

平成 29 年度原子力規制庁委託成果報告書

再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る
試験等

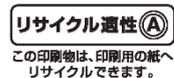
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

平成 30 年 3 月

本報告書は、原子力規制委員会原子力規制庁からの委託により実施した業務の成果を取りまとめたものです。

本報告書に関する問合せは、原子力規制庁までお願いします。

この印刷物は再生紙を使用しています



目次

目次	i
表リスト	iii
図リスト	v
1. まえがき	1-1
1.1 委託事業の目的	1-1
1.2 委託事業の内容	1-1
参考文献	1-2
2. NO _x が共存した際の気体状 Ru の熱分解反応等の把握	2-1
2.1. 概要	2-1
2.2. 試験	2-2
2.2.1. 試験条件の設定	2-2
2.2.2. 試験装置	2-3
2.2.3. 試験方法	2-5
2.2.4. 試験データの解析方法	2-7
2.3. 試験結果	2-7
2.3.1. 模擬廃液加熱試験	2-7
2.3.2. Ru 気相反応試験	2-9
2.4. 考察	2-19
2.4.1. 反応機構の推定 (気相中 RuO ₄ の再酸化機構)	2-19
2.4.2. 反応機構の推定 (NO 等還元剤との反応)	2-19
2.5. 本章の総括	2-20
参考文献	2-20
3. 気体状 Ru 化合物由来 Ru エアロゾルの生成挙動に関する評価手法の検討	3-1
3.1. 概要	3-1
3.2. 試験	3-1
3.2.1. 試験条件の設定	3-1
3.2.2. 試験装置	3-2
3.2.3. 試験方法	3-2
3.3. 試験結果	3-5
3.3.1. 試験 1 (Ru:H ₂ O = 1:1500)	3-5
3.3.2. 試験 2 (Ru:H ₂ O = 1:8250)	3-10
3.4. 考察	3-15

3.4.1. エアロゾルの生成と移行	3-15
3.4.2. エアロゾルの化学形	3-15
3.4.3. 反応機構	3-15
3.5. 本章の総括	3-16
参考文献	3-16
4. 硝酸含有水蒸気の蒸気凝縮および NO _x が気体状 Ru の移行挙動に与える影響	4-1
4.1. 概要	4-1
4.2. 試験	4-1
4.2.1. 試験条件の設定	4-1
4.2.2. 試験装置	4-2
4.2.3. 試験方法	4-4
4.3. 試験結果	4-8
4.3.1. 試験結果データに関する注意点	4-8
4.3.2. 硝酸蒸気由来 NO _x 発生量の評価	4-8
4.3.3. 試験 1 (NO _x 添加無し) 試験結果	4-9
4.3.4. 試験 2 (NO ₂ 添加) 試験結果	4-12
4.3.5. 試験 3 (NO, NO ₂ 添加) 試験結果	4-15
4.4. 考察	4-18
4.4.1. NO ₂ による化学吸収	4-18
4.4.2. NO の影響	4-18
4.4.3. 過去の試験結果との比較	4-18
4.5. 本章の総括	4-19
参考文献	4-20
5. 硝酸-水混合蒸気の凝縮時での気体状 Ru の移行挙動に及ぼす NO _x の影響解明に係る 実験のデータ整理	5-1
5.1 はじめに	5-1
5.2 解析対象とする化学反応	5-1
5.3 解析対象化学種の濃度の経時変化の模擬	5-3
5.4 熱流動解析との連携	5-6
5.5 実験の解析結果	5-7
5.6 化学的パラメータの模擬結果に基づく実験データの分析	5-13
参考文献	5-14
6. 高レベル濃縮廃液(模擬廃液)中の共存物質の影響等を踏まえた揮発性 Ru の移行挙動の 把握	6-1

6.1 概要	6-1
6.2 試験	6-1
6.2.1 試験条件	6-1
6.2.2 試験装置	6-3
6.2.3 試験方法	6-4
6.2.4 分析方法	6-5
6.2.5 試験結果及び考察	6-6
6.3 本章の総括	6-27
参考文献	6-27
7. 高レベル濃縮廃液（模擬廃液）への注水時における放射性物質の移行挙動の把握	7-1
7.1 概要	7-1
7.2 注水試験	7-2
7.2.1 試料及び試験装置	7-2
7.2.2 試験条件及び試験方法	7-3
7.2.3 試験結果及び考察	7-5
7.3 乾固物の物性値の測定	7-13
7.3.1 乾固物の作製	7-13
7.3.2 物性値の測定	7-23
7.4 本章の総括	7-38
参考文献	7-38
付録	7-40
8. 外部専門家のレビュー	8-1
9. まとめ	9-1

表リスト

表 2.1	Ru 気相反応試験(非凝縮+NO _x 影響) 試験条件目標値	2-3
表 2.2	試験結果等パラメータ (試験 1)	2-10
表 2.3	試験結果等パラメータ (試験 2)	2-13
表 2.4	試験結果等パラメータ (試験 3)	2-15
表 2.5	試験結果等パラメータ (試験 4)	2-18
表 3.1	気体状 Ru 化合物由来 Ru エアロゾルの生成挙動に関する評価手法の	

	検討試験条件	3-1
表 3.2	SMPS 分析装置パラメータ	3-3
表 3.3	各試験における装置運用パラメータ一覧	3-4
表 3.4	試験 1 装置内 Ru 分布	3-5
表 3.5	試験 2 装置内 Ru 分布	3-10
表 4.1	Ru 気相部移行試験条件 (目標値)	4-2
表 4.2	各試験における装置運用パラメータ一覧	4-6
表 4.3	試験 1 試験結果一覧	4-10
表 4.4	試験 2 試験結果一覧	4-13
表 4.5	試験 3 試験結果一覧	4-16
表 4.6	試験 1 試験結果と既往試験結果 (CLPF-8) の比較	4-19
表 6.1	亜硝酸添加試験条件一覧	6-2
表 6.2	使用した模擬廃液の組成	6-2
表 6.3	亜硝酸添加試験における試験条件と装置の概要	6-4
表 6.4	実施した各試験の番号と条件一覧	6-6
表 6.5	各試験における蒸気流速と移行 NO _x 量	6-7
表 6.6	各試験終了時における回収液中の亜硝酸濃度と硝酸濃度	6-17
表 6.7	各試験における回収液及び配管中の元素量	6-24
表 7.1	注水試験条件一覧	7-4
表 7.2	各注水試験での注水中における沸騰継続時間	7-6
表 7.3	注水中に放出された水及び硝酸の量	7-12
表 7.4	乾固物作製条件一覧	7-16
表 7.5	乾固物試料の密度	7-25
表 7.6	模擬廃液に含まれる元素の酸化物及び硝酸塩の密度	7-26
表 7.7	乾固物試料の比表面積	7-27
表 7.8	乾固物試料の細孔容積	7-29
表 7.9	乾固物試料の比熱	7-31
表 7.10	模擬廃液に含まれる元素の酸化物の比熱	7-32
表 7.11	模擬廃液に含まれる元素の硝酸塩の比熱	7-32
表 7.12	成形後乾固物試料の密度	7-34
表 7.13	乾固物試料の熱拡散率	7-35
表 7.14	乾固物試料の熱伝導率	7-36
表 7.15	乾固物試料の熱伝導率 (かさ密度使用)	7-36
表 8.1	再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会の委員構成	8-1

図リスト

図 2.1	ニトロシルルテニウム(III)の加熱に伴う気体状 Ru($\text{RuO}_4(\text{g})$)の生成	2-1
図 2.2	$\text{RuO}_4(\text{g})$ の自発的分解による Ru の気相からの除去反応	2-1
図 2.3	$\text{RuO}_4(\text{g})$ と他の気体状化合物(NO_x)に起こりうる反応例 (仮説)	2-1
図 2.4	模擬廃液由来 NO_x 回収試験系の概略図	2-4
図 2.5	模擬廃液由来 Ru 回収試験系の概略図	2-4
図 2.6	Ru 気相反応試験装置の概略図	2-5
図 2.7	Ru と NO_x モル比評価試験結果 (各成分の発生速度)	2-8
図 2.8	Ru と NO_x モル比評価試験結果 (NO_x -Ru モル比)	2-8
図 2.9	UV 吸収スペクトルの経時変化 (試験 1)	2-9
図 2.10	スペクトル分離結果 (試験 1)	2-9
図 2.11	RuO_4 (306 nm)および NO_2 (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 1)	2-10
図 2.12	UV 吸収スペクトルの経時変化(NO_2 補正済) (試験 2)	2-11
図 2.13	スペクトル分離結果と NO_2 補正前 UV 吸収スペクトルの比較 (試験 2)	2-12
図 2.14	スペクトル分離結果 (試験 2)	2-12
図 2.15	RuO_4 (306 nm)および NO_2 (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 2)	2-13
図 2.16	UV 吸収スペクトルの経時変化(NO_2 補正済) (試験 3)	2-14
図 2.17	スペクトル分離結果と NO_2 補正前 UV 吸収スペクトルの比較 (試験 3)	2-14
図 2.18	スペクトル分離結果 (試験 3)	2-15
図 2.19	RuO_4 (306 nm)および NO_2 (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 3)	2-15
図 2.20	UV 吸収スペクトルの経時変化(NO_2 補正済) (試験 4)	2-16
図 2.21	スペクトル分離結果と NO_2 補正前 UV 吸収スペクトルの比較 (試験 4)	2-17
図 2.22	スペクトル分離結果 (試験 4)	2-17
図 2.23	RuO_4 (306 nm)および NO_2 (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 4)	2-18
図 2.24	予想される反応機構 (再酸化機構)	2-19
図 3.1	Ru 気相部エアロゾル移行試験装置の概略図	3-2
図 3.2	試験 1 Ru 反応管内分布	3-6
図 3.3	水蒸気+キャリアガス SMPS 分析結果 1 (試験 1)	3-6
図 3.4	検体ガス SMPS 分析結果 1 (試験 1)	3-7
図 3.5	検体ガス SMPS 分析結果 2 (試験 1)	3-7
図 3.6	検体ガス SMPS 分析結果 3 (試験 1)	3-8
図 3.7	検体ガス SMPS 分析結果 4 (試験 1)	3-8

図 3.8	検体ガス SMPS 分析結果 5 (試験 1)	3-9
図 3.9	SMPS 分析結果まとめ (試験 1)	3-9
図 3.10	試験 2 Ru 反応管内分布	3-11
図 3.11	水蒸気+キャリアガス SMPS 分析結果 (試験 2)	3-11
図 3.12	装置設置建屋内空気分析結果 (試験 2)	3-12
図 3.13	検体ガス SMPS 分析結果 1 (試験 2)	3-12
図 3.14	検体ガス SMPS 分析結果 2 (試験 2)	3-13
図 3.15	検体ガス SMPS 分析結果 3 (試験 2)	3-13
図 3.16	検体ガス SMPS 分析結果 4 (試験 2)	3-14
図 3.17	SMPS 分析結果まとめ (試験 2)	3-14
図 3.18	Ru エアロゾルの形成反応機構の作業仮説	3-16
図 4.1	Ru 気相部移行試験装置の概略図	4-3
図 4.2	試験時の反応管全体外観	4-4
図 4.3	アトマイザー方式蒸気発生器由来の NO _x 発生量の評価試験装置概略図	4-7
図 4.4	蒸気発生器由来 NO _x 量の評価 (ザルツマン法 UV スペクトル)	4-8
図 4.5	反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (試験 1)	4-11
図 4.6	反応管内 Ru 分布 (試験 1)	4-11
図 4.7	凝縮液の UV 吸収スペクトル (試験 1)	4-11
図 4.8	反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (試験 2)	4-14
図 4.9	反応管内 Ru 分布 (試験 2)	4-14
図 4.10	凝縮液の UV 吸収スペクトル (試験 2)	4-14
図 4.11	反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (試験 3)	4-17
図 4.12	反応管内 Ru 分布 (試験 3)	4-17
図 4.13	凝縮液の UV 吸収スペクトル (試験 3)	4-17
図 5.1	気相部での化学反応の反応速度定数	5-1
図 5.2	液相部での化学反応の反応速度定数	5-2
図 5.3	気液間移行を模擬するための疑似化学反応の反応速度定数	5-3
図 5.4	実験体系のモデル図	5-8
図 5.5	MELCOR による試験 1 の解析結果	5-9
図 5.6	試験 1 での入口管の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化	5-10
図 5.7	MELCOR による試験 2 の解析結果	5-11
図 5.8	試験 2 での入口管の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化	5-12
図 5.9	試験 2 での反応管 1 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化	5-12
図 5.10	試験 2 での反応管 2 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化	5-13
図 6.1	亜硝酸添加試験装置の概略図	6-3
図 6.2	加熱試料の液量(亜硝酸濃度制御あり)	6-8
図 6.3	回収液の液量(亜硝酸濃度制御あり)	6-9

図 6.4	加熱試料の液量(亜硝酸濃度制御なし試験)	6-10
図 6.5	回収液の液量(亜硝酸濃度制御なし試験)	6-11
図 6.6	加熱試料中の亜硝酸濃度(亜硝酸濃度制御あり)	6-13
図 6.7	回収液中の亜硝酸濃度(亜硝酸濃度制御あり)	6-14
図 6.8	加熱試料中の亜硝酸濃度(亜硝酸濃度制御なし)	6-16
図 6.9	回収液中の亜硝酸濃度(亜硝酸濃度制御なし)	6-16
図 6.10	加熱試料中の硝酸濃度(亜硝酸濃度制御あり)	6-18
図 6.11	加熱試料中の硝酸濃度(亜硝酸濃度制御なし)	6-19
図 6.12	回収液での捕集結果からの各元素の移行割合(亜硝酸濃度制御あり)	6-23
図 6.13	気相へ移行した各元素の全移行割合 (亜硝酸濃度制御あり)	6-24
図 6.14	試験中の加熱試料の様子	6-24
図 6.15	回収液での捕集結果からの各元素の移行割合(亜硝酸濃度制御なし)	6-26
図 7.1	注水試験時の試験装置概要図	7-2
図 7.2	注水試験時の試験装置の写真	7-3
図 7.3	注水中の試料温度の経時変化 (注水開始時試料温度：110℃)	7-6
図 7.4	注水中の試料温度の経時変化 (注水開始時試料温度：130℃)	7-6
図 7.5	注水中の試料温度の経時変化 (注水開始時試料温度：150℃)	7-7
図 7.6	Ru 及び Cs の注水前移行割合	7-8
図 7.7	Ru の注水中移行割合 (注水開始時試料温度の影響)	7-8
図 7.8	Cs の注水中移行割合 (注水開始時試料温度の影響)	7-9
図 7.9	Ru の注水中移行割合 (注水速度の影響)	7-10
図 7.10	Cs の注水中移行割合 (注水速度の影響)	7-10
図 7.11	注水中に気相へ移行した Ru 中に占める RuO ₂ の割合	7-13
図 7.12	Ru 等元素放出挙動試験装置図	7-14
図 7.13	小規模加熱装置図	7-14
図 7.14	小規模加熱装置の写真	7-15
図 7.15	試料温度 120℃以降の昇温履歴推算値	7-16
図 7.16	乾固物試料 No.1 作製時の昇温履歴	7-17
図 7.17	乾固物試料 No.2 作製時の昇温履歴	7-17
図 7.18	乾固物試料 No.3 作製時の昇温履歴	7-18
図 7.19	乾固物試料 No.4 作製時の昇温履歴	7-18
図 7.20	乾固物試料 No.5 作製時の昇温履歴	7-18
図 7.21	乾固物試料 No.6 作製時の昇温履歴	7-19
図 7.22	乾固物試料 No.7 作製時の昇温履歴	7-19
図 7.23	乾固物試料 No.8 作製時の昇温履歴	7-19
図 7.24	乾固物試料 No.9 作製時の昇温履歴	7-20
図 7.25	乾固物試料 No.10 作製時の昇温履歴	7-20

図 7.26	乾固物試料 No.11 作製時の昇温履歴	7-20
図 7.27	乾固物試料 No.12 作製時の昇温履歴	7-21
図 7.28	乾固物試料 No.13 作製時の昇温履歴	7-21
図 7.29	乾固物試料 No.14 作製時の昇温履歴	7-21
図 7.30	乾固物試料 No.15 作製時の昇温履歴	7-22
図 7.31	乾固物試料 No.3 の写真	7-22
図 7.32	乾固物試料 No.4、7 及び 10 の写真	7-23
図 7.33	物性値測定の流れ (試料 No.1~3)	7-24
図 7.34	物性値測定の流れ (試料 No.4~15)	7-24
図 7.35	密度の測定結果 (試料 No.1~12)	7-26
図 7.36	比表面積の測定結果 (試料 No.1~12)	7-28
図 7.37	細孔容積分布の測定結果 (試料 No.1~12)	7-29
図 7.38	各試料の細孔容積 (試料 No.1~12)	7-30
図 7.39	比熱の測定結果 (試料 No.1~3、13~15)	7-33
図 7.40	錠剤成形器及び油圧プレス器	7-34
図 7.41	各試料の熱拡散率 (No.1~3、13~15)	7-36
図 7.42	各試料の熱伝導率 (No.1~3、13~15)	7-38
図 A1	試験装置の概要図	7-40
図 A2	試験装置の写真	7-41
図 A3	加熱中の模擬廃液 (試料温度 120°C)	7-42
図 A4	加熱中の模擬廃液 (試料温度 130°C)	7-42
図 A5	加熱中の模擬廃液 (試料温度 140°C)	7-43
図 A6	加熱中の模擬廃液 (試料温度 150°C)	7-43

1. まえがき

本事業報告書は、「平成29年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業」の成果をまとめたものである。

1.1 委託事業の目的

本事業では、使用済燃料の再処理の事業に関する規則において重大事故（設計上定める条件より厳しい条件の下において発生する事故）の一つとして取り上げられている「液体状の放射性廃棄物を冷却する機能が喪失した場合に発生する蒸発乾固」を対象に、平成28年度までに得られた技術的知見を踏まえ、高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでの過程で発生が想定される気体状ルテニウム(Ru)等の移行挙動に係る試験データを取得し、再処理施設のリスク評価に係る技術的知見を収集・蓄積することを目的とする。

本年度は、気体状 Ru の化学形変化挙動の把握を目的とした Ru 気相反応試験、RuO₂ エアロゾル生成挙動に関する評価方法の検討、蒸気凝縮に伴う気体状 Ru の移行挙動の把握を目的とした凝縮試験、亜硝酸の影響を踏まえた揮発性 Ru 化合物の移行挙動を把握する試験及び注水時における Ru 等の各元素の移行挙動を把握する試験を実施した。

1.2 委託事業の内容

(1) 気相中における気体状 Ru の化学的・物理的変化挙動の把握（2～5章）

高レベル濃縮廃液が沸騰し、蒸発乾固に至るまでに生成される気体状（揮発性）Ru は、四酸化ルテニウム（RuO₄）であると想定されている。既往の研究¹⁾及び当事業の平成28年度までの研究成果によれば、RuO₄ は気相条件に応じて、(a) 熱分解せずそのまま移行、(b) エアロゾル状の RuO₂ へ変化し気相中を移行、(c) 固体状の RuO₂ として経路表面へ沈着、(d) 硝酸含有水蒸気の凝縮に伴う凝縮液への移行等の挙動を示すことが確認されており、蒸発乾固時における Ru の移行挙動を定量的に把握するためには、これらの現象を相互に関連付けた知見が必要となる。

そこで本研究では、上記 (a) ～ (d) のような気体状 Ru の気相中における化学的・物理的変化挙動を把握するため、RuO₄ 試料を用いて、沸騰晩期～乾固段階で想定される気相条件を対象とした試験を行い、(i) 気相中における気体状 Ru の化学形態の推定、(ii) 気体状 Ru の化学的变化に係る反応速度定数の導出、(iii) RuO₄ からの熱分解により気相中で生成する RuO₂ エアロゾルの生成挙動（粒径分布変化）に関する評価方法の検討、(iv) 気体状 Ru の蒸気凝縮に伴う挙動に係るデータの取得、を行う。また、解析ツールを用いて、Ru の移行挙動に影響すると考えられる化学的・物理的パラメータに着目して実験データを整理する。

本試験の全体計画として、上記を平成31年度まで実施予定である。

本年度の実施項目については以下のとおりである。

- ・気相組成（Ru、硝酸、水及び NO_x の各濃度）及び温度を一定条件に制御可能な試験装置を

用い、気相組成、装置内温度、装置内滞留時間等をパラメータとした試験を実施し、気相中の気体状 Ru の化学的・物理的变化に関する基礎試験データを取得した。ただし、本試験は蒸気の凝縮が発生しない条件で実施するものとした。(2章及び3章)

- ・気相組成 (Ru、硝酸、水及び NO_x の各濃度) 及び移行経路内温度を一定条件に制御可能な試験装置を用い、移行経路中で蒸気凝縮を発生させる試験を実施し、蒸気凝縮に伴う気体状 Ru の化学的・物理的变化に関する基礎試験データを取得した。(4章)
- ・取得した試験データを化学的・物理的パラメータに着目してデータを整理し、解析ツールを用いて、それらのパラメータが Ru の移行挙動に及ぼす効果を分析した。(5章)

(2) 高レベル濃縮廃液 (模擬廃液) 中の共存物質の影響等を踏まえた揮発性 Ru の移行挙動の把握 (6章)

既往の研究¹⁾によると、沸騰初期段階において廃液中に存在する亜硝酸により、揮発性 Ru 化合物の気相への移行が抑制される可能性が示唆されている。放射性実廃液では、放射線分解によって廃液中に亜硝酸が生成される一方で、沸騰により廃液中に存在する亜硝酸は放出されることから、廃液の沸騰が継続している条件下での揮発性 Ru 化合物の気相への移行挙動を、廃液中の亜硝酸量と関連付けて評価するためのデータを取得した。

実施項目については以下のとおりである。

- ・亜硝酸を添加した高レベル濃縮廃液の模擬廃液を調整した上で、その模擬廃液を加熱した試験を行い、揮発性 Ru 化合物や亜硝酸の気相への移行挙動に係るデータを取得した。模擬廃液中の亜硝酸濃度をコントロールするため、加熱しながら模擬廃液に亜硝酸を添加する試験も行った。これらの試験では、模擬廃液中の亜硝酸濃度、加熱密度等をパラメータとした。

(3) 高レベル濃縮廃液 (模擬廃液) への注水時における放射性物質の移行挙動の把握 (7章)

沸騰状態及び乾固状態の高レベル濃縮廃液への注水に伴う Ru の移行挙動に係るデータを取得した。

実施項目については以下のとおりである。

- ・沸騰晩期段階を対象として、高レベル濃縮廃液の模擬廃液の濃縮度をパラメータとした注水試験を行い、注水のタイミングによる Ru 及び難揮発性元素の移行挙動に係るデータを取得した。また、移行挙動の比較のため、沸騰初期段階を対象とした試験も実施した。
- ・高レベル濃縮廃液の乾固物に対する注水試験の実施に向けた予備試験として、乾固物の密度、熱伝導性、細孔容積分布、比表面積等の物性値を測定した。なお、乾固物は高レベル濃縮廃液の模擬廃液の加熱によって生成したものを使用した。

参考文献

- 1) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ、「再処理施設にお

ける放射性物質移行挙動に係る研究報告書」(2014).

2. NO_xが共存した際の気体状 Ru の熱分解反応等の把握

2.1. 概要

蒸発乾固事故時には、高レベル廃液中の水や硝酸の蒸発に伴って、RuO₄と想定される気体状 Ru 化合物が気相中に放出されるものと考えられている(図 2.1)。既往の報告^{1),2)}では、RuO₄は不安定な物質であり空気中では分解される(図 2.2)が、硝酸は気相中に存在する RuO₄を安定化するとの結果が得られている。この効果は硝酸が RuO₄の分解産物を再酸化し、RuO₄を再生している為であると考察されている。一方で、蒸発乾固事故で生じると想定される揮発性成分として、先行研究でデータが取得されている硝酸(HNO₃)、水(H₂O)、気体状 Ru の他に、窒素酸化物(NO_x)がある。NO_xは硝酸や硝酸塩の分解に由来するものであり、特に一酸化窒素(NO)は還元性ガスであることから、RuO₄に対して還元剤として反応する可能性がある(図 2.3)。

そこで本研究では、Ru/HNO₃/H₂Oの組成について蒸発乾固事故を想定した気相条件を設定した上で、系中へNO_x(NO及びNO₂)を供し、気体状 Ru の化学形変化挙動にNO_xが与える影響を評価することで、NO_xが与える影響について試験データを取得した。

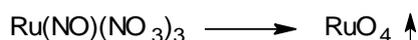


図 2.1 ニトロシルルテニウム(III)の加熱に伴う気体状 Ru(RuO₄(g))の生成



図 2.2 RuO₄(g)の自発的分解による Ru の気相からの除去反応

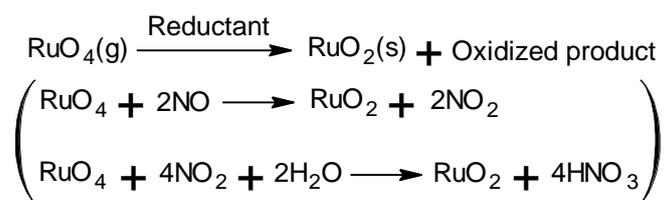


図 2.3 RuO₄(g)と他の気体状化合物(NO_x)に起こりうる反応例(仮説)

なお、得られた結果では図 2.3 に示すような反応は観測されず、試験した条件の範囲内では、硝酸含有水蒸気中では NO_xの有無に関わらず RuO₄はその化学形を保持し気相中に存在する結果が得られた。

2.2. 試験

2.2.1. 試験条件の設定

2.2.1.1. 模擬廃液加熱試験

Ru 気相反応試験の試験条件を設定するための試験である、模擬廃液加熱試験を実施した。この試験は模擬廃液³⁾を加熱し、発生した NO_x および Ru 量を経時的に評価するものである。回収した Ru は ICP-MS を用いて定量し、NO および NO₂ はザルツマン法によって評価した。各々の定量分析における検出感度の違いから、Ru と NO_x で必要な試験スケールに 1000 倍程度の違いがあることから、Ru 用の試験系と NO_x 用の試験系を分けた。2 つの試験系で加熱履歴を揃えられるよう、同じ油槽に入れて同時に試験を実施した。試験条件は以下の通りである。

Ru 評価用模擬廃液加熱試験

模擬廃液量:	10 mL
吸気速度:	0.3 NL/min
硝酸水溶液濃度:	2.0 mol/min
硝酸水溶液供給速度:	24 μL/min

NO_x 評価用模擬廃液加熱試験

模擬廃液量:	10 μL
吸気速度:	0.3 NL/min

共通の試験条件

油槽加熱条件

0-30 min :	室温 → 90 °C
30-90 min :	90 °C → 180 °C

2.2.1.2. Ru 気相反応試験

過去に実施した模擬廃液加熱試験⁴⁾において、最も Ru の放出速度が大であった際の気相条件(Ru/HNO₃/H₂O モル比 = 1/100/500)に対し、NO や NO₂ を添加した検体ガスを用い、RuO₄ の化学形変化挙動を、UV 分光器を用いて経時的に評価する試験を実施した。試験条件は表 2.1 の通りである。NO、NO₂ の添加量については、Ru および NO_x の発生速度を評価する模擬廃液加熱試験を実施し、Ru 及び NO、NO₂ の発生量を評価した上で試験条件を設定した。試験温度は硝酸含有水蒸気の凝縮が発生しない温度 (150 °C、180 °C) とした。

表 2.1 Ru 気相反応試験(非凝縮+NO_x影響) 試験条件目標値

	単位	試験 1	試験 2	試験 3	試験 4
Ru 供給速度	mol/min	1.7×10 ⁻⁶	1.7×10 ⁻⁶	1.7×10 ⁻⁶	1.7×10 ⁻⁶
H ₂ O モル比	-	500	500	500	500
HNO ₃ モル比	-	100	100	100	100
NO ₂ モル比	-	0	100 [*]	100 [*]	100 [*]
NO モル比	-	0	0	1 [*]	1 [*]
試験温度	°C	150	150	150	180
試験時間	min	180	180	180	180

※模擬廃液加熱試験の結果を利用し決定

2.2.2. 試験装置

2.2.2.1. 模擬廃液加熱試験

模擬廃液加熱試験として、模擬廃液を加熱した際に生ずる Ru の発生量と NO_x の発生量を同時に評価可能な試験系を構築した。NO_x 回収用と Ru 回収用の試験装置の概略図を図 2.4、図 2.5 に示す。本装置では模擬廃液が入った反応容器を油槽内に収め、昇温速度を制御可能な温度コントローラーを用いて目的の昇温速度で加熱することが可能な装置である。両方の試験で同一の加熱履歴を持つよう、同じオイルバスに 2 つの試験装置の反応容器を入れ、同時に実験した。Ru の回収系は、「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書」³⁾に記載されている ARF 試験系を参考とした、凝縮液中の Ru を回収する試験系である。凝縮液回収操作を安定して行うため、別途硝酸含有水蒸気を添加して、常に一定量の凝縮液が生ずるようにしている。経時的に凝縮液を回収し、Ru を ICP-MS を用いて定量分析した。NO₂ の回収系は、JIS B 7953「大気中の窒素酸化物自動計測器吸光光度方式」に準拠し、ザルツマン試薬 (N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩、スルファニル酸及び氷酢酸の混合溶液) と酸化剤 (H₂SO₄ aq. + KMnO₄) から成る仕様である。1 本目のガス吸収瓶 (300 mL ザルツマン試薬) で NO₂ を回収し、2 本目のガス吸収瓶 (300 mL ザルツマン試薬) では 1 本目のガス吸収瓶での回収漏れの有無を確認し、3 本目 (300 mL 酸化剤) では 1-2 本目を通過した NO を NO₂ に酸化させ、4 本目 (300 mL ザルツマン試薬)

で NO 由来 NO₂ を回収する。1、2、4 本目のガス吸収瓶のザルツマン試薬を経時的に回収し、呈色試薬に由来する 540 nm 吸光度を測定することで回収された亜硝酸濃度を評価した。

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1, 2, 4: Zalmann reagent
(Indicator for NO ₂) | 1: NO ₂ 回収 |
| 3: Oxidation reagent
(H ₂ SO ₄ aq. + KMnO ₄ Solution) | 2: NO ₂ 回収漏れ確認用 |
| 4: NO由来NO ₂ 回収 | 3: NO→NO ₂ 酸化剤溶液 |

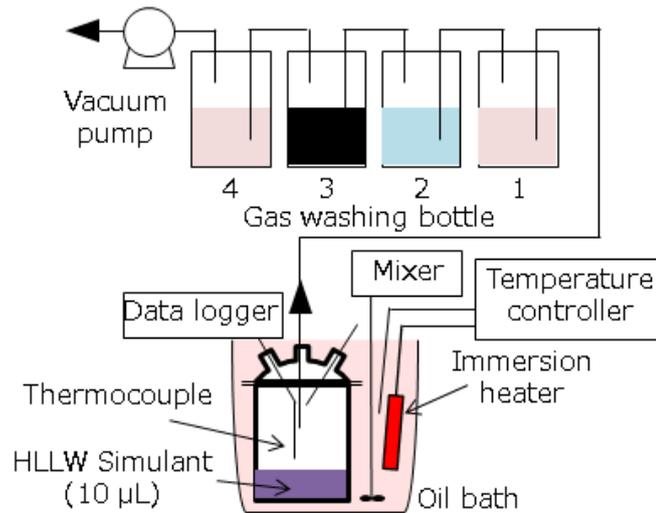


図 2.4 模擬廃液由来 NO_x 回収試験系の概略図

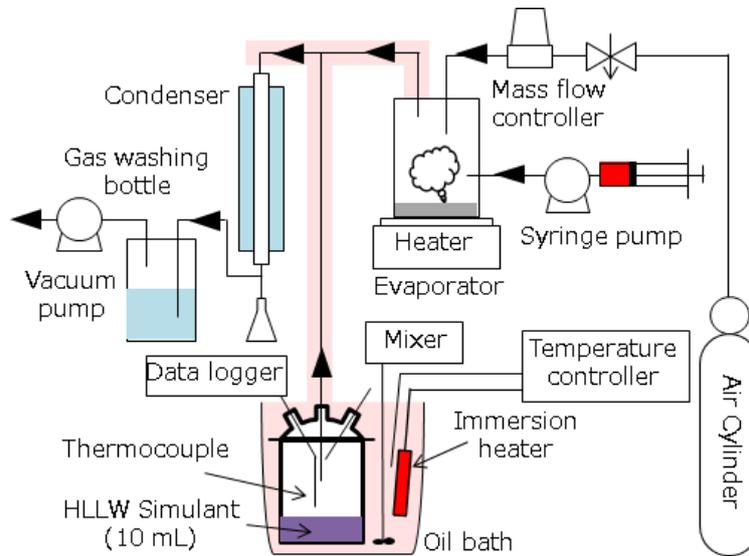


図 2.5 模擬廃液由来 Ru 回収試験系の概略図

2.2.2.2. Ru 気相反応試験

様々な気相条件における RuO₄ の化学形変化挙動を観察するため、「Ru 気相反応試験装置」を用いた (図 2.6)。本装置は主に次の 7 部から構成される反応器である：①気体 RuO₄ 発生器、②蒸気発生器、③ガス混合器、④フローセル、⑤UV 分光器、⑥恒温槽、⑦Ru 回収部。気体 RuO₄ 発生器及び蒸気発生器から供給された気体 RuO₄ 及び硝酸含有水蒸気は、ガス混合部で混合され検体ガスとした後に、恒温槽内にあるフローセルへ供給される。ガラス配管を溶断し、検体ガスをフローセル内に閉じ込めた後、UV 分光器による分析を行う仕様である。仕様は既往の報告¹⁾と同様であるが、蒸気発生器のみ硝酸由来 NO_x の発生を抑制するよう変更している。

本研究で用いた蒸気発生器は、硝酸水溶液をアトマイザーにより霧化させ、キャリアガス (乾燥空気) により加熱配管に供すことで硝酸含有水蒸気を得る仕様である (図 2.6)。この手法は任意の硝酸濃度をもつ硝酸含有水蒸気を得ることができる。硝酸水溶液を加熱した充填剤に滴下して蒸気を得る方法と比して加熱条件を温和にすることが可能であり、加熱による硝酸の分解で生じる NO_x の発生量を抑えた条件で試験を行うことができる。

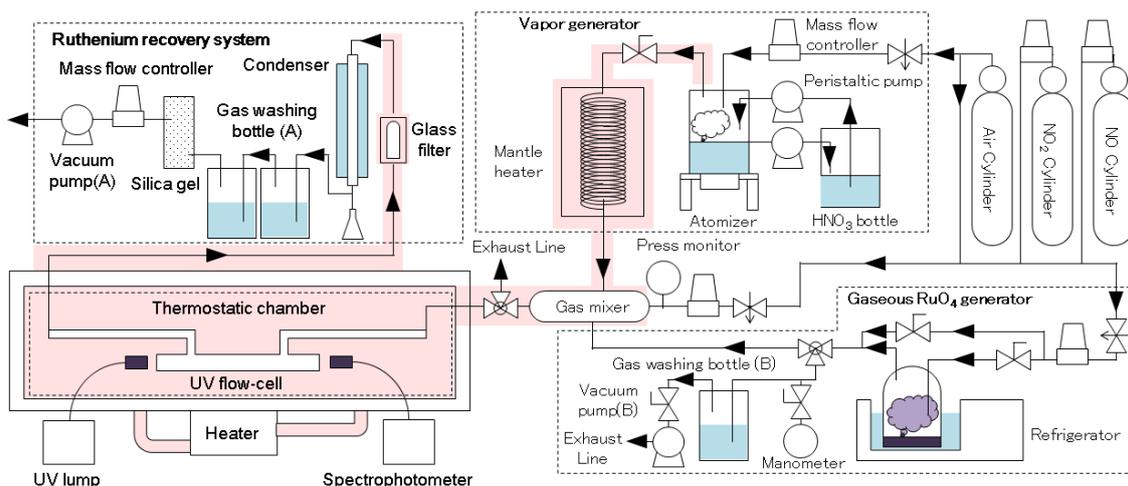


図 2.6 Ru 気相反応試験装置の概略図

2.2.3. 試験方法

2.2.3.1. 模擬廃液加熱試験

Ru 用と NO_x 用各々の反応容器に模擬廃液を入れ、配管が設置されたシリコンチューブ (ガス接触部はテフロン製シールテープで保護) で回収系に接続した。反応容器をオイルバスに浸漬し、吸引ポンプを作動させた後に加熱を行った。オイルバスの加熱は温度コントローラーに接続された投げ込みヒーターで行い、オイルの攪拌は攪拌機を用いて行った。昇温速度は温度コントローラーのプログラム機能を用いて制御した。オイルバス内が 90 °C に達した時点で Ru 回収用コンデンサに接続された蒸気発生器を稼働させ、一定時間ごとに

凝縮液をサンプリング（コンデンサに接続された三角フラスコを交換）することで Ru を回収した。NO_x の回収は加熱開始直後から行い、定期的に吸収液を 0.5 mL 回収した。回収した Ru サンプルは超純水で 10 mL にメスアップした後に ICP-MS で定量分析を行った。NO_x サンプルは UV 分光器で分析し、UV スペクトルの測定および 540 nm における吸光度から発生 NO_x 量を評価した。なお、試薬の調製は以下の通り行った。

ザルツマン試薬： 超純水 1.9 L をとり、これにスルファニル酸 10 g を加え十分に溶かした。これに酢酸 0.1 L を加え、よく混合した後、N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.1 g を加えよく混合することで、ザルツマン試薬を調製した。

酸化剤： 過マンガン酸カリウム 25 g を約 450 mL の超純水に溶かし、硫酸 (50 g/L) 500 mL を加え、更に水を加えて全量 1 L とすることで酸化剤を調製した。硫酸 (50 g/L) は、硫酸 25 g を水約 450 mL によくかき混ぜながら徐々に静かに加え、更に超純水を加えて全量 500 mL とした。

2.2.3.2. Ru 気相反応試験

恒温槽内部の温度が設定温度になったことを熱電対の読み値から確認し、UV 分光器の指示値が一定値を示していることを確認した後に、フローセルの乾燥のため、0.3 NL/min で乾燥空気を供給し、10 分以上のエージングを行った。エージングと並行して硝酸含有水蒸気の発生量を評価した。硝酸含有水蒸気を、シリコンチューブにシリカゲルを充填したものに通し、外側からエアダスターを用いて冷却し、シリコンチューブ中で凝縮を発生させることで蒸気を回収した。蒸気供給は 10 分間行った。蒸気供給の前後でシリコンチューブを秤量し、重量値の差分から蒸気発生量を計算した。目的の蒸気供給速度に近づくよう、硝酸含有水蒸気用キャリアガスの流速を調整し、試験に用いた。その後硝酸含有水蒸気を 10 分以上フローセルへ供給し、セル内の置換を行った。試験 2 および試験 3 では、その後に所定の供給速度で NO₂ および NO₂+NO ガスの供給を行った。NO₂ の UV スペクトルから、諸々のガス供給が安定した事を確認し、スペクトルのゼロ合わせを行った（吸収スペクトルのデータから NO₂ バックグラウンド分の吸収を差し引き、RuO₄ のスペクトル経時変化の視認を容易にすることを目的とした操作である）。その後ガス状 RuO₄ を追加で供給し、NO₂ の場合と同様に UV スペクトルから装置内が定常状態になったことを確認した。この際、排気ポンプの体積流量を手動で制御することで、装置内外の圧力差が 0 kPa となるように調整した。バルブ操作により検体ガスのフローセルへの供給を止め、ガスバーナーを用いて経路の溶断を行うことでセル内を閉鎖系とした。この状態で、所定時間 UV スペクトルの変化を記録した。

2.2.4. 試験データの解析方法

本研究では UV スペクトルの経時変化から RuO₄ の化学形変化・物理形変化の評価を試みているが、試験中に RuO₄ 以外の UV 吸収を持つ物質が生じた場合には測定妨害物質となりうる。計算処理によって、試験で得られたスペクトルから RuO₄ の成分を抽出した。先行研究¹⁾において、RuO₄ を硝酸含有水蒸気中で保持する場合には、NO₂ 量も増加するという知見が得られている。RuO₄ の UV 吸収スペクトルは、306 nm と 400 nm 付近に極大吸収波長を有しており、NO₂ の UV 吸収スペクトルもまた、400 nm 付近に極大吸収波長を有している。本研究では、RuO₄ の極大吸収波長である 306 nm の吸光度の経時変化を計測することで、検体ガス中の RuO₄ 量の経時的な減衰を観測している。しかしながら、NO₂ の吸収スペクトルは 250 nm ~ 600 nm 付近まで分布しており、一部の領域が RuO₄ の吸収スペクトルと重複することから、NO₂ の増減が RuO₄ の吸光度評価に影響を与えることになる。それ故 RuO₄ の減少速度を評価するためには、試験で得られた、RuO₄ と NO₂ が共存する吸収スペクトルから NO₂ の成分を除去し、RuO₄ 単独が示すスペクトルを求める操作が必要となる。本研究では、以下に示す方法で RuO₄ と NO₂ の吸収スペクトルの分離を行った。

- ① RuO₄ の吸光スペクトルは、系中の濃度と吸光度に加成性があるものと仮定し、試験結果スペクトル (A) の 306 nm の吸光度と同じ吸光度を示す RuO₄ のスペクトル (B) を求める。
- ② B に対し NO₂ 単体のスペクトル (C) を加算し、合成スペクトル (D) を得る。
- ③ D と A の差分を取り、その標準偏差を計算する。標準偏差が収束判定値未満となるか、標準偏差が極小値（標準偏差が減少から増加に転じた点）となれば（以下、「収束判定条件」という。）計算を終了し D (及び B と C) を計算結果とする。
- ④ 収束判定条件を満たさない場合には、C の吸光度スペクトル強度を上げて再度②及び③を行う。なお、C についても、RuO₄ と同様に、吸光度スペクトルと相似の関係で拡張するものとした(加成則については、既往の報告¹⁾で検証し、適応可能であることを確認済みである)。C の 400 nm における吸光度が A の値にまで増加させても収束判定条件を満たさない場合には、B のスペクトル強度を下げ、②以降の計算を繰り返す。

2.3. 試験結果

2.3.1. 模擬廃液加熱試験

模擬廃液加熱試験では、Ru、NO₂、NO の発生量の経時変化を評価した (図 2.7、図 2.8)。Ru の放出挙動は既往の試験結果と同様のもので、およそ 120 °C から 170 °C の間に Ru の放出があり、Airborne Release Fraction (ARF) はおよそ 4.8×10^{-3} であった。NO₂ の発生および NO の発生は温度上昇にともなって増加する傾向を示した。Ru、NO₂、NO のモル比は Ru の放出速度が大である領域で、およそ 1:100:1 であった。この値を元に Ru 気相反応試験の試験条件を決定した (表 2.1)。

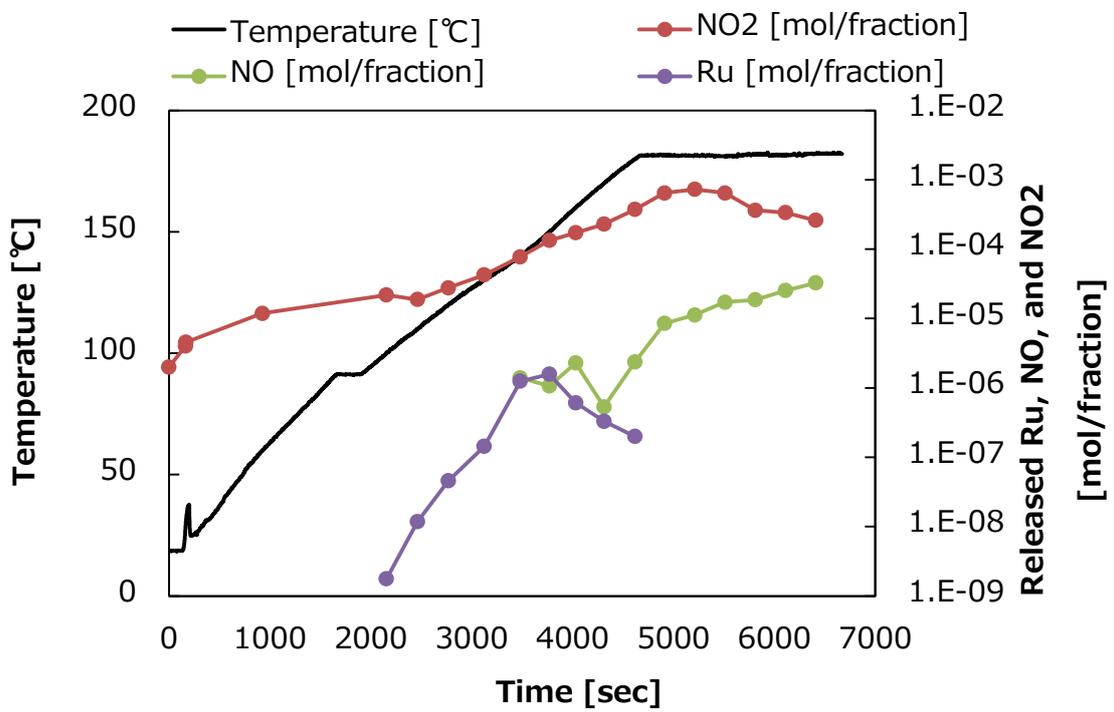


図 2.7 モル比評価試験結果 (各成分の発生速度)

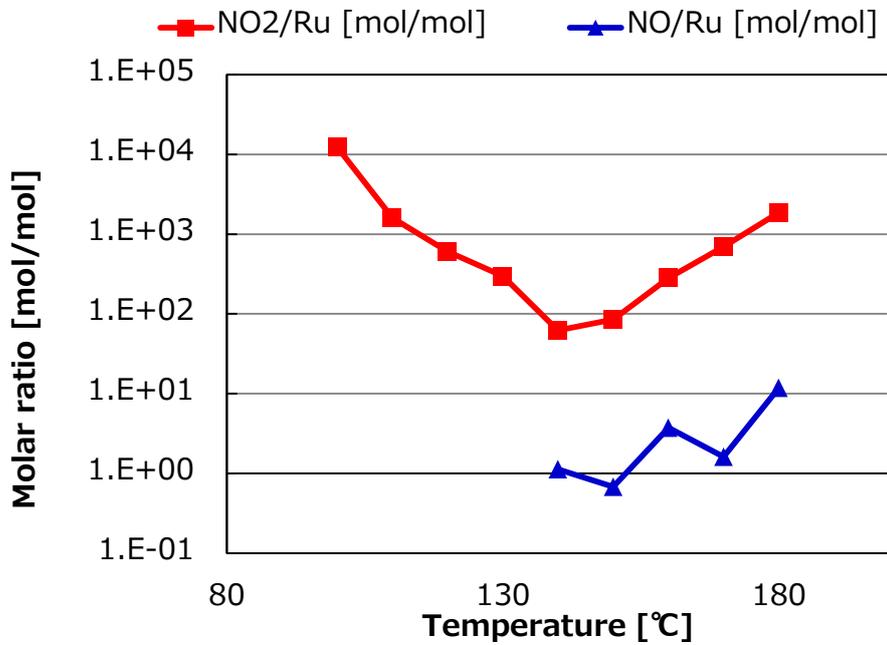


図 2.8 モル比評価試験結果 (NO_x と Ru のモル比)

2.3.2. Ru 気相反応試験

2.3.2.1. 試験 1(NO_x無添加、150 °C)

試験 1 は NO_x を添加しない対象試験として、気体状 RuO₄、硝酸含有水蒸気および空気を含む系の試験である。試験結果の UV スペクトルを (図 2.9) に、スペクトル分離の一例を (図 2.10) に、スペクトル分離後の RuO₄ および NO₂ に相当する吸光度の経時変化を (図 2.11) に示す。その他の試験結果を表 2.2 に纏めた。RuO₄ の化学形変化挙動に関する結果は既往の研究¹⁾と同様であり、顕著な減少は観測されなかった。

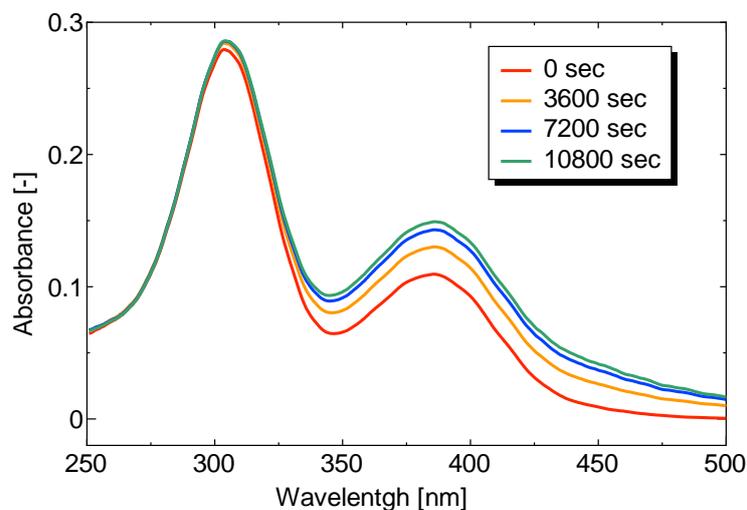


図 2.9 UV 吸収スペクトルの経時変化 (試験 1)

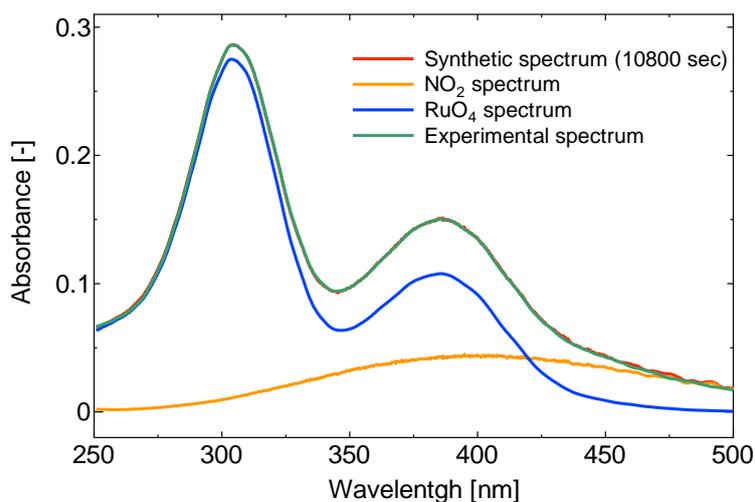


図 2.10 スペクトル分離結果 (試験 1)

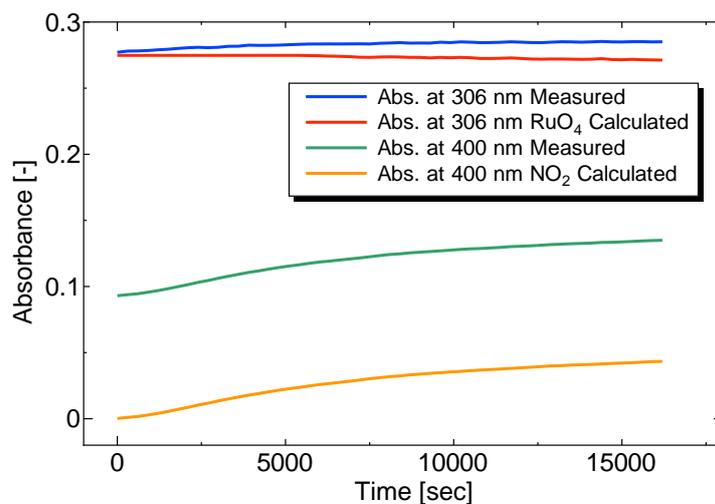


図 2.11 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm)の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 1)

表 2.2 試験結果等パラメータ (試験 1)

試験パラメータ	値	単位
試験温度	150	°C
Ru 供給速度 (実測値)	4.9×10^{-6}	mol/min
硝酸含有水蒸気供給速度 (水溶液換算)	42	μL/min
Ru/HNO ₃	70.5	-
Ru/H ₂ O	353	-
Ru/NO ₂	0	-
Ru/NO	0	-
試験時反応容器内 Ru 量	5.05×10^{-8}	mol

2.3.2.2. 試験 2(NO₂ 添加、 150 °C)

試験 2 は試験 1 の試験系に NO₂ を添加した試験である。試験結果の UV スペクトルを(図 2.12、図 2.13) に、スペクトル分離の一例を(図 2.14) に示す。なお、図 2.12 に示しているスペクトルは NO₂ ガスボンベ供給分の NO₂ の吸収スペクトル(図 2.13、NO₂ Background spectrum) を、実測スペクトル(図 2.13、Experimental Spectrum (Actual)等) から差し引いた UV 吸収スペクトルである。この処理は NO₂ のスペクトルを差し引くことで、RuO₄ および試験開始以降に生じた NO₂ の増減を分かりやすく表示するために行ったものである。スペクトル分離後の RuO₄ および NO₂ に相当する吸光度の経時変化を(図 2.15) に示す。試験系では Ru に対しおよそ 74 当量程度の NO₂ が添加された(表 2.3)。RuO₄ の化学形変化挙動に関する結果は試験 1 と同様に、顕著な減少は観測されなかった。このことから、NO₂ は気体状 RuO₄ の化学形変化挙動に大きな影響を及ぼさないことが分かる。試験結果の UV 吸収スペクトルから、RuO₄ および NO₂ の成分を分離したところ、その他の UV 吸収を持つ成分は観測されなかった。硝酸の分解に由来すると考えられる NO₂ の増加が観測された。

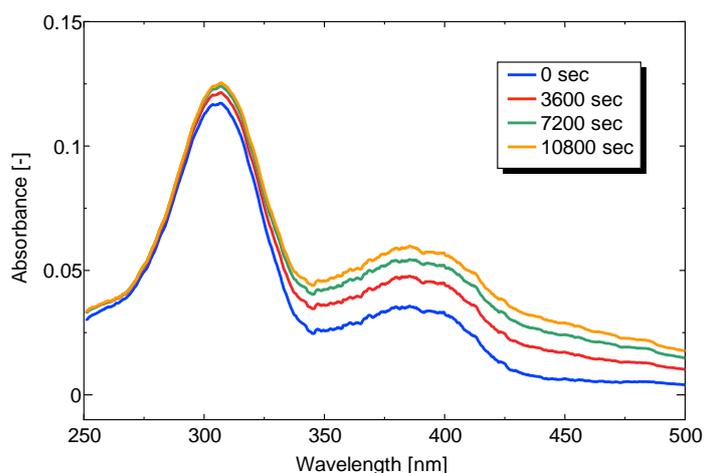


図 2.12 UV 吸収スペクトルの経時変化(NO₂ 補正済) (試験 2)

