

令和 3 年度原子力規制庁委託成果報告書

再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等

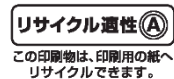
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

令和 4 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	iv
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
1.3 参考文献	1-2
2. 亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果の把握	2-1
2.1 概要	2-1
2.2 幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認	2-2
2.2.1 目的	2-2
2.2.2 試験	2-2
2.2.2.1 試験条件	2-2
2.2.2.2 試験装置	2-4
2.2.2.3 試験方法	2-7
2.2.2.4 分析方法	2-8
2.2.2.5 試験結果と考察	2-9
2.2.3 試験の実現可能性についての検討	2-19
2.2.3.1 試験溶液を加熱しつつ硝酸濃度を制御する方法	2-19
2.2.3.2 実条件程度の加熱密度における試験の実施可能性	2-20
2.3 実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価	2-23
2.3.1 目的	2-23
2.3.2 既往の知見の調査	2-23
2.3.3 試験	2-24
2.3.3.1 試験条件	2-24
2.3.3.2 試験装置	2-25
2.3.3.3 試験方法	2-26
2.3.3.4 分析方法	2-27
2.3.3.5 試験結果と考察	2-28
2.4 本章の総括	2-30
2.5 参考文献	2-31

3. 乾固段階を考慮した高温・NO _x 雰囲気下でのガス状 Ru 化合物の分解挙動の把握	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	3-3
3.2.4 解析方法	3-3
3.3 試験結果	3-4
3.3.1 試験 1 (180 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:0:0:100:10)	3-4
3.3.2 試験 2 (200 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:0:0:100:10)	3-6
3.3.3 試験 3 (230 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:0:0:100:10)	3-8
3.3.4 試験 4 (300 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:0:0:100:10)	3-11
3.3.5 試験 5 (200 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:0:0:500:50)	3-12
3.3.6 試験 6 (300 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:0:0:500:50)	3-14
3.3.7 試験 7 (200 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:48:100:100:10)	3-16
3.3.8 試験 8 (200 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:48:100:500:50)	3-18
3.3.9 試験 9 (300 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:48:100:100:10)	3-20
3.3.10 試験 10 (300 °C, Ru:HNO ₃ :H ₂ O:NO ₂ :NO = 1:48:100:500:50)	3-20
3.3.11 試験結果まとめ	3-20
3.4 考察	3-21
3.4.1 湿度の影響	3-21
3.4.2 NO _x の化学当量の影響	3-22
3.4.3 硝酸含有水蒸気の影響	3-22
3.5 本章の総括	3-24
3.6 参考文献	3-24
4. 凝縮液等へのガス状 Ru 化合物の吸収挙動の把握	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	4-3
4.2.3 試験方法	4-4
4.2.4 試験データの整理方法	4-5
4.3 試験結果	4-5
4.3.1 取得データの整理	4-5
4.3.2 気体状 RuO ₄ の液相移行に対し液相の温度や亜硝酸濃度が与える影響	4-15
4.4 考察	4-17

4.4.1	硝酸や亜硝酸が RuO ₄ の液相への移行に与える影響	4-17
4.5	本章の総括	4-18
4.6	参考文献	4-18
5.	Cs 等の準揮発性物質の移行挙動の把握	5-1
5.1	概要	5-1
5.2	高温となった乾固物からの Cs 化合物等の移行挙動の把握	5-1
5.2.1	概要	5-1
5.2.2	文献調査	5-2
5.2.3	TG-DTA 試験	5-3
5.2.3.1	試料及び試験装置	5-3
5.2.3.2	試験条件及び試験方法	5-3
5.2.3.3	試験結果	5-4
5.2.4	Cs 等元素移行挙動試験	5-7
5.2.4.1	試料	5-7
5.2.4.2	試験装置	5-7
5.2.4.3	試験条件	5-9
5.2.4.4	試験方法	5-9
5.2.4.5	試験結果	5-10
5.3	乾固物温度解析モデルの整備	5-16
5.3.1	概要	5-16
5.3.2	乾固物の温度変化挙動をより定量的に評価するために必要な事項の整理	5-16
5.3.2.1	現状の乾固物温度解析モデルの改良点	5-16
5.3.2.2	モデル改良に資すると考えられる事項	5-17
5.3.3	適用可能な解析モデルの調査・検討	5-18
5.4	本章の総括	5-19
5.5	参考文献	5-19
6.	蒸発乾固事象を対象とした事象進展解析コードの整備に向けた課題の分析	6-1
6.1	概要	6-1
6.2	貯槽内で発生する事象の整理	6-1
6.3	移行経路内で発生する事象の整理	6-7
6.4	影響緩和策由来の事象の整理	6-11
6.5	本章の総括	6-14
6.6	参考文献	6-14
7.	外部専門家のレビュー	7-1

表リスト

表 2.1	使用した模擬廃液の組成	2-3
表 2.2	試験条件一覧	2-3
表 2.3	亜硝酸添加試験における試験条件と装置の概要	2-6
表 2.4	実施した各試験の番号と条件一覧	2-14
表 2.5	凝縮液の Ru, Cs 濃度と蒸気流速	2-21
表 2.6	試験条件	2-24
表 2.7	クロム線量計での吸収線量率	2-28
表 3.1	Ru 気相反応試験条件	3-2
表 3.2	Ru 気相反応試験条件及び試験結果	3-20
表 4.1	Ru 気液接触試験条件	4-2
表 4.2	Ru 気液接触試験装置パラメーター一覧	4-3
表 4.3	温度・液相組成をパラメータとした試験結果比較 (15°C条件)	4-10
表 4.4	温度・液相組成をパラメータとした試験結果比較 (35°C条件)	4-11
表 4.5	温度・液相組成をパラメータとした試験結果比較 (55°C条件)	4-12
表 4.6	温度・液相組成をパラメータとした試験結果比較 (硝酸濃度、Ru 供給速度)	4-13
表 4.7	攪拌速度及び吸収液流速をパラメータとした試験結果比較	4-14
表 5.1	乾固物中に形成される可能性がある Cs 化合物等の融点及び沸点	5-2
表 5.2	Re 添加模擬廃液の組成	5-3
表 5.3	TG-DTA 試験条件一覧	5-4
表 5.4	Cs ₂ MoO ₄ 等の揮発量の推算 (模擬乾固物)	5-6
表 5.5	CsReO ₄ 等の揮発量の推算 (Re 添加模擬乾固物)	5-7
表 5.6	Cs 等元素移行挙動試験条件一覧	5-9
表 5.7	Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-1、模擬乾固物、1000°C)	5-11
表 5.8	Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-2、模擬乾固物、800°C)	5-12
表 5.9	Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-3、模擬乾固物、600°C)	5-12
表 5.10	Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-4、模擬乾固物、400°C)	5-12
表 5.11	Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-5、Re 添加模擬乾固物、800°C)	5-14
表 5.12	Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-6、Re 添加模擬乾固物、600°C)	5-14
表 5.13	Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-7、Re 添加模擬乾固物、400°C)	5-15
表 5.14	Cs 化合物等の融解エンタルピー	5-17
表 6.1	貯槽内で発生する事象の整理	6-6
表 6.2	移行経路内で発生する事象の整理	6-10
表 6.3	影響緩和策由来の事象の整理	6-13
表 7.1	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	7-1

図リスト

図 2.1	亜硝酸添加試験装置の概略図	2-5
図 2.2	使用した加熱容器の写真	2-5
図 2.3	模擬廃液の加熱に伴う Ru, Cs 及び硝酸の濃度の変化	2-9
図 2.4	模擬廃液の加熱に伴う濃縮割合の変化	2-11
図 2.5	各濃縮割合における加熱密度	2-11
図 2.6	濃縮割合に対する硝酸濃度	2-12
図 2.7	濃縮割合に対する移行した硝酸の割合	2-12
図 2.8	濃縮割合に対する模擬廃液中の亜硝酸イオン濃度	2-13
図 2.9	濃縮割合に対する回収液に移行した亜硝酸量	2-13
図 2.10	溶液試料の液温の温度履歴	2-14
図 2.11	溶液試料中の Cs 濃度	2-16
図 2.12	溶液試料中の硝酸濃度	2-17
図 2.13	溶液試料中の亜硝酸イオン濃度	2-17
図 2.14	測定側回収液に移行した揮発性 Ru 量	2-18
図 2.15	測定側回収液に移行した Cs 量	2-18
図 2.16	溶液試料の液温の温度履歴	2-21
図 2.17	試験管で回収した凝縮液の外観	2-21
図 2.18	Co-60 ガンマ線照射装置の概略図	2-25
図 2.19	照射体系の概略	2-26
図 2.20	照射による亜硝酸イオン濃度の増加分 (Run1~5)	2-29
図 2.21	照射による亜硝酸イオン濃度の増加分 (Run6~8)	2-29
図 3.1	Ru 気相反応試験装置の概略図	3-2
図 3.2	UV 吸収スペクトル経時変化(試験 1)	3-4
図 3.3	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 1, 3600 sec)	3-5
図 3.4	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 1)	3-5
図 3.5	UV 吸収スペクトル経時変化(試験 2)	3-6
図 3.6	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 2, 2000 sec)	3-7
図 3.7	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 2)	3-7
図 3.8	UV 吸収スペクトル経時変化(試験 3)	3-8
図 3.9	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 3, 600 sec 自動解析)	3-9
図 3.10	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 3, 1200 sec 手動解析)	3-9
図 3.11	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 3, 1500 sec 手動解析)	3-10
図 3.12	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 3, 1800 sec 手動解析)	3-10
図 3.13	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 3)	3-11
図 3.14	試験 4 終了後のセル及び配管	3-11

図 3.15	UV 吸収スペクトル経時変化(試験 5)	3-12
図 3.16	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 5, 3600 sec)	3-13
図 3.17	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 5)	3-13
図 3.18	UV 吸収スペクトル経時変化(試験 6)	3-14
図 3.19	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 6)	3-15
図 3.20	UV 吸収スペクトル経時変化(試験 7)	3-16
図 3.21	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 7, 1800 sec)	3-17
図 3.22	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 7)	3-17
図 3.23	UV 吸収スペクトル経時変化(試験 8)	3-18
図 3.24	RuO ₄ 及び NO ₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 8, 3600 sec)	3-19
図 3.25	RuO ₄ の残存率経時変化(試験 8)	3-19
図 3.26	温度が RuO ₄ 分解に与える影響 (Run1-4 比較)	3-21
図 3.27	温度が RuO ₄ 分解に与える影響 (Run 5, 6 比較)	3-21
図 3.28	NO _x 化学当量の影響 (Run 2, 5 比較)	3-22
図 3.29	硝酸含有水蒸気が RuO ₄ 分解に与える影響 (Run 2, 7 比較)	3-23
図 3.30	硝酸含有水蒸気が RuO ₄ 分解に与える影響 (Run 5, 8 比較)	3-23
図 4.1	セルの外観図	4-3
図 4.2	Ru 気液接触試験装置の概略図	4-4
図 4.3	Ru 気液接触試験装置の写真	4-4
図 4.4	物質移動係数と亜硝酸濃度の関係 (15 °C, 上: 含セル沈着分 下: 液相のみ分)	4-6
図 4.5	物質移動係数と亜硝酸濃度の関係 (35 °C, 上: 含セル沈着分 下: 液相のみ分)	4-7
図 4.6	物質移動係数と亜硝酸濃度の関係 (55 °C, 上: 含セル沈着分 下: 液相のみ分)	4-8
図 4.7	物質移動係数と攪拌速度の関係	4-9
図 4.8	物質移動係数と吸収液流速の関係	4-9
図 4.9	物質移動係数と亜硝酸濃度の関係	4-16
図 4.10	物質移動係数と温度の関係	4-16
図 4.11	物質移動係数と硝酸濃度の関係	4-17
図 5.1	模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の TG 曲線 (N ₂ 0.30 L/min)	5-5
図 5.2	Cs 等移行挙動試験装置の概要図	5-8
図 5.3	Cs 等移行挙動試験装置の写真	5-8
図 5.4	石英管内の配置図	5-8
図 5.5	試験後の石英管 (フィルタ下流) の写真 (Cs-1、模擬乾固物、1000°C)	5-10
図 5.6	Cs 等元素の ARF (Cs-1、模擬乾固物、1000°C)	5-11
図 5.7	模擬乾固物から発生した Cs 等元素の LPF	5-13
図 5.8	Cs 等元素の ARF (Cs-5、Re 添加模擬乾固物、800°C)	5-13
図 5.9	Re 添加模擬乾固物から発生した Cs 等元素の LPF	5-15
図 5.10	鉛直方向径方向 2 次元解析モデルの体系	5-16

図 5.11	解析モデル体系の改良案の概要図	5-17
--------	-----------------	-------	------

1. まえがき

本事業報告書は、「令和3年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等）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、既往の研究成果¹⁾⁶⁾を踏まえ、高レベル濃縮廃液に関する蒸発乾固事象の事象進展段階に応じた試験・解析データを取得し、事象進展シナリオを明確にするための科学的・技術的知見を収集・蓄積することを目的とした。

本年度は、Ruの気相移行抑制効果の確認及び実廃液中での亜硝酸濃度の挙動、事故時気相条件下におけるRuの移行挙動及び化学吸収効果並びに高温条件下におけるCs化合物等の移行挙動に着目し、それぞれ把握するために必要な試験条件を検討し、検討した条件下での試験の実現性を確認するための試験を実施した。また、蒸発乾固事象を対象とした事象進展解析コードの整備に向けた課題の分析を実施した。

1.2 委託事業の内容

(1) 亜硝酸によるRuの気相移行抑制効果の把握（2章）

既往の研究²⁾⁵⁾では亜硝酸濃度及び加熱条件をパラメータとした試験を行い、亜硝酸によるRuの気相移行抑制効果を確認した。一方で、実施設での蒸発乾固の事象進展を想定した場合、濃縮や注水に伴う廃液中の硝酸濃度の変動が想定されることから、硝酸濃度をパラメータとしたRuの気相移行抑制効果を確認する必要がある。また、実廃液を想定した場合、亜硝酸は生成反応と分解反応が競合していると考えられることから、実廃液中での亜硝酸濃度の挙動を把握する必要がある。

以上を踏まえ、上述したRuの気相移行抑制効果の確認及び実廃液中での亜硝酸濃度の挙動を把握するために必要な試験条件を検討し、検討した条件下での試験の実現性を確認するための試験を実施した。なお、同確認試験の実施が難しい場合についてその理由と解決案を検討した。

(2) 気相中でのRuの移行挙動の把握（3～4章）

既往の研究¹⁾⁶⁾では各蒸気・ガス成分が気相中でのRuの移行挙動に与える影響を把握するとともに、主に沸騰晩期までに想定される気相条件（蒸気・ガス組成等）での試験を実施し、気相中でのRuの移行挙動に関する科学的・技術的知見を収集・蓄積した。一方で、乾固段階の気相条件は沸騰晩期段階よりも高温かつNO_xガス雰囲気であることが想定され、実施設の安全対策を考慮した場合には温度条件等が変化することが想定される。したがって、このような気相条件下におけるRuの移行挙動を把握する必要がある。また、既往の研究からRuの移行挙動を把握する

上で重要な現象であることが判明した凝縮液への Ru の化学吸収効果をより詳細に把握するため、Ru の凝縮液に対する化学吸収速度等について検討する必要がある。

以上を踏まえ、上述した気相条件下における Ru の移行挙動及び化学吸収効果を把握するために必要な試験条件を検討し、検討した条件下での試験の実現性を確認するための試験を実施した。

(3) Cs 等の準揮発性物質の移行挙動の把握 (5 章)

既往の研究¹⁻⁶⁾では準揮発性物質の移行挙動として、主に沸騰晩期段階から急激な気相移行が想定される揮発性 Ru に関する科学的・技術的知見を収集・蓄積した。一方で、仮に蒸発乾固事象が進展して「乾固後の温度上昇段階」まで達した場合には、Cs 化合物等が揮発し、気相へ移行する可能性が考えられることから、より高温条件下における Cs 化合物等の移行挙動を把握する必要がある。また、実施設での Cs 化合物等の気相移行挙動を把握するためには、実廃液の乾固物で想定される温度挙動を把握する必要がある。

以上を踏まえ、本項目では上述した Cs 化合物等の移行挙動を把握するために必要な試験条件を検討し、検討した条件下での試験の実現性を確認するための試験を実施した。また、乾固物の温度挙動を把握するために、既往の研究における解析モデルの改良が必要と考えられる事項を整理した。

(4) 蒸発乾固事象を対象とした事象進展解析コードの整備に向けた課題の分析 (6 章)

蒸発乾固事象を対象とした総合的な事象進展解析コードを整備するに当たって、既往の研究成果等における事象進展解析モデルの整備状況を踏まえ、解析コードを整備する上での課題、課題解決に必要な試験データ等について分析した。

1.3 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) 日本原子力研究開発機構、「平成 27 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」(2016).
- 3) 日本原子力研究開発機構、「平成 28 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」(2017).
- 4) 日本原子力研究開発機構、「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」(2018).
- 5) 日本原子力研究開発機構、「平成 30 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」(2019).
- 6) 日本原子力研究開発機構、「平成 31 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」(2020).

2. 亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果の把握

2.1. 概要

既往の研究^{1,2)}では亜硝酸濃度及び加熱条件をパラメータとした試験を行い、亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果を確認した。一方で、実施設での蒸発乾固の事象進展を想定した場合、濃縮や注水に伴う廃液中の硝酸濃度の変動が想定されることから、硝酸濃度をパラメータとした Ru の気相移行抑制効果を確認する必要がある。そのため、既往の研究で設定した条件よりも幅広い硝酸及び金属イオン濃度条件や廃液温度・加熱密度条件等を設定し試験を実施することで、廃液中の亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果を定量的に確認すること（以下、「幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認」という。）が重要であると考えられる。

また、実廃液を想定した場合、亜硝酸は生成反応と分解反応が競合していると考えられることから、実廃液中での亜硝酸濃度の挙動を把握する必要がある。廃液中の亜硝酸生成挙動に対する放射線の影響についても検討することで、実廃液中での亜硝酸生成挙動を評価すること（以下、「実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価」という。）が重要であると考えられる。

以上を踏まえ、本項目では上述した Ru の気相移行抑制効果の確認及び実廃液中での亜硝酸濃度の挙動を把握するために必要な試験条件を検討し、検討した条件下での試験の実現性を確認するための試験を実施した。なお、同確認試験の実施が難しい場合はその理由と解決案を検討した。

2.2. 幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認

2.2.1 目的

実廃液の冷却機能喪失時に想定される加熱密度をパラメータとした予備的な加熱試験を実施し、沸騰継続による濃縮の進行に伴う廃液（実廃液の組成を模擬した非放射性の模擬廃液を使用。以下同じ。）の状態（硝酸、亜硝酸や金属イオン濃度変化）や廃液からの亜硝酸の放出挙動を観察する。これらの検討を踏まえ、Ru の気相移行抑制効果の確認に必要な試験条件を検討する。また、既往の研究で設定した試験条件よりも幅広い条件（硝酸、亜硝酸や金属イオン濃度変化）の下での模擬廃液中の亜硝酸濃度変化及び Ru 放出抑制効果試験の実現性を確認する。

2.2.2 試験

2.2.2.1 試験条件

使用した模擬廃液の組成は先行研究¹⁾と同様に文献³⁾を参考に決定しており、その組成を表 2.1 に示す。また、表 2.2 に試験条件を示す。濃縮が進んだ条件を想定した試験を実施するため、目標とする初期の硝酸濃度と金属イオン濃度をパラメータにすることにした。Run1, 2 では硝酸濃度のみを模擬廃液の 2 倍に、Run3, 4 では硝酸濃度と金属イオン濃度を 2 倍にした試験を行い、放出される揮発性 Ru への影響を確認した。Run5 は初期硝酸濃度と金属イオン濃度を 3 倍とすることを目標とした試験で、放出される揮発性 Ru への影響の確認に加え、粘度増加等の濃縮による影響が考えられる条件における、攪拌やサンプリング等の試験実施の可否の確認を実施した。硝酸濃度と金属イオン濃度を初期濃度の 3 倍とした理由は、以下である。すなわち、硝酸濃度と金属イオン濃度を初期濃度の 3 倍とした理由は、以下である。すなわち、先行研究のホット試験³⁾において、硝酸濃度が約 6 mol/L に達した時点から Ru が急激に揮発を開始しているが、その状態では硝酸濃度だけではなく、金属イオン濃度も初期濃度に比例して 3 倍程度に相当すると推定される。

ここで、Run1, 3, 5 においては亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) を無添加とし、Run2, 4 では目標亜硝酸イオン濃度を 0.04 mol/L として添加を実施した。これは先行研究¹⁾において、0.04 mol/L が、揮発性 Ru の放出がほぼ抑制された亜硝酸イオン濃度であり、今回の硝酸濃度や金属イオン濃度が高い条件下においても揮発性 Ru の放出が抑制が可能であることを確認するために設定したものである。目標の亜硝酸イオン濃度を得るため、Run2, 4 ではこの先行研究と同量の NaNO_2 添加し、硝酸濃度と金属イオン濃度による NaNO_2 の効果の違いについて確認することとした。

加熱条件は先行研究¹⁾と同様に蒸気流速が 1.3 cm/s とする加熱量を目標とした。この蒸気流速 1.3 cm/s は、高レベル濃縮廃液の発熱密度が 5 W/L⁴⁾の場合に想定される、蒸発乾固事象の沸騰初期段階で貯槽内を蒸気が上昇する速度である³⁾。また、同様の考え方に基つき、発生した蒸気等を移行させるために加熱容器内へ流入させる空気の流量を約 1 L/min とした。

表 2.1 使用した模擬廃液の組成

元素	使用試薬	濃度 [mol/L]
H	HNO ₃	2.00
P	H ₃ PO ₄	3.50×10 ⁻³
Cr	Cr(NO ₃) ₃	6.80×10 ⁻³
Mn	Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	5.10×10 ⁻²
Fe	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	2.50×10 ⁻²
Ni	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	3.30×10 ⁻²
Rb	RbNO ₃	1.50×10 ⁻²
Sr	Sr(NO ₃) ₂	3.30×10 ⁻²
Y	Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	1.80×10 ⁻²
Zr	ZrO(NO ₃) ₂	0.180
Mo	金属 Mo	0.120
Ru	RuNO(NO ₃) ₃	9.10×10 ⁻²
Rh	Rh(NO ₃) ₃	1.40×10 ⁻²
Pd	Pd(NO ₃) ₂	4.50×10 ⁻²
Ag	AgNO ₃	2.20×10 ⁻³
Cd	Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	3.50×10 ⁻³
Sn	SnO ₂	2.40×10 ⁻³
Sb	Sb ₂ O ₃	6.30×10 ⁻⁴
Te	TeO ₂	1.60×10 ⁻²
Cs	CsNO ₃	6.80×10 ⁻²
Ba	Ba(NO ₃) ₂	4.00×10 ⁻²
La	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	3.00×10 ⁻²
Ce	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0.100
Pr	Pr(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	2.70×10 ⁻²
Nd	Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	9.60×10 ⁻²
Sm	Sm(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	1.70×10 ⁻²
Eu	Eu(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	3.40×10 ⁻³
Gd	Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	9.00×10 ⁻²

表 2.2 試験条件一覧

試験 No.	初期硝酸濃度	初期金属イオン濃度	目標亜硝酸イオン濃度
Run1	4.0 mol/L	模擬廃液と同程度	(NaNO ₂ 添加なし)
Run2			0.04 mol/L
Run3	4.0 mol/L	模擬廃液の 2 倍程度	(NaNO ₂ 添加なし)
Run4			0.04 mol/L
Run5	6.0 mol/L	模擬廃液の 3 倍程度	(NaNO ₂ 添加なし)

2.2.2.2 試験装置

試験装置として、図 2.1 に示す亜硝酸添加試験装置を用いた。また、使用する加熱容器の外観を図 2.2 に示す。本装置では試験溶液を入れた加熱容器をオイルバスにより加熱し、それにより発生するガスや飛沫をポンプを用いて空気と共に移行させることによってフィルタを通してから回収液で捕集させるものである。本試験における条件と装置の概要を表 2.3 に示す。

加熱容器には NaNO_2 水溶液を添加するための配管が設けてあり、ダイアフラムポンプ（タクミナ製、スムーズフローポンプ Q-100-TT-P-S）によって加熱中に NaNO_2 水溶液（または超純水）を連続的に添加することができる。先行研究と同様に NaNO_2 水溶液の添加による飛沫同伴量増加の影響を小さくするため、試験溶液の液面を 2 分割するための仕切りを設けた加熱容器を用いた。以下、2 分割された加熱容器内のうち、 NaNO_2 水溶液を添加する方を添加側、そうでない方を測定側と記す。この加熱容器の仕切り板は容器と一体となっており、容器の底面から高さ約 15 mm までは仕切り板がないため添加側と測定側がつながっている。このため、回転子を用い試験溶液を攪拌することにより添加側と測定側の間で亜硝酸イオンの移行を速やかにを行い、かつ測定側の液面で NaNO_2 水溶液を添加することによる気泡の発生を極力抑制した。また、試験溶液の温度を測定できるように熱電対を設置した。

加熱により発生した蒸気等は配管を通り回収容器内へと移行する。流入させる空気はシリカゲルにより乾燥させ、流量は流量計で測定した。回収液には 2 mol/L の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を用いており、溶液条件をアルカリ性とすることで亜硝酸イオンの分解を防いでいる。また、回収液が高温になることによるガス捕集率の低下及び亜硝酸イオン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。フィルタは加熱容器測定側から回収容器間の配管の途中に設置されており、飛沫同伴によって移行する金属元素を捕集する。これにより、回収液ではガスとして移行する水蒸気、硝酸蒸気、 NO_x 、揮発性 Ru を捕集する。この際、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約 120°C に加熱した。

試験溶液と回収液を経時的にサンプリングするため、加熱容器と回収容器にそれぞれサンプリング用の配管又は口を設けている。

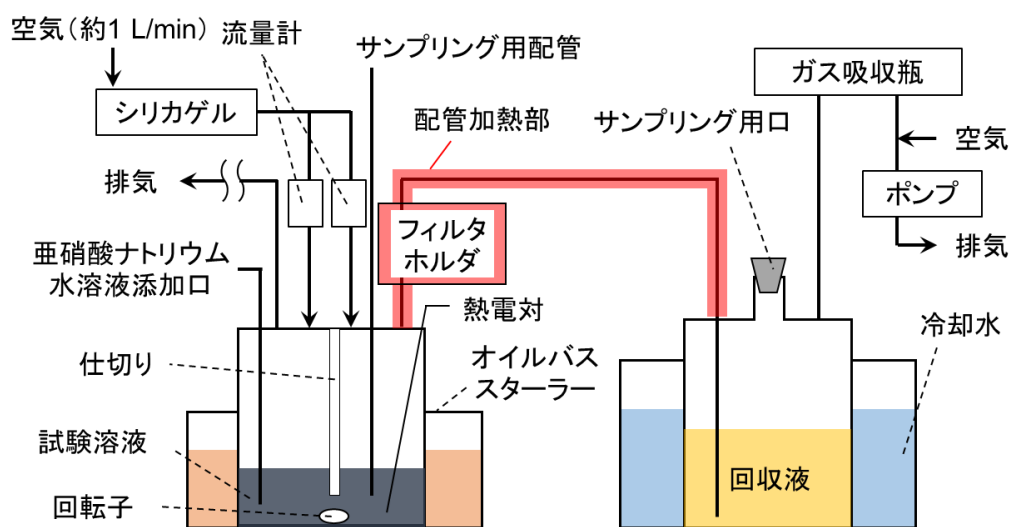


図 2.1 亜硝酸添加試験装置の概略図



図 2.2 使用した加熱容器の写真

表 2.3 亜硝酸添加試験における試験条件と装置の概要

試験溶液	模擬廃液を 2.2.2.3(1)に記載する方法で加熱濃縮等した溶液。
回収液	2 mol/L の NaOH 水溶液。
加熱容器	2.2.2.3(1) : 1000 mL セパラブルフラスコを使用。 2.2.2.3(2) : 内部に仕切りを設けた容器に試験溶液。(図 2.2)
回収容器	回収液 500 mL を入れ、水を張ったチラー内に設置する。 1000 mL セパラブルフラスコを使用。
加熱機器	オイルバススターラー (アズワン製、EOS-200RD) を使用。
冷却機器	チラー (トーマス科学製、T-10L) を使用。水の温度は 10°C に設定。
配管	テフロンチューブまたはシリコンチューブを使用。 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。
フィルタ	直径 47 mm のシリカ濾紙 (ADVANTEC 製、QR-100) を使用。 PFA 製のフィルタホルダー (ADVANTEC 製、プラスチックホルダー PFA-47) を使用し、外部からリボンヒータにより 120°C 程度に加熱。
温度計測	熱電対を用いて試験溶液温度を測定。
加熱容器に流入させる空気の流量	流量計の測定値を各 0.5 L/min 程度 (添加側と測定側を合わせて約 1 L/min の流量) に調整。 流入させる空気はシリカゲルを通して乾燥。
NaNO ₂ 水溶液	NaNO ₂ 試薬 (和光純薬、または富士フイルム和光純薬製) を超純水で適当な濃度に希釈して調製。 ダイアフラムポンプ (タクミナ製、スムーズフローポンプ Q-100-TT-P-S) を用いて試験溶液中に連続的に添加。

2.2.2.3 試験方法

(1) 試験溶液の調製

Ru の気相移行抑制効果の確認のための試験を行う前に、試験で使用する試験溶液を調製した。1000-mL セパラブルフラスコに模擬廃液を約 500 mL 入れ、金属イオン濃度が 3 倍程度となるまでを目標にしてオイルバスで加熱した。オイルバスの温度は、140°C に設定した。

表 2.2 に示したそれぞれの硝酸濃度となるように、調整した模擬廃液に硝酸水溶液を添加し、(2)の試験に用いる試験溶液を調製した。この際、加熱濃縮した模擬廃液の金属イオン濃度と硝酸濃度を測定し、表 2.2 に示す目標とする溶液試料を調製するために添加する硝酸水溶液の量と濃度を計算している。

なお、加熱密度の差により試験溶液の状態（硝酸、亜硝酸濃度、金属イオン濃度等）に差が出ないかについても調べるため、オイルバスの温度を 125°C として試験溶液を調整する試験も行った（2.2.2.5 (2) 1)に記載）。

