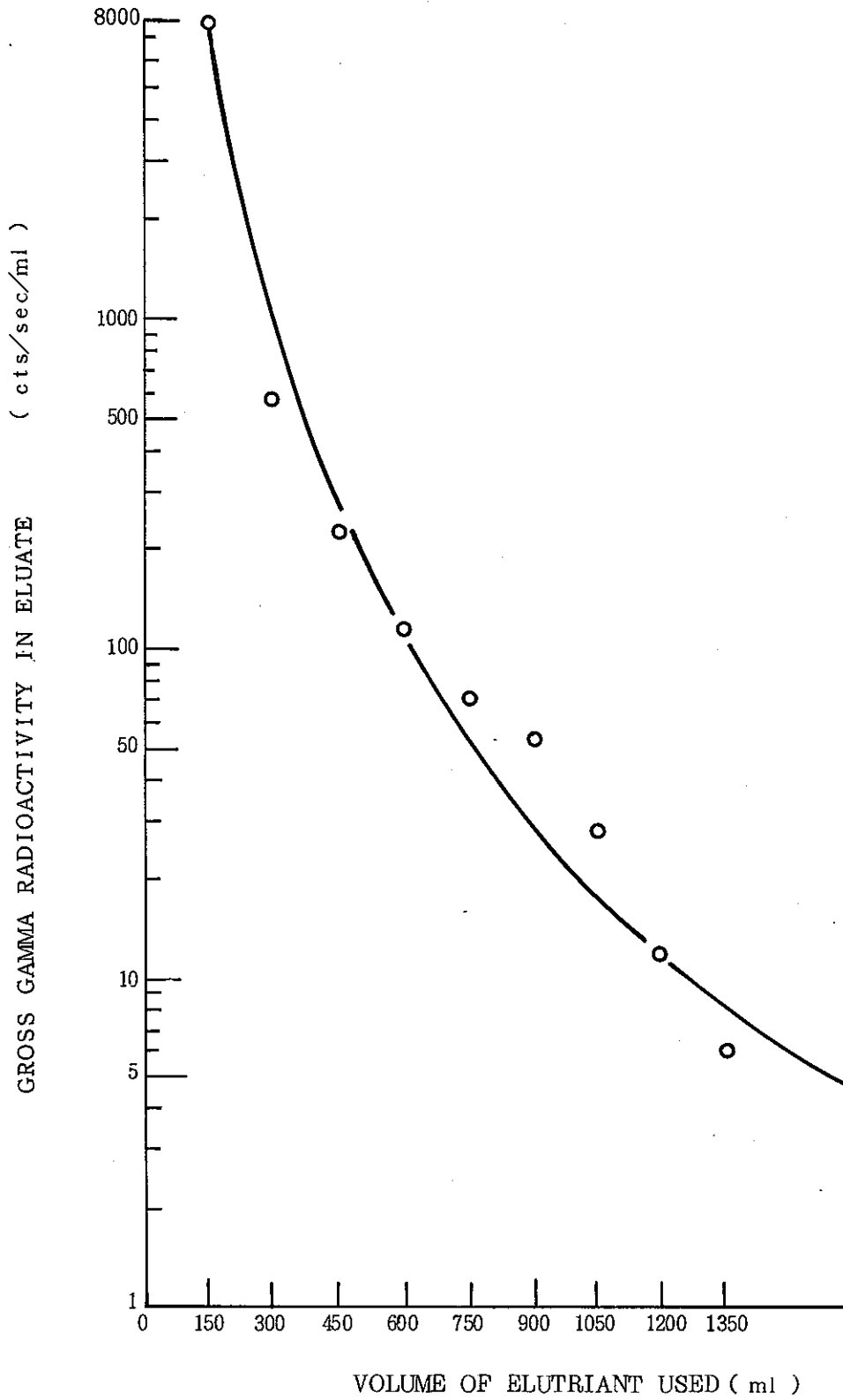


Fig. 10.1 Elution of Ruthenium from 150 cc of Grade 40 Silica Gel Using Water at 90°C<sup>(51)</sup>



TABLE 10.5 THE EFFECT OF REGENERATIONS ON THE (51)  
SORPTION OF RUTHENIUM BY GRADE 40 SILICA GEL

Sorbent Temperature = 80°C  
 Superficial Vapor Velocity = 0.4 ft/sec  
 Sorbent Height = 26 inches  
 Mesh Size = ~ 12-40

<u>Regenerated</u>	<u>Off-Gas Time Through Silica Gel (Hr)</u>	<u>D.F. 's</u>
No	0-1	343
	1-2	107
	2-3	214
Yes	0-1	379
	1-2	242
	2-3	269

TABLE 10.6 THE EFFECT OF COLUMN HEIGHT ON THE  
SORPTION OF RUTHENIUM FROM CALCINER  
OFF-GAS WITH GRADE 40 SILICA GEL (51)

Sorbent Temperature = 80°C  
 Superficial Vapor Velocity = 0.4 ft/sec  
 Mesh Size = ~ 12-40

<u>Bed Height (Inches)</u>	<u>Number of Columns</u>	<u>Off-Gas Time Through Silica Gel (Hr)</u>	<u>D.F. 's</u>
26	1	0-1	343
		1-2	107
		2-3	214
52	1	0-1	907
		1-2	2,297
		2-3	1,926
52	1	0-1	2,554
		1-2	3,053
		2-3	1,377

## (4) 吸着塔の温度

吸着塔の温度はオフガスの露点よりも若干高い温度で使用するのがよい。この実験では、オフガスの露点は80℃より多少低い温度であった。

実験は80℃と100℃で行なわれ、80℃で良好な結果が得られている (Table 10.7)。

## (5) 空塔速度

空塔速度の増加は吸着容量の低下をきたす。実験は0.4 ft/sec と 0.7 ft/sec で行なわれ、0.4 ft/sec のときには136 g のルテニウムを吸着できるが、0.7 ft/sec では0.08 g であった。(DFの比較はTable 10.8を参照)

## (6) 吸着塔の圧損

1 inch H<sub>2</sub>O / 1 inch bed depth。

## (7) ルテニウム濃度の影響

1 lあたり0.0002 gから2 gのルテニウム濃度に対して効率よく吸着する (Table 10.9)。

以上の諸特性から、Grade 40シリカゲルの最適条件として次の値を提出している。

吸着塔温度	80～85℃
吸着塔高さ	52 インチ
空塔速度	0.4 ft/sec

## 10.2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Fingal)<sup>(14)</sup>

Fingal プロセスでは、9.3で述べたように、吸着剤とフィルターの合体したものが使用されている。この filter-adsorber 容器は、最終的にはガラスブロックの中に封じこまれるため、限られたスペースしかなく、従って高能率・高吸着容量を有するものに期待がよせられていた。種々の吸着剤について試験された結果 (Table 10.10)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も有望であるとの結論に達し、この Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて種々の操作パラメータが調べられた。この吸着剤の作製段階では有機 Si 化合物が使用されているので、純粹の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではなく、むしろ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> であると考えられる。吸着剤の DF に影響を与える因子として、(1) bed 温度、(2) ガス速度、(3) オフガス組成、(4) bed 高さ、が調べられた。