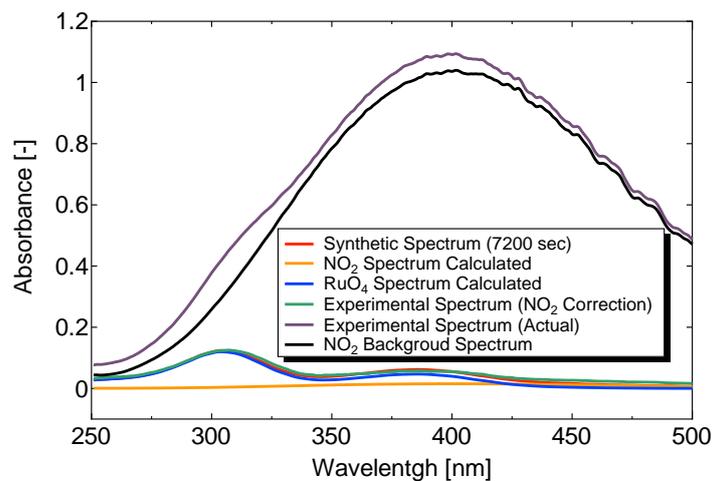


図 2.13 スペクトル分離結果と NO₂ 補正前 UV 吸収スペクトルの比較 (試験 2)

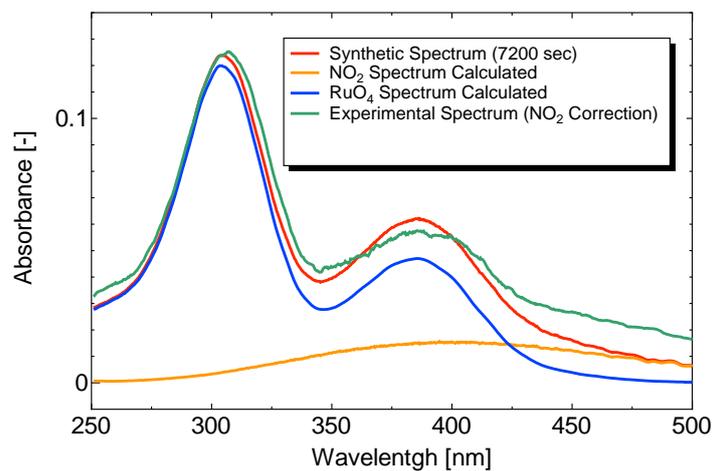


図 2.14 スペクトル分離結果 (試験 2)

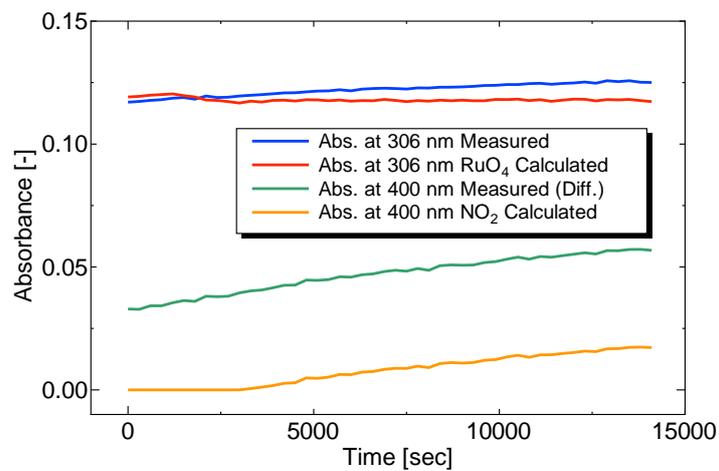


図 2.15 RuO₄ (306 nm) および NO₂ (400 nm) の吸光度経時変化と試験結果の比較 (試験 2)

表 2.3 試験結果等パラメータ (試験 2)

試験パラメータ	値	単位
試験温度	150	°C
Ru 供給速度(実測値)	2.4×10^{-6}	mol/min
硝酸含有水蒸気供給速度(水溶液換算)	28	$\mu\text{L}/\text{min}$
Ru/HNO ₃	96	-
Ru/H ₂ O	480	-
Ru/NO ₂	74.4	-
Ru/NO	0	-
試験時反応容器内 Ru 量	2.53×10^{-8}	mol

2.3.2.3. 試験 3(NO+NO₂ 添加、150 °C)

試験 3 は試験 1 の試験系に NO および NO₂ を添加した試験である。試験結果の UV スペクトルを (図 2.16、図 2.17) に、スペクトル分離の一例を (図 2.18) に示す。なお、図 2.18 では”Synthetic Spectrum”が表示されていないように見えるが、これは”Synthetic Spectrum”と”RuO₄ Spectrum Calculated”がほぼ一致しているため、重ね書きの際にスペクトル分離後の RuO₄ および NO₂ に相当する吸光度の経時変化を (図 2.19) に、試験時のパラメータを (表 2.4) に示す。試験 3 においては Ru に対しおよそ 78 当量程度の NO₂、10 当量程度の NO が添加された。計算後の UV スペクトル経時変化 (図 2.19) では RuO₄ の減少が観測されたが、その減少速度は顕著なものではなく、NO₂ の増減に影響を受けた、スペクトル分離計算時の誤差である可能性も否定できない程度であった。

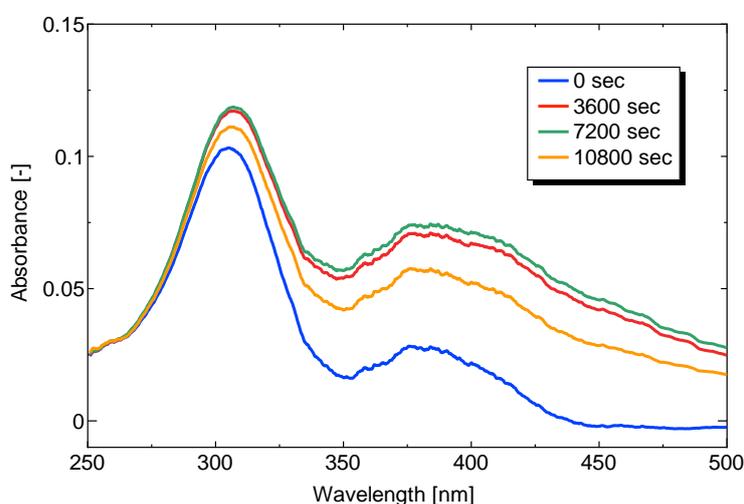


図 2.16 UV 吸収スペクトルの経時変化(NO₂ 補正済) (試験 3)

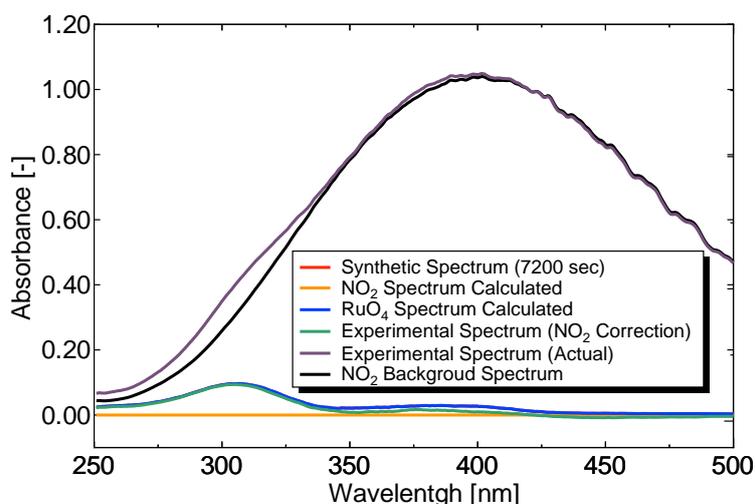


図 2.17 スペクトル分離結果と NO₂ 補正前 UV 吸収スペクトルの比較 (試験 3)

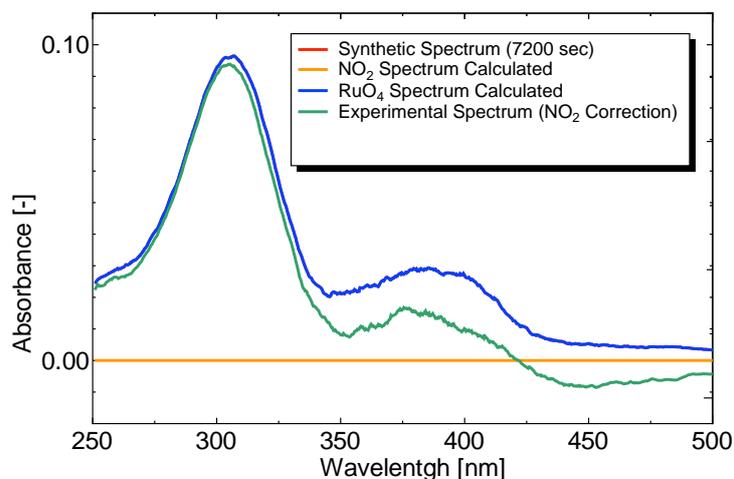


図 2.18 スペクトル分離結果 (試験 3)

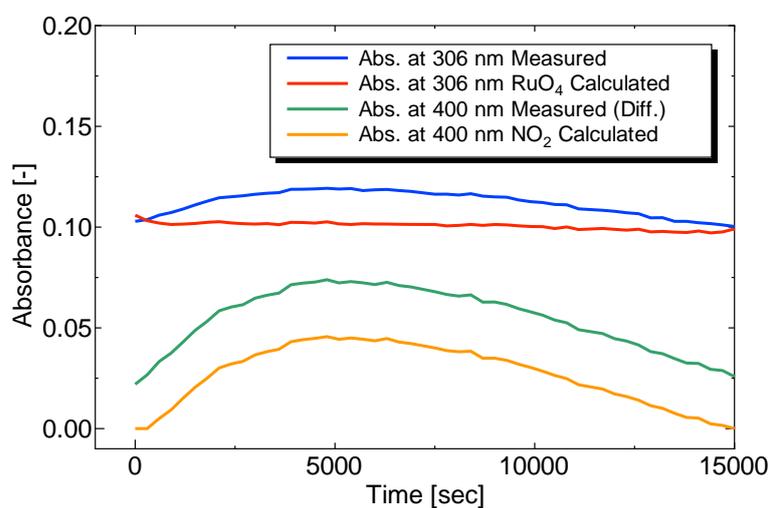


図 2.19 RuO₄ (306 nm)および NO₂ (400 nm)の吸光度経時変化と試験結果の比較(試験 3)

表 2.4 試験結果等パラメータ (試験 3)

試験パラメータ	値	単位
試験温度	150	°C
Ru 供給速度 (実測値)	2.3×10^{-6}	mol/min
硝酸含有水蒸気供給速度 (水溶液換算)	24	$\mu\text{L}/\text{min}$
Ru/HNO ₃	86	-
Ru/H ₂ O	429	-
Ru/NO ₂	77.6	-
Ru/NO	9.7	-
試験時反応容器内 Ru 量	2.53×10^{-8}	mol

2.3.2.4. 試験4(NO+NO₂添加、180 °C)

試験4は試験3の試験温度を180 °Cに変更した試験である。試験結果のUVスペクトルを(図2.20、図2.21)に、スペクトル分離の一例を(図2.22)に、スペクトル分離後のRuO₄およびNO₂に相当する吸光度の経時変化を(図2.23)に、試験時のパラメータを(表2.5)に示す。試験3においてはRuに対しおよそ111当量程度のNO₂、8当量程度のNOが添加された。計算後のUVスペクトル経時変化(図2.23)ではRuO₄の減少が観測されたが、その減少速度は顕著なものではなかった。

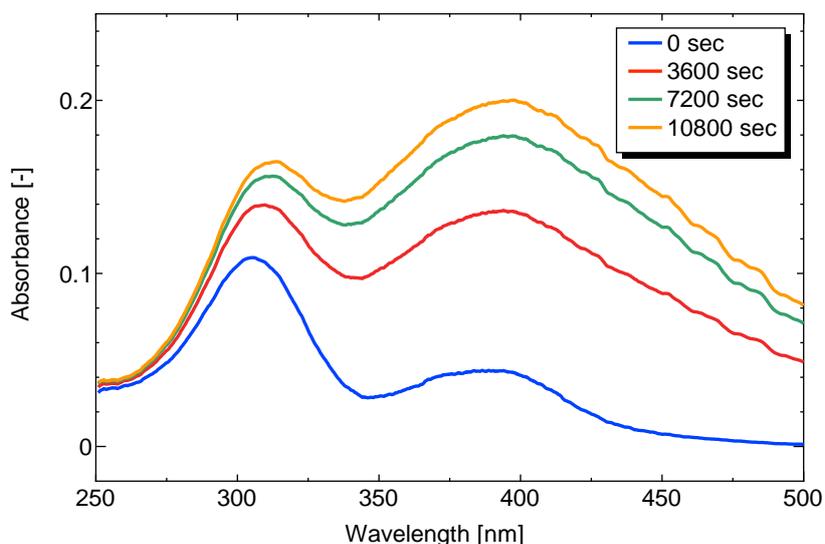


図 2.20 UV 吸収スペクトルの経時変化(NO₂ 補正済) (試験 4)

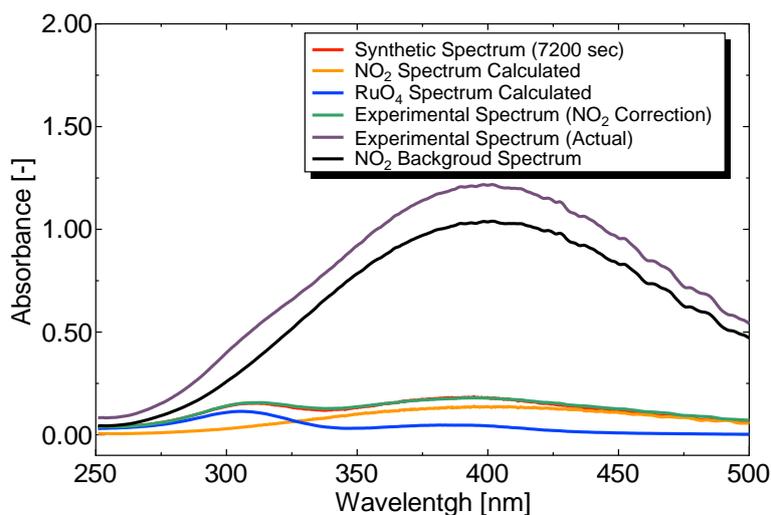


図 2.21 スペクトル分離結果と NO₂ 補正前 UV 吸収スペクトルの比較 (試験 4)

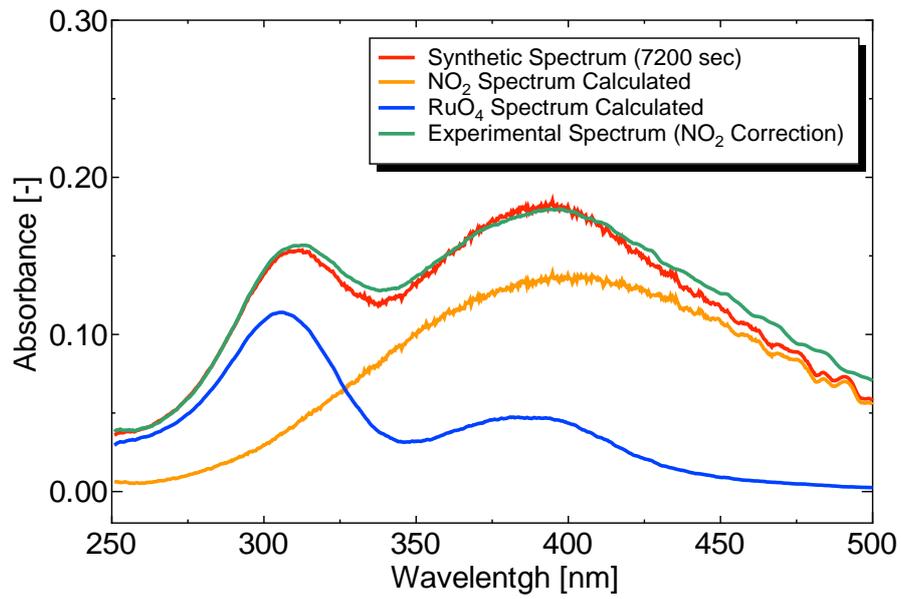


図 2.22 スペクトル分離結果 (試験 4)

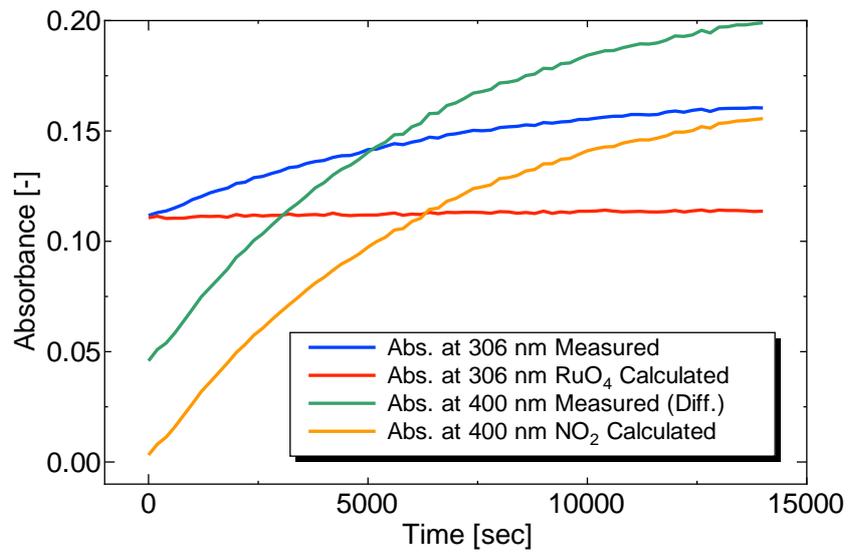


図 2.23 RuO₄ (306 nm)および NO₂(400 nm)の吸光度経時変化と試験結果の比較(試験 4)

表 2.5 試験結果等パラメータ (試験 4)

試験パラメータ	値	単位
試験温度	180	°C
Ru 供給速度(実測値)	2.0×10^{-6}	mol/min
硝酸含有水蒸気供給速度(水溶液換算)	39	$\mu\text{L}/\text{min}$
Ru/HNO ₃	159	-
Ru/H ₂ O	798	-
Ru/NO ₂	111	-
Ru/NO	9	-
試験時反応容器内 Ru 量	2.53×10^{-8}	mol

2.4. 考察

2.4.1. 反応機構の推定 (気相中 RuO₄の再酸化機構)

試験 1~4 の中で RuO₄は同様の挙動を示し、ほぼ全量がその化学形を保持するという結果が得られた。このことは、RuO₄が気相中で安定に存在したか、RuO₄の分解物 (RuO₃等)が硝酸により再酸化を受けたものと考察される。予想される反応機構を図 2.24 に示す。

この反応機構の中では NO₂等の NO_xが RuO₄再酸化反応の副生成物として生じている。ここで NO_xが RuO₄と反応するような経路がある場合には RuO₄は減少することが考察されるが、試験結果からそのような反応は観測されていない。このことから、NO_xが気相中で RuO₄と直接反応し、RuO₄が分解する反応は、蒸発乾固事故で想定される範囲内ではほとんど生じない反応であると考えられる。

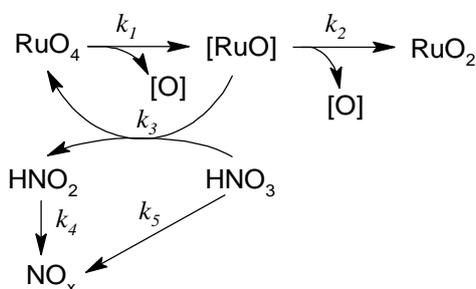


図 2.24 予想される反応機構 (再酸化機構)

なお、図 2.24 中の k₁~k₅は、以下の通りである。

k₁: 自発的分解・他成分との反応による RuO₄の化学変化

k₂: 反応中間体[RuO]が RuO₂へ変化する反応

k₃: [RuO]と HNO₃が反応、HNO₂と RuO₄を生ずる反応

k₄: HNO₂が NO_xへ変化する反応

k₅: HNO₃の自発的分解により NO_xが生じる反応

2.4.2. 反応機構の推定 (NO 等還元剤との反応)

系中に NO を添加した場合には他の試験条件と比較して僅かに RuO₄の減少速度が大きい場合があった (2.3.2.3 項 試験 3)。しかし試験 3 のような系中では、NO は硝酸や水等と速やかに反応し、NO₂等他の NO_xに変化するものと考えられる。反応開始後直ちに RuO₄が減少するような挙動があった場合には RuO₄と NO の反応が生じていることが強く示唆されるが、試験 3 の結果はその様な傾向は示していない。また試験 4 の結果でも RuO₄の顕著な減少は観測されなかった。これらのことから、今回の試験系では NO が系中に存在したとしても、RuO₄は多くがその化学形を保ったまま気相中に留まることが考察される。既往の報告¹⁾では硝酸含有水蒸気中での RuO₄の挙動は 150 °C と 180 °C で大きく変わらな

いが、本試験の場合には NO_x の反応が温度によって様態を変え、それが RuO_4 の化学形変化挙動に影響を与える可能性も考察されたが、少なくとも RuO_4 の減少に顕著な寄与は無いと分かった。

2.5. 本章の総括

本研究では、蒸発乾固事故時の施設内気相中における気体状 Ru の挙動を評価するため、蒸発乾固事故中の施設内の移行経路内に存在しうる気相条件として、 NO_x (NO 、 NO_2) を含んだ硝酸含有水蒸気を採用し、気体状 RuO_4 の化学形変化挙動を評価した。 NO_x を添加しない硝酸含有水蒸気を用いた対照試験、硝酸含有水蒸気に NO_2 を添加した試験、硝酸含有水蒸気に NO および NO_2 を添加した試験を実施し RuO_4 の化学的・物理的变化に関するデータを取得した。具体的には、気相組成及び温度を一定条件に制御可能な装置 (Ru 気相反応試験装置) を用い、気相組成、装置内温度、装置内滞留時間等を変化させることで、 NO_x を含んだ硝酸含有水蒸気中での気体状 Ru の化学的・物理的变化に関する試験データを取得した。何れの試験においても RuO_4 の顕著な減少は観測されず、その殆どが気相中に保持される結果となった。 NO_2 は RuO_4 に対し大過剰に存在しても化学形変化挙動に大きな影響を与えず、 NO についても今回試験した範囲内では顕著な影響を与えないと分かった。

参考文献

- 1) 平成28年度原子力施設等防災対策等委託費 (再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等) 事業 事業報告書(平成 29年 3月).
- 2) Yoshida, N., Ohno, T., Amano, Y. & Abe, H. Migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide under boiling and drying accident condition in reprocessing plant. *J. Nucl. Sci. Technol.* 1–6 (2018). doi:10.1080/00223131.2018.1428121
- 3) Japan Atomic Energy Agency. Proj. Mgt. Gr. of Study on Release and Transport of Radioactive Materials in Reprocessing Plant. Report of Study on Release and Transport of Radioactive Materials in Reprocessing Plant. [JAPANESE] (2014).
- 4) TASHIRO, S. *et al.* Release Characteristics of Ruthenium from Highly Active Liquid Waste in Drying Step [JAPANESE]. *Trans. At. Energy Soc. Japan* **14**, 227–234 (2015).

3. 気体状 Ru 化合物由来 Ru エアロゾルの生成挙動に関する評価手法の検討

3.1. 概要

蒸発乾固事故時には、RuO₄等の気体状 Ru の放出があると想定されている。この気体状 Ru の一部が、移行経路中の気相条件によっては、RuO₂等の固体へ化学形・物理形変化し、エアロゾルとして移行することが報告されている^{1), 2)}。蒸発乾固事故時に、Ru が気体として施設内を移行するか、エアロゾルとして移行するのかは、フィルタ捕集の観点から、施設外への放出割合を評価する上で重要な情報となりうる。本研究では、非凝縮条件における、ガス状 Ru 由来のエアロゾルの評価手法を検討することを目的とした諸試験を実施した。

3.2. 試験

3.2.1. 試験条件の設定

既往の報告^{1), 2)}にある Ru エアロゾルが生成した気相条件は、水蒸気が多くを占めるような条件であることから、Ru に対する水蒸気(水)の化学当量を試験パラメータとした 2 試験を実施した。ガス状 Ru としては RuO₄を用いた。キャリアガス(乾燥空気)供給速度を変化させ、反応管内における滞留時間を同一条件とした試験を行った。表 3.1 に試験条件を、表 3.2 に各試験における装置パラメータを示す。なお、試験温度は非凝縮条件のうち、既往の報告²⁾にある試験条件と合わせ、150 °C に設定した。

表 3.1 気体状 Ru 化合物由来 Ru エアロゾルの生成挙動に関する評価手法の検討試験条件

設定項目	単位	試験 1	試験 2
Ru 供給速度	mol/min	1.70×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶
キャリアガス(乾燥空気)供給速度	NL/min	0.72	0.46
H ₂ O モル比	-	1500	8250
水蒸気用水供給速度	μL/min	45.9	252.3
希釈ガス(乾燥空気)供給速度	NL/min	3	15
滞留時間(反応管内)	min	4.65	4.65
試験温度	°C	150	150

表 3.2 各試験における装置運用パラメータ一覧

	単位	試験 1	試験 2
RuO ₄ キャリアガス流速	NL/min	0.1	0.1
水蒸気キャリアガス流速	NL/min	0.1	0.1
検体ガス キャリアガス流速	NL/min	0.52	0.26
合計 キャリアガス流速	NL/min	0.72	0.46
SMPS 用希釈ガス流速	NL/min	3(調整)	15(調整)
RuO ₄ 恒温槽温度	°C	-10	-10
気体状 RuO ₄ 供給配管温度	°C	Room Temp.	Room Temp.
コンデンサ温度	°C	4	4
恒温槽温度	°C	150	150
蒸気発生器 ヒーター温度	°C	250	250
混合器温度	°C	150	150
ガラスフィルタ 温度	°C	150	150

3.2.2. 試験装置

試験装置として、Ru 気相部エアロゾル移行試験装置を用いた(図3.1)。本装置は水蒸気および RuO₄(g)を、乾燥空気をキャリアガスとして一定速度で供給可能な装置である。検体ガス(水蒸気、RuO₄(g)、キャリアガスの混合ガス)をガラス製の反応管(凝縮しない温度に加熱)へ供給することで、反応管内で Ru エアロゾルを生成させるよう設計した。反応管以降の流路は2つに分岐しており、一方はガラス繊維フィルタ(ADVANTEC、86R)、もう一方は Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS、TSI 社製 3936L86)に接続されている。この2つの流路を切り替えることで、エアロゾルの回収(エアロゾル転化率の評価)とエアロゾル粒径分布の評価を行うことが可能である。SMPS へ検体ガスを供給する際には室温付近まで冷却する必要があることから、蒸気凝縮が生じないよう希釈ガスを添加した上で SMPS へのガス供給を行う仕様としている。SMPS 側で検体ガスの一部を吸引回収し、残りのガスは排気系統へ供給される流路とすることで、装置内圧の変動を抑える仕様としている。

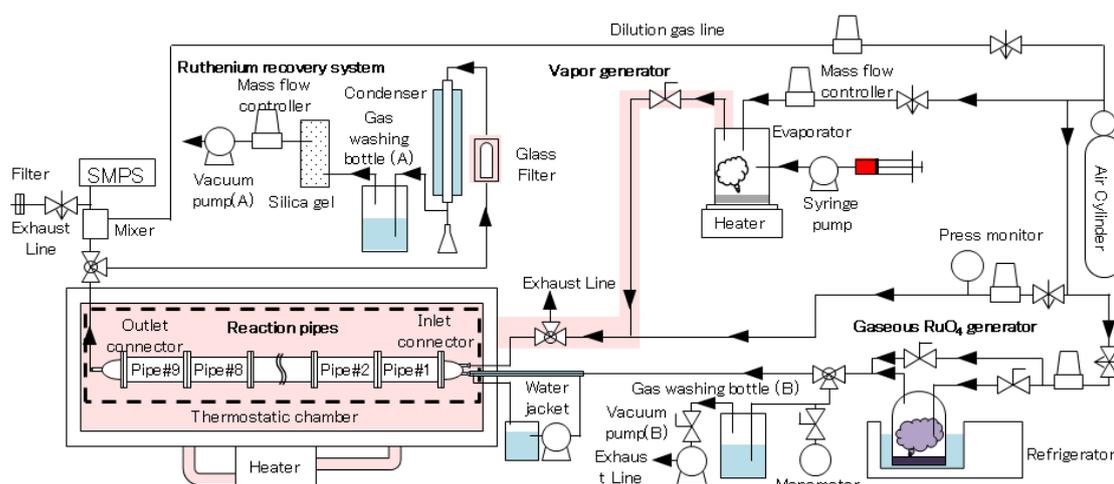


図 3.1 Ru 気相部エアロゾル移行試験装置の概略図

3.2.3. 試験方法

(1) 暖機運転および気体状 RuO₄ 発生量評価

試験前に約 5 g の固体 RuO₄を気体状 RuO₄ 発生器のガラス容器に入れ、-80 °C で冷却・保存を行った。また、反応管が収められた恒温槽の温度を 150 °C に設定し、暖機運転を開始した。反応管よりも後部の加熱配管は、フィルタ内での凝縮を防ぐために 70 °C に設定した。気体状 RuO₄ 発生器の冷却器の冷媒が-10 °C になったことを確認した後、固体 RuO₄ が収められたガラス容器を冷媒の中に浸漬させ、1 時間程度放置することで発生器内を定常状態とした。その後 RuO₄ キャリアガス(乾燥空気)を用いて、気体状 RuO₄を約 10 分間ドレイン側ガス吸収瓶(300 mL 0.1 mol/L NaOHaq.)へ供給し、気体状 RuO₄の供給速度の安定を待った。気体状 RuO₄の発生速度を評価するため、気体状 RuO₄ 発生器に直接接続されたガス吸収瓶(300 mL 0.1 mol/L

NaOHaq.) へ、気体状 RuO₄を試験条件と同様のキャリアガス流速で 10 分間供給した。この際、水頭圧により装置内圧が変化しないよう、マンメーターによる圧力差の評価と、吸引ポンプとニードルバルブを用いた内圧調整を実施した。回収後の Ru 吸収液中の Ru 濃度は ICP-MS を用いて定量分析した。蒸気発生器からの蒸気発生については、ドレイン用の回収系に蒸気を供給し、目測で水蒸気の発生を確認した。暖機運転中に生じた水蒸気は、ガス混合器後部に設けられたドレイン用の回収系へ送られるようバルブの操作を行った。

(2) Ru の供給とエアロゾルの発生

気体状 Ru 発生器および蒸気発生器のセットアップが終了した後に、気体状 Ru と水蒸気の両方がガス混合器へ送られるようバルブ操作を行い、10 分間程度ドレイン回収系に検体ガス（水蒸気 + 気体状 RuO₄ + キャリアガス（乾燥空気）の混合気体）を供給した(表 3.2)。恒温槽内温度が 150 °C で安定していることを確認した後に、バルブ操作により検体ガスを反応管へ供給し、試験開始とした。検体ガスを所定時間供給する間の内圧調整は、Ru 回収系のガス吸収瓶に接続された吸引ポンプの流量をマスフローコントローラーにより制御することで行い、ゲージ圧がゼロを示すよう（装置内外の圧力差がゼロになるよう）調整した。所定時間経過後にバルブ操作により検体ガスの供給を停止し、回収操作のために一晩程度室温で冷却を行った。

(3) Ru エアロゾルのガラスフィルタによる回収操作

反応管を通過した検体ガスをガラスフィルタに通し、内部のエアロゾルの回収を行った。30 分間、装置内圧が大気圧(ゲージ圧で 0 kPa)を示すように吸引ポンプの流速を制御した。

(4) Ru エアロゾルの SMPS による分析操作

(3)の操作を行う間、希釈ガス(乾燥空気)のみを SMPS へ供給し、装置の動作確認を行った。(3)の操作後、バルブの切り替えにより SMPS へ検体ガスを供給した。希釈ガスとの混合や、蒸気凝縮が発生していないことを目測で確認しながら、SMPS 側へ検体ガスが供給した。分析に用いた SMPS の設定は以下の通りである(表 3.3)。

表 3.3 SMPS 分析装置パラメータ

Parameter	Value
Classifier Model:	3080
DMA Model:	3081
DMA Inner Radius(cm):	0.00937
DMA Outer Radius(cm):	0.01961
DMA Characteristic Length(cm):	0.44369
CPC Model:	3786
Gas Viscosity (kg/(m*s)):	1.82×10^{-5}
Mean Free Path (m):	6.64×10^{-8}
Channels/Decade:	64
Multiple Charge Correction:	FALSE
Nanoparticle Aggregate Mobility Analysis:	FALSE
Diffusion Correction:	FALSE
Units:	dw/dlogDp
Weight:	Number

(5) 装置のシャットダウン及び反応管・ガラスフィルタ中 Ru の回収/分析

(4)操作の終了後、気体状 RuO₄ の供給を停止し、20 分間キャリアガスおよび水蒸気を反応管内へ供給した。その後 20 分間乾燥空気のみを反応管内へ供給し、水蒸気の掃気を行った。室温付近まで恒温槽内温度を下げた後に、反応管、ガラスフィルタ、ガス洗浄瓶、コンデンサの凝縮液等を回収した。回収した装置の各部位は 1.0 mol/L の硝酸水溶液と超純水による洗浄を行い、反応管の内壁に沈着した水溶性 Ru (RuO₄ を想定) の回収を行った。洗浄後の反応管をナイロン/ポリエチレンフィルム系のサンプリング用チャック袋入れ、Ru 溶出液 (5 g/L ペルオキシ二硫酸カリウム in 0.2 mol/L KOH 水溶液) 1.0 L に 1 日以上浸漬することで、内壁に沈着した不溶性 Ru (RuO₂ を想定) を回収した。その他の配管類やガラスフィルタについても、硝酸水溶液および超純水による洗浄と、Ru 溶出液による処理を実施した。各検体中に含まれる Ru 量の分析は、ICP-MS (PerkinElmer ELAN DRC-e) を用いて行った。

3.3. 試験結果

3.3.1. 試験 1 (Ru:H₂O = 1:1500)

試験1の結果を(表 3.4、図 3.2)に示す。供給した Ru の 90%以上が反応管に沈着し、およそ 5% がエアロゾルとしてガラスフィルタに回収され、およそ 4%がコンデンサ内に回収される結果となった(表 3.4)。反応管内の Ru 分布は、既往の試験結果^{1),2)}と同様に、ほとんどが反応管の初期に回収され、後半部ではほとんど検出されなかった(図 3.2)。このことは、ガラスフィルタで回収された Ru は反応管で回収しきれなかった気体状 Ru が沈着したのではなく、気相中で生成されたエアロゾルであることを示唆している。試験 1 における検体ガス等の、SMPS を用いた分析結果を図 3.3～図 3.8 に示す。検体として水蒸気のみを用いた場合にはシグナルがほぼゼロを示した(図 3.3)のに対し、Ru を含む水蒸気(検体ガス)を供給した場合には約 100 nm 付近にピークを持ち、およそ 50 nm~250 nm の分布を持つエアロゾルが観測された(図 3.4～図 3.8)。各分析結果について、希釈倍率分を乗じて検体ガス中の個数密度に規格化した結果を図 3.9 に纏めた。分析結果の 100 nm 付近のピーク高さには数倍程度の違いが認められるが、これは水蒸気発生時に生じる脈流が、SMPS 分析時におけるノイズとして観測されたものと考えられる。

表 3.4 試験 1 装置内 Ru 分布

部位	移行距離 [cm]	Ru 回収量 [mmol]	Ru 回収割合 [%]	Ru 回収割合 [積算%]
Inlet	5	39.7	75.94	75.94
Pipe #1	20	5.96	11.42	87.36
Pipe #2	40	0.375	0.72	88.07
Pipe #3	60	0.173	0.33	88.40
Pipe #4	80	0.128	0.25	88.65
Pipe #5	100	0.158	0.30	88.95
Pipe #6	120	0.189	0.36	89.32
Pipe #7	140	0.189	0.36	89.68
Pipe #8	160	0.174	0.33	90.01
Pipe #9	180	0.215	0.41	90.42
Outlet	195	0.165	0.32	90.74
Filter*	0	2.59	4.96	95.70
Condenser*	0	2.25	4.30	100.00
Summary		0.522	100	

* 見込み値(SMPS 供給時間分補正)

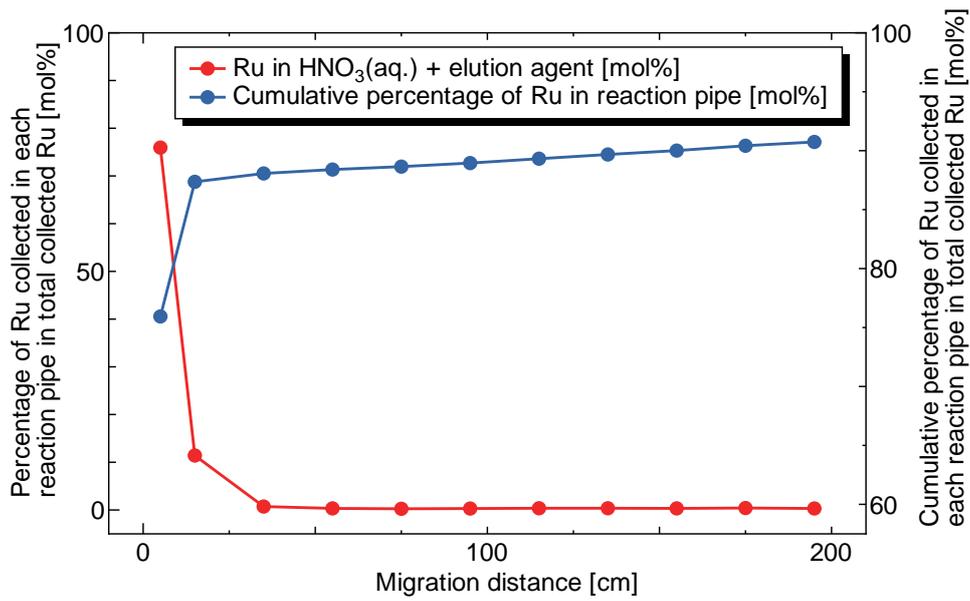


図 3.2 試験1 Ru 反応管内分布

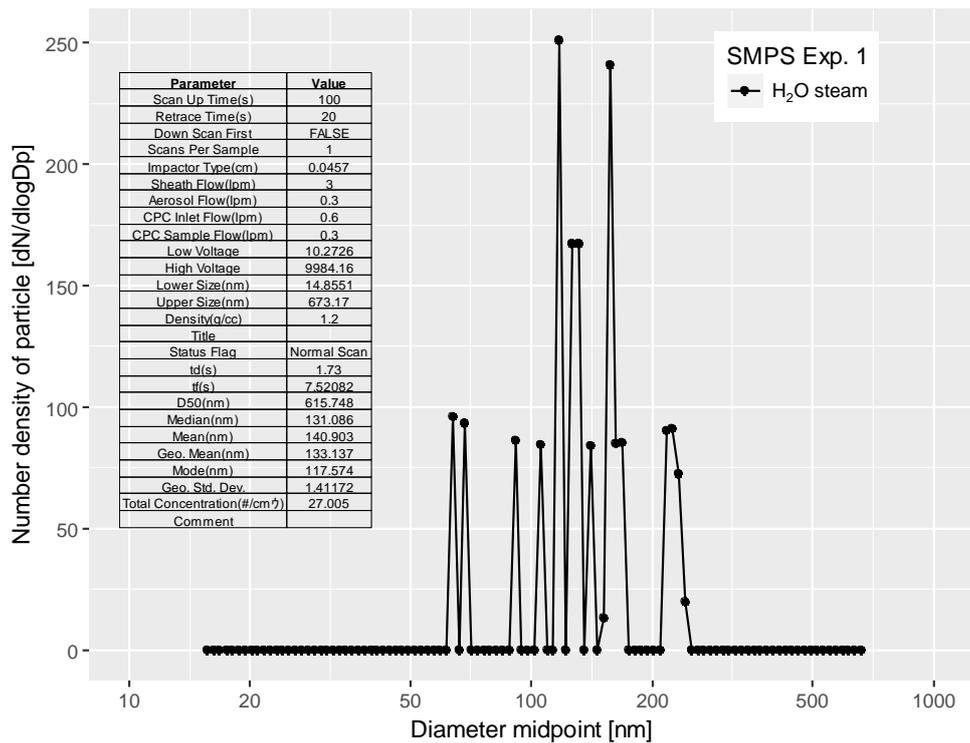


図 3.3 水蒸気+キャリアガス SMPS 分析結果 1 (試験 1)

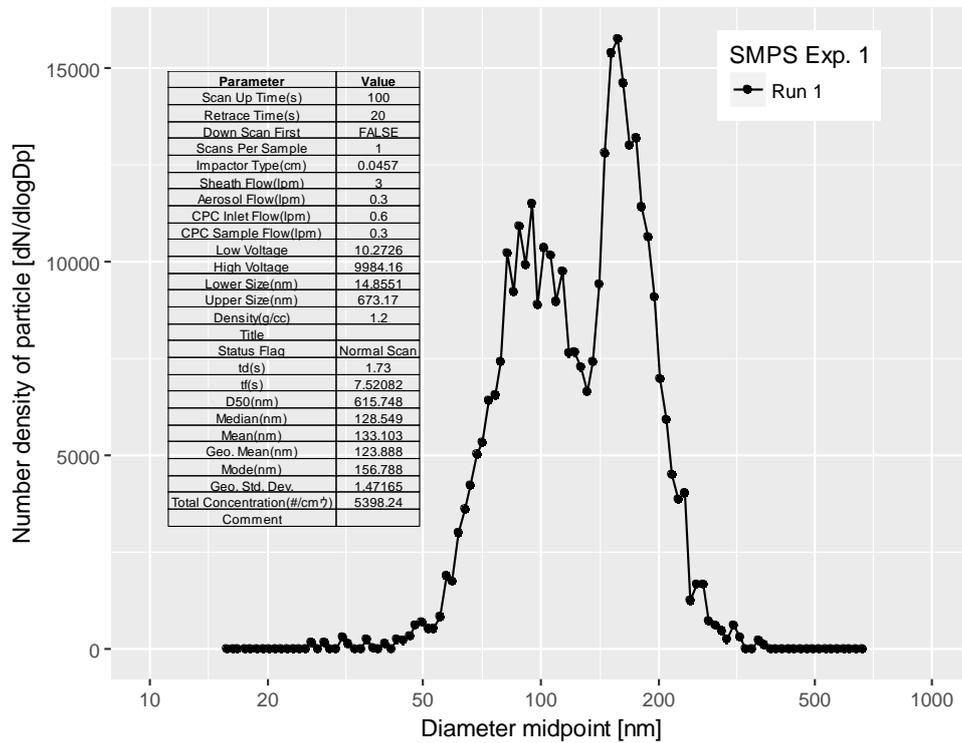


図 3.4 検体ガス SMPS 分析結果 1(試験 1)

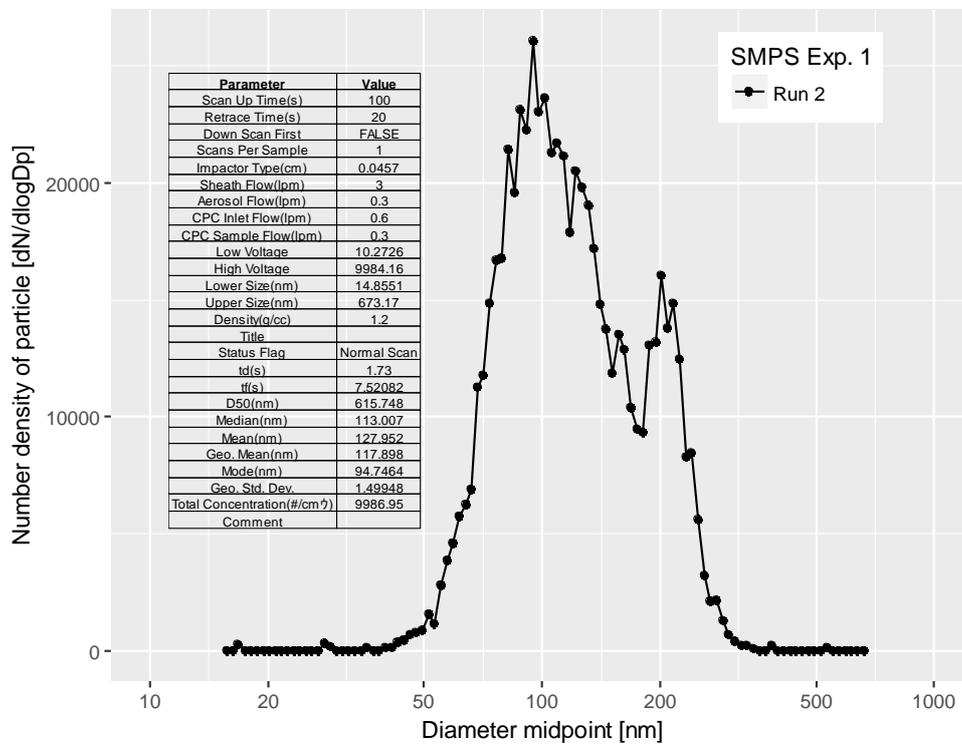


図 3.5 検体ガス SMPS 分析結果 2(試験 1)

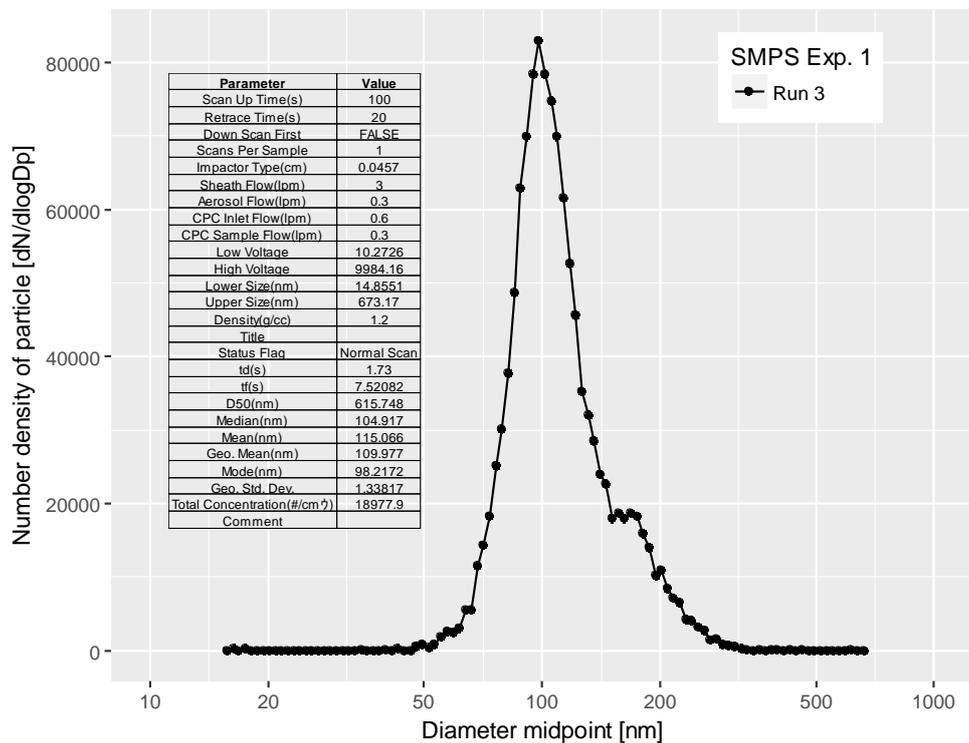


図 3.6 検体ガス SMPS 分析結果 3(試験 1)

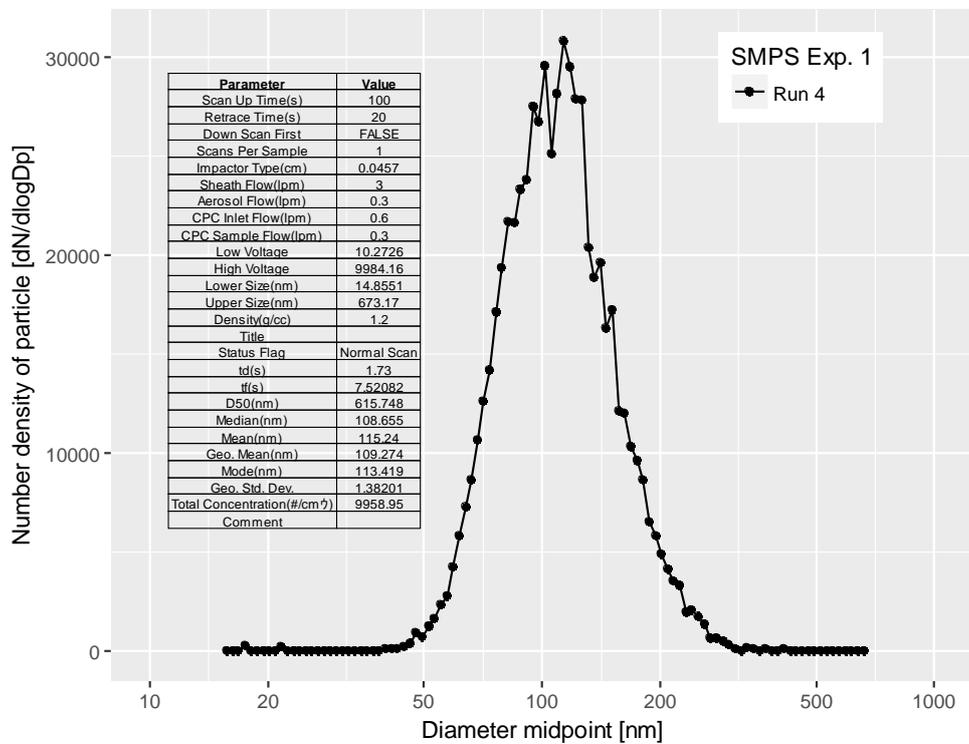


図 3.7 検体ガス SMPS 分析結果 4(試験 1)

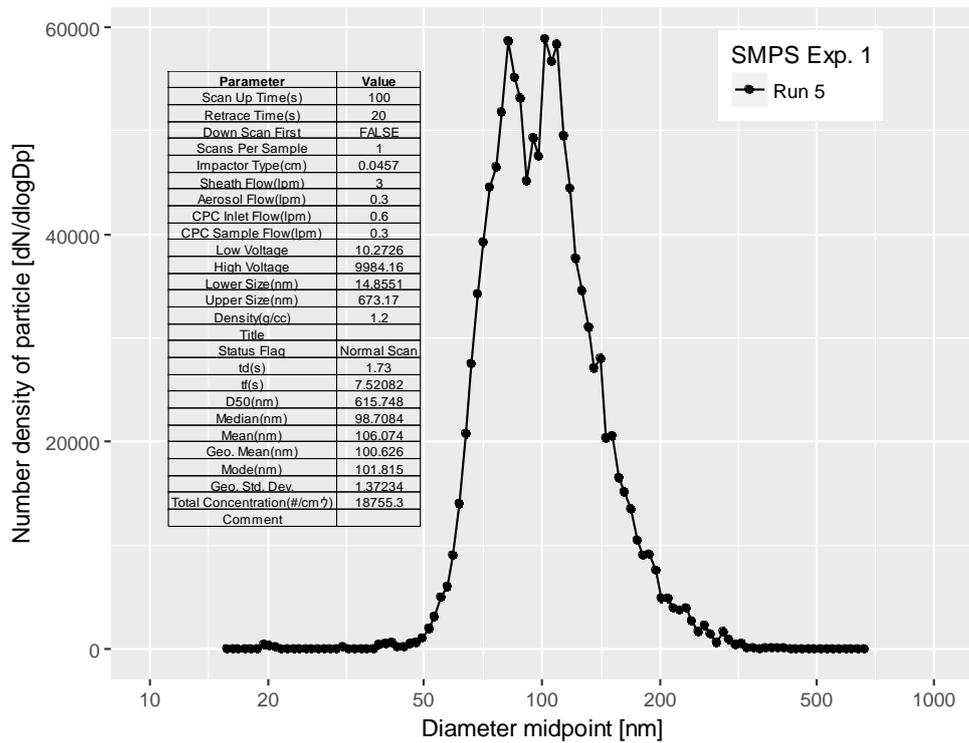


図 3.8 検体ガス SMPS 分析結果 5(試験 1)

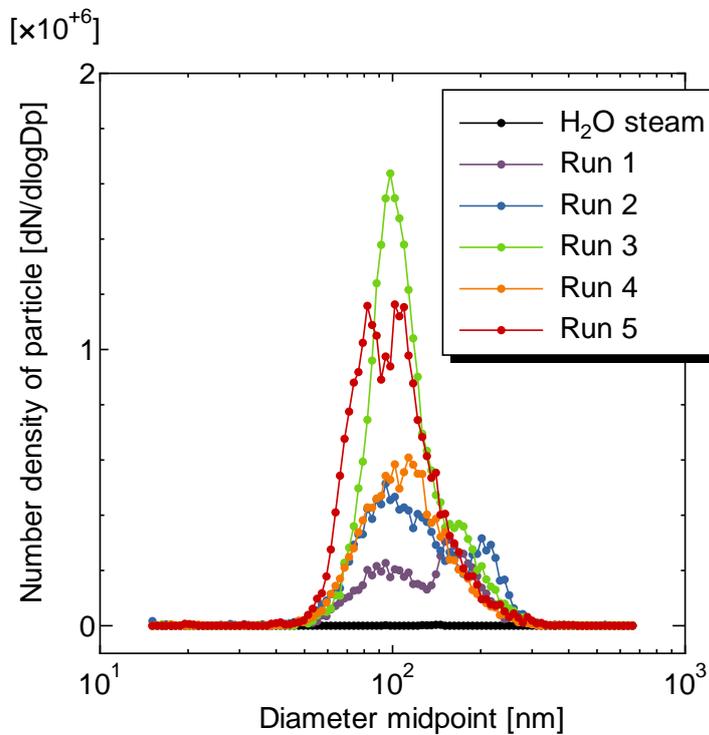


図 3.9 SMPS 分析結果まとめ (試験 1)

3.3.2. 試験 2 (Ru:H₂O = 1:8250)