(2) 試験溶液の加熱

上記(1)で調製した試験溶液 200 mL を入れた加熱容器をオイルバス内に、回収液 500 mL (2 mol/L NaOH 水溶液)を入れた回収容器をチラー内に設置した。冷却水の温度が約 10°C、配管加熱部の温度が約 120°C となった後ポンプを起動し、乾燥空気のガス流量を各 0.5 L/min 程度に調整し、オイルバスによる加熱を開始した。試験溶液の液量と亜硝酸イオン濃度の制御のため、加熱開始 10min 後から、ダイアフラムポンプによる NaNO₂ 水溶液（または超純水）の添加を開始した。試験溶液の液量及び亜硝酸イオン濃度を制御するため、NaNO₂ 水溶液（または超純水）は連続的に添加している。すなわち、試験溶液の液量をおよそ一定に保つため、いずれの試験においても加熱により移行する蒸気量と同程度の量(2.4 mL/min 一定)の水溶液を添加した。また、亜硝酸イオン濃度は NaNO₂ 水溶液の濃度の変更により制御した。

加熱開始から約 20 分経過の時点で沸騰開始するため、試験開始 20 分後から 5 分間隔で試験溶液と回収液を経時的にサンプリングした。1 回あたりのサンプリング量は、試験溶液は 1 mL 程度、回収液は 5 mL とした。

サンプリングした試験溶液のうち、0.1 mL を速やかに分取して 3.9 mL の 2 mol/L NaOH 水溶液と混合し、孔径 0.2 μm の PTFE フィルタで混合液のろ過を行うことによりろ液を回収した。これは、亜硝酸イオンが酸性条件下では分解するため、サンプル試料をアルカリ性にするにより、亜硝酸イオン濃度の減少を防ぐためである。

2.2.2.4 分析方法

(1) 亜硝酸イオン濃度測定（試験溶液、回収液）

亜硝酸イオン濃度の定量方法は、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（島津製作所製、UV-2450）により測定した。

(2) 元素濃度測定（試験溶液、回収液）

元素濃度は Ru、Cs について ICP-MS (PerkinElmer 製 ELAN DRC-e) 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に測定し、Cs はその対照として沸騰初期段階においては飛沫同伴のみで移行する元素の代表として測定した。なお、(3)にある硝酸濃度の補正のため、試験溶液中の Zr 濃度についても同様に測定した。

(3) 硝酸濃度測定（試験溶液）

試験溶液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、2.2.2.4 (2)で定量した 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イオン濃度を差し引き、試験溶液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た後 2.2.2.4 (1)と同様に測定し、得られた濃度から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。

2.2.2.5 試験結果と考察

(1) 試験溶液の調製

1) 模擬廃液の加熱濃縮と試験溶液の調製

オイルバスの温度を 140℃として模擬廃液を加熱濃縮した際における Ru, Cs 及び硝酸の濃度変化の一例を図 2.3 に示す。ここでそれぞれの濃度は、比較可能なように試験開始時点でのそれぞれの初期濃度で除することで規格化して示している。なお、Cs は溶液調整中ほとんど廃液から放出しないと考えられるため、図 2.3 中に示した Cs の濃度変化は、そのまま廃液の濃縮割合の変化を意味しているものと考えられる。

試験開始から約 100 分後までは金属イオンと硝酸の規格化した濃度は同様に推移したが、それ以降では硝酸は、金属イオンよりも濃度の増加割合が低くなる傾向が見られた。これは廃液の濃縮が進むことで硝酸濃度が高くなり、硝酸や NO_x の放出量が増加したことが原因と考えられる。

表 2.2 に示した各 Run における金属イオン及び硝酸濃度条件の試験溶液は、加熱濃縮した模擬廃液の調整作業によって調製することとしていた。ここでの調整作業では、適当な濃度の硝酸水溶液を添加することで、金属イオン濃度を目標の値に希釈しつつ、硝酸濃度を調整する。しかしながら、図 2.3 に示したように、Run5 で想定していた「金属イオン濃度が模擬廃液の 3 倍程度」まで濃縮した試験溶液を用いて調整作業を行った場合では、硝酸濃度は模擬廃液中の初期濃度 (2 mol/L) の 3 倍にすることができなかった。この場合、試験溶液中の金属イオン濃度は当初予定していた値に調整されているため、さらに硝酸水溶液を添加して硝酸濃度を調整することはできない。このため、Run5 の試験の初期硝酸濃度 5 mol/L として試験を行うこととした。

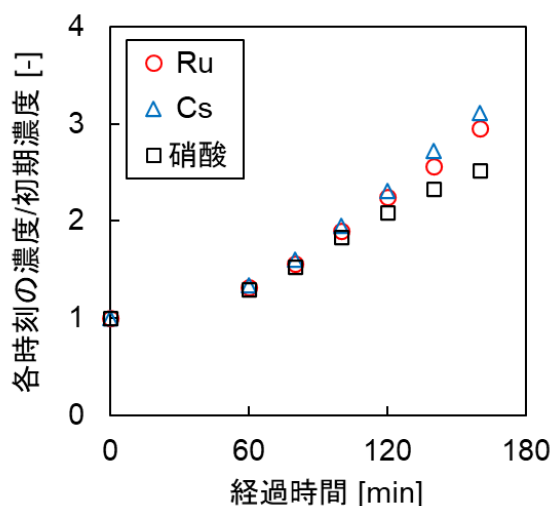


図 2.3 模擬廃液の加熱に伴う Ru, Cs 及び硝酸の濃度の変化

2) 試験溶液の組成に対する加熱密度の影響

1)で述べたオイルバス温度を 140℃として加熱濃縮を行った場合を①、比較のためにオイルバス温度を 125℃で行った場合を②と表記する。図 2.4 に両条件下での模擬廃液の濃縮割合の経時変化を示す。図 2.3 では縦軸は「各時刻における濃度/初期濃度」と表記していたが、1)で述べたように、Cs の濃度変化は廃液の濃縮割合の変化を意味しているものと考えられることからここでは縦軸の表記を「濃縮割合」とした。

Cs の濃度変化から計算した加熱密度を図 2.5 に示す。ここで、加熱密度は減少した模擬廃液の液量から、移行した蒸気が全て水として計算した。①の方がオイルバスの設定温度が高いため早く濃縮が進んでいる。なお、濃縮割合が高くなると加熱密度が小さくなるのは、濃縮が進むことにより液量が減少するためであると考えられる。

図 2.6 に濃縮割合に対する廃液中の硝酸濃度の変化を示す。試験を実施した範囲において、ほぼ同様の傾向で濃縮推移する様子が見られたが、濃縮割合が高くなると①の方が②よりも若干低くなる傾向がみられた。図 2.7 に示したように、回収液中の硝酸濃度変化から計算した、模擬廃液中の初期硝酸量に対する気相中に移行した硝酸量の割合は、②と比べて①の方が 2 倍程度多かった。これは、①の方が②と比べて加熱密度が高く沸騰が激しかった結果であると考えられる。表 2.2 に示したように本試験では、模擬廃液と比べて硝酸及び金属イオン濃度を最大 3 倍程度まで濃縮した試験溶液を調整することを目標にしている。図 2.7 に示したように、濃縮割合を 3 倍程度にした場合には、硝酸は模擬廃液から 15%程度 (①条件) が気相へ移行する可能性があることを念頭において、試験溶液中の硝酸濃度の調整を行う必要があることがわかった。なお、①及び②において、「初期に模擬廃液中に存在していた硝酸量」に対する「加熱後に模擬廃液及び回収液に存在する硝酸量」の収支を確認したところ、それぞれ最後の測定点において初期の 98%及び 95%となり、試験前後での硝酸のマスバランスが確認できた。

図 2.8 及び図 2.9 に濃縮割合に対する模擬廃液中の亜硝酸イオン濃度及び回収液に移行した亜硝酸イオン量を示す。模擬廃液中の亜硝酸イオン濃度は加熱と共に減少していき、どちらも 1×10^{-4} mol/L 程度になった。後述の(2)で実施する亜硝酸イオン濃度を制御する試験では、目標値が 10^{-2} mol/L のオーダーであり、これに対して小さい。このため、(2)において初期に存在する亜硝酸イオン量は無視できると考えられる。回収液に移行した亜硝酸イオン量は硝酸量と同様に、加熱密度が高く沸騰が激しかった結果、①の方が高い傾向が見られる。模擬廃液中に存在する初期の亜硝酸イオン濃度が 2 倍程度異なることを考えると、硝酸と同様に①の方が 2 倍程度多く移行すると予想される。

以上から、加熱密度を低くした場合、模擬廃液中から気相へ移行する硝酸及び亜硝酸イオン量が小さくなる傾向が見られた。これにより、模擬廃液中における硝酸濃度が小さくなることから、硝酸濃度の調整のため硝酸水溶液の添加が必要となる。ただし、亜硝酸イオン濃度については(2)における目標濃度に比べて低いことから、無視できるものと考えられる。

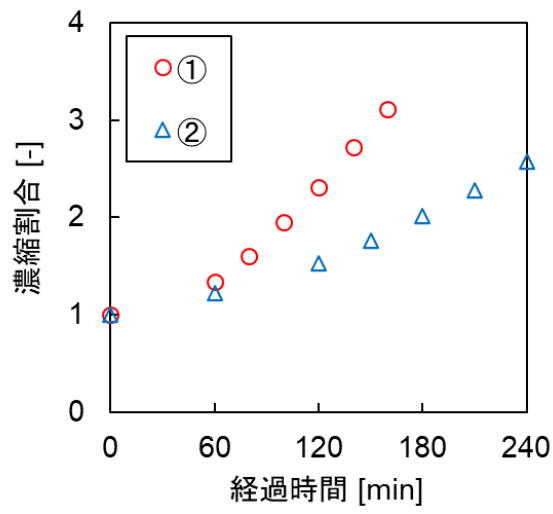


図 2.4 模擬廃液の加熱に伴う濃縮割合の変化

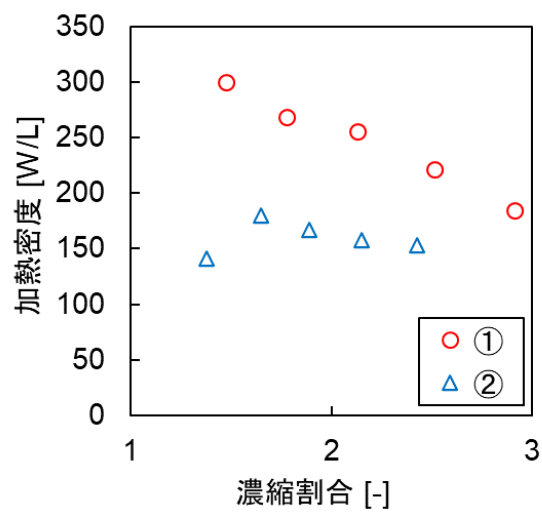


図 2.5 各濃縮割合における加熱密度

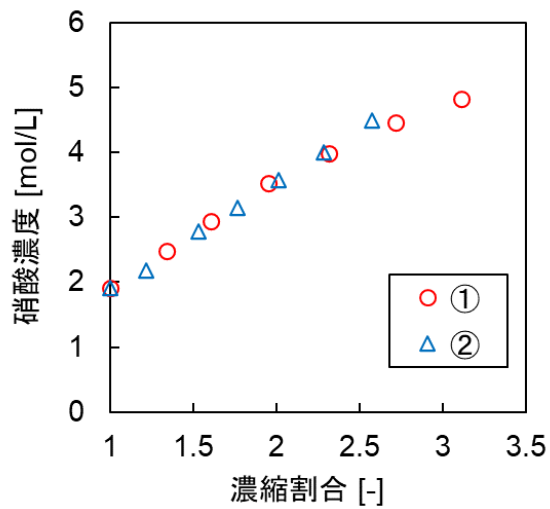


図 2.6 濃縮割合に対する硝酸濃度

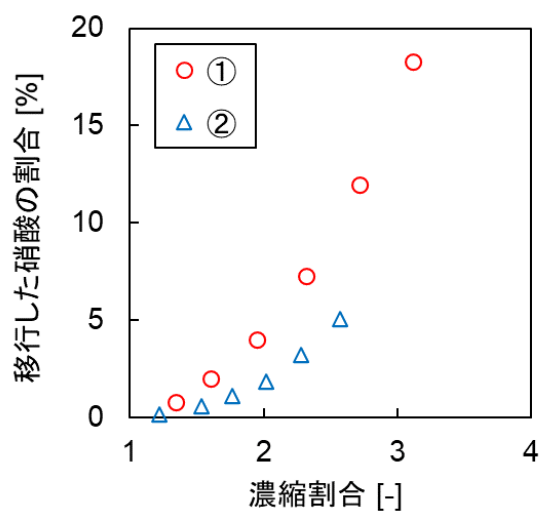


図 2.7 濃縮割合に対する移行した硝酸の割合

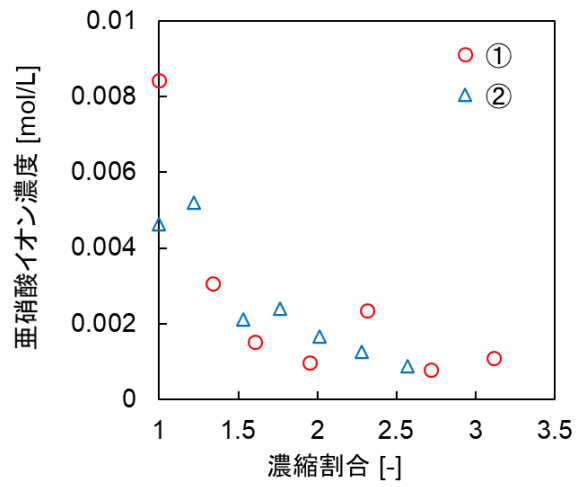


図 2.8 濃縮割合に対する模擬廃液中の亜硝酸イオン濃度

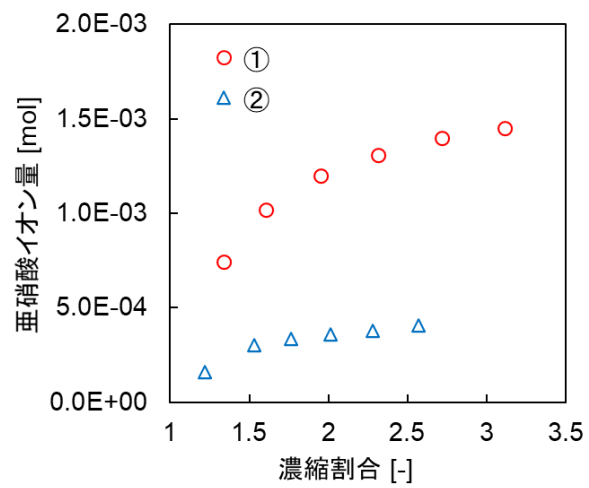


図 2.9 濃縮割合に対する回収液に移行した亜硝酸量

(2) 試験溶液の加熱

各試験の試料溶液の温度履歴を図 2.10 に示す。全体的に沸騰後に温度が減少していく傾向が見られ、最大値と試験終了（90min 経過）時の値を比べると、それぞれ Run1, 2 では 1℃、Run3, 4 では 2℃、Run5 では 4℃程度減少している。これは 2) で後述する硝酸濃度の減少により、沸点が下がったためと考えられる。ここで、オイルバスの設定温度は Run1～4 で 145℃、Run5 で 150℃として実施した。

各試験について、添加した NaNO_2 水溶液の濃度及び蒸気流速を表 2.4 に示す。蒸気流速は式(2.1), (2.2), (2.3)によって計算した。すなわち、式(2.1)で試験溶液中の Cs 濃度とサンプルリング量から溶液試料の液量を計算し、式(2.2)でその差分から移行液量を計算し、式(2.3)で移行液量を蒸気流速に換算している。ここで、蒸気流速は移行した溶液が全て水蒸気として移行したと仮定している。式(2.3)における移行する蒸気の温度は表 2.4 に示されているが、これは試料溶液の温度履歴から設定した。Cs 濃度については本節の 1) に後述する。

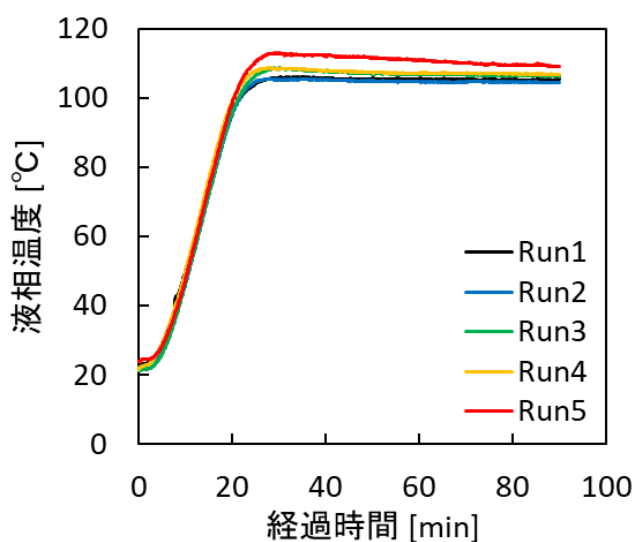


図 2.10 溶液試料の液温の温度履歴

表 2.4 実施した各試験の番号と条件一覧

試験 No.	目標亜硝酸イオン濃度	添加した NaNO_2 水溶液の濃度	温度	蒸気流速
Run1	—	(超純水)	103℃	1.03 cm/s
Run2	0.04 mol/L	10～20min: 1.7 mol/L 20min～: 0.14 mol/L	103℃	1.06 cm/s
Run3	—	(超純水)	107℃	1.16 cm/s
Run4	0.04 mol/L	10～20min: 1.7 mol/L 20min～: 0.14 mol/L	107℃	1.14 cm/s
Run5	—	(超純水)	111℃	1.17 cm/s

$$V_n = (V_{n-1} \cdot x_{n-1}) \frac{C_{n-1}}{C_n} \quad (2.1)$$

$$L_n = V_{n-1} \cdot V_n + y_n \quad (2.2)$$

$$u_n = \left(22.4 \times \frac{273 + T}{273} \right) \frac{L_n}{A t_n} \quad (2.3)$$

- V_n : n 回目のサンプリング時における溶液試料の液量 [L]
 x_n : n 回目にサンプリングした溶液試料のサンプル量 [L]
 C_n : n 回目にサンプリングした溶液試料中の Cs 濃度 [mol/L]
 L_n : n-1 回目から n 回目のサンプリングの間までの移行液量 [L]
 y_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]
 u_n : n-1 回目から n 回目のサンプリングの間における蒸気流速 [cm/s]
 T : 移行する蒸気の温度 [°C]
 A : 試験溶液の液相と気相の表面積 [cm²]
 t_n : n-1 回目から n 回目のサンプリングまでの時間 [s]

1) 試験溶液中の Cs 濃度の経時変化

加熱試料中の Cs 濃度の測定結果を図 2.11 に示す。開始時点で目標の Cs 濃度となっており、試験溶液調製において目標の金属イオン濃度に調製できていることが確認できた。また、Cs 濃度は時間経過で大きく変化せず、ほぼ一定の金属イオン濃度の条件下で試験が実施できていることが確認できた。

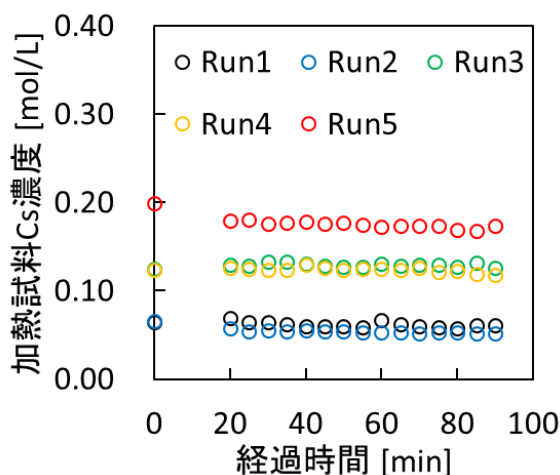


図 2.11 溶液試料中の Cs 濃度

2) 試験溶液中の硝酸及び亜硝酸イオン濃度の経時変化

図 2.12、2.13 にそれぞれ溶液試料中の硝酸濃度、亜硝酸イオン濃度を示す。硝酸濃度は全体的に低下する傾向が見られた。特に Run5（金属イオン濃度 3 倍）では減少が顕著で、硝酸濃度を維持して試験を行うためには、 NaNO_2 水溶液に加え、硝酸水溶液を添加する必要があることが見込まれた。この硝酸水溶液の添加する方法についての検討を 2.2.3.1 に記載する。

亜硝酸イオン濃度を制御する Run2, 4 では、H30 年度実施の模擬廃液を用いて亜硝酸イオン濃度を 0.04 mol/L に維持する試験¹⁾と同量の NaNO_2 を添加した。Run2 においては目標よりやや低いものの、亜硝酸イオン濃度を 0.04 mol/L 付近に維持することができた。一方、Run4 では目的値と比べて顕著に亜硝酸イオン濃度が低くなった。硝酸濃度や金属イオン濃度が異なることにより、亜硝酸イオンの減少傾向が変化することが考えられる。なお、 NaNO_2 水溶液を添加しない試験 (Run1, 3, 5) における亜硝酸イオン濃度は-4 乗オーダーであった。

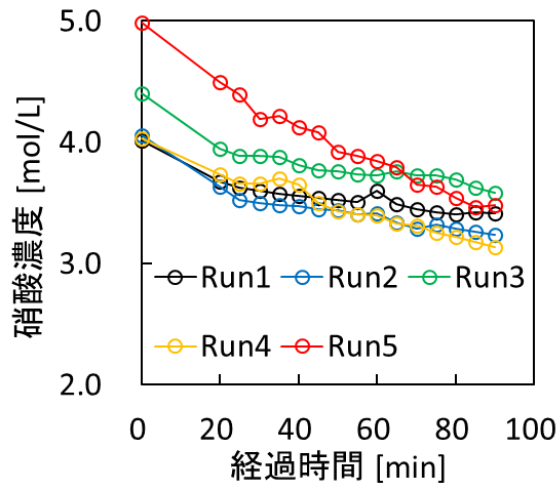


図 2.12 溶液試料中の硝酸濃度

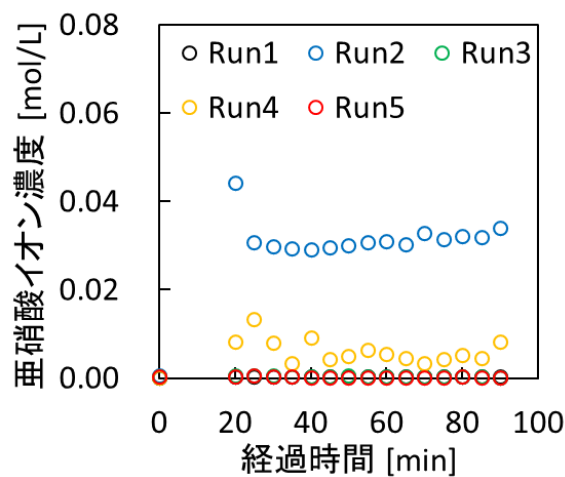


図 2.13 溶液試料中の亜硝酸イオン濃度

3) 元素の移行量

図 2.14、2.15 にそれぞれ測定側回収液に移行した揮発性 Ru 量、Cs 量を示す。

Run1, 3, 5 の Ru の移行量から、硝酸濃度や金属イオン濃度が高くなると揮発性 Ru の移行量が増加する傾向が確認できた。また、Run1 と 2、Run3 と 4 をそれぞれ比較すると、亜硝酸イオン濃度が高くなることにより揮発性 Ru の放出が抑制される傾向が確認された。これは模擬廃液を加熱した H30 年度の結果¹⁾と同様の傾向であり、硝酸濃度や金属イオン濃度が高くなっても亜硝酸イオンによる抑制効果が有効であると考えられる。また、沸騰継続による濃縮の進行を想定した試験条件下でも、揮発性 Ru の移行挙動に対する硝酸濃度や亜硝酸イオン濃度の影響を観察することができることを確認した。

Cs についてはいずれの試験でも有意に検出されず、移行していないことを確認した。このことから他の非揮発性金属元素についても、飛沫同伴による回収液への移行はないと考えられる。

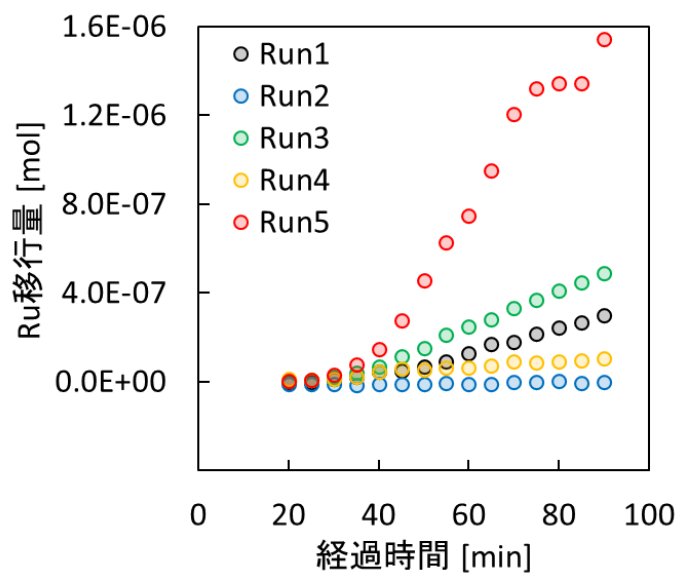


図 2.14 測定側回収液に移行した揮発性 Ru 量

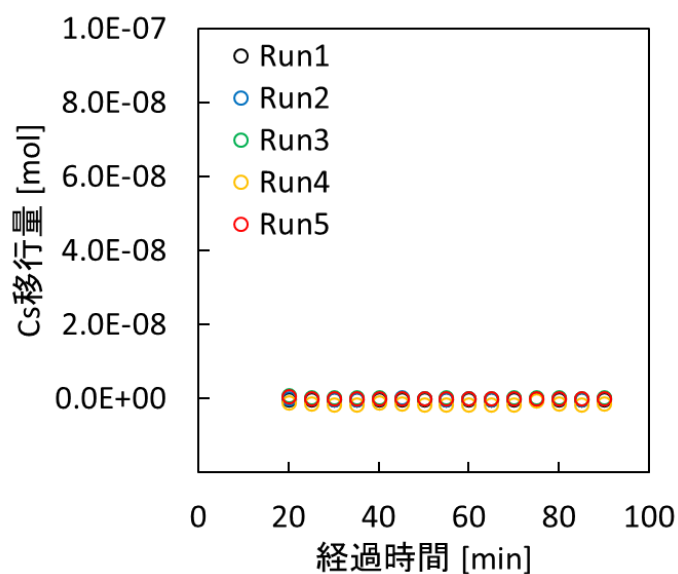


図 2.15 測定側回収液に移行した Cs 量

2.2.3 試験の実現可能性についての検討

2.2.3.1 試験溶液を加熱しつつ硝酸濃度を制御する方法

今回の試験溶液の加熱試験では、2.2.2.5(2) 2)で記したように硝酸濃度が減少していき、一定の条件下で試験を実施できなかった。これについて、硝酸濃度を維持しながら同様の試験を実施可能かどうかについて検討した。

図 2.12 において硝酸濃度の減少を見ると、Run5 における 0~20min 減少量が特に顕著にみられる。これは硝酸濃度が高いことが原因と考えられ、この場合は 20min の間に硝酸濃度が 0.5 mol/L 減少している。これが放出によるものと考えると、5 mmol/min の減少速度となる。

添加する NaNO₂ 水溶液 2.4 mL/min の一部を硝酸水溶液に置き換え、NaNO₂ 水溶液 1.6 mL/min と硝酸水溶液 0.8 mL/min とする場合について検討する。硝酸の追加のため、約 13 mol/L に相当する 60%硝酸を 0.8 mL/min で添加することにより、最大で約 10 mmol/min の硝酸を追加することができる。これにより、減少量を上回る速度で硝酸の供給が可能と考える。また、NaNO₂ 水溶液については、現状の 1.5 倍の濃度に調製すればよいと考えられ、NaNO₂ の溶解度 (82g/100mL-水 20℃) を考慮すると、H30 年度実施の亜硝酸イオン濃度が 0.08 mol/L 相当での試験 1)まで実施可能と考えられる。ただし、2.2.2.5 で記したように金属イオン濃度が高くなることで亜硝酸イオン濃度が小さくなる傾向が見られたため、金属イオン濃度を高くした場合に実際に維持することができる亜硝酸イオン濃度については今後の課題と考えられる。特に、硝酸濃度と金属イオン濃度をパラメータとした亜硝酸イオン濃度の減少速度についての調査が必要であると考ええる。

2.2.3.2 実条件程度の加熱密度における試験の実施可能性

(1) 概要

2.2.2.3(2)の試験では先行研究¹⁾と同じく溶液表面における蒸気流速 1.3 cm/s を基準に試験を実施しているが、体積当たりの加熱密度は実条件（ここでは 5 W/L⁴⁾を想定）の 100 倍程度と大きいと考えられる。これは、実廃液を一時保管する貯槽に対し、試験で用いている容器が小さい条件で蒸気流速 1.3 cm/s を目標として試験を実施しているためである。ここで 100 倍程度としたのは、加熱密度と単位体積当たりの廃液から発生する蒸気量が比例するとすると、貯槽内の実廃液において想定される液深は試験で用いている容器の液深に対して 100 倍程度となるため、溶液表面での蒸気流速も 100 倍程度の差があると考えたためである。加熱密度は試験結果に影響すると考えられるため、現在の試験系において加熱密度を実廃液程度として試験を実施できるかについて、確認のための予備試験を試行した。

(2) 確認試験

1) 試験条件と方法

2.2.2.3(2)とほぼ同様の方法で試験を実施した。加熱容器として 500 mL セパラブルフラスコを用い、模擬廃液 200 mL を入れてオイルバスで加熱した。移行する液量が小さくなることから、フィルタと回収液を使用せず、試験管でコールドトラップすることにより移行した蒸気等を回収した。コールドトラップでは、低温恒温水槽（AS ONE 製、CB-Jr.）内で-12℃程度に冷却させた不凍液（MORESCO 製、ナイブライン Z1）中に試験管を入れることで移行した蒸気を凝縮、凝固させる。ここで、試験管内での流れが速いと十分に蒸気を凝縮させられないため、空気の流量を約 0.15 L/min とした。試験前後の試験管の重量から移行液量を計算した。