## (1) bed 温度

150℃と250℃では温度の効果がみられていない。

## (2) ガス速度

吸着剤 (18～25 mesh) の bed 高さが5 cmのときのガス速度に対する影響は、

TABLE 10.7 THE EFFECT OF COLUMN TEMPERATURE ON THE SORPTION OF RUTHENIUM FROM CALCINER OFF-GAS WITH GRADE 40 SILICA GEL<sup>(51)</sup>

Sorbent Height = 26 inches  
 Superficial Vapor Velocity = 0.4 ft/sec  
 Mesh Size = ~ 12-40

<u>Sorbent Temperature (°C)</u>	<u>Off-Gas Time Through Silica Gel (Hr)</u>	<u>D. F. 's</u>
80°C	0-1	343
	1-2	107
	2-3	214
100°C	0-1	86
	1-2	41
	2-3	35

TABLE 10.8 THE EFFECT OF SUPERFICIAL VAPOR VELOCITY ON THE SORPTION OF RUTHENIUM FROM CALCINER OFF-GAS WITH GRADE 40 SILICA GEL<sup>(51)</sup>

Sorbent Height = 26 inches  
 Sorbent Temperature = 80°C  
 Mesh Size = ~ 12-40

<u>Superficial Vapor Velocity (ft/sec)</u>	<u>Off-Gas Time Through Silica Gel (Hr)</u>	<u>D. F. 's</u>
0.4	0-1	343
	1-2	107
	2-3	214
0.7	0-1	88
	1-2	5
	2-3	2

TABLE 10.9

THE EFFECT OF RUTHENIUM CONCENTRATION IN CALCINER  
 FEED ON THE SORPTION OF RUTHENIUM FROM CALCINER  
 OFF-GAS WITH GRADE 40 SILICA GEL<sup>(51)</sup>

Sorbent Height = 26 inches  
 Superficial Vapor Velocity = 0.4 ft/sec  
 Sorbent Temperature = 80°C  
 Mesh Size = ~ 12-40

Concentration of Ruthenium In Calciner Feed (g/l)	Off-Gas Time Through Silica Gel (Hr)	D. F. 's
< 0.0002	0-1	10,984
	1-2	5,828
	2-3	320
0.02	0-1	343
	1-2	107
	2-3	214
2	0-1	> 9,000
	1-2	> 9,000
	2-3	> 9,000

TABLE 10.10

Selection of a Suitable Adsorbent<sup>(14)</sup>

Material	Run Duration (h.)	Overall d. f.	Capacity g./cm <sup>3</sup>
Ferric Oxide	29	$1.21 \times 10^3$	$> 2 \times 10^{-2}$
Kaolin	26	160	$> 2 \times 10^{-2}$
Silica Gel	30	72	$> 2 \times 10^{-2}$
Fullers Earth	5	72	$> 3 \times 10^{-3}$
Molecular Sieve	4	5	$> 2 \times 10^{-3}$
"Stillite"	1.5	1	Negligible

The capacity is based on the total volume of the bed.

Conditions

Adsorber size	-18 +25 mesh
Bed Depth	5 cm
Superficial Gas Velocity	0.3ft/sec
Bed Temperature	150 °C
Feed Solution	Ru (NO) (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> in 16N HNO <sub>3</sub>

Fig.10.2 に示されている。bed 温度は 150℃ であるが、ガス速度が低いほど高い DF を有している。各ガス速度に対する吸着容量は次のとおりである。

ガス速度 (ft/sec)	吸着容量 (gRu/cm <sup>3</sup> )
0.3	$4 \times 10^{-2}$
0.6	$6.5 \times 10^{-3}$

(3) オフガス組成

Table 10.11 に示されている組成の範囲内では依存性は認められていない。

(4) bed 高さ

2 cm と 5 cm では変化が認められていない。

TABLE 10.11 Gas Compositions<sup>(14)</sup>

Feed Solution	Gas Composition (% $\frac{V}{V}$ )		
	H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub> * <sup>†</sup>	O <sub>2</sub>
16N HNO <sub>3</sub>	60.8	31.4	7.8
5N HNO <sub>3</sub>	88.9	8.9	2.2
Full F.P. Feed	90	8	2

\* This assumes no dissociation of NO<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  NO +  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub>

10.3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ガラス (PIVER)<sup>(4) (35)</sup>

フランスでは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> でコーティングされたガラスペレットを吸着剤として使用している。これは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ガラス粉末およびバインダーの混合物を 500℃ で押し出し、仮焼することによって得られている。この吸着剤の DF に影響を与える因子として、(1) ガス速度 (滞留時間)、(2) 温度、(3) 操作時間が調べられているが、その結果が Fig. 10.3 である。この図から次のことが言える。

- (1) 高効率を得るには 400℃ 以上の温度が必要である。
- (2) ガス速度が 30~40 cm/sec 以上 (滞留時間は 1 秒以内) で効率は悪くなる。
- (3) 効率は時間とともに増加する。