試験 2 の結果を(表 3.5、図 3.10)に示す。試験 2 は試験 1 よりも Ru に対する水の化学当量を増やした試験である。供給した Ru の 95%以上が反応管に沈着し、およそ 1.4%がエアロゾルとしてガラスフィルタに回収され、およそ 0.1%がコンデンサ内に回収される結果となった(表 3.5)。反応管内の Ru 分布は、試験 1 の結果と同様に、ほとんどが反応管の初期に回収され、後半部ではほとんど検出されなかった(図 3.10)。このことは、ガラスフィルタで回収された Ru は反応管で回収しきれなかった気体状 Ru が沈着したものではなく、気相中で生成されたエアロゾルであることを示唆している。試験 2 における検体ガス等の、SMPS を用いた分析結果を図 3.11～図 3.16 に示す。検体として水蒸気のみを用いた場合にはシグナルがほぼゼロを示した(図 3.11)。建屋内空気をサンプルとした場合には、図 3.12 のスペクトルが得られた。水蒸気みのスペクトルは建屋内空気のスペクトルよりも明らかに検体ガス中の粒子数が少ないことを示しており、間接的に試験中に装置内へ外部から空気が混入していない、コンタミの少ない系で試験を実施していることが示された。一方、Ru を含む水蒸気(検体ガス)を供給した場合には約 100 nm 付近にピークを持ち、およそ 50 nm~250 nm の分布を持つエアロゾルが観測された(図 3.13～図 3.16)。スペクトルの形状は試験 1 と似通ったものであったことから、水の化学当量の増減は、試験した範囲においてはエアロゾルの粒径分布に大きな影響を与えないことが分かった。各分析結果について、希釈倍率分を乗じて検体ガス中の個数密度に規格化した結果を図 3.17 に纏めた。分析結果の 100 nm 付近のピーク高さには数倍程度の違いが認められるが、これは水蒸気発生時に生じる脈流が、SMPS 分析時におけるノイズとして観測されたものと考えられる。試験 1 よりも比較的再現性よく分析結果が得られているのは、試験 2 の方が水蒸気供給速度は高く、試験装置の仕様上安定した水蒸気供給が可能であったためであると考えられる。

表 3.5 試験 2 装置内 Ru 分布

部位	移行距離 [cm]	Ru 回収量 [mmol]	Ru 回収割合 [%]	Ru 回収割合 [積算%]
Inlet	5	52.4	39.10	39.10
Pipe #1	20	76.3	56.92	96.02
Pipe #2	40	1.2	0.87	96.89
Pipe #3	60	0.6	0.47	97.36
Pipe #4	80	0.7	0.50	97.87
Pipe #5	100	0.8	0.58	98.44
Pipe #6	120	0.1	0.09	98.53
Pipe #7	140	0.0	0.00	98.53
Pipe #8	160	0.0	0.00	98.53
Pipe #9	180	0.0	0.00	98.54
Outlet	195	0.0	0.00	98.54
Filter(見込値)	0	1.9	1.38	99.92
Condenser(見込値)	0	0.1	0.08	100.00
Summary		134.1	100.00	

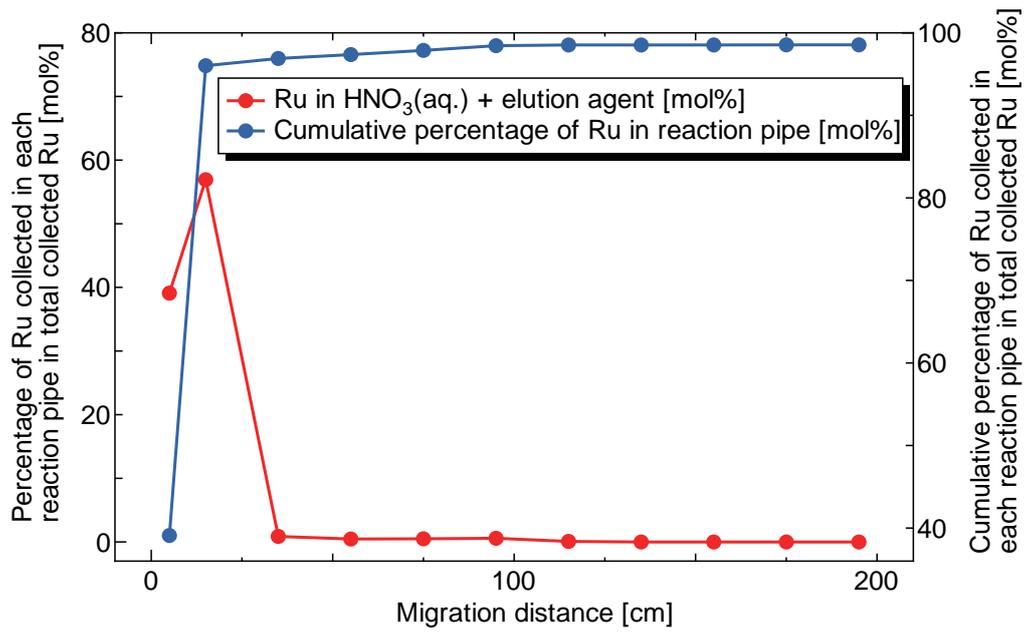


図 3.10 試験 2 Ru 反応管内分布

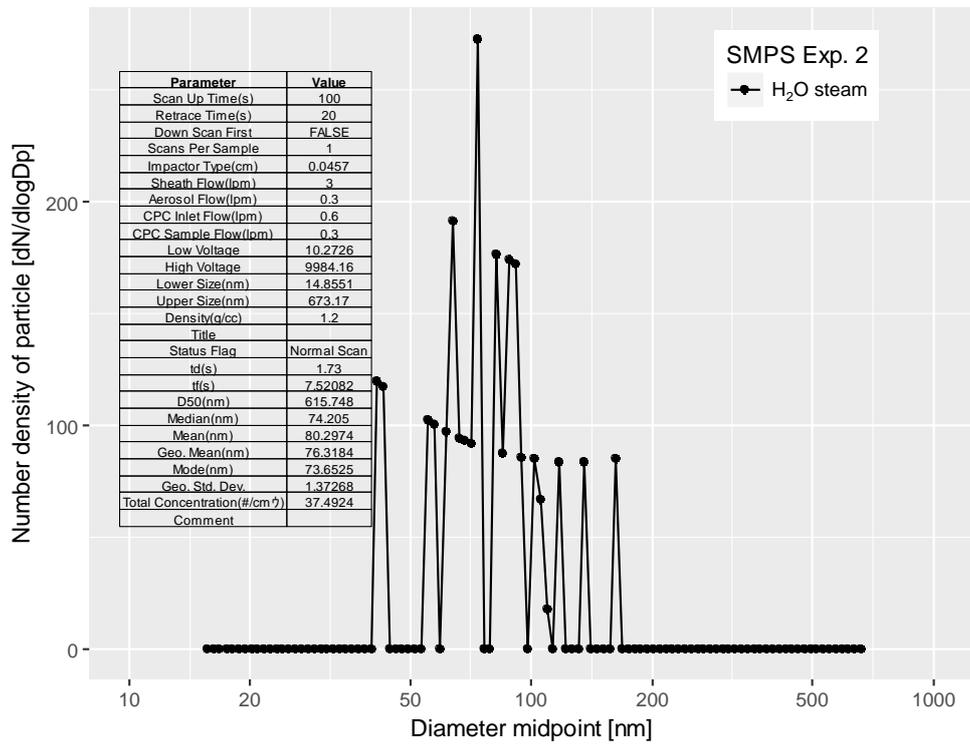


図 3.11 水蒸気+キャリアガス SMPS 分析結果 (試験 2)

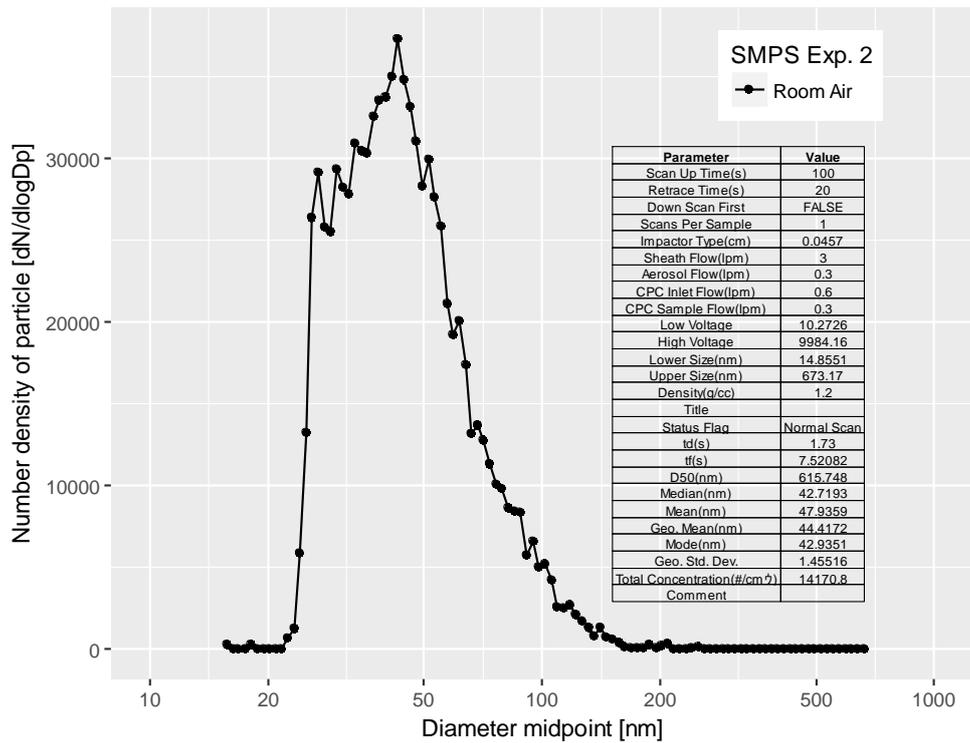


図 3.12 装置設置建屋内空気分析結果 (試験 2)

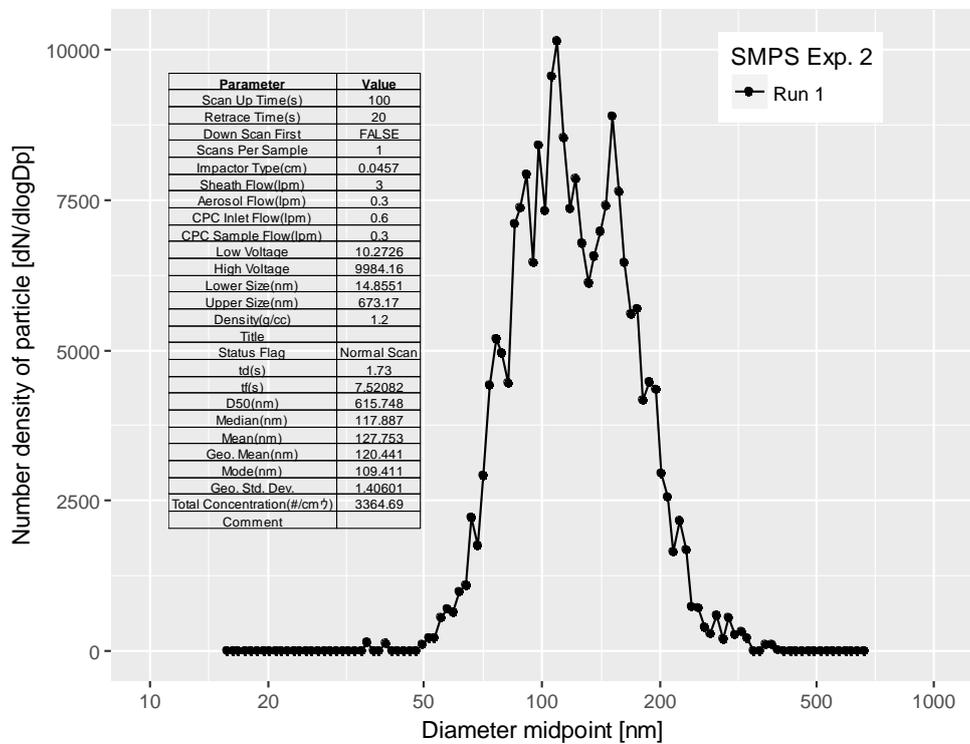


図 3.13 検体ガス SMPS 分析結果 1 (試験 2)

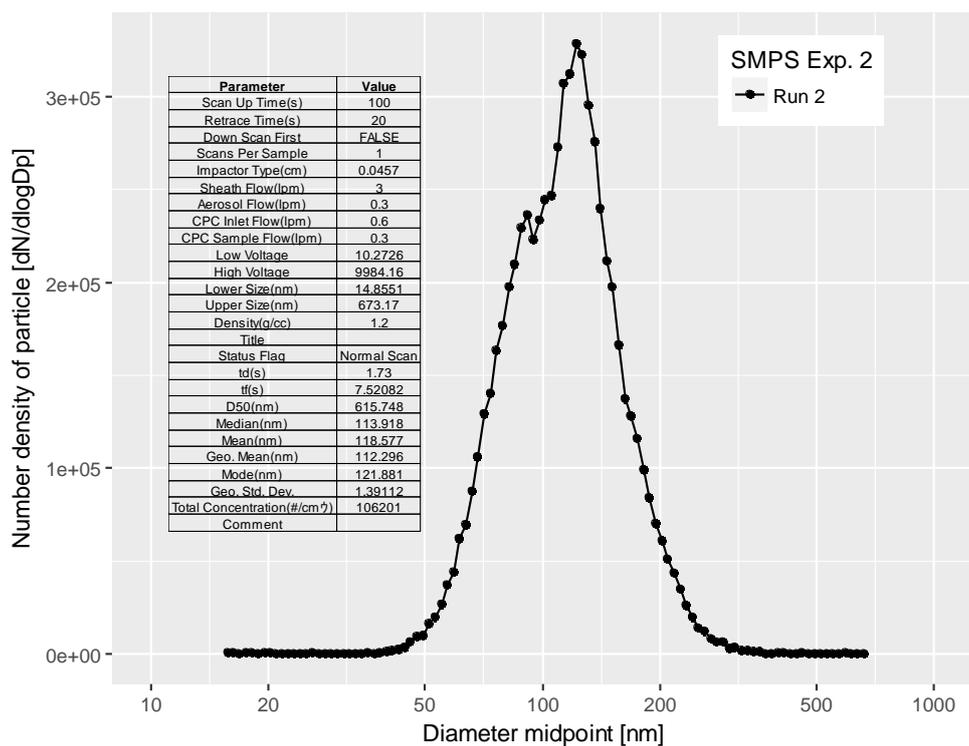


図 3.14 検体ガス SMPS 分析結果 2 (試験 2)

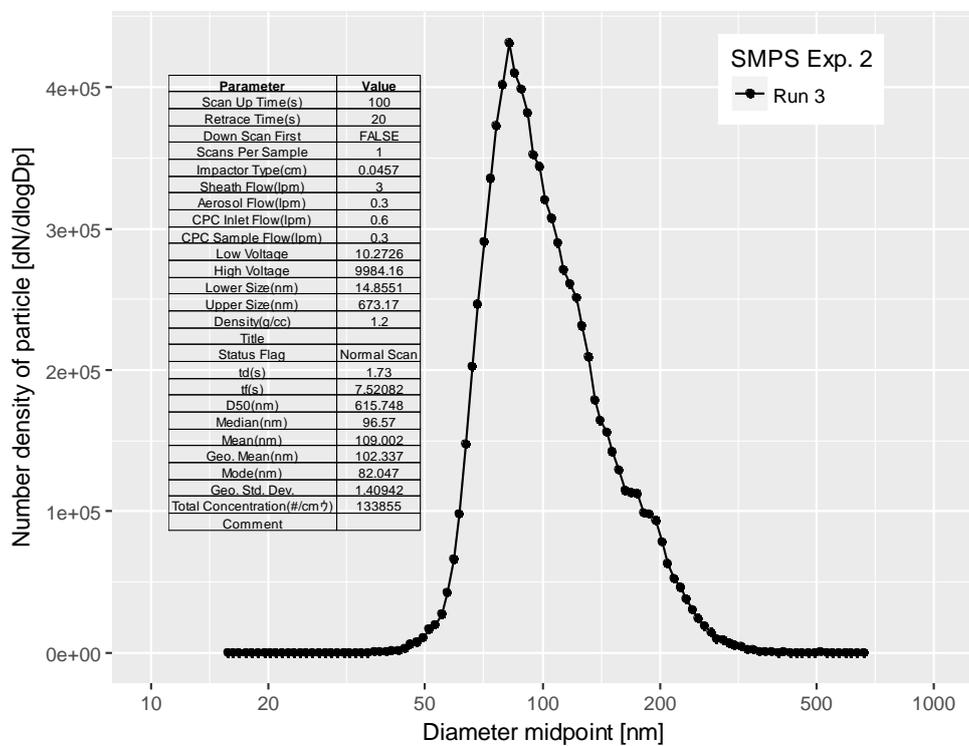


図 3.15 検体ガス SMPS 分析結果 3 (試験 2)

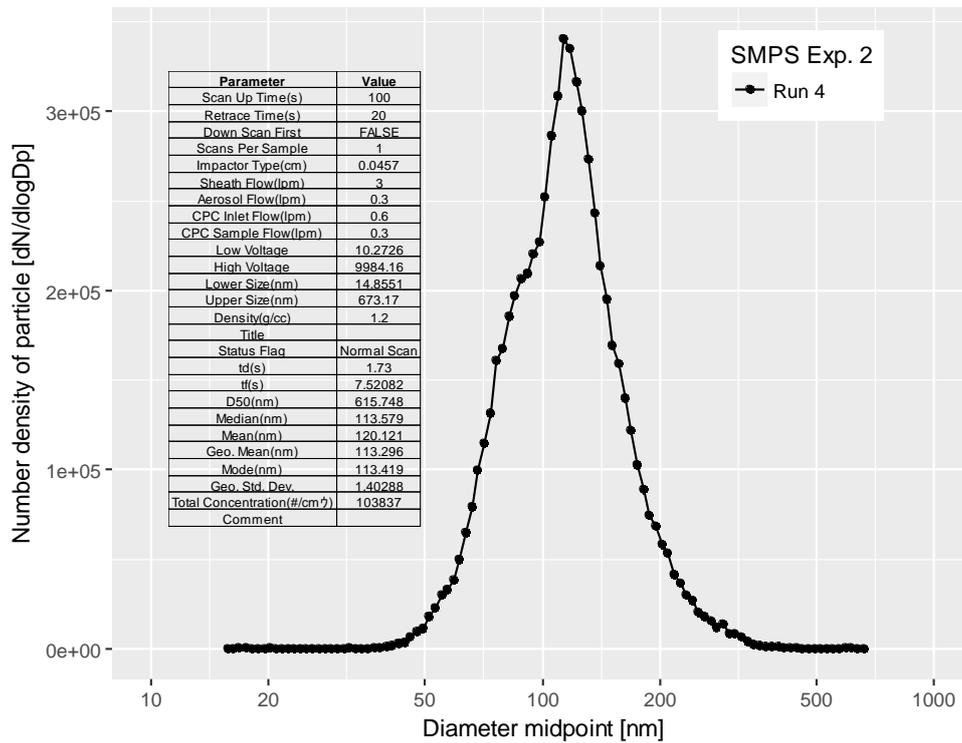


図 3.16 検体ガス SMPS 分析結果 4 (試験 2)

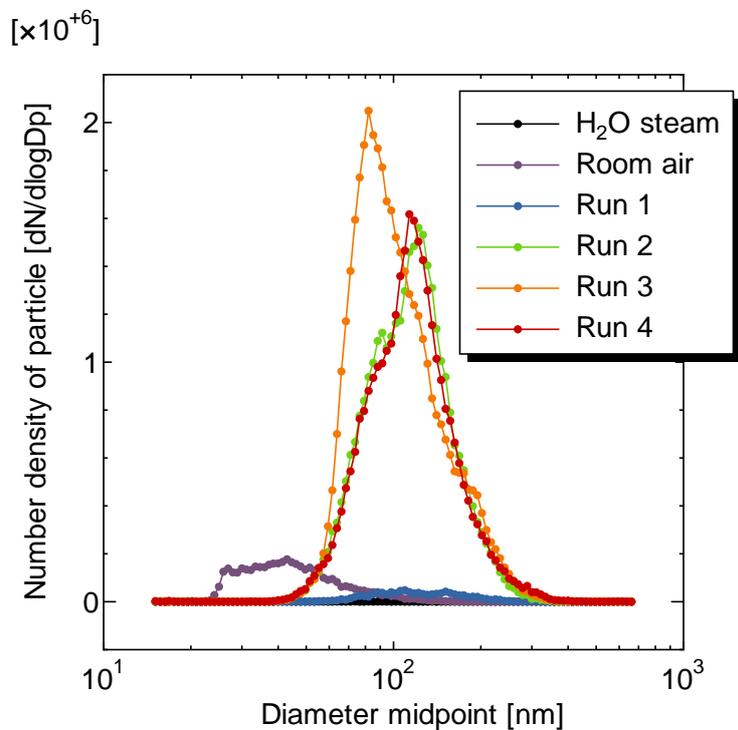


図 3.17 SMPS 分析結果まとめ (試験 2)

3.4. 考察

3.4.1. エアロゾルの生成と移行

既往の試験結果^{1), 2)}と同様、試験 1、試験 2 ともに Ru 由来と想定されるエアロゾルが検出(ガラスフィルタおよび SMPS 分析)された。このことは、試験装置に供給した $\text{RuO}_4(\text{g})$ が反応管内の気相中で化学形、物理形を変化させ、エアロゾルに変化した事を示している。また、反応管後段部に Ru の沈着がほとんど観測されなかったことは、生成したエアロゾルが反応管へ沈着せずに移行した事を示している。水蒸気を添加しない、乾燥空気のみを用いた試験結果²⁾においては、反応管にはほぼ全量の Ru が沈着し、ガラスフィルタに回収されるエアロゾルは検出されなかった。また硝酸含有水蒸気を用いた場合には反応管への沈着はほぼ観測されないことから、この現象は雰囲気ガスに水蒸気が含まれ、かつ硝酸がほぼ存在しない条件下で発生する現象と考察される。乾燥空気中での RuO_4 の分解は主に移行経路(ガラス配管)表面で発生している一方で、水蒸気を添加した際には気相中で RuO_4 の分解が発生し、エアロゾルが形成されていることは、 RuO_4 の分解は単分子反応では無く、別成分が反応に介在したものと考察される。例えばガラス等の固相表面に存在する反応性の官能基が分解反応を促進しており、同時に水分子も分解反応を触媒するため、水蒸気を添加した際には競争反応となり、Ru の一部が気相中でエアロゾルへと化学形、物理形を変化させた可能性がある。一方で、エアロゾルとして観測された Ru の割合は今回の試験で 5%程度、参考文献でも 20%程度²⁾であり、主要な物質移行の形態では無いことが考えられる。

3.4.2. エアロゾルの化学形

本研究では Ru エアロゾルの化学形については、硝酸や Ru 溶出液への溶解挙動から間接的に評価している。硝酸水溶液に溶解せず、酸化剤を含む Ru 溶出液で回収される挙動は RuO_2 と同様であることから、エアロゾルの化学形は RuO_2 が主成分であると考えられる。一方で、既往の報告³⁾から、 RuO_2 の水和物 ($\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の可能性も考えられる。得られたエアロゾルについて、XPS 等を行うことで組成に関する知見が得られるものと考えられる。

3.4.3. 反応機構

気相中で RuO_4 が RuO_3 のような不安定な化学種を形成し、それが移行経路の表面と反応、もしくは自発的に分解した場合には移行経路中に沈着するものと考察される。水蒸気が系中に存在する場合には、 H_2O と反応し、 RuO_2 の水和物(エアロゾル、沈着物の両方が考えられる)を形成するか、水が触媒となり気相中でエアロゾルが形成されるものと考察される(図 3.18)。

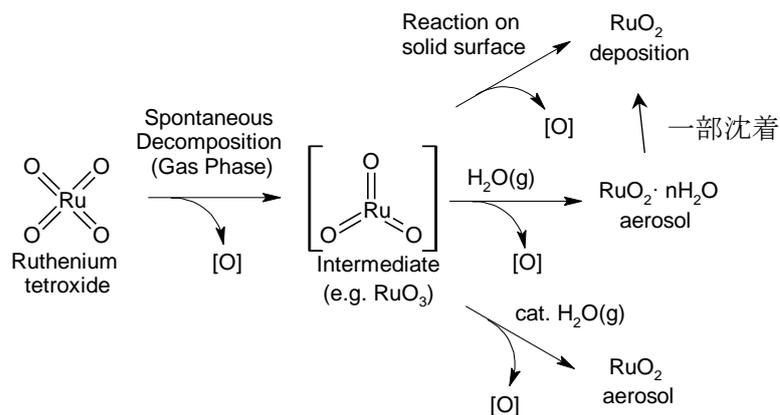


図 3.18 Ru エアロゾルの形成反応機構の作業仮説

3.5. 本章の総括

本研究では、蒸発乾固事故の際に想定される Ru の移行挙動のうち、ガス状 Ru に由来するエアロゾルの生成について評価手法を検討した。その結果、観測された Ru エアロゾルは供給した気体状 RuO_4 の 5%程度であり、ガラスフィルタおよび SMPS を用いた場合にエアロゾルの回収、および検出が可能であった。特に SMPS 分析においては、蒸発乾固事故を想定した条件の中で、気体状 Ru からエアロゾルが直接観測されたのは初の例であり、蒸発乾固事故の際に想定される Ru の移行挙動を評価する上で有用な技術的知見が得られたものと考えられる。

参考文献

- 1) Japan Atomic Energy Agency. Proj. Mgt. Gr. of Study on Release and Transport of Radioactive Materials in Reprocessing Plant. Report of Study on Release and Transport of Radioactive Materials in Reprocessing Plant. [JAPANESE] (2014).
- 2) Yoshida, N., Ohno, T., Amano, Y. & Abe, H. Migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide under boiling and drying accident condition in reprocessing plant. *J. Nucl. Sci. Technol.* 1–6 (2018). doi:10.1080/00223131.2018.1428121
- 3) Mun, C., Ehrhardt, J. J., Lambert, J. & Madic, C. XPS investigations of ruthenium deposited onto representative inner surfaces of nuclear reactor containment buildings. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7613–7621 (2007).

4. 硝酸含有水蒸気の蒸気凝縮および NO_x が気体状 Ru の移行挙動に与える影響

4.1. 概要

蒸発乾固事故時には、硝酸蒸気を含んだ水蒸気（硝酸含有水蒸気）が気体状 Ru (RuO₄ と想定)と共に放出されると想定されている。その際、移行経路の温度が露点よりも低い場合には、蒸気の凝縮が発生し、それに伴って気相中の Ru が凝縮液中へ移行することが予想される。昨年度までの先行研究^{1),2)}において、Ru の移行挙動への経路温度や蒸気量、蒸気組成の影響について評価が行われているが、その他の共存ガスの成分として考えられる NO_x については検討外であった。凝縮液への気体状 RuO₄ の移行について考えた場合、液相へ移行した NO_x 由来の亜硝酸 (HNO₂) が、液相中へ移行した RuO₄ と反応し、ニトロシルルテニウム化合物 (Ru(NO)(NO₃)₃ 等) を形成する、化学吸収が行われる可能性がある。そこで本研究では、NO_x ガスとして NO₂ および NO を用い、硝酸含有水蒸気凝縮時における気体状 Ru の移行挙動に対して NO_x が与える影響を評価した。

4.2. 試験

4.2.1. 試験条件の設定

(1) 検体ガスの組成

試験条件に考慮する項目として、検体ガス (Ru および NO_x を含む硝酸含有水蒸気) の蒸気濃度および蒸気組成 (Ru/HNO₃/H₂O/NO₂/NO のモル比) が考えられる。本研究では、NO_x を添加しない系と、NO₂ を添加した系、NO および NO₂ を添加した系の 3 種類の試験を行った (表 4.1)。NO_x を添加しない試験系は NO_x 添加系に対する対照試験として実施した。NO₂ を添加する試験は、NO₂ が蒸発乾固時に発生する主要な NO_x 成分であることと、NO₂ は水に吸収され、RuO₄ からニトロシルルテニウムとなる反応の原料である、HNO₂ へ一部が変化することから、重要な NO_x 成分であるため単独でその影響を評価する試験を行った。NO および NO₂ を添加した試験系については、蒸発乾固事故時に想定される放出ガスの一部を模擬した試験として実施した。なお、Ru に対する HNO₃ および H₂O の化学当量 (Ru/HNO₃/H₂O = 1/100/500) は、過去に JAEA で実施した試験の結果³⁾から、最も Ru 発生速度が大きい時の組成 (凝縮液の Ru 濃度および硝酸濃度から算出) を模擬したものである。また、Ru に対する NO₂ および NO の化学当量 (Ru/NO₂/NO = 1/100/1) は、2 章で実施した模擬廃液加熱試験の結果から、Ru 発生速度が大きい時の気相組成を模擬したものである。

表 4.1 Ru 気相部移行試験条件(目標値)

設定項目	単位	試験 1	試験 2	試験 3
Ru 供給速度	mol/min	3.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}
H ₂ O	equiv.	500	500	500
HNO ₃	equiv.	100	100	100
NO ₂	equiv.	0	100	100
NO	equiv.	0	0	1
硝酸水溶液 (8.2 mol/L) 供給速度	μL/min	41.3	41.3	41.3
希釈ガス	NL/min	0.58 (total)	0.58 (total)	0.58 (total)
滞留時間 (反応管内, 非凝縮)	min	6.9	6.9	6.9
試験温度	°C	60	60	60
試験時間	min	180	180	180

(2) 試験温度

恒温槽の温度は全ての試験で 60 °C とした。これは先行研究^{1),2)}において試験温度が 60 °C の際に、(Leak Path Factor) LPF = 0.26 と、0~1 の中で中間的な値をとる試験条件であった為である。多くの試験で LPF がほぼ 0、もしくはほぼ 1 の結果が得られた場合には、試験パラメータ (NO_x 添加) の変化が Ru の移行挙動に与えた変化を評価することが困難となる。このため、LPF の値がなるべく 0~1 の中で中間的な値をとるよう試験温度を設定する必要がある。硝酸含有水蒸気供給系、検体ガス供給系の配管温度は 150 °C とした。これは硝酸含有水蒸気が凝縮しない温度が 120 °C 程度であり、これを下回らないよう余裕を持たせた値として設定したものである。

4.2.2. 試験装置

(1) 装置本体

試験装置としては、Ru 気相部移行試験装置²⁾ (図 4.1) を用いた。本装置は恒温槽内に設置したガラス製の配管 (施設内の移行経路を模擬) に気体状 Ru (RuO₄) および NO_x 含む硝酸含有水蒸気を、乾燥空気をキャリアガスとして一定速度で供給し、様々な気相条件における Ru、硝酸及び水の移行挙動を評価することができる。本試験では気相温度を 60 °C とし、硝酸含有水蒸気を反応管内で凝縮させることで、蒸気凝縮が Ru の移行挙動に与える影響を評価した。Ru 供給系については Ru 気相反応試験装置と同一のものを使用しているが、凝縮液を回収可能な反応管を使用する点、Ru 回収部にガラスフィルタを設置している点が異なる。

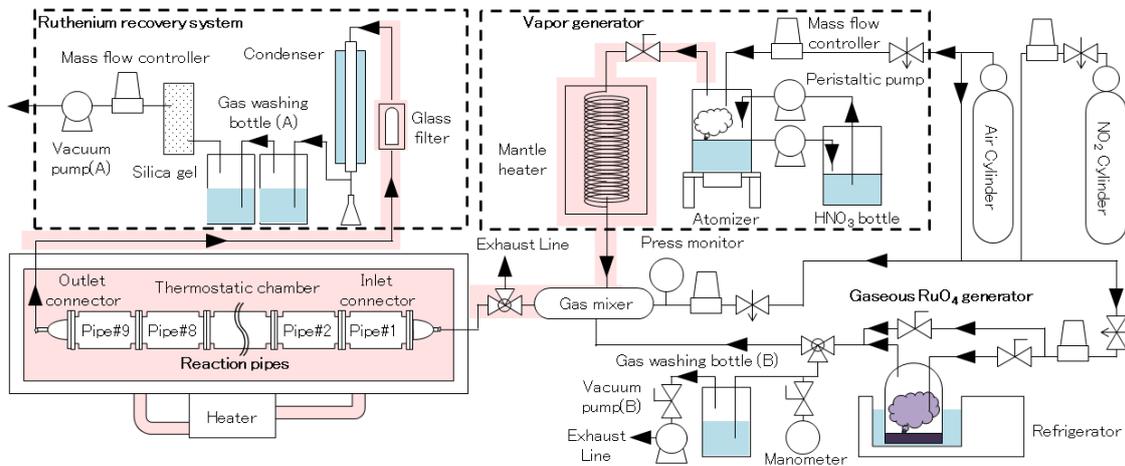


図 4.1 Ru 気相部移行試験装置の概略図

(2) 蒸気発生器

蒸発乾固事故時には、気体状 Ru 化合物と共に硝酸含有水蒸気はその組成を変化させながら発生する。それ故、事故時に想定される気相条件を模擬するためには、任意の組成の硝酸含有水蒸気を試験装置へ供給する必要がある。本試験では任意の組成の硝酸含有水蒸気を発生させる手法として、超音波ネブライザー（OMRON NE-U17）により硝酸水溶液のミストを発生させ、それを 150 °C に加熱した配管に供給した。ミストを加熱することで蒸気を得る手法は、高温（300 °C 以上）に加熱した充填剤に硝酸水溶液を供給し瞬時に蒸発させることで任意の組成の硝酸含有水蒸気を得る手法と比較して、加熱条件が温和であり、硝酸の加熱に伴って発生する NO_x の生成量を抑えることが可能であると考えられる。ネブライザーの液位を一定にするため、2 台のチューブポンプを用いて液の供給と回収を同時に行う仕様とした。

(2) 反応管

本試験では移行経路内に凝縮液が発生するため、これを移行距離ごとに回収可能な反応管を作成し試験に用いた。試験時には 9 本の反応管および入口配管、出口配管を直列に接続して使用することで、凝縮液や Ru の各段での捕集量を、移行距離と関連付けながら評価することが可能である。試験においては 150 °C の検体ガスを 60 °C に温度調節された反応管へ供給するため、反応管内には温度分布が生じる。反応管内の温度分布と各成分の移行挙動の関連を評価するため、一部の反応管には熱電対が設置可能である。検体ガスの反応管への供給口と、反応管から Ru 回収系への出口においては、経路の断面積が急激に変化することから、渦流が発生する可能性がある。そのため、反応管の入口および出口に釣鐘型のガス導入口/導出口を設けた（図 4.2）。また、本試験では RuO₄ の有機物に対する反応性の高さから、反応管の接続部にはグリスやガスケットを用いることができない。そこで、断面を鏡面仕上げとし、反応管同士を専用の治具を用いて圧着することで、気密を保つ仕様とした。



図 4.2 試験時の反応管全体外観

(3) Ru 等回収部

反応管を通過した検体ガスは Ru 等回収部を用いて各成分の回収が行われた後に装置外へ排气される。Ru 等回収部は、ガラスフィルタ (ADVANTEC、86R、21 mmI.D.×25 mmO.D×90 mm)、コンデンサ (リービッヒ冷却器、4 °C 冷却)、ガス吸収瓶 (300 mL 0.1 mol/L NaOH 水溶液×2 台) から構成される。反応管内で捕集されなかった粒子状物質 (RuO₂ を想定) をガラスフィルタで捕集し、残った気体状 Ru をコンデンサおよびガス吸収瓶で回収する仕様である。

4.2.3. 試験方法

(1) 暖機運転および硝酸含有水蒸気・気体状 RuO₄ 発生量評価

試験前に約 5 g の固体 RuO₄ を「気体状 RuO₄ 発生器」のガラス容器に入れ、-80 °C で冷却・保存を行った。また、反応管が収められた恒温槽の温度を 60 °C に設定し、暖機運転を開始した。反応管よりも後部の加熱配管は、フィルタ内での凝縮を防ぐために 70 °C に設定した。気体状 RuO₄ 発生器の冷却器の冷媒 (エチレングリコール-水系) が -10 °C になったことを確認した後、固体 RuO₄ が収められたガラス容器を冷媒の中に浸漬させ、1 時間程度放置することで発生器内を定常状態とした。その後 RuO₄ キャリアガス (乾燥空気) を用いて、気体状 RuO₄ を約 10 分間ドレイン側ガス吸収瓶 (300 mL 0.1 mol/L NaOHaq.) へ供給し、気体状 RuO₄ の供給速度の安定を待った。気体状 RuO₄ の発生速度を評価するため、気体状 RuO₄ 発生器に直接接続されたガス吸収瓶 (300 mL 0.1 mol/L NaOHaq.) へ気体状 RuO₄ を試験条件と同様のキャリアガス流速で 10 分間供給した。この際、水頭圧により装置内圧が変化しないよう、マンメーターによる圧力差の評価と、吸引ポンプとニードルバルブを用いた内圧調整を実施した。

蒸気発生器からの蒸気発生量の評価は、シリコンチューブにシリカゲルを充填させたものへ、蒸気発生器からの蒸気を一定時間供給することで行った。蒸気供給後の重量の増加分を蒸気発生量として評価した。暖機運転中に生じた硝酸含有水蒸気は、ガス混合器後部に設けられたドレイン

用の回収系へ送られるようバルブの操作を行った。

(2) 試験操作

気体状 Ru 発生器および蒸気発生器のセットアップが終了した後に、気体状 RuO₄と硝酸含有水蒸気の両方がガス混合器へ送られるようバルブ操作を行い、10 分間程度ドレイン回収系に硝酸含有水蒸気＋気体状 RuO₄＋キャリアガス（乾燥空気）の混合気体を供給した。恒温槽内温度が 60 °C で安定していることを確認した後に、バルブ操作によりこのガスを反応管へ供給し、続いて NO_x ガスの供給が必要な場合には供給を行い、試験開始とした。検体ガスを所定時間供給する間の内圧調整は、Ru 回収系のガス吸収瓶に接続された吸引ポンプの流量をマスフローコントローラーにより制御することで行い、ゲージ圧がゼロを示すよう（装置内外の圧力差がゼロになるよう）調整した。所定時間経過後にバルブ操作により検体ガスの供給を停止し、回収操作のために一晩程度室温で冷却を行った。

(3) 凝縮液および Ru の回収

凝縮液の回収はマイクロピペットとエアードスターを用いた掃気により行った。その後 1.0 mol/L の硝酸水溶液 10 mL と超純水 20 mL による洗浄を行い、反応管の内壁に沈着した可溶性 Ru（ニトロシルルテニウム及び RuO₄を想定）と、回収しきれなかった凝縮液に含まれる Ru の回収を行った。洗浄後の反応管をナイロン/ポリエチレンフィルム系のバッグに入れ、Ru 溶出液⁴⁾（5 g/L ペルオキシ二硫酸カリウム in 0.2 mol/L KOH 水溶液）2.0 L に 1 日以上浸漬することで、内壁に沈着した不溶性 Ru（RuO₂を想定）を回収した。その他の配管類やガラスフィルタについても、硝酸水溶液および超純水による洗浄と、Ru 溶出液による処理を実施した。凝縮液中や洗浄液中に沈殿物が生じていた場合には、孔径 0.1 μm の PTFE 製フィルタで濾過を行い、分析の前処理に供した。フィルタで回収された濾滓についても、各々 Ru 溶出液による処理を行い、Ru の回収を行った。各検体中に含まれる Ru 量の分析は、ICP-MS (PerkinElmer ELAN DRC-e) を用いて行った。

表 4.2 各試験における装置運用パラメータ一覧

	単位	試験 1	試験 2	試験 3
RuO ₄ キャリアガス流速	NL/min	0.2	0.2	0.2
硝酸含有水蒸気 キャリアガス流速	NL/min	0.17	0.2	0.2
NO ₂ キャリアガス流速	NL/min	0	0.1	0.1
NO キャリアガス流速	NL/min	0	0	0.01
検体ガス キャリアガス流速	NL/min	0.23	0.1	0.09
合計 キャリアガス流速	NL/min	0.6	0.6	0.6
RuO ₄ 恒温槽温度	°C	-10	-10	-10
気体状 RuO ₄ 供給配管温度	°C	Room Temp.	Room Temp.	Room Temp.
コンデンサ温度	°C	4	4	4
恒温槽温度	°C	60	60	60
硝酸水溶液 ヒーター温度	°C	250	250	250
混合器温度	°C	150	150	150
ガラスフィルタ 温度	°C	70	70	70

(4) 硝酸由来 NO_x 発生量の評価

硝酸含有水蒸気を生成する際に硝酸から分解して発生する NO_x 量を評価するため、JIS B 7953「大気中の窒素酸化物自動計測器吸光光度方式」の試験系を参考とした試験系を構築した(図 4.3)。試薬の調製は以下の通りである。

- ザルツマン試薬: 超純水 1.9 L をとり、これにスルファニル酸 10 g を加え十分に溶かした。これに酢酸 0.1 L を加え、よく混合した後、N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 0.1 g を加えよく混合することで、ザルツマン試薬を調製した。
- 酸化剤: 過マンガン酸カリウム 25 g を約 450 ml の超純水に溶かし、硫酸 (50 g/L) 500 ml を加え、更に水を加えて全量 1 L とすることで酸化剤を調製した。硫酸 (50 g/L) は、硫酸 25 g を水約 450 ml によくかき混ぜながら徐々に静かに加え、更に超純水を加えて全量 500 ml とした。

上述の試薬を各々 300 mL とり、ガス吸収瓶に入れて使用した。蒸気供給速度がおおよそ 41 μL/min となるように掃気ガス流速等を調製し、試験を行った。水頭圧による装置への負荷を防ぐ

ため、装置末端に吸引ポンプを設け、装置内の圧力が大気圧と同様になるよう調節しながら試験を行った。

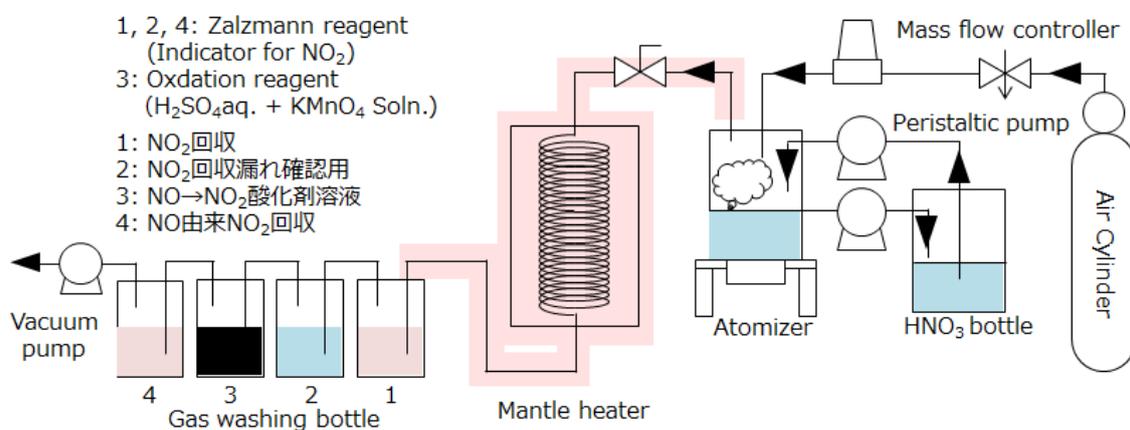


図 4.3 アトマイザー方式蒸気発生器由来の NO_x 発生量の評価試験装置概略図

4.3. 試験結果

4.3.1. 試験結果データに関する注意点

反応管内壁に付着した凝縮液をピペットで回収する手法を用いているため、ある程度の回収漏れが生じる。特に凝縮液容量が少ない場合には、凝縮液の回収率が低くなる。また、検体ガスの供給終了後に反応管内を乾燥空気等で掃気せず、検体ガスが残った状態で冷却をしているため、一部の凝縮液については試験中とは異なる挙動を示す場合があり、反応管後段のような凝縮液量が少ない領域にあつては無視できない影響が考えられる。そのため、凝縮液量や凝縮液酸濃度、“凝縮液中”の Ru 量については、特に凝縮液量が少ない反応管において定量的な議論を行うには制限があるデータが取得されている。

4.3.2. 硝酸蒸気由来 NO_x 発生量の評価

硝酸を加熱した際に、硝酸の分解により NO_x 類が生成することが想定される。各試験に先立って、硝酸由来の NO_x の発生量を評価した。結果を図 4.4 に示す。540 nm の吸光度は 0.015 であり、検量線から蒸気発生器由来の NO₂ の発生速度はおよそ 2.0×10^{-6} mol/min であると評価された。なお、NO は検出されなかった。

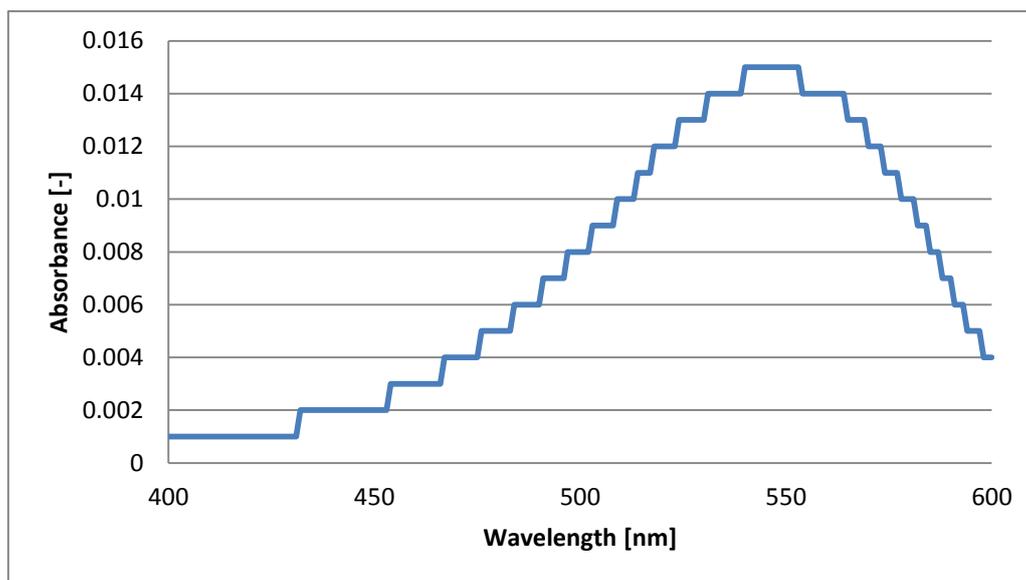


図 4.4 硝酸蒸気由来 NO_x 量の評価(ザルツマン法 UV 吸収スペクトル)

4.3.3. 試験 1 (NO_x 添加無し) 試験結果

(1) Ru の挙動

試験 1 の試験結果を表 4.3 に示す。また、反応管内の凝縮液量と酸濃度を図 4.5、反応管内 Ru 分布を図 4.6 にそれぞれ示す。試験結果において LPF は 8.2×10^{-1} であり、過半数の Ru がガス状を保ったまま反応管を通過する結果となった。反応管中での凝縮液 + 硝酸水溶液洗浄で Ru 総量の 14.3% が回収され、Ru 溶出液で回収された Ru 量は約 3.7% であった。反応管中で回収された Ru は、その多くが反応管の初期に捕集された (図 4.6)。反応管以降ではガラスフィルタ中で約 2.1% (硝酸水溶液洗浄 1.0% + Ru 溶出液処理 1.2%) 程度の Ru が捕集され、コンデンサ凝縮液で約 6.9%、ガス吸収瓶中で約 72.8% の Ru が捕集された。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

反応管における凝縮液量は移行距離の増大に伴って減少する傾向を示した (図 4.5)。凝縮液の硝酸濃度は徐々に減少する傾向が観測された。

(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は 92.8% 程度であり、試験中の Ru の供給速度は概ね安定していたものと考えられる。検体ガスのモル比は、 $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/116/580$ であり、概ね目標としたモル比を持つ検体ガスを用いた試験が実施できたものと考えられる。凝縮液の回収率は 84.8% と他の試験よりも低い結果となった。これは凝縮液量の総量が少なく、凝縮液の回収漏れが生じた可能性がある。ただし Ru については、その後の回収操作 (硝酸水溶液洗浄、超純水洗浄、Ru 溶出液処理) で十分に回収されたものと考えられる。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

凝縮液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 4.7 に示す。スペクトルはニトロシルルテニウムのもので一致したことから、試験 1 の条件においても、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシルルテニウムであることが分かる。

表 4.3 試験 1 試験結果一覧

評価項目		試験 1
LPF		8.2×10^{-1} -
Ru 供給速度	入口吸収瓶	3.7×10^{-6} mol/min
	回収 Ru 合計値	3.4×10^{-6} mol/min
試験時間		180 min
Ru 見込み供給量		6.7×10^{-4} mol
Ru 回収量		6.2×10^{-4} mol
Ru 回収量/見込み供給量		92.8 %
HNO ₃ /Ru	目標値	100 -
	実測値	116 -
H ₂ O/Ru	目標値	500 -
	実測値	580 -
反応管 Ru	凝縮液 + 硝酸水溶液洗浄	14.3 %
	Ru 溶出液処理	3.7 %
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	1.0 %
	Ru 溶出液処理	1.2 %
コンデンサ凝縮液 Ru		6.9 %
ガス吸収瓶 Ru		72.8 %
反応管内凝縮液		4.32 mL
コンデンサ内凝縮液量		2.10 mL
ガス吸収瓶通過蒸気		0.73 mL
凝縮液回収率	(10 °C 飽和水蒸気と仮定)	81.9 %

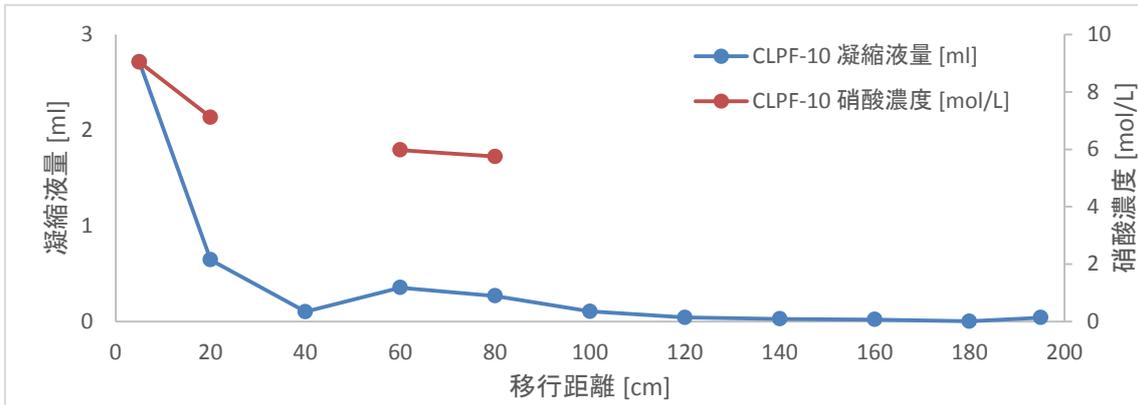


図 4.5 反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (試験 1)

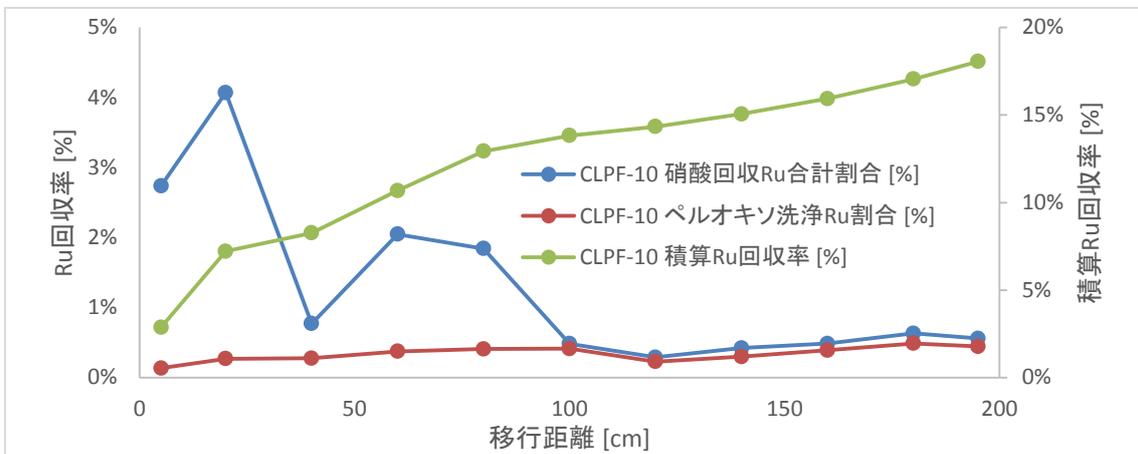


図 4.6 反応管内 Ru 分布 (試験 1)

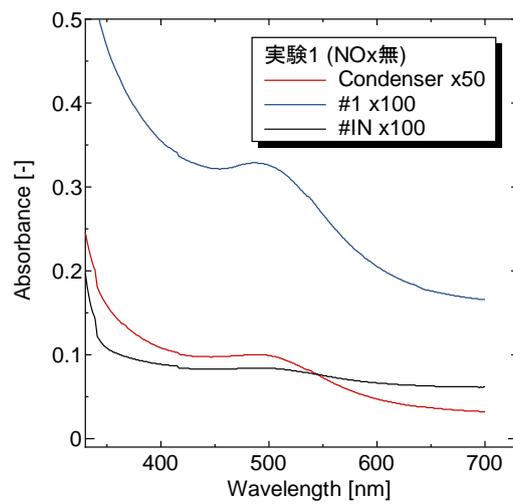


図 4.7 凝縮液の UV 吸収スペクトル (試験 1)