2) 結果

図 2.16 に溶液試料の液温の温度履歴を、表 2.5 に試験管でコールドトラップした溶液（以降、凝縮液という。）における Ru, Cs 濃度と計算した蒸気流速を示す。模擬廃液の液温は約 94℃であり、沸騰には至っていないが、高温になった模擬廃液から約 0.15 L/min で流入される空気に水蒸気が同伴することにより、蒸気流速で約 0.05 cm/s の液量が試験管へ移行したと考えられる。今回の試験で目標とする蒸気流速は、加熱密度と蒸気流速が比例すると考えるため、基準とした 1.3 cm/s の 1/100 倍となる 0.013 cm/s であるが、結果はこれより大きくなった。これより、現在の試験系では沸騰を維持しながら蒸気流速を 0.013 cm/s 程度に維持することができないと考えられる。これに関して、今後の試験の実現可能性について(3)で記す。

図 2.17 に試験管で回収した凝縮液の外観を示す。接触面積を大きくするため試験管内にガラスビーズを入れている。試験管の底に移行し、凝固した溶液が確認できる。

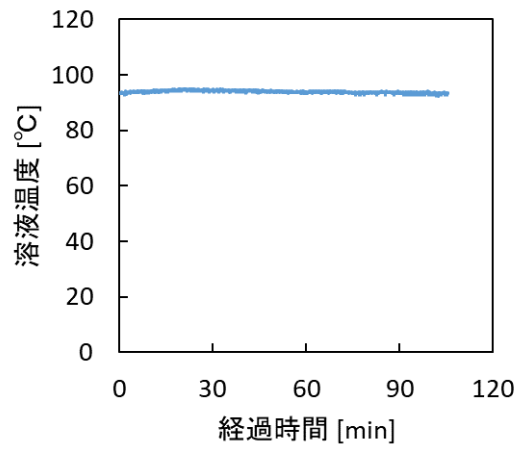


図 2.16 溶液試料の液温の温度履歴

表 2.5 凝縮液の Ru, Cs 濃度と蒸気流速

試料 No.	時間 (図 2.9)	Ru 濃度 [mol/L]	Cs 濃度[mol/L]	蒸気流速
凝縮液 1	0-20 min	2.9E-08	7.1E-09	0.049 cm/s
凝縮液 2	25-45 min	4.8E-08	6.1E-09	0.049 cm/s
凝縮液 3	45-65 min	7.5E-10	7.8E-10	0.051 cm/s
凝縮液 4	65-85 min	9.5E-10	4.4E-10	0.049 cm/s
凝縮液 5	85-105 min	2.6E-09	6.5E-09	0.048 cm/s



図 2.17 試験管で回収した凝縮液の外観

(3) 試験実施可能性の検討

今回の試験体系では、沸騰状態に至らずとも目標の蒸気流速 0.013 cm/s より大きくなる結果が得られ、実条件程度の加熱条件で沸騰状態にすることが難しいと考えられた。これは液深が小さいため、沸騰せずとも液面からの蒸発で目標の蒸気流速を超えるためだと考えられる。

試験においてこの問題を解決するためには、使用する模擬廃液に対して空気との表面積を小さくする必要があると考えられる。実条件と同程度の液深を確保するためには 3 m 程度の高さが必要となり、この体系で試験を行うことは難しい。ビーカースケールの試験で疑似的に液深を再現するため、メスフラスコのような形状の加熱容器を用いて、空気との接触面積を小さくしつつ溶液の体積を確保することで、沸騰状態を維持しつつ試験を実施できる可能性がある。ただし、配管等を接続する余裕が小さくなるため、詳細な試験系については更なる調査、検討が必要となる。

2.3. 実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価

2.3.1 目的

実廃液中での亜硝酸存在量や硝酸水溶液系に対する放射線照射による亜硝酸生成挙動、また、放射線照射下で溶液中に生じる化学反応等に係る既往の知見を調査・整理し、これを踏まえて、実廃液中での亜硝酸濃度変化を把握するために必要な試験条件を検討する。

原子力機構が所有する「Co-60 ガンマ線照射装置」を活用して、廃液への照射線量、廃液中の初期硝酸濃度、模擬金属イオン濃度等をパラメータとした照射試験を行い亜硝酸濃度変化データを取得する。試験結果と調査・整理した既往の知見との比較等を行うことで、検討した試験条件下での試験の実現性を確認する。

2.3.2 既往の知見の調査

実廃液における亜硝酸イオン濃度については文献⁶⁻⁸⁾に記載があるものの情報が少なく、実廃液においても硝酸濃度や各種金属イオン濃度、再処理までの使用済み核燃料の冷却期間等の違いにより実廃液でも亜硝酸イオン濃度に違いがあると予想される。亜硝酸イオンは硝酸イオンや NO_x と平衡関係にあるため生成反応と分解反応が競合していると考えられることから、実廃液中での亜硝酸生成挙動を把握する必要がある。

水における放射線分解は例が多く例えば文献⁹⁾のようにデータがまとめられたものがある。硝酸水溶液中における放射線分解についても文献¹⁰⁻¹³⁾のように報告があり、硝酸水溶液の濃度に比例して生成する亜硝酸イオンが増えるという傾向が見られる。しかし、硝酸水溶液中に金属イオンを入れた場合の放射線分解に関する文献^{10,14)}はいくつかあるものの数が少なく、実廃液のような多種類の金属イオンが含まれる場合については見当たらないため、知見が不足していると考えられる。

2.3.3 試験

2.3.3.1 試験条件

本試験では模擬廃液のような多種類の金属イオンを含む硝酸水溶液に対してガンマ線照射を実施した後に照射試料の亜硝酸イオン濃度を測定し、実験手法の適用可能かどうか、及び、亜硝酸イオンの生成量に係る硝酸濃度及び金属イオン濃度の影響が有意であるかを確認した。

試験条件を表 2.6 に示す。硝酸濃度の異なる複数の照射試料に対してまとめて照射を行う。Run1 では比較用の硝酸水溶液を、Run2～5 では模擬廃液より低い金属イオン濃度の条件の溶液を、Run6～8 では模擬廃液と同等以上の金属イオン濃度の条件の溶液を照射試料として用いた。また、クロム線量計¹⁵⁾ (0.06 mmol/L $K_2Cr_2O_7$ を含む 0.4 mol/L H_2SO_4 水溶液) を照射試料として用い、照射試料への吸収線量率を測定した。

表 2.6 試験条件

試験 No.	金属イオン希釈・濃縮倍率	硝酸濃度
Run1	(硝酸水溶液)	1, 2, 3, 4, 5, 6 mol/L
Run2	1/100 倍 (希釈)	1, 2, 3, 4, 5, 6 mol/L
Run3	1/20 倍 (希釈)	
Run4	1/10 倍 (希釈)	
Run5	1/2 倍 (希釈)	
Run6	1 倍	2, 3, 4, 5, 6 mol/L
Run7	1.5 倍 (濃縮)	3, 4, 5, 6 mol/L
Run8	2 倍 (濃縮)	4, 5, 6 mol/L

2.3.3.2 試験装置

図 2.18 に示す Co-60 ガンマ線照射装置を用いた。

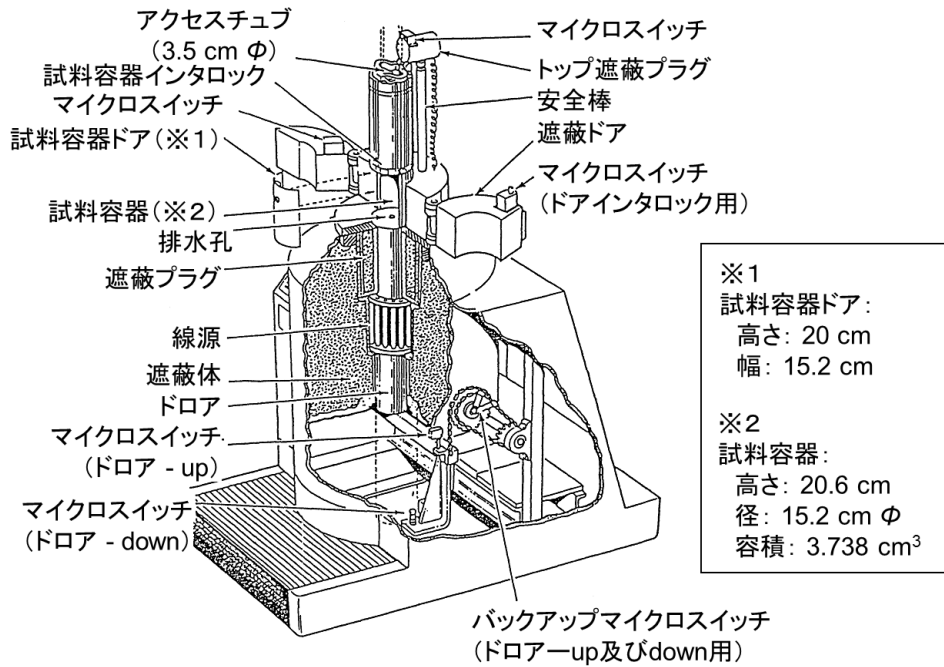


図 2.18 Co-60 ガンマ線照射装置の概略図

2.3.3.3 試験方法

照射試料 10 mL を 20mL ガラスバイアルに添加し、図 2.19 に示すようにバイアル固定器具に入れ、Co-60 ガンマ線照射装置に設置した。使用したバイアル固定器具は直径 15 cm であり、Co-60 ガンマ線照射装置の照射する空間（図 2.18 における試料容器）の直径 15.2 cm に合わせて作成したもので、設置による位置ずれが小さくなるようにしている。バイアル固定器具には照射可能なポケットが 8 か所あり、試料のないポケットには水 10 mL が入った 20mL ガラスバイアルをダミーとして入れた。Run2～5 における照射試料は 2.2 節と同様の模擬廃液を適当な濃度の硝酸水溶液（又は超純水）と混合させて調製しており、Run6～8 における照射試料は 2.2.2.3(1)で加熱濃縮した模擬廃液を適当な濃度の硝酸水溶液と混合させて調製している。また、Run6 においては参考のため加熱濃縮等を行っていない模擬廃液に対しても同様に照射を行った。

装置において現状可能な範囲で最長である、照射時間を 4 時間として試験を実施した。

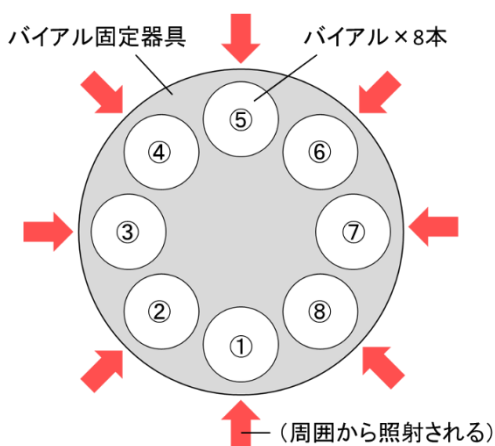


図 2.19 照射体系の概略（上から見た図で①が正面）

2.3.3.4 分析方法

(1) 照射試料中の亜硝酸イオン及び元素並びに硝酸濃度の測定

照射試料中の亜硝酸イオン及び元素 (Ru, Cs, Zr) 並びに硝酸の濃度はそれぞれ、2.2.2.4(1) 及び 2.2.2.4(2) 並びに 2.2.2.4(3) と同様の方法で測定した。

(2) 吸収線量率測定

照射前後のクロム線量計の 350 nm における吸光度を UV-vis (島津製作所製、UV-2450) により測定した。20°C における 0.4 mol/L H₂SO₄ 中の二クロム酸の照射による減少 G 値が 0.413 個/100eV¹⁵⁾ であることから、使用したクロム線量計の密度を 1.02 g/mL、照射前の二クロム酸濃度を 0.6 mmol/L として、照射前の吸光度に対する照射後の吸光度の比から減少した二クロム酸濃度を計算した。

2.3.3.5 試験結果と考察

表 2.7 にクロム線量計での吸収線量率を示す。照射試料の吸収線量率は平均して約 1.7 kGy/hr であり、位置ごとの差は小さいことを確認した。このため 1 回の試験において、各サンプルへの吸収線量は全て同じものとして考える。

図 2.20 及び 2.21 に照射による亜硝酸イオン濃度の増加分を示す。照射前後で有意な亜硝酸イオン濃度の増加が見られ、模擬廃液中における放射線分解による亜硝酸イオン生成量が測定できることを確認した。硝酸濃度と金属イオン濃度が放射線分解による亜硝酸イオンの生成量に影響を与えることを確認した。

模擬廃液に比べて金属イオン濃度が比較的低い試験 (Run2-4) では、硝酸濃度に対して一定の傾向が見られ、硝酸濃度が比較的低い (2 mol/L 以下) 条件では金属イオン濃度が高くなることで亜硝酸イオンの増加量が大きくなり、硝酸濃度が高い (3 mol/L 以上) 条件では金属イオン濃度が高くなると亜硝酸イオンの増加量がやや小さくもしくはほぼ変わらない結果となった。金属イオン濃度が比較的高い試験 (Run5-8) では、硝酸濃度による影響が比較的小さくなるように見られた。全体の傾向としては、硝酸濃度が高くなることにより、亜硝酸イオンの増加量がやや小さくなる傾向が見られた。

表 2.7 クロム線量計での吸収線量率

位置 (図 2.19)	吸収線量率 [kGy/hr]
①	1.64
②	1.65
③	1.66
④	1.66
⑤	1.68
⑥	1.67
⑦	1.66
⑧	1.65

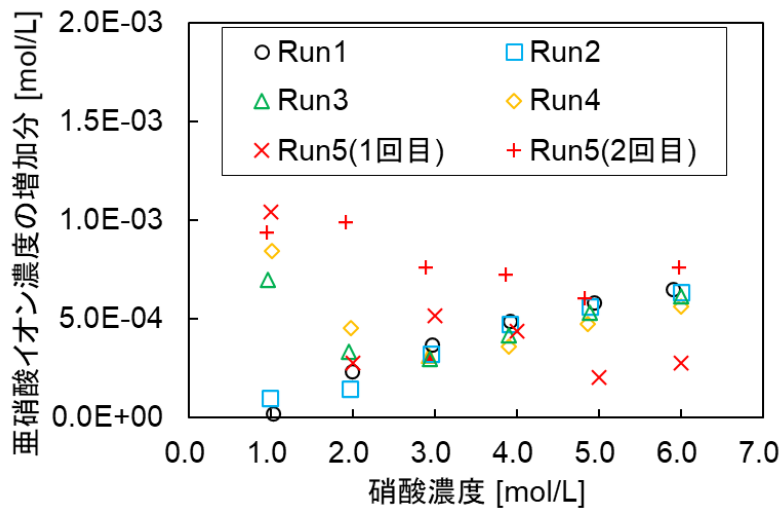


図 2.20 照射による亜硝酸イオン濃度の増加分 (Run1~5)

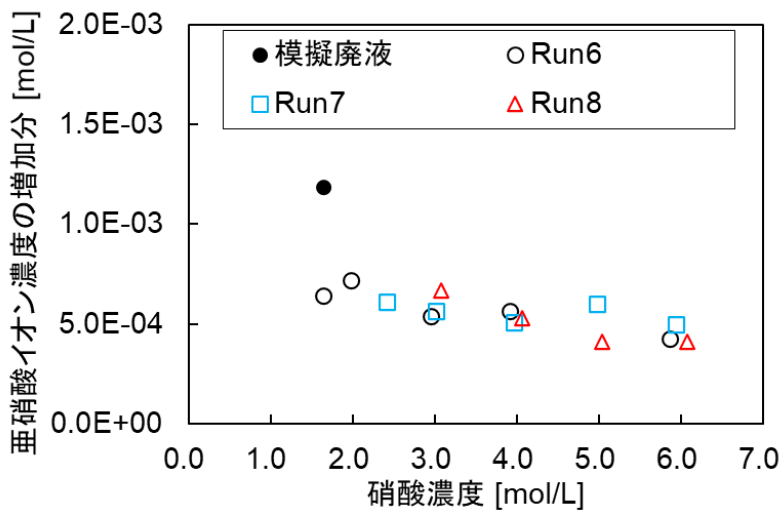


図 2.21 照射による亜硝酸イオン濃度の増加分 (Run6~8)

2.4 本章の総括

本章では、Ru の気相移行抑制効果の確認及び実廃液中での亜硝酸イオン濃度の挙動を把握するために必要な試験条件を検討するとともに試験を実施した結果、検討した条件下での試験の実現性を確認することができた。試験結果の概要を以下にまとめる。

【幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認】

- ・ 廃液を加熱濃縮することにより金属イオン濃度が3倍程度の廃液を調製することができた。この条件下においては既存の試験方法においても攪拌、サンプリング等の試験操作が可能であることを確認した。ただし、この時の硝酸濃度は5 mol/L程度となり、金属イオン濃度に比べて濃縮が遅れることを確認した。
- ・ 硝酸濃度が高い条件で硝酸濃度を維持して試験を行うためには、NaNO₂水溶液に加えて硝酸水溶液を添加する必要がある、硝酸濃度が5 mol/L以下の条件では十分な硝酸量を添加できることが見込まれた。
- ・ 硝酸濃度や金属イオン濃度が異なることにより、同量の亜硝酸源を添加した場合でも亜硝酸イオン濃度の傾向が変化することが確認された。特に金属イオン濃度による影響が大きく観測され、亜硝酸イオン濃度の把握のため、硝酸濃度や金属イオン濃度による亜硝酸イオン濃度の減少速度への影響を確認する必要があると考えられる。

【実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価】

- ・ Co-60 ガンマ線照射装置を用いた照射試験を実施し、模擬廃液中における放射線分解により亜硝酸イオンの生成量が測定できることを確認した。また、その生成量について、硝酸濃度や金属イオン濃度条件により差異が存在することを有意に確認できた。
- ・ 模擬廃液に比べて金属イオン濃度が低い(1/10倍以下)の試験では一定の傾向が見られ、硝酸濃度が比較的低い(2 mol/L以下)条件では金属イオン濃度が高くなることで亜硝酸イオンの増加量が大きくなり、硝酸濃度が高い(3 mol/L以上)条件では金属イオン濃度が高くなると亜硝酸イオンの増加量がやや小さくもしくはほぼ変わらない結果となった。金属イオン濃度が比較的高い(1/2倍以上)の試験では、硝酸濃度による影響が比較的小さくなるように見られた。全体の傾向としては、硝酸濃度が高くなることにより、亜硝酸イオンの増加量がやや小さくなる傾向が見られた。

2.5 参考文献

- 1) 日本原子力研究開発機構, 「平成 30 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」 (2019).
- 2) R.Yoshida *et al.*, "Restraint effect of coexisting nitrite ion in simulated high level liquid waste on releasing volatile ruthenium under boiling condition," *Journal of Nuclear Science and Technology*, **58** [2], p.145-150 (2021).
- 3) 「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).
- 4) 宮田敬士ら, 六ヶ所再処理工場の確率論的安全評価, (II) 高レベル濃縮廃液沸とう事故の発生頻度評価 (内的事象), *日本原子力学会和文論文誌*, **7** [2], pp.85-99 (2008).
- 5) 日本原子力研究所, 「分離法の開発; 群分離プロセス前処理工程におけるコロイドの生成防止及び除去」, *JAERI-Reserch* 97-046 (1997).
- 6) 日本原燃, (株) 六ヶ所再処理施設に係る新規制基準の適合性に関する事業者ヒアリング (183) 資料2, (2018).
- 7) 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).
- 8) Hiroshi Kinuhata, *et al.*, "Study on the Behavior of Radiolytically Produced Hydrogen in a High-Level Liquid Waste Tank of a Reprocessing Plant: Comparison between Actual and Simulated Solutions," *Nuclear Technology* **192** [2] p.155-159 (2015).
- 9) Elliot, A.J. and Bartels, D.M., "The reaction set, rate constants and g-values for the simulation of the radiolysis of light water over the range 20 deg to 350 deg C based on information available in 2008," *AECL--153-127160-450-001* (2009).
- 10) Martin Precek *et al.*, "Reduction of Np(VI) in Irradiated Solutions of Nitric Acid," *Procesia Chemistry*, **7**, p. 51-58 (2012).
- 11) 再処理プロセス・化学ハンドブック第3版, *JAEA-Review* 2015-002 (2015).
- 12) Daisuke Watanabe *et al.*, "Nitrous acid generation from radiolysis of nitric acid aqueous solution under gas flow condition," *Journal of Nuclear Science and Technology*, **54** [2] p. 182-187 (2017).
- 13) Gregory P. Horne, Thomas A. Donoclift, Howard E. Sims, Robin M. Orrand Simon M. Pimblott, "Multi-Scale Modeling of the Gamma Radiolysis of Nitrate Solutions," *The Journal of Physical Chemistry B*, **120** p.11781-11789 (2016).
- 14) G. P. Horne, T. S. Grimes, B. J. Mincher and S. P. Mezyk, "Reevaluation of Neptunium–Nitric Acid Radiation Chemistry by Multiscale Modeling," *The Journal of Physical Chemistry B*, **120** p.12643-12649 (2016).

- 15) S. A. Kanakchi *et al.*, "Radiation chemistry of the bichromate dosimetric system," *Radiation Physics and Chemistry*, **32** [3], p.541-544 (1988).

3. 乾固段階を考慮した高温・NO_x雰囲気下でのガス状 Ru 化合物の分解挙動の把握

3.1. 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と考えられている¹⁾。既往の報告では、RuO₄は不安定な物質であり空気中では分解されるが、硝酸は気相中に存在する RuO₄を安定化すると結果が得られている²⁻⁷⁾。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^{8,9)}。NO_xは硝酸や硝酸塩の分解に由来する。既往の研究では、気体状 RuO₄を NO や NO₂を共存させた試験を実施しているが、結果として気体状 RuO₄の分解を抑制する効果があるものの、その程度は HNO₃より弱いという結果が得られている¹⁰⁾。

180℃までの温度領域では、温度が高い方が RuO₄の分解は速いとの報告がある一方で、上述の通り、硝酸や NO、NO₂といった NO_xガスは気相中の RuO₄を安定化すると報告がある^{10,11)}。この2つの観測事実を考慮した場合、乾固段階では高温かつ NO_xが多く含まれる気相条件となるから、相反する効果が現れることが考えられる。

このような乾固段階を考慮した RuO₄の気相中での分解挙動に関しては実験データが少なく、知見が不十分な状態にある。本研究では、既往の試験結果及び移行経路における熱流動解析結果等¹²⁾に基づき、乾固段階の気相条件として想定される気相温度や NO_xガス濃度を評価し、RuO₄の化学形変化やエアロゾル生成挙動を定量的に把握するために必要な試験条件を検討するとともに、検討した条件下での試験の実現性を確認するための試験を実施した。

3.2. 試験

3.2.1. 試験条件の設定

本研究で設定した試験条件を表 3.1 に示す。先行研究^{5,10)}の試験条件を元に、より高温かつ NO_x濃度が高い試験条件を設定した。NO₂/NO=10/1 の比は文献値^{5,10)}を利用した。温度条件は 180℃~300℃とし、装置の性能上限及び試験結果に応じて設定した。NO_x/Ru の化学当量は、装置性能及び試験結果から、先行研究^{5,10)}の 5 倍量を上限とした。試験 1 を基準とし、試験 2~4 は試験 1 の温度を変更、試験 5 は試験 2 の NO_x化学当量を変更、試験 6 は試験 5 の温度変更及び試験 4 の NO_x化学当量を変更、試験 7 は試験 2 に硝酸含有水蒸気を添加、試験 8 は試験 5 に硝酸蒸気添加及び試験 7 の NO_x化学当量を変更、試験 9 は試験 7 の温度変更及び試験 4 に硝酸含有水蒸気を添加、試験 10 は試験 8 の温度変更及び試験 9 の NO_x化学当量を変更したものである。

表 3.1 Ru 気相反応試験条件

	温度条件 [°C]	HNO ₃ [eq. vs Ru]	H ₂ O [eq. vs Ru]	NO ₂ [eq. vs Ru]	NO [eq. vs Ru]
試験 1	180	0	0	100	10
試験 2	200	0	0	100	10
試験 3	230	0	0	100	10
試験 4	300	0	0	100	10
試験 5	200	0	0	500	50
試験 6	300	0	0	500	50
試験 7	200	48 ^{*1}	100 ^{*1}	100	10
試験 8	200	48 ^{*1}	100 ^{*1}	500	50
試験 9	300	48 ^{*1}	100 ^{*1}	100	10
試験 10	300	48 ^{*1}	100 ^{*1}	500	50

※1 硝酸水溶液供給速度の値 (0.7 μL/min) 及び濃硝酸(13 mol/L)の HNO₃/H₂O 比より決定。極微量のため投入量は検証困難。

3.2.2. 試験装置

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 3.1)。本装置は主に次の 7 部から構成される反応器である：気体 RuO₄ 発生器、蒸気発生器、ガス混合器、フローセル、UV 分光器、恒温槽、Ru 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^{5,10}と同様である。

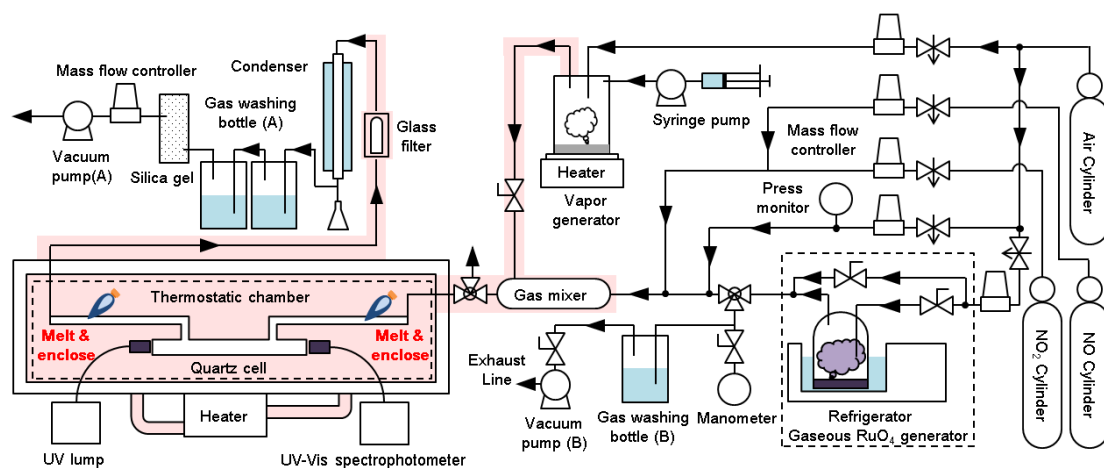


図 3.1 Ru 気相反応試験装置の概略図

3.2.3. 試験方法

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、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を開始した（この段階では排気系統へ供給）。その後硝酸含有水蒸気、NO₂、NO を 10 分以上フローセルへ供給し、Ru 以外の検体ガスでセル内の置換を行った。NO₂ の UV 吸収スペクトルから、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。これは、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 吸収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。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 吸収スペクトルの変化を記録した。

3.2.4. 解析方法

本研究では UV 吸収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、 RuO_4 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¹¹⁾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。

3.3. 試験結果

3.3.1. 試験 1 (180 °C, $\text{Ru}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{NO}_2:\text{NO} = 1:0:0:100:10$)

試験で得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 3.2 に示す。3.2.3 項で述べた通り、 NO_2 の供給後に UV 吸収スペクトルのゼロ合わせをしているため、実際の UV 吸収スペクトルから添加した NO_2 のスペクトルを差し引いたスペクトルになっている。 NO_2 供給速度の安定性に応じて測定誤差が生じるものの、概ね RuO_4 の減少を評価可能なスペクトルが得られた。

また、 RuO_4 と NO_2 のスペクトル分離結果の一例を図 3.3 に示す。本実験では概ね良好なスペクトル分離が行えているものと考えられる。試験中に観測された成分は RuO_4 と NO_2 のみであった。

図 3.4 に、分離後の RuO_4 のスペクトルから計算した残存率経時変化を示す。試験開始後 2 時間が経過した状態で 8 割程度の RuO_4 が残存し、その化学形を維持していることが分かる。同じ温度で NO_x を添加しない系では速やかに RuO_4 が分解されていたことを考慮すると、180 °C 程度では NO_x の安定化効果が保持されるものと考えられる¹¹⁾。

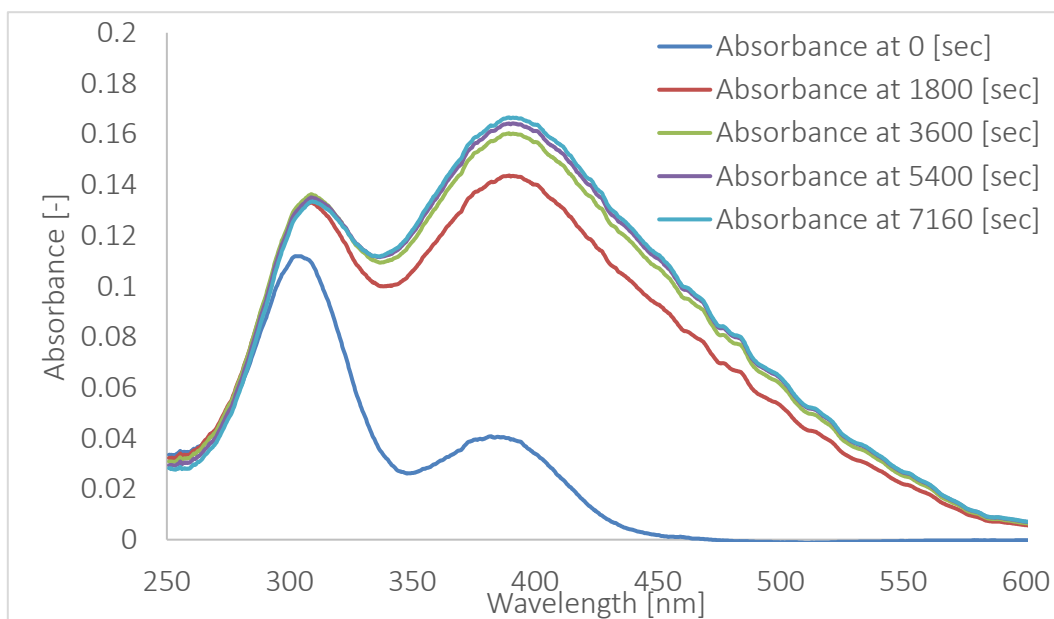


図 3.2 UV 吸収スペクトル経時変化(試験 1)