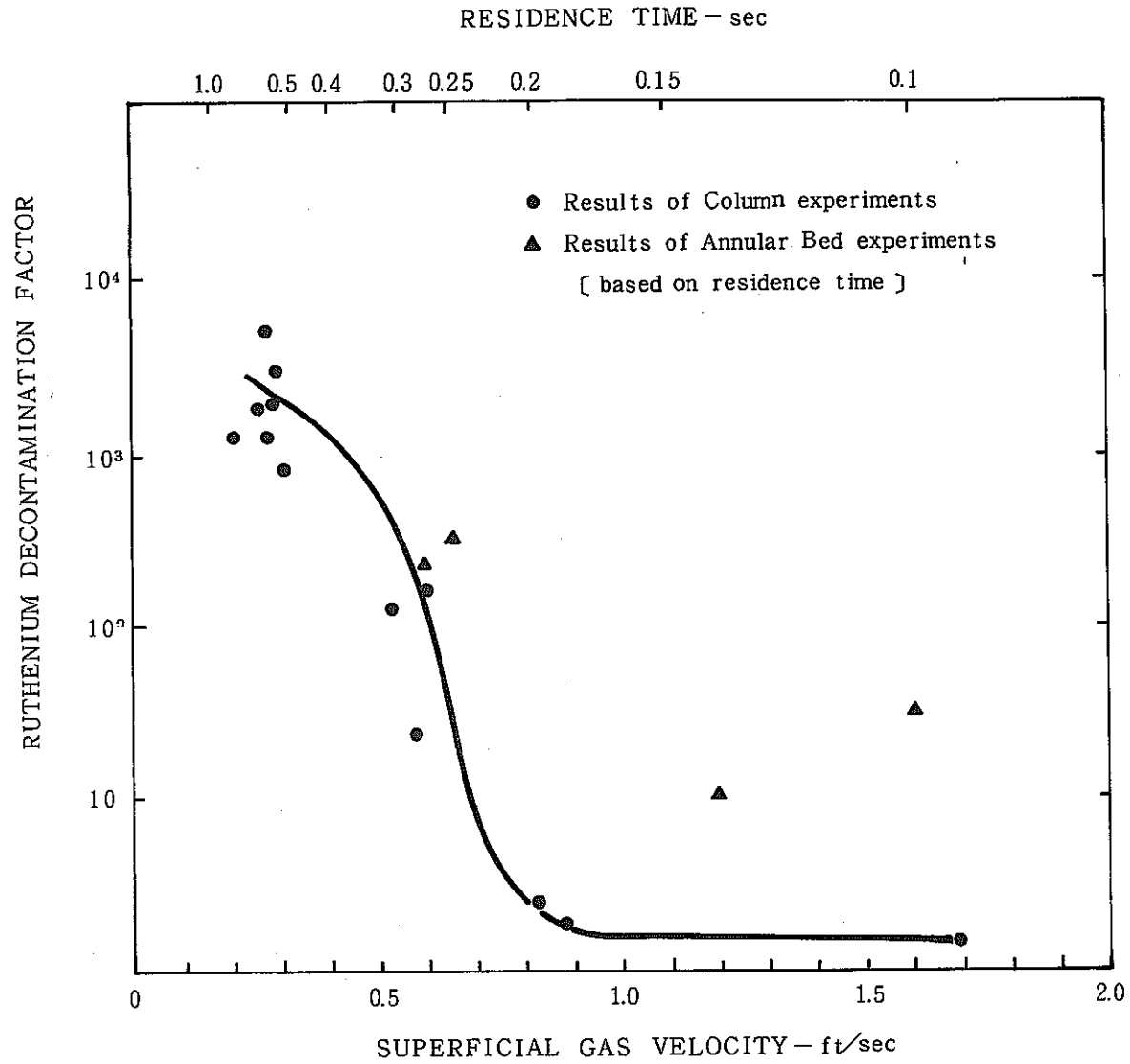
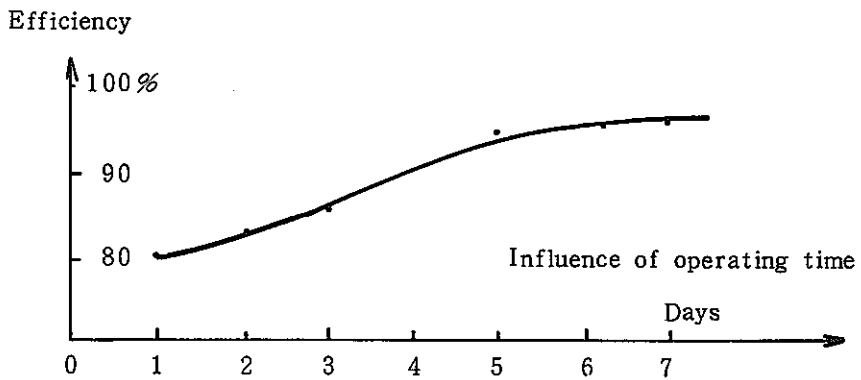
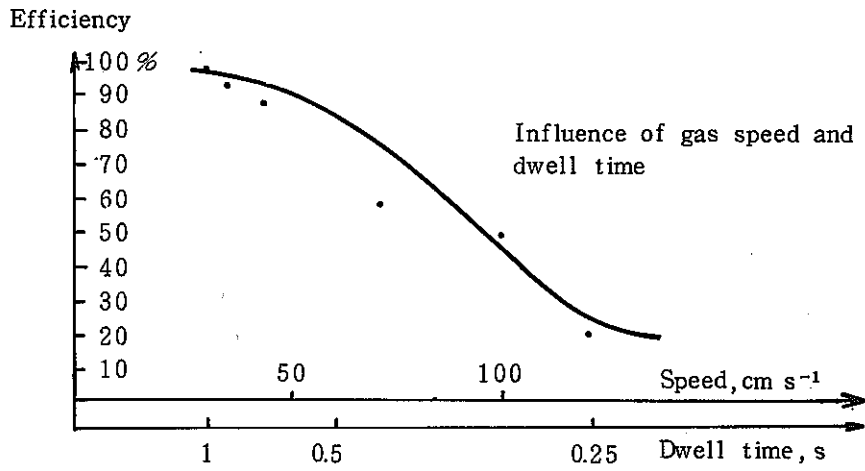
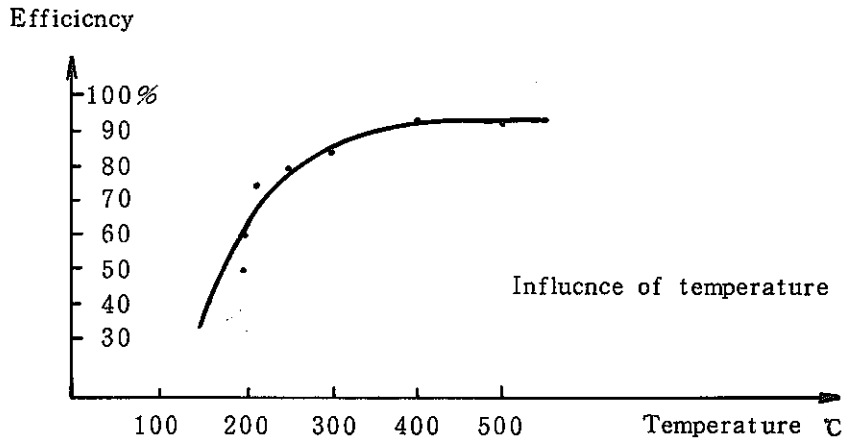