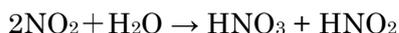
4.3.4. 試験 2 (NO₂ 添加) 試験結果

(1) Ru の挙動

試験 2 の試験結果を表 4.4 に示す。また、反応管内の凝縮液量と酸濃度を図 4.8、反応管内 Ru 分布を図 4.9 にそれぞれ示す。試験結果において LPF は 4.1×10^{-2} であり、殆どの Ru が反応管内の凝縮液に回収された。反応管中での凝縮液 + 硝酸水溶液洗浄で Ru 総量の約 91.3% が回収され、Ru 溶出液で回収された Ru 量は約 4.6% であった。反応管中で回収された Ru は、その多くが反応管の入口側に捕集された (図 4.9)。反応管以降ではガラスフィルタ中で約 0.5% (硝酸水溶液洗浄 0.3% + Ru 溶出液処理 0.2%) 程度の Ru が捕集され、コンデンサ凝縮液で約 3.5%、ガス吸収瓶中で約 0.1% の Ru が捕集された。試験中の Ru の供給速度は 5.8×10^{-6} mol/min と目標値よりも高い数値であった。試験 2 では一定量の Ru が反応管内を通過した結果が得られているが、これは作業員の安全のため、試験の際に、Ru を含む硝酸含有水蒸気を供給した数分後に NO₂ ガスの供給を行ったことが原因と考えられる。すなわち試験のごく初期には、反応管内は NO₂ 含量がごく少ない硝酸含有水蒸気雰囲気であり、Ru の移行挙動がそれ以降と異なる可能性がある。試験中の観測では、コンデンサ内の Ru と思われる凝縮液の着色は試験中の初期にのみ観測されており、この分がコンデンサ凝縮液中 3.5% のうちの多くを占めているものと考えられる。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

反応管における凝縮液量は移行距離の増大に伴って減少する傾向を示した (図 4.8)。凝縮液の硝酸濃度は、反応管 #5 (移行距離 100 cm) まではほぼ一定の値を示し、その後大きく濃度を下げる結果となった。これは添加した NO₂ が以下の反応により、一部が硝酸となることで、凝縮液中の酸濃度を高めたものと考えられる。



(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は 1.38 程度であった。検体ガスのモル比は、Ru/HNO₃/H₂O/NO₂ = 1/104/518/38 であり、概ね目標としたモル比を持つ検体ガスを用いた試験が実施できたものと考えられる。Ru の供給速度および硝酸含有水蒸気の供給速度の両方が目標値よりも高い供給速度となった結果、概ね目標としたモル比での実験が行われた。一方で、NO₂ のモル比は相対的に低い値となった。試験 1 の結果と比較して、試験 2 の LPF は大きな差があることから、NO₂ の影響を考察する上で定性的な議論には大きな影響を与えないものと考えられる。凝縮液の見込み値に対する実測値の比率は 1.39 であり、試験前の蒸気供給速度の評価値よりも試験中の蒸気供給速度の方が高い数字となった。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

凝縮液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 4.10 に示す。スペクトルはニトロシルルテニウムの

ものと一致したことから、試験 2 においても、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシルルテニウムであることが分かる。

表 4.4 試験 2 試験結果一覧

評価項目		試験 2
LPF		4.1×10^{-2} -
Ru 供給速度	入口吸収瓶	4.3×10^{-6} mol/min
	回収 Ru 合計値	5.8×10^{-6} mol/min
試験時間		120 min
Ru 見込み供給量		5.1×10^{-4} mol
Ru 回収量		7.0×10^{-4} mol
Ru 回収量/見込み供給量		1.38 mol/mol
HNO ₃ /Ru	目標値	100 mol/mol
	実測値	104 mol/mol
H ₂ O/Ru	目標値	500 mol/mol
	実測値	518 mol/mol
NO ₂ /Ru	目標値	100 mol/mol
	実測値	38 mol/mol
反応管 Ru	凝縮液 + 硝酸水溶液洗浄	91.3 %
	Ru 溶出液処理	4.63 %
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	0.33 %
	Ru 溶出液処理	0.16 %
コンデンサ凝縮液 Ru		3.49 %
ガス吸収瓶 Ru		0.12 %
反応管内凝縮液		4.91 mL
コンデンサ内凝縮液		3.90 mL
ガス吸収瓶通過蒸気	(10 °C 飽和水蒸気と仮定)	0.48 mL
供給硝酸含有水蒸気量	(水溶液として)	77.42 µl/min
供給硝酸含有水蒸気量	(水溶液として)	97.47 µg/min
試験前供給見込み蒸気量	(水溶液として)	70 µg/min
試験中蒸気供給速度/試験前評価		1.39 -

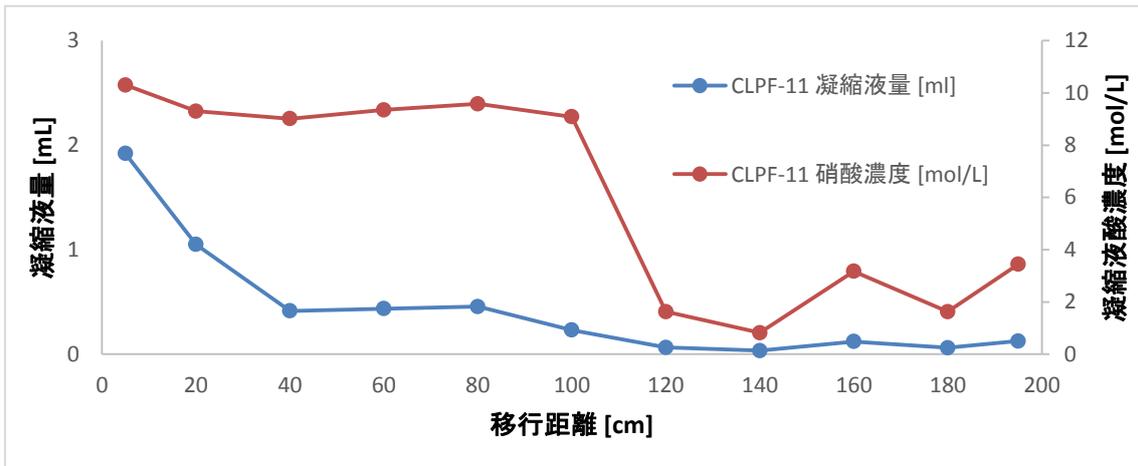


図 4.8 反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (試験 2)

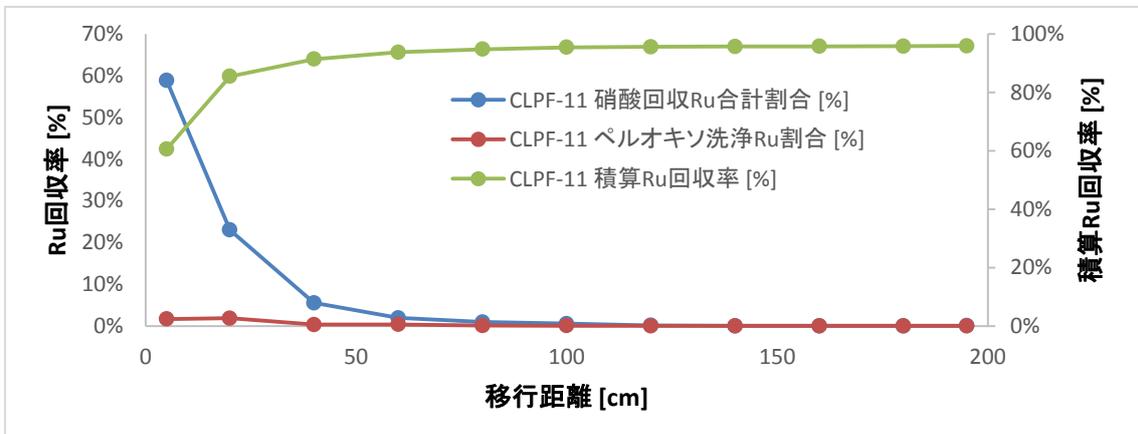


図 4.9 反応管内 Ru 分布 (試験 2)

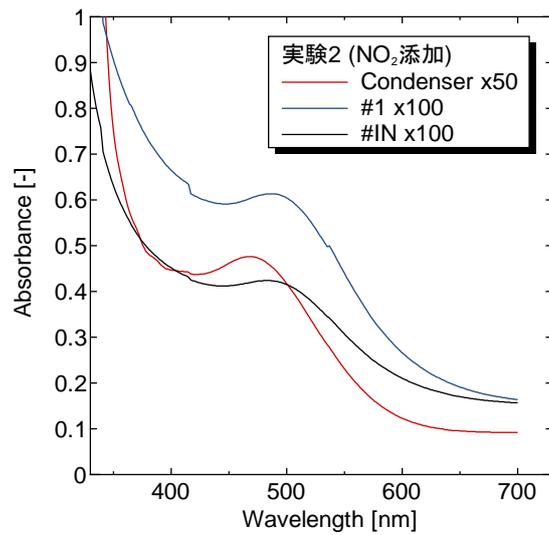


図 4.10 凝縮液の UV 吸収スペクトル (試験 2)

4.3.5. 試験 3 (NO, NO₂ 添加) 試験結果

(1) Ru の挙動

試験 3 の試験結果を表 4. 5 に示す。また、反応管内の凝縮液量と酸濃度を図 4.11、反応管内 Ru 分布を図 4.12 にそれぞれ示す。試験結果において LPF は 4.0×10^{-2} を示し、殆どの Ru が反応管内の凝縮液に回収された。反応管中での凝縮液 + 硝酸水溶液洗浄で Ru 総量の約 90.1% が回収され、Ru 溶出液で回収された Ru 量は約 6.0% であった。反応管中で回収された Ru は、その多くが反応管の初期に捕集された (図 4.11)。反応管以降ではガラスフィルタ中で約 0.37% (硝酸水溶液洗浄 0.15% + Ru 溶出液処理 0.22%) 程度の Ru が捕集され、コンデンサ凝縮液で約 3.5%、ガス吸収瓶中で約 0.1% の Ru が捕集された。試験中の Ru の供給速度は 5.82×10^{-6} mol/min と目標値よりも高い数値であった。試験 3 では一定量の Ru が反応管内を通過した結果が得られているが、これは試験の際に、Ru を含む硝酸含有水蒸気を供給した数分後に NO + NO₂ ガスの供給を行ったことが原因と考えられる。すなわち試験のごく初期には、反応管内は NO_x がごく少ない硝酸含有水蒸気雰囲気であり、Ru の移行挙動がそれ以降と異なる可能性がある。試験中の観測では、コンデンサ内の Ru と思われる凝縮液の着色は試験中の初期にのみ観測されており、この分がコンデンサ凝縮液中 3.5% のうちの多くを占めているものと考えられる。試験結果として LPF がほぼゼロであったため、NO の供給が Ru の LPF を減ずる効果があるかは評価が難しいが、一方で LPF を大きく上げる効果は観測されなかった。

(2) 硝酸含有水蒸気の挙動

反応管における凝縮液量は移行距離の増大に伴って減少する傾向を示した (図 4.11)。凝縮液の硝酸濃度は、反応管#3 (移行距離 60 cm) まではほぼ一定の値を示し、その後濃度を下げる結果となった。これは添加した NO₂ が、試験 2 の場合と同様に水と反応して硝酸に変化する反応により、凝縮液中の酸濃度を高めたものと考えられる。

(3) 物質収支

Ru の見込み供給量に対する回収量の比率は 1.28 程度であった。検体ガスのモル比は、Ru/HNO₃/H₂O/NO₂/NO = 1/101/506/38/3 であり、概ね目標としたモル比を持つ検体ガスを用いた試験が実施できたものと考えられる。Ru の供給速度および硝酸含有水蒸気の供給速度の両方が目標値よりも高い供給速度となった結果、概ね目標としたモル比での実験が行われた。一方で、NO₂ のモル比は相対的に低い値となった。試験 1 の結果と比較して、試験 3 の LPF は大きな差があることから、NO₂ の影響を考察する上で定性的な議論には大きな影響を与えないものと考えられる。一方で NO については目標値よりも高い供給速度であった。凝縮液の見込み値に対する実測値の比率は 1.29 であり、試験前の蒸気供給速度の評価値よりも試験中の蒸気供給速度の方が高い数字となった。

(4) 凝縮液の UV-Vis 分析結果

凝縮液の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 4.13 に示す。スペクトルはニトロシルルテニウムのもものと一致したことから、試験 3 においても、凝縮液中の Ru の化学形はニトロシルルテニウムであることが分かる。

表 4.5 試験 3 試験結果一覧

評価項目		試験 3
LPF		4.0×10^{-2} -
Ru 供給速度	入口吸収瓶	4.5×10^{-6} mol/min
	回収 Ru 合計値	5.8×10^{-6} mol/min
試験時間		120 min
Ru 見込み供給量		5.5×10^{-4} mol
Ru 回収量		7.0×10^{-4} mol
Ru 回収量/見込み供給量		1.28 mol/mol
HNO ₃ /Ru	目標値	100 mol/mol
	実測値	101 mol/mol
H ₂ O/Ru	目標値	500 mol/mol
	実測値	506 mol/mol
NO ₂ /Ru	目標値	100 mol/mol
	実測値	38.4 mol/mol
NO/Ru	目標値	1
	実測値	3.1
反応管 Ru	凝縮液 + 硝酸水溶液洗浄	90.1 %
	Ru 溶出液処理	6.03 %
ガラスフィルタ Ru	硝酸水溶液洗浄	0.15 %
	Ru 溶出液処理	0.22 %
コンデンサ凝縮液 Ru		3.49 %
ガス吸収瓶 Ru		0.09 %
反応管内凝縮液		3.8 ml
コンデンサ内凝縮液量		4.3 ml
コンデンサ内凝縮液酸濃度		6.91 mol/L
ガス吸収瓶通過蒸気	(10 °C 飽和水蒸気と仮定)	0.48 ml
供給硝酸含有水蒸気量	(水溶液として)	71.5 µl/min
供給硝酸含有水蒸気量	(水溶液として)	90 µg/min
試験前供給見込み蒸気量	(水溶液として)	70 µg/min
試験中蒸気供給速度/試験前評価		1.29 -

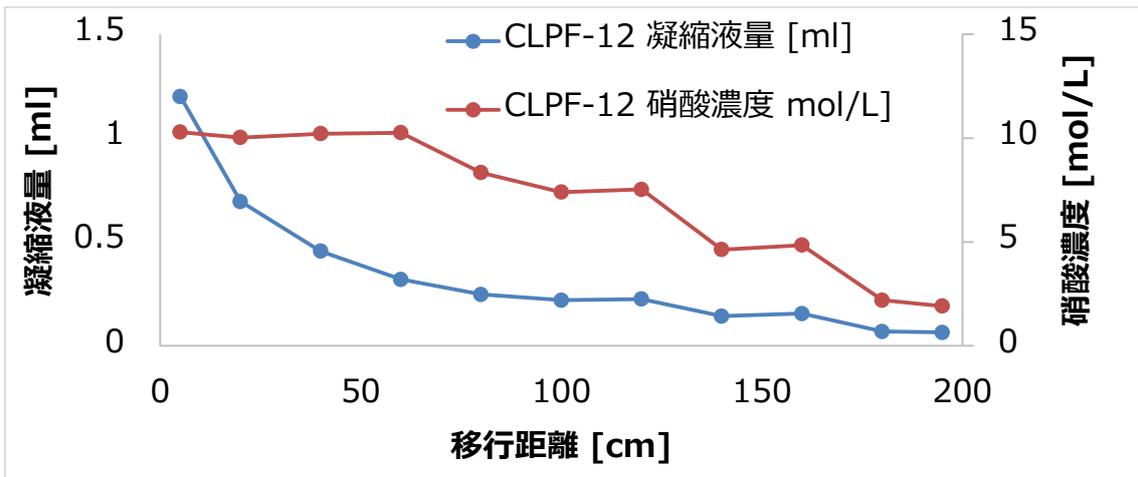


図 4.11 反応管内凝縮液量および酸濃度分布 (試験 3)

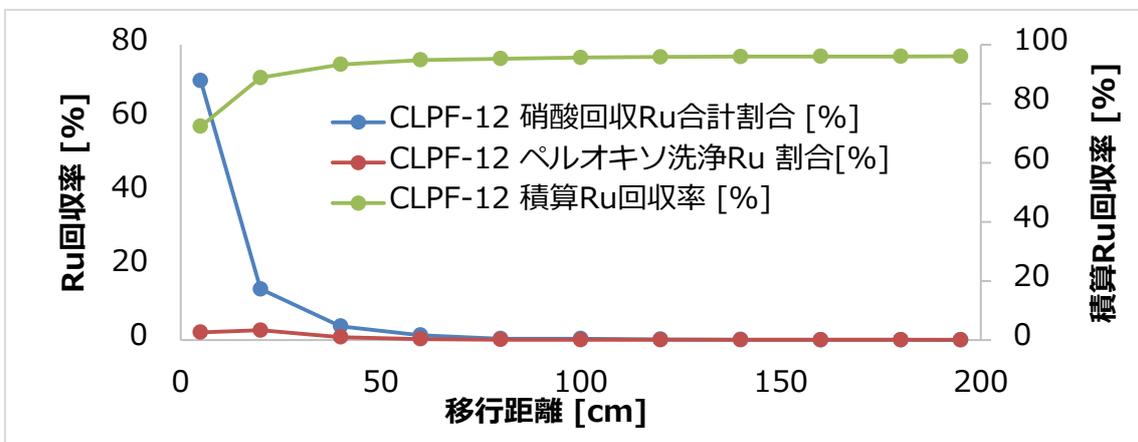


図 4.12 反応管内 Ru 分布 (試験 3)

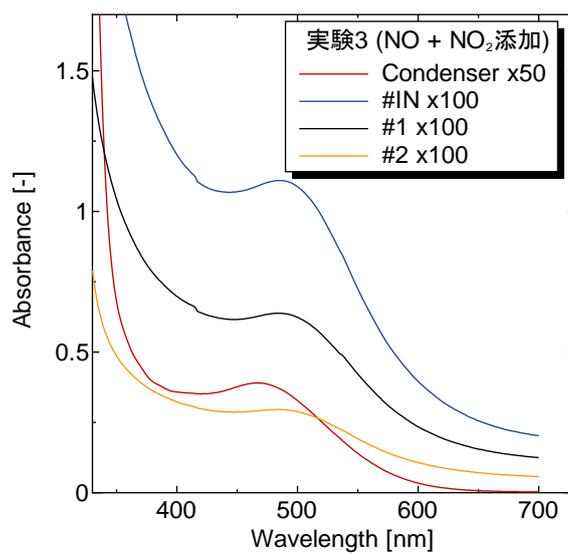
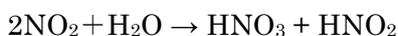


図 4.13 凝縮液の UV 吸収スペクトル (試験 3)

4.4. 考察

4.4.1. NO₂による化学吸収

試験 1 の LPF と試験 2 の LPF を比較すると、NO₂ を添加した試験 2 の LPF の方が明らかに低い値を示している。すなわち、NO₂ を添加した試験系の方が反応管内に大きい割合で移行しており、NO₂ の存在が、蒸気凝縮がある系において、気体状 Ru の気相からの除去を促進する効果があることを示している。NO₂ は Ru の移行挙動に気相中ではほとんど影響を及ぼさない一方で、蒸気凝縮が発生する場合には大きく影響する成分であると考えられる。この要因として考えられるのが、NO₂ が凝縮水に溶解することで亜硝酸が生成し、液相へ移行した RuO₄ と反応してニトロシルルテニウムを生成させる、化学吸収が生じた可能性が考えられる。



この反応により、RuO₄ の凝縮液中への移行が促進されたものと考察される。このことは、凝縮液の UV 吸収スペクトルにおいてニトロシルルテニウムが検出されたことから支持される。

4.4.2. NO の影響

一方 で、NO の影響については評価が難しい結果となった。供給量が他成分と比較して微量であること(Ru に対して同程度のオーダー)、NO が空気中で酸素と反応し NO₂ を形成しうること、水に対する溶解度が低いこと、水や酸素と反応して生成する成分は NO₂、硝酸、亜硝酸等の NO_x であり、他に添加している成分と見分けがつかない等の要因から、試験 2 と 3 の結果に大きな違いが無い場合には NO の影響を評価することは難しい試験系であった。今回得られた試験結果では試験 2 と試験 3 では、ほぼ全量の Ru が反応管内の凝縮液に回収されていたことから、少なくとも NO は蒸気凝縮時の Ru の移行挙動について、気相へ留まるような効果を支配的な強さで持つことは無いと分かる。

4.4.3. 過去の試験結果との比較

本事業で実施した試験 1 の結果は、既往の試験結果¹⁾の中で類似の試験条件で行った試験の結果と明らかに異なっている。表 4. 6 に結果を比較した。今回の試験 1 で得られた結果は、供給 Ru が高い割合(およそ 80%)でガス状の保持したまま反応管内を通過したことを示したが、一方で類似の試験条件の元で実施した既往の試験結果¹⁾では過半数の Ru が反応管内の凝縮液に移行した結果となっている。両者の試験方法の違いは硝酸含有水蒸気の発生方法である。昨年度の試験は硝酸水溶液を加熱したステンレス製の充填剤(250 °C)に滴下することで気化させ、任意の組成の硝酸含有水蒸気を得ている。一方、今年度の試験では超音波ミスト発生器を用いて硝酸溶液を霧化した後に加熱(150 °C)することで、任意の組成の硝酸含有水蒸気を得ている(4.2.2)。硝

酸が加熱されることで分解し NO_x が生成するが、今年度の試験では加熱温度がより低いために、NO_x の生成量が昨年度の試験よりも少なかったものと考えられる。このことから、結果の違いは NO_x の影響によるものであると考察され、4.4.1 に考察した NO₂ による化学吸収の影響を支持する結果となっている。

表 4.6 試験 1 試験結果と既往試験結果 D (CLPF-8) の比較

評価項目	試験 1 (CLPF-10)	CLPF-8	単位	
LPF	0.82	0.37	-	
HNO ₃ /Ru 目標値/実測値	100/116	100/59	-	
H ₂ O/Ru 目標値/実測値	500/580	500/294	-	
反応管 Ru	凝縮液	14.3	56.6	%
	+ 硝酸水溶液洗浄			
ガラスフィルタ Ru	Ru 溶出液処理	3.7	6.2	%
	硝酸水溶液洗浄	0.95	1.78	%
コンデンサ凝縮液 Ru	Ru 溶出液処理	1.19	1.32	%
		4.5	6.4	%
ガス吸収瓶 Ru	72.8	27.7	%	
反応管内凝縮液	4.32	2.61	mL	
コンデンサ内凝縮液	2.10	2.60	mL	
コンデンサ内凝縮液量	-	5.11	mol/L	
凝縮液回収率 (10 °C 飽和水蒸気と仮定)	81.9	81.7	%	

4.5. 本章の総括

本研究では、気体状 RuO₄、NO、NO₂ 及び硝酸含有水蒸気の混合ガスを一定速度で供給可能な試験装置である「Ru 気相部移行試験装置」を用い、温度管理された反応管へ気体状 Ru および硝酸含有水蒸気の混合ガスを供給することで、蒸気凝縮を生じさせ、それに伴う気体状 Ru 化合物の LPF の変化を評価した。試験結果から、気相中の NO₂ が Ru の液相中への移行を大きく促進する効果があると分かった。凝縮液中の Ru の化学形がニトロシルルテニウムであることと、NO₂ を添加した際に多くの Ru が液相中へ移動する傾向から、RuO₄ の液相への移行は、溶解が主な駆動力では無く、化学吸収が主なものであることが示された。これらの観測結果から、気体状 Ru は蒸気凝縮により生成した凝縮液（ミストを含む）に対し化学吸収されることで、液相へ移行しているものと考えられる。

参考文献

- 1) 平成28年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書(平成 29年 3月).
- 2) 平成27年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書(平成 28年 3月).
- 3) Tashiro, S. *et al.* Release of Radioactive Materials from Simulated High-Level Liquid Waste at Boiling Accident in Reprocessing Plant. *Nucl. Technol.* **190**, 207–213 (2015).
- 4) Mun, C., Cantrel, L. & Madic, C. Study of RuO₄ decomposition in dry and moist air. *Radiochim. Acta* **95**, 643 (2007).
- 5) ニトロシルルテニウムニトロ錯体の化学 Chemistry of Nitro Complexes of Nitrosylruthenium. doi:10.11484/jaeri-m-9159

5. 硝酸-水混合蒸気の凝縮時での気体状 Ru の移行挙動に及ぼす NO_x の影響解明に係る実験のデータ整理

5.1 はじめに

NO_x は、硝酸-水混合蒸気中では他の窒素酸化物に変化することが知られている^{1), 2)}。実験では、硝酸-水混合水蒸気に NO_x を一定の割合で注入しても、実験装置内での移行に伴い気液各相中での硝酸、亜硝酸を含めた窒素酸化物（以下、窒素酸化物と総称する）の成分比は変化する。硝酸-水混合蒸気の凝縮時での気体状 Ru の移行挙動に及ぼす NO_x の影響を定量的に解明するためには、実験データの整理において窒素酸化物の成分比の変化を考慮することが重要である。このため実験装置内の硝酸-水混合蒸気の凝縮を伴う熱流動解析に加え、窒素酸化物の化学反応に伴う成分比の変化を解析することで、実験装置内の温度、蒸気流量、ミスト量、凝縮液量などの熱流動条件及び窒素酸化物のモル濃度を推定できる。これにより NO_x の気体状 Ru の凝縮水への移行に係る定量的な相関関係の解明に資することができる。

5.2 解析対象とする化学反応

参考文献 1) 及び 2) には、気液各相での化学反応式及び、それぞれの反応の反応速度定数が示されている。これらを基に、NO、NO₂、N₂O₃、N₂O₄、HNO₂、HNO₃、H₂O、N₂、O₂ を解析対象の化学種とし、各反応管内での個々の化学種の経時変化を解析する。

(1) 気相部での化学反応及び反応速度

気相部の化学反応式を(5.1)～(5.5)式に示す。図 5.1 に順方向と逆方向の反応速度定数を示す。参考文献 1)、2)とも同様の反応式及び反応速度定数が示されている。



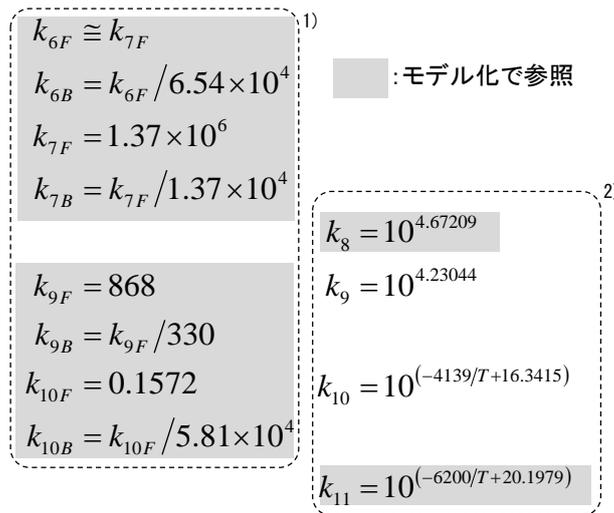
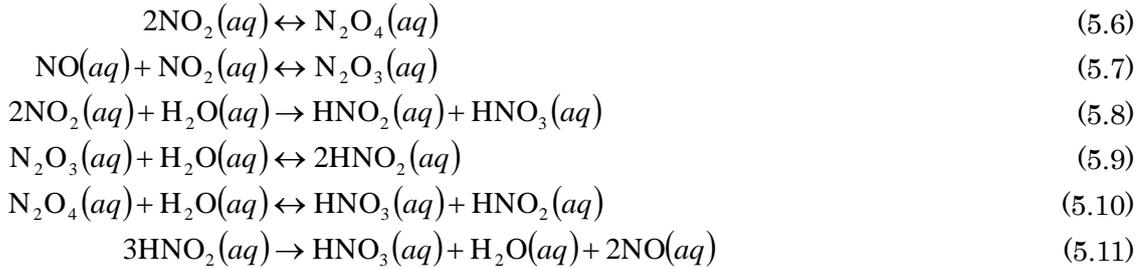
$$\begin{aligned} k_1 &= 10^{(6521/T - 0.7356)} (RT/101.325)^2 & k_{4F} &= 4.1 \times 10^4 \\ k_{2F} &= 10^9 & k_{4B} &= k_{4F} / 10^{(-20.83/T - 0.5012)} \\ k_{2B} &= k_{2F} / (10^{(2993/T - 9.226)} (RT/101.325)) & k_{5F} &= 250 \\ k_{3F} &= 10^9 & k_{5B} &= k_{5F} / 10^{(-9655/T - 1.481)} \\ k_{3B} &= k_{3F} / (10^{(2072/T - 7.234)} (RT/101.325)) & \text{単位 } k_i &: [(m^3/kmol)^2/s] \text{ それ以外は } [m^3/kmol/s] \\ & & T &: [K], R = 8.31446 [J/mol/K] \end{aligned}$$

注) 添字の数字は、反応式の番号に対応する。

図 5.1 気相部での化学反応の反応速度定数

(2) 液相部での化学反応及び反応速度

液相部の化学反応式を(5.6)～(5.11)式に示す。図 5.2 に順方向と逆方向の反応速度定数を示す。(5.9)及び(5.10)式の反応は、参考文献 1)では、平衡反応としているのに対して参考文献 2)では、不可逆反応としている。ここでは平衡反応を仮定し、反応速度として k_{9F} 、 k_{9B} 、 k_{10F} 及び k_{10B} を用い、 k_9 、 k_{10} を用いていない。また、(5.6)及び(5.7)は参考文献 1)のみに、(5.8)式は参考文献 2)のみに示されている。本節での化学反応のモデル化に際しては、図 5.2 の灰色網掛けで示した反応速度を用いた。



単位 $k_{9F}, k_{9B}, k_{10F}, k_{10B}$: [m³/s], k_9, k_{10} : [1/s]
 k_{11} : [atm²m⁹/kmol³/s], それ以外は [m³/kmol/s]

注) 添字の数字は、反応式の番号に対応する。

図 5.2 液相部での化学反応の反応速度定数

(3) 気液間の物質移行のモデル化

解析対象化学種の気液間の移行をモデル化するには、それらのメカニズム、移行速度にかかる情報が不可欠であるが、参照可能な情報はないのが現状である。ここでは、HNO₃を含めて Henry の法則に基づく溶解による移行のみを想定する。ただし溶解速度不明のため、反応管内のミストと気相間での Henry 法則に従う平衡を仮定する。HNO₃ の気相から液相への移行のメカニズムとしては、凝縮と溶解が想定されるが、両者の効果を分離できないため化学反応に着目した解析でのモデル化では、Henry の法則に従う溶解のみを考慮し、HNO₃の直接的な凝縮を考慮しない。H₂O は、MELCOR の解析に基づく蒸気-水系の凝縮／蒸発の取扱いとする。MELCOR による熱

流動解析では、 HNO_3 はモル数で等価な H_2O としてモデル化している。気液各相での連立 1 次微分方程式と同様の取扱いとするため、(5.12)～(5.19)に示す化学反応としてモデル化し、Henry 定数などにに基づきそれらの反応速度定数を定義する。

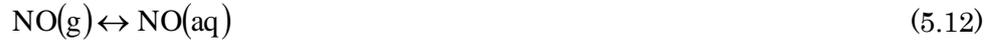


図 5.3 に Henry 定数をもとにした反応速度定数を示す。Henry 定数は、参考文献 3)に示すサイトで検索した。 V_v は、瞬時平衡を仮定するミスト量で凝縮液の増加速度を規格化し体積について無次元化した値であり、この値を乗ずることで液相での濃度の増加速度としている。

$$\begin{aligned} k_{12} &= p_{\text{NO}} \times h_{\text{NO}} \times V_v & h_{\text{NO}} &= 1.84 \times 10^{-5} \exp(1500(1/T - 1/298)) \\ k_{13} &= p_{\text{NO}_2} \times h_{\text{NO}_2} \times V_v & h_{\text{NO}_2} &= 1.18 \times 10^{-4} \exp(2500(1/T - 1/298)) \\ k_{14} &= p_{\text{N}_2\text{O}_3} \times h_{\text{N}_2\text{O}_3} \times V_v & h_{\text{N}_2\text{O}_3} &= 5.98 \times 10^{-3} \\ k_{15} &= p_{\text{N}_2\text{O}_4} \times h_{\text{N}_2\text{O}_4} \times V_v & h_{\text{N}_2\text{O}_4} &= 1.38 \times 10^{-2} \\ k_{16} &= p_{\text{HNO}_2} \times h_{\text{HNO}_2} \times V_v & h_{\text{HNO}_2} &= 4.80 \times 10^{-1} \exp(4800(1/T - 1/298)) \\ k_{17} &= p_{\text{O}_2} \times h_{\text{O}_2} \times V_v & h_{\text{O}_2} &= 1.30 \times 10^{-5} \exp(1700(1/T - 1/298)) \\ k_{18} &= p_{\text{HNO}_3} \times h_{\text{HNO}_3} \times V_v & h_{\text{HNO}_3} &= 2.10 \times 10^3 \exp(8700(1/T - 1/298)) \\ V_v &= \frac{1}{V_{\text{mist}}} \frac{d}{dt} V_{\text{cond}} & h_x &: \text{henry定数} [\text{kmol}/\text{m}^3/\text{kPa}] \end{aligned}$$

k_n : 気液移行速度 $[\text{kmol}/\text{m}^3/\text{s}]$

p_x : 組成Xの分圧 $[\text{kPa}]$, $V_{\text{cond}} = V_{\text{pool}} + V_{\text{mist}}$: 凝縮液体積 $[\text{m}^3]$, V_{pool} : 反応管底部の停留水体積 $[\text{m}^3]$

$V_{\text{mist}} = 3.1 \times 10^{-7} \text{m}^3$ (入口管は0.5倍): 気相部に存在できる最大ミスト体積 $[\text{m}^3]$

注) 添字の数字は、反応式の番号に対応する。

図 5.3 気液間移行を模擬するための疑似化学反応の反応速度定数

5.3 解析対象化学種の濃度の経時変化の模擬

前節で示した解析対象化学種の気相及び液相での濃度は、複数の化学反応が関係して変化する。それらの濃度の経時変化を模擬することは、化学変化しない N_2 を除く 8 種類の化学種 (NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 HNO_2 、 HNO_3 、 H_2O 、 O_2) の気液各相での濃度の連立 1 次微分方程式の解を求めることになる。微分方程式の数は、気液各相の濃度に加え、気液間の移行を気相成分から液相成分への化学変化と捉えることにより、合計 24 個の連立微分方程式の解を求めることになる。

(1) 気相部の微分方程式群

5.2 (1)で示した気相部での化学反応の反応速度は(5.20)～(5.24)式で表される。

$$-\frac{d}{dt}[NO(g)] = k_1[NO(g)]^2[O_2(g)] = A \quad (5.20)$$

$$-\frac{d}{dt}[NO_2(g)] = k_{2F}[NO_2(g)]^2 - k_{2B}[N_2O_4(g)] = B \quad (5.21)$$

$$-\frac{d}{dt}[NO(g)] = k_{3F}[NO(g)][NO_2(g)] - k_{3B}[N_2O_3(g)] = C \quad (5.22)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_3(g)] = k_{4F}[N_2O_3(g)][H_2O(g)] - k_{4B}[HNO_2(g)]^2 = D \quad (5.23)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_4(g)] = k_{5F}[N_2O_4(g)][H_2O(g)] - k_{5B}[HNO_2(g)][HNO_3(g)] = E \quad (5.24)$$

上記の 5 式の各値を A～E とし、8 つの化学種の濃度変化速度は(5.25)～(5.32)式で表される。 $[in X]$ 、 $[out X]$ 及び $[sol X]$ はそれぞれ、各反応管での上流からの流入、下流側への流出及び気相から液相への移行を表す。 $[in X]$ 及び $[out X]$ については、5.4 節で述べる。 $[sol X]$ は、5.3 (3)で示す。

$$\frac{d}{dt}[NO(g)] = [inNO(g)] - 2A - C - [outNO(g)] - [solNO] V_{inv} \quad (5.25)$$

$$\frac{d}{dt}[O_2(g)] = [inO_2(g)] - A - [outO_2(g)] - [solO_2] V_{inv} \quad (5.26)$$

$$\frac{d}{dt}[NO_2(g)] = [inNO_2(g)] + 2A - 2B - [outNO_2(g)] - [solNO_2] V_{inv} \quad (5.27)$$

$$\frac{d}{dt}[N_2O_4(g)] = [inN_2O_4(g)] + B - E - [outN_2O_4(g)] - [solN_2O_4] V_{inv} \quad (5.28)$$

$$\frac{d}{dt}[N_2O_3(g)] = [inN_2O_3(g)] + C - D - [outN_2O_3(g)] - [solN_2O_3] V_{inv} \quad (5.29)$$

$$\frac{d}{dt}[H_2O(g)] = [inH_2O(g)] - D - E - [outH_2O(g)] V_{inv} \quad (5.30)$$

$$\frac{d}{dt}[HNO_2(g)] = [inHNO_2(g)] + 2D + E - [outHNO_2(g)] - [solHNO_2] V_{inv} \quad (5.31)$$

$$\frac{d}{dt}[HNO_3(g)] = [inHNO_3(g)] + E - [outHNO_3(g)] - [solHNO_3] V_{inv} \quad (5.32)$$

ここで $V_{inv} = V_{mist} / V_{tub}$

(5.25)～(5.32)式は濃度単位の微分方程式であるためミスト（液相）内での濃度を気相での濃度に換算する必要がある。 V_{inv} はこのための換算係数である。

(2) 液相部の微分方程式群

5.2 (2)で示した液相部での化学反応の反応速度は(5.33)～(5.38)式で表される。

$$-\frac{d}{dt}[NO_2(aq)] = k_{6F}[NO_2(aq)]^2 - k_{6B}[N_2O_4(aq)] = F \quad (5.33)$$

$$-\frac{d}{dt}[NO(aq)] = k_{7F}[NO(aq)][NO_2(aq)] - k_{7B}[N_2O_3(aq)] = G \quad (5.34)$$

$$-\frac{d}{dt}[NO_2(aq)] = k_8[NO_2(aq)]^2 = H \quad (5.35)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_3(aq)] = k_{9F}[N_2O_3(aq)] - k_{9B}[HNO_2(aq)]^2 = I \quad (5.36)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_4(aq)] = k_{10F}[N_2O_4(aq)] - k_{10B}[HNO_2(aq)][HNO_3(aq)] = J \quad (5.37)$$

$$-\frac{d}{dt}[HNO_2(aq)] = k_{11}[HNO_2(aq)]^3 = K \quad (5.38)$$

上記の 6 式の各値を F～K として、7 つの化学種の濃度変化速度は(5.39)～(5.45)式で表される。
[sol X]は化学種 X の気相から液相への移行を表し、(3)に示す反応速度に等しい。(5.39)～(5.49)式の添字の i は反応管の番号を表す。 V_{inv} はミスト (液相) 内での濃度を凝縮水全体での濃度に換算するための補正項である。

$$\frac{d}{dt}[NO(aq)] = [solNO]V_{inv} - G + 2K + [inNO(ms)]_i - [outNO(ms)]_i \quad (5.39)$$

$$\frac{d}{dt}[O_2(aq)] = [solO_2]V_{inv} + [inO_2(ms)]_i - [outO_2(ms)]_i \quad (5.40)$$

$$\frac{d}{dt}[NO_2(aq)] = [solNO_2]V_{inv} - 2F - G - 2H + [inNO_2(ms)]_i - [outNO_2(ms)]_i \quad (5.41)$$

$$\frac{d}{dt}[N_2O_4(aq)] = [solN_2O_4]V_{inv} + F - J + [inN_2O_4(ms)]_i - [outN_2O_4(ms)]_i \quad (5.42)$$

$$\frac{d}{dt}[N_2O_3(aq)] = [solN_2O_3]V_{inv} + G - I + [inN_2O_3(ms)]_i - [outN_2O_3(ms)]_i \quad (5.43)$$

$$\frac{d}{dt}[HNO_2(aq)] = [solHNO_2]V_{inv} + H + 2I + J - 3K + [inHNO_2(ms)]_i - [outHNO_2(ms)]_i \quad (5.44)$$

$$\frac{d}{dt}[HNO_3(aq)] = [solHNO_3]V_{inv} + H + J + K + [inHNO_3(ms)]_i - [outHNO_3(ms)]_i \quad (5.45)$$

ここで、 V_{mist} : 気相中のミスト体積の上限値である。

$$[outX(ms)]_i = [X(aq)]_i \cdot outW_{ms} / (\rho_{mist} V_{cond,i}) \quad (5.46)$$

$$V_{inv} = V_{mist} / V_{cond} \quad (5.47)$$

(5.46)式は、ミストとして流出する化学種 X の液相水の濃度から減少分が、凝縮水全体のうち

の流出するミストの体積分であることを意味する。下流側の反応管で蒸気凝縮が発生している場合はミストのまま流入するので上流側の出口濃度が当該反応管の流入濃度に等しいとする次式が成立する。

$$[inX(ms)]_i = [outX(ms)]_{i-1} \quad (5.48)$$

下流側で蒸気凝縮が発生していない場合は、流入したミストは気化するため、ミストに溶存して流入した化学種は、気相部に追加される。この場合次の補正が必要となる。

$$[inX(ms)]_i = [outX(ms)]_{i-1} V_{mist} / V_{tube} \quad (5.49)$$

(3) 気液間移行の微分方程式群

5.2 (3)で示した気液間移行を疑似的に表した化学反応の反応速度、すなわち化学種 X の移行速度 $[sol X]$ は(5.50)～(5.57)式で表される。

$$-\frac{d}{dt}[NO(g)] = k_{12}S_{NO}[NO(g)] = [solNO] \quad (5.50)$$

$$-\frac{d}{dt}[NO_2(g)] = k_{13}S_{NO_2}[NO_2(g)] = [solNO_2] \quad (5.51)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_3(g)] = k_{14}S_{N_2O_3}[N_2O_3(g)] = [solN_2O_3] \quad (5.52)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_4(g)] = k_{15}S_{N_2O_4}[N_2O_4(g)] = [solN_2O_4] \quad (5.53)$$

$$-\frac{d}{dt}[HNO_2(g)] = k_{16}S_{HNO_2}[HNO_2(g)] = [solHNO_2] \quad (5.54)$$

$$-\frac{d}{dt}[O_2(g)] = k_{17}S_{O_2}[O_2(g)] = [solO_2] \quad (5.55)$$

$$-\frac{d}{dt}[HNO_3(g)] = k_{18}S_{HNO_3}[HNO_3(g)] = [solHNO_3] \quad (5.56)$$

$$-\frac{d}{dt}[H_2O(g)] = \frac{d}{dt}(\rho_{liq} V_{cond}) \times \frac{1}{18.0} \times \frac{1}{V_{tube}} = [solH_2O] \quad (5.57)$$

ここで S_x は、液相の濃度が溶解し得る濃度を越えた場合、液相から気相への移行に逆転することを模擬するための補正項であり(5.58)式で表される。液相の濃度が溶解し得る濃度以下の場合、 S_x は 1.0、そうでない場合は-1.0 の値をとる。

$$S_x = \text{SIGN}(1.0, (p_x h_x [X(g)] - [X(aq)])) \quad (5.58)$$

5.4 熱流動解析との連携

微分方程式中の $[in H_2O]$ 、 $[out H_2O]$ 及び $[sol H_2O]$ 、並びに $[in HNO_3]$ 及び $[out HNO_3]$ は、境界条件として MELCOR を用いた実験体系内の熱流動解析結果から設定する。MELCOR は硝酸を解析対象としない。実験体系での熱流動は、硝酸－水－空気 (NO 又は NO_2 は他に成分に比し

て少なく化学変化するため熱流動解析では無視する) 3 成分系の系外への放熱による凝縮が主であり、凝縮量の主要な決定因子は混合蒸気の蒸発潜熱である。硝酸及び水の単位モル当たりの潜熱はほぼ等しいことから硝酸をモル数の等しい水に置き換えて解析している。従って MELCOR の解析結果: W_{steam} [kg/s] (対象反応管からの流出蒸気流) から、評価対象の反応管の硝酸及び水の蒸気の流出項は(5.59)及び(5.60)式で求める。流出項は下流側の反応管の流入項に等しい。流出する蒸気流量を水のモル数に換算し、反応管の体積で除すことで濃度に変換し、反応管内の 9 種の化学種のモル濃度の総和: $\sum[X(g)]$ に対する HNO_3 及び H_2O の濃度の比で流出すると仮定して振り分ける。

$$[outH_2O(g)]_i = (W_{steam}/(18 \times V_{tube})) \times ([H_2O(g)]_i / \sum[X(g)]) \quad (5.59)$$

$$[outHNO_3(g)]_i = (W_{steam}/(18 \times V_{tube})) \times ([HNO_3(g)]_i / \sum[X(g)]) \quad (5.60)$$

水及び硝酸以外の化学種: X の流出項は、MELCOR で計算された出口蒸気流を基に (5.61)式で計算され、下流側の反応管の流入項に等しい。 $W_{steam}/(\rho_{steam} V_{tube,i})$ は、反応管 i の気相部体積に対する単位時間に流出する気体の体積との比を表し、それに化学種: X の濃度を乗ずることで単位時間に流出する化学種: X の濃度の減少を表している。

$$[outX(g)]_i = [X(g)]_i W_{steam}/(\rho_{steam} V_{tube,i}) \quad (5.61)$$

また、MELCOR の解析では、ミストが反応管の間を移動する。混合蒸気の飽和温度が 60°C に近い実験ケースではプール水より蒸気及びミスト量のほうが多い。このためミストは液相水として考慮する。ミストに含まれて流出する化学種 X の流出項は、(5.62)式で表され、下流側の反応管の流入項に等しい。 $outW_{ms}$ 及び ρ_{mist} は、それぞれ MELCOR で計算されるミストの流出量 [kg/s] 及び密度 [kg/m³] (水の密度に等しい) である。 $outW_{ms}/(\rho_{mist} V_{cond,i})$ は、反応管 i の凝縮水体積に対する単位時間に流出するミストの体積との比を表し、それに化学種: X の濃度を乗ずることで単位時間にミストとして流出する化学種: X の濃度の減少を表している。

$$[outX(ms)]_i = [X(aq)]_i outW_{ms}/(\rho_{mist} V_{cond,i}) \quad (5.62)$$

5.5 実験の解析結果

4. で示した試験 1 及び試験 2 を対象に MELCOR を用いて実験装置内の熱流動を模擬した。この結果を境界条件として DVODE による化学反応解析を実施した。

(1) 実験体系のモデル化

図 5.4 に実験体系のモデル図を示す。各反応管は、長さ: 0.2 m、直径: 0.1 m の円筒のボリュームで模擬した。入口管及び出口管は、長さ: 0.1 m、直径: 0.1 m の円筒のボリュームで近似した。各ボリュームをつなぐ流路は、直径: 0.085 m とした。主要な解析条件としては、管体内の初期状態は、 60°C の空気 (N_2 : 2.93 kmol/m³, O_2 : 7.32 kmol/m³, 水蒸気はなし) のみで満たされていると仮定した。

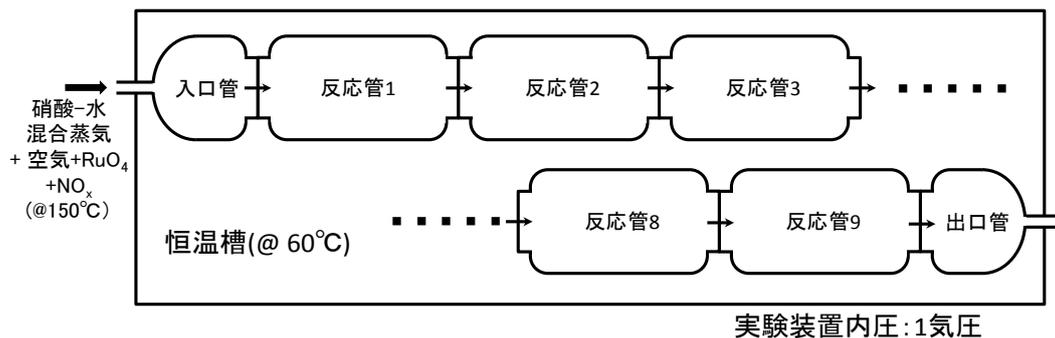


図 5.4 実験体系のモデル図 (参考文献 4)の図 2.1 を一部改変して転載)

(2) 試験 1 の解析

a) MELCOR による熱流動解析

供給硝酸水溶液は、濃度：8.22 mol/L、供給速度：48.5 μ L/min である。掃気用の気体は、空気で 0.43 NL/min(1.92×10^{-2} mol/min)である。NO_x の供給はない。解析の結果、平衡状態では水の分圧：23.5 kPa、硝酸のモル分率： 1.67×10^{-2} であり、飽和温度は約 64 °C と推定される。空気成分である N₂ 及び O₂ は、他の化学種成分に比べ量的に多いため MELCOR の解析では非凝縮気体として考慮しているが、化学変化に伴う濃度変化は解析できない。それ以外の化学種は考慮していない。解析による反応管内の状態量の推定では、温度が最も重要なパラメータの一つである。反応管内の温度、とりわけ気相部の温度は、蒸気と凝縮液の共存状態で気液同温を仮定すれば飽和温度で規定される。冷却で奪われる熱量は、大半は凝縮の潜熱に費やされる。したがって、主要な解析条件の一つとして、実験終了時の各反応管内での凝縮液量が実測値に合うように反応管内面での熱流束を調整した。主要な計算結果を図 5.5 に示す。

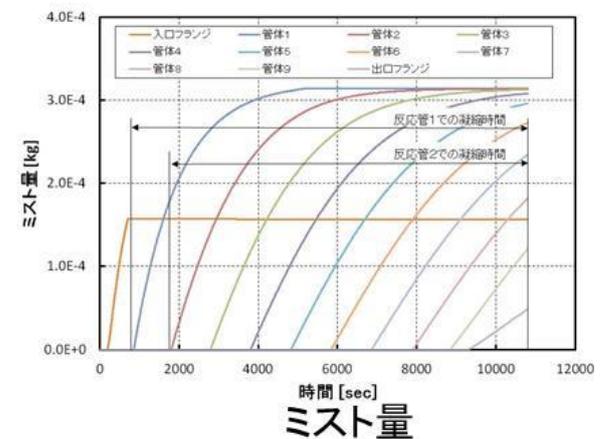
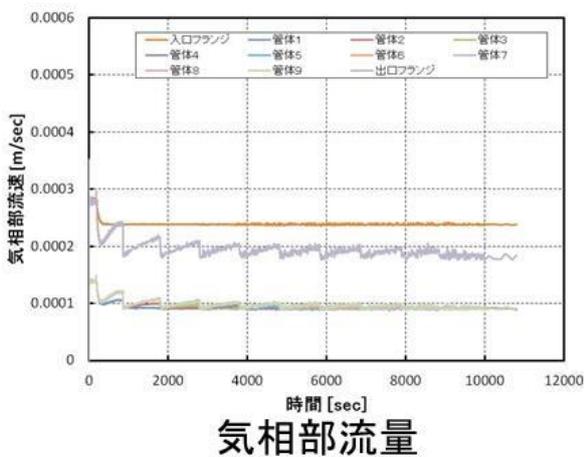
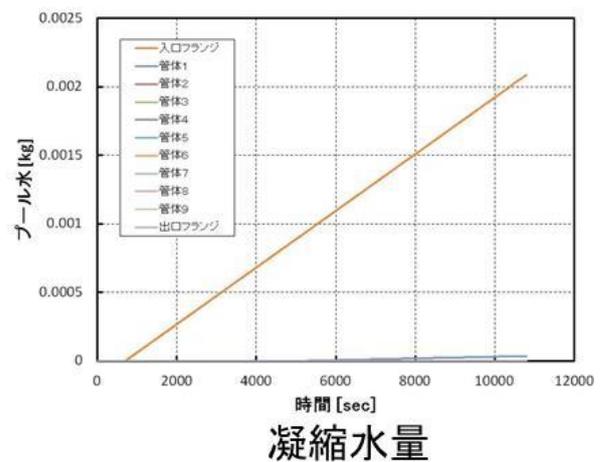
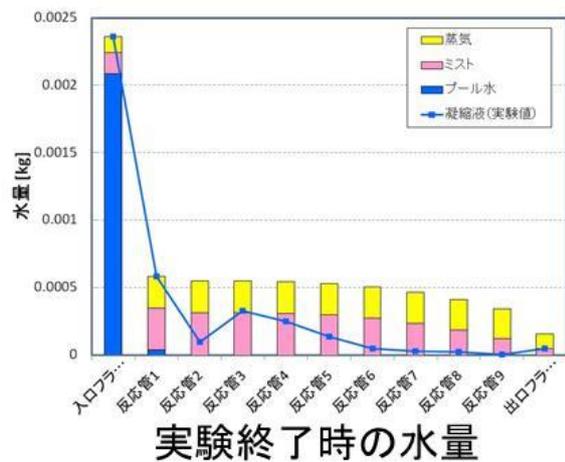


図 5.5 MELCOR による試験 1 の解析結果

b) DVODE による化学反応解析

MELCOR を用いた熱流動解析で得られた各反応管に流入及び流出する蒸気及びミスト流を境界条件として反応管ごとに化学反応解析を実施した。蒸気流は上流側の硝酸蒸気及び水蒸気の実モル分率で分配した ((5.59)及び(5.60)式参照)。試験 1 では、硝酸及び水の混合蒸気の発生を穏やかにする方法を採用しているため NO_x の発生はないと仮定した。硝酸及び水以外の化学種の各反応管への流入 (又は流出) 速度は、流入 (又は流出) 蒸気の体積流量を反応管の体積で除した値に上流側の反応管内の当該化学種の濃度を乗じた値に等しいと仮定した ((5.61)式参照)。解析は、実験体系の上流側から逐次的に実施した。図 5.6 に入口管での解析結果を示す。MELCOR の解析結果から入口管では、実験開始後おおよそ 190 秒で気相部にミストが形成されるため液相での反応は、ミスト生成時点から始まるとした。ミスト形成後のミストに溶解して下流側に移行する各化学種の流量は(5.62)式で計算される。

i) 入口管の解析結果

図 5.6 に入口管の気液相及び気相から液相への移行速度を示す。実験開始後約 100 秒で気相部の各化学種の濃度は一定値に収斂するが、約 190 秒にミストが発生し凝縮が始まると HNO_3 が液相に移行し急激に濃度が低下する。試験 1 では、 NO_x の発生はないので HNO_2 が生じる化学

反応は起こらないため、 HNO_3 、 H_2O 、 N_2 及び O_2 ののみそのまま推移する。このような状態は下流側の反応管でも同様であるため、反応管 1 以降の解析は省略した。