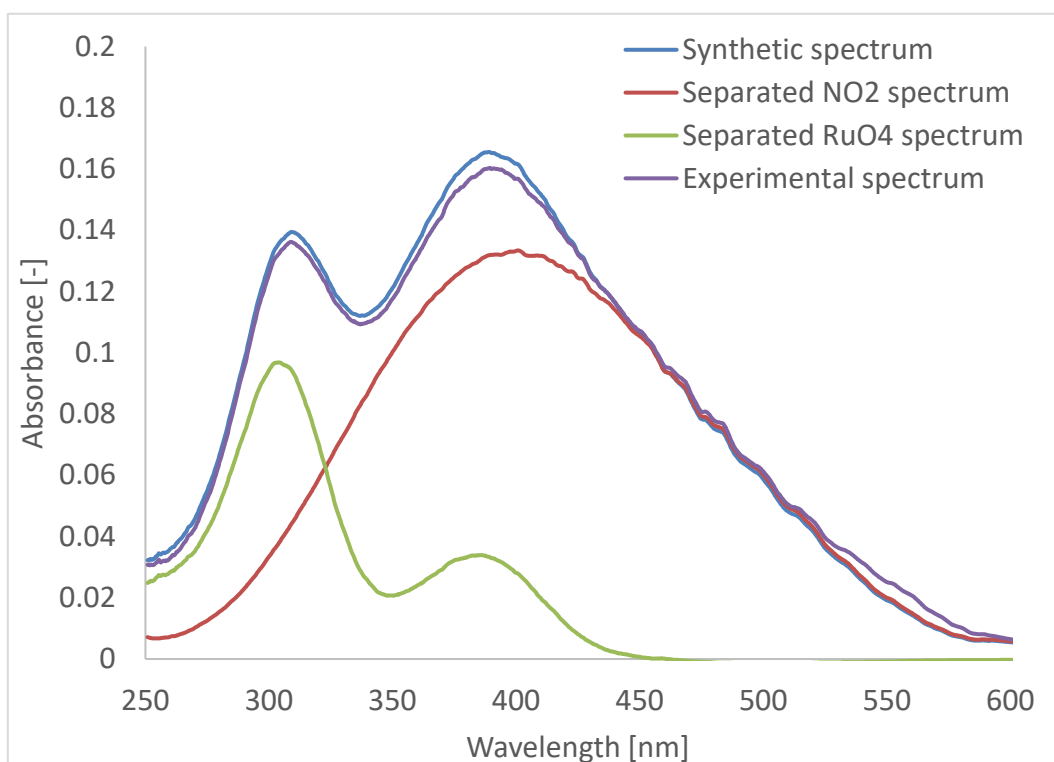


図 3.3 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 1, 3600 sec)

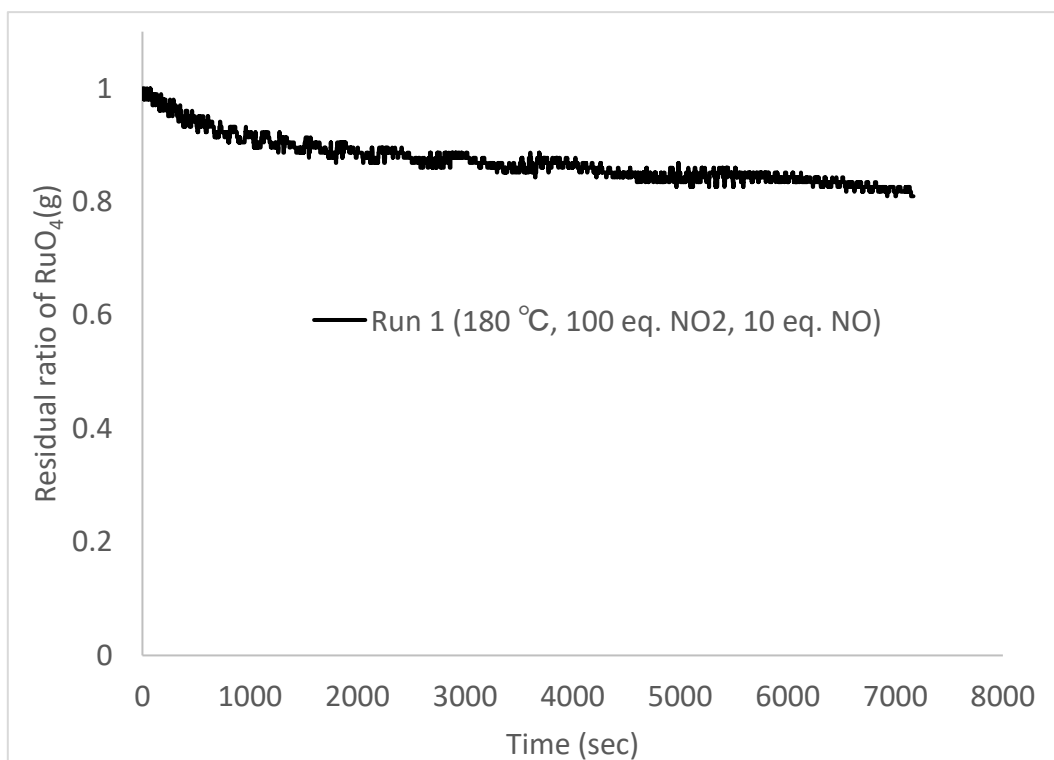


図 3.4 RuO₄ の残存率経時変化(試験 1)

3.3.2. 試験 2 (200 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1:0:0:100:10)

試験 2 は試験 1 をより高温の条件で試験したものである。得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 3.5 に示す。試験 1 と同様に、NO₂ の供給後に UV 吸収スペクトルのゼロ合わせをしているため、実際の UV 吸収スペクトルから添加した NO₂ のスペクトルを差し引いたスペクトルになっている。試験 2 においても、概ね RuO₄ の減少を評価可能なスペクトルが得られた。

また、RuO₄ と NO₂ のスペクトル分離結果の一例を図 3.6 に示す。本実験においても、概ね良好なスペクトル分離が行えているものと考えられる。試験中に観測された成分は RuO₄ と NO₂ のみであった。

図 3.7 に、分離後の RuO₄ のスペクトルから計算した残存率経時変化を示す。試験開始後 2 時間が経過した状態で 4 割程度の RuO₄ が残存し、その化学形を維持した。180 °C で実施した試験 1 と比較すると、より早い速度で RuO₄ が減少した。NO_x による安定化が働く系では、20 °C 程度の違いでも RuO₄ の減少速度に大きく影響することが示唆される結果となった。

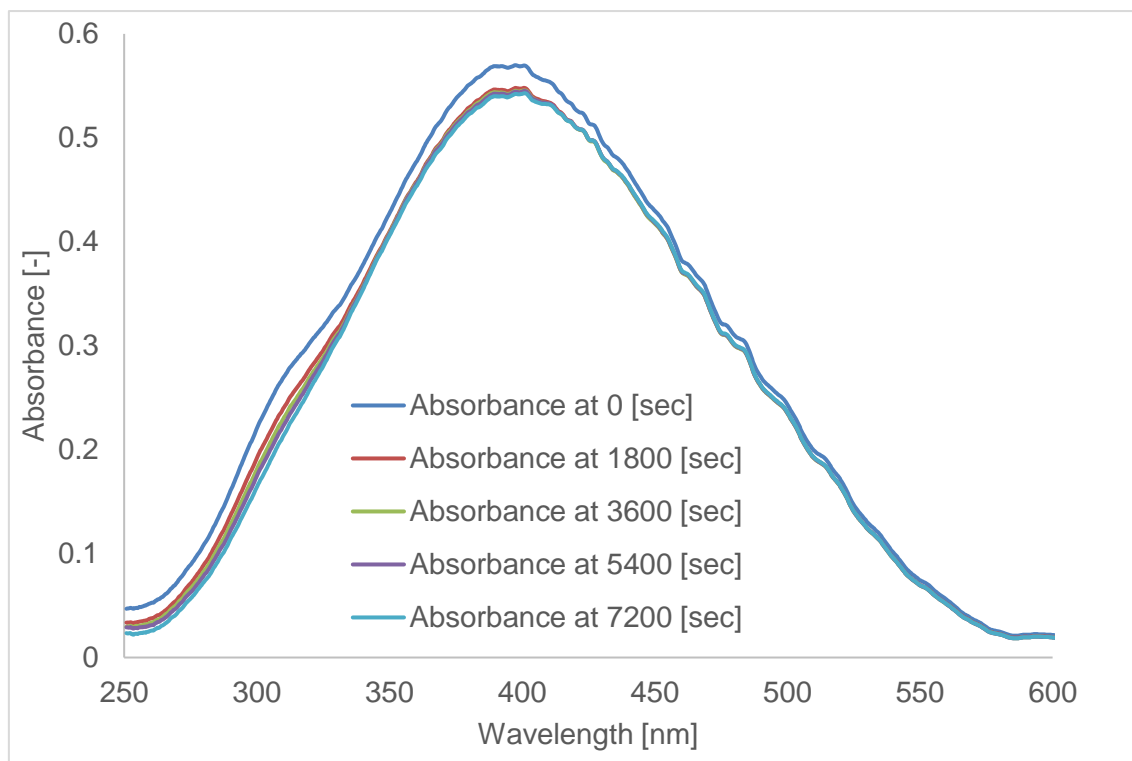


図 3.5 UV 吸収スペクトル経時変化(試験 2)

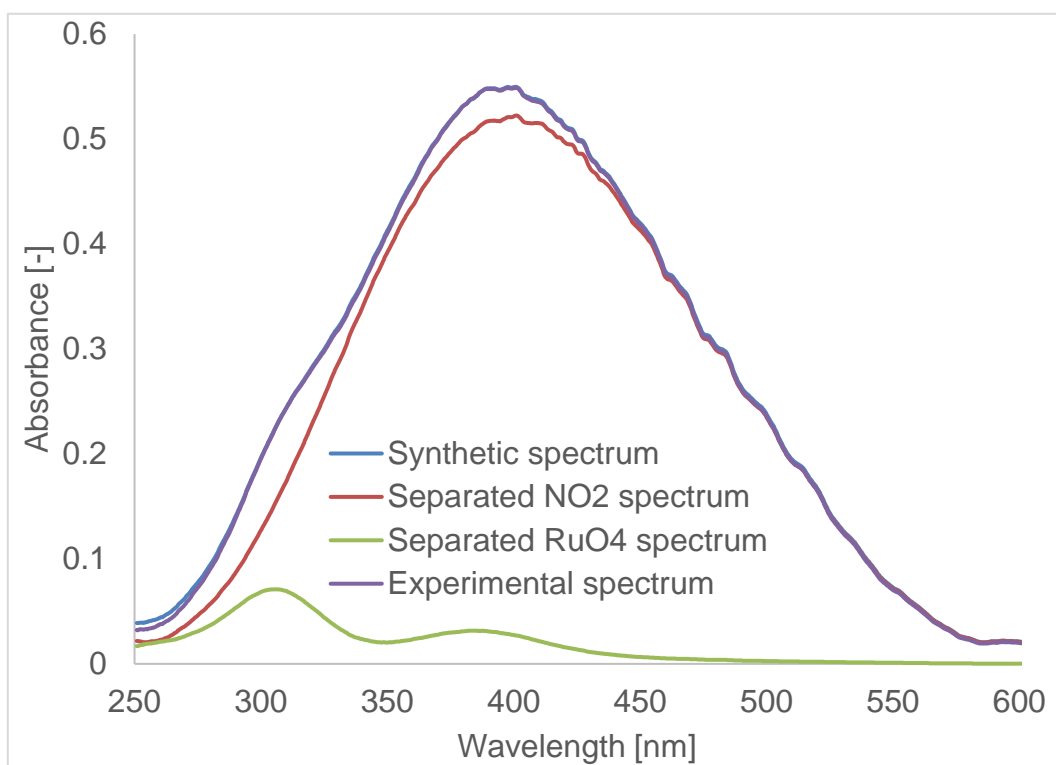


図 3.6 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 2, 2000 sec)

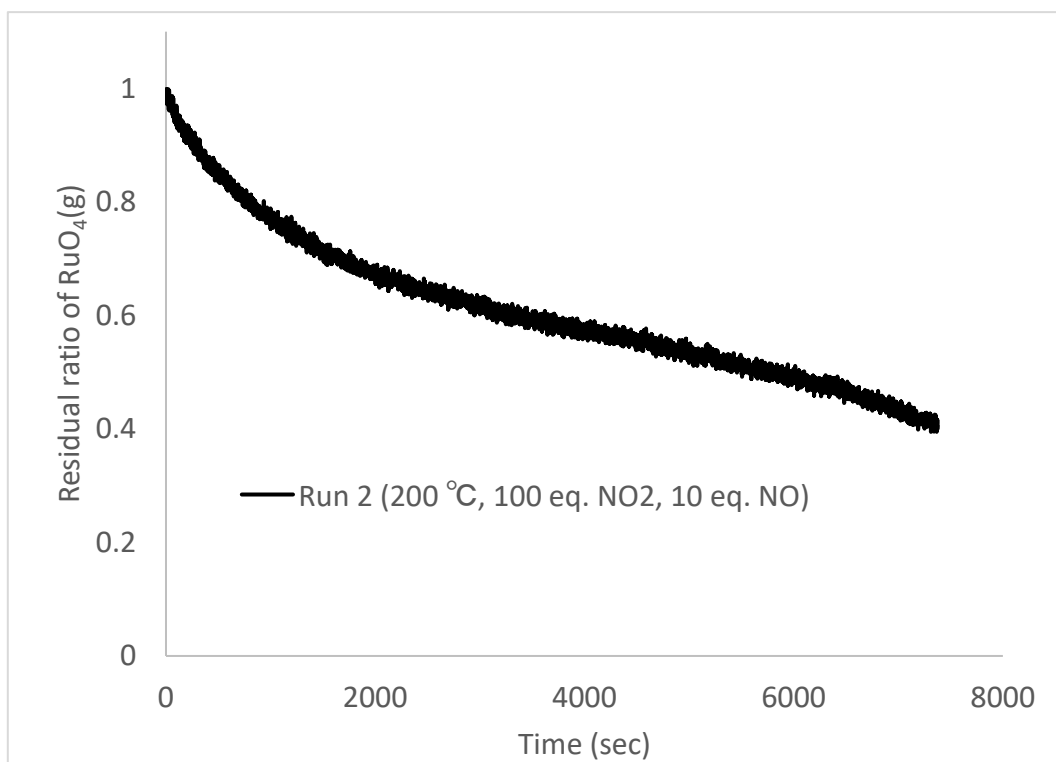


図 3.7 RuO₄ の残存率経時変化(試験 2)

3.3.3. 試験 3 (230 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1:0:0:100:10)

試験 3 は試験 1、試験 2 をさらに高温の条件で試験したものである。得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 3.8 に示す。上述の試験と同様に、NO₂ の供給後に UV 吸収スペクトルのゼロ合わせをしているため、実際の UV 吸収スペクトルから添加した NO₂ のスペクトルを差し引いたスペクトルになっている。試験 3 においても、概ね RuO₄ の減少を評価可能なスペクトルが得られた。

また、RuO₄ と NO₂ のスペクトル分離結果の一例を図 3.9 ~ 図 3.12 に示す。本実験においては、1000 秒までの観測時間では概ね良好なスペクトル分離が行えているものの、それ以降の観測時間では、3.2.4 項のアルゴリズムを用いても良好な分離結果を得られなかった。原因としては高温による光学系のノイズや、NO が NO₂ に変化したことで分光器の吸光度の測定限界に達したこと等が考えられる。1000 秒以降の観測時間で取得したスペクトルデータの一部(図 3.10、図 3.11、図 3.12)については手でスペクトル分離（基本的には 3.2.4 項と同じ手法だが、収束判定は目視で行った。）を行い、RuO₄ の分解挙動を評価した。

図 3.13 に、分離後の RuO₄ のスペクトルから計算した残存率経時変化を示す。マーカを記載した 3 点は手動解析の結果である。試験開始後 2000 秒程度で RuO₄ のほぼ全量が分解した。試験 1、試験 2 と比較すると、より早い速度で RuO₄ が減少した。試験 2 で得られた結果と同様に、NO_x による安定化が働く系では、温度が RuO₄ の減少速度に大きく影響することが示唆される結果となった。また、乾燥空気や水蒸気雰囲気での試験¹⁾と同様に、徐々に分解速度が大となる傾向が観測された。

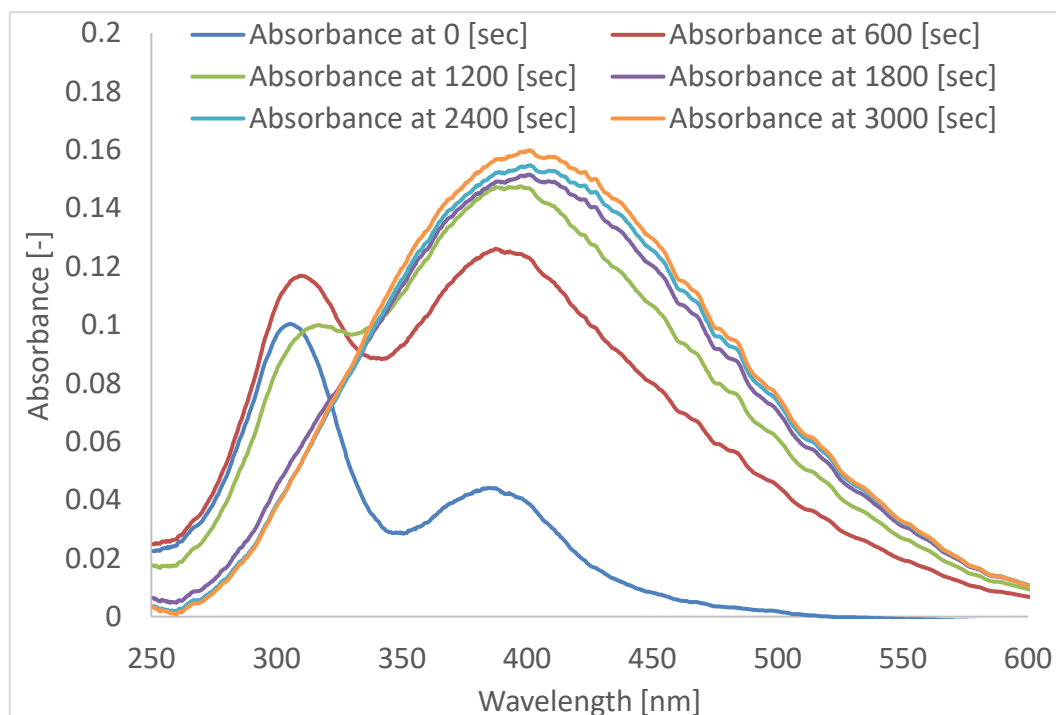


図 3.8 UV 吸収スペクトル経時変化(試験 3)

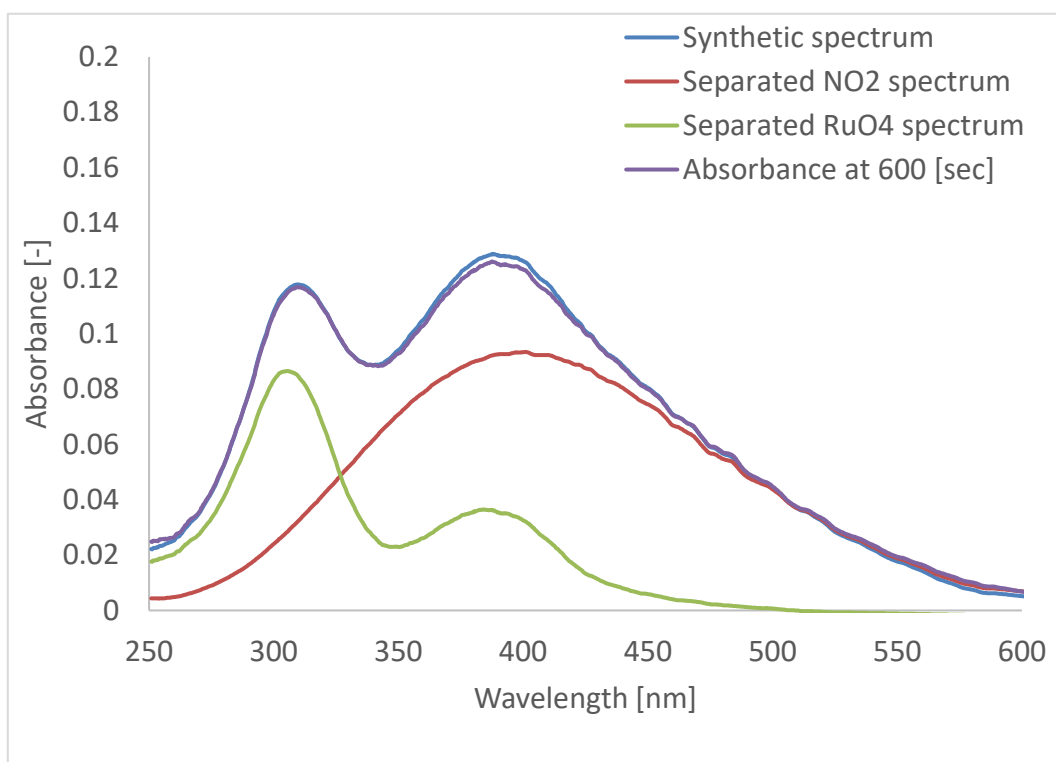


図 3.9 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 3, 600 sec 自動解析)

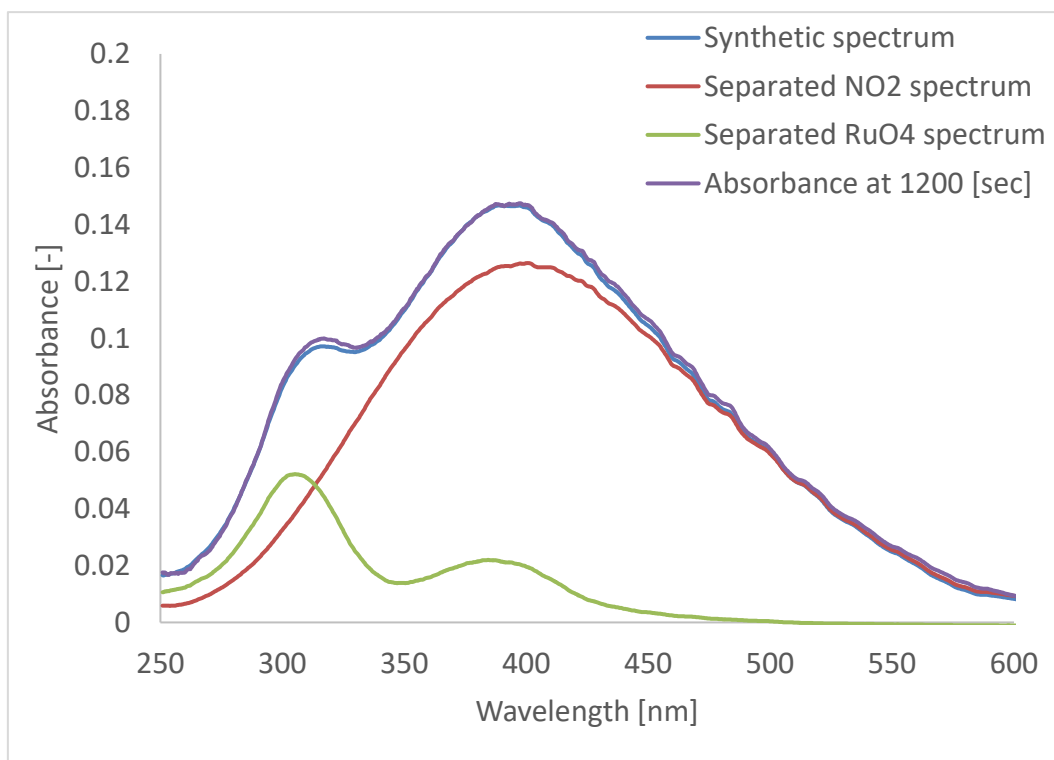


図 3.10 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 3, 1200 sec 手動解析)

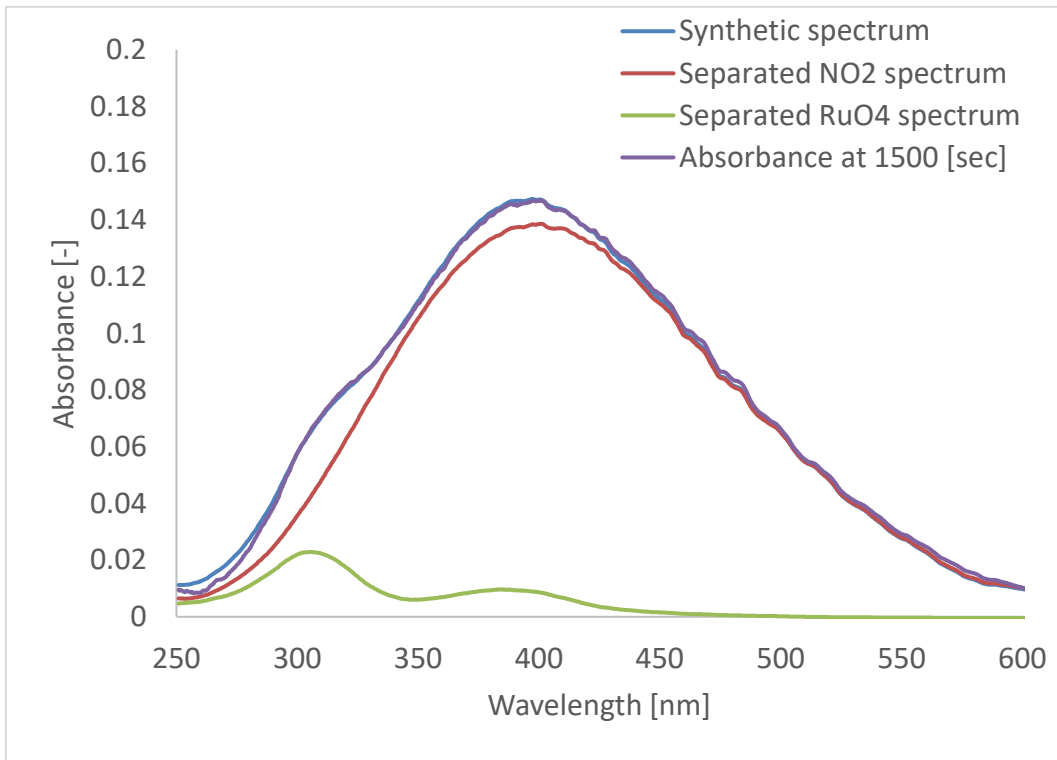


図 3.11 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 3, 1500 sec 手動解析)

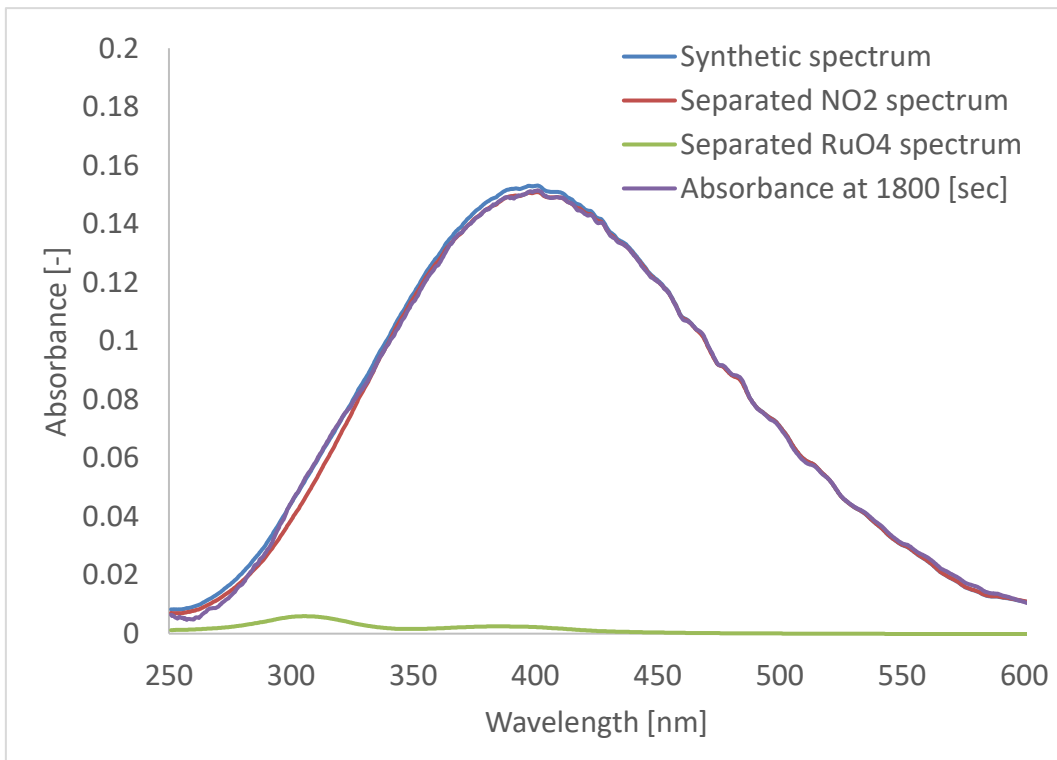


図 3.12 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 3, 1800 sec 手動解析)

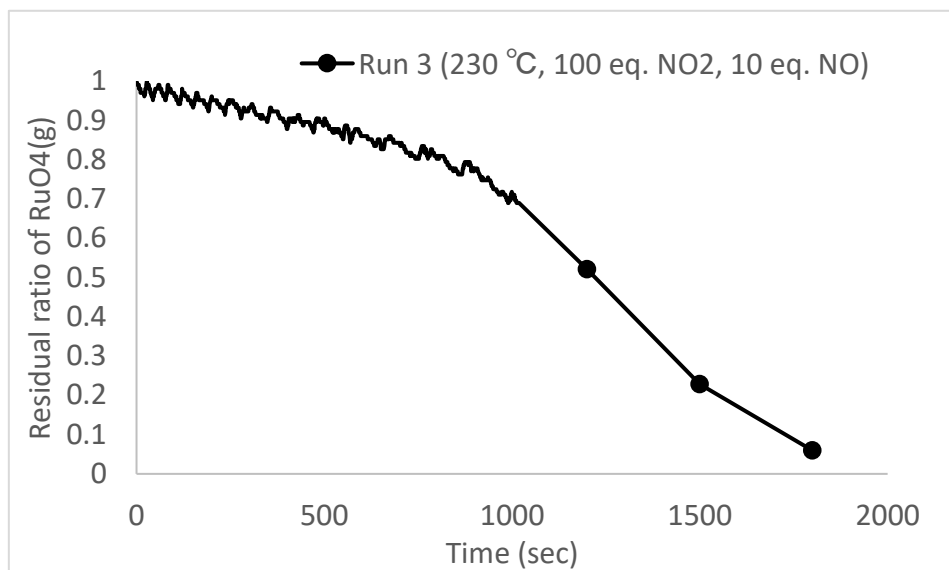


図 3.13 RuO₄ の残存率経時変化(試験 3)