Fig. 10.2 VARIATION OF DECONTAMINATION FACTOR WITH GAS VELOCITY FOR FERRIC OXIDE<sup>(14)</sup>

Fig. 10.3 EFFICIENCY OF A GRANULE BED LOADED WITH  $Fe_2O_3$  FOR TRAPPING OF RUTHENIUM <sup>(4)</sup>





#### 10.4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> (イタリヤ)<sup>(37)(52)</sup>

DonatoらはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>吸着剤に対して、(1)ガス速度、(2)温度、(3)RuO<sub>4</sub>量、(4)吸着剤の大きさ、(5)bed高さ、(6)吸着容量の影響を詳細に調べた。

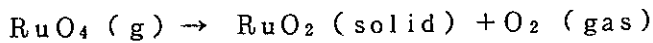
##### (1) ガス速度

この影響はガスの滞留時間に対して調べられ、1秒以上の滞留時間で、99.9%以上の効率が得られている (Fig.10.4)。

##### (2) 温 度

Fig.10.5 に示されているように、200℃以上ではほぼ100%の効率が得られている。

吸着剤によるRuO<sub>4</sub>の捕集が、式



によるものとして、

反応速度式にアレニウスの式を適用した式

$$\frac{dG}{dt} = Kc^m e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

G : reaction product concentration

ΔE : activation energy

R : gas constant

T : temoerature in °K

m : order of reaction

t : time

c : reagent concentration

<sup>(52)</sup>  
を用いてデータが整理されている。実験値からFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>吸着剤に対しては、ΔE = -3.05 Kcal、またシリカゲルに対してはΔE = -2.19 Kcalが得られており、低活性化エネルギーを有するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>吸着剤の方がシリカゲルよりも効率的であることを示している。

##### (3) 吸着剤の大きさ

10~20, 16~30, 30~50, 60~80メッシュの吸着剤について調べられている。30~50 および60~80メッシュのものは、圧力損失が100~200cm H<sub>2</sub>Oもあり、実用プラントには使用できないとしている。一方16~30メッシュのものは圧力損失が10cm H<sub>2</sub>O程度で、しかも99.9%効率を有すること、また10~20メッシュのものも、99.5~99.6%程度の効率を示すことを報告している。

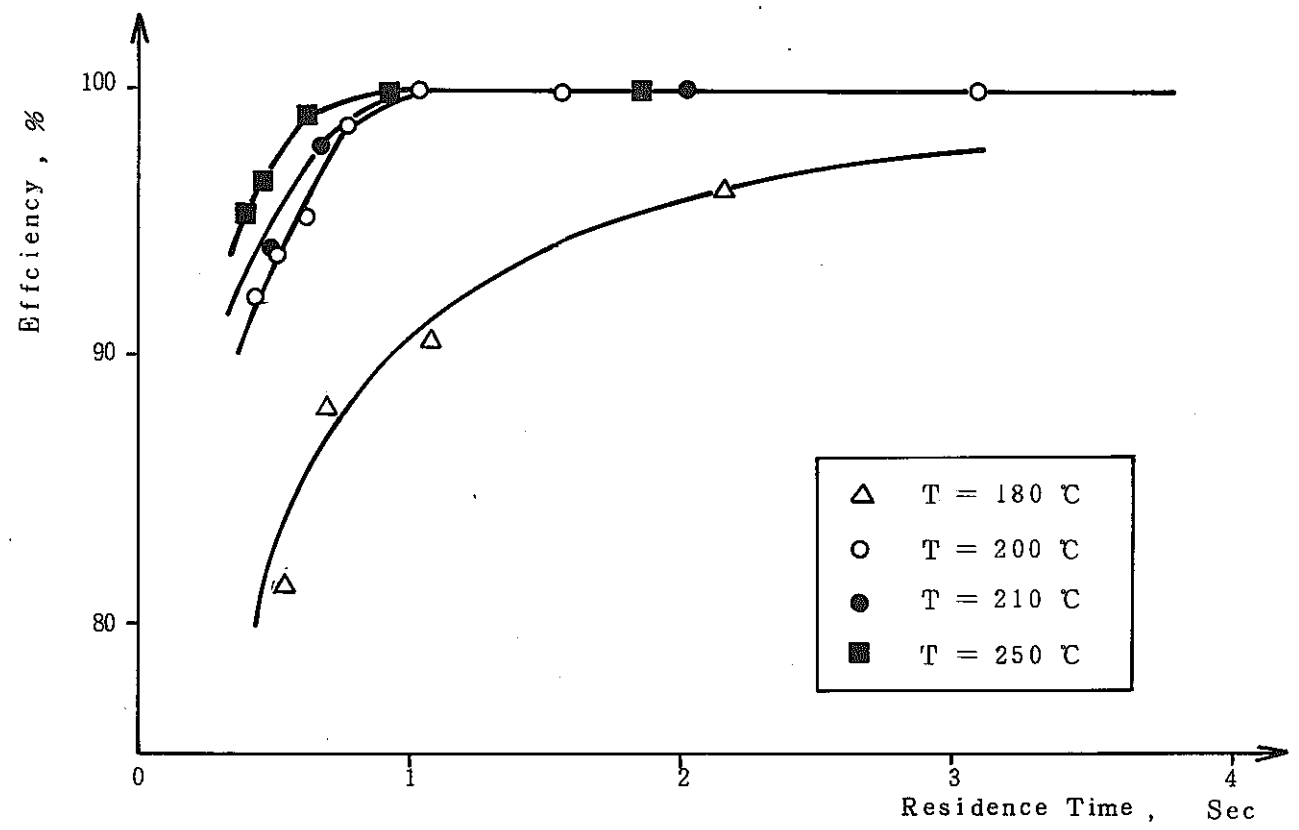


Fig. 10.4 RUTHENIUM FILTER EFFICIENCY AGAINST RESIDENCE TIME OF GAS IN THE FILTER - GRAIN SIZE DISTRIBUTION 16-30 MESH<sup>(87)</sup>