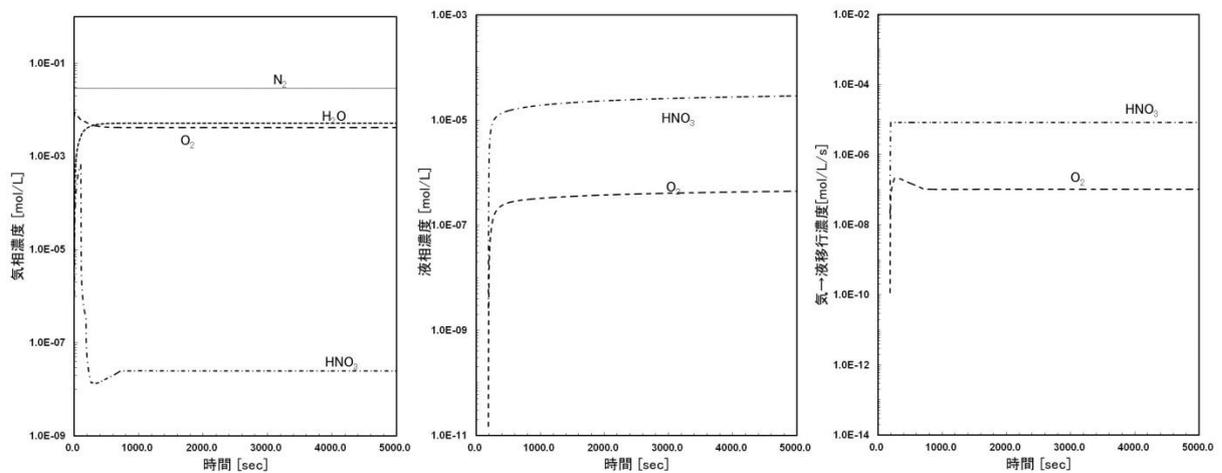


図 5.6 試験 1 での入口管の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化

(3) 試験 2 の解析

a) MELCOR による熱流動解析

主要な計算結果を図 5.7 に示す。供給硝酸水溶液は、濃度：8.22 mol/L、供給速度：77.42 μ L/min である。掃気用の気体は、空気に NO_2 を混合して総量で 0.58 NL/min (2.59×10^{-2} mol/min) である。 NO_2 の供給量は Ru の供給量の 38.3 倍の 2.23×10^{-4} mol/min であり、掃気空気量に比して無視し得る量であることから、試験 1 の解析同様、掃気は全て空気と仮定した。解析の結果、平衡状態では水の分圧：13.0 kPa、硝酸のモル分率： 2.14×10^{-2} であり、飽和温度は約 68 $^{\circ}\text{C}$ と推定される。 NO_2 及び O_2 は、試験 1 と同様に非凝縮気体として考慮している。それ以外の化学種は考慮していない。

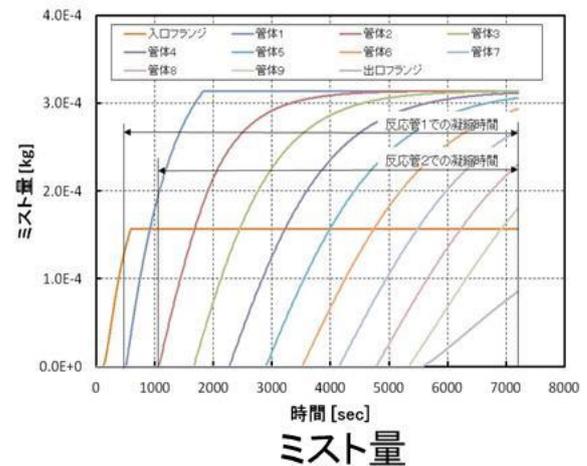
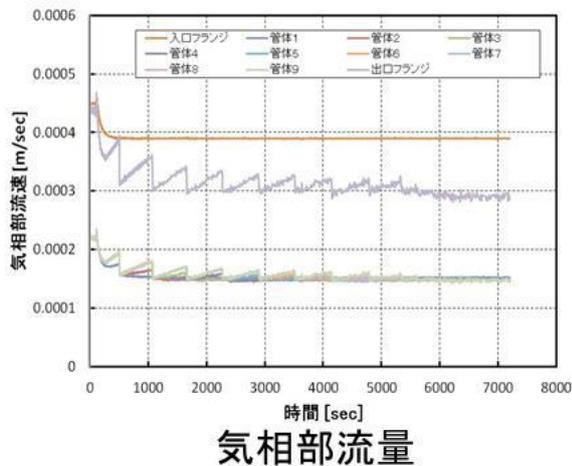
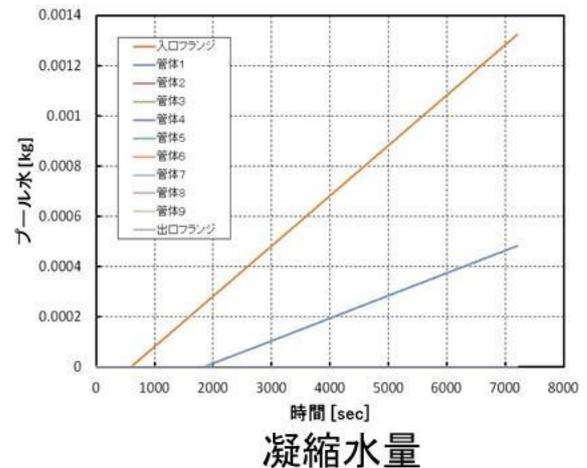
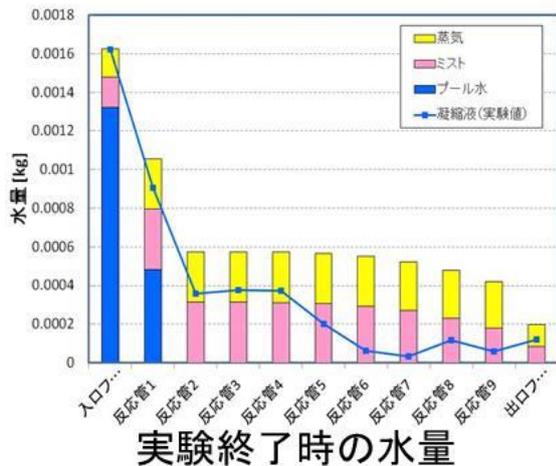


図 5.7 MELCOR による試験 2 の解析結果

b) DVODE による化学反応解析

試験 1 と同様な手順で解析を実施した。試験 2 では掃気の NO_2 を付加している。実験結果に合わせて入口管での流入速度を R_u の供給量の 38.3 倍の $2.23 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ とした。

i) 入口管の解析結果

図 5.8 に入口管の気液各相及び気相から液相への移行速度を示す。実験開始後約 100 秒で気相部の各化学種の濃度は一定値に収斂するが、約 120 秒にミストが発生し凝縮が始まると HNO_3 が液相に移行し急激に濃度が低下する。これにより気相での(5.5)式の平衡が正側に変化し、 HNO_2 が増加する。 HNO_2 が増加すると(5.4)式の平衡が逆側に変化し N_2O_3 が増加し、さらに NO も急増する。一方液相では、凝縮開始以降急激に各化学種の濃度が増加し、特に HNO_3 、 HNO_2 の順で濃度が大きい。反応管 1 で凝縮が始まる 510 秒で出口の蒸気流が減少し、 HNO_3 、 HNO_2 などの濃度が微増する。気相から液相への移行速度は、ほぼ一定値で推移している。

ii) 反応管 1 の解析結果

図 5.9 に反応管 1 の気液各相及び気相から液相への移行速度を示す。入口管と同様に凝縮が始まる 510 秒以降で液相への移行が生じるため、気相部の HNO_3 、 HNO_2 の濃度の減少が顕著である。液相では、 N_2O_4 あるいは NO と NO_2 が結合して生成される N_2O_3 が、さらに H_2O と結合し

て HNO_3 、 HNO_2 に変化する。入口管と同様に、 HNO_3 、 HNO_2 の順で濃度が高い。

iii) 反応管 2 の解析結果

図 5.10 に反応管 2 の気液各相及び気相から液相への移行速度を示す。反応管 2 では 1080 秒に凝縮が始まる。上流側の反応管 1 では 510 秒に凝縮が始まるのでミストが下流の反応管 2 に流れ込むが、510~1080 秒の間ではミストは気化する。そのためミストに含まれて流入した成分は、気相部に加算されるため HNO_2 、 N_2O_4 などは、一次的に増加する。凝縮開始以降、液相では上流の入口管及び反応管 1 と同様に HNO_3 、 HNO_2 が増大するが、上流側に比べて濃度は低い。

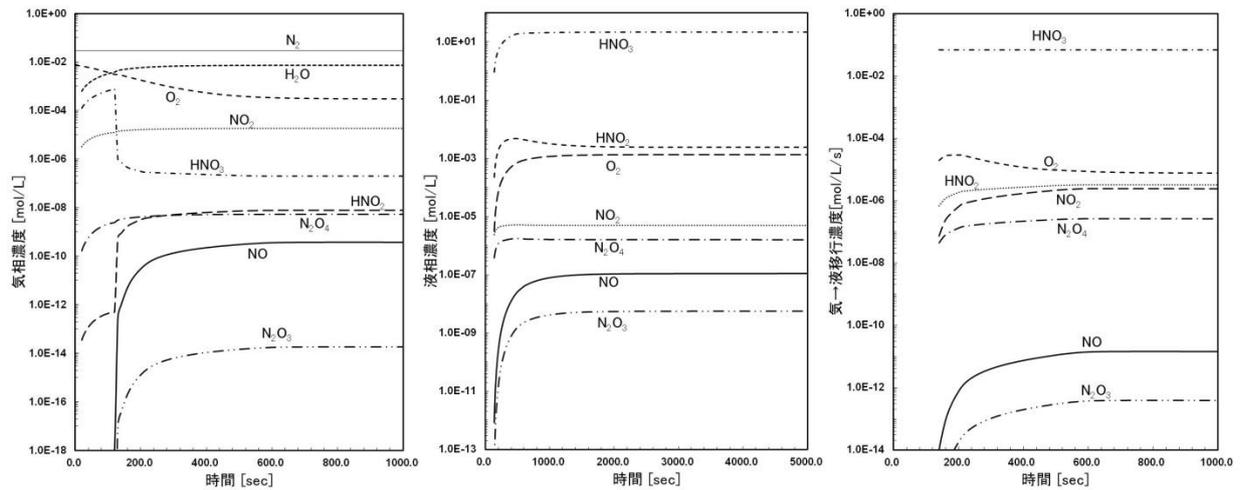


図 5.8 試験 2 での入口管の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化

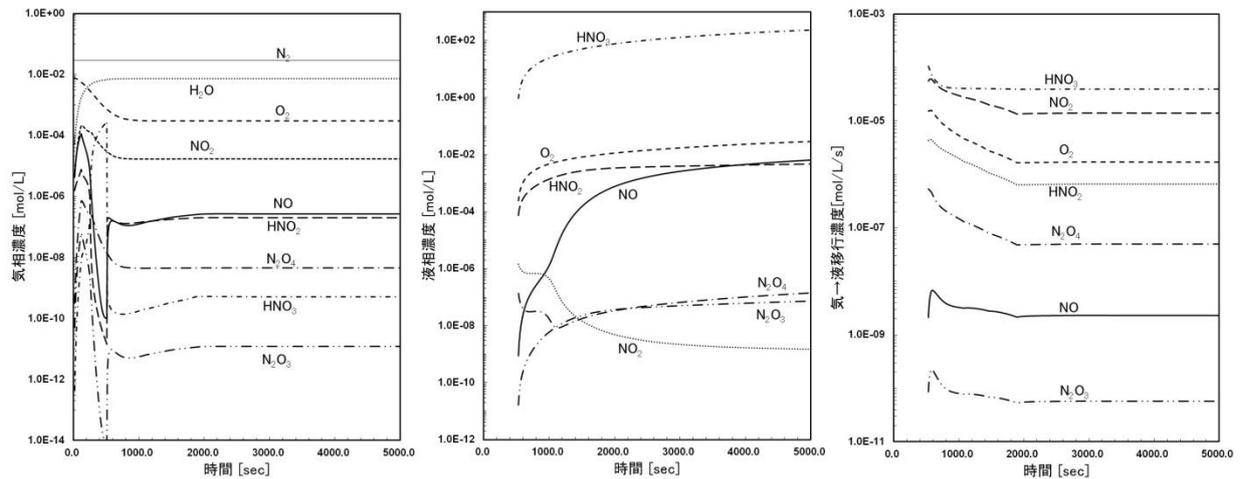


図 5.9 試験 2 での反応管 1 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化

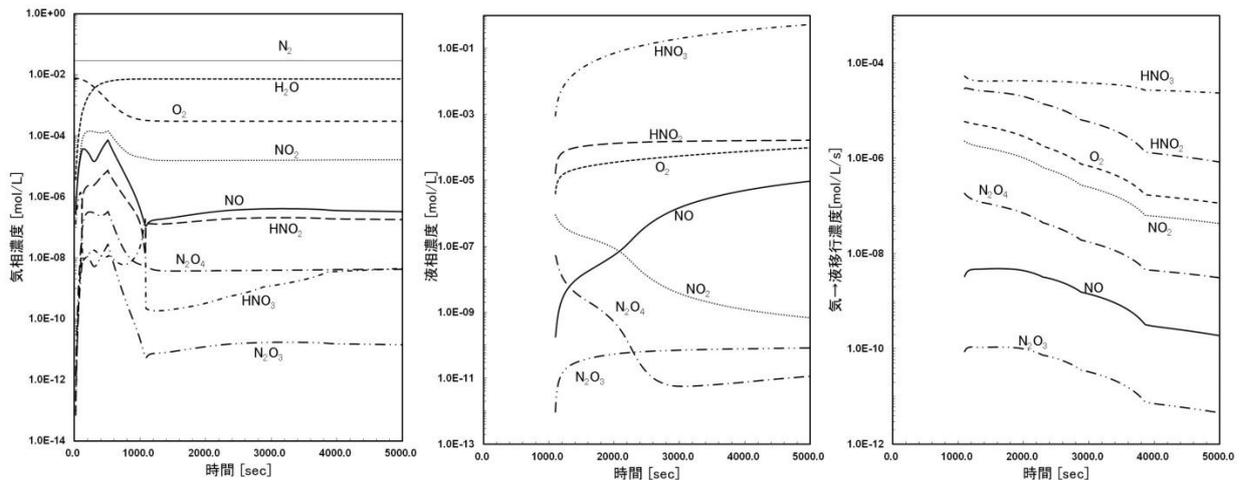


図 5.10 試験 2 での反応管 2 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化

5.6 化学的パラメータの模擬結果に基づく実験データの分析

(1) 回収凝縮液の酸濃度

実験における回収凝縮液の酸濃度は、供給硝酸濃度に近い値が測定されている。液相には HNO_2 も含まれるが電離度が低いので、測定された酸濃度はほぼ HNO_3 濃度に等しいと仮定できる。5.2 (3)で示したように HNO_3 の気相から液相への移行のメカニズムとしては、凝縮と溶解が想定されるが、両者の効果を分離できないため化学反応に係る解析における移行のモデル化では、Henry の法則に従う溶解のみを考慮し、 HNO_3 の直接的な凝縮を考慮していない。このため液相の HNO_3 濃度は実測値と大きく異なる値となったと考えられる。このような液相での HNO_3 濃度の過大評価が HNO_2 濃度に及ぼす影響は、次のような理由から少ないと推察される。

図 5.2 に示すように HNO_3 が含まれる反応式は(5.8)、(5.10)及び(5.11)式であり、 HNO_3 はいずれの反応式においても右辺に存在する。(5.8) 及び(5.11)式は不可逆反応であり、(5.10)は平衡反応としているが、逆方向の反応速度は図 5.2 に示すように $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ と正方向の反応速度に比べて十分に小さいことからほぼ不可逆反応としてよい。このことから液相中の HNO_3 濃度は、 HNO_2 濃度に影響しないと考えられる。

(2) 亜硝酸の生成に係る分析

5.5(2)及び(3)に示したように NO_x の発生が無ければ気液各相で HNO_2 は生成されない。試験 1 では NO_x の発生がないことが確認されているので、両実験での Ru の凝縮水への移行における差異は、 HNO_2 の効果であると推察されるが、その効果の定量化は両実験結果に基づく分析だけでは困難である。

試験 1 及び試験 2 の結果より、高レベル廃液貯槽の蒸発乾固事故での Ru の移行に HNO_2 が大きく影響することが明らかとなった。精度良い Ru のソースターム評価には HNO_2 の効果の定量化が不可欠である。このためには、次の 2 点の課題の解決が望まれる。

- ・ NO_x の付加量を変化させた実験の実施、あるいは、H28 年度に実施された実験条件での HNO_3 水溶液の気化方法における NO_x の発生量の定量化が望まれる。
- ・ ここでの解析では各化学種の気液間の移行をミストでの瞬時の Henry の法則に従う移行を仮定しており、気液間の移行速度の定量化がもう一つの課題である。

参考文献

- 1) J.A. Patwardhan, et al., “Unified Model for NO_x Absorption in Aqueous Alkaline and Dilute Acidic Solutions,” *AIChE J.*, Vol.49, No.11 (2003)
- 2) K.G. Loutet, et al., “Experimental Measurements and Mass Transfer/Reaction Modeling for an Industrial NO_x Absorption Process,” *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011)
- 3) NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2017年12月21日閲覧
- 4) 吉田 一雄 他、“再処理施設の高レベル廃液の蒸発乾固事故での気体状ルテニウムの凝縮水への移行速度に係る相関式の導出”、*JAEA-Research 2017-015* (2017)

6. 高レベル濃縮廃液（模擬廃液）中の共存物質の影響等を踏まえた揮発性 Ru の移行挙動の把握

6.1. 概要

既往の研究¹⁾によると、沸騰初期段階において廃液中に存在する亜硝酸により、揮発性 Ru 化合物の気相への移行が抑制される可能性が示唆されている。放射性実廃液では、放射線分解によって廃液中に亜硝酸が生成される一方で、沸騰により廃液中に存在する亜硝酸は放出されることから、廃液の沸騰が継続している条件下での揮発性 Ru 化合物の気相への移行挙動を、廃液中の亜硝酸量と関連付けて評価するためのデータを取得することが重要と考えられる。そのため、亜硝酸を高レベル濃縮廃液の模擬廃液に添加し、加熱する試験を行い、揮発性 Ru 化合物や亜硝酸の気相への移行挙動に係るデータを取得するための試験を実施した。

6.2. 試験

6.2.1 試験条件

今回実施する試験条件を表 6.1 に示す。試験条件を決定する際、亜硝酸濃度が最も重要なパラメータと考えられる。そのため、亜硝酸濃度を実際の高レベル濃縮廃液における亜硝酸濃度と同等とすることを目標とすることとした。高レベル濃縮廃液中の亜硝酸濃度について文献を調査したところ、化学量論的に高レベル濃縮廃液中の亜硝酸濃度は CEA 試験¹⁾における濃縮液の亜硝酸濃度と同量～4 倍以上と評価できる²⁾とのことから、高レベル濃縮廃液中に含まれる亜硝酸濃度は 0.02～0.1 mol/L 程度であることが推測される。また、東海再処理施設における高レベル廃液中の亜硝酸濃度は約 0.042 mol/L である³⁾とのことであり、この範囲内である。以上のことから、今回の試験では、高レベル濃縮廃液中の亜硝酸濃度を 0.02～0.1 mol/L と想定して、加熱試料中の亜硝酸濃度条件を決定することとした。また加熱条件としては、蒸気流速が 1.3 cm/s になるような加熱密度を基準とした。この蒸気流速 1.3 cm/s は高レベル濃縮廃液の発熱密度 5 W/L の場合において貯槽内を蒸気が上昇する速度である⁴⁾。

今回は、模擬高レベル濃縮廃液（以下、模擬廃液という。）を加熱試料として使用し、亜硝酸濃度を制御しない試験と制御する試験を行った。模擬廃液の組成は文献⁵⁾を参考に決定した。使用した模擬廃液の組成を表 6.2 に示す。加熱試料中の亜硝酸濃度を調整するために、亜硝酸ナトリウムを模擬廃液に添加した。亜硝酸濃度を制御しない試験では、加熱前に亜硝酸ナトリウムを添加した。亜硝酸濃度を制御する試験では、加熱中に亜硝酸ナトリウム水溶液を添加した。この際、添加する亜硝酸ナトリウム水溶液の液量は加熱条件ごとで一定とした。

加熱試料から気相に移行した Ru、Cs（難揮発性元素の代表として選出）元素及び亜硝酸等を回収液（2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液）に通すことで回収し、6.2.4 節で述べる方法を用いて定量した。これは、亜硝酸イオンがアルカリ性溶液内では比較的安定である

ことから、亜硝酸イオンの分解を防ぐことができるためである。また、水酸化ナトリウム濃度が 1 mol/L 以上のとき N_2O_3 の吸収速度が大きくなる⁶⁾ことから、 NO_x 回収効率の向上も見込まれる。

表 6.1 亜硝酸添加試験条件一覧

目標とする亜硝酸濃度	亜硝酸濃度制御	加熱条件	送気条件
0 mol/L	初期濃度を維持するように適宜調整する。	沸騰初期における蒸気の流速が 1.3 cm/s となる加熱条件を基準に複数の条件について行う。	空気を約 1 L/min で送気する。(ガス吸収瓶後ろの流量計で確認)
0.02 mol/L			
0.1 mol/L			
0 mol/L	なし		
0.02 mol/L			

表 6.2 使用した模擬廃液の組成

元素	使用試薬	濃度 [mol/L]
H	HNO_3	2.24
P	H_3PO_4	3.89×10^{-3}
Cr	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	7.00×10^{-3}
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2.59×10^{-2}
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.37×10^{-2}
Rb	RbNO_3	1.55×10^{-2}
Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	3.30×10^{-2}
Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.78×10^{-2}
Zr	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	0.180
Mo	金属 Mo	0.120
Mn	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.00×10^{-2}
Ru	$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$	9.10×10^{-2}
Rh	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	1.45×10^{-2}
Pd	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	4.53×10^{-2}
Ag	AgNO_3	2.09×10^{-3}
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.50×10^{-3}
Sn	SnO_2	2.40×10^{-3}
Sb	Sb_2O_3	7.10×10^{-4}
Te	TeO_2	1.59×10^{-2}
Cs	CsNO_3	6.60×10^{-2}
Ba	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	3.23×10^{-2}
La	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.96×10^{-2}
Ce	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.100
Pr	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.00×10^{-2}
Nd	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.63×10^{-2}
Sm	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.80×10^{-2}
Eu	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.47×10^{-3}
Gd	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.00×10^{-2}

6.2.2 試験装置

試験装置として、図 6.1 に示す亜硝酸添加試験装置を用いた。本試験における条件と装置の概要を表 6.3 に示す。本装置では加熱試料をオイルバスにより加熱し、それにより発生した Ru、Cs、亜硝酸等をポンプを用いて送気することより回収液まで移行させ、回収した。送気するガスはシリカゲルにより乾燥させた空気で、送気流量は流量計で測定した。加熱容器と回収容器間の配管での凝縮を防ぐため、配管を加熱した。回収液が高温になることによる亜硝酸の分解を防止するため、回収容器をチラー内に設置し水により冷却した。加熱試料と回収液をサンプル試料とするため、加熱容器と回収容器にそれぞれサンプリング用口を設けた。加熱容器には亜硝酸ナトリウム水溶液を添加するための亜硝酸ナトリウム水溶液供給口も設けてあり、亜硝酸濃度を制御する試験において使用した。加熱中の亜硝酸ナトリウム水溶液の添加はシリンジポンプを用いて行った。加熱試料の温度と加熱容器内気相の温度を測定できるように熱電対を設置した。

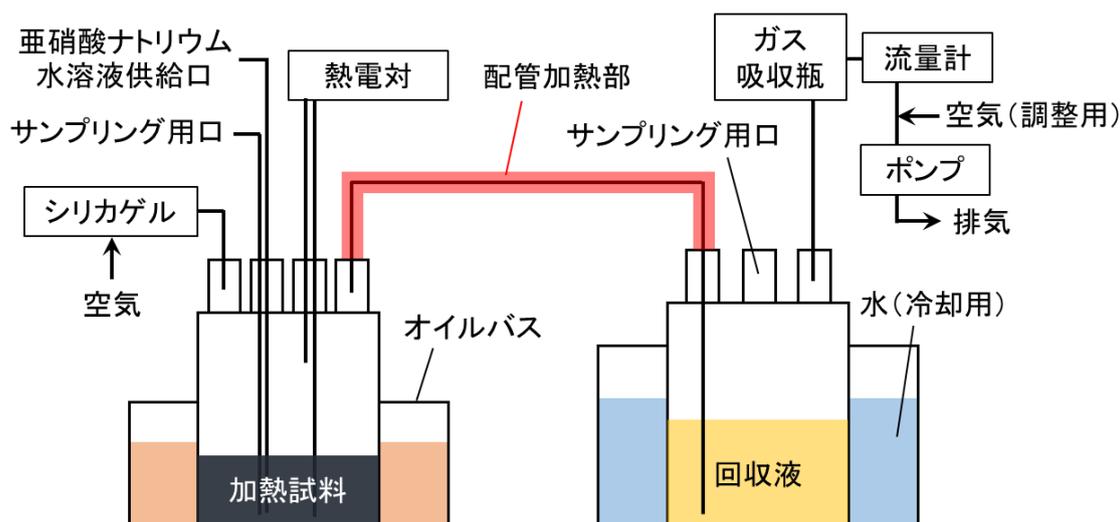


図 6.1 亜硝酸添加試験装置の概略図

表 6.3 亜硝酸添加試験における試験条件と装置の概要

加熱試料	模擬廃液。または、模擬廃液に亜硝酸ナトリウムを加えた溶液。
回収液	2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を使用。
加熱容器	加熱試料を入れ、オイルバス内に設置する。 500 mL セパラブルフラスコ（内径 85 mm、ホウケイ酸ガラス製）を使用。
回収容器	回収液を入れ、水を張ったチラー内に設置する。 1,000 mL セパラブルフラスコ（ホウケイ酸ガラス製）を使用。
加熱機器	オイルバスを使用。オイル温度は 160°C、または 180°C に設定。
冷却機器	チラーを使用。水の温度は 10°C に設定。 テフロンチューブまたはシリコンチューブを使用。
配管	加熱容器と回収容器間の配管はテフロンチューブを用い、配管外部からリボンヒータにより 120°C 程度に加熱。
温度計測	熱電対を用い、加熱試料温度と加熱容器内気相の温度を測定。
送気	シリカゲルにより乾燥させた空気をポンプにより送気。 流量計の測定値を 1 L/min 程度に適宜調整。

6.2.3 試験方法

加熱試料 200 mL を入れた加熱容器をオイルバス内に、回収液 500 mL を入れた回収容器をチラー内に設置した。チラーの水の温度が 10°C、配管加熱部の温度が 120°C となったらポンプを起動し、送気ガス流量を 1 L/min に調整し、オイルバスによる加熱を開始した。試験中は加熱試料と回収液を経時的にサンプリング（加熱開始から約 20 分で沸騰するため、20 分から 5 分間隔で行った。）した。1 回のサンプリングにおける加熱試料でのサンプル量は 1 mL 程度、回収液のサンプル量は 2 mL とした。サンプリングした加熱試料のうち、0.1 mL を速やかにスルファニル酸を含む塩酸水溶液に入れ混合した。これは、サンプル試料中の亜硝酸イオンをスルファニル酸でジアゾ化することにより、亜硝酸濃度の減少を防ぐためである。試験後、加熱容器と回収容器間の配管を純水と Ru 溶出液（5 g/L ペルオキシ二硫酸カリウムを含む 0.2 mol/L 水酸化カリウム水溶液）により洗浄し、配管内部に付着した Ru、Cs 等を回収した（これにより得た水溶液を配管洗浄液という。）。

6.2.4 分析方法

(1) 亜硝酸濃度測定 (加熱試料、回収液)

亜硝酸濃度の定量方法は、JIS 規格のナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (JIS K 0102 2013 43) に準じた。サンプル試料中の亜硝酸イオンをスルファニル酸と塩酸によりジアゾ化し、ナフチルエチレンジアミンとのカップリング反応によりアゾ化合物を生成させた。この生成物による約 540 nm における吸光度を UV-vis により測定した。

(2) 元素濃度測定 (加熱試料、回収液、配管洗浄液)

Ru、Cs、Zr の元素濃度は ICP-MS により定量した。Ru は本研究の目的である移行挙動を確認するためであり、Cs はその対照として難揮発性元素の代表として定量した。また、Zr 濃度は 6.2.4 (3)における酸濃度測定における定量に使用するためである。

(3) 硝酸濃度測定 (加熱試料)

加熱試料の硝酸濃度の測定のため、自動滴定装置を使用し、サンプル試料中の酸濃度を測定した。測定の際、緩衝剤としてシュウ酸アンモニウムを用いた。このためサンプル試料中の Zr が錯体を形成し、Zr 濃度の 2 倍分酸濃度が低下するため、定量した Zr 濃度により補正を行った。これにより得られた酸濃度から亜硝酸濃度を差し引き、加熱試料中の硝酸濃度とした。

(4) 硝酸濃度測定 (回収液)

回収液の硝酸濃度の定量方法は JIS 規格の銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (JIS K 0102 2013 43.2.3) に準じた。この方法は溶液中に存在する硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元し、亜硝酸イオンとして定量する方法である。そのため、適度に希釈したサンプル試料を銅・カドミウムカラムに通して得られた試料を 6.2.4 (1)と同様に測定し、得られた濃度から 6.2.4 (1)で測定した亜硝酸イオン濃度を差し引き、サンプル試料中に存在する硝酸濃度とした。

6.2.5 試験結果及び考察

実施した試験は、亜硝酸濃度制御ありの試験 6Run と亜硝酸制御なしの試験 4Run である。各試験における試験番号と試験条件の一覧を表 6.4 に示す。

表 6.4 実施した各試験の番号と条件一覧

試験番号	目標とする亜硝酸濃度	亜硝酸濃度制御	添加した亜硝酸ナトリウムの水溶液濃度または量	加熱温度
160-B	—	試験開始時からシリンジポンプを用いて亜硝酸ナトリウム水溶液（または純水）を連続的に添加（0.6 mL/min）。	—	160℃
160-0.02	0.02 mol/L		0～20min: 1.2 mol/L 20～60min: 0.48 mol/L 60min～: 0.23 mol/L	
160-0.1	0.1 mol/L		0～20min: 7.7 mol/L 20～60min: 3.9 mol/L 60min～: 1.2 mol/L	
180-B	—	試験開始時からシリンジポンプを用いて亜硝酸ナトリウム水溶液（または純水）を連続的に添加（1.5 mL/min）。	—	180℃
180-0.02	0.02 mol/L		0～20min: 0.50 mol/L 20～60min: 0.22 mol/L 60min～: 0.12 mol/L	
180-0.1	0.1 mol/L		0～20min: 2.9 mol/L 20min～: 1.4 mol/L	
160-B_NC	—	—	—	160℃
160-0.02_NC	0.02 mol/L		1 g-NaNO ₂ /200 mL-模擬廃液	
180-B_NC	—		—	180℃
180-0.02_NC	0.02 mol/L		1 g-NaNO ₂ /200 mL-模擬廃液	

(1) 蒸気流速

1) 亜硝酸濃度制御ありの試験

測定した加熱試料中の Cs 濃度を元に、加熱試料と回収液の液量を計算した。その結果を図 6.2、図 6.3 に示す。加熱試料の液量は(6.1)式により計算した。これは、加熱試料の水分の蒸発による減少分を Cs 濃度から計算し、サンプリングと水溶液添加による効果を考慮したものである。ここで、加熱試料中の Cs 量に比べ、移行する Cs 量は小さいため、移行による Cs 濃度の変化はないと考えた。また、回収液の液量は(6.2)式により計算した。これは、加熱試料液量の減少分が回収液に移行したと仮定し、サンプリングと水溶液添加による効果を考慮したものである。

加熱試料液量は時間とともに減少し、回収液は時間とともに増加していった。加熱条件が 160℃ と 180℃ の試験では回収液液量に明確な違いが見られた。

$$Vh_n = (Vh_{n-1} \cdot x_{n-1}) \frac{C_{n-1}}{C_n} \quad (6.1)$$

$$Vc_n = Vc_{n-1} \cdot y_{n-1} + (Vh_n - Vh_{n-1}) + a_n \quad (6.2)$$

- V_{h_n} : n 回目のサンプリング時における加熱試料液量 [L]
 x_n : n 回目にサンプリングした加熱試料サンプル量 [L]
 C_n : n 回目にサンプリングした加熱試料中の C_s 濃度 [mol/L]
 V_{c_n} : n 回目のサンプリング時における回収液液量 [L]
 y_n : n 回目にサンプリングした回収液サンプル量 [L]
 a_n : n-1 回目から n 回目のサンプリングの間に加熱試料に添加した水溶液液量 [L]

また、水分の移行速度、蒸気流速、移行 NO_x 量、 NO_x の蒸気に対する体積割合を計算して表 6.5 に示す。水分の移行速度は、経過時間 20~90 min の間において移行した液量を時間で割って計算した。蒸気流速は、水分が全て 110°C の水蒸気として移行したと仮定し、単位時間当たりの移行体積量を加熱試料の表面積で割ることにより求めた。また、回収液で捕集した NO_x の濃度と液量から移行 NO_x 量を計算した。そして、 NO_x についても 110°C のガスとして移行すると仮定した場合、移行した蒸気量に対しての NO_x の体積割合を計算した。加熱温度が 160°C の試験での蒸気流速はおよそ 1.3 cm/s となり、目標とする加熱条件と一致した。一方、180°C での蒸気流速は 160°C に比べて 1.5 倍程度となった。

移行した NO_x 量は 160°C、180°C とともに添加した亜硝酸ナトリウム水溶液の濃度が高いほど大きくなった。また、亜硝酸ナトリウム水溶液を加熱試料に添加することによって発生する NO_x ガスの量は、ガスの体積のみで考えると、沸騰に伴う蒸気量よりも小さいと考えられる。

表 6.5 各試験における蒸気流速と移行 NO_x 量

試験番号	水分の移行速度 [mL/min]	蒸気流速 [cm/s]	移行 NO_x 量 [mmol]	NO_x ガスの 体積割合 [%]
160-B	2.39	1.23	54	0.45
160-0.02	2.29	1.17	67	0.58
160-0.1	2.47	1.26	206	1.67
180-B	3.45	1.77	73	0.42
180-0.02	3.51	1.80	87	0.49
180-0.1	3.79	1.94	261	1.38

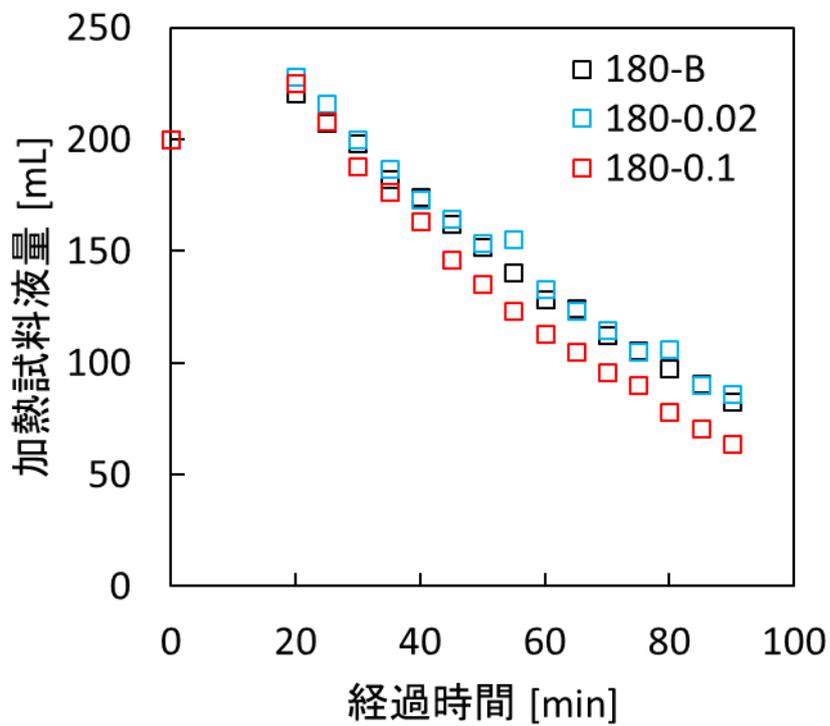
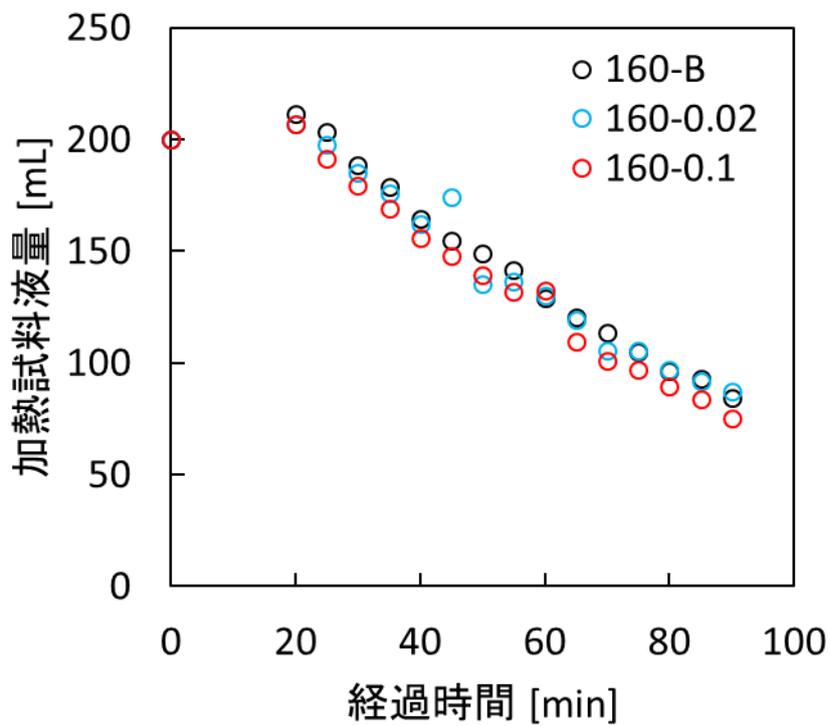


図 6.2 加熱試料の液量（亜硝酸濃度制御あり）

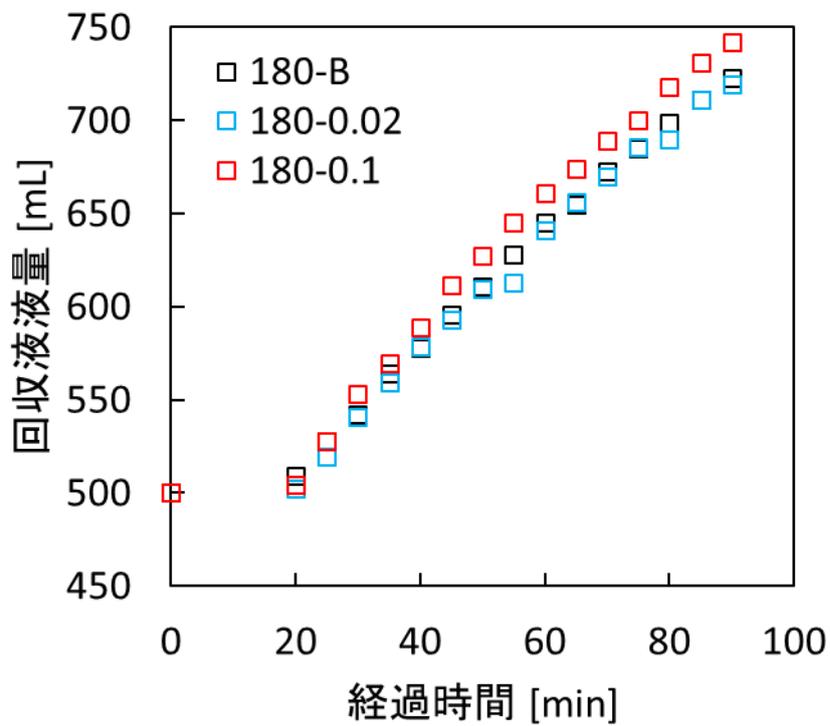
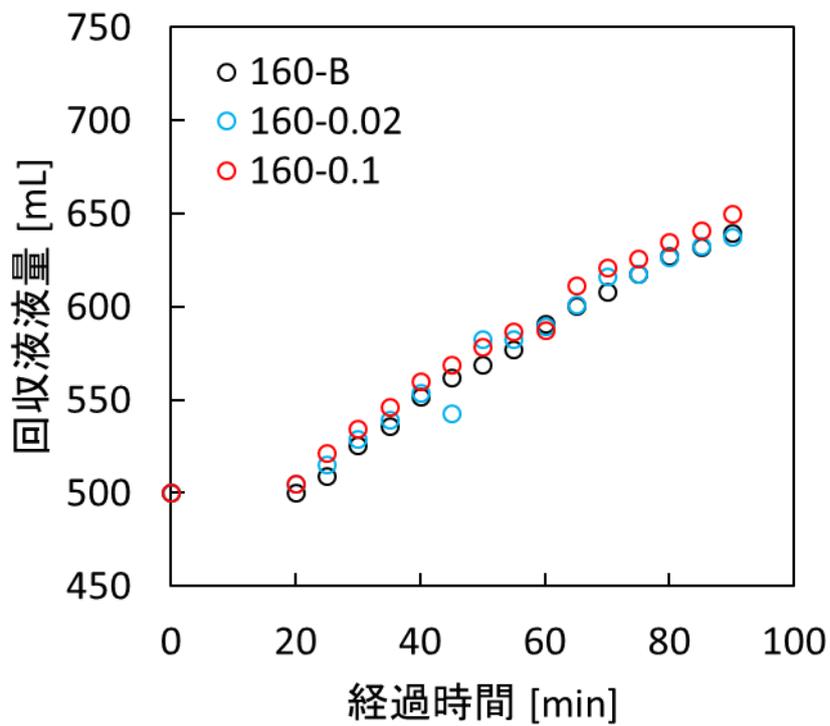


図 6.3 回収液の液量（亜硝酸濃度制御あり）

2) 亜硝酸濃度制御なしの試験

1)の亜硝酸濃度制御ありの試験と同様に、加熱試料と回収液の液量を計算した。その結果を図 6.4、図 6.5 に示す。水溶液の添加がないため、1)よりも加熱試料液量の減少が早い結果が得られた。

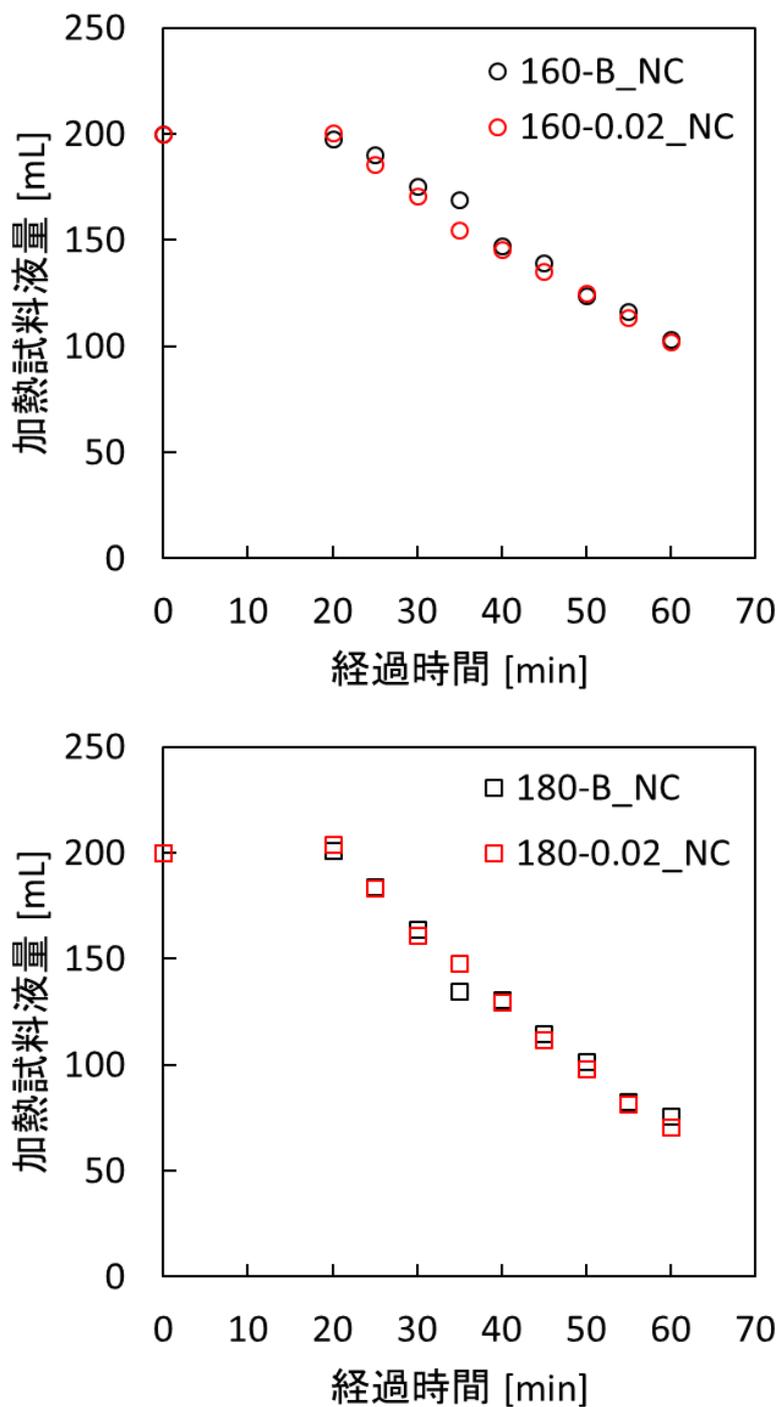


図 6.4 加熱試料の液量（亜硝酸濃度制御なし）

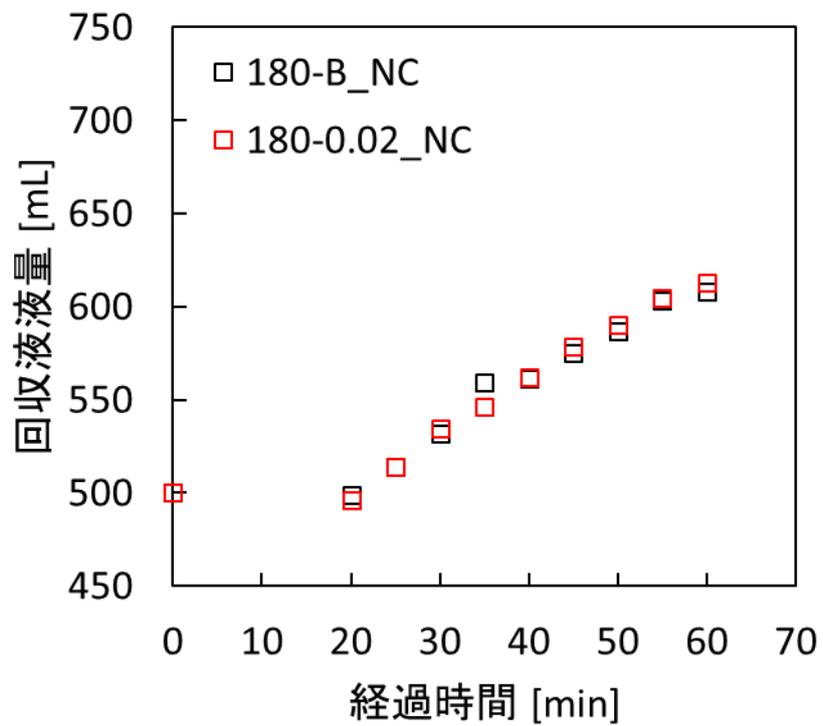
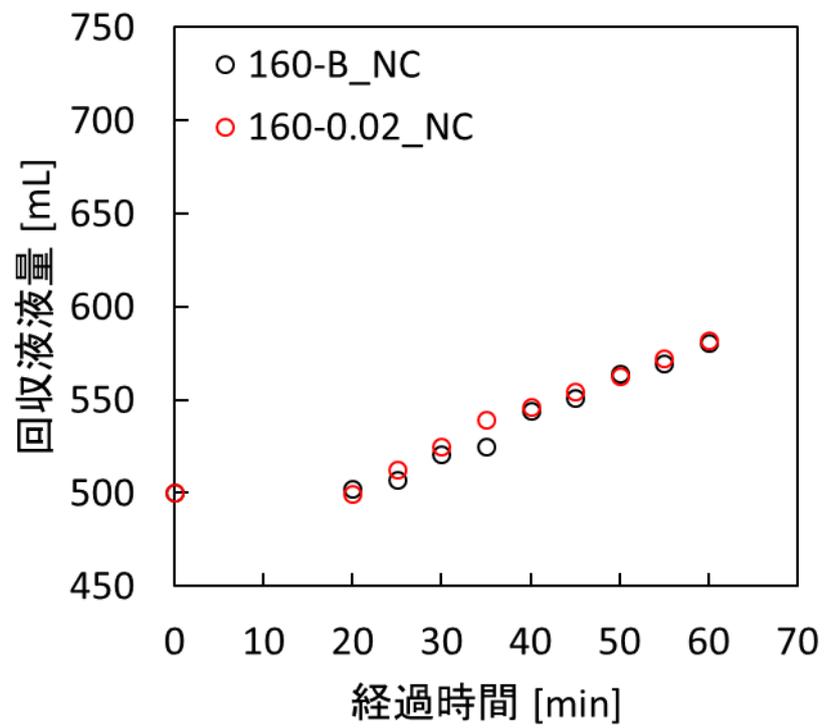


図 6.5 回収液の液量（亜硝酸濃度制御なし）

(2) 亜硝酸濃度

1) 亜硝酸濃度制御ありの試験

測定した加熱試料と回収液中の亜硝酸濃度を図 6.6、図 6.7 に示す。180-0.1 試験を除き、ほぼ目標とする亜硝酸濃度を維持できている。なお、180-0.1 試験では、添加した亜硝酸が急激に分解されるため、亜硝酸濃度を目標とした 0.1 mol/L まで、高めることができず、約 0.05~0.09 mol/L の範囲となった。

水のみを連続的に加熱試料に添加した 160-B 及び 180-B 試験では、加熱試料中の亜硝酸濃度は低く (3×10^{-3} mol/L 程度)、かつ、一定で推移した。また、回収液中の亜硝酸濃度はいずれの試験においても増加しており、特に図 6.7 のうち、160-B の 60 min 前後における亜硝酸濃度が増加する傾きの変化から、添加した水溶液中の亜硝酸濃度が高いほど亜硝酸の分解が早く起こると考えられる。

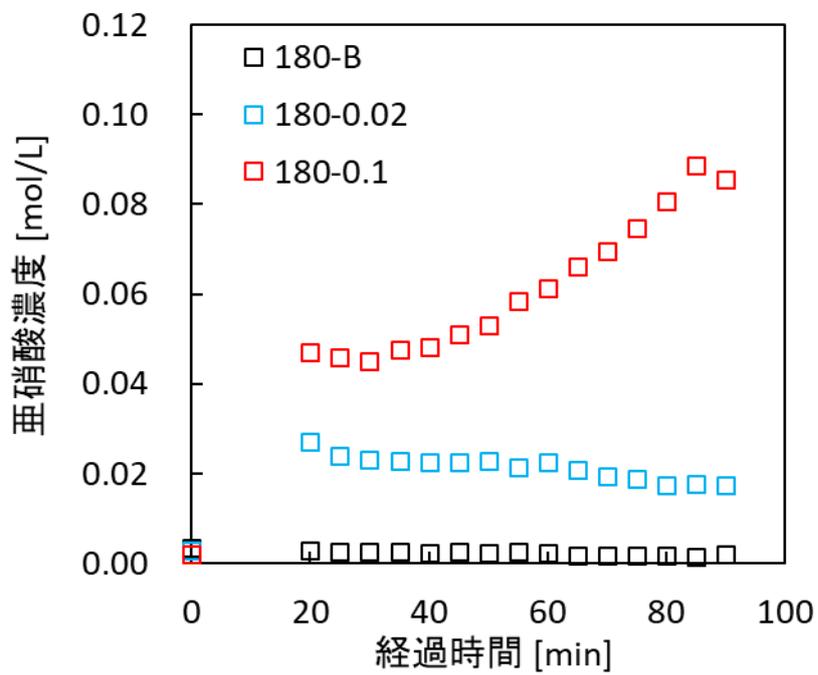
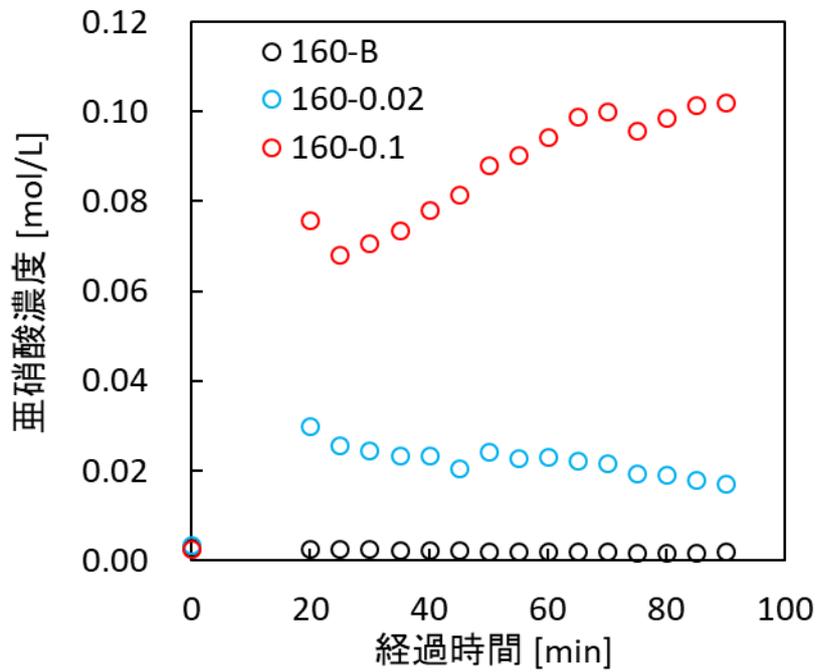