3.3.4. 試験 4 (300 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1:0:0:100:10)

試験 4 は試験 1~試験 3 と同じ組成の検体ガスを用いて、300 °C で試験を行ったものである。RuO₄ は供給した直後に分解され、UV 吸収スペクトルは観測されなかった。試験後のセル及び配管の写真を図 3.14 に示す。RuO₂ と想定される黒色の沈着物が内壁に沈着していた。試験 1~試験 3 の試験結果の傾向と同様に、NO_x を含む系においては、高温条件では RuO₄ の分解が生ずることが分かる。



図 3.14 試験 4 終了後のセル及び配管

3.3.5. 試験 5 (200 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1:0:0:500:50)

試験 5 は、試験 2 の条件に対し、5 倍量の化学当量の NO_x を添加した試験である。得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 3.15 に示す。その他の試験と同様に、NO₂ の供給後に UV 吸収スペクトルのゼロ合わせをしているため、実際の UV 吸収スペクトルから添加した NO₂ のスペクトルを差し引いたスペクトルになっている。本試験のように、NO₂ を 500 当量加えた試験では、NO₂ の吸収は分光器が飽和する程度に大きく、極大吸収波長である 400 nm 付近のスペクトルには無視できない大きさのノイズがある。一方で、306 nm 付近ではある程度 RuO₄ の減少を評価可能なスペクトルが得られた。

また、RuO₄ と NO₂ のスペクトル分離結果の一例を図 3.16 に示す。試験 1~3 とは異なり、本実験においては、400 nm 付近のスペクトルを収束判定の範囲に含めることは、この範囲のノイズの大きさから、計算結果の精度を低下させる判断し、306nm 付近を中心としたスペクトルから収束判定を行った。試験 1~3 よりも精度は劣るものの、RuO₄ の減少傾向を把握出来る程度の精度でスペクトル分離を実施することができた。

図 3.17 に、分離後の RuO₄ のスペクトルから計算した残存率経時変化を示す。試験開始後 2 時間が経過した状態で 4 割程度の RuO₄ が残存し、その化学形を維持した。この結果は試験 2 とほぼ同一の結果であることから、試験した範囲内では、NO_x 量が増えることで RuO₄ がより強く安定化されるということは無かった。既往の研究^{5,10}では、NO₂ の化学当量を 0、7.5、10 当量で比較し、その安定化効果の差を評価しているの、100 当量と 500 当量では、共に大過剰条件となり、結果に差が生じなかった可能性がある。

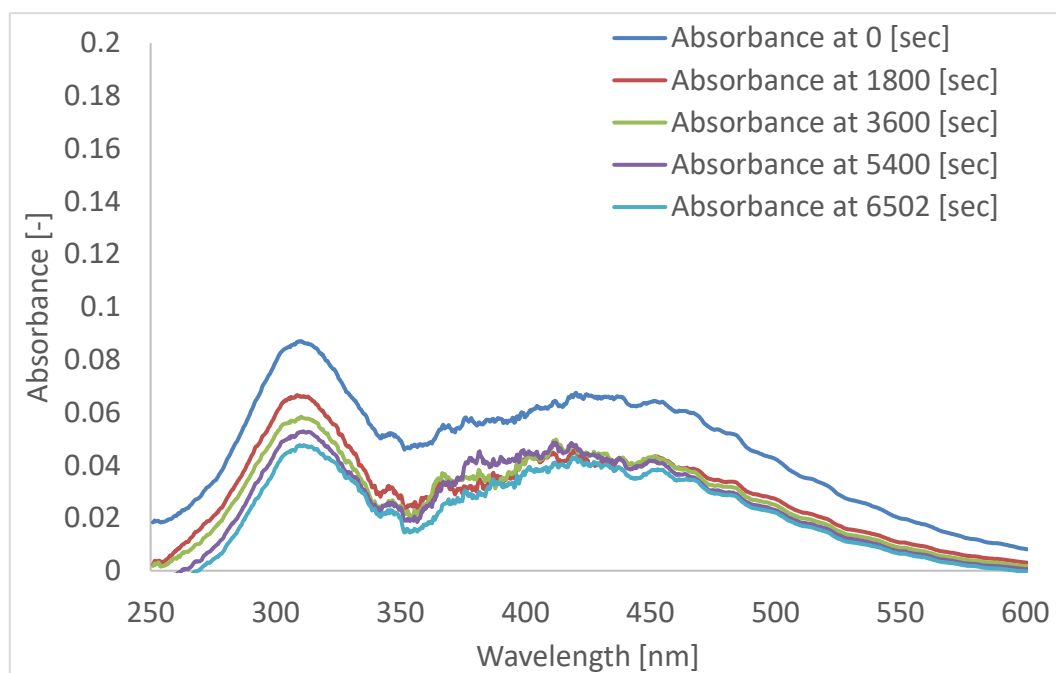


図 3.15 UV 吸収スペクトル経時変化(試験 5)

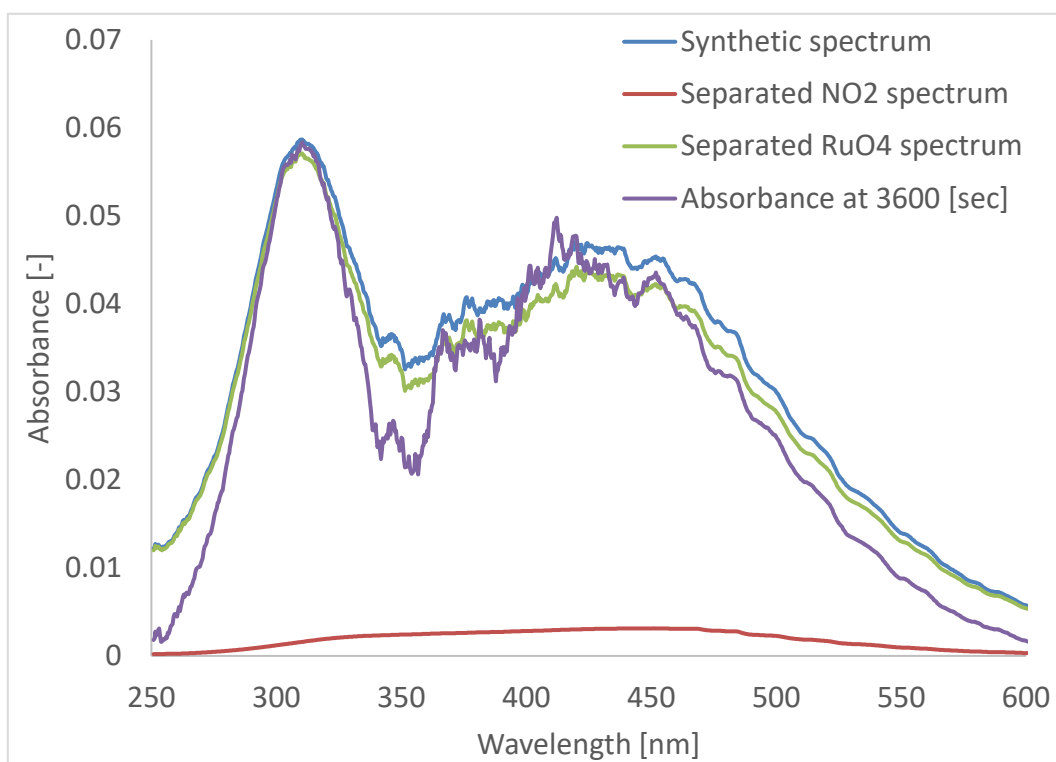


図 3.16 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 5, 3600 sec)

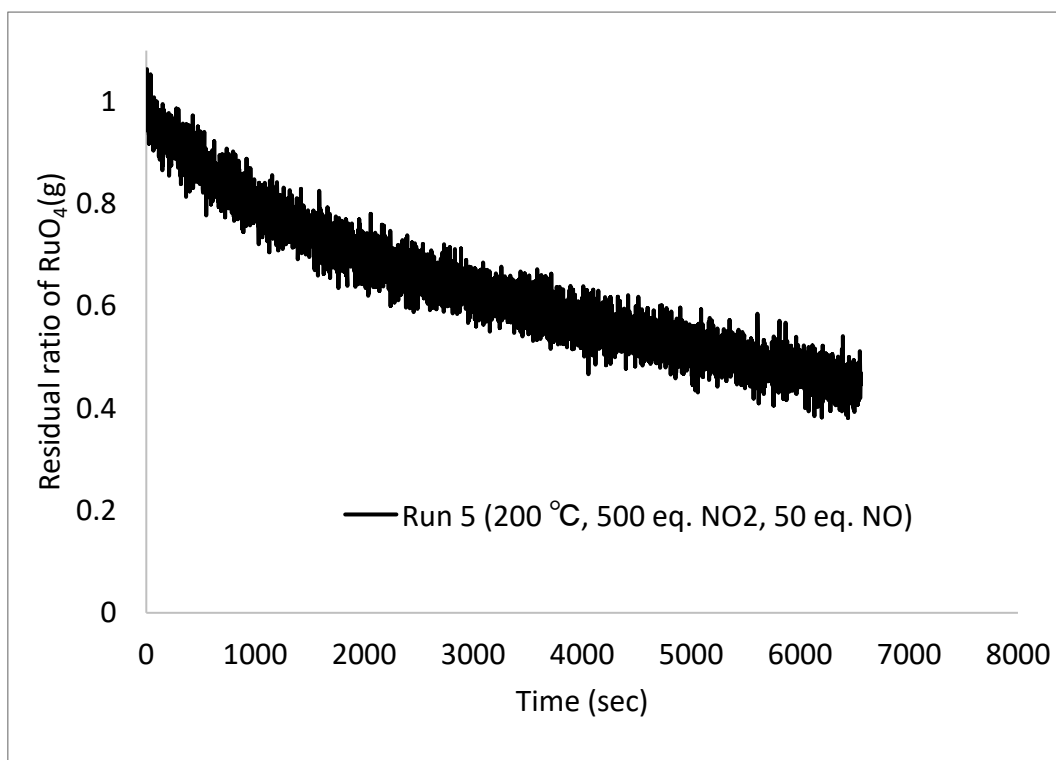


図 3.17 RuO₄ の残存率経時変化(試験 5)

3.3.6. 試験 6 (300 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1:0:0:500:50)

試験 6 は試験 5 の温度変更及び試験 4 の NO_x 化学当量を変更させた試験である。得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 3.18 に示す。試験 4 と同様に、本試験でも RuO₄ の分解は速く、分解挙動を観測することは困難であった。また、試験 5 と同様に、NO₂ の測定妨害の影響が大きく、スペクトル分離が困難であったため、本試験においては、RuO₄ 供給直後の 306 nm の吸光度を 1、スペクトルの変化が無くなった (RuO₄ が全量分解した) 状態での吸光度を 0 として、RuO₄ の残存率を計算し、その分解挙動を評価した。その結果を図 3.19 に示す。供給した RuO₄ は数分でほぼ全量が分解していることが分かる。このことから、試験した範囲では、NO_x 量が一定以上存在する場合には、それ以上 NO_x が増えたとしても、RuO₄ の分解挙動には支配的な影響を及ぼすことは無く、試験 1~試験 5 で観測された挙動と同様に、温度の影響を強く受けることが考えられる。

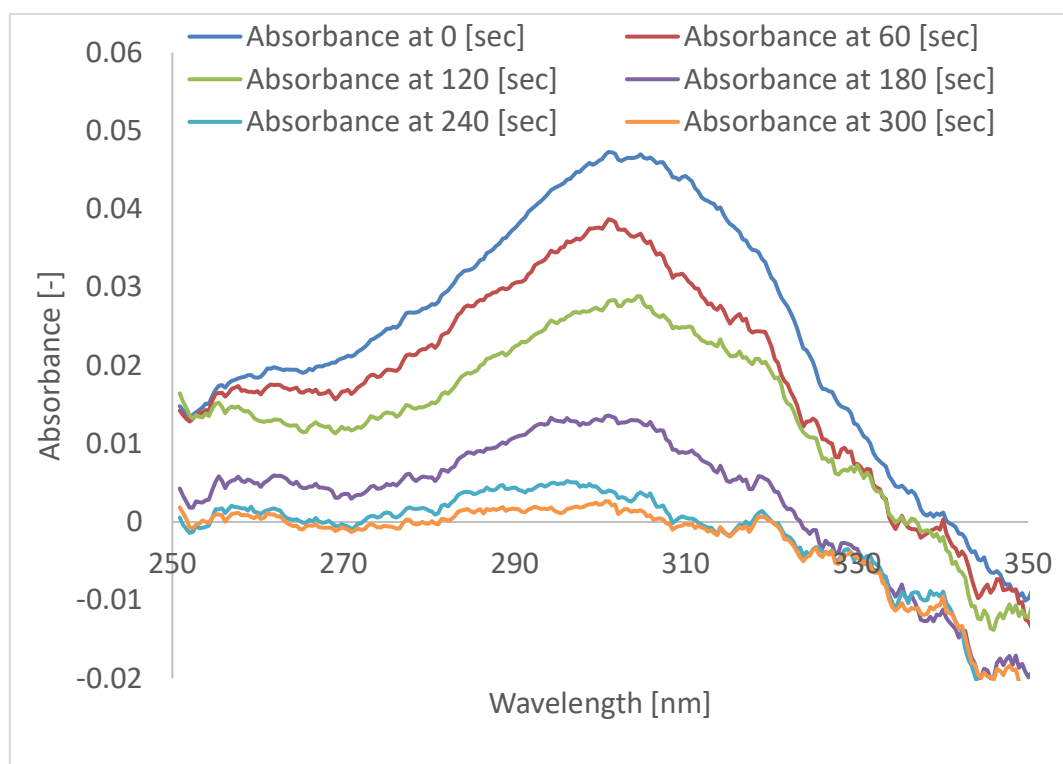


図 3.18 UV 吸収スペクトル経時変化(試験 6)

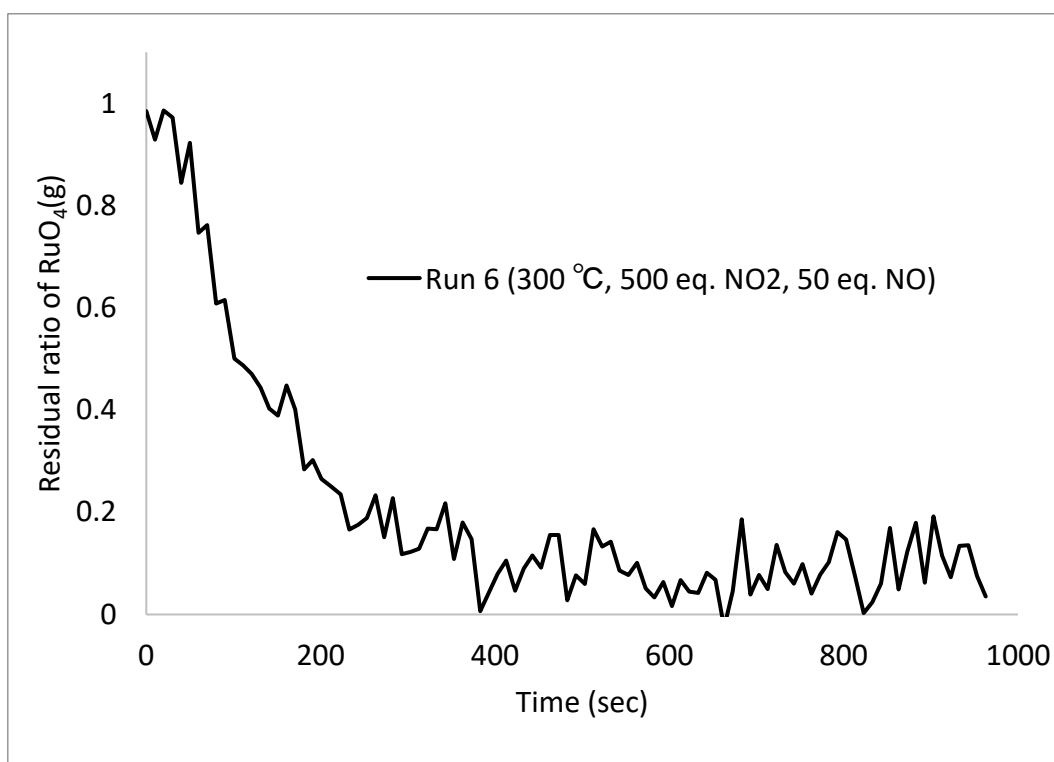


図 3.19 RuO₄ の残存率経時変化(試験 6)

3.3.7. 試験 7 (200 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1:48:100:100:10)

試験 7 は試験 2 に硝酸含有水蒸気を添加した条件の試験である。得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 3.20 に示す。試験 2 等の試験と同様に、NO₂ の供給後に UV 吸収スペクトルのゼロ合わせをしているため、実際の UV 吸収スペクトルから添加した NO₂ のスペクトルを差し引いたスペクトルになっている。試験 7 においても、概ね RuO₄ の減少を評価可能なスペクトルが得られた。

RuO₄ と NO₂ のスペクトル分離結果の一例を図 3.21 に示す。本試験においては、3500 秒程度までの観測時間では概ね良好なスペクトル分離が行えているものの、それ以降の観測時間では、3.2.4 項のアルゴリズムを用いても良好なスペクトル分離を得られなかった。原因としては、試験 3 と同様に、光学系のノイズや、NO が NO₂ に変化することで生じたノイズ、あるいは HNO₃ や H₂O の成分が何らかの影響を与えたものと考えられる。3500 秒以降の観測時間で取得したスペクトルデータの一部については手動でスペクトル分離を行い、RuO₄ の分解挙動を評価した。

図 3.22 に、分離後の RuO₄ のスペクトルから計算した残存率経時変化を示す。試験開始後 6000 秒程度で RuO₄ のほぼ全量が分解した。2000 秒以降から急激に減少速度が大きくなったが、乾燥空気や水蒸気雰囲気での試験 11)とはやや異なる傾向を示した。

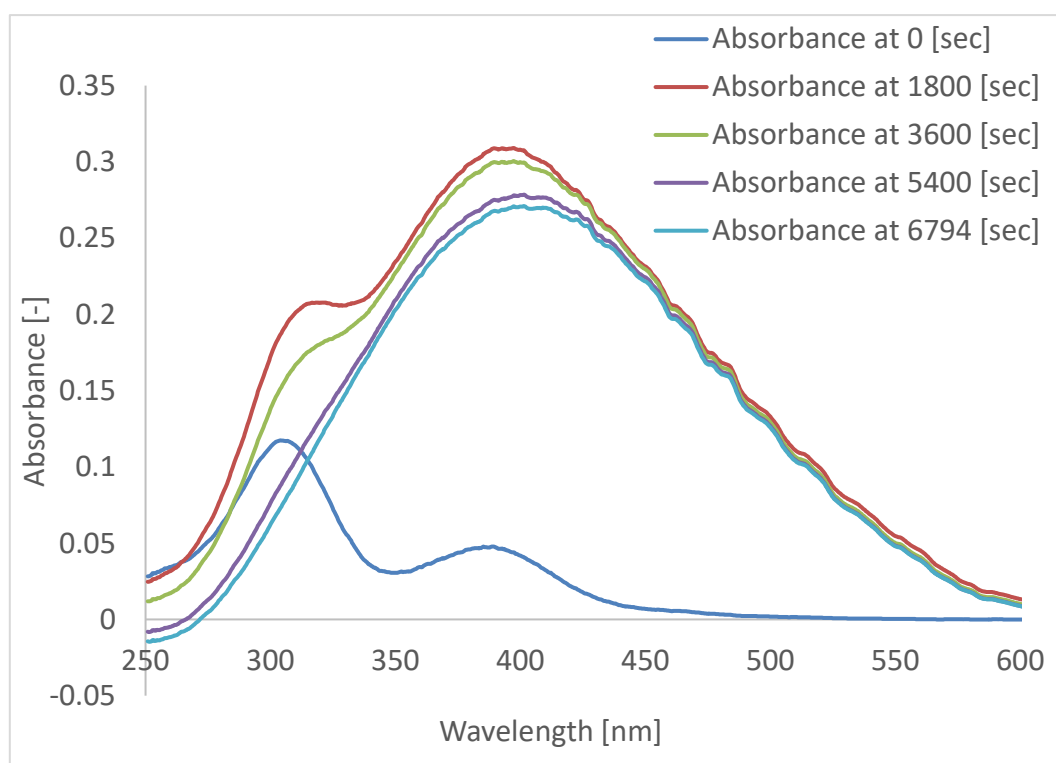


図 3.20 UV 吸収スペクトル経時変化(試験 7)

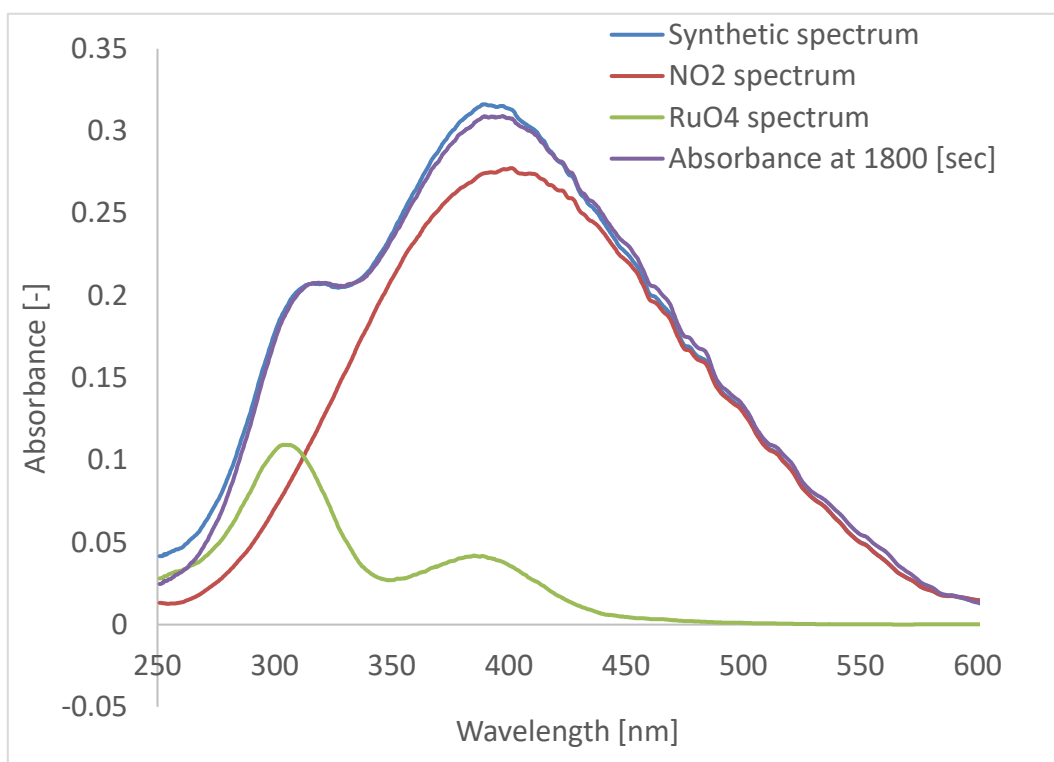


図 3.21 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 7, 1800 sec)

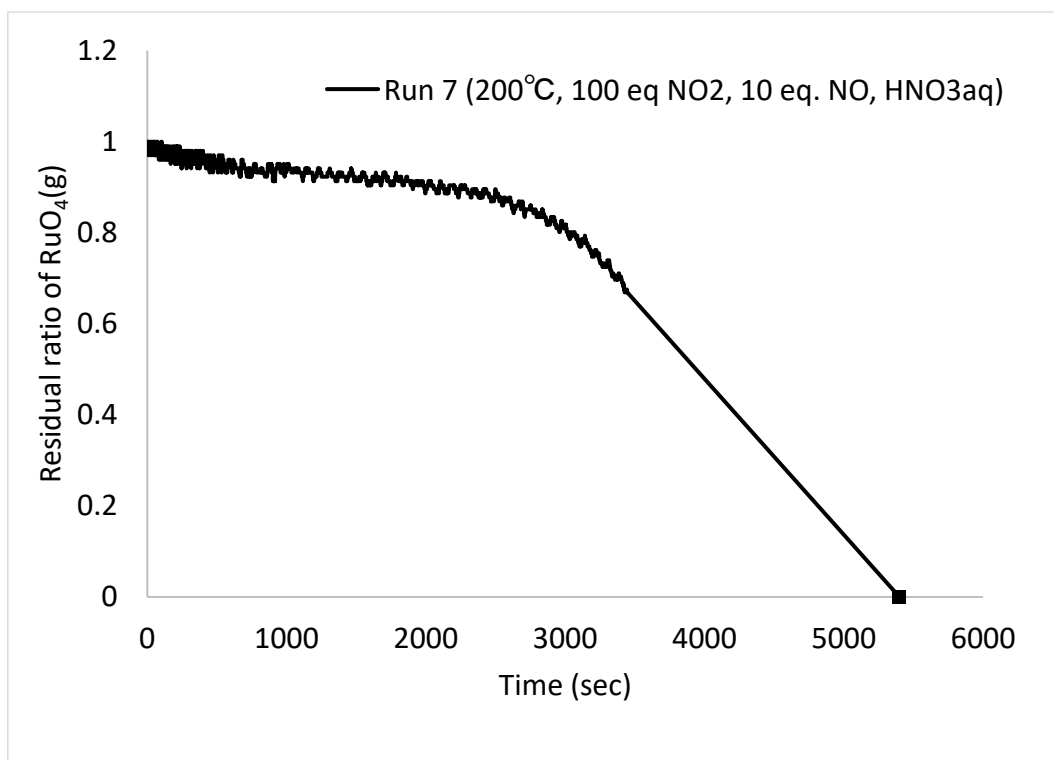


図 3.22 RuO₄ の残存率経時変化(試験 7)

3.3.8. 試験 8 (200 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1: 48:100:500:50)

試験 8 は試験 5 に硝酸蒸気を添加した試験、あるいは試験 7 の NO_x 化学当量を変更させた試験であり、200 °C で実施した試験の中で、安定化効果がある成分が最も多く含まれる試験となる。得られた UV 吸収スペクトルの経時変化を図 3.23 に示す。その他の試験と同様に、NO₂ の供給後に UV 吸収スペクトルのゼロ合わせをしているため、実際の UV 吸収スペクトルから添加した NO₂ のスペクトルを差し引いたスペクトルになっている。本試験でも NO₂ による測定妨害は大きいものであったが、306 nm 付近ではある程度 RuO₄ の減少を評価可能なスペクトルが得られた。

RuO₄ と NO₂ のスペクトル分離結果の一例を図 3.24 に示す。試験 5 と同様に、本実験においては、400 nm 付近のスペクトルを収束判定の範囲に含めることは、この範囲のノイズの大きさから、計算結果の精度を低下させる判断し、306nm 付近を中心としたスペクトルから収束判定を行った。結果として、RuO₄ の減少傾向を把握出来る程度の精度でスペクトル分離を実施することができた。

図 3.25 に、分離後の RuO₄ のスペクトルから計算した残存率経時変化を示す。結果として、RuO₄ の分解はほぼ観測されなかった。スペクトル分離の精度は NO₂ を 100 当量添加した試験に比べて劣るものの、観測時間中に明確な RuO₄ の減少は観測されなかった。200 °C 程度でも NO_x 及び硝酸が存在することで、RuO₄ の分解が抑制されることが示された。

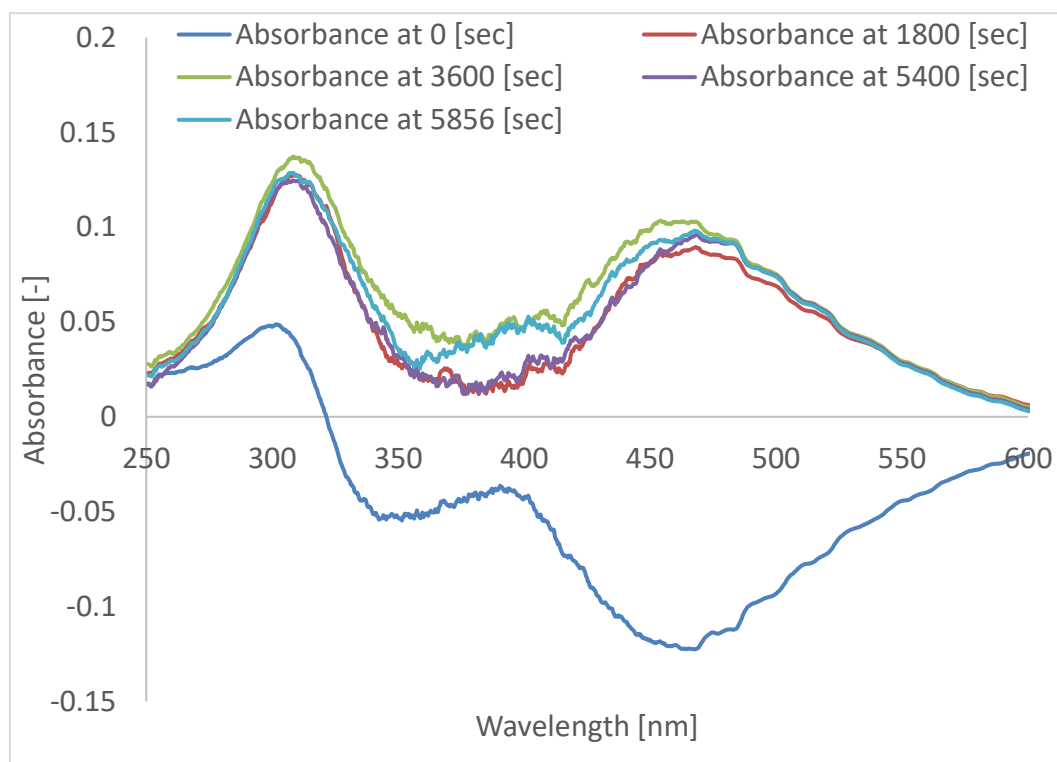


図 3.23 UV 吸収スペクトル経時変化(試験 8)