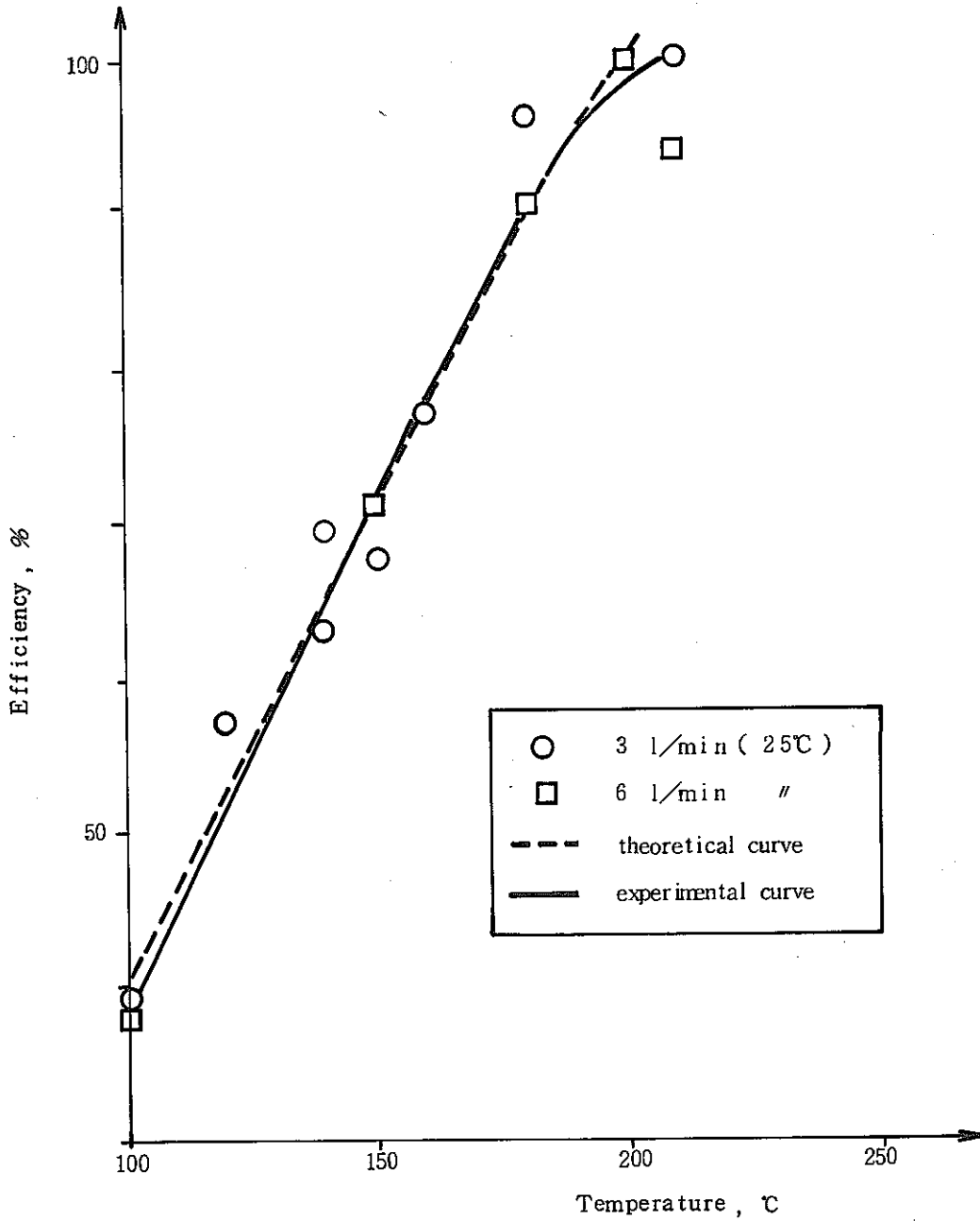


Fig. 10.5 RUTHENIUM FILTER EFFICIENCY AGAINST TEMPERATURE-GRAIN SIZE DISTRIBUTION 16 - 30 MESH<sup>(37)</sup>

## (4) bed の高さ

Fig.10.6 からわかるように, bed の高さが大きい方が効率がよいと報告している。

## (5) 吸着容量

1 *cm*あたり 4.7 mg 以上の  $\text{RuO}_4$  を吸着。

10.5  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{(51)}$ 

10.3 で述べた  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は, ガラス上にコーティングされたものである。ここでは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の小粒について Newby らの実験結果をまとめてみた。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  は, 粉末を水にまぜてペーストにし, 800℃ で加熱することにより成形後粉砕して作った6~20メッシュのものが用いられている。その吸着効率は, 40時間のランにおいて, 400℃, 16インチのカラム高さの条件では, WCFで使用されたシリカゲルよりも優れている (Fig.10.7)。しかし, ルテニウムを吸着した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を脱着液で処理しても, 脱着率は5.7%と悪く, また再生後の効率も悪い (Table 10.12)。吸着塔高さは26インチから52インチにするとDFで10倍増加している (Table 10.13)。また吸着塔温度は300~550℃ がよい効率を示している (Table 10.14)。空塔速度の増加は吸着容量の低下をきたし (Table 10.15), 0.4~1.3 ft/sec の範囲では, 0.4 ft/sec がよい効率を示している。圧力損失は0.21 inch  $\text{H}_2\text{O}$  / 1 inch bed height である。供給液中のルテニウム濃度の影響については, 0.0002M 以下と0.02 M では違いが見られていない。