図 6.6 加熱試料中の亜硝酸濃度（亜硝酸濃度制御あり）

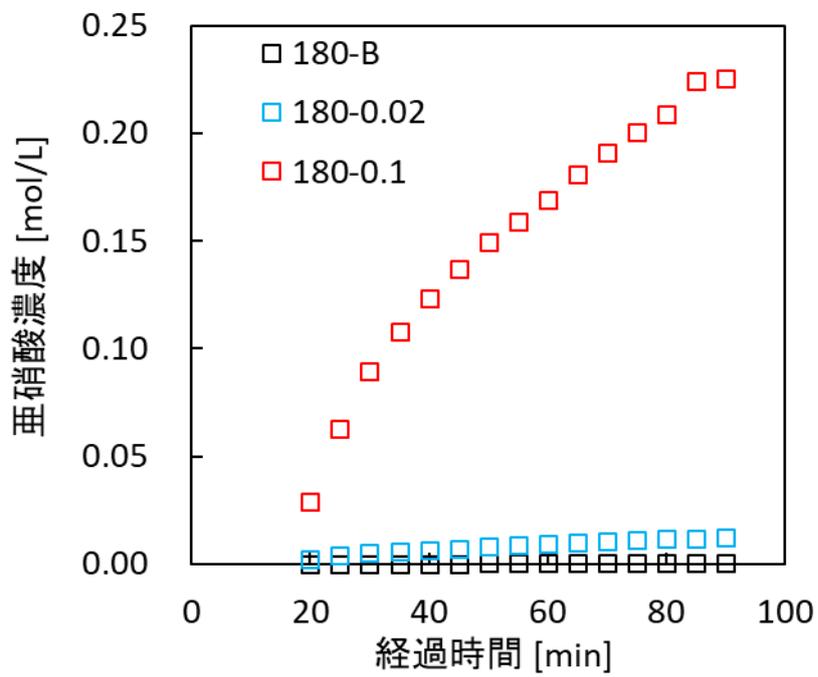
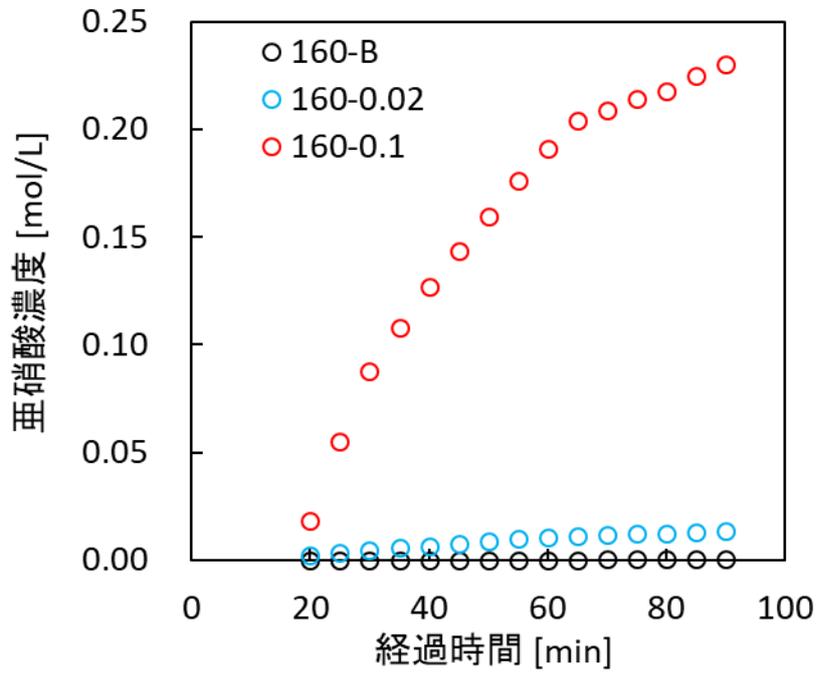


図 6.7 回収液中の亜硝酸濃度（亜硝酸濃度制御あり）

2) 亜硝酸濃度制御なしの試験

測定した加熱試料と回収液中の亜硝酸濃度を図 6.8、図 6.9 に示す。加熱温度によらず、加熱試料中の亜硝酸濃度は、亜硝酸ナトリウムを添加した直後から急速に低下し、その後低下の割合を減じながら低下を続けた。その結果、25 分以降では、目標とした亜硝酸濃度よりも低い値となった。これは、1)で述べた亜硝酸濃度制御ありの試験と異なり、試験開始前のみ亜硝酸ナトリウムを加熱試料に添加したため、時間の経過とともに加熱試料中で徐々に亜硝酸が分解したためと考えられる。一方、図 6.9 に示すように回収液中の亜硝酸濃度は時間とともに増加した。これは、加熱試料中で亜硝酸が分解することで発生した NO_x が回収液中に溶解したためであると考えられる。

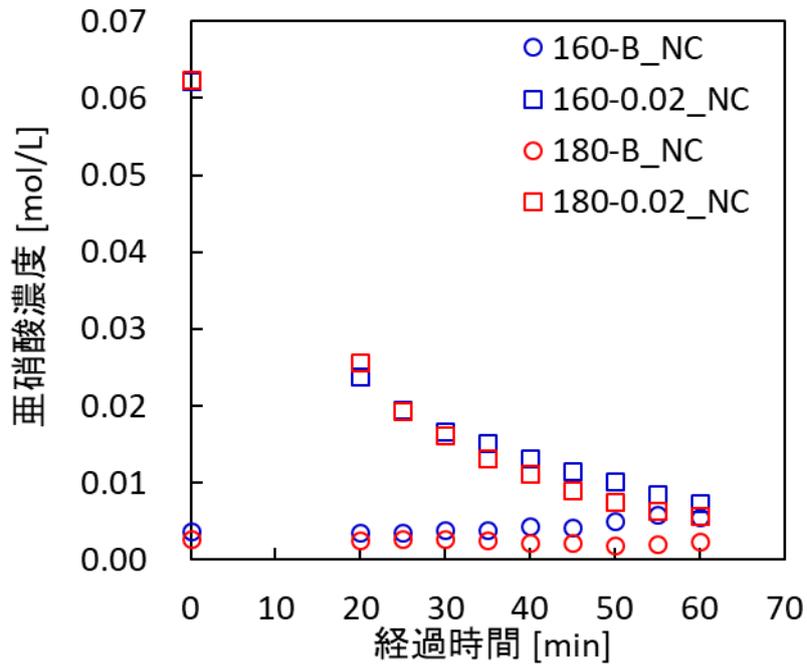


図 6.8 加熱試料中の亜硝酸濃度（亜硝酸濃度制御なし）

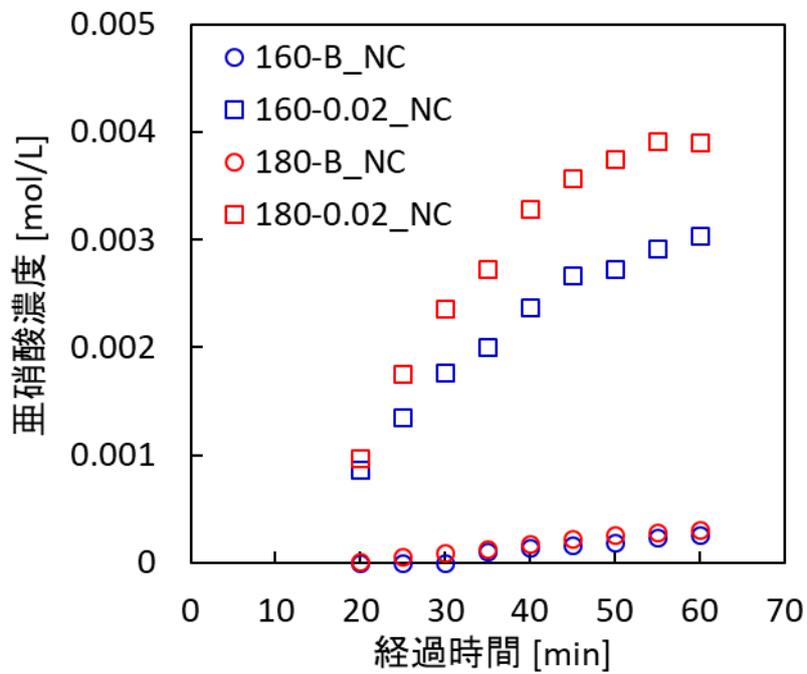


図 6.9 回収液中の亜硝酸濃度（亜硝酸濃度制御なし）

(3) 硝酸濃度

1) 亜硝酸濃度制御ありの試験

測定した加熱試料中の硝酸濃度を図 6.10 に示す。亜硝酸濃度制御ありの試験の内、亜硝酸添加なしの場合(160-B 及び 180-B)と亜硝酸濃度が 0.02 mol/L(160-0.02 及び 180-0.02) の場合では、加熱試料中の硝酸濃度は単調増加していくのに対し、亜硝酸濃度が 0.1 mol/L の場合(160-0.1 及び 180-0.1) ではほぼ一定であった。亜硝酸濃度が 0.02 mol/L の場合の硝酸濃度の増加は、亜硝酸添加なしの場合に比べて若干緩やかであった。加熱試料中の硝酸は、加熱に伴う濃縮によって濃度が上昇する。一方、硝酸は亜硝酸との反応によって分解される。亜硝酸濃度が 0.1 mol/L の場合では、後者の効果が大きかったため濃縮が進んでも硝酸濃度の上昇は生じなかったものと考えられる。

試験終了時の回収液中の亜硝酸濃度と硝酸濃度、及び、亜硝酸と硝酸の合計に対する亜硝酸の割合を表 6.6 に示す。ここで、回収液で回収した亜硝酸と硝酸を、加熱試料から移行した NO_x 成分と考えた。加熱試料への亜硝酸添加なしの場合では、移行した NO_x 成分の 99%以上が硝酸として検出されたが、添加ありの場合では、亜硝酸の割合が大きく上昇した。加熱試料中の硝酸濃度は亜硝酸濃度と比較すると、亜硝酸添加なしで 1000 倍程度、亜硝酸濃度 0.1 mol/L で 20 倍以上と高いため、亜硝酸ナトリウムを添加することによる亜硝酸の割合の上昇は、移行する NO_x ガス量が大幅に増加した結果であると考えられる。

表 6.6 各試験終了時における回収液中の亜硝酸濃度と硝酸濃度

試験番号	亜硝酸濃度 [mol/L]	硝酸濃度 [mol/L]	亜硝酸の割合 [%]
160-B	2.90E-04	8.37E-02	0.3
160-0.02	1.40E-02	9.13E-02	13.3
160-0.1	2.29E-01	8.82E-02	72.2
180-B	4.16E-04	1.01E-01	0.4
180-0.02	1.25E-02	1.08E-01	10.4
180-0.1	2.29E-01	1.24E-01	65.0

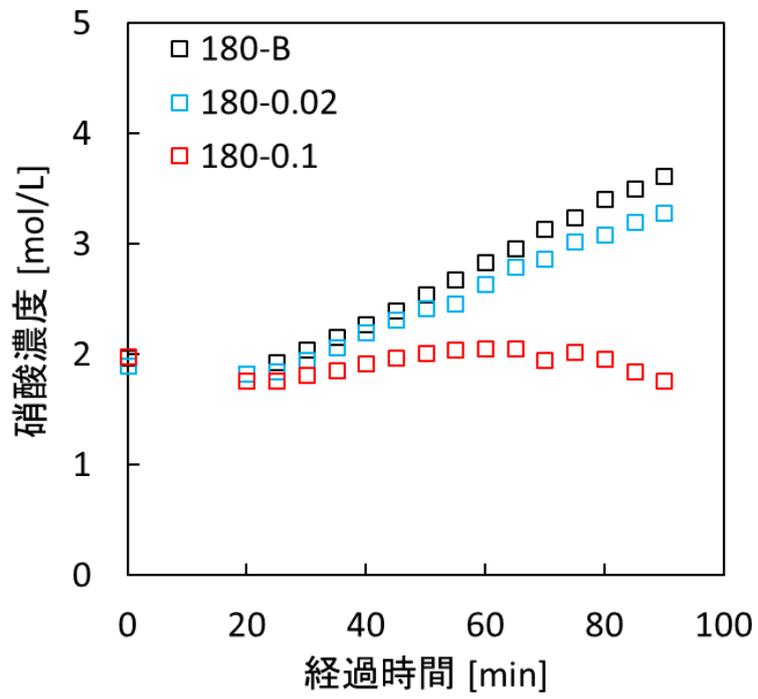
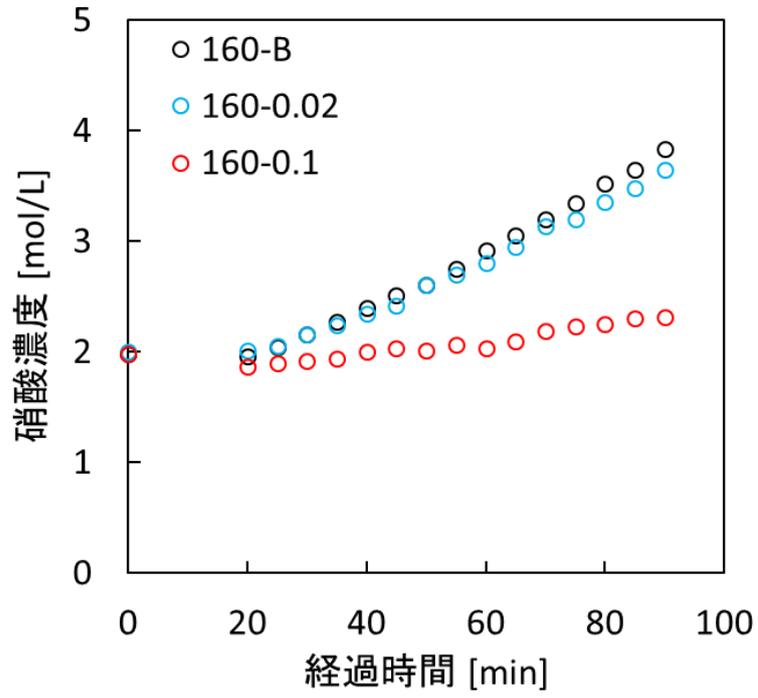


図 6.10 加熱試料中の硝酸濃度（亜硝酸濃度制御あり）

2) 亜硝酸濃度制御なしの試験

測定した加熱試料中の硝酸濃度を図 6.11 に示す。時間の経過とともに、硝酸濃度が増加していく傾向が見られた。1)の亜硝酸添加なしの場合に比べて水分の添加がないため、濃縮が早く進むことがわかる。また、亜硝酸濃度制御なしの試験においては、亜硝酸ナトリウムの添加の有無による硝酸濃度の有意な違いは確認できなかった。これは、添加した亜硝酸ナトリウムの量が少なかったこと以外に、添加したタイミングが高温でなかった（常温の模擬廃液に亜硝酸ナトリウムを添加した。）ことが要因のひとつとなった可能性がある。

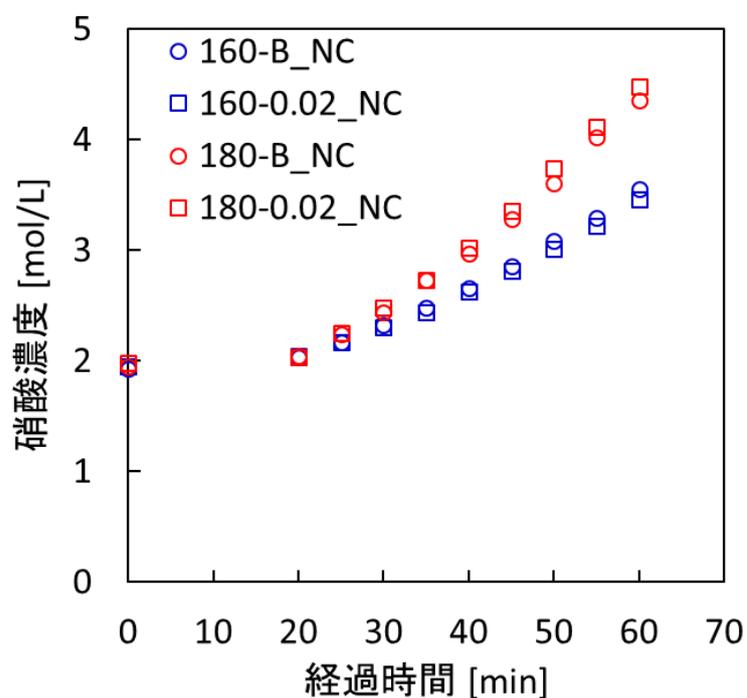


図 6.11 加熱試料中の硝酸濃度（亜硝酸濃度制御なし）

(4) 移行元素量

1) 亜硝酸濃度制御ありの試験

加熱試料から移行した各元素のうち、回収液中の元素濃度から評価した各元素の回収液への移行割合を(6.3)式のように計算し、図 6.12 に示す。回収液中の元素量は、試験終了時の回収液中の元素濃度と回収液液量を掛け合わせて計算した。亜硝酸添加なしの場合(160-B 及び 180-B) では、沸騰開始直後から Cs に対して Ru の回収液への移行割合が大きく増加する傾向が見られた。亜硝酸濃度が約 0.02 mol/L の場合(160-0.02 及び 180-0.02) では、添加なしの場合に比べて遅れて Ru と Cs の差が徐々に Ru が大きく増加していく傾向が見られた。亜硝酸濃度が約 0.1 mol/L の場合(160-0.1 及び 180-0.1) では、Ru と Cs の移行割合はほぼ同じであった。

$$(\text{回収液への移行割合}) = \frac{(\text{回収液中の元素量})}{(\text{加熱前加熱試料中の元素量})} \quad (6.3)$$

各元素の加熱試料から気相へ放出されるメカニズムとしては、沸騰や NO_x ガス発生に伴い生成する気泡の液表面での破裂による飛沫同伴や、放出される化合物自身が有する揮発性に基づくガス化等が考えられる。このうち Cs 等の難揮発性元素は、飛沫として気相中に放出され加熱によりエアロゾル化して配管中を移行する。このように生成したエアロゾルは、重力や気相と配管内壁温度間の温度差に基づく熱泳動、さらに、蒸気の凝縮に伴う拡散泳動等の効果によって配管内壁へ沈着しながら移行する。一方、Ru は、このような飛沫としての放出・移行挙動に加えて、溶液中の硝酸により酸化されて揮発性化合物 (RuO₄) のガスとしても放出され移行する。2 章で言及しているように、RuO₄ は同伴する硝酸含有水蒸気中の硝酸濃度が比較的高い場合には安定して移行するが、硝酸が含まれない場合、かつ、120℃の温度条件下では、短時間で配管内壁面上で反応し沈着することが報告されている⁷⁾。

このように、各元素の配管沈着や回収液への移行割合は、同伴する気相条件や温度条件によって影響を受けるため、図 6.12 に示した回収液への移行割合だけでは加熱試料から気相に移行した全移行割合の大小は表現できない。図 6.10 に示したように、加熱試料中の亜硝酸濃度が約 0.1 mol/L の場合(160-0.1 及び 180-0.1) を除いては、加熱試料の沸騰継続に伴って、加熱試料中の硝酸の濃縮が進む。そのような条件では、上述のように気相へ移行する Ru の内、ガス状として気相へ移行する割合が徐々に増加する。また、加熱試料からは硝酸を含有した水蒸気も気相へ放出されるようになるため、ガス状として気相へ移行した Ru は、飛沫同伴により放出されたミストあるいはエアロゾル状の物質と比べて、回収液で回収される割合が相対的に高くなることが予想される。

これらの点を考慮すると、図 6.12 では、試験毎の Ru 及び Cs が示す移行割合の変化の状況を比較することによって、Ru のガス化による移行割合の増加が生じるタイミングの比較

検討を行えることになるものと考えられる。図 6.12 の結果では、加熱温度が 160℃及び 180℃のいずれの条件でも、亜硝酸濃度が約 0.1 mol/L の場合 (160-0.1 及び 180-0.1) では Ru と Cs の回収液への移行割合に差がなく、他の条件では、Ru の回収液への移行割合が Cs の値よりも大きくなり始める時間は加熱試料中の亜硝酸濃度が高くなるにしたがって遅くなっている。このことは、加熱試料中の亜硝酸の存在によって、ガス状 Ru の発生が抑制されることを示唆するものと考えることができる。

加熱試料から気相に移行した各元素の全移行割合に対する亜硝酸の影響を観察するために、配管洗浄液と回収液を合わせて評価した各元素の全移行割合を(6.4)式のように計算した。配管中の元素量は、配管洗浄液の元素濃度測定の結果から得た。

$$\text{(全移行割合)} = \frac{\text{(配管中の元素量)} + \text{(回収液中の元素量)}}{\text{(加熱前加熱試料中の元素量)}} \quad (6.4)$$

なお、回収液よりも下流側に設置したガス吸収瓶で回収された各元素量は十分に少ないことから、加熱試料から気相へ移行した各元素は回収液までの経路ですべて回収されたものと仮定した。このように計算した Ru、Cs の全移行割合を、Cs の全移行割合に対する Ru の全移行割合の比 (以下、Ru/Cs 比という。) とともに図 6.13 に示す。

Cs の全移行割合は、加熱温度が 160℃及び 180℃条件ともに、加熱試料中の亜硝酸濃度が高いほど大きくなっている。表 6.5 に示したように、亜硝酸ナトリウム水溶液を加熱試料に添加することによって発生する NO_x の総量は沸騰に伴う蒸気量よりも小さいと評価できた。しかしながら、本章での試験では、加熱試料に対してシリンジポンプにて亜硝酸ナトリウム水溶液を添加したため、加熱試料と亜硝酸ナトリウム水溶液が接触することによって(6.5)式の反応が起こり、局所的に比較的高い濃度の NO_x が発生した可能性が高い。参考のため、亜硝酸濃度制御ありの加熱温度 180℃における試験中の加熱試料の様子を図 6.14 に示す。添加亜硝酸濃度が高いほど、多量の泡が発生し続け、この泡がはじける際にミストが発生することが考えられる。



一方で Ru の全移行割合は、両加熱温度条件ともに、加熱試料中の亜硝酸濃度の増加に伴って、凹形の傾向を示した。上述のように、160-B 及び 180-B の場合は、加熱試料の沸騰継続に伴って、加熱試料中の硝酸の濃縮が進むが、亜硝酸を添加していないため、比較的硝酸濃度が低い段階から RuO₄ の気相への移行が生じる。また、このような加熱試料中の硝酸濃度が低い段階では、気相中に放出される蒸気中の硝酸濃度もまた低いものと推定される。RuO₄ は、蒸気中の硝酸濃度が低い場合には速やかに配管内壁上で反応し沈着するため、160-B では配管沈着量が比較的多量となり、その結果として 160-B 及び 180-B の全移

行割合が比較的大きくなったものと考えられる。Ru の場合でも 160-0.1 及び 180-0.1 の場合で全移行割合が大きくなっているが、これは Cs と同様に飛沫同伴の効果が増大したためであると考えられる。

ただし図 6.13 では、180-0.1 条件の方が 160-0.1 条件よりも Ru 及び Cs とともに全移行割合が低くなっている。この原因については定量的な考察はできていないが、以下のような可能性を考えている。160-0.1 及び 180-0.1 条件では、図 6.12 に示したように Ru 及び Cs の気相への移行はともに飛沫同伴によるものと考えられる。表 6.4 に示したように、加熱試料に加えた水溶液中の亜硝酸濃度は、60 分までは 180-0.1 条件の方が 160-0.1 条件よりも低かった。これは、180℃加熱条件の方が加熱試料の液量が減少する可能性があったために、より多くの量の水溶液を添加する必要があったためである。このため 180-0.1 条件では、(6.5)式で表した反応による NO_x 発生が穏やかになり、飛沫同伴による移行割合が若干低下したことが考えられる。一方で、160-0.02 及び 180-0.02 条件では、加熱試料中の硝酸濃度が高かったため添加した水溶液中の亜硝酸濃度の相違の効果が小さく、加熱温度の違いによる沸騰の激しさの差に起因する飛沫同伴の増加の効果が表れたものと推察できる。

図 6.13 に示した Ru/Cs 比は、加熱試料中の亜硝酸濃度が高くなるにしたがって低下し、亜硝酸濃度が約 0.1 mol/L の場合で 1 付近となっている。このことは、亜硝酸の存在によって RuO₄ の気相への移行が抑制され、Ru についても飛沫同伴を起因とした移行に変化していくことを意味している。この点は、図 6.12 の傾向と矛盾しない。

表 6.7 に回収液中の元素量、配管中の元素量、及び、各元素の全移行量に対する配管中の元素量の比を示す。Ru については、亜硝酸濃度が約 0.02 mol/L の条件で配管中の元素量の比が低くなった。これは、図 6.13 での説明と同様に、加熱試料の硝酸濃度が比較的高い時にガス状 Ru が回収液に移行したためだと考えられる。Cs については、亜硝酸添加なしの条件で配管中の元素量の比が低くなった。これは、亜硝酸添加に伴う飛沫同伴の効果が小さいため、ミストの移行が比較的穏やかであったことが、配管壁面への沈着が減少した原因として考えられる。

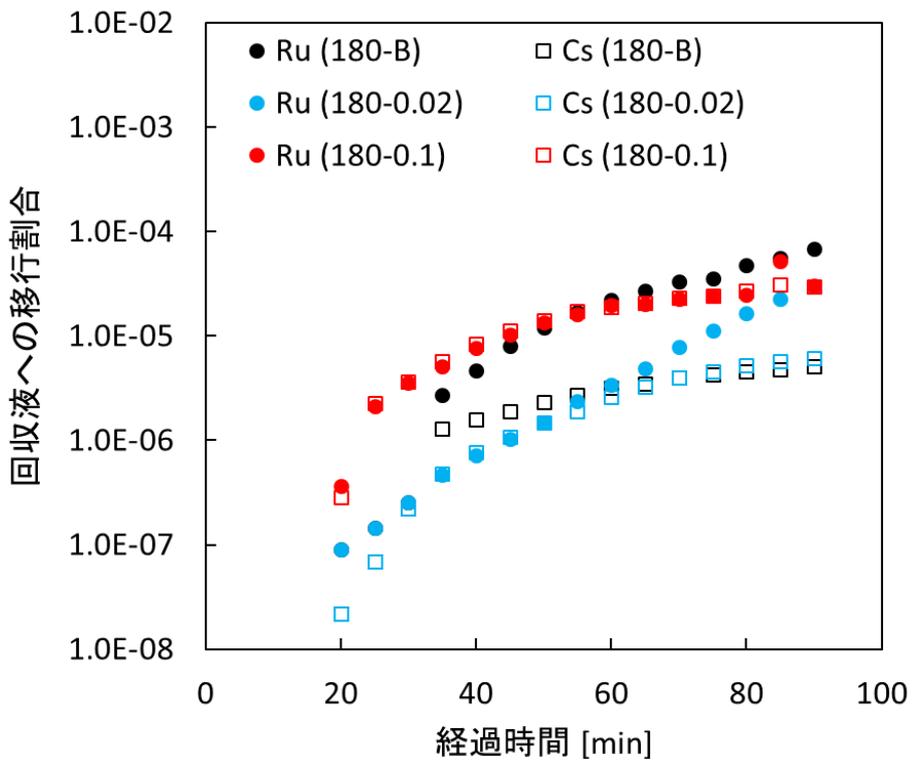
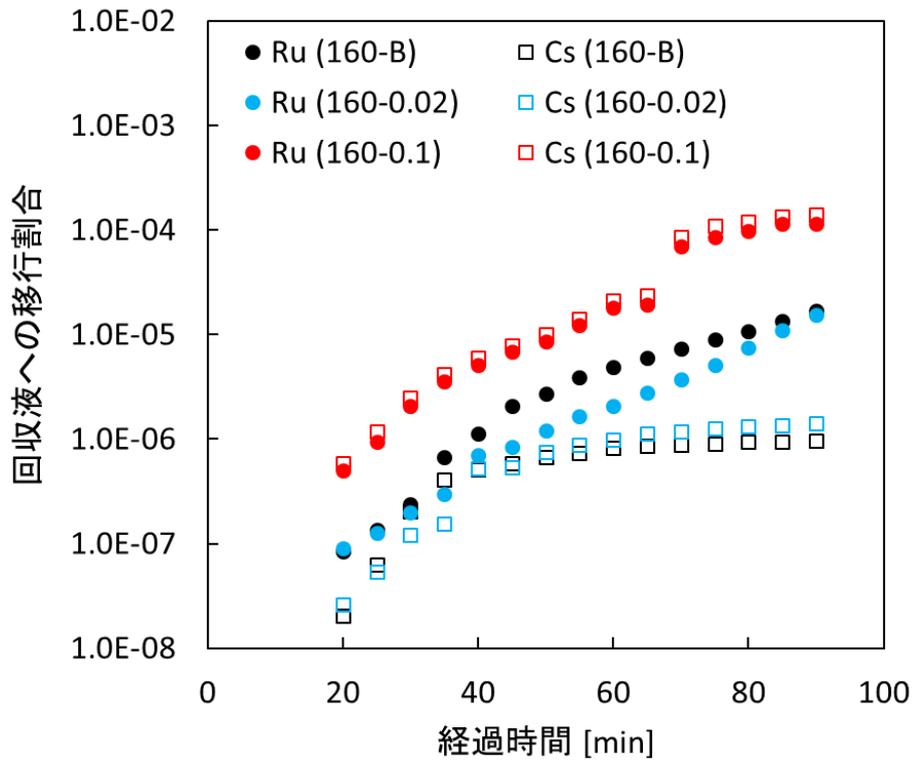


図 6.12 回収液での捕集結果からの各元素の移行割合（亜硝酸濃度制御あり）

表 6.7 各試験における回収液及び配管中の元素量

試験名	回収液中の元素量 [mol]		配管中の元素量 [mol]		配管中の元素量の 割合	
	Ru	Cs	Ru	Cs	Ru	Cs
160-B	5.6E-07	1.3E-08	5.2E-07	1.8E-08	0.48	0.57
160-0.02	3.9E-07	1.9E-08	9.7E-08	1.0E-07	0.20	0.84
160-0.1	2.2E-06	2.0E-06	2.8E-06	4.6E-06	0.56	0.70
180-B	1.4E-06	7.2E-08	1.2E-06	3.8E-08	0.45	0.34
180-0.02	6.5E-07	8.2E-08	3.4E-07	3.0E-07	0.35	0.79
180-0.1	6.2E-07	4.0E-07	2.3E-06	2.5E-06	0.79	0.86

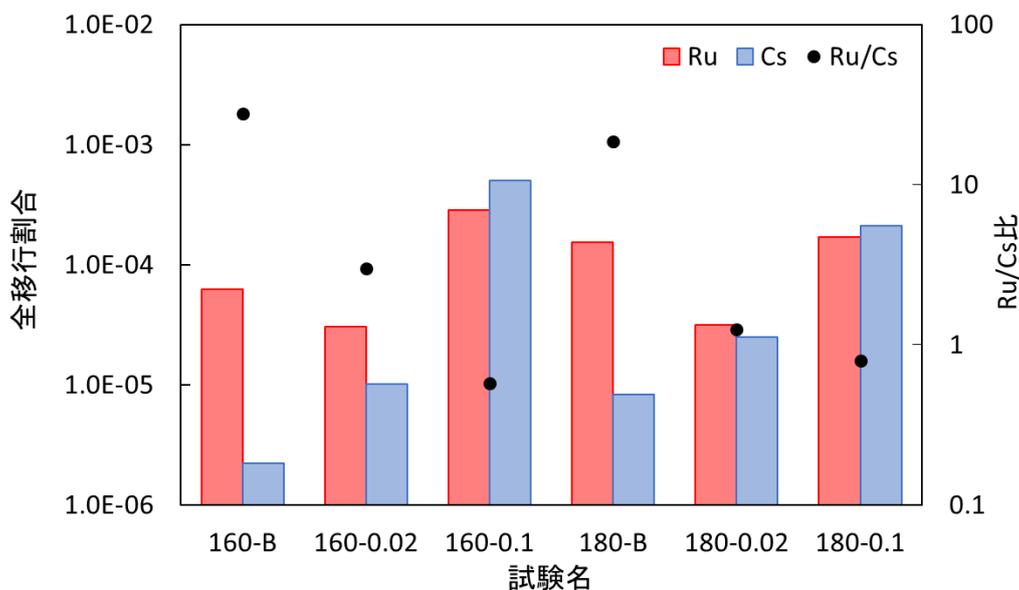


図 6.13 気相へ移行した各元素の全移行割合（亜硝酸濃度制御あり）



図 6.14 試験中の加熱試料の様子(左：180-B、中央：180-0.02、右：180-0.1)

2) 亜硝酸濃度制御なしの試験

1)の亜硝酸濃度制御ありの試験と同様に評価した各元素の移行割合を図 6.15 に示す。全ての試験において、Cs と比較して Ru の移行割合が大きくなっており、ガス状 Ru が有意に発生していると考えられる。亜硝酸ナトリウムの添加の有無による Ru の移行割合を比較すると、亜硝酸添加なしの試験（160-B_NC 及び 180-B_NC）に対して亜硝酸添加ありの試験（160-0.02_NC 及び 180-0.02_NC）では、経過時間 30～50 min の間で上に凸となるような結果が得られ、ガス状 Ru の発生挙動に差が出ていると考えられる。また、経過時間 60 min の時点では、図 6.8 から見て取れるように亜硝酸添加の有無による加熱試料中の亜硝酸濃度に多少の差が見られるが、図 6.15 の通り Ru の移行割合はほぼ同じになり、ガス状 Ru の移行を抑制する有意な効果は確認されなかった。

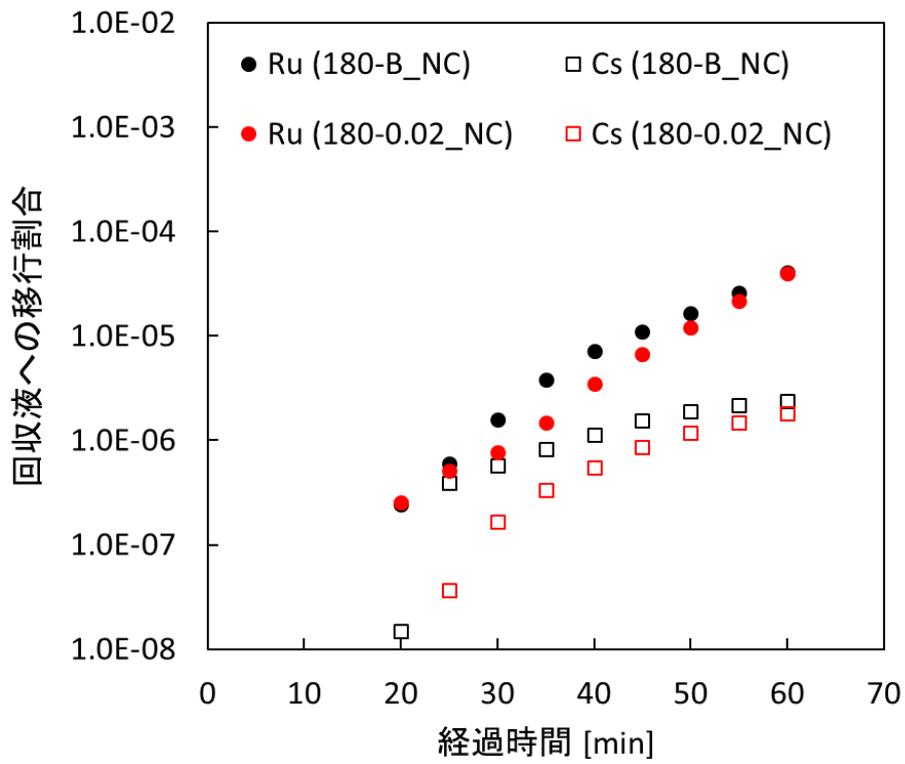
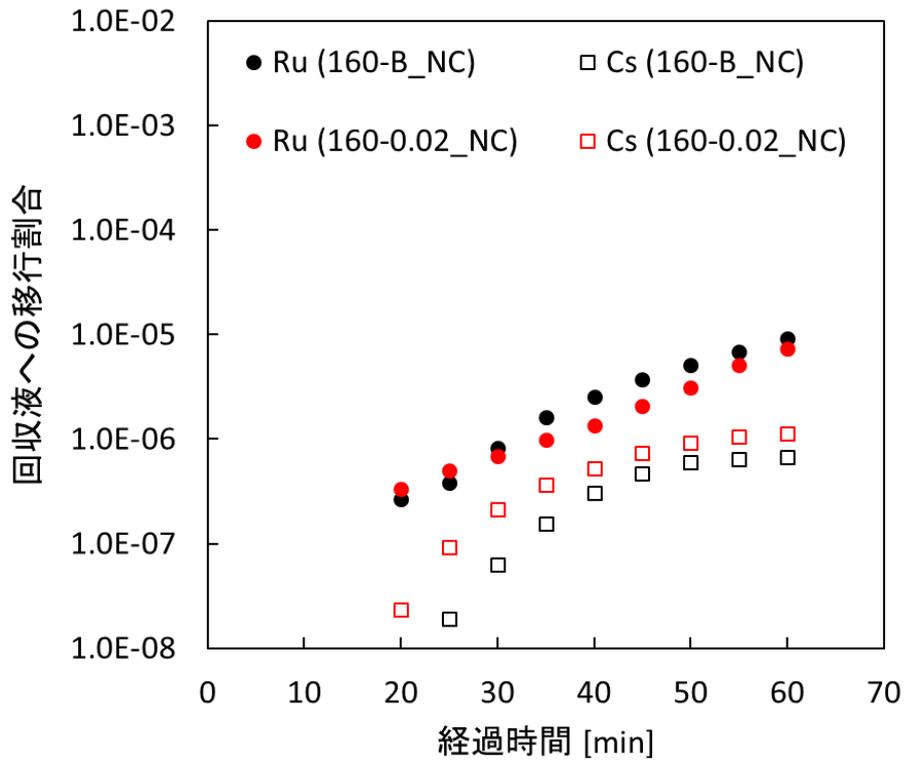


図 6.15 回収液での捕集結果からの各元素の移行割合（亜硝酸濃度制御なし）

6.3 本章の総括

本章では、模擬廃液に亜硝酸を添加することによる、Ru と Cs、および、NO_x の移行への影響を確認するための試験を実施した。

模擬廃液に亜硝酸を添加することにより、加熱中に気相へ移行するガス状 Ru の発生を遅延、及び、減少する結果が得られた。特に、亜硝酸を継続して多量に（0.1 mol/L 程度）含む場合、廃液の蒸発初期段階においてガス状 Ru が発生しないことを示唆する結果が得られた。加えて、模擬廃液に亜硝酸ナトリウムを添加することにより、硝酸濃度を減少させる効果があるという結果も得られた。これは添加により高濃度となった亜硝酸が硝酸と反応することで分解（NO_x となり気相へ移行する）するためと考えられる。また、この反応により局所的なミストが発生し、飛沫同伴量が増加することを示唆する結果が得られた。

これは、事故対策における放射性 Ru の環境への放出を評価するうえで有効な知見であると考えられる。

参考文献

- 1) Philippe, M., Mercier, J. P. & Gue, J. P. Behavior of ruthenium in the case of shutdown of the cooling system of HLLW storage tanks. in Proc. 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference 831–843 (1991).
- 2) 日本原燃, 六ヶ所再処理施設における新規制基準に対する適合性 蒸発乾固の放出量評価にかかる補足説明 (2016).
- 3) HIROSHI KINUHATA *et al.* “THE BEHAVIOR OF RADIOLYTICALLY PRODUCED HYDROGEN IN A HIGH-LEVEL LIQUID WASTE TANK OF A REPROCESSING PLANT: HYDROGEN CONCENTRATION IN THE VENTILATED TANK AIR,” NUCLEAR TECHNOLOGY, **189** [2], pp.122-132 (2015).
- 4) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ, 再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書 (2014).
- 5) T. Kodama *et al.* , “Study on the Behavior of Radiolytically Produced Hydrogen in a High-level Waste Tank of a Reprocessing Plant: Hydrogen Consumption Reaction Catalyzed by Pd Ions in the Simulated Solution,” Nuclear Technology, **172** [1], pp.77-87 (2010).
- 6) 日本原子力研究開発機構湿式分離プロセス科学研究グループ, 再処理プロセス・科学ハンドブック 第2版 (2008).
- 7) Yoshida, N., Ohno, T., Amano, Y. & Abe, H. Migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide under boiling and drying accident condition in reprocessing plant. J. Nucl. Sci. Technol. 1–6 (2018). doi:10.1080/00223131.2018.1428121

7. 高レベル濃縮廃液（模擬廃液）への注水時における放射性物質の移行挙動の把握

7.1. 概要

高レベル濃縮廃液の冷却機能喪失が長期間継続する場合、放射性物質の崩壊熱を熱源として高レベル濃縮廃液の温度が上昇し廃液の沸騰に至る。沸騰中は水蒸気及び硝酸蒸気をドライビングフォースとして飛沫同伴により廃液中の放射性物質が放出されるが、廃液の蒸発により濃縮が進行した沸騰晩期段階から乾固段階においては、液が非常に少ない又は乾固しているため飛沫同伴による気相への移行が起こらなくなる。この段階では気体状 Ru が大量に放出されることが知られており^{1),2)}、この気体状 Ru が四酸化ルテニウムであると Kato らが報告している³⁾。環境への影響評価上、気体として大量に放出される可能性がある Ru の放出を抑制することが重要であることから、事故時の影響緩和の方法として気体状 Ru が大量に放出される前に高レベル濃縮廃液貯槽へ注水し冷却することが考えられている⁴⁾。仮に注水の時期が遅れた場合、乾固した高レベル濃縮廃液に注水することになり、貯槽に注いだ水が高温の乾固物と接触することで急激に蒸発し、この水蒸気をドライビングフォースとして放射性物質が貯槽外へ移行することが考えられる。既往の研究においては、高レベル濃縮廃液の模擬廃液加熱時における模擬放射性物質の気相への移行割合を調査している⁵⁾。加熱により模擬廃液試料の温度が所定の温度に到達した時点で注水による冷却を行い、注水により模擬廃液試料の加熱を止め、模擬廃液試料が十分に冷却されるまでに気相へ移行した各元素の移行量を得た。その中で試料温度 120℃及び 150℃で注水した試験を行っており、難揮発性元素の気相への移行割合を比較すると、ほぼ乾固している 150℃での値が、液がまだ残っている 120℃での値より 10 倍程度大きくなる結果となった。この原因として、水が模擬廃液の乾固物に接触し、急激に発生した水蒸気をドライビングフォースとした気相への移行が起きた可能性が考えられる。既往の研究では注水中に Ru の気相への移行が起こったのかが不明であったため、投入された水と模擬廃液乾固物中の硝酸塩の反応により高濃度の硝酸が生成され、高温かつ高濃度の硝酸により硝酸ニトロシルルテニウムが酸化され気体状 Ru が放出される可能性も考慮して Ru の移行を調査すべきと考えられる。そこで、注水開始の時期をパラメータとして注水中に気相へ移行する Ru 及び難揮発性元素（以下、Ru 等元素という。）の割合を把握することにした。また、水が乾固物と接触する際には、乾固物中の硝酸塩など水への溶解性がある化合物が溶解して生成した溶液が沸騰すると考えられる。注水量が多くなるにつれて廃液の冷却が進み飛沫の発生速度が減少し、廃液が未沸騰状態まで冷却されると飛沫の発生はなくなると予想される。この注水中の沸騰が冷却により終わるまでの時間が長くなるほど気相への移行量は多くなると考えられることから、注水速度もパラメータとして Ru 等元素の移行割合を調べることにした。

(7.2 節)

高レベル濃縮廃液乾固物への注水時における放射性物質の気相への移行を考える上で、注水直前の高レベル濃縮廃液乾固物の内部温度分布といった注水前の状態の推定をするには乾固物の熱伝導率及び密度といったデータが必要であるものの、600℃まで加熱した模擬

廃液乾固物の比熱が測定されている程度で¹⁾、参考となるデータがほとんどない。また、乾固段階においては、乾固物の温度上昇に伴い乾固物に含まれている元素の硝酸塩が熱分解し酸化物となるため¹⁾、試料温度上昇により物性が変わる可能性を踏まえてこれらの物性値を得ることにした。熱伝導率及び密度に加えて、注水した水と乾固物の接触を考える上で接触面積が重要な要素であると考え、比表面積及び細孔容積分布についても取得することにした。なお、物性値のうち、熱伝導率は乾固物中の空隙の影響を受けると考えられる。実際の事故時における実廃液乾固物の状態は不明であることから、今回は定容積膨張法を使用して得られる密度⁶⁾を用いて熱伝導率を算出することにした。(7.3 節)

7.2. 注水試験

7.2.1 試料及び試験装置

試料は 6 章で述べた高レベル濃縮廃液の模擬廃液を使用した。試験装置は注水装置及び Ru 等元素放出挙動試験装置を使用した。注水試験時の試験装置概要図及び試験装置の写真を図 7.1 及び図 7.2 に示す。Ru 等元素放出挙動試験装置は、内径 17.0 cm の SUS304 製試料容器に模擬廃液試料を入れ、Ru 等元素放出挙動試験装置内加熱ヒーター上に試料容器を置き、模擬廃液試料を底面から加熱する装置である。圧力計及びマスフローコントローラにより装置内圧力が所定の圧力となるように掃気用窒素ガス流量を制御可能にしている。試料加熱開始から注水直前までの間に放出された各元素の量及び注水中に放出された各元素の量をそれぞれ把握するため、凝縮器及びガス吸収瓶を含む回収用の配管を 2 系統用意した。また、装置内部の圧力急上昇時の蒸気を逃がすための配管 1 系統を用意した。注水系はタンク、ポンプ、流量計で構成されている。圧力逃がし用の配管にはガス吸収瓶を設置した。

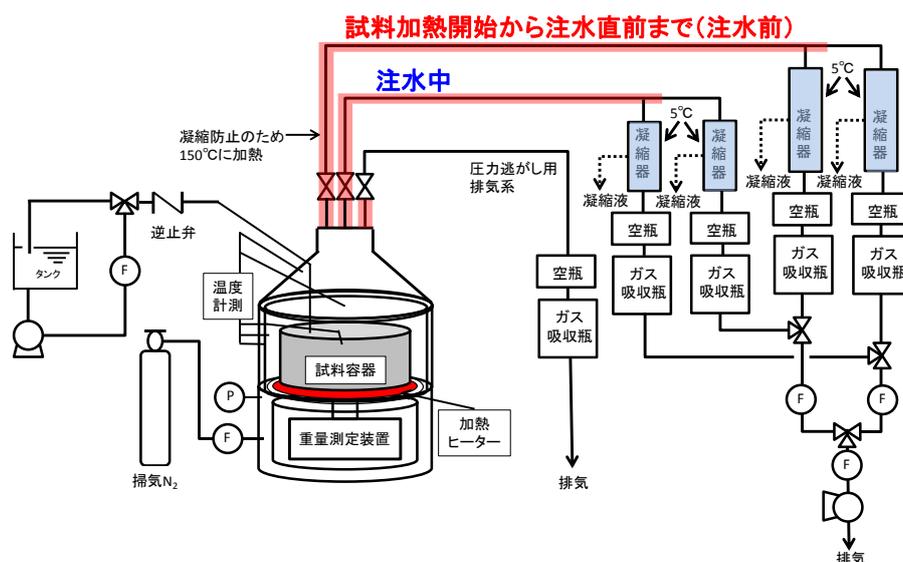


図 7.1 注水試験時の試験装置概要図

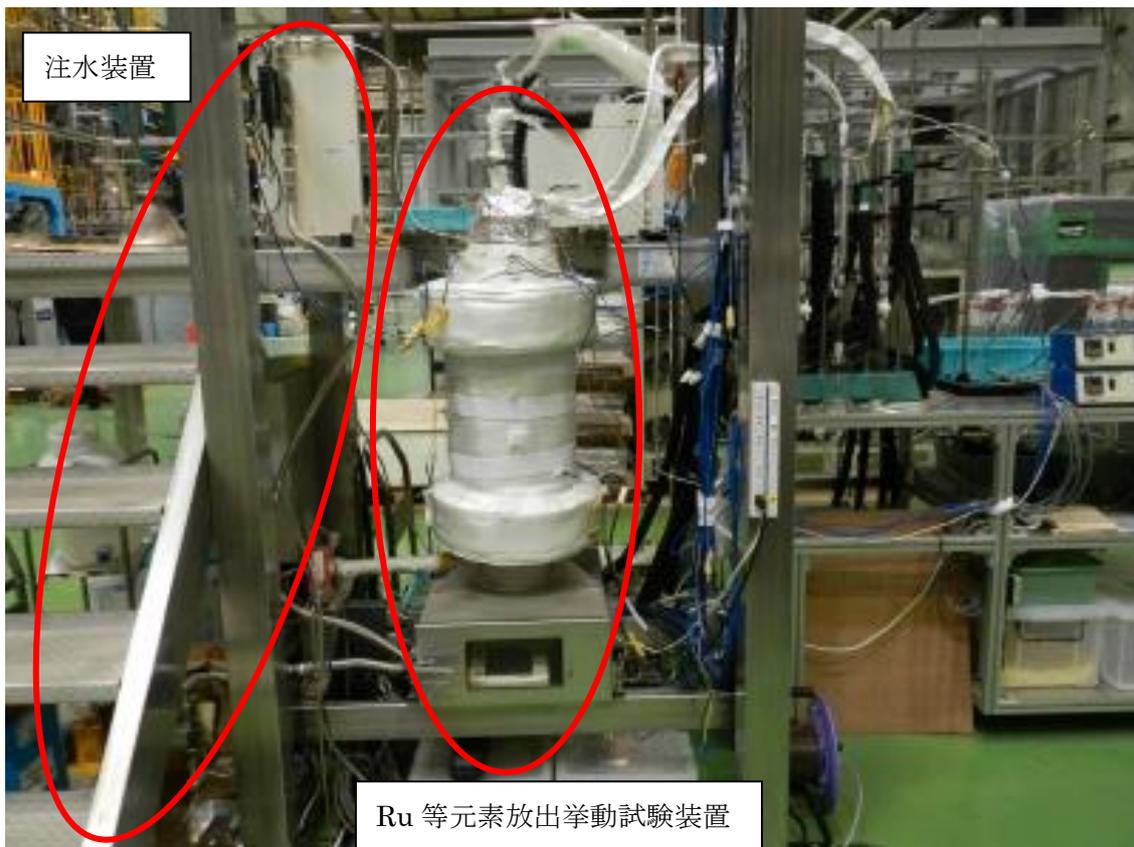


図 7.2 注水試験時の試験装置の写真

7.2.2 試験条件及び試験方法

試験条件一覧を表 7.1 に示す。沸騰晩期段階、乾固段階及び比較のために沸騰初期段階の各段階で注水を行い、Ru 等元素の移行割合を得ることとした。模擬廃液の濃縮度の代わりに注水開始時試料温度をパラメータとした。130℃では沸騰晩期段階、150℃以上では乾固段階であることが予備試験から明らかになったため、沸騰晩期段階での注水開始時試料温度として 130℃を設定した。予備試験の詳細は付録に示す。注水試験の目的の一つは、注水により生成した硝酸による硝酸ニトロシルルテニウムの酸化で気体状 Ru が放出される可能性の有無を調査することである。温度が高くなるほど硝酸ニトロシルルテニウムが二酸化ルテニウム (RuO_2) へと熱分解する反応が進み、270℃では完全に分解する¹⁾ことが知られている。そこで、硝酸ニトロシルルテニウムの大半が残存する温度である 150℃を乾固段階の温度として設定した。沸騰初期段階として 110℃での試験も行った。また、注水速度が遅いほど冷却が遅くなり、移行割合が増加する可能性があるため、注水速度もパラメータとして試験を行った。1 L の注水により模擬廃液試料が未沸騰状態まで冷却されることが予備試験から明らかになったため、注水速度を 0.10~1.0 L/min と変えることで注水時間を 1~10 min とした。

表 7.1 注水試験条件一覧

試験 No.	注水開始時試料温度 [°C]	注水速度 [L/min]	注水時間 [min]	対象段階
1	110	0.10	10	沸騰初期段階
2		0.20	5	
3		1.0	1	
4	130	0.10	10	沸騰晩期段階
5		0.20	5	
6		1.0	1	
7	150	0.10	10	乾固段階
8		0.20	5	
9		1.0	1	

沸騰初期の蒸気流速が約 1.3 cm/s となる加熱出力で模擬廃液試料 400 mL を加熱し沸騰させた。なお、この蒸気流速 1.3 cm/s は高レベル濃縮廃液の発熱密度 5 W/L の場合において貯槽内を蒸気が上昇する速度であって、注水試験ではその流速を模擬することにした。排気流量は 10.0 L/min とし、装置内圧力が 1 気圧となるように掃気用窒素ガス流量を制御した。Ru 等元素が同伴するガスを、蒸気凝縮が起きないように 150°C に加熱した配管を經由して凝縮器に送った。凝縮器は 5°C で冷却し、凝縮器で回収されなかった気体状 Ru を 1 mol/L NaOH のガス吸収液で回収した。模擬廃液試料が濃縮するとともに試料温度が上昇し、注水開始時試料温度に到達すると同時に配管を切り替え、注水を開始した。所定の注水速度で注水を行い、所定の時間に到達すると同時に圧力逃がし用排気系に切り替え、注水を停止した。注水時に発生する蒸気及び Ru 等元素は凝縮器及び 1 mol/L NaOH のガス吸収液で回収した。試験終了後、配管及び凝縮器を 1 mol/L HNO₃ で洗浄し、配管等に付着した各元素が溶解した洗浄液試料を得た。各試料中の各元素の量を ICP-MS (PerkinElmer 製 ELAN DRC-e) により定量し、放出量に関するデータを得た。回収した凝縮液は体積を測定し、酸塩基滴定により酸濃度を取得した。

気体状 Ru については、一般的に水蒸気雰囲気条件下において RuO₂ への分解反応が進むことが知られている。本試験での注水時においては気体状 Ru が大量の水蒸気とともに放出され、気体状 Ru が RuO₂ に分解し、RuO₂ のエアロゾルとして移行する可能性が考えられる。そこで、RuO₂ として移行した量を把握するため、1 mol/L HNO₃ で洗浄後の配管及び凝縮器を 5 g ペルオキソ二硫酸カリウム-0.2 mol/L KOH 溶液（以下、溶解液という。）に 2 日浸潤することで RuO₂ を溶解し、溶解液中の Ru を ICP-MS で定量することで RuO₂ としての移行量を得ることとした。