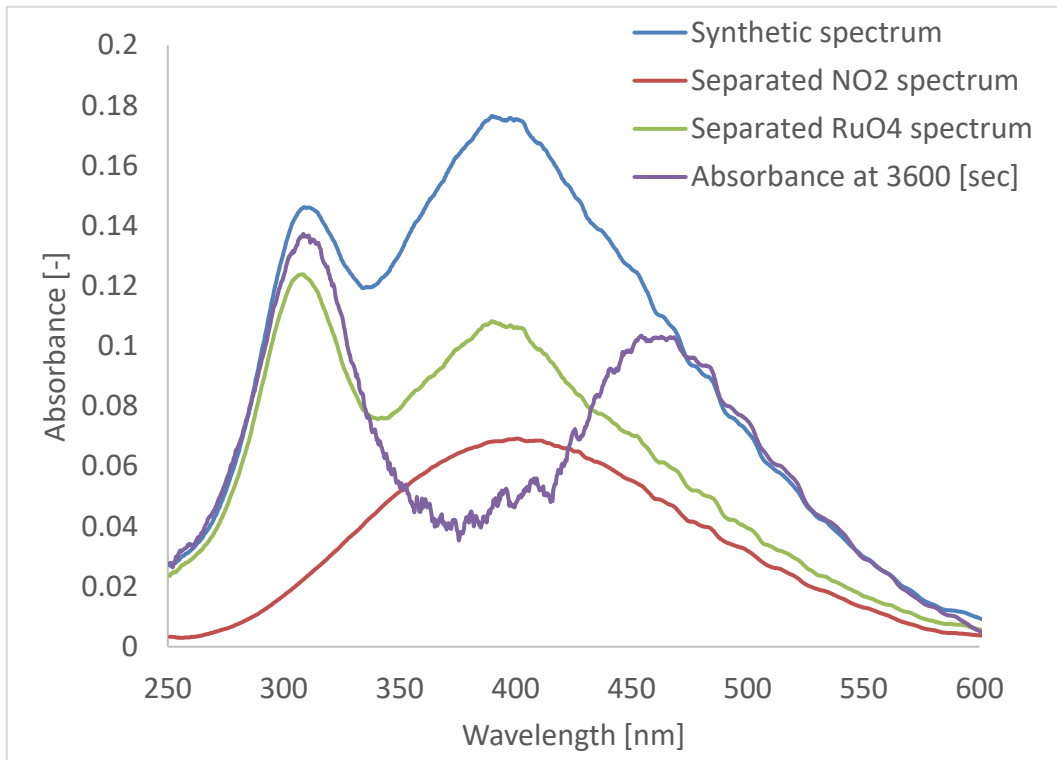


図 3.24 RuO₄ 及び NO₂ のスペクトル分離結果の一例 (試験 8, 3600 sec)

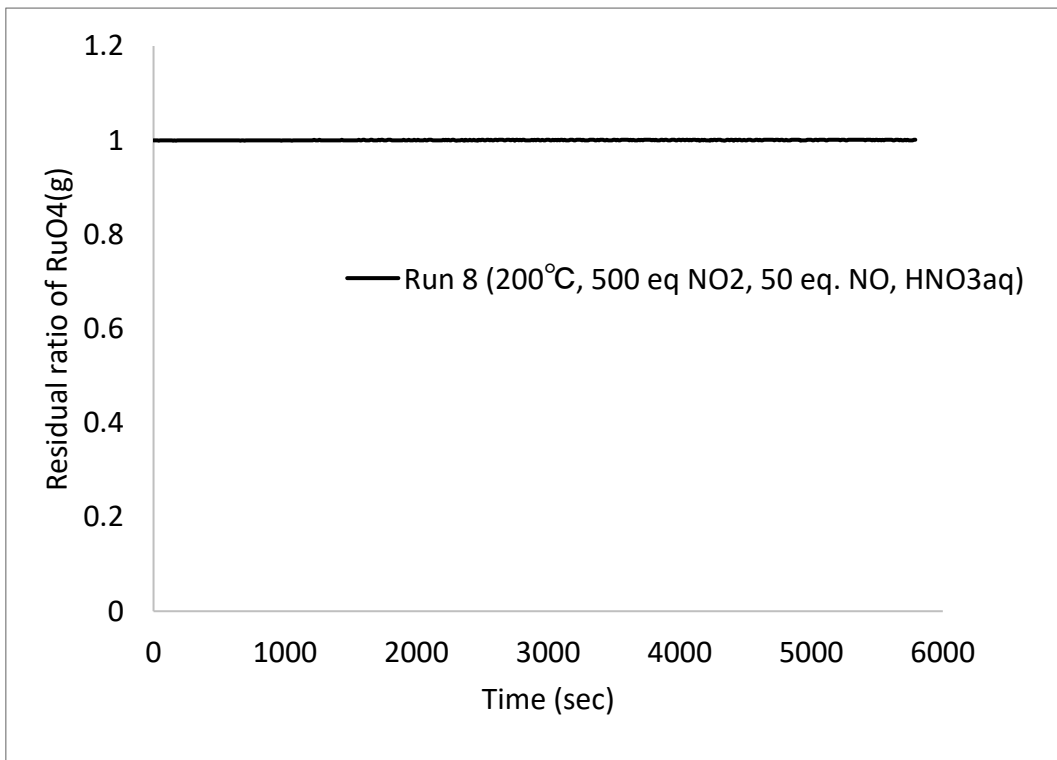


図 3.25 RuO₄ の残存率経時変化(試験 8)

3.3.9. 試験 9 (300 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1:48:100:100:10)

試験 9 は試験 7 の組成の検体ガスを 300 °C に変更したもの、あるいは試験 4 に硝酸含有水蒸気を添加した試験である。結果は試験 4 と同様の挙動を示し、RuO₄ は供給した直後に分解され、UV 吸収スペクトルは観測されなかった。

3.3.10. 試験 10 (300 °C, Ru:HNO₃:H₂O:NO₂:NO = 1: 48:100:500:50)

試験 10 は試験 8 の組成の検体ガスを 300 °C に変更したもの、あるいは試験 9 の NO_x 化学当量を 5 倍した試験である。試験 9 と同様に、RuO₄ 供給した直後に分解され、UV 吸収スペクトルは観測されなかった。結果として 300 °C で実施した全ての試験で RuO₄ は速やかに分解した。

3.3.11. 試験結果まとめ

試験 1~試験 10 の試験結果を表 3.2 にまとめた。従来試験データが得られていたより高い温度領域においても、NO_x には RuO₄ を安定化する効果が観測されたものの、RuO₄ の分解に与える影響は温度の方が大きい傾向があった。なお、本研究で得られた試験結果では、途中で反応速度が大きくなるなど、一次反応で整理できない反応が生じている。そのため、表 3.2 で整理した反応速度定数は、反応の様相を比較するための便宜上の数字であることに注意する必要がある。

表 3.2 Ru 気相反応試験条件及び試験結果

試験番号	温度 [°C]	HNO ₃ [eq.]	H ₂ O [eq.]	NO ₂ [eq.]	NO [eq.]	一次反応を仮定した反応速度定数(1/s) [※]	試験結果
試験 1	180	0	0	100	10	1.93×10^{-5}	7200 秒で 80%程度残存
試験 2	200	0	0	100	10	9.56×10^{-5}	7200 秒で 40%程度残存
試験 3	230	0	0	100	10	1.38×10^{-3} 、	2000 秒でほぼ全量が分解
試験 4	300	0	0	100	10	測定限界以上	RuO ₄ 供給後速やかに分解
試験 5	200	0	0	500	50	1.11×10^{-4} 、	RuO ₄ は 7200 秒で 80%程度残存
試験 6	300	0	0	500	50	$> 5.94 \times 10^{-3}$ 、	RuO ₄ 供給後速やかに分解
試験 7	200	48	100	100	10	一次反応との乖離が大きく算出不可	4000~5000 秒でほぼ全量が分解、途中で分解が加速
試験 8	200	48	100	500	50	≈ 0	分解は観測されず
試験 9	300	48	100	100	10	測定限界以上	速やかに分解
試験 10	300	48	100	500	50	測定限界以上	速やかに分解

3.4. 考察

3.4.1. 温度の影響

NO_xが含まれる気相条件における RuO₄の分解に温度が与える影響を評価するため、各試験で得られた RuO₄ 残存率を図 3.26 及び図 3.27 で比較した。図 3.26 では、既往の研究¹⁰⁾で得た、120 °Cで NO₂を 100 当量添加した試験結果を加えている。RuO₄の分解速度は温度が高くなるにつれて大となる傾向が観測された。NO_xは RuO₄を安定化する一方で、温度上昇に伴う分解反応の活性化を抑えられる領域には限度があるものと考察される。

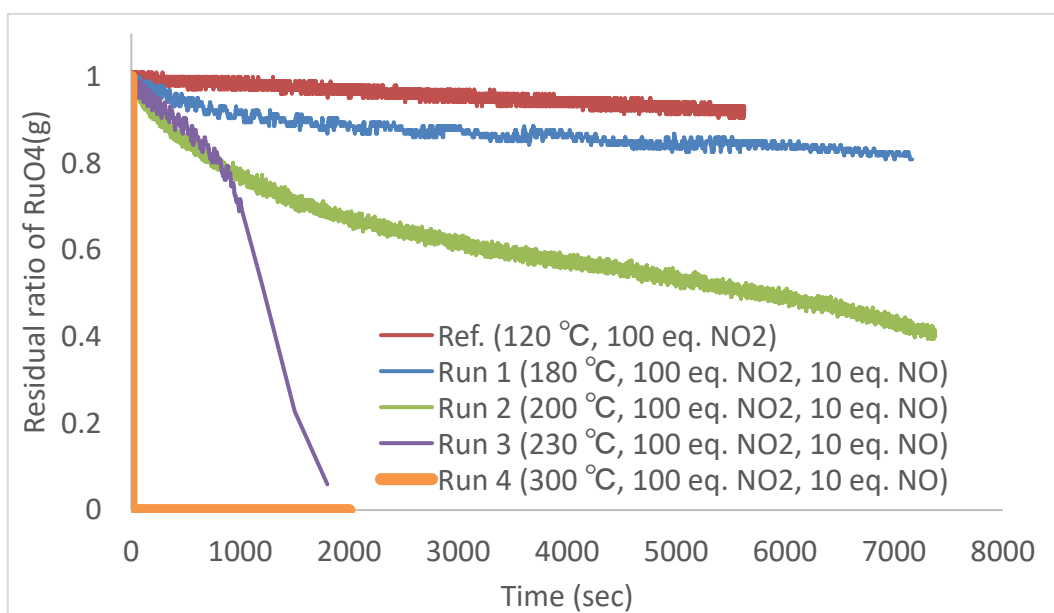


図 3.26 温度が RuO₄分解に与える影響 (Run1-4 比較)

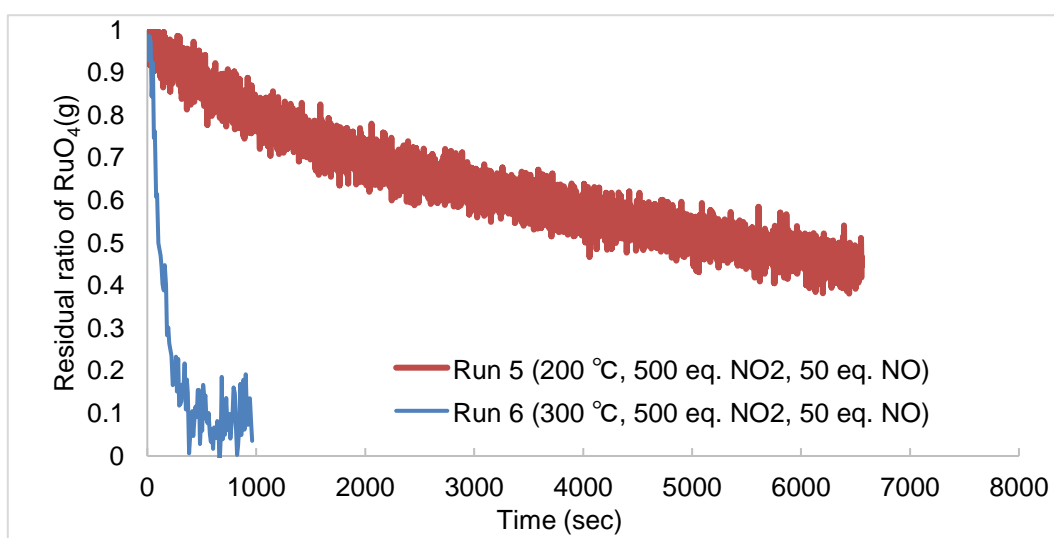


図 3.27 温度が RuO₄分解に与える影響 (Run 5, 6 比較)

3.4.2. NO_xの化学当量の影響

NO_xの添加量がRuO₄の分解挙動に与える影響を評価するため、図3.28に、同一試験温度で、NO_x添加量が異なる試験2と試験5の結果を比較した。両者の試験結果はほぼ同じ分解速度を示した。既往の研究^{5,10)}では、NO₂の化学当量を0, 7.5, 10当量で比較し、分解速度の差を見出していることから、今回実施したような大過剰量のNO_xを含む系では、試験結果に大きな差が生じなかったものと考察される。

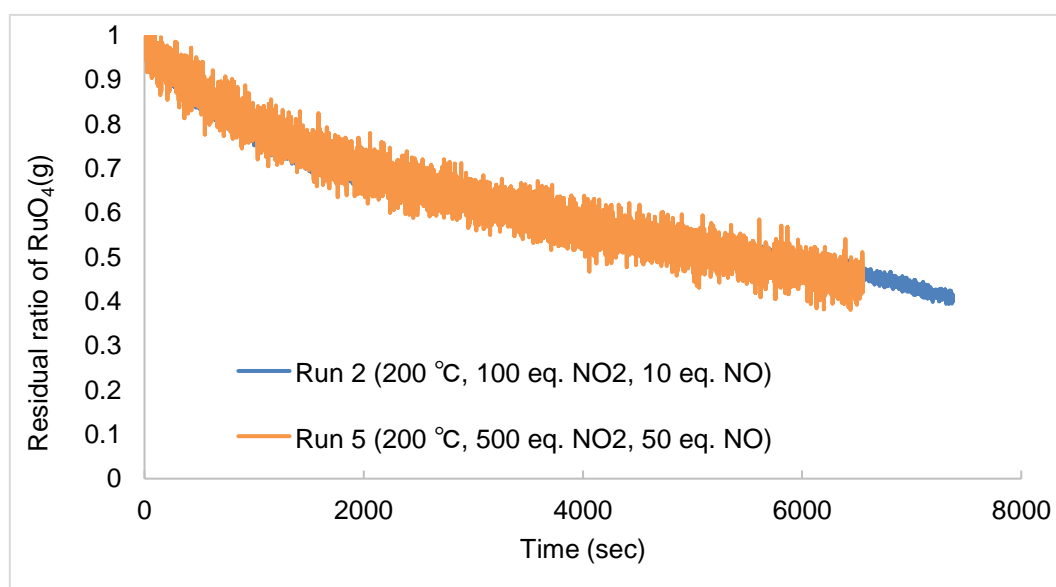


図 3.28 NO_x化学当量の影響 (Run 2, 5 比較)

3.4.3. 硝酸含有水蒸気の影響

300 °C未満の温度領域における硝酸含有水蒸気がRuO₄の分解挙動に与える影響を評価するため、硝酸含有水蒸気の添加の有無が変更点となる試験2と試験7、試験5と試験8を、各々図3.29及び図3.30で比較した。両者とも、硝酸含有水蒸気を添加した試験でRuO₄の分解は遅く、今回試験したような温度領域であっても、硝酸による安定化効果が存在することが示された。一方で試験7では2500秒付近から分解が進行しており、何らかの原因でRuO₄の分解が促進されたと思われる挙動を示した。RuO₂による自己触媒的な分解^{11,13)}の促進、或いは硝酸の分解が生じた等の原因が考えられる。

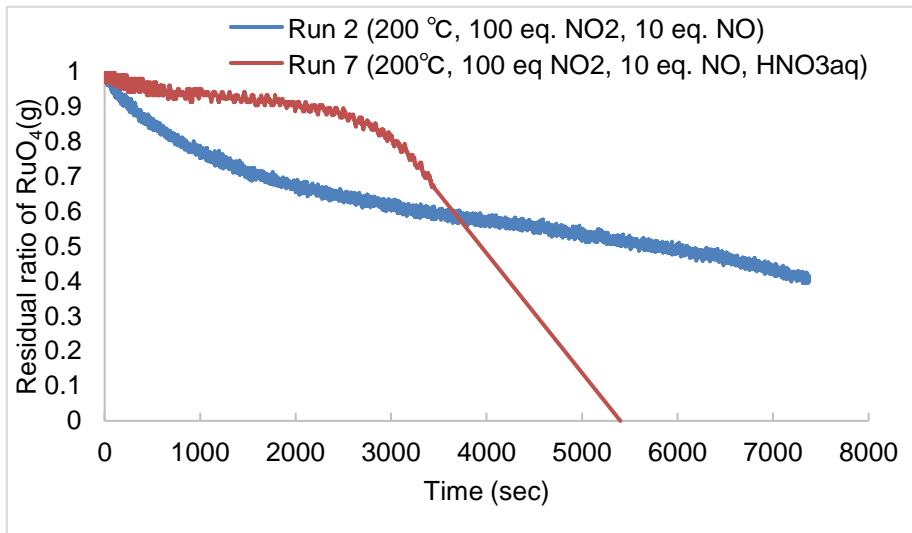


図 3.29 硝酸含有水蒸気が RuO₄ 分解に与える影響 (Run 2, 7 比較)

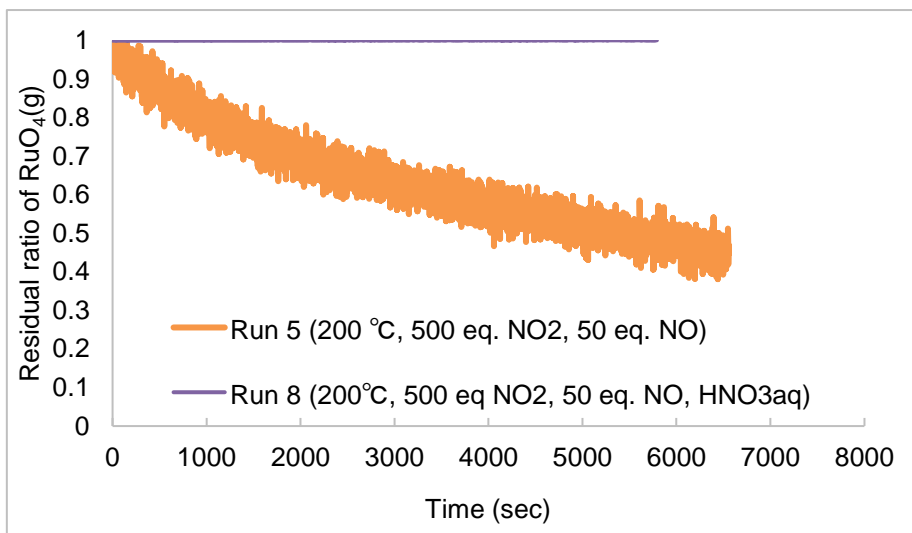


図 3.30 硝酸含有水蒸気が RuO₄ 分解に与える影響 (Run 5, 8 比較)

3.5. 本章の総括

乾固段階を想定した気相条件における、 RuO_4 の化学形変化やエアロゾル生成挙動を定量的に把握するために必要な試験条件を検討し、結果として試験温度 300 °C 未満、 NO_2 100 当量以下の範囲で試験の実現性を確認した。

3.6. 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; 1991; pp 831–843.
- 2) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 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）事業 事業報告書；原子力規制庁 技術基盤グループ 安全技術管理官（核燃料廃棄物）, 2016.
- 3) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 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；2017.
- 4) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 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研究）事業 事業報告書；2018.
- 5) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成30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；2019.
- 6) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成31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；2020.
- 7) 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. 2014, [JAPANESE].
- 8) 田代信介；天野祐希；吉田一雄；山根祐一；内山軍蔵；阿部仁. 高レベル濃縮廃液の乾固過程におけるルテニウムの放出特性. 日本原子力学会和文論文誌 2015, 14 (4), 227-234. <https://doi.org/10.3327/taesj.J14.028>.
- 9) Tashiro, S.; Uchiyama, G.; Amano, Y.; Abe, H.; Yamane, Y.; Yoshida, K. Release of Radioactive Materials from Simulated High-Level Liquid Waste at Boiling Accident in Reprocessing Plant. Nuclear Technology 2015, 190 (2), 207–213. <https://doi.org/10.13182/NT14-57>.
- 10) 吉田尚生；天野祐希；大野卓也；吉田涼一朗；阿部仁. 気体状四酸化ルテニウムの化学形変化挙動に与える窒素酸化物の影響；JAEA, 2020；pp 1-33.

- <https://doi.org/10.11484/jaea-research-2020-014>.
- 11) Yoshida, N.; Ono, T.; Yoshida, R.; Amano, Y.; Abe, H. Decomposition Behavior of Gaseous Ruthenium Tetroxide under Atmospheric Conditions Assuming Evaporation to Dryness Accident of High-Level Liquid Waste. *Journal of Nuclear Science and Technology* 2020, 57 (11), 1256–1264.
<https://doi.org/10.1080/00223131.2020.1780991>.
 - 12) Yoshida, K.; Ishikawa, J. Thermal-Hydraulic Analysis of Boiling Event of Reprocessed Liquid Wastes with MELCOR Code. *JAEA-Research* 2012, 026.
<https://doi.org/10.11484/JAEA-Research-2012-026>.
 - 13) Mun, C.; Cantrel, L.; Madic, C. Study of RuO₄ Decomposition in Dry and Moist Air. *Radiochimica Acta* 2007, 95 (11), 643–656.
<https://doi.org/10.1524/ract.2007.95.11.643>.

4. 凝縮液等へのガス状 Ru 化合物の吸収挙動の把握

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 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。H31 年度までの先行研究において、Ru の移行挙動への経路温度や蒸気量、蒸気組成、NO_x の存在の影響について検討してきた¹⁻³⁾。これらの成果では、蒸気凝縮速度が比較的大きい場合には、Ru の液相移行には共存する NO_x の影響が大きいとの結果が報告されている⁴⁾。また、NO_x が凝縮水に溶解し亜硝酸へ変化したものが、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を形成する化学吸収が行われたと考察されている⁴⁾。そこで本研究では、既往の試験結果及び移行経路における熱流動解析結果等に基づき、乾固段階の気相条件として想定される気相温度や NO_x ガス濃度を評価する。凝縮液へのガス状 Ru 化合物（RuO₄）の化学吸収効果をより詳細に把握するために必要な試験条件を検討し、検討した条件下での試験の実現性を確認するための試験（以下、「Ru 気液接触試験」という。）を実施した。

4.2. 試験

4.2.1. 試験条件の設定

表 4.1 に Ru 気液接触試験の試験条件を示す。液相の温度、液相中硝酸濃度、液相中亜硝酸濃度、Ru 供給速度、吸収液流速、攪拌速度をパラメータとした、合計 41 試験を実施した。純水および硝酸水溶液を用いた試験は対照試験として実施した。一般的に温度が低い方が液体に対するガスの溶解度は高いが、一方で化学吸収が Ru の気液間物質移行に重要である場合には、系の温度に応じて反応が促進され、結果として物質移行が促進される可能性がある。本研究では、各硝酸・亜硝酸濃度の吸収液に対して温度をパラメータとした試験を実施し、吸収速度との関係性を評価した。また、硝酸・亜硝酸濃度についても、既往の研究¹⁻³⁾よりも試験条件を拡張し、化学吸収に係る硝酸・亜硝酸濃度の影響性を評価した。これに加えて、Run 19 の条件で攪拌速度・吸収液流速をパラメータとした試験（Run 33～Run 41）および Run 20、Run 30 の条件で Ru 供給速度を倍増させた試験（Run 31、Run 32）を実施した。試験装置の諸元を表 4.2 に、ガス吸収が行われるセルの外観を図 4.1 に示す。攪拌速度はスターラーのモーターへの印加電圧をパラメータとした。

表 4.1 Ru 気液接触試験条件

Run	Temp	HNO ₃ (mmol/L)	HNO ₂ (mmol/L)	吸収液流速 (mL/min)	攪拌 (スターラ ーのモーター電 圧)(V)	RuO ₄ キャリア ガス流速 (NL/min)
1	15	0	0	30	0.8	0.01
2	15	1000	0	30	0.8	0.01
3	15	100	0	30	0.8	0.01
4	15	100	1	30	0.8	0.01
5	15	100	5	30	0.8	0.01
6	15	100	10	30	0.8	0.01
7	15	100	15	30	0.8	0.01
8	15	100	20	30	0.8	0.01
9	15	100	30	30	0.8	0.01
10	15	100	50	30	0.8	0.01
11	35	0	0	30	0.8	0.01
12	35	1000	0	30	0.8	0.01
13	35	100	0	30	0.8	0.01
14	35	100	0.1	30	0.8	0.01
15	35	100	0.5	30	0.8	0.01
16	35	100	1	30	0.8	0.01
17	35	100	2	30	0.8	0.01
18	35	100	5	30	0.8	0.01
19	35	100	10	30	0.8	0.01
20	35	100	15	30	0.8	0.01
21	55	0	0	30	0.8	0.01
22	55	1000	0	30	0.8	0.01
23	55	100	0	30	0.8	0.01
24	55	100	0.1	30	0.8	0.01
25	55	100	0.5	30	0.8	0.01
26	55	100	1	30	0.8	0.01
27	55	100	2	30	0.8	0.01
28	55	100	5	30	0.8	0.01
29	55	100	10	30	0.8	0.01
30	55	100	15	30	0.8	0.01
31	35	100	15	30	0.8	0.02
32	55	100	15	30	0.8	0.02
33	35	100	10	30	0	0.01
34	35	100	10	30	0.5	0.01
35	35	100	10	30	0.8	0.01
36	35	100	10	30	1.2	0.01
37	35	100	10	30	1.5	0.01
38	35	100	10	10	1.0	0.01
39	35	100	10	20	1.0	0.01
40	35	100	10	30	1.0	0.01
41	35	100	10	40	1.0	0.01

表 4.2 Ru 気液接触試験装置パラメーター一覧

試験装置寸法およびパラメータ	単位	値
セル内径	m	0.019
セル内径長さ	m	0.1
セル内体積	m ³	2.84×10 ⁻⁵
吸収液体積	m ³	1.00×10 ⁻⁵
吸収液液深	m	7.28×10 ⁻³
気液接触面積	m ²	1.85×10 ⁻³
気相体積	m ³	1.84×10 ⁻⁵
気相断面積	m ²	1.00×10 ⁻⁴
検体ガス滞留時間	sec	4.175
検体ガスパ管内平均流速 $u = V/S$	m/s	0.184
密度(空気)	kg/m ³	1.2
粘性係数(空気)	Pa·S	1.80×10 ⁻⁵
ぬれぶち長さ	m	4.13×10 ⁻²
レイノルズ数 $Re = \rho u D / \mu =$	-	505.3



図 4.1 セルの外観図

4.2.2. 試験装置

濡れ壁塔に相当する試験装置である「Ru 気液接触試験装置」(図 4.2、図 4.3) を製作し、試験に用いた。本試験装置では、Ru が接する部材は化学的に不活性な材料 (PTFE、ガラス等) で構成される。液相の種類を変更できるように、化学耐性のあるポンプを用いて送液を行う仕様としている。吸収セル内へ吸収液と RuO₄ を含む空気を流し、吸収液への Ru の移行量を測定する。吸収セルを通過した RuO₄ は後段のガス吸収瓶にて全量が回収される。吸収液とガス吸収瓶で回収された Ru 量を比較することで、Ru の液相への移行速度を評価する。経路途中に設けた UV-Vis 分光器を用いて、RuO₄ の気相濃度を観測し、マスフローコントローラーを用いて供給速度を制御した。