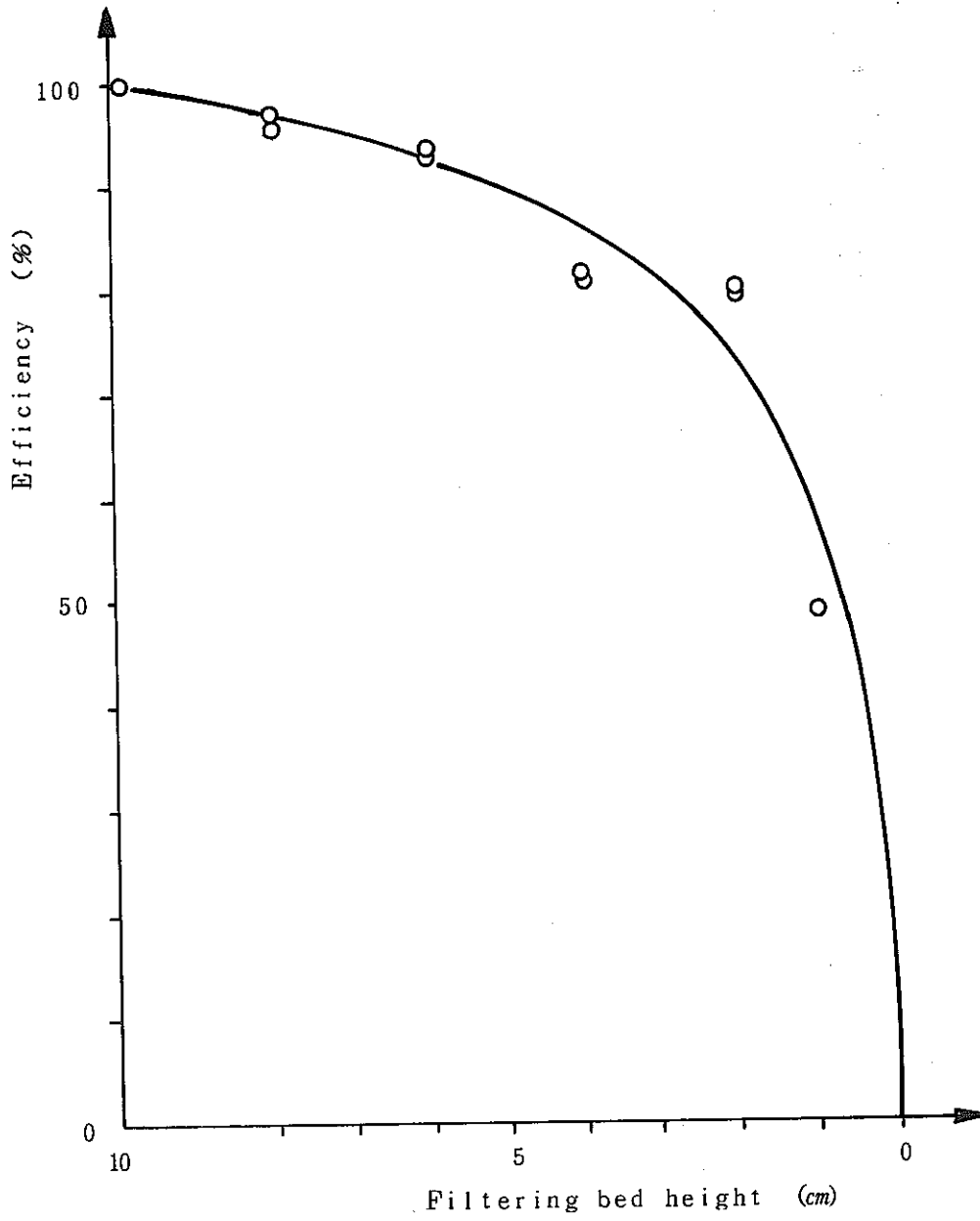


Fig. 10.6 RUTHENIUM FILTER EFFICIENCY AGAINST FILTERING BED HEIGHT<sup>(37)</sup>

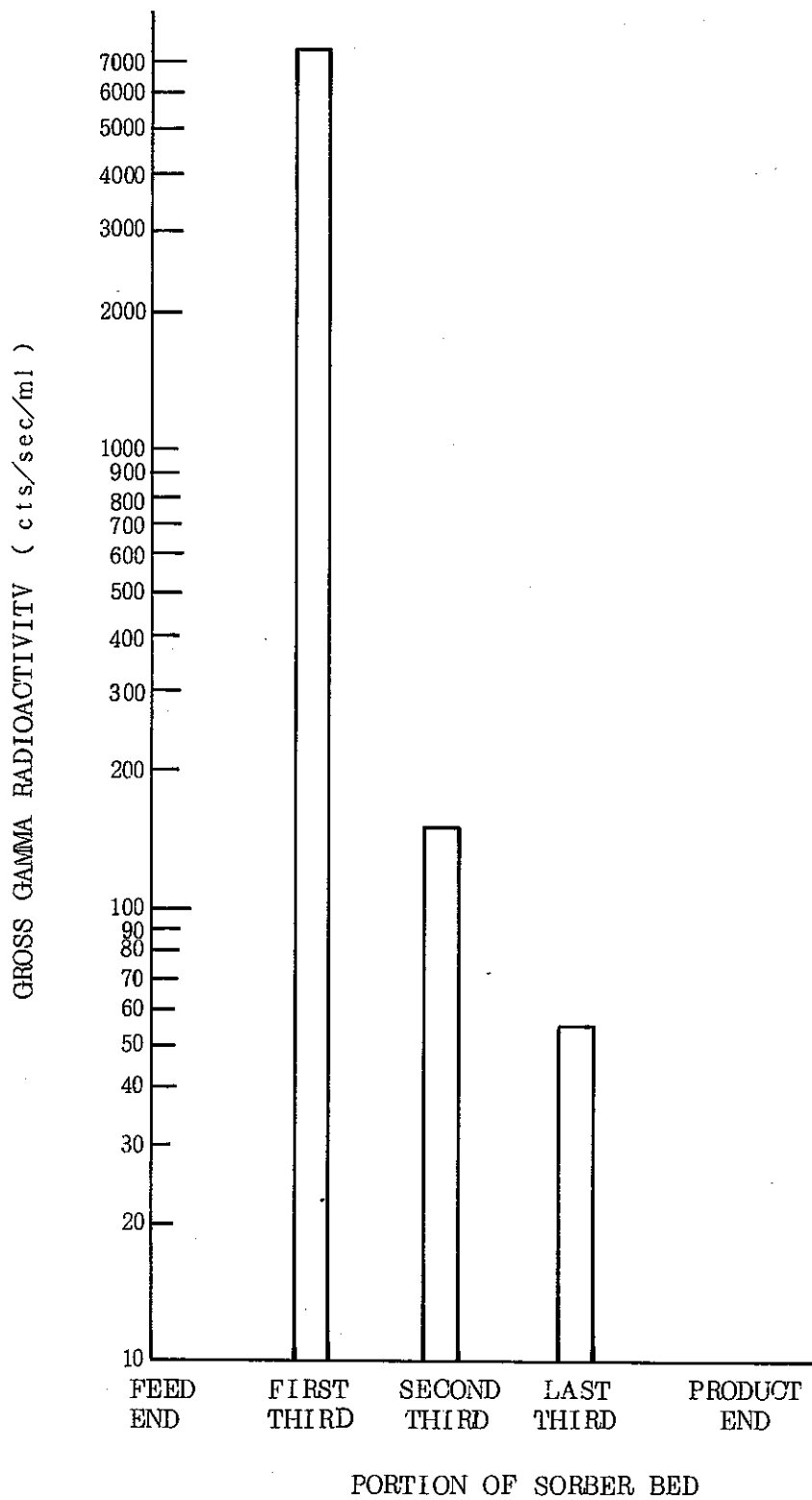


Fig. 10.7 Ruthenium Radioactivity Profile in Ferric Oxide<sup>(51)</sup>  
( 40-Hr Run )

TABLE 1012

THE EFFECT OF REGENERATION ON THE SORPTION  
OF RUTHENIUM BY FERRIC OXIDE<sup>(51)</sup>

Sorbent Temperature = 300 °C  
Superficial Vapor Velocity = 0.4 ft/sec  
Sorbent Height = 26 inches  
Mesh Size = 6-20

<u>Regenerated</u>	<u>Off-Gas Time Through Ferric Oxide (Hr)</u>	<u>D. F. 's</u>
No	0-1	467
	1-2	377
	2-3	320
Yes	0-1	1.0
	1-2	1.6