7.2.3 試験結果及び考察

注水前及び注水中における元素 k の移行割合は以下の式からそれぞれ算出した。 Ru 及び Cs 等の難揮発性元素について移行割合を算出し、難揮発性元素は Cs で代表することにした。

$$RR_k^b = \frac{m_k^b}{m_k^s} \quad (7.1)$$

$$RR_k^c = \frac{m_k^c}{m_k^s - m_k^b} \quad (7.2)$$

$RR_k^b[-]$: 注水前における元素 k の移行割合

$RR_k^c[-]$: 注水中における元素 k の移行割合

$m_k^s[g]$: 模擬廃液試料中の元素 k の量

$m_k^b[g]$: 注水前の系統で回収された元素 k の量

$m_k^c[g]$: 注水中の系統で回収された元素 k の量

(1) 試料温度の経時変化

注水中の試料温度の経時変化を図 7.3、図 7.4 及び図 7.5 に示す。それぞれ注水開始時試料温度 110°C 、 130°C 及び 150°C でまとめた。概ね注水速度が大きくなるほど試料温度の低下にかかる時間が短くなった。注水中も未沸騰状態まで冷却されるまで気体状 Ru 及び飛沫の放出が起きると考えられることから、未沸騰状態に至るまでの時間を温度履歴から推定した。模擬廃液試料の加熱中において、試料の沸騰は試料温度 104°C 到達時点であることから、 104°C まで試料温度を低下させるのに要した時間を注水中の沸騰継続時間とした。図 7.3～7.5 より得られた沸騰継続時間を表 7.2 に示す。沸騰継続時間は概ね注水開始時試料温度が低いほど、注水速度が遅いほど長い結果となった。注水開始時試料温度が低いほど沸騰継続時間が長い理由は、比熱と試料重量によるものと考えられる。7.3 節で模擬廃液乾固物の比熱を 80°C まで測定しており、 150°C での比熱を外挿して得る場合、約 $1.2 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ であると予想される。水及び硝酸の 80°C での比熱はそれぞれ $4.1961 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 及び $2.41 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ である⁷⁾。試料重量は 110°C 時点では $260\sim 290 \text{ g}$ 、 130°C 時点では $125\sim 138 \text{ g}$ 、 150°C 時点では約 $100\sim 110 \text{ g}$ であるから、同一温度まで冷却する場合、必要な水の量は乾固段階の場合で最も少なく、乾固段階よりも重量が若干大きく濃硝酸が残っていると考えられる沸騰晩期段階では乾固段階より多くの水を要し、水及び硝酸の量が最も多く残る模擬廃液が最も水を要するため、乾固段階、沸騰晩期段階、沸騰初期段階の順で注水時間が長くなるといえる。ここでは乾固物の比熱を外挿して得たため、注水直前の温度での比熱を測定して試算を使用することでより正確な計算になると考えられる。

表 7.2 各注水試験での注水中における沸騰継続時間

		注水速度 [L/min]		
		0.10	0.20	1.0
注水開始時試料温度 [°C]	110	24 sec	18 sec	6 sec
	130	21 sec	21 sec	6 sec
	150	9 sec	9 sec	3 sec

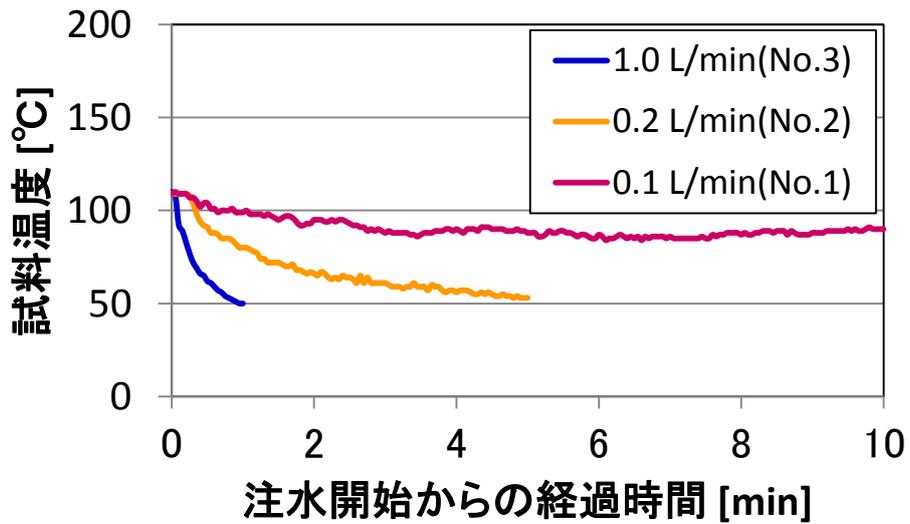


図 7.3 注水中の試料温度の経時変化（注水開始時試料温度：110°C）

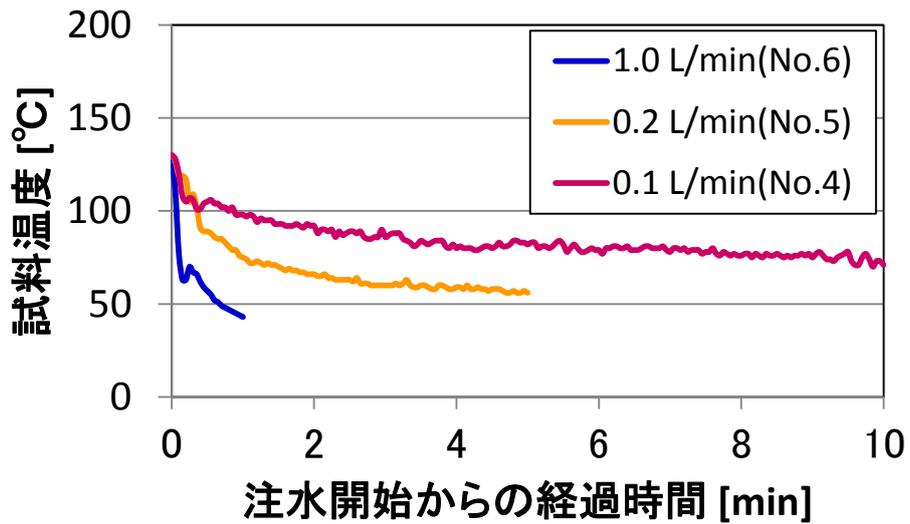


図 7.4 注水中の試料温度の経時変化（注水開始時試料温度：130°C）

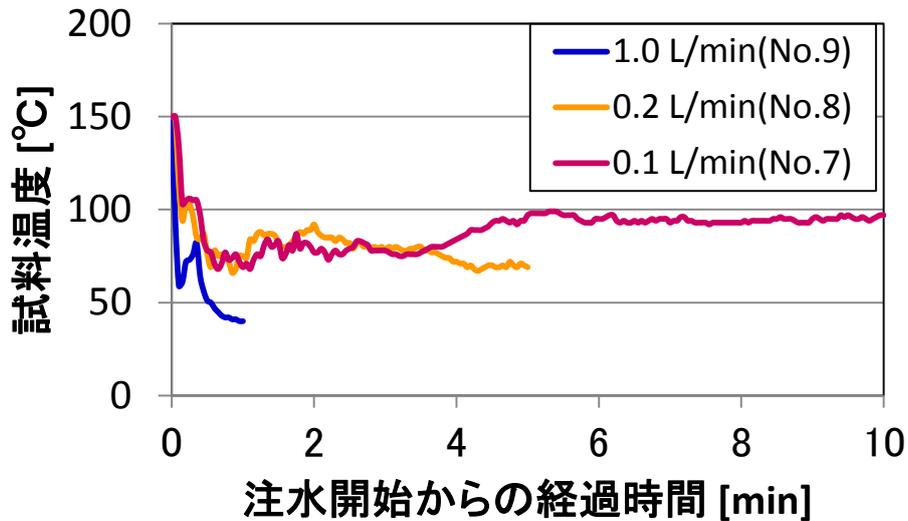


図 7.5 注水中の試料温度の経時変化（注水開始時試料温度：150°C）

(2) 注水前移行割合（注水開始時試料温度の影響）

Ru 及び Cs の注水前移行割合を図 7.6 に示す。所定の試料温度まで模擬廃液試料を加熱した際に各元素がどれだけ移行したかを示している。沸騰初期段階である 110°C まで加熱した場合、Ru 及び Cs の注水前移行割合は 10^{-4} 程度の結果となった。気体状 Ru の発生がわずかであるため、Ru の値が Cs の値と同程度であったと考えられる。

沸騰晩期段階である 130°C 及び乾固段階である 150°C においては、Ru の移行割合は急激に増加し、150°C では約 10^{-2} となった。この Ru の傾向は既往の研究と同様であり、気体状 Ru の大量発生によるものである。一方、Cs の移行割合は、110°C の場合に比べてわずかに大きくなるものの、130°C と 150°C とで大きな差は見られなかった。110°C と 130°C の間ではまだ液が存在しているため、模擬廃液試料の沸騰に伴う飛沫同伴により気相への移行が起きることにより移行割合が大きくなったと考えられる。しかし、130°C と 150°C の間では液体がかなり少ない状態から乾固するため、飛沫同伴による気相への移行がほとんど起きず、移行割合が増加しなかったと考えられる。

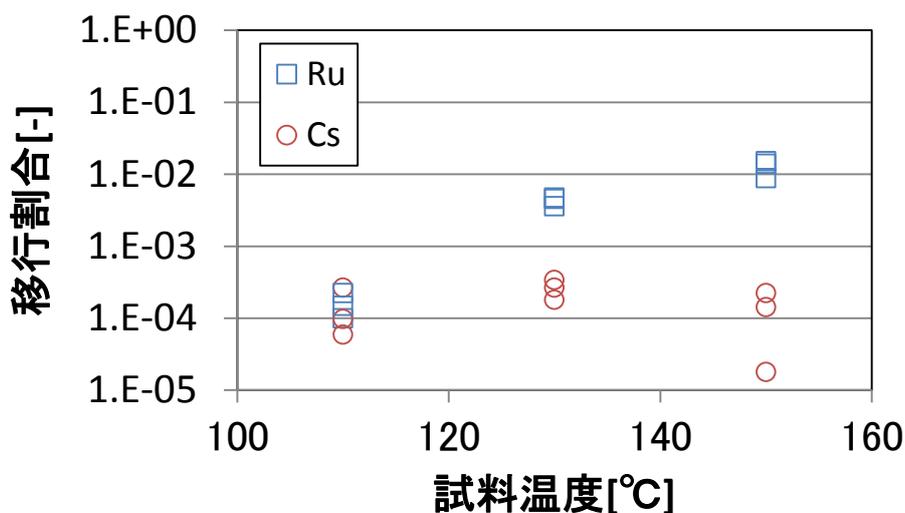


図 7.6 Ru 及び Cs の注水前移行割合

(3) 注水中移行割合（注水開始時試料温度の影響）

Ru の注水中移行割合を図 7.7 に示す。所定の試料温度まで模擬廃液試料を加熱してから注水を行い、注水中に Ru がどれだけ移行したかを示している。110°C の場合、移行割合は約 10^{-5} であった。移行割合は 130°C で注水した場合において約 10^{-3} まで上昇し、150°C まで加熱した場合においてもほぼ同程度の値であった。130°C 及び 150°C の場合において注水中移行割合が大きい理由として、気体状 Ru の放出が起きている模擬廃液試料又は模擬廃液乾固物試料に注水し十分に試料を冷却するのに時間がかかり、その間に気体状 Ru の放出が続いたためではないかと考えられる。

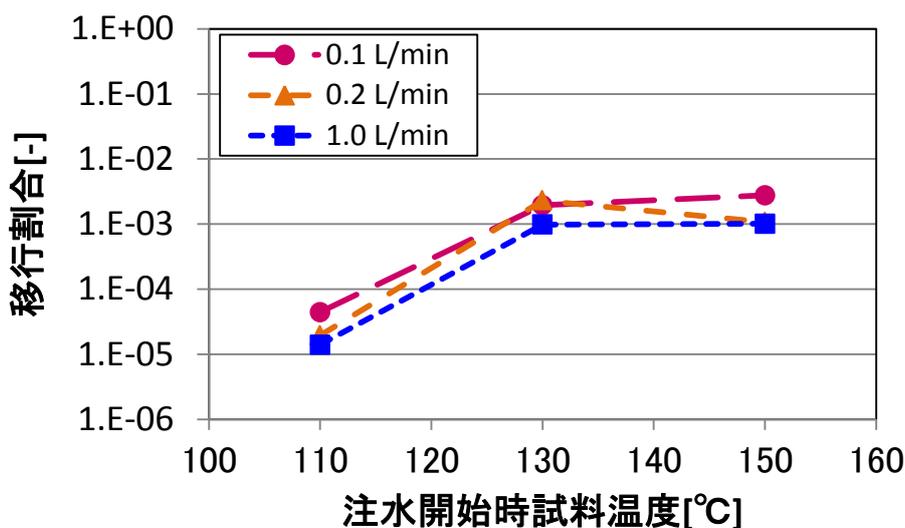


図 7.7 Ru の注水中移行割合（注水開始時試料温度の影響）

Cs の注水中移行割合を図 7.8 に示す。所定の試料温度まで模擬廃液試料を加熱し注水を行い、注水中に Cs がどれだけ気相に移行したかを示している。注水中移行割合は注水開始時試料温度の上昇に伴い増加する傾向が見られ、模擬廃液試料を 150℃まで加熱した場合において 10^{-4} 程度まで増加した。難揮発性元素の場合、気相へ放出される機構は沸騰に伴い飛沫が生成し、飛沫が蒸気をドライビングフォースとして放出されるものであると考えられる。注水を開始し、未沸騰状態に戻るまでの間に気相へ移行するものと考えられる。7.2.3(5)に示すように、注水開始時試料温度が高いほど蒸気の放出量が多いことから、注水開始時試料温度が高い場合、沸騰中の蒸気流速が大きくなり、且つ飛沫の生成量が多くなったために移行割合が大きくなったと考えられる。

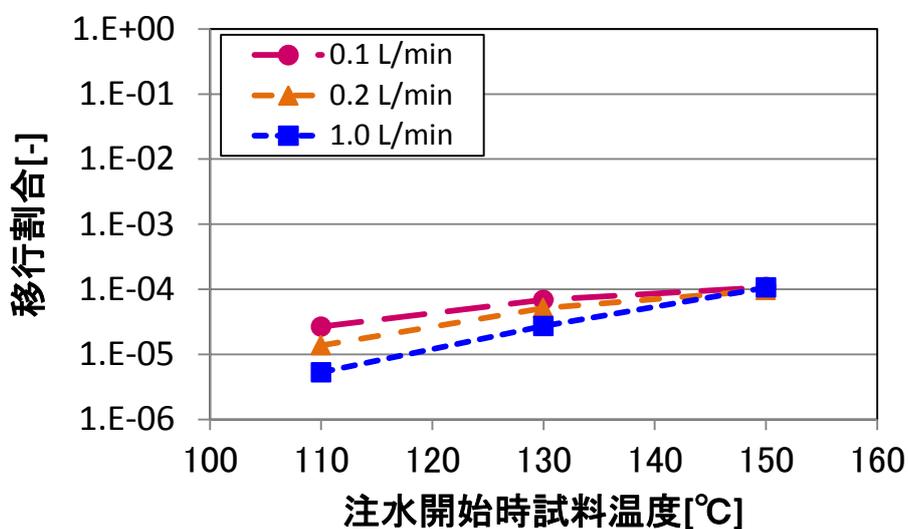


図 7.8 Cs の注水中移行割合（注水開始時試料温度の影響）

(4) 注水中移行割合（注水速度の影響）

Ru の注水中移行割合を図 7.9 に示す。横軸を注水速度とし、注水速度を変えた場合の注水中移行割合への影響を調べた。注水開始時試料温度が 110～150℃の場合、注水速度の低下に伴い Ru の移行割合は若干増加することが明らかになった。Ru 特有の気体状 Ru の放出が起きていると考えられる 130℃及び 150℃の場合、注水による冷却が遅くなるほど気体状 Ru の放出がより長い時間継続し、結果として移行割合が若干増加したと考えられる。110℃については後述の Cs の挙動とほぼ同様に、注水速度の低下に伴い移行割合が増加した。

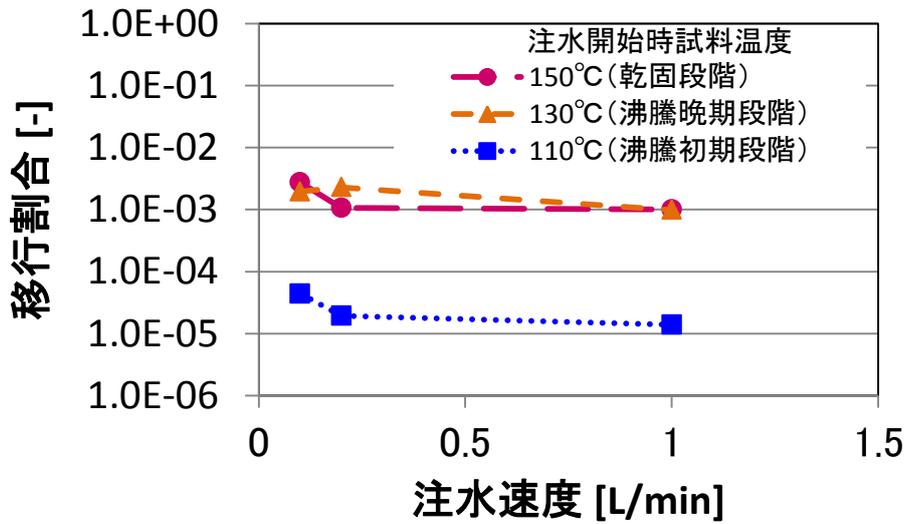


図 7.9 Ru の注水中移行割合（注水速度の影響）

Cs の注水中移行割合を図 7.10 に示す。注水開始時試料温度が 110°C 及び 130°C の場合、注水速度の低下に伴い Cs の移行割合は増加することが明らかになった。注水し未沸騰状態になるまで飛沫同伴により気相へと移行したと考えられ、注水速度の低下に伴い未沸騰状態になるまでの時間が長くなり、移行割合が増加したと考えられる。150°C の場合については注水速度による影響が見られなかった。

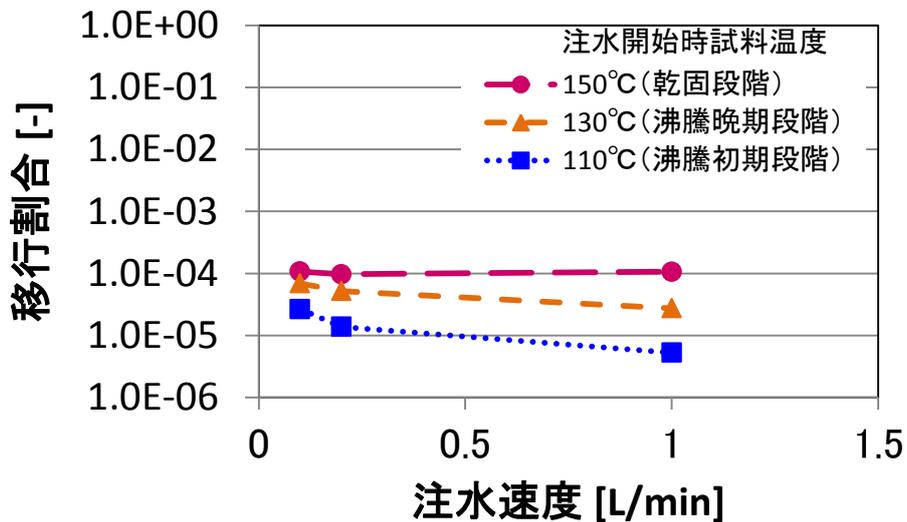


図 7.10 Cs の注水中移行割合（注水速度の影響）

図 7.9 及び表 7.2 から、注水速度が遅いほど沸騰継続時間が長くなったために Ru の注水中移行割合が大きくなったと考えられる。なお、Cs の場合、図 7.10 及び表 7.2 から注水開

始時試料温度 110°C及び 130°Cでは注水速度が遅いほど沸騰継続時間が長くなり注水中移行割合が大きくなったと考えられる。注水開始時試料温度 150°Cの場合、注水速度に関わらず注水中移行割合が一定で、注水速度が速いほど沸騰継続時間が短いことから、注水速度が速い場合に単位時間当りの移行割合が大きいと考えられる。

(5) 注水中に発生した蒸気量について

注水中に発生した蒸気を凝縮器で冷却し、凝縮液として回収した。得られた凝縮液の体積及び酸濃度のデータと Spencer の式⁷⁾から、各試験の注水中に放出された水及び硝酸の量を得た。Spencer の式を(7.3)式に示す。

$$\frac{1}{\rho_{25}} = 1.0003124 - 3.364529 \times 10^{-2} C_{H,25} + 1.219254 \times 10^{-3} C_{H,25}^2 - 1.681279 \times 10^{-5} C_{H,25}^3 \quad (7.3)$$

ρ_{25} [g/cm³] : 25°Cにおける密度

$C_{H,25}$ [mol/L] : 25°Cにおける硝酸のモル濃度

凝縮液の酸濃度を硝酸濃度とみなし、硝酸濃度から凝縮液の密度を得た。得られた密度と凝縮液の体積から凝縮液重量を算出し、硝酸濃度と凝縮液の体積から得られた硝酸重量を凝縮液重量から差し引くことで水の重量を得た。表 7.3 に水及び硝酸の量を示す。注水開始時温度が高いほど、水の放出量は大きい結果となった。一方、硝酸の放出量は沸騰晩期段階に相当する 130°Cで最大となり、乾固段階に相当する 150°Cで放出量が低下する傾向が見られた。沸騰晩期段階においては、濃縮により硝酸の濃度が高まっている模擬廃液に注水したことから、模擬廃液中の硝酸濃度は沸騰初期段階よりも高く、放出される蒸気中の硝酸濃度も沸騰初期段階よりも高くなったと考えられる。乾固段階においては、液体の硝酸がほとんどなくなった状態に注水を行っているため、注水により硝酸が生成したか、注水中に NO_x も放出され凝縮器において水と反応して硝酸を生成した可能性が考えられる。また、注水速度が小さくなるほど水及び硝酸の放出量が大きくなる傾向が見られた。注水による冷却が遅いほど、未沸騰状態以後の時間が長くなり、未沸騰状態で発生した水蒸気及び硝酸蒸気の放出量が増加したためと考えられる。より正確な量を得るためには、凝縮液の回収時間を注水開始時点から模擬廃液が未沸騰状態に戻るまでとする必要があると考えられる。

表 7.3 注水中に放出された水及び硝酸の量

No.	水[g]	硝酸[g]	注水開始時 試料温度[°C]	注水速度 [L/min]
1	9.7	0.20	110	0.10
2	2.7	0.066		0.20
3	1.0	0.019		1.0
4	21	3.0	130	0.10
5	10	2.6		0.20
6	2.5	0.82		1.0
7	30	1.5	150	0.10
8	23	1.1		0.20
9	14	0.58		1.0

(6) RuO₂の生成について

注水中には水蒸気が発生するため、気相へ移行した気体状 Ru は水蒸気とともに放出されたと考えられることから、気体状 Ru の一部は RuO₂に分解し RuO₂エアロゾルとして移行した可能性が考えられる。そこで、7.2.2 で述べたように、試験で得られた試料のうち溶解液中の Ru 量が RuO₂の発生量であるとみなし、これを注水中に気相へ移行した全 Ru 量で除することで、注水中に気相へ移行した Ru 中に占める RuO₂の割合を得た。図 7.11 に算出した注水中に気相へ移行した Ru 中に占める RuO₂の割合を示す。注水開始時試料温度 110°Cかつ注水速度 1.0 L/min の場合に RuO₂移行率が 0.11 であったのを除き、0.02 以内という結果となったことから、注水中に気相へ移行した Ru の多くは RuO₂以外の形態であったと考えられる。

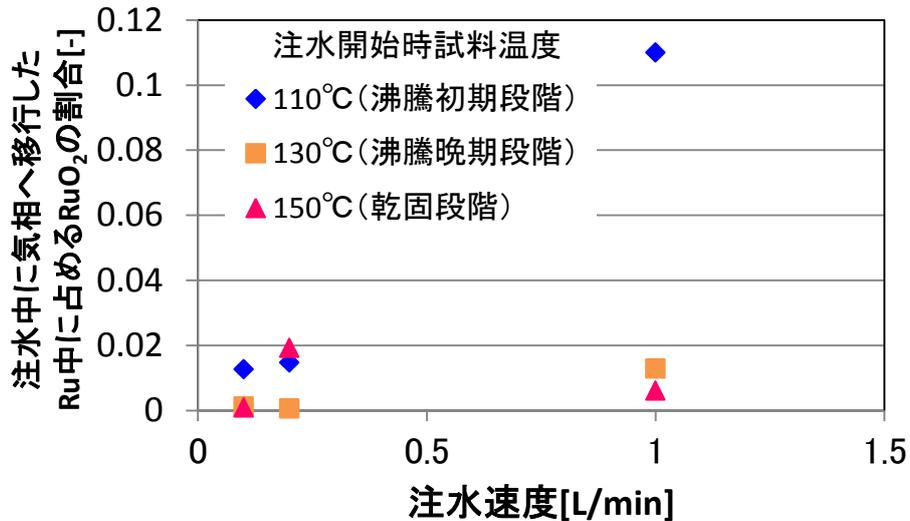


図 7.11 注水中に気相へ移行した Ru 中に占める RuO₂ の割合

(7) 注水による移行抑制効果

注水前移行割合と注水中移行割合を比較すると、Ru は注水開始時試料温度 150°C かつ注水速度 0.10 L/min の場合においては、注水中移行割合は注水前移行割合の 18%であった。このとき、Ru の注水前移行割合 0.015、注水中移行割合 2.8×10^{-3} であるから積算して 0.018 であった。沸騰初期段階、沸騰晩期段階、150°C までの乾固段階においては、注水速度が速いほど Ru の気相への移行は抑制される結果が得られた。

Cs について注水前移行割合と注水中移行割合と比較すると、注水開始時試料温度 150°C かつ注水速度 1.0 L/min の場合、注水前までに気相へ移行した量の 70% が注水中に気相へと移行する結果を得た。このとき、Cs の注水前移行割合 1.4×10^{-4} 、注水中移行割合 1.1×10^{-4} であるから積算して 2.5×10^{-4} であった。沸騰初期段階及び沸騰晩期段階においては、注水速度が速いほど Cs の気相への移行は抑制される結果が得られた。但し、150°C までの乾固段階での注水においては、注水速度が速い場合でも注水前の 70% 程度の移行が起きる可能性が示唆される結果を得た。

7.3. 乾固物の物性値の測定

7.3.1 乾固物の作製

(1) 試料及び作製装置

6 章及び 7.2 節と同様の高レベル濃縮廃液の模擬廃液を加熱して乾固させ、物性値測定用の模擬廃液乾固物試料を作製した。乾固物試料の作製には、Ru 等元素放出挙動試験装置及び小規模加熱装置を使用した。図 7.12、図 7.13 及び図 7.14 に Ru 等元素放出挙動試験装置の図、小規模加熱装置の図及び小規模加熱装置の写真をそれぞれ示す。Ru 等元素放出挙動試験装置は、細かい熱出力調節は困難ではあるものの、一度に数百 mL の試料を加熱可能

な中規模の装置という特性があり、小規模加熱装置は1回の試料量が3~9 mLと少ないものの、過昇温時の熱出力低下を速やかに行える、試料の均一な加熱が可能であるといった特性がある。

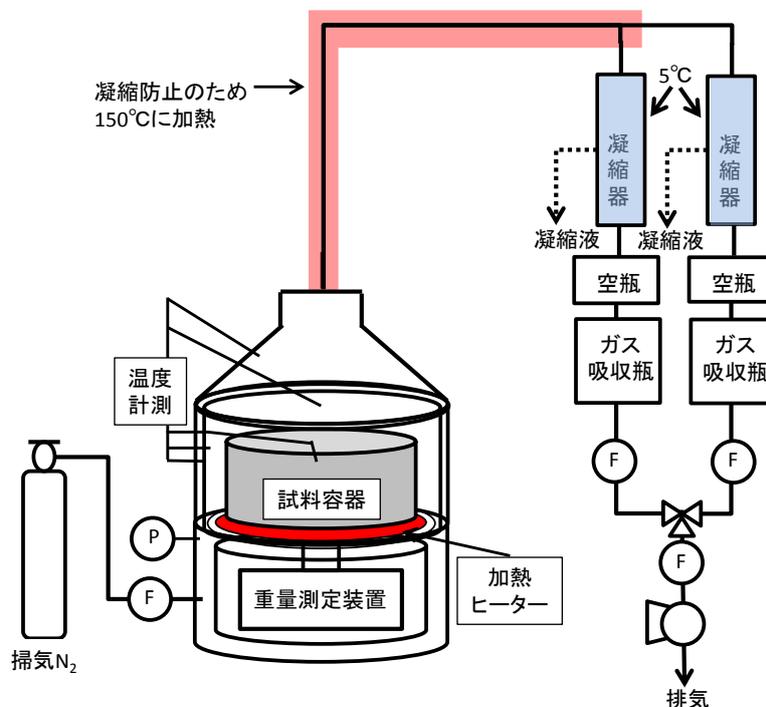


図 7.12 Ru 等元素放出挙動試験装置図

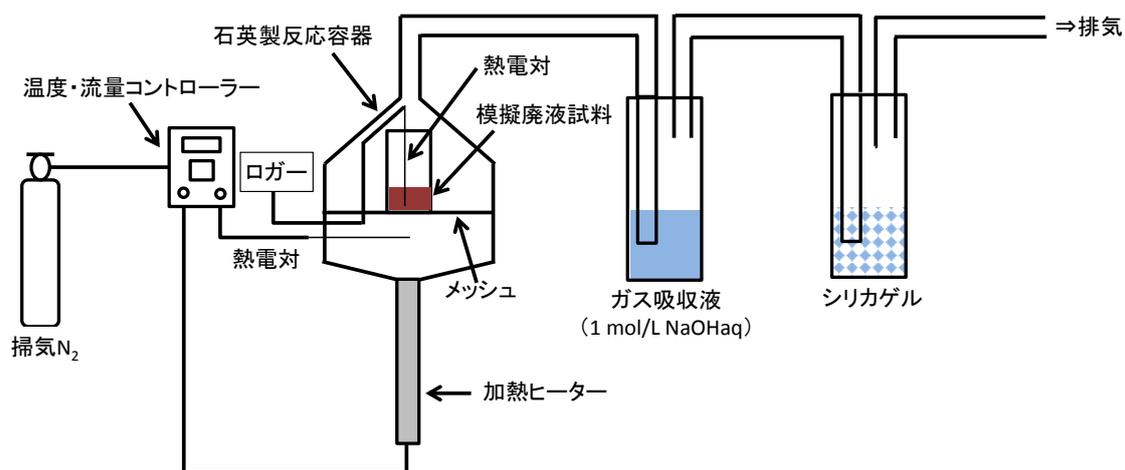


図 7.13 小規模加熱装置図



図 7.14 小規模加熱装置の写真

(2) 作製条件及び作製方法

乾固物作製条件を表 7.4 に示す。No.1~3 は Ru 等元素放出挙動試験装置、No.4~15 は小規模加熱装置をそれぞれ使用した。No.1~3 は 1 試料作製につき模擬廃液試料 400 mL、No.4~12 は模擬廃液試料 3 mL、No.13~15 は模擬廃液試料 9 mL をそれぞれ使用した。乾固段階においては昇温に伴い模擬廃液乾固物中の Ru 及び Zr の硝酸塩が 270°C、Ce、Nd、Gd 等のランタノイド元素の硝酸塩が 400°C でほぼ全量が分解し酸化物となることから、表 6.2 に示す模擬廃液に含まれる濃度の高い元素の硝酸塩が酸化物に分解することで物性値が変化する可能性がある。そこで、Ru の硝酸塩の大半が残存している 150°C、Ru 及び Zr の硝酸塩が全量分解する 270°C、ランタノイド元素の硝酸塩が全量分解する 400°C を加熱終了温度として乾固物を作製することにした。乾固物試料作製時の試料温度履歴は、図 7.15 に示す蒸発乾固事故の解析において推算された試料温度 120°C 以降の廃液乾固物の温度履歴¹⁾を可能な限り模擬することにした。昇温履歴を推算値に可能な限り近づけて乾固物を調製することで、実廃液乾固物の模擬性の向上を試みた。なお、No.1~3 は図 7.15 のような非常に遅い昇温速度での制御が困難であることから、図 7.15 の 20 倍加速を目標とした。

表 7.4 乾固物作製条件一覧

No.	試料体積 [mL]	加熱終了温度 [°C]	作製装置	備考
1	400	150	Ru 等元素放出挙動試験装置	Ru を含む大半の硝酸塩が残存
2	400			
3	400			
4	3	150	小規模加熱装置	Ru を含む大半の硝酸塩が残存
5	3			
6	3			
7	3	270	小規模加熱装置	Ru 及び Zr の硝酸塩が全量分解
8	3			
9	3			
10	3	400	小規模加熱装置	ランタノイド元素の硝酸塩が全量分解
11	3			
12	3			
13	9	150	小規模加熱装置	No.1~6 と同様
14	9	270		No.7~9 と同様
15	9	400		No.10~12 と同様

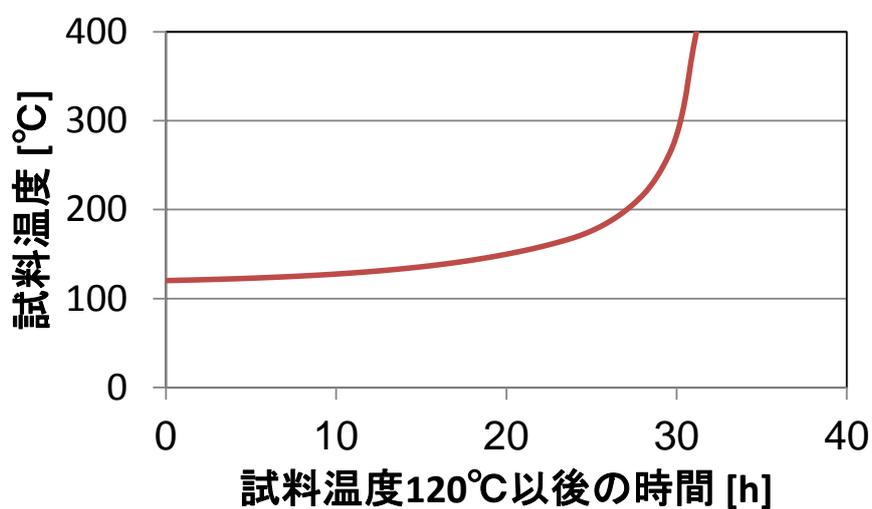


図 7.15 試料温度 120°C以降の昇温履歴推算値

作製した乾固物試料 No.1~15 の昇温履歴を図 7.16~図 7.30 に示す。図 7.15 に示した昇温履歴の推算値も記載しているが、比較のために試料温度の測定値が初めて 120°C に到達し

た時間を起点としてプロットした。なお、No.1~3は推算値の20倍加速の値を測定値とともにプロットした。No.1~3は推算値の20倍加速の値と比較したところ、概ね推算値より昇温速度が大きく、推算値の21倍から27倍加速の昇温履歴となった。一方、No.4~15の昇温履歴を推算値と比較したところ、概ね推算値に近い昇温履歴であることを確認した。作製した乾固物試料 No. 3 の写真を図 7.31 に、乾固物試料 No.4、7 及び 10 の写真を図 7.32 にそれぞれ示す。試料 No.1~3 については、作製時の試料温度測定位置を中央としたため、測定位置に近い中央部分を切り出し、物性値測定に使用することにした。図 7.31 に示すように、乾固物試料の底面を見たところ、乾固物内部には 1 mm 以上の非常に多くの空隙が見られた。No.4、7 及び 10 については、150℃で加熱終了した No.4 は乾固物表面の空隙が比較的少なく、試料作製温度の上昇に伴い空隙が多くなった様子が見られた。

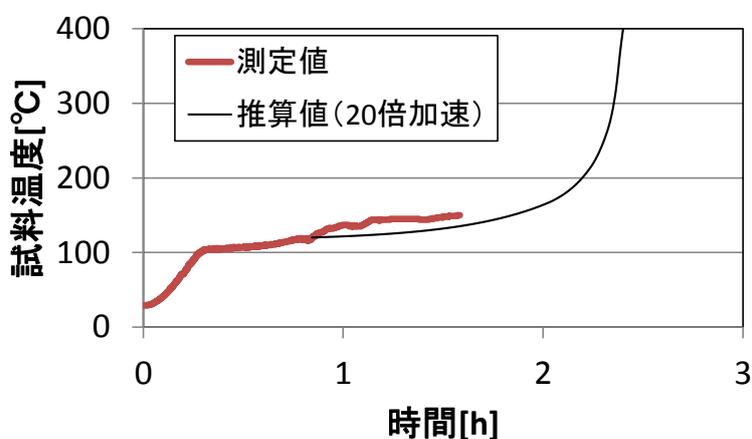


図 7.16 乾固物試料 No.1 作製時の昇温履歴

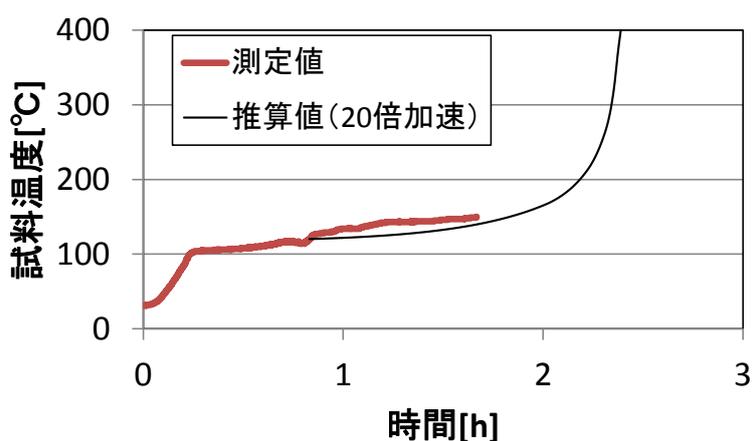


図 7.17 乾固物試料 No.2 作製時の昇温履歴

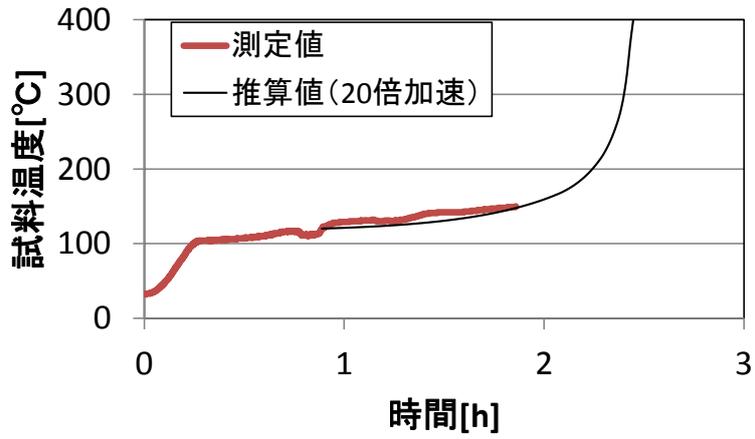


図 7.18 乾固物試料 No.3 作製時の昇温履歴

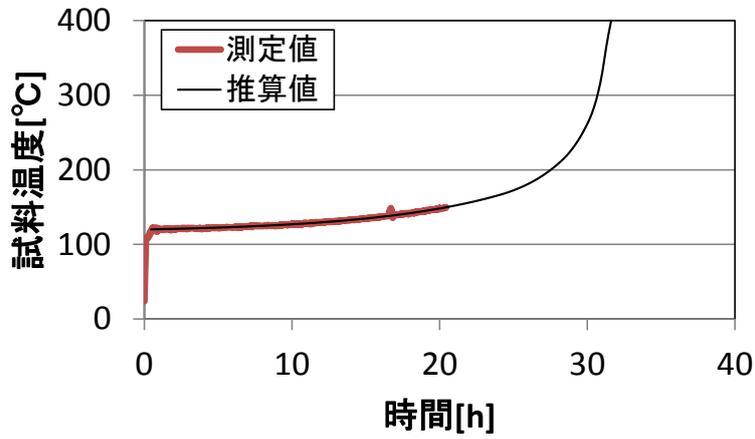


図 7.19 乾固物試料 No.4 作製時の昇温履歴

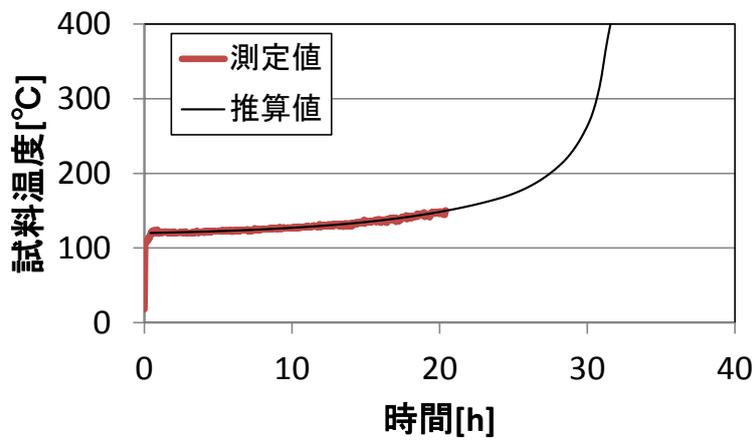


図 7.20 乾固物試料 No.5 作製時の昇温履歴

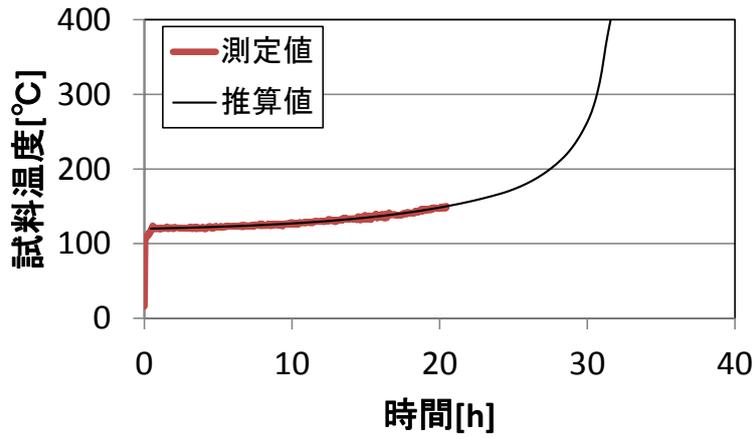


図 7.21 乾固物試料 No.6 作製時の昇温履歴

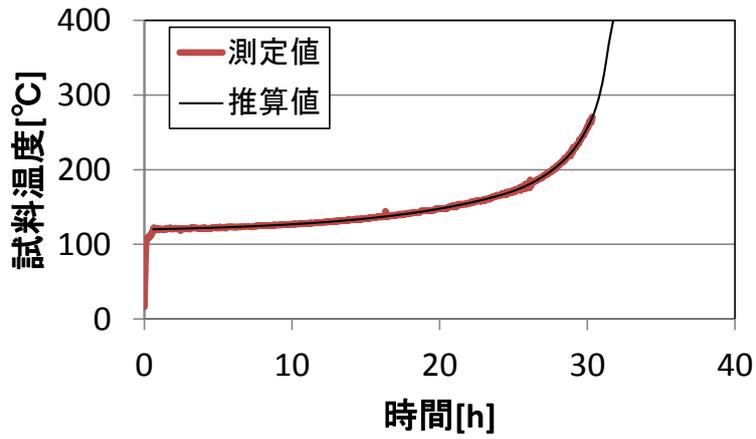


図 7.22 乾固物試料 No.7 作製時の昇温履歴

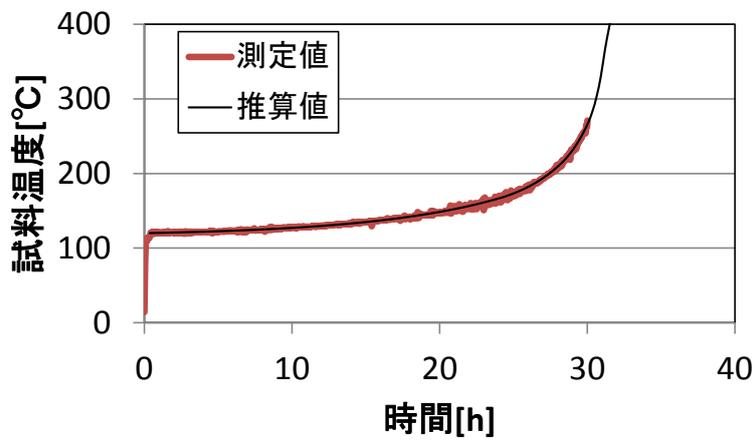


図 7.23 乾固物試料 No.8 作製時の昇温履歴

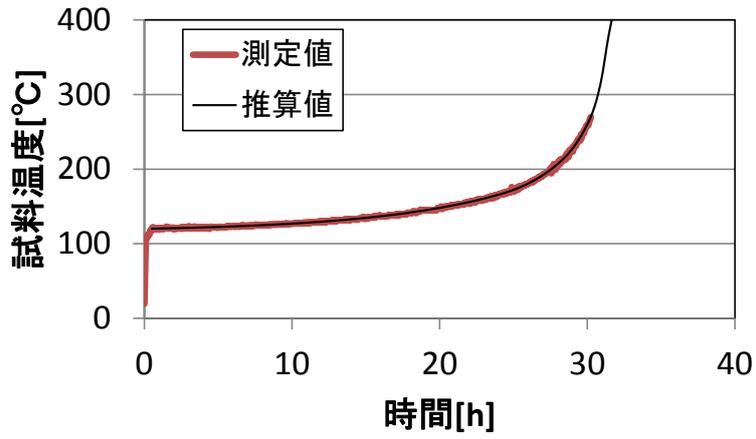


図 7.24 乾固物試料 No.9 作製時の昇温履歴

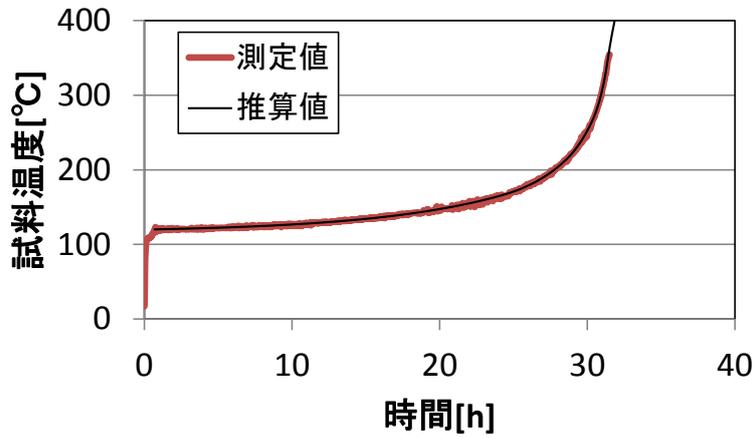


図 7.25 乾固物試料 No.10 作製時の昇温履歴

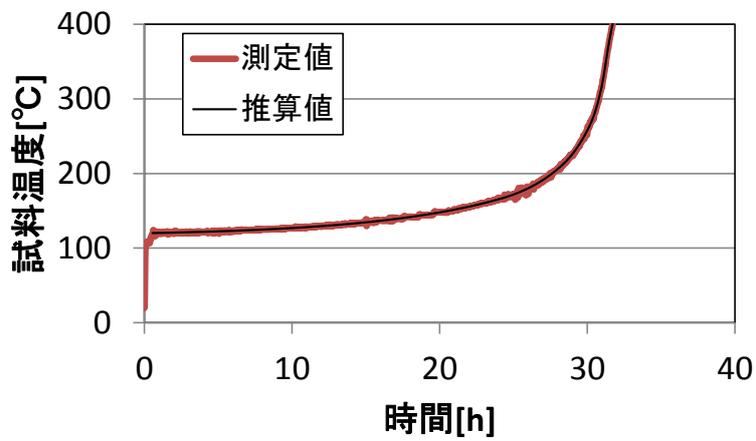


図 7.26 乾固物試料 No.11 作製時の昇温履歴

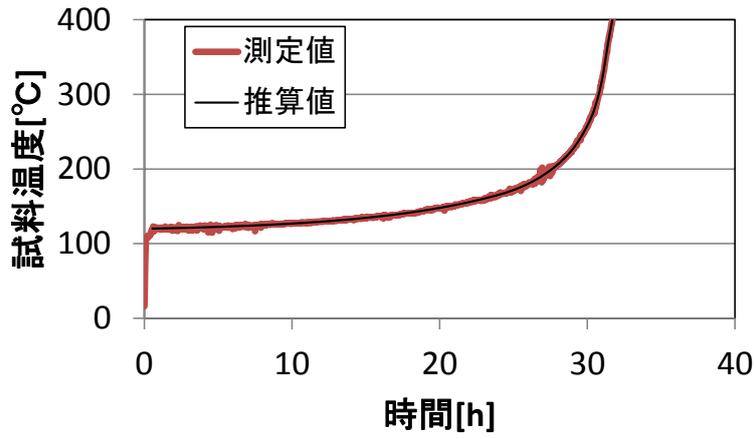


図 7.27 乾固物試料 No.12 作製時の昇温履歴

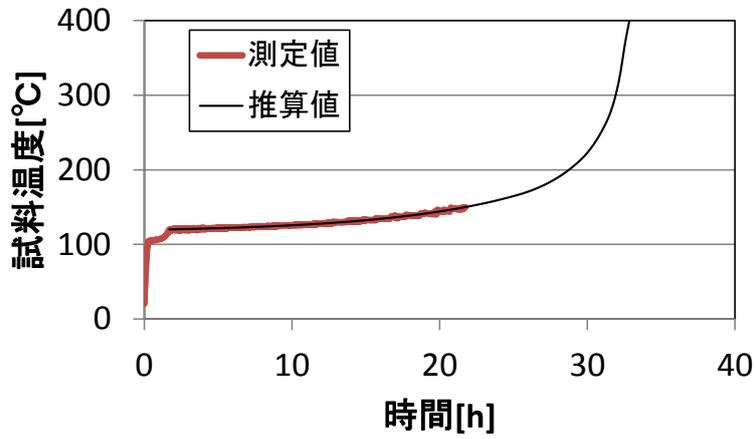


図 7.28 乾固物試料 No.13 作製時の昇温履歴

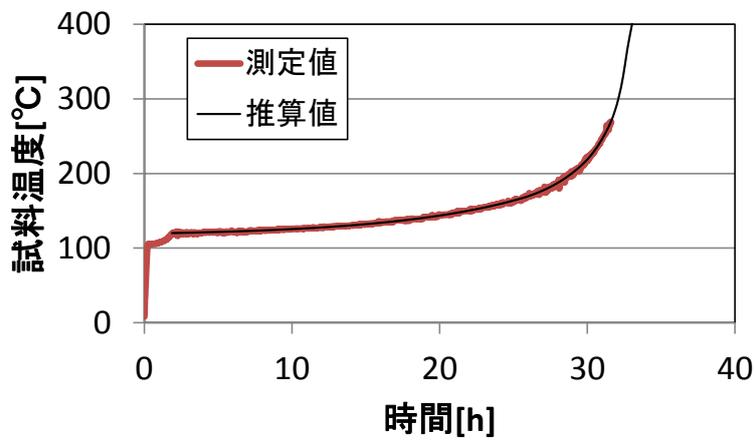


図 7.29 乾固物試料 No.14 作製時の昇温履歴

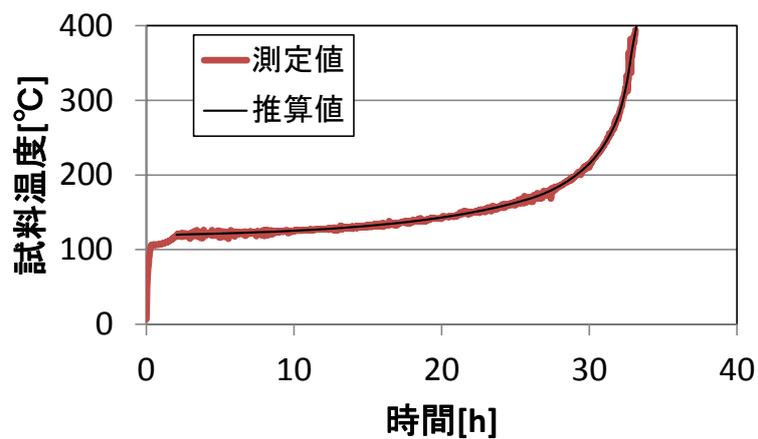


図 7.30 乾固物試料 No.15 作製時の昇温履歴

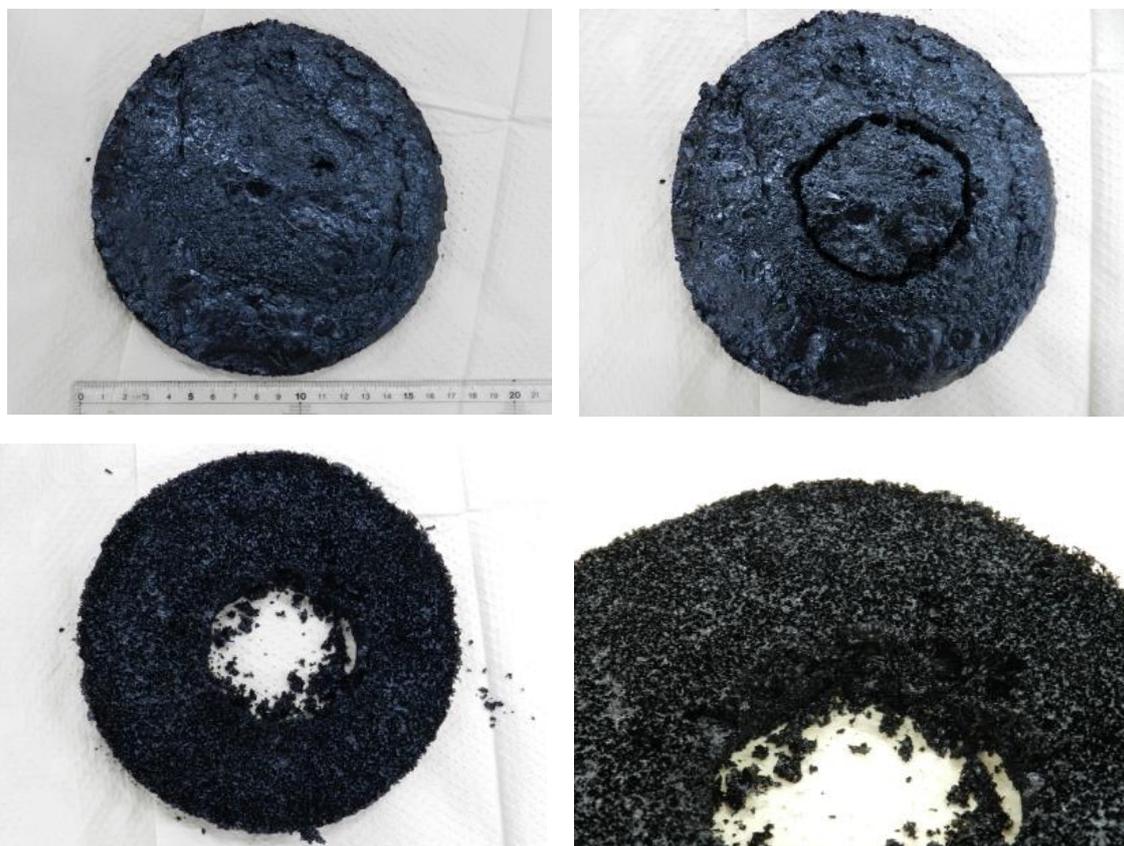


図 7.31 乾固物試料 No.3 の写真

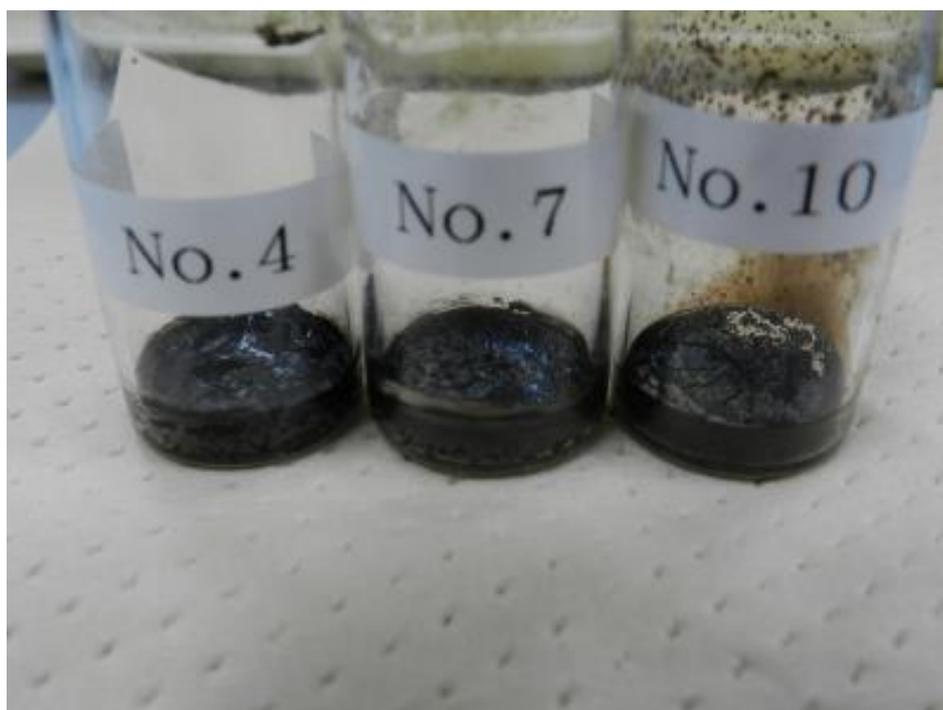


図 7.32 乾固物試料 No.4、7 及び 10 の写真

7.3.2 物性値の測定

(1) 測定の流れ

7.3.1 で作製した模擬廃液乾固物試料の密度、熱伝導率、細孔容積分布及び比表面積を測定した。密度は定容積膨張法⁶⁾、熱伝導率はレーザーフラッシュ法⁸⁾、細孔容積分布は水銀圧入法⁹⁾、比表面積は定容法によるガス吸着法¹⁰⁾により取得した。なお、熱伝導率は円盤状に成形した試料を使用してレーザーフラッシュ法により熱拡散率を取得し、熱拡散率、比熱及び密度の積として算出することにしたため、比熱及び円盤状成形試料の密度も測定した。比熱は示差走査熱量法 (DSC) により取得した。密度は成形後に定容積膨張法により取得した。なお、参考として試料の秤量と寸法の測定によりかさ密度を取得した。また、熱伝導率測定用と細孔容積分布等測定用で別の試料を使用した場合については、成形試料の密度と細孔容積分布等を測定した試料の密度と比較することにした。物性値測定の流れを図 7.33 及び図 7.34 に示す。細孔容積分布の測定時には試料と水銀の接触、熱伝導率の測定時には試料の成形により他の測定への影響が想定される。そこで、1 試料を分割し 2 試料とし、それぞれ細孔容積分布等測定用及び熱拡散率測定用とした。また、細孔容積分布の測定時には試料と水銀の接触があるため、密度及び比表面積を測定した後に細孔容積分布を測定した。試料量が多い試料 No.1~3 の物性値測定の流れは図 7.33 のとおりである。小規模加熱装置により作製した試料は量が少ないため、試料 No.4~12 を細孔容積分布等測定用、試料 No.13~15 を熱拡散率等測定用とした。