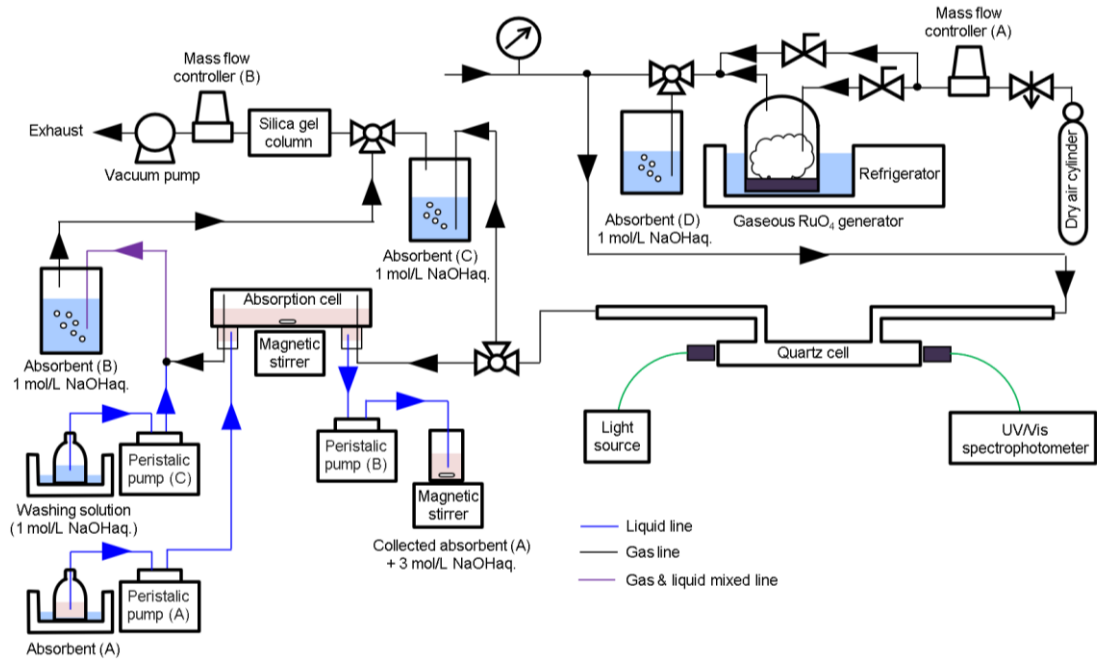


図 4.2 Ru 気液接触試験装置の概略図

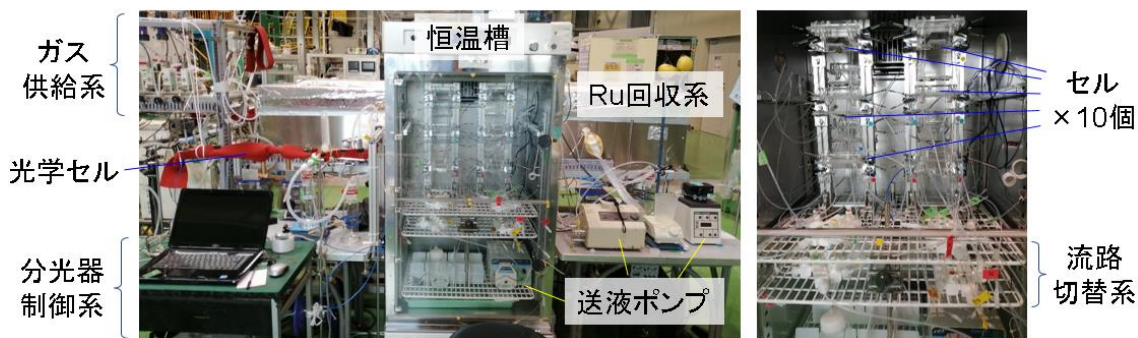


図 4.3 Ru 気液接触試験装置の写真

4.2.3. 試験方法

RuO₄ の供給速度を得るため、所定のキャリアガス流速で気体状 RuO₄ を分光セルへ供給した。RuO₄ の吸光度を観測し、所定の値 (306 nm で約 0.03) で安定したことを確認した後に、吸収セルへ吸収液を供給した。吸収液が吸収セル内のおよそ半分の容積を占めるように供給系と回収系の送液ポンプの流速を制御し、液面が安定した所でバルブ操作により吸収セルへ RuO₄ を含む検体ガスを供給した。供給する吸収液の温度と恒温槽の温度は常時モニタリングし、目的の温度になっていることを確認した。吸収液を回収する容器には予め 50 mL (1000 mmol/L HNO₃ の場合は 150 mL) の 3 mol/L の NaOH 水溶液を添加しており、攪拌しながら吸収液を滴下することで、RuO₄ の再揮発を抑制しながら吸収液の回収を行う

た。吸収液は、試験開始後、2、4、6、8、10分の時刻でサンプリングし、これに加えて全量回収した吸収液も検体とした。セルを通過した検体ガスはガス吸収瓶(B)へ送られ、吸収液で捕集されなかった Ru が回収される。この際、Ru の流路沈着を防ぐため、Washing solution (ガス吸収瓶 (B) と同じ濃度の水酸化ナトリウム水溶液) を微量ずつ供給し、流路を洗浄しながら検体ガスを供給した。各検体中に含まれる Ru 量の分析は、ICP-MS (Perkin-Elmer ELAN DRC-e) を用いて行った。

4.2.4. 試験データの整理方法

ガス吸収試験後、吸収液 (図 4.2、Absorbent (A))中の Ru 濃度 (mol/L) とセル内気相の Ru の滞留時間 (min) から、Ru 吸収速度 (mol/min) を得る。得られた Ru 吸収速度を、セル内の気液接触面積 (m^2) で除し、物質移動流束 (mol/mol/($m^2 \cdot min$)) を得る。物質移動流束を Ru の気相中濃度 (mol/ m^3) で除し、物質移動係数 (m/min) を得る。

試験条件毎に得られた物質移動係数を比較・整理することで、Ru の液相への移行挙動に関する考察を行う。

4.3. 試験結果

4.3.1. 取得データの整理

試験で得られた物質移動係数を、試験温度毎に、図 4.4 (Run 1, 3~10)、図 4.5(Run 11, 13~20)、図 4.6(Run 21, 23~30)、図 4.7 (Run 33~37、Run 40)、図 4.8 (Run 38~41) に示す。また、試験結果の詳細を、表 4.3、表 4.4、表 4.5、表 4.6、および表 4.7 に纏めた。本報では 2 種の物質移動係数を算出している。1 つは吸収液で回収された Ru のみから算出した値で、もう 1 つは壁面沈着分も含めた値である。両者は概ね一致しているが、希薄な亜硝酸が含まれる領域で比較的差が大きかった。

物質移動係数は亜硝酸濃度の増大に伴って大となるが、およそ 0.14 m/min 付近で飽和する傾向が観測された。吸収液で回収された Ru の割合は高くても 90%程度であり、本試験系で測定可能な物質移動係数の上限値はおよそ 0.19 m/min であることを考慮すると、亜硝酸の影響は一定濃度で飽和し、それを反映した結果になっている可能性がある。

また、図 4.7 でスターラーのモーター電圧をパラメータとして物質移動係数を評価した実験結果を比較しているが、得られた物質移動係数はほぼ一定であった。同様に、図 4.8 では吸収液の流速をパラメータとした試験結果を比較しているが、こちらも物質移動係数はほぼ一定の値となった。

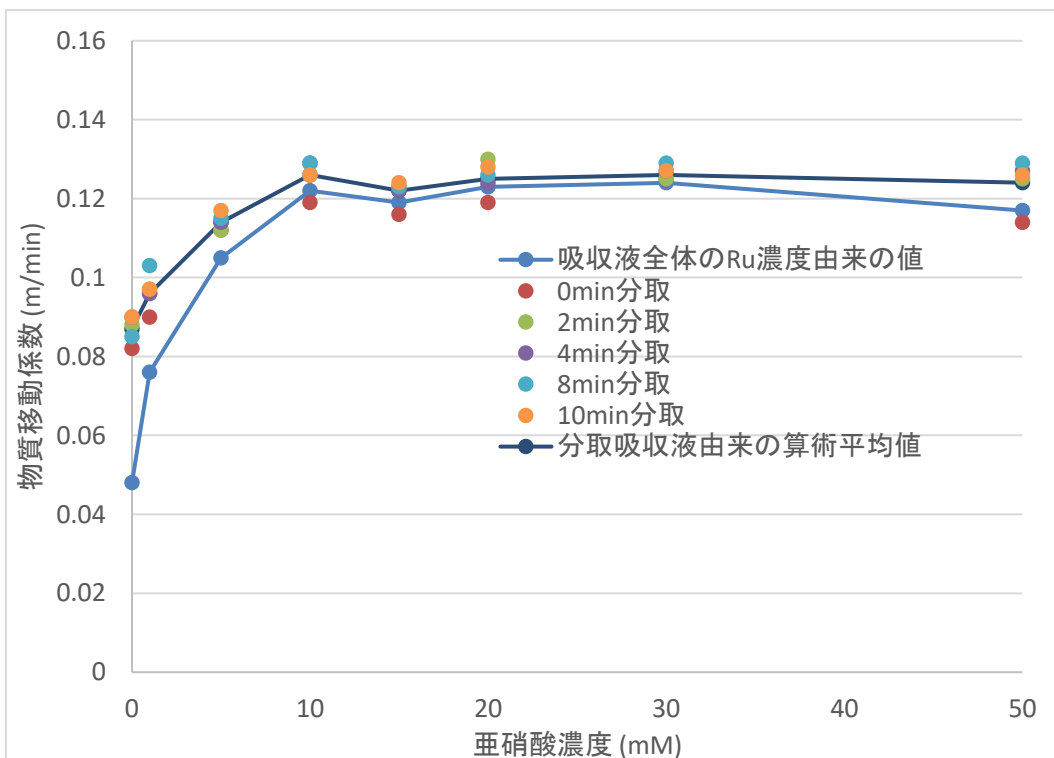
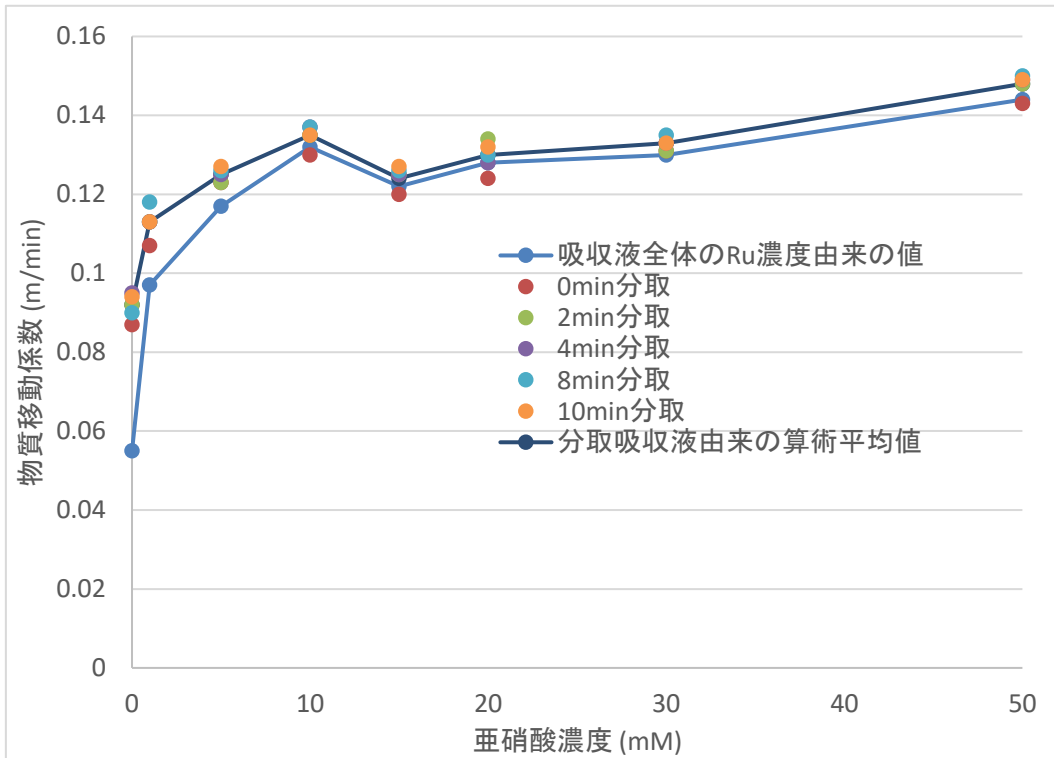


図 4.4 物質移動係数と亜硝酸濃度の関係 (15 °C, 上: 含セル沈着分 下: 液相のみ分)

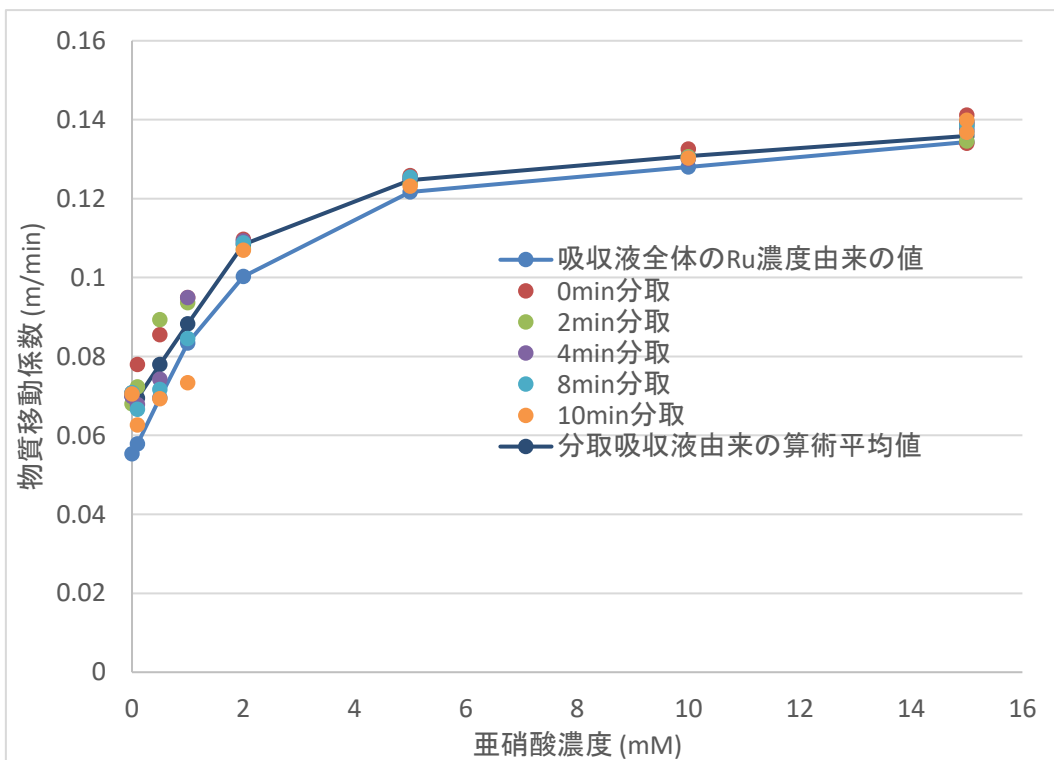
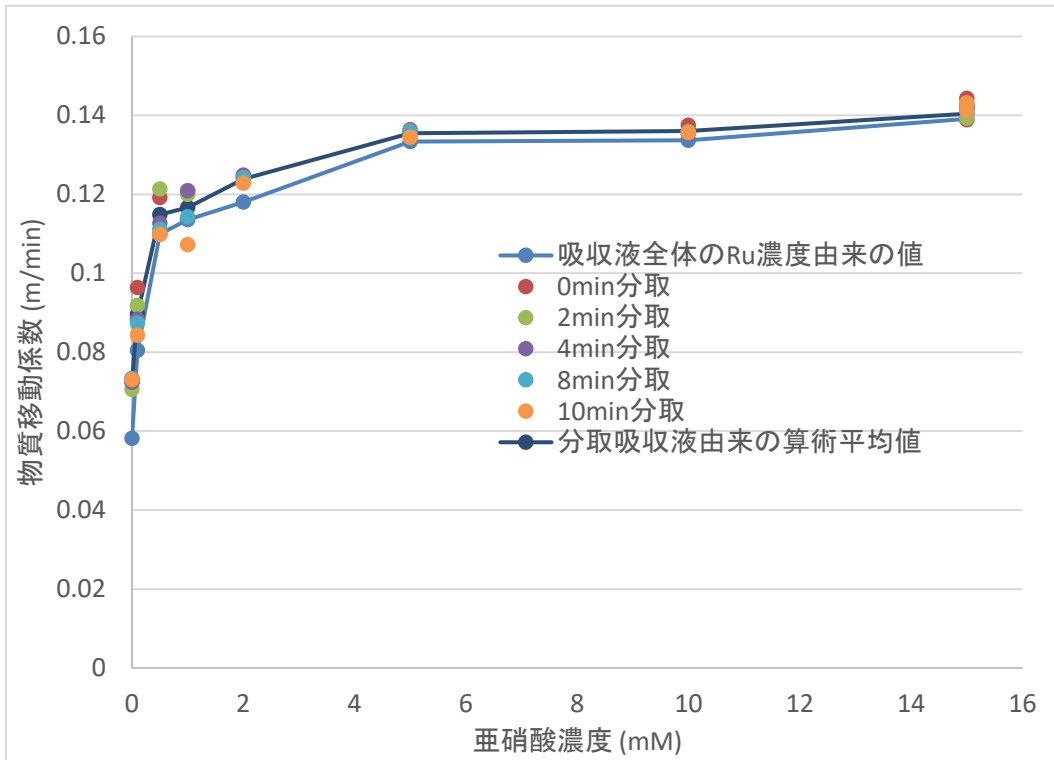


図 4.5 物質移動係数と亜硝酸濃度の関係 (35 °C, 左: 上: 含セル沈着分 下: 液相のみ分)

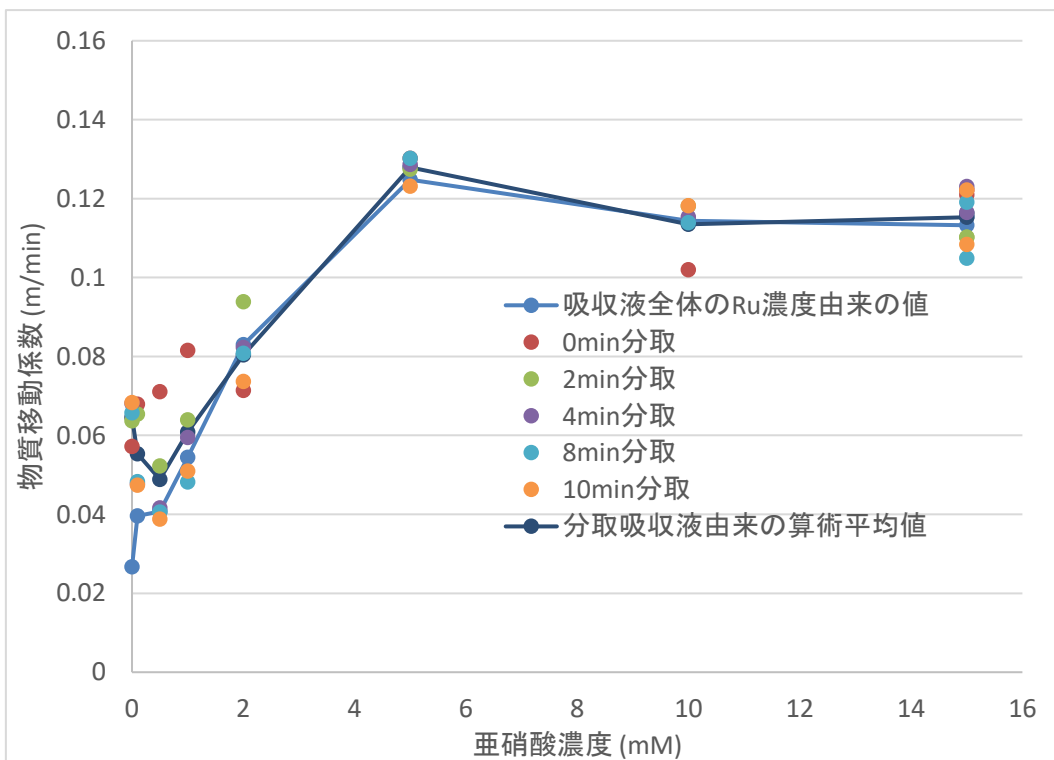
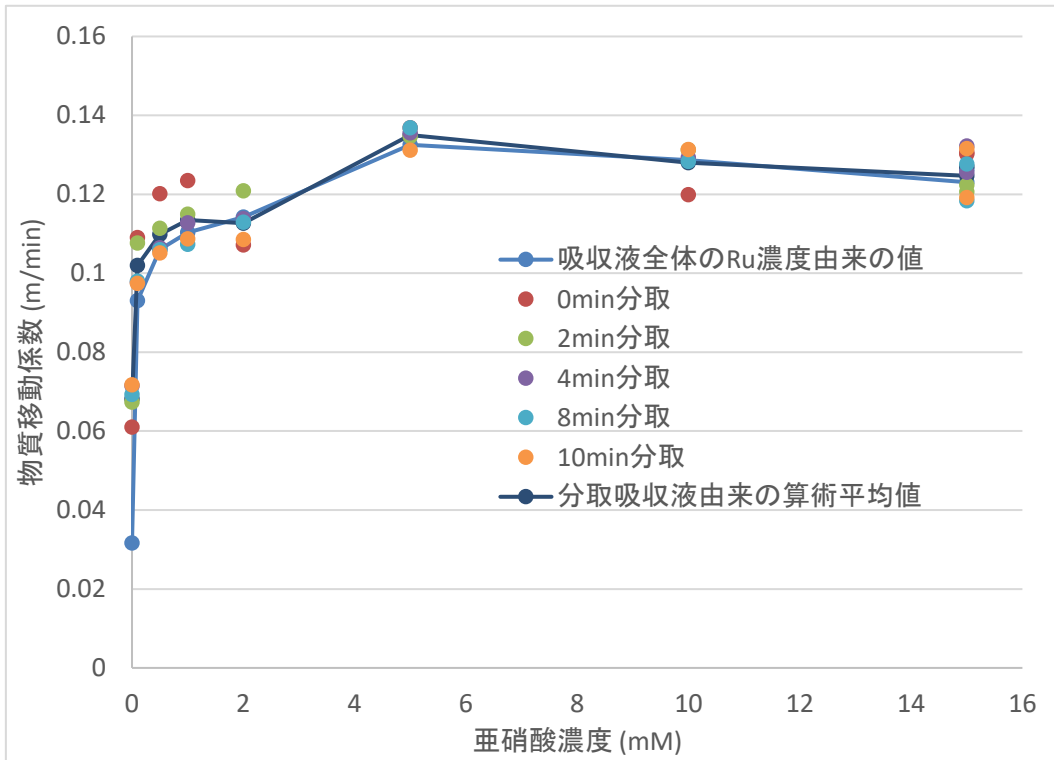


図 4.6 物質移動係数と亜硝酸濃度の関係 (55 °C, 左: 含セル沈着分 下: 液相のみ分)

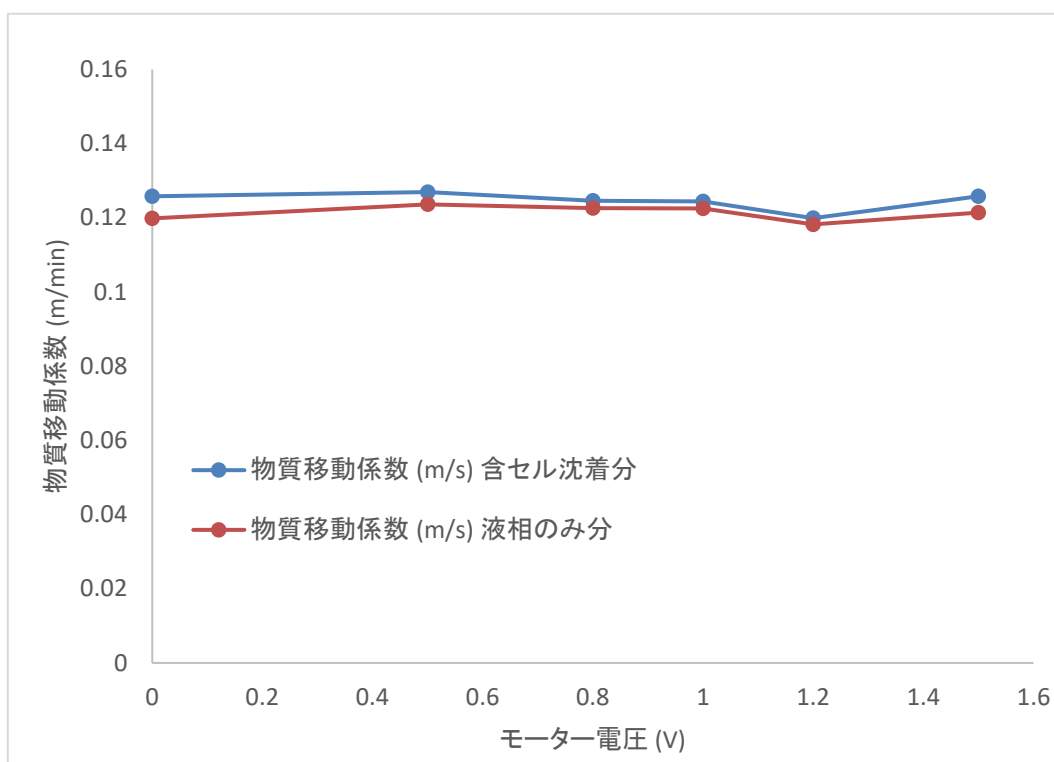


図 4.7 物質移動係数と攪拌速度の関係

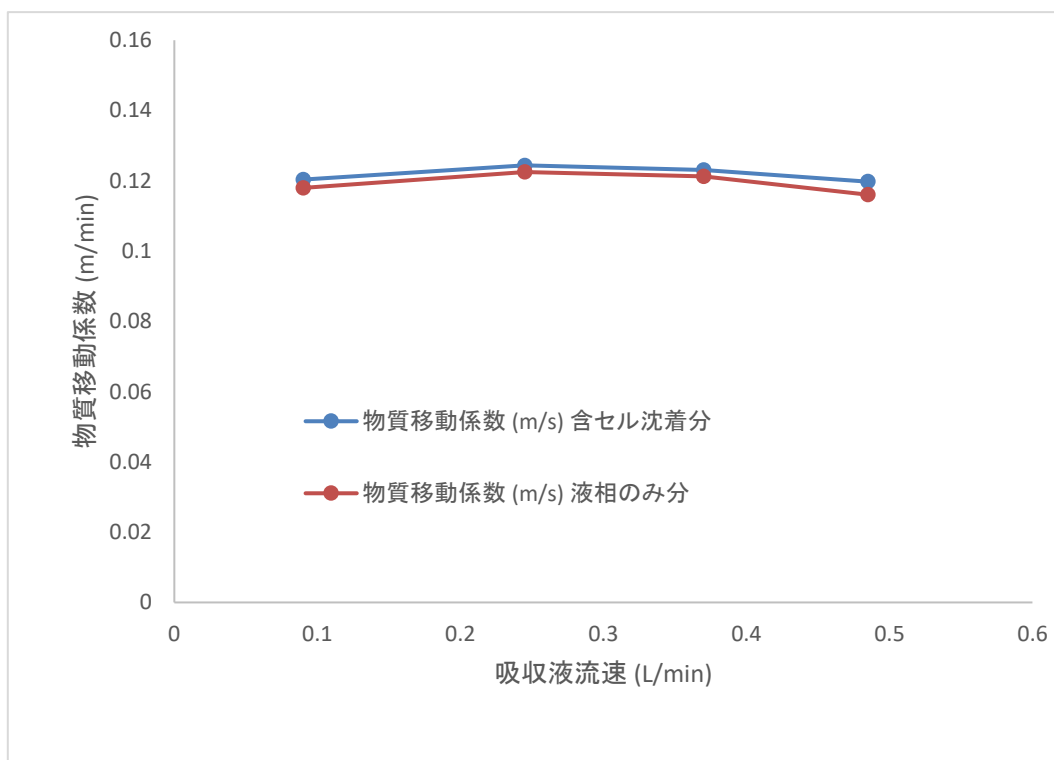


図 4.8 物質移動係数と吸収液流速の関係

表 4.3 温度・液相組成をパラメータとした試験結果比較 (15°C条件)