TABLE 1013

THE EFFECT OF SORBENT HEIGHT ON THE SORPTION OF  
RUTHENIUM BY FERRIC OXIDE<sup>(51)</sup>

Sorbent Temperature = 300 °C  
Superficial Vapor Velocity = 0.4 ft/sec  
Mesh Size = 6-20

<u>Sorbent Height (inches)</u>	<u>Off-Gas Time Through Ferric Oxide (Hr)</u>	<u>D. F. 's</u>
26	0-1	362
	1-2	279
	2-3	231
52	0-1	2,208
	1-2	8,218
	2-3	3,070

TABLE 10.14

THE EFFECT OF SORBENT TEMPERATURE ON THE SORPTION  
OF RUTHENIUM BY FERRIC OXIDE<sup>(51)</sup>

Sorbent Height = 26 inches  
Superficial Vapor Velocity = 0.4 ft/sec  
Mesh Size = 6-20

Sorbent Temperature (°C)	Off-Gas Time Through Ferric Oxide (Hr)	D. F. 's
200	0-1	22
	1-2	23
300	0-1	467
	1-2	377
	2-3	320
550	0-1	503
	1-2	571
	2-3	829

TABLE 10.15

THE EFFECT OF SUPERFICIAL VAPOR VELOCITY ON THE  
SORPTION OF RUTHENIUM BY FERRIC OXIDE<sup>(51)</sup>

Sorbent Temperature = 300-400 °C  
Sorbent Height = 26 inches  
Mesh Size = 6-20

Superficial vapor Velocity(ft/sec)	Off-Gas Time Through Ferric Oxide (Hr)	Ruthenium Sorption Capacity(g/cu ft)	D. F. 's
0.4	0-10	> 136	158
	10-20		190
	20-30		164
	30-40		211
0.7	0-1	> 0.23	255
	1-2		284
	2-3		224
1.3	0-1	0.15	340
	1-2		585
	2-3		10



## 11. 総 括

高レベル放射性廃液の固化処理工程中のルテニウムの挙動は複雑であり、基礎物性の研究を含めて、各国ともその処理技術の開発に力を入れている。

固化処理工程でルテニウムの揮発を抑制する立場からは、仮焼法としては流動床仮焼法（IBC法）が最も望ましいが、スプレー、ポット、ロータリーキルン仮焼法などにおいても、脱硝操作を加えればかなりの抑制効果が期待できるだろう。

ガラス溶融工程でのルテニウムの揮発に関しては、種々の溶融法に対して詳細な報告が少ないようである。固化処理工程中におけるルテニウムの全揮発量を評価する上で重要なので、今後の研究に注目する必要があるだろう。

揮発性のルテニウムの吸着剤としては、シリカゲル系、及び酸化鉄系が有望のようである。しかし、データに相当のバラツキも見られるので、その使用条件について更に詳細な研究が必要なものと考えられる。

オフガス処理システム全体からみれば、ルテニウムは吸着剤のみならず、他の機器でも除去することができるが、システムの構成を考える上で重要となるので、スクラバー、コンデンサーをはじめとするオフガス処理機器についても評価を行なう必要があるだろう。

参 考 文 献

- ( 1 ) Techniques for The Solidification of High-Level Wastes,  
Technical Reports Series No. 176, IAEA, VIENNA, 1977.
- ( 2 ) Mark S. Hanson and John D. Kaser, Design of Off-Gas Cleaning  
Systems for High-Level Waste Vitrification, in 14th ERDA Air  
Cleaning Confrence, BNWL-SA-5686, 1976.
- ( 3 ) D.E. Larson and W.F. Banner, High-Level Waste Vitrification  
by Spray Calcination/In-can melting, BNWL-2092, 1976.
- ( 4 ) R. Bonniacup, A. Jouan, F. Laude and C. Sombret, Treatment  
of Gaseous Effluents in Fission-Product Vitrification Installations,  
BNWL-tr-289, 1978.
- ( 5 ) J.L. McElory et al., Waste Solidification Program Summary  
Report, Volume 11, Evaluation of WSEP High Level Waste Solidifica-  
tion Processes, BNWL-1667, 1972.
- ( 6 ) 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, Idaho, Auggust 5-6, 1976.

- (7) Alternatives For Managing Wastes Form Reactors And Post-Fission Operations In The LWR Fuel Cycle, ERDA-76-43, Vol. 2 of 5 (1976).
- (8) J.D. Christian, Ruthenium Containment During Fluid-Bed Calcination Of High-Level Waste From Commercial Nuclear Fuel Reprocessing Plant, ICP-1091, 1977.
- (9) 鈴木 進, 瀬川 猛; 原子力工業, 13, 14 (1967)
- (10) 渡利一夫, 星野忠也, 木下 睦, 岩島 清, 本田嘉秀; 原子力学会誌, 18, 6 (1967).
- (11) 角田, 佐々木; 高放射性廃液固化研究報告 (Ⅳ)  
ORIGEN コードに基づいて計算した高放射性廃液, 仮焼体およびガラス固化体の特性, N841-77-39 (1977). (動燃内部資料)
- (12) A. Ortins de Bettencourt and A. Jouan, Ruthenium Volatility During Vitrification of Fission Products. II. Fixation on a Steel Tube. Peroxide Decomposition, AEC-tr-7575 (English Translation).
- (13) M.J. Holdway, The Volatilization and Deposition of Ruthenium Dioxide in Relation to the Fingal Process, A E R E -R 6418 (1961).
- (14) M.N. Elliot, R. Gaylor, J.R. Grover and W.H. Hardwick, The Fixation of Radioactive Waste in Glass. Part III. The Removal of Ruthenium and Dust from Nitric Acid Vapors, AERE-R-4098 (1962).

- ( 15 ) 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).
- ( 16 ) A.S. Wilson, Ruthenium Volatilization in Distillation of Nitric Acid, J. Chem. & Eng. Data, 5 , 521-4 (1960).
- ( 17 ) P.C. Owzarski, M.R. Scwab, and J.L. McElroy, Chap. 9 in Waste Solidification Program. Volume 1.  
Process Technology-Pot, Spray and Phosphate Glass Solidification Process, K.J. Schneider, Editor, BNWL-1073 (August 1969).
- ( 18 ) C.E. May, B.J. Newby, K.L. Rohde and B.D. Withers, Fission Product Volatility in a High Temperature Process, IDO-14439 (July 1958).
- ( 19 ) A.B. Nikol'skii, Saturated Vapor Pressure of Ruthenium Tetroxide, Russ. J. Inorg. Chem., 8 , 541 ~543 (1963).
- ( 20 ) B.D. Penman and R.R. HAMMER, The Ruthenium Dioxide-Oxygen-Ruthenium Tetroxide Equilibrium, IN-1013 (January 1968).