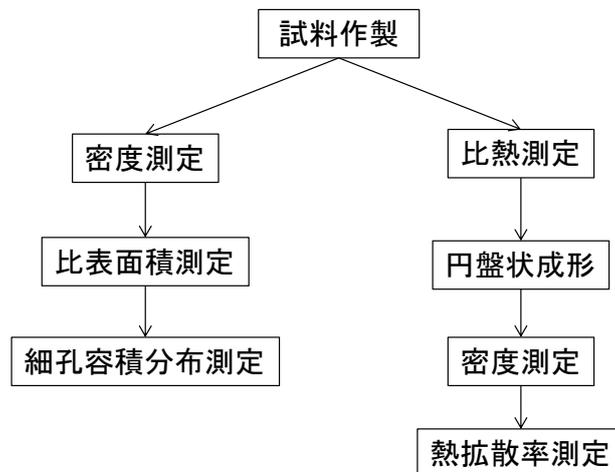


図 7.33 物性値測定の流れ (試料 No.1~3)

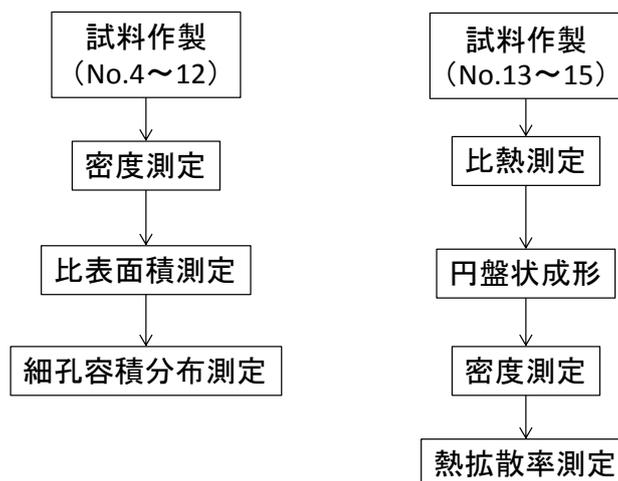


図 7.34 物性値測定の流れ (試料 No.4~15)

(2) 密度測定

1) 試料及び測定装置

試料は No.1~12 を使用した。測定装置として島津製作所-マイクロメリティックス社製乾式密度計アキュピック II 1340 10 cm³モデルを使用した。測定法は定容積膨張法である。重量既知の試料の体積を測定し、密度を得る方法である。体積測定用のガスとしてヘリウムを使用した。

2) 測定条件及び測定方法

作製した試料を目視で 5 mm 以上の塊はスパーテルで押しつぶして砕き、測定用試料容器に入れて測定を行い、体積を取得した。但し、測定装置の必要試料体積が 1 mL であるた

め、試料量の少ない No.4~12 についてはかさ上げ用の体積及び重量既知の金属体と共に粉碎した試料を測定用試料容器に入れて測定を行い、取得した体積の値から既知の金属体体積を差し引き、試料の体積を得た。得られた体積と重量から密度を算出した。

3) 測定結果

試料 No.1~12 の密度の測定結果を表 7.5 及び図 7.35 に示す。模擬廃液乾固物試料の作製温度の上昇に伴い密度が増加する傾向が見られ、その値は約 3~5 g/cm³であった。模擬廃液に含まれる元素の酸化物及び硝酸塩の密度^{11), 12)}を表 7.6 に示す。硝酸塩の密度は 2.4 g/cm³ 前後、酸化物の密度は 5~8 g/cm³ である。密度が増加したのは、乾固物試料を構成する各元素の硝酸塩が試料温度の上昇に伴い分解し酸化物に変わったためであると考えられる。なお、試料 No.1~3 の値が試料 No.4~6 の値よりも小さい理由は、試料 No.1~3 が加速して昇温し試料を作製することでより多くの未分解の硝酸塩が残ったために硝酸塩の値に近づいたのではないかと考えられる。本測定で得られた密度の値は以上のことから概ね妥当であると考えられる。

表 7.5 乾固物試料の密度

乾固物試料 No.	試料作製温度[°C]	密度[g/cm ³]
1	150	2.61
2		2.56
3		2.61
4	150	3.07
5		3.07
6		3.08
7	270	3.43
8		3.05
9		3.45
10	400	4.83
11		4.85
12		4.74

表 7.6 模擬廃液に含まれる元素の酸化物及び硝酸塩の密度^{11), 12)}

化合物	密度[g/cm ³]
ZrO ₂	5.68 ¹¹⁾
MoO ₃	4.70 ¹¹⁾
RuO ₂	7.05 ¹¹⁾
CeO ₂	7.216 ¹¹⁾
Ce(NO ₃) ₄ · 5H ₂ O	2.403 ¹²⁾
Nd ₂ O ₃	7.24 ¹¹⁾
Gd ₂ O ₃	7.41 ¹¹⁾
Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	2.33 ¹¹⁾

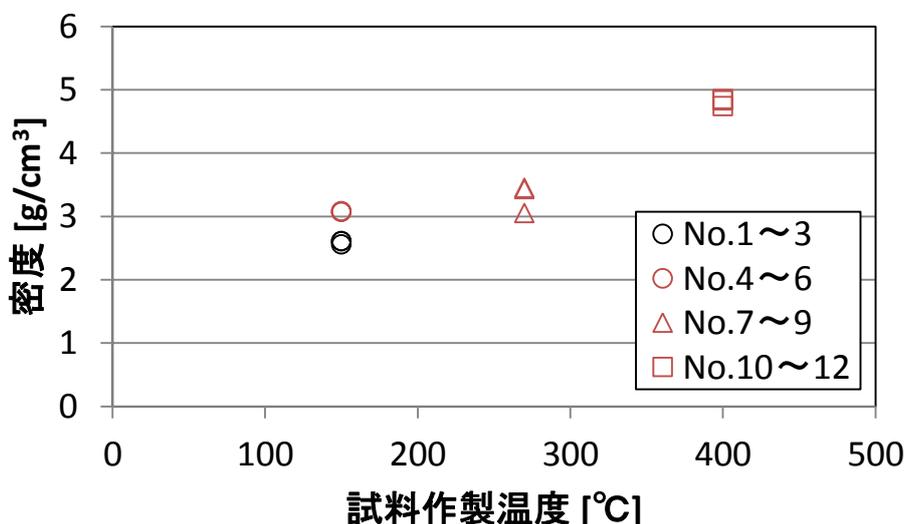


図 7.35 密度の測定結果 (試料 No.1~12)

(3) 比表面積測定

1) 試料及び測定装置

試料は 7.3.2(2)での測定後の試料 No.1~12 を使用した。前処理装置としてマイクロメリテック社製 Smart VacPrep、測定装置としてマイクロメリテック社製 3Flex をそれぞれ使用した。比表面積測定の原理は定容法によるガス吸着法である。N₂ ガスを吸着質として使用し、吸着データの解析は多点 BET 法とした。

2) 測定条件及び測定方法

密度測定後の試料を測定用試料容器に入れ、所定の温度で 60 時間の減圧脱気の前処理を行ってから測定装置で計測した。前処理温度は、試料 No.1~6、7~9 及び 10~12 でそれ

ぞれ 150℃、270℃及び 400℃とした。

3) 測定結果

試料 No.1～12 の比表面積の測定結果を表 7.7 及び図 7.36 に示す。模擬廃液乾固物試料の作製温度の上昇に伴い密度が増加する傾向が見られ、その値は最大で約 40 m²/g であった。乾固物試料作製温度の上昇に伴い硝酸塩が酸化物に分解する反応が進み、より多くの細孔が生成したために比表面積が大きくなったのではないかと考えられる。試料作製温度 400℃を超える場合にはランタノイド元素に比べて少ないものの、Sr 等のアルカリ土類金属元素硝酸塩の分解や Cs 等のアルカリ金属元素の揮発が起こる可能性があり、これらの反応等により比表面積が変化する可能性がある。

表 7.7 乾固物試料の比表面積

乾固物試料 No.	試料作製温度[℃]	比表面積[m ² /g]
1	150	15.5
2		31.6
3		13.3
4	150	16.3
5		18.3
6		28.8
7	270	42.5
8		34.5
9		42.3
10	400	41.2
11		37.3
12		36.4

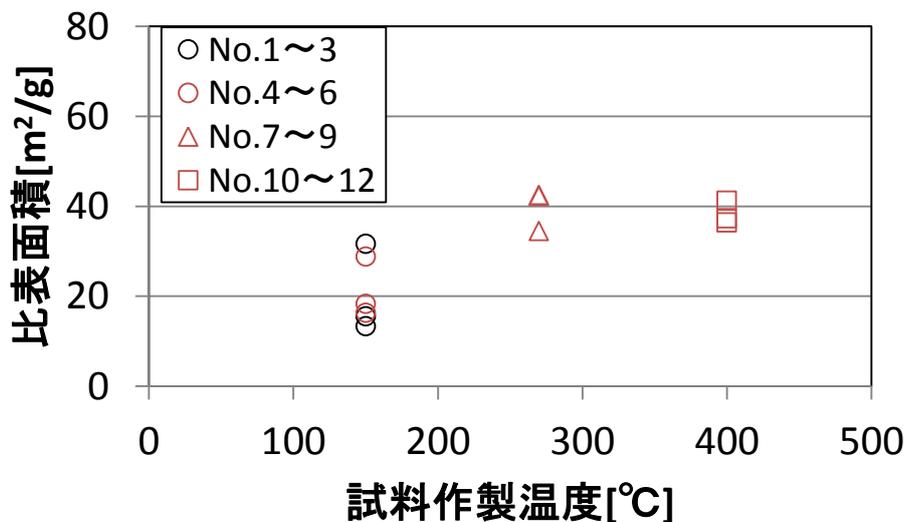


図 7.36 比表面積の測定結果 (試料 No.1~12)

(4) 細孔容積分布測定

1) 試料及び測定装置

試料は 7.3.2(3)での測定後の試料 No.1~12 を使用した。水銀圧入法により細孔容積分布を取得した。測定装置は島津製作所・マイクロメリテック社製オートポア IV 9520 を使用した。

2) 測定条件及び測定方法

7.3.2(3)での比表面積測定後の試料を測定用試料容器に入れた。水銀接触角は 130 度、水銀表面張力は 485 dynes/cm に設定し測定を行った。

3) 測定結果

試料 No.1~12 の細孔容積分布の測定結果を図 7.37 に示す。0.1~10 μm の範囲に分布が見られるものの、試料粒子間の空隙又は表面の凹凸によるものと考えられる。試料作製温度 270°C 及び 400°C については、細孔直径 0.01 μm 付近でピークが見られる。これは、硝酸塩が酸化物に分解する際に細孔が生成したためではないかと考えられる。試料作製温度 150°C の場合、細孔直径 0.01 μm 未満の領域で細孔がわずかに見られる。そこで、0.003~0.1 μm の範囲に限り細孔容積を算出した。各試料の細孔容積を表 7.8 及び図 7.38 に示す。模擬廃液乾固物試料の作製温度の上昇に伴い細孔容積が増加する傾向が見られ、その値は最大で 0.091 mL/g であった。比表面積と同様に試料作製温度 400°C を超える場合には Sr 等のアルカリ土類金属元素硝酸塩の分解や Cs 等のアルカリ金属元素の揮発が起こる可能性があり、これらの反応等により比表面積が変化する可能性がある。

表 7.8 乾固物試料の細孔容積

乾固物試料 No.	試料作製温度[°C]	細孔容積[mL/g]
1	150	0.001
2		0.004
3		0.003
4	150	0.0005
5		0.0001
6		0.008
7	270	0.091
8		0.079
9		0.091
10	400	0.077
11		0.084
12		0.086

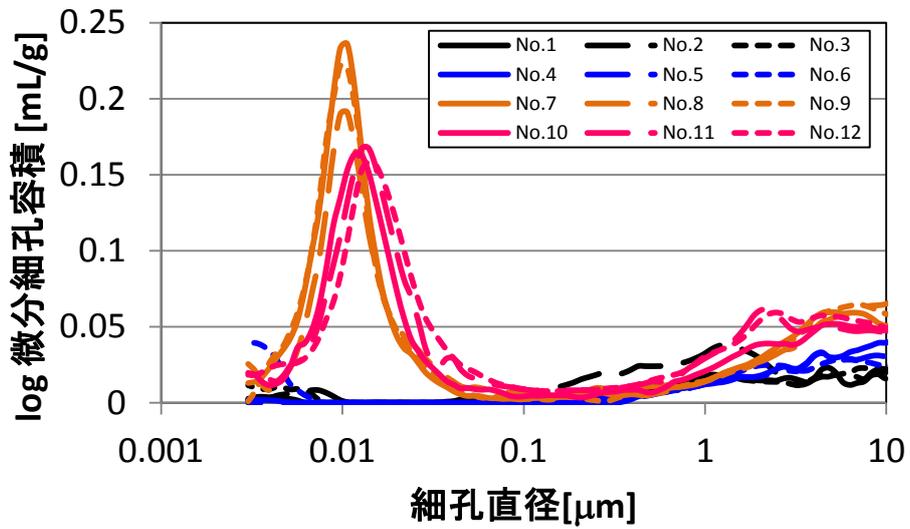


図 7.37 細孔容積分布の測定結果 (試料 No.1~12)

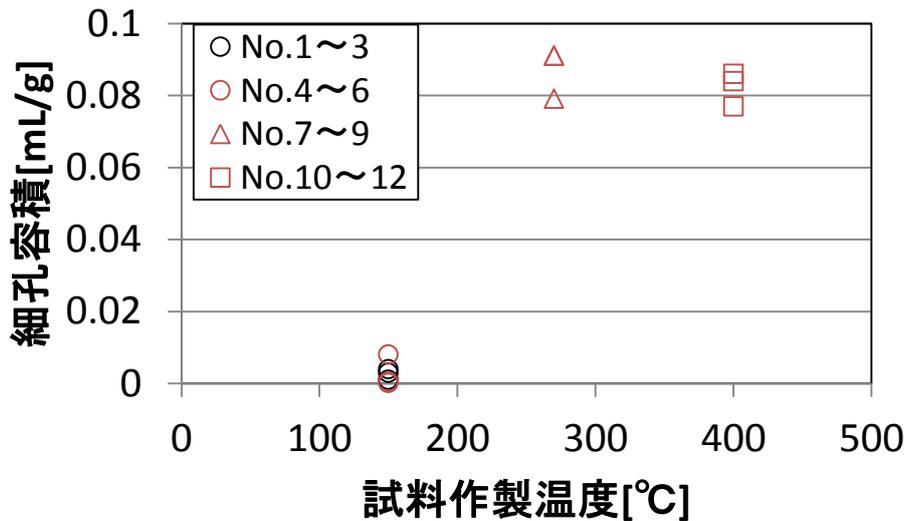


図 7.38 各試料の細孔容積 (試料 No.1~12)
(細孔径 0.003~0.1 μm)

(5) 熱伝導率

熱伝導率は比熱、密度及び熱拡散率の積であるから、これらの物性値を測定により取得し、これらの積として得ることとした。粉粒体の有効熱伝導率は空隙率により変動することが知られている¹³⁾。実廃液の乾固物の性状は不明であることから、乾固物の温度分布を推定する際には、乾固物の構造に関してモデル化を行い、モデル化した構造を反映した有効熱伝導率を使用されると考えられる。有効熱伝導率の計算には空隙部分に存在する気体の熱伝導率及び固体の熱伝導率が必要になる。そこで、ここでは密度として定容積膨張法により測定した真密度と考えられる値を使用することで、空隙がなく固体部分の熱伝導率と考えられる値を取得することとした。なお、参考としてかさ密度を使用して得た値も算出した。

1) 比熱測定

i) 試料及び測定装置

試料は No.1~3、13~15 を使用し、7.3.2(2)と同様に試料を粉砕して測定を行った。パーキンエルマー社製示差走査熱量計 DSC-7 を使用して比熱を取得した。

ii) 測定条件及び測定方法

試料を試料容器に入れ、Ar 雰囲気中にて 30 分間 140°C 乾燥後に測定を行った。測定雰囲気は Ar、昇温速度は 10°C/min、測定温度は 30°C、55°C 及び 80°C として測定を行った。No.1~3 はそれぞれ 1 回、No.13~15 についてはそれぞれ 3 回測定を行った。

iii) 測定結果

試料 No.1～3、13～15 の比熱の測定結果を表 7.9 及び図 7.39 に示す。測定時の試料温度の上昇に伴い比熱が大きくなっており、一般的な傾向と一致した。また、試料作製温度の上昇に伴い比熱が低下する結果が得られた。模擬廃液に含まれる元素の酸化物及び硝酸塩の比熱をそれぞれ表 7.10¹⁴⁾及び表 7.11^{14~16)}に示す。模擬廃液中で濃度の高い Zr 等の硝酸塩のデータが少ないものの、硝酸塩の比熱は 0.5～1 J/(g・K)で、Zr、Mo 及びランタノイド元素の酸化物の比熱は 0.3～0.5 J/(g・K)であるから、概ね硝酸塩の比熱が酸化物の比熱よりも大きい傾向である。試料作製温度の上昇に伴い乾固物試料の比熱が低下したのは、乾固物試料を構成する各元素の硝酸塩が試料作製温度の上昇に伴い分解し酸化物に変わったためであると考えられる。なお、試料 No.1～3 の値が試料 No.13 の値よりも大きい理由は、密度と同様に試料 No.1～3 が加速して昇温し試料を作製することでより多くの未分解の硝酸塩が残ったために硝酸塩の値に近づいたのではないかと考えられる。本測定で得られた比熱の値も以上のことから概ね妥当であると考えられる。

表 7.9 乾固物試料の比熱

乾固物試料 No.	試料作製温度[°C]	測定時試料温度[°C]	比熱[J/(g・K)]		
1	150	30	0.727		
		55	0.792		
		80	0.897		
2	150	30	0.697		
		55	0.735		
		80	0.803		
3	150	30	0.728		
		55	0.785		
		80	0.887		
13	150	30	0.688	0.688	0.704
		55	0.716	0.717	0.732
		80	0.777	0.782	0.801
14	270	30	0.606	0.611	0.632
		55	0.630	0.634	0.654
		80	0.662	0.667	0.690
15	400	30	0.447	0.444	0.455
		55	0.461	0.461	0.470
		80	0.482	0.483	0.492

表 7.10 模擬廃液に含まれる元素の酸化物の比熱¹⁴⁾

化合物	比熱[J/(g·K)](25°C)
Cr ₂ O ₃	0.78123
MnO ₂	0.6228
NiO	0.5931
Y ₂ O ₃	0.45397
ZrO ₂	0.456
MoO ₃	0.5209
SrO	0.4345
PdO	0.257
BaO	0.3116
La ₂ O ₃	0.33387
CeO ₂	0.3581
Pr ₂ O ₃	0.35596
Nd ₂ O ₃	0.33075
Gd ₂ O ₃	0.29109
Eu ₂ O ₃	0.3518
Sm ₂ O ₃	0.32228

表 7.11 模擬廃液に含まれる元素の硝酸塩の比熱^{14~16)}

化合物	比熱[J/(g·K)]
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1.142 (25°C) ¹⁴⁾
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1.60 (25°C) ¹⁴⁾
RbNO ₃	0.6923 (25°C) ¹⁴⁾
Sr(NO ₃) ₂	0.70836 (25°C) ¹⁴⁾
CsNO ₃	約 0.55 (40°C) ¹⁵⁾ , 0.5 (50°C) ¹⁶⁾
Ba(NO ₃) ₂	0.57922 (25°C) ¹⁴⁾
Gd(NO ₃) ₃ ·6 H ₂ O	0.9844 (25°C) ¹⁴⁾

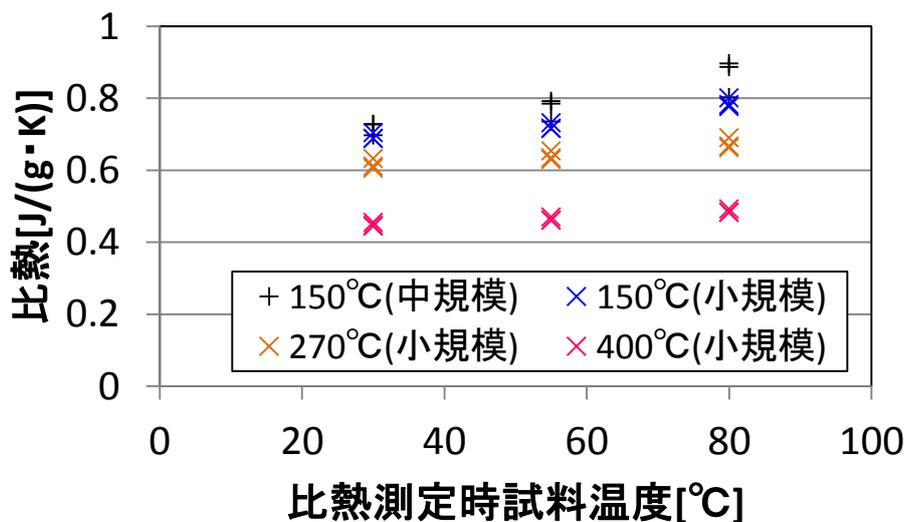


図 7.39 比熱の測定結果 (試料 No.1~3、13~15)

2) 密度測定 (円盤状成形試料)

i) 試料及び測定装置

7.3.2(5) 3)の熱拡散率測定に使用するため、7.3.2(5) 1)の比熱測定後の試料を円盤状の形状に成形し、密度を取得した。試料の成形には、International Crystal Laboratories 社製の 10 mm φ KBr 錠剤成形器、並びに油圧プレス器を使用した。錠剤成形器及び油圧プレス器の写真を図 7.40 に示す。定容積膨張法による密度の測定には 7.3.2(2)と同様に島津製作所-マイクロメリテックス社製 乾式密度計アキュピック II 1340 10 cm³モデルを使用した。

ii) 測定条件及び測定方法

試料を乳鉢で粉碎し、錠剤成形器のベースダイアメータで挟み、錠剤成形器内の空気を真空ポンプで吸引しながら、油圧プレス器にてゲージ圧で 5 t の力をかけたまま 5 分間静置した。成形後の試料を取り出し、重量を電子天秤で秤量、寸法をマイクロメータで測定してかさ密度を算出した。次に、試料を測定用試料容器に入れ、定容積膨張法による密度測定を行い、成形後試料の体積を取得した。定容積膨張法により取得した密度は、取得した体積と重量から算出した。

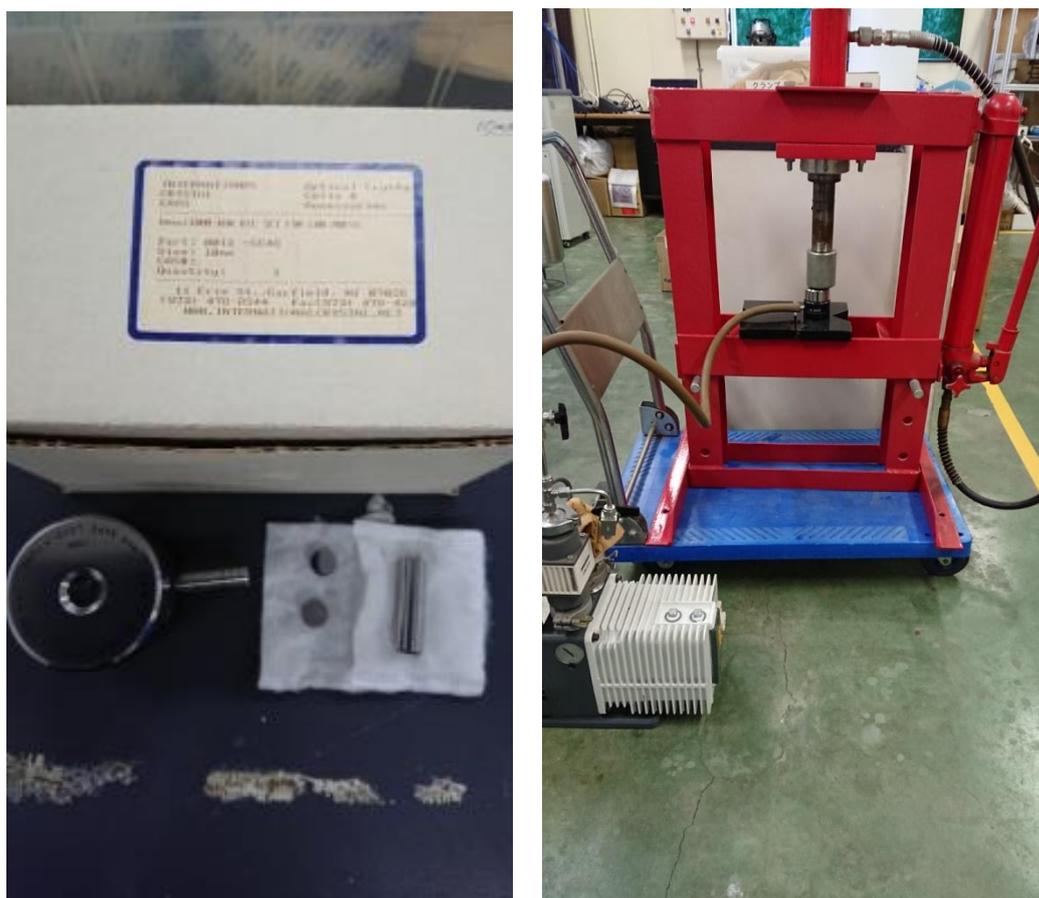


図 7.40 錠剤成形器及び油圧プレス器

iii) 測定結果

表 7.12 に成形後の乾固物試料の密度を示す。成形後 No.1～3 試料の定容積膨張法により取得した値が 7.3.2 (2)の値とほぼ一致したことから、成形加工による密度への影響はなかったと考えられる。また、No.13、14 及び 15 の定容積膨張法により取得した値がそれぞれ 7.3.2 (2)の No.4～6、7～9 及び 10～12 の値にかなり近いことから、細孔容積分布等の測定と熱伝導率の測定で別の試料であるものの、作製条件が同様であれば物性値の差異はほぼ無いと考えられる。

表 7.12 成形後乾固物試料の密度

試料 No.	密度 (定容積膨張法) [g/cm ³]	かさ密度[g/cm ³]
1	2.61	2.25
2	2.55	2.36
3	2.60	2.57
13	2.97	2.92
14	3.21	3.23
15	4.84	3.54

3) 熱拡散率測定

i) 試料及び測定装置

試料は 7.3.2(5) 2) で成形及び密度を測定した円盤状試料 No.1~3、13、14 及び 15 を使用した。測定装置は真空理工製 TC-3000 を使用した。

ii) 測定条件及び測定方法

試料を試料容器に入れ、Ar 雰囲気中にて 60 分間 150℃乾燥後に測定を行った。測定雰囲気は Ar、測定温度は 30℃、55℃及び 80℃として測定を行った。No.1~3 はそれぞれ 1 回、No.13~15 についてはそれぞれ 3 回測定を行った。

iii) 測定結果

熱拡散率の測定結果を表 7.13 及び図 7.41 に示す。どの試料も測定時試料温度の上昇に伴い熱拡散率が低下する傾向が見られた。また、150℃まで加熱した試料を比較すると小規模作製装置で作製した試料の方が、熱拡散率が大きい結果となった。試料作製温度で比較すると、熱伝導率は試料作製温度 150℃から 270℃まで温度が上昇するとわずかに大きくなり、400℃になると 150℃と同程度かやや小さい値まで低下する結果となった。

表 7.13 乾固物試料の熱拡散率

乾固物 試料 No.	試料作製 温度[℃]	測定時 試料温度[℃]	熱拡散率[cm ² /s]		
1	150	30	1.04 × 10 ⁻³		
		55	1.00 × 10 ⁻³		
		80	8.69 × 10 ⁻⁴		
2	150	30	1.39 × 10 ⁻³		
		55	1.39 × 10 ⁻³		
		80	1.24 × 10 ⁻³		
3	150	30	1.35 × 10 ⁻³		
		55	1.30 × 10 ⁻³		
		80	1.07 × 10 ⁻³		
13	150	30	1.54 × 10 ⁻³	1.55 × 10 ⁻³	1.55 × 10 ⁻³
		55	1.49 × 10 ⁻³	1.49 × 10 ⁻³	1.49 × 10 ⁻³
		80	1.41 × 10 ⁻³	1.40 × 10 ⁻³	1.38 × 10 ⁻³
14	270	30	1.75 × 10 ⁻³	1.73 × 10 ⁻³	1.74 × 10 ⁻³
		55	1.69 × 10 ⁻³	1.69 × 10 ⁻³	1.66 × 10 ⁻³
		80	1.60 × 10 ⁻³	1.59 × 10 ⁻³	1.56 × 10 ⁻³
15	400	30	1.43 × 10 ⁻³	1.45 × 10 ⁻³	1.45 × 10 ⁻³
		55	1.42 × 10 ⁻³	1.42 × 10 ⁻³	1.43 × 10 ⁻³
		80	1.41 × 10 ⁻³	1.41 × 10 ⁻³	1.41 × 10 ⁻³

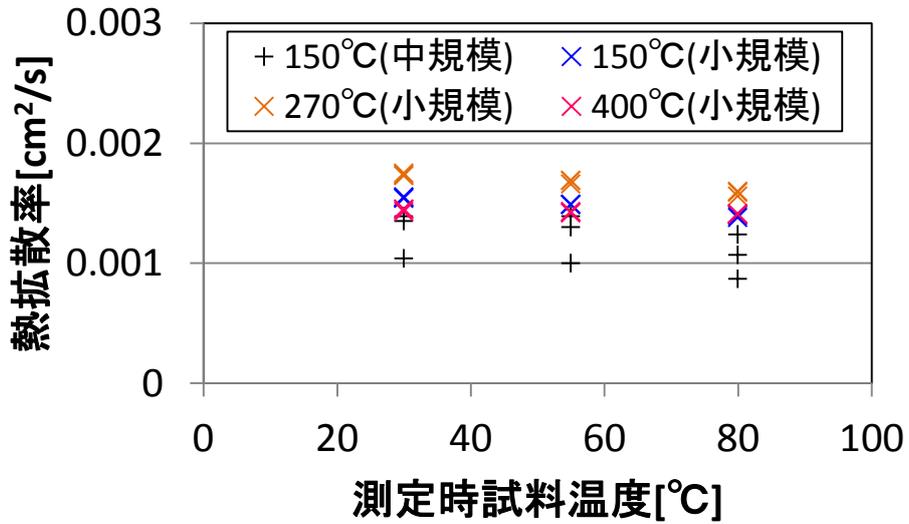


図 7.41 各試料の熱拡散率 (No.1~3、13~15)

4) 熱伝導率の算出結果

7.3.2(5) 1)、2)及び3)で取得した比熱、密度及び熱拡散率を使用し、これらの積として熱伝導率を得た。密度は定容積膨張法により得た値を使用した。得られた熱伝導率を表 7.14 及び図 7.43 に示す。測定時試料温度が 30~80°C の範囲においては、熱伝導率はほぼ一定となった。この温度範囲において比熱は測定時試料温度の上昇に伴い増加し、熱拡散率は逆に低下したことから、密度、比熱及び熱拡散率の積である熱伝導率がほぼ一定となったと考えられる。参考として、かさ密度を使用して得た熱伝導率を表 7.15 に示す。

試料作製温度で比較すると、熱伝導率は試料作製温度 150°C から 270°C まで温度が上昇するとわずかに大きくなり、400°C になると低下する結果となった。熱伝導率を構成する密度、比熱及び熱拡散率の試料作製温度上昇に伴う傾向を見ると、密度の増加、比熱の減少、熱拡散率は 270°C で最大、400°C で最小という結果であった。

表 7.14 乾固物試料の熱伝導率

乾固物試料 No.	試料作製温度[°C]	測定時試料温度[°C]	熱伝導率[W/(m·K)]		
1	150	30	0.197		
		55	0.207		
		80	0.203		
2	150	30	0.247		
		55	0.261		
		80	0.254		
3	150	30	0.256		
		55	0.265		
		80	0.247		
13	150	30	0.326	0.328	0.335
		55	0.328	0.328	0.335
		80	0.337	0.336	0.340
14	270	30	0.351	0.350	0.364
		55	0.352	0.355	0.359
		80	0.351	0.351	0.356
15	400	30	0.307	0.309	0.317
		55	0.315	0.315	0.323
		80	0.327	0.327	0.333

表 7.15 乾固物試料の熱伝導率 (かさ密度使用)

乾固物試料 No.	試料作製温度[°C]	測定時試料温度[°C]	熱伝導率[W/(m·K)]		
1	150	30	0.170		
		55	0.178		
		80	0.175		
2	150	30	0.229		
		55	0.241		
		80	0.235		
3	150	30	0.253		
		55	0.262		
		80	0.244		
13	150	30	0.309	0.311	0.319
		55	0.312	0.312	0.318
		80	0.320	0.320	0.323
14	270	30	0.343	0.341	0.355
		55	0.344	0.346	0.351
		80	0.342	0.343	0.348
15	400	30	0.226	0.228	0.234
		55	0.232	0.232	0.238
		80	0.241	0.241	0.246

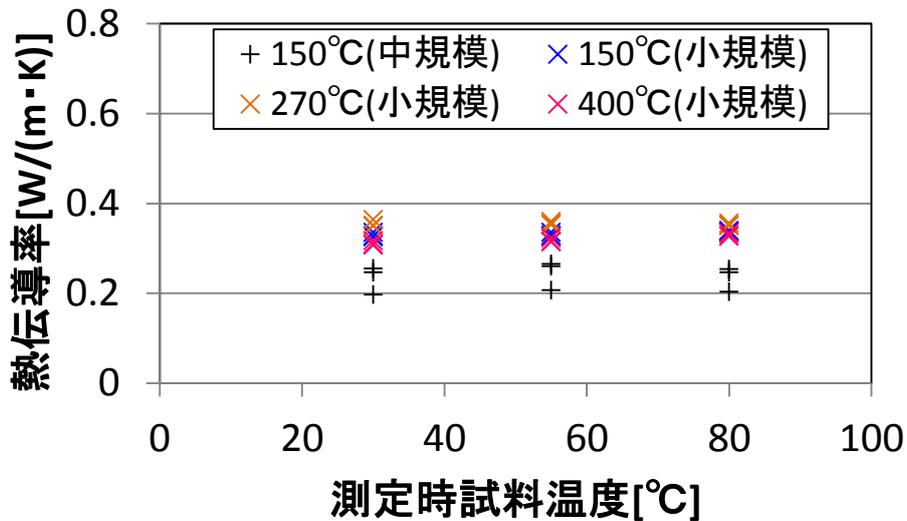


図 7.42 各試料の熱伝導率 (No.1~3、13~15)

7.4. 本章の総括

注水時期及び注水速度をパラメータとした注水試験を行い、注水中における Ru 等元素の移行割合を把握した。本試験条件の範囲内において以下のことが明らかになった。

- ・ 沸騰初期段階、沸騰晩期段階、150°Cまでの乾固段階においては、注水速度が速いほど Ru の気相への移行は抑制される結果が得られた。
- ・ 沸騰初期段階及び沸騰晩期段階においては、注水速度が速いほど Cs の気相への移行は抑制される結果が得られた。但し、150°Cまでの乾固段階での注水においては、注水速度が速い場合でも注水前の 70%程度の移行が起きる可能性が示唆される結果を得た。

模擬廃液乾固物の物性値を測定し、各物性値について以下のことが明らかになった。

- ・ 密度、比表面積及び細孔容積は乾固物作製温度の上昇に伴い増加した。
- ・ 実廃液乾固物の有効熱伝導率の計算時に固体部分の熱伝導率として使用することを踏まえ、模擬廃液乾固物の熱伝導率を取得した。熱伝導率は今回の測定試料温度の範囲 (30°C ~ 80°C) においてほぼ一定であった。また、試料作製温度が 150°C から 270°C まで上昇すると熱伝導率は増加し、270°C から 400°C まで上昇すると減少する傾向が見られた。

参考文献

- 1) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ，再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書 (2014).
- 2) M. Philippe *et al.*, “Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks”, Proc. 21st DOE/NRC Nucl. Air Clean. Conf. 2 (1990) 831-843. NUREG/CP-116.

- 3) T. Kato *et al.*, “Study on Volatilization mechanism of Ruthenium Tetroxide from Nitrosyl Ruthenium Nitrate by Using Mass Spectrometer”, *J. Nucl. Mater.*, **479**, 123-129 (2016).
- 4) 日本原燃, 第 194 回核燃料施設等の新規規制基準適合性に係る審査会合 資料 3 (2) 六ヶ所再処理施設【重大事故対処施設】重大事故等への具体的対処と有効性評価 (1 / 3) (2017).
- 5) 日本原子力研究開発機構, 「平成 27 年度 再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書」 (2016).
- 6) JIS Z 8807 : 2012, 固体の密度及び比重の測定方法.
- 7) 日本原子力研究開発機構, 再処理プロセス・化学ハンドブック 第 2 版, JAEA-Review 2008-037, (2008).
- 8) JIS R 1611 : 2010, ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法.
- 9) ISO 15901-1 : 2016, Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption -- Part 1: Mercury porosimetry
- 10) JIS Z 8830 : 2013, ガス吸着による粉体 (固体) の比表面積測定方法.
- 11) J. R. Rumble *et al.*, CRC Handbook of Chemistry and Physics 98th Edition, CRC Press, 2017, 2560p.
- 12) E. Staritsky and D. I. Walker, “Optical Properties of Some Compounds of Uranium, Plutonium and Related Elements”, 1952, LA-1439
- 13) 日本熱物性学会編, 新編熱物性ハンドブック, 養賢堂, 2008, 776p.
- 14) D. D. Wagman *et al.*, The NBS of chemical thermodynamic properties Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (1982)
- 15) 朝比奈正ら, 蓄熱の研究 (第 5 報) アルカリ硝酸塩の比熱容量, 名古屋工業技術試験所報告, 29, 25-30 (1980)
- 16) K. Ichikawa *et al.*, “The Heat Capacities of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, and Caesium Nitrates in the Solid and Liquid States”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2093-2100 (1983).

付録 予備試験

A1. 目的

注水試験のパラメータの一つである注水開始時試料温度を設定するため、加熱中の模擬廃液の状態を観察し、沸騰晩期段階及び乾固段階の温度を把握することにした。

A2. 試験

A2.1. 試料

注水試験と同組成の模擬廃液 100 mL を使用した。下記のとおり、試料容器内径が本試験の容器内径の 0.5 倍であることから、加熱前の液面高さを揃えるために本試験での試料体積の 0.25 倍とした。

A2.2. 試験装置

試験装置の概要図及び写真を図 A1 及び図 A2 に示す。ホウケイ酸ガラス製セパラブルフラスコを模擬廃液加熱用の試料容器として使用した。容器の内径は 8.5 cm で、本試験で使った SUS 製試料容器の内径の 0.5 倍であった。模擬廃液の加熱は底面のヒーターで行った。容器側面での凝縮を防止しつつ、模擬廃液の状態観察を行えるようにシリコンラバーヒーターでセパラブルフラスコ側面を 150°C に保温した。放出された蒸気等を回収するため、5°C に冷却した凝縮器及びガス吸収液を試料容器出口に設置した。排気流量はポンプにより 5 L/min とし、給気は大気とした。

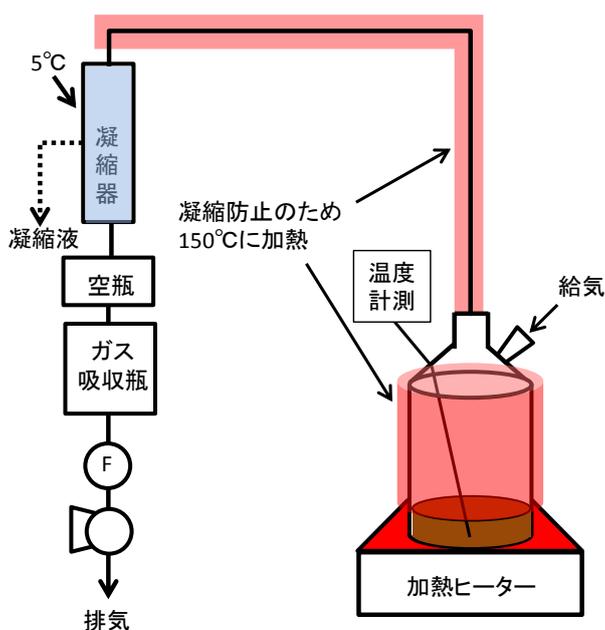


図 A1 試験装置の概要図



図 A2 試験装置の写真

A2.3 試験条件及び試験方法

装置内蒸気流速が 1.3 cm/s となるようにヒーターの出力を調整し、模擬廃液 100 mL を加熱した。加熱中はポンプにより排気流量 5 L/min として排気を行った。

A3. 試験結果

加熱中の模擬廃液の写真を図 A3～A6 に示す。写真中の右上の数値は試料温度を示している。試料温度 120℃では沸騰を継続している様子が見られた。試料温度 130℃では 120℃とは様子が異なり、沸騰は続いているものの表面に小さい泡が残る状態であった。試料温度 130℃から 140℃の間にかけて試料の膨張が起り、140℃では試料底面に液が若干残っているためか、若干の気泡の発生が見られるものの試料上面において泡が固まった様子であった。試料温度 150℃では、試料に液体は見られず、試料中で硝酸塩の分解により発生したと思われる赤褐色の NO₂ ガスが時折乾固物中から放出される様子が見られた。

以上の模擬廃液試料の様子から、沸騰初期段階とは様子の異なる沸騰が見られた 130℃を沸騰晩期段階とすることにした。また、ほぼ乾固したと考えられる 150℃以上を乾固段階とすることにした。



図 A3 加熱中の模擬廃液（試料温度 120℃）



図 A4 加熱中の模擬廃液（試料温度 130℃）



図 A5 加熱中の模擬廃液（試料温度 140℃）



図 A6 加熱中の模擬廃液（試料温度 150℃）

8. 外部専門家のレビュー

研究計画、試験方法、取得したデータの透明性及び客観性を高めるために、再処理事業者及び再処理施設の主たる設計・製造業者から独立している外部有識者から構成される再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会を設置し、外部有識者の意見を参考にするとともに技術的側面からのレビューを受けた。表 8.1 に専門部会の委員構成を示す。

表 8.1 再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会の委員構成

氏名		所属	専門分野
奥山 喜久夫	主査	広島大学 特任教授 大学院工学研究科 化学工学専攻	化学工学 (微粒子工学)
浅沼 徳子		東海大学 准教授 工学部 原子力工学科	核燃料再処理
澤田 佳代		名古屋大学 准教授 未来材料・システム研究所	原子力化学工学
新堀 雄一		東北大学 教授 大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻	原子力学 (反応工学)
本間 俊司		埼玉大学 准教授 大学院理工学研究科 物質科学部門	プロセス工学

今年度は同専門部会を 3 回開催し、それぞれ以下のような講評を得た。

① 第 7 回再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会

- ・開催日時：平成 29 年 8 月 1 日 (火) 10:00～12:30
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第 5 会議室
- ・講評：
 - ・硝酸含有水蒸気の蒸気凝縮および NO_x が気体状 Ru の移行挙動に与える影響については、Ru の回収と距離の関係をうまく説明できているかを念頭において検討するべきではないか。
 - ・Ru 濡壁塔試験のような単純化した試験は非常に有効と考える。
 - ・分析試料の作り方が結果に影響する可能性もあるので注意するべきと考える。

② 第 8 回再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会

- ・開催日時：平成 29 年 11 月 20 日 (月) 10:00～13:00
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第 7 会議室

・講評：

- ・ NO_x が共存した際の気体状 Ru の熱分解反応等の把握のための Ru- NO_x モル比を決定するための試験に対して、量を変えると物質移動が律速になっている場合には表面積が効くことになる。その点からはサイズの効果についても配慮すべきと考える。
- ・ 気体状 Ru 化合物由来 Ru エアロゾルの生成挙動に関する評価手法の検討に関し、ブランク試験も挟むなど定量性を確認してはどうか。重要な試験なのでしっかりやってほしい。
- ・ 亜硝酸効果の確認試験に関し、難しい試験であるが試験結果が得られており評価できる。 RuO_4 への酸化反応と亜硝酸存在量との関係について定量的な考察が得られることが重要である。実廃液での亜硝酸の存在についても検討したほうがよいのではないかと考える。

③ 第9回再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会

・ 開催日時：平成30年2月13日（火）10:00～13:00

・ 場所：原子力機構 東京事務所 第7会議室

・ 講評：

- ・ 硝酸含有水蒸気の蒸気凝縮および NO_x が気体状 Ru の移行挙動に与える影響に係る試験に関し、物質収支の観点から反応管後の NO_x 濃度を測定なども検討してはどうか。
- ・ 亜硝酸を加えることによって本当に飛沫同伴に伴う放出量が増えるのかについて、さらに確認する必要があるのではないかと考える。
- ・ RuO_4 と亜硝酸との関係など、反応と現象とを連動した考察が重要である。また、物理的な変化と化学的変化を連動して考察することが重要である。

9. まとめ

高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでの過程で発生が想定される気体状 Ru 等の移行挙動に係る試験データを取得し、再処理施設のリスク評価に係る技術的知見を収集・蓄積することを目的として、気体状 Ru の化学形変化挙動の把握を目的とした Ru 気相反応試験、RuO₂エアロゾル生成挙動に関する評価方法の検討、蒸気凝縮に伴う気体状 Ru の移行挙動の把握を目的とした凝縮試験、亜硝酸の影響を踏まえた揮発性 Ru 化合物の移行挙動を把握する試験、注水時における Ru 等の各元素の移行挙動を把握する試験を実施した。

① NO_x が共存した際の気体状 Ru の熱分解反応等の把握 (2 章参照)

本研究では、蒸発乾固事故時の施設内気相中における気体状 Ru の挙動を評価するため、蒸発乾固事故中の施設内の移行経路内に存在しうる気相条件として、NO_x(NO, NO₂)を含んだ硝酸含有水蒸気を採用し、気体状 RuO₄ の化学形変化挙動を評価した。何れの試験においても RuO₄ の顕著な減少は観測されず、その殆どが気相中に保持される結果となった。NO₂ は RuO₄ に対し大過剰に存在しても化学形変化挙動に大きな影響を与えず、NO についても今回試験した範囲内では顕著な影響を与えないと分かった。

② 気体状 Ru 化合物由来 Ru エアロゾルの生成挙動に関する評価手法の検討 (3 章参照)

本研究では、蒸発乾固事故の際に想定される Ru の移行挙動のうち、ガス状 Ru に由来するエアロゾルの生成について評価手法を検討した。その結果、ガラスフィルタおよび SMPS を用いた場合にエアロゾルの回収、および検出が可能であった。特に SMPS 分析においては、蒸発乾固事故を想定した条件の中で、気体状 Ru からエアロゾルが直接観測されたのは初の例であり、蒸発乾固事故の際に想定される Ru の移行挙動を評価する上で有用な技術的知見が得られたものと考えられる。

③ 硝酸含有水蒸気の蒸気凝縮および NO_x が気体状 Ru の移行挙動に与える影響 (4 章参照)

本研究では、気体状 RuO₄、NO、NO₂ 及び硝酸含有水蒸気の混合ガスを一定速度で温度管理された反応管へ供給することで、蒸気凝縮を生じさせ、それに伴う気体状 Ru 化合物の LPF の変化を評価した。NO₂ を添加しなかった試験の LPF よりも NO₂ を添加した試験の LPF の方が明らかに低い値を示し、NO₂ の存在が、蒸気凝縮がある系において、気体状 Ru の気相からの除去を促進する効果があることを示す結果を得た。NO₂ は Ru の移行挙動に気相中ではほとんど影響を及ぼさない一方で、蒸気凝縮が発生する場合には大きく影響する成分であると考えられる。この要因として、NO₂ が凝縮水に溶解することで亜硝酸が生成し、液相へ移行した RuO₄ と反応してニトロシルルテニウムを生成させる、化学吸収が生じた可能性が考えられる。

④ 硝酸-水混合蒸気の凝縮時での気体状 Ru の移行挙動に及ぼす NO_x の影響解明に係る実験のデータ整理 (5 章参照)

③における実験装置内の硝酸-水混合蒸気の凝縮を伴う熱流動解析に加え、窒素酸化物の化学反応に伴う成分比の変化を解析することで、実験装置内の温度、蒸気流量、ミスト量、凝縮液量などの熱流動条件及び窒素酸化物のモル濃度を推定した。解析結果から高レベル廃液貯槽の蒸発乾固事故での Ru の移行に HNO₂ が大きく影響することが明らかとなった。

⑤ 高レベル濃縮廃液(模擬廃液)中の共存物質の影響等を踏まえた揮発性 Ru の移行挙動の把握 (6 章参照)

模擬廃液に亜硝酸を添加することによる Ru、Cs 及び NO_x の移行挙動への影響を確認するための試験を実施した。亜硝酸を多量(0.1 mol/L 程度)に含む場合、廃液の沸騰初期段階において気体状 Ru が発生しないことを示唆する結果が得られた。これは、事故時における放射性 Ru の環境への影響を評価する上で有効な知見であると考えられる。

⑥ 高レベル濃縮廃液 (模擬廃液) への注水時における放射性物質の移行挙動の把握 (7 章参照)

廃液の沸騰・蒸発乾固時における影響緩和対策の一つとして想定される注水時において Ru 等元素が気相へ移行する割合を把握するため、注水時期及び注水速度をパラメータとした注水試験を行った。Ru 等元素の注水中の移行割合は概ね注水時期が遅くなるほど、また注水速度が遅くなるほど大きくなることが明らかになった。Ru は気体状 Ru の大量放出が起きている段階で注水した場合、冷却されるまで気体状 Ru として気相へ移行することが明らかになった。難揮発性元素は乾固段階において注水した場合に気相への移行割合が増加する可能性が示唆される結果を得た。

また、模擬廃液乾固物の状態の推定に必要な熱伝導率及び密度、並びに注水中の水と乾固物の接触を考えるために必要な比表面積及び細孔容積分布を取得し、廃液乾固物温度の上昇に伴うこれらの物性値の傾向を把握した。