- ( 21 ) C. Courtois, Ruthenium Oxide and Trapping of Volatile Ruthenium Compounds, ORNL-tr-2922.
- ( 22 ) B.J. Newby, Chap. II in Idaho Chemical Programs Annual Technical Report, ICP-1047, P. 88~92.
- ( 23 ) 佐々木憲明；高放射性廃液の処理処分システムの開発についての一考察，1978年7月，（動燃内部資料）。
- ( 24 ) J.D. Christian et al., Chap II in Waste Management Development Technology Progress Report, C.M. Slansky, Editor, ICP-1098, (January-March 1976).
- ( 25 ) J.D. Christian et al., Chap II in Waste Management Development Technology Progress Report for July-September 1976, C.M. Slansky, Editor, ICP-1106.
- ( 26 ) R.E. Schindler et al., Development of Fluidized-Bed Calciner and Post-Treatment Processes for Solidification of Commercial Fuel Reprocessing Liquid Waste, ICP-1136 (1977).
- ( 27 ) R.E. Schindler., "Fluidized Calcination of LWR Fuel-Reprocessing HLLW: Requirements and Potential for Off-Gas Cleanup", in 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Aug. 7-10, 1978, Boston.
- ( 28 ) R.G. Johnston, Ruthenium Fixation, in G.J. McCarthy, Advanced Waste Forms Research and Development, Annual Report, COO-2510-5 (June 1975).

- ( 29 ) W.J. Bjorklund, Fluidized Bed Calcination Experience with Simulated Commercial High-Level Nuclear Waste, BNWL-2138 (November 1976).
- ( 30 ) W. Guber, W. Diefenbacher, W. Hild, H. Krause, E. Schneider, and G. Schubert, Pilot Plant Experience on High-Level Waste Solidification and Design of the Engineering Prototype VERA, in Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Proceedings of Symposium Held in Paris, November 27-December 1, 1972 (March 1973).
- ( 31 ) W. Guber, W. Hild, F. Kaufmann, H. Koschorke, H. Krause, G. Rudolph, J. Saidl and K. Scheffler, Lab Scale and Pilot Plant Experiments on the Solidification of High Level Wastes at the Karlsruhe Nuclear Research Center, in International Symposium on the Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Vienna, March 22-26, 1976, IAEA-SM-207/79.
- ( 32 ) シュテファン・ドロップニク, 排液から硝酸, 硝酸塩イオン或は亜硝酸塩イオンを除去する方法, 特許公報, 昭和51-679 (1976).
- ( 33 ) J.L. McEloy, J.N. Hartley, J.E. Mendel, and G.L. Richardson, Waste Solidification Program, Volume 9, Pot Solidification Performance During Final Radioactive Tests in Waste Solidification Engineering Prototypes, BNWL-1628 (January 1972).
- ( 34 ) J.R. Grover, et al., The Fingal Process, CONF-660208, P. 427~446 (1966).

- ( 35 ) J.P. Giraud and G. Leblaye, Design of an Industrial Facility for the Incorporation into Glass of Fission Products and the Storage of Highly Radioactive Glass, in Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Proceedings of Symposium Held in Paris, November 27-December 1, 1972 (March 1973).
- ( 36 ) J.L. McElroy, et al., Waste Solidification Program Volume 5, Phosphate Glass Solidification Performance During First Radioactive Tests in Waste Solidification Engineering Prototypes, BNWL-1185 (January 1970).
- ( 37 ) W. Bocola, A. Donato and G. Sgalambro, Survey of the Present State of Studies on the Solidification of Fission Product Solutions in Italy, in Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Proceedings of Symposium Held in Paris, November 27-December 1, 1972 (March 1973).
- ( 38 ) 岩本多実, 菊池輝男, Purex 型再処理廃液のガラス化の研究, (I) ルテニウムの揮発, Radioisotopes, Vol. 17, P467~470 (1968).
- ( 39 ) J.A. Kelley, Evaluation of Glass as a Matrix for Solidification of Savannah River Plant Waste. Nonradioactive and Tracer Studies, DP-1382 (May 1975).
- ( 40 ) G. Rudolph, et al., Lab-Scale R + D Work on Fission Products Solidification by Vitrification Processes, in Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Proceedings of Symposium Held in Paris, November 27-December 1, 1972 (March 1973).

- ( 41 ) G.W. Wilds, Volatilization from Borosilicate Glass Melts of Simulated Savannah River Plant Waste, in 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Aug. 7-10, 1978, Boston.
- ( 42 ) W.J. Gray, Volatility of a Zinc Borosilicate Glass Containing Simulated High-Level Radioactive Waste, BNWL-2111 (1976).
- ( 43 ) D. Walmsley, et al., Volatility Studies of Glasses for the Fingal Process, AERE-R5777 (1969).
- ( 44 ) R.E. Isaacson and L.E. Brownell, Continuous Process for Immobilizing Radionuclides, Including Cesium and Ruthenium Fission Products, ARH-SA-222, Atlantic Richfield Hanford Company, Richland, Washington, April 1975.
- ( 45 ) R.E. Commander, G.E. Lohse, D.E. Black and E.D. Cooper, Operation of the Waste Calcining Facility with Highly Radioactive Aqueous Waste, Report of the First Processing Campaign, IDO-14662 (June 1966).
- ( 46 ) G.E. Lohse and M.P. Hales, Second Processing Campaign in the Waste Calcining Facility, IN-1344 (March 1970).
- ( 47 ) C.L. Bendixsen, G.E. Lohse and M.P. Hales, The Third Processing Campaign in the Waste Calcining Facility, IN-1474 (May 1971).



- ( 48 ) J.A. Wielang, G.E. Lohse and M.P. Hales, The Fourth Processing Campaign in the Waste Calcining Facility FY-1971, ICP-1004 (March 1972).
- ( 49 ) J.A. Wielang and W.A. Freeby, The Fifth Processing Campaign in the Waste Calcining Facility FY-1972, ICP-1021 (June 1973).
- ( 50 ) D.A. Hanson, et al., The Adsorption of Ruthenium from Nitric Acid-Air Mixtures, IDO-14458 (1958).
- ( 51 ) B.J. Newby and V.H. Barnes, Volatile Ruthenium Removal From Calciner Off-Gas Using Solid Sorbents, ICP-1078 (1975).
- ( 52 ) A. Donato and W. Bocola, Contribution to Studies on Gaseous RuO<sub>4</sub> Removal by Means of Ferric Oxide-Silica Filter, Energia Nuclear, 18, 353 (1971).