試験パラメータ			単位	Run 1	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 8	Run 9	Run 10	
温度	吸収液温度		°C	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
温度	恒温槽温度		°C	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
ガス	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	
	RuO ₄ キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
吸収液	供給 HNO ₃ 濃度	mmol/L		0	100	100	100	100	100	100	100	100	
	供給 NaNO ₂ 濃度	mmol/L		0	0	1	5	10	15	20	30	50	
時間	吸収液供給時間(試験時間)		min	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
吸収液	吸収液回収量	L		0.37	0.37	0.37	0.37	0.374	0.365	0.365	0.366	0.365	
	吸収液供給速度	L/min	NaOHaq. 添加調整	0.032	0.032	0.032	0.032	0.0324	0.0315	0.0315	0.0316	0.0315	
セル内 吸収液 Ru	セル内吸収液中 Ru 濃度		ppb (µg/L)	10min で全回収	74	59	117	182	228	191	228	234	222
	吸収液分取検体①中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	2min 分取	104	142	164	222	206	178	203	242	204	
	吸収液分取検体②中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	4min 分取	141	162	196	224	258	214	289	245	281	
	吸収液分取検体③中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	6min 分取	148	173	192	235	281	208	235	257	307	
	吸収液分取検体④中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	8min 分取	147	153	227	242	284	218	249	281	322	
	吸収液分取検体⑤中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	10min 分取	152	171	194	253	253	223	265	259	298	
	1ppb 確認	-	ICP-MS 感度調整	1.04	1.06	1.03	1.02	1.01	0.98	0.94	0.93	0.88	
	セル内吸収液中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		7.04 E-7 ²	5.51E-7	1.12E-6	1.77E-6	2.23E-6	1.93E-6	2.40E-6	2.49E-6	2.50E-6	
	吸収液分取検体①中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		9.86E-7	1.32E-6	1.57E-6	2.15E-6	2.02E-6	1.79E-6	2.14E-6	2.58E-6	2.29E-6	
	吸収液分取検体②中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		1.34E-6	1.52E-6	1.89E-6	2.17E-6	2.53E-6	2.16E-6	3.05E-6	2.60E-6	3.16E-6	
	吸収液分取検体③中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		1.41E-6	1.61E-6	1.85E-6	2.28E-6	2.75E-6	2.10E-6	2.47E-6	2.73E-6	3.45E-6	
	吸収液分取検体④中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		1.40E-6	1.43E-6	2.18E-6	2.35E-6	2.79E-6	2.20E-6	2.62E-6	2.99E-6	3.62E-6	
	吸収液分取検体⑤中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		1.44E-6	1.60E-6	1.86E-6	2.45E-6	2.48E-6	2.25E-6	2.79E-6	2.76E-6	3.35E-6	
	セル内吸収液中 Ru 量	mol		2.60E-7	2.04E-7	4.16E-7	6.53E-7	8.35E-7	7.04E-7	8.76E-7	9.11E-7	9.11E-7	
	分取検体①見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取検体の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量(比較計算用)	3.65E-7	4.90E-7	5.81E-7	7.96E-7	7.56E-7	6.55E-7	7.81E-7	9.44E-7	8.36E-7	
	分取検体②見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		4.96E-7	5.61E-7	6.98E-7	8.02E-7	9.46E-7	7.90E-7	1.11E-6	9.52E-7	1.15E-6	
	分取検体③見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		5.21E-7	5.97E-7	6.83E-7	8.42E-7	1.03E-6	7.67E-7	9.02E-7	1.00E-6	1.26E-6	
	分取検体④見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		5.19E-7	5.28E-7	8.06E-7	8.70E-7	1.04E-6	8.02E-7	9.56E-7	1.10E-6	1.32E-6	
	分取検体⑤見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		5.34E-7	5.90E-7	6.89E-7	9.07E-7	9.28E-7	8.21E-7	1.02E-6	1.01E-6	1.22E-6	
	セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		2.60E-8	2.04E-8	4.16E-8	6.53E-8	8.35E-8	7.04E-8	8.76E-8	9.11E-8	9.11E-8	
	セル沈着 Ru	セル洗浄液容量	mL		33.2	31.6	31.6	32.6	31	30.8	32.8	33.2	32
セル洗浄液中 Ru 濃度		ppb (µg/L)		178	84	336	221	205	54	94	133	618	
セル洗浄液中 Ru 濃度		mol/L		1.76E-6	8.31E-7	3.33E-6	2.18E-6	2.03E-6	5.31E-7	9.27E-7	1.32E-6	6.11E-6	
セル洗浄液中 Ru 量		mol		5.85E-8	2.63E-8	1.05E-7	7.12E-8	6.29E-8	1.64E-8	3.04E-8	4.38E-8	1.96E-7	
1ppb 確認		-	ICP-MS 感度調整	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	
セル洗浄液中 Ru 量(1ppb 補正後)		mol		6.43E-8	2.89E-8	1.16E-7	7.82E-8	6.91E-8	1.80E-8	3.34E-8	4.81E-8	2.15E-7	
セル内沈着 Ru 割合		%		8.43	4.11	12.72	7.56	6.11	1.83	2.83	3.94	16.65	
セル内 Ru 捕集速度	mol/min		3.25E-8	2.33E-8	5.31E-8	7.31E-8	9.04E-8	7.22E-8	9.09E-8	9.59E-8	1.13E-7		
通過 Ru	出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	mL	試験毎に変化	238	239	238	238	238	235	238	235	239	
	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	ppb		195	209	168	135	101	114	118	115	72	
	1ppb 確認	-		1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.03	1.03	1.03	1.03	
	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		1.84E-6	1.97E-6	1.58E-6	1.27E-6	9.54E-7	1.10E-6	1.14E-6	1.11E-6	6.90E-7	
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		4.37E-7	4.70E-7	3.77E-7	3.03E-7	2.27E-7	2.58E-7	2.71E-7	2.61E-7	1.65E-7	
	合計 Ru 回収量	mol		7.62E-7	7.03E-7	9.08E-7	1.03E-6	1.13E-6	9.80E-7	1.18E-6	1.22E-6	1.29E-6	
	捕集 Ru 量	%		42.6	33.1	58.5	70.7	79.9	73.6	77.0	78.6	87.2	
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		57.4	66.9	41.5	29.3	20.1	26.4	23.0	21.4	12.8	
	試験中 Ru 供給速度	mol/min		7.62E-8	7.03E-8	9.08E-8	1.03E-7	1.13E-7	9.80E-8	1.18E-7	1.22E-7	1.29E-7	
	Ru 気相中濃度(回収ベース)	mol/m ³		2.49E-4	2.30E-4	2.97E-4	3.38E-4	3.70E-4	3.20E-4	3.86E-4	3.99E-4	4.22E-4	
	物質移動流束 吸収液+セル	mol/m ² /min		1.76E-5	1.26E-5	2.88E-5	3.96E-5	4.90E-5	3.91E-5	4.92E-5	5.19E-5	6.09E-5	
	物質移動係数 吸収液+セル	m/min	本値を正として扱う	0.071	0.055	0.097	0.117	0.132	0.122	0.128	0.130	0.144	
	分取検体①見掛け物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.082	0.087	0.107	0.123	0.130	0.120	0.124	0.131	0.143	
分取検体②見掛け物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.093	0.092	0.113	0.123	0.135	0.125	0.134	0.131	0.148		
分取検体③見掛け物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.095	0.095	0.113	0.125	0.137	0.125	0.128	0.133	0.149		
分取検体④見掛け物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.095	0.090	0.118	0.126	0.137	0.126	0.130	0.135	0.150		
分取検体⑤見掛け物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.096	0.094	0.113	0.127	0.135	0.127	0.132	0.133	0.149		
分取検体①~⑤ 吸収液+セル 平均値	m/min		0.092	0.092	0.113	0.125	0.135	0.124	0.130	0.133	0.148		
物質移動流束 吸収液のみ	mol/m ² /min		1.41E-5	1.10E-5	2.25E-5	3.54E-5	4.52E-5	3.81E-5	4.74E-5	4.93E-5	4.93E-5		
物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.057	0.048	0.076	0.105	0.122	0.119	0.123	0.124	0.117		
分取検体①見掛け物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.070	0.082	0.090	0.112	0.119	0.116	0.119	0.125	0.114		
分取検体②見掛け物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視。通過 Ru は共通の値を使用	0.082	0.088	0.097	0.112	0.126	0.123	0.130	0.125	0.125		
分取検体③見掛け物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.084	0.090	0.096	0.114	0.129	0.122	0.124	0.127	0.127		
分取検体④見掛け物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.084	0.085	0.103	0.115	0.129	0.123	0.126	0.129	0.129		
分取検体⑤見掛け物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.085	0.090	0.097	0.117	0.126	0.124	0.128	0.127	0.126		
分取検体①~⑤ 吸収液のみ 平均値	m/min		0.081	0.087	0.096	0.114	0.126	0.122	0.125	0.126	0.124		

*1 ガス吸収瓶(B)で回収された Ru 量と、ガス吸収瓶(A)の Ru 量から評価した Ru 供給量の値を用いて計算した。

*2 E: Exponential Notation

表 4.4 温度・液相組成をパラメータとした試験結果比較 (35°C条件)

試験パラメータ			単位	Run 11	Run 13	Run 14	Run 15	Run 16	Run 17	Run 18	Run 19	Run 20
温度	吸収液温度	°C		35	35	35	35	35	35	35	35	35
温度	恒温槽温度	°C		35	35	35	35	35	35	35	35	35
ガス	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
ガス	RuO ₄ キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
吸収液	供給 HNO ₃ 濃度	mmol/L		0	100	100	100	100	100	100	100	100
吸収液	供給 NaNO ₂ 濃度	mmol/L		0	0	0.1	0.5	1	2	5	10	15
時間	吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10	10	10	10	10	10	10
吸収液	吸収液回収量	L		0.372	0.365	0.36	0.368	0.37	0.37	0.375	0.375	0.375
吸収液	吸収液供給速度	L/min	NaOHaq. 添加調整	0.0322	0.0315	0.031	0.0318	0.032	0.032	0.0325	0.0325	0.0325
セル内	セル内吸収液中 Ru 濃度	ppb (μg/L)	10min で全回収	99	72	83	105	133	183	217	227	234
セル内	吸収液分取検体①中 Ru 濃度	ppb (μg/L)	2min 分取	88	107	138	155	176	234	248	268	232
セル内	吸収液分取検体②中 Ru 濃度	ppb (μg/L)	4min 分取	101	100	120	170	171	220	231	249	236
セル内	吸収液分取検体③中 Ru 濃度	ppb (μg/L)	6min 分取	104	105	107	118	176	232	242	244	265
セル内	吸収液分取検体④中 Ru 濃度	ppb (μg/L)	8min 分取	102	107	104	111	137	229	245	247	259
セル内	吸収液分取検体⑤中 Ru 濃度	ppb (μg/L)	10min 分取	102	107	94	104	104	218	227	246	259
セル内	1ppb 確認	-	ICP-MS 感度調整	1.03	1.07	1.01	0.98	1	1.04	0.97	1.02	0.97
セル内	セル内吸収液中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		9.51E-7	6.66E-7	8.13E-7	1.06E-6	1.32E-6	1.74E-6	2.21E-6	2.20E-6	2.39E-6
セル内	吸収液分取検体①中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		8.44E-7	9.92E-7	1.35E-6	1.57E-6	1.74E-6	2.23E-6	2.53E-6	2.60E-6	2.36E-6
セル内	吸収液分取検体②中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		9.73E-7	9.26E-7	1.17E-6	1.72E-6	1.69E-6	2.09E-6	2.36E-6	2.42E-6	2.41E-6
セル内	吸収液分取検体③中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		1.00E-6	9.70E-7	1.05E-6	1.19E-6	1.75E-6	2.21E-6	2.47E-6	2.37E-6	2.70E-6
セル内	吸収液分取検体④中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		9.81E-7	9.93E-7	1.02E-6	1.12E-6	1.35E-6	2.18E-6	2.50E-6	2.40E-6	2.64E-6
セル内	吸収液分取検体⑤中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		9.78E-7	9.86E-7	9.21E-7	1.05E-6	1.03E-6	2.07E-6	2.32E-6	2.39E-6	2.65E-6
セル内	セル内吸収液中 Ru 量	mol		3.54E-7	2.43E-7	2.93E-7	3.90E-7	4.87E-7	6.44E-7	8.30E-7	8.26E-7	8.95E-7
セル内	分取検体①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取検体の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量(比較計算用)	3.14E-7	3.62E-7	4.86E-7	5.76E-7	6.45E-7	8.25E-7	9.50E-7	9.73E-7	8.86E-7
セル内	分取検体②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		3.62E-7	3.38E-7	4.23E-7	6.32E-7	6.24E-7	7.73E-7	8.85E-7	9.07E-7	9.04E-7
セル内	分取検体③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		3.73E-7	3.54E-7	3.78E-7	4.38E-7	6.46E-7	8.17E-7	9.27E-7	8.88E-7	1.01E-6
セル内	分取検体④見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		3.65E-7	3.62E-7	3.67E-7	4.11E-7	5.01E-7	8.05E-7	9.36E-7	8.98E-7	9.91E-7
セル内	分取検体⑤見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		3.64E-7	3.60E-7	3.32E-7	3.88E-7	3.81E-7	7.66E-7	8.69E-7	8.95E-7	9.92E-7
セル内	セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		3.54E-8	2.43E-8	2.93E-8	3.90E-8	4.87E-8	6.44E-8	8.30E-8	8.26E-8	8.95E-8
セル沈着	セル洗浄液容量	mL		32	32.5	32	31.5	32	31	32	33	32.5
セル沈着	セル洗浄液中 Ru 濃度	ppb (μg/L)		48	43	394	793	607	353	238	106	94
セル沈着	セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		4.75E-7	4.30E-7	3.90E-6	7.85E-6	6.01E-6	3.49E-6	2.36E-6	1.05E-6	9.33E-7
セル沈着	セル洗浄液中 Ru 量	mol		1.52E-8	1.40E-8	1.25E-7	2.47E-7	1.92E-7	1.08E-7	7.54E-8	3.47E-8	3.03E-8
セル沈着	1ppb 確認	-	ICP-MS 感度調整	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	0.95	0.95	0.95	0.95
セル沈着	セル洗浄液中 Ru 量(1ppb 補正後)	mol		1.40E-8	1.28E-8	1.15E-7	2.27E-7	1.76E-7	1.14E-7	7.94E-8	3.65E-8	3.19E-8
セル沈着	セル内沈着 Ru 割合	%		1.74	1.77	13.73	24.51	18.32	10.76	7.06	3.44	2.90
セル沈着	セル内 Ru 捕集速度	mol/min		3.68E-8	2.56E-8	4.07E-8	6.17E-8	6.63E-8	7.58E-8	9.09E-8	8.62E-8	9.27E-8
通過	出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	mL	試験毎に変化	238	238	238	238	238	238	238	235	223
通過	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	ppb		198	213	194	140	136	133	95	90	81
通過	1ppb 確認	-		1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.04	1.04	1.04	1.04
通過	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		1.83E-6	1.97E-6	1.79E-6	1.29E-6	1.26E-6	1.27E-6	9.04E-7	8.56E-7	7.71E-7
通過	出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		4.36E-7	4.69E-7	4.27E-7	3.08E-7	2.99E-7	3.01E-7	2.15E-7	2.01E-7	1.72E-7
総合	合計 Ru 回収量	mol		8.03E-7	7.25E-7	8.34E-7	9.25E-7	9.63E-7	1.06E-6	1.12E-6	1.06E-6	1.10E-6
総合	捕集 Ru 量	%		45.8	35.3	48.8	66.7	68.9	71.6	80.9	81.1	84.4
総合	出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		54.2	64.7	51.2	33.3	31.1	28.4	19.1	18.9	15.6
総合	試験中 Ru 供給速度	mol/min		8.03E-8	7.25E-8	8.34E-8	9.25E-8	9.63E-8	1.06E-7	1.12E-7	1.06E-7	1.10E-7
総合	Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m ³		2.64E-4	2.38E-4	2.74E-4	3.04E-4	3.16E-4	3.48E-4	3.69E-4	3.49E-4	3.61E-4
総合	物質移動流速 吸収液+セル	mol/m ² /min		1.99E-5	1.38E-5	2.20E-5	3.34E-5	3.59E-5	4.10E-5	4.92E-5	4.67E-5	5.02E-5
総合	物質移動係数 吸収液+セル	m/min	本値を正として扱う	0.075	0.058	0.080	0.110	0.114	0.118	0.133	0.134	0.139
総合	分取検体①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.071	0.073	0.096	0.119	0.121	0.125	0.136	0.137	0.139
総合	分取検体②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.076	0.071	0.092	0.121	0.120	0.123	0.135	0.136	0.139
総合	分取検体③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.078	0.072	0.088	0.113	0.121	0.125	0.136	0.135	0.142
総合	分取検体④見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.077	0.073	0.087	0.111	0.114	0.124	0.136	0.136	0.141
総合	分取検体⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.077	0.073	0.084	0.110	0.107	0.123	0.134	0.136	0.141
総合	分取検体①~⑤ 吸収液+セル 平均値	m/min		0.076	0.073	0.090	0.115	0.117	0.124	0.136	0.136	0.140
総合	物質移動流速 吸収液のみ	mol/m ² /min		1.91E-5	1.32E-5	1.58E-5	2.11E-5	2.64E-5	3.49E-5	4.49E-5	4.47E-5	4.84E-5
総合	物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.073	0.055	0.058	0.070	0.083	0.100	0.122	0.128	0.134
総合	分取検体①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.068	0.071	0.078	0.085	0.095	0.110	0.126	0.133	0.134
総合	分取検体②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視。通過 Ru は共通の値を使用	0.074	0.068	0.072	0.089	0.094	0.107	0.124	0.131	0.135
総合	分取検体③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.075	0.070	0.068	0.074	0.095	0.109	0.125	0.130	0.137
総合	分取検体④見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.074	0.071	0.067	0.072	0.085	0.109	0.125	0.130	0.137
総合	分取検体⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.074	0.071	0.063	0.069	0.073	0.107	0.123	0.130	0.137
総合	分取検体①~⑤ 吸収液のみ 平均値	m/min		0.073	0.070	0.069	0.078	0.088	0.108	0.125	0.131	0.136

*1 ガス吸収瓶(B)で回収された Ru 量と、ガス吸収瓶(A)の Ru 量から評価した Ru 供給量の値を用いて計算した。

*2 E: Exponential Notation

表 4.5 温度・液相組成をパラメータとした試験結果比較 (55℃条件)

試験パラメータ			単位		Run 21	Run 23	Run 24	Run 25	Run 26	Run 27	Run 28	Run 29	Run 30
温 吸収液温度	°C		55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
度 恒温槽温度	°C		55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
ガ 検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ス RuO ₄ キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
吸 供給 HNO ₃ 濃度	mmol/L		0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
収 供給 NaNO ₂ 濃度	mmol/L		0	0	0.1	0.5	1	2	5	10	15		
時 吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
吸 吸収液回収量	L		0.375	0.38	0.372	0.38	0.382	0.38	0.385	0.375	0.387		
収 吸収液供給速度	L/min	NaOHaq. 添加調整	0.0325	0.033	0.0322	0.033	0.0332	0.033	0.0335	0.0325	0.0337		
セル内吸収液中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	10min で全回収	54	28	50	53	72	99	137	120	115		
吸収液分取検体①中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	2min 分取	62	77	111	123	144	74	167	85	151		
吸収液分取検体②中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	4min 分取	65	92	105	75	93	130	151	134	105		
吸収液分取検体③中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	6min 分取	78	103	65	55	83	97	157	123	126		
吸収液分取検体④中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	8min 分取	75	97	66	53	60	94	167	118	137		
吸収液分取検体⑤中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	10min 分取	54	103	64	50	65	79	129	135	100		
1ppb 確認	-	ICP-MS 感度調整	1.01	1.02	1.04	1.03	1.04	1.01	1.06	0.99	1.02		
セル内吸収液中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		5.29E-7	2.72E-7	4.76E-7	5.09E-7	6.85E-7	9.70E-7	1.28E-6	1.20E-6	1.12E-6		
吸収液分取検体①中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		6.07E-7	7.50E-7	1.06E-6	1.18E-6	1.37E-6	7.28E-7	1.56E-6	8.49E-7	1.47E-6		
吸収液分取検体②中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		6.33E-7	8.90E-7	9.95E-7	7.20E-7	8.82E-7	1.27E-6	1.41E-6	1.34E-6	1.02E-6		
吸収液分取検体③中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		7.66E-7	9.95E-7	6.14E-7	5.24E-7	7.85E-7	9.53E-7	1.47E-6	1.23E-6	1.23E-6		
吸収液分取検体④中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		7.33E-7	9.38E-7	6.25E-7	5.06E-7	5.74E-7	9.20E-7	1.56E-6	1.18E-6	1.33E-6		
吸収液分取検体⑤中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		5.31E-7	1.00E-6	6.08E-7	4.77E-7	6.22E-7	7.71E-7	1.21E-6	1.35E-6	9.72E-7		
セル内吸収液中 Ru 量	mol		1.98E-7	1.03E-7	1.77E-7	1.93E-7	2.62E-7	3.69E-7	4.92E-7	4.50E-7	4.32E-7		
分取検体①見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取検体の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量(比較計算用)	2.28E-7	2.85E-7	3.94E-7	4.49E-7	5.23E-7	2.77E-7	5.99E-7	3.18E-7	5.69E-7		
分取検体②見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		2.37E-7	3.38E-7	3.70E-7	2.74E-7	3.37E-7	4.83E-7	5.41E-7	5.03E-7	3.95E-7		
分取検体③見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		2.87E-7	3.78E-7	2.29E-7	1.99E-7	3.00E-7	3.62E-7	5.65E-7	4.62E-7	4.74E-7		
分取検体④見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		2.75E-7	3.56E-7	2.33E-7	1.92E-7	2.19E-7	3.50E-7	5.99E-7	4.43E-7	5.14E-7		
分取検体⑤見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		1.99E-7	3.81E-7	2.26E-7	1.81E-7	2.38E-7	2.93E-7	4.65E-7	5.05E-7	3.76E-7		
セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		1.98E-8	1.03E-8	1.77E-8	1.93E-8	2.62E-8	3.69E-8	4.92E-8	4.50E-8	4.32E-8		
セル洗浄液容量	mL		31.5	30.5	32.8	32.5	32.5	30	32	33.5	32.5		
セル洗浄液中 Ru 濃度	ppb (µg/L)		62	70	810	1060	919	482	99	174	119		
セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		6.14E-7	6.92E-7	8.02E-6	1.05E-5	9.10E-6	4.77E-6	9.84E-7	1.72E-6	1.18E-6		
セル洗浄液中 Ru 量	mol		1.94E-8	2.11E-8	2.63E-7	3.41E-7	2.96E-7	1.43E-7	3.15E-8	5.78E-8	3.84E-8		
1ppb 確認	-	ICP-MS 感度調整	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.03	1.03	1.03	1.03		
セル洗浄液中 Ru 量(1ppb 補正後)	mol		1.76E-8	1.92E-8	2.39E-7	3.10E-7	2.69E-7	1.39E-7	3.06E-8	5.61E-8	3.73E-8		
セル内沈着 Ru 割合	%		2.42	3.05	32.88	40.16	34.40	19.23	4.77	8.78	6.01		
セル内 Ru 捕集速度	mol/min		2.16E-8	1.22E-8	4.16E-8	5.03E-8	5.30E-8	5.07E-8	5.23E-8	5.06E-8	4.69E-8		
出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	mL	試験毎に変化	235	233	235	235	235	230	235	235	235		
出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	ppb		217	217	132	114	107	101	55	61	69		
通過 1ppb 確認	-		0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	1.07	1.07	1.07	1.07		
出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		2.17E-6	2.17E-6	1.32E-6	1.14E-6	1.07E-6	9.34E-7	5.04E-7	5.67E-7	6.41E-7		
出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		5.10E-7	5.06E-7	3.11E-7	2.68E-7	2.51E-7	2.15E-7	1.19E-7	1.33E-7	1.51E-7		
合計 Ru 回収量	mol		7.26E-7	6.28E-7	7.27E-7	7.72E-7	7.81E-7	7.22E-7	6.41E-7	6.39E-7	6.20E-7		
捕集 Ru 量	%		29.7	19.5	57.2	65.2	67.9	70.3	81.5	79.1	75.7		
出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		70.3	80.5	42.8	34.8	32.1	29.7	18.5	20.9	24.3		
試験中 Ru 供給速度	mol/min		7.26E-8	6.28E-8	7.27E-8	7.72E-8	7.81E-8	7.22E-8	6.41E-8	6.39E-8	6.20E-8		
Ru 気相中濃度(回収ベース)	mol/m ³		2.42E-4	2.09E-4	2.42E-4	2.57E-4	2.60E-4	2.40E-4	2.14E-4	2.13E-4	2.06E-4		
物質移動流速 吸収液+セル	mol/m ² /min		1.17E-5	6.63E-6	2.25E-5	2.72E-5	2.87E-5	2.75E-5	2.83E-5	2.74E-5	2.54E-5		
物質移動係数 吸収液+セル	m/min	本値を正として扱う	0.048	0.032	0.093	0.106	0.110	0.114	0.133	0.129	0.123		
分取検体①見掛け物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.053	0.061	0.109	0.120	0.123	0.107	0.137	0.120	0.130		
分取検体②見掛け物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.054	0.067	0.108	0.111	0.115	0.121	0.135	0.131	0.121		
分取検体③見掛け物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.061	0.072	0.098	0.106	0.113	0.114	0.136	0.129	0.126		
分取検体④見掛け物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.059	0.069	0.098	0.106	0.107	0.113	0.137	0.128	0.128		
分取検体⑤見掛け物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.049	0.072	0.097	0.105	0.109	0.109	0.131	0.131	0.119		
分取検体①~⑤ 吸収液+セル 平均値	m/min		0.055	0.068	0.102	0.110	0.113	0.113	0.135	0.128	0.125		
物質移動流速 吸収液のみ	mol/m ² /min		1.07E-5	5.59E-6	9.58E-6	1.05E-5	1.42E-5	1.99E-5	2.66E-5	2.43E-5	2.34E-5		
物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.044	0.027	0.040	0.041	0.054	0.083	0.125	0.114	0.113		
分取検体①見掛け物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.049	0.057	0.068	0.071	0.082	0.071	0.130	0.102	0.122		
分取検体②見掛け物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視。通過 Ru は共通の値を使用	0.050	0.064	0.065	0.052	0.064	0.094	0.127	0.118	0.110		
分取検体③見掛け物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.057	0.068	0.048	0.042	0.059	0.082	0.129	0.115	0.116		
分取検体④見掛け物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.056	0.066	0.048	0.041	0.048	0.081	0.130	0.114	0.119		
分取検体⑤見掛け物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.045	0.068	0.047	0.039	0.051	0.074	0.123	0.118	0.108		
分取検体①~⑤ 吸収液のみ 平均値	m/min		0.051	0.065	0.055	0.049	0.061	0.080	0.128	0.113	0.115		

*1 ガス吸収瓶(B)で回収された Ru 量と、ガス吸収瓶(A)の Ru 量から評価した Ru 供給量の値を用いて計算した。

*2 E: Exponential Notation

表 4.6 温度・液相組成をパラメータとした試験結果比較（硝酸濃度、Ru 供給速度）

試験パラメータ		単位	Run 31	Run 32	Run 2	Run 12	Run 22	
温度	吸収液温度	°C	35	55	15	35	55	
温度	恒温槽温度	°C	35	55	15	35	55	
ガス	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.27	0.25	0.3	0.3	0.3
ス	RuO ₄ キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
吸	供給 HNO ₃ 濃度	mmol/L		100	100	1000	1000	1000
収	供給 NaNO ₂ 濃度	mmol/L		15	15	0	0	0
液	吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10	10	10
時	吸収液回収量	L		0.375	0.385	0.475	0.47	0.48
間	吸収液供給速度	L/min	NaOHaq. 添加調整	0.0325	0.0335	0.0325	0.032	0.033
吸	セル内吸収液中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	10min で全回収	445	211	55	53	41
収	吸収液分取検体①中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	2min 分取	519	250	-	-	-
液	吸収液分取検体②中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	4min 分取	459	181	-	-	-
内	吸収液分取検体③中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	6min 分取	466	269	-	-	-
Ru	吸収液分取検体④中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	8min 分取	458	157	-	-	-
	吸収液分取検体⑤中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	10min 分取	487	261	-	-	-
	1ppb 確認	-	ICP-MS 感度調整	0.99	1	1.08	1.03	1.03
	セル内吸収液中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		4.45E-6	2.09E-6	5.04E-7	5.08E-7	4.06E-7
	吸収液分取検体①中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		5.19E-6	2.48E-6	-	-	-
	吸収液分取検体②中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		4.59E-6	1.79E-6	-	-	-
	吸収液分取検体③中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		4.66E-6	2.66E-6	-	-	-
	吸収液分取検体④中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		4.58E-6	1.55E-6	-	-	-
	吸収液分取検体⑤中 Ru 濃度(1ppb 補正後)	mol/L		4.86E-6	2.58E-6	-	-	-
	セル内吸収液中 Ru 量	mol		1.67E-6	8.04E-7	2.39E-7	2.39E-7	1.95E-7
	分取検体①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		1.95E-6	9.54E-7	-	-	-
	分取検体②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取検体の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量 (比較計算用)	1.72E-6	6.90E-7	-	-	-
	分取検体③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		1.75E-6	1.02E-6	-	-	-
	分取検体④見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		1.72E-6	5.98E-7	-	-	-
	分取検体⑤見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		1.82E-6	9.95E-7	-	-	-
	セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		1.67E-7	8.04E-8	2.39E-8	2.39E-8	1.95E-8
	セル洗浄液容量	mL		33	33.5	31	29.4	30
	セル洗浄液中 Ru 濃度	ppb (µg/L)		126	237	32	42	88
	セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		1.25E-6	2.35E-6	3.17E-7	4.12E-7	8.71E-7
	セル洗浄液中 Ru 量	mol		4.12E-8	7.87E-8	9.81E-9	1.21E-8	2.61E-8
	1ppb 確認	-	ICP-MS 感度調整	0.95	1.03	1.06	1	1.07
	セル洗浄液中 Ru 量(1ppb 補正後)	mol		4.33E-8	7.64E-8	9.26E-9	1.21E-8	2.44E-8
	セル内沈着 Ru 割合	%		2.17	6.75	1.56	1.71	3.31
	セル内 Ru 捕集速度	mol/min		1.71E-7	8.80E-8	2.49E-8	2.51E-8	2.19E-8
	出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	mL	試験毎に変化	238	220	238	240	236
	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	ppb		125	124	158	208	222
	通過 1ppb 確認	-		1.04	1.07	1.08	1.08	1.06
	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		1.19E-6	1.15E-6	1.45E-6	1.91E-6	2.20E-6
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		2.83E-7	2.52E-7	3.44E-7	4.58E-7	5.18E-7
	合計 Ru 回収量	mol		1.99E-6	1.13E-6	5.93E-7	7.09E-7	7.38E-7
	捕集 Ru 量	%		85.8	77.7	41.9	35.4	29.7
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		14.2	22.3	58.1	64.6	70.3
	試験中 Ru 供給速度	mol/min		1.99E-7	1.13E-7	5.93E-8	7.09E-8	7.38E-8
	Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m ³		6.55E-4	3.77E-4	1.87E-4	2.09E-4	2.05E-4
	物質移動流束 吸収液+セル	mol/m ² /min		9.26E-5	4.76E-5	1.35E-5	1.36E-5	1.19E-5
	物質移動係数 吸収液+セル	m/min	本値を正として扱う	0.141	0.126	0.072	0.065	0.058
	分取検体①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.144	0.131	-	-	-
	分取検体②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.142	0.122	-	-	-
	分取検体③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.142	0.132	-	-	-
	分取検体④見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.142	0.118	-	-	-
	分取検体⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.143	0.132	-	-	-
	分取検体①~⑤ 吸収液+セル 平均値	m/min		0.143	0.127	-	-	-
	物質移動流束 吸収液のみ	mol/m ² /min		9.03E-5	4.35E-5	1.30E-5	1.29E-5	1.05E-5
	物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.138	0.115	0.069	0.062	0.052
	分取検体①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.141	0.121	-	-	-
	分取検体②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.139	0.110	-	-	-
	分取検体③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視、通過 Ru は共通の値を使用	0.139	0.123	-	-	-
	分取検体④見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.139	0.105	-	-	-
	分取検体⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.140	0.122	-	-	-
	分取検体①~⑤ 吸収液のみ 平均値	m/min		0.139	0.116	-	-	-

*1 ガス吸収瓶(B)で回収された Ru 量と、ガス吸収瓶(A)の Ru 量から評価した Ru 供給量の値を用いて計算した。

*2 E: Exponential Notation

表 4.7 攪拌速度および吸収液流速をパラメータとした試験結果比較

試験パラメータ			単位	Run 33	Run 34	Run 35	Run 36	Run 37	Run 38	Run 39	Run 40	Run 41
温度	吸収液温度	°C		35	35	35	35	35	35	35	35	35
温度	恒温槽温度	°C		35	35	35	35	35	35	35	35	35
ガス	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
ス	RuO ₄ キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
吸	供給 HNO ₃ 濃度	mmol/L		100	100	100	100	100	100	100	100	100
液	供給 NaNO ₂ 濃度	mmol/L		10	10	10	10	10	10	10	10	10
時間	吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10	10	10	10	10	10	10
吸	吸収液回収量	L		0.383	0.38	0.38	0.375	0.385	0.245	0.37	0.485	0.09
液	吸収液供給速度	L/min	NaOHaq. 添加調整	0.0333	0.033	0.033	0.0325	0.0335	0.0195	0.032	0.0435	0.004
	セル内吸収液中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	10min で全回収	179	210	222	211	233	323	242	195	956
	吸収液分取検体①中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	2min 分取	143	201	223	217	238	284	250	189	17
	吸収液分取検体②中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	4min 分取	185	221	234	205	233	348	244	205	209
	吸収液分取検体③中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	6min 分取	211	227	252	233	244	358	248	209	827
	吸収液分取検体④中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	8min 分取	217	220	256	266	248	335	260	220	1158
	吸収液分取検体⑤中 Ru 濃度	ppb (µg/L)	10min 分取	209	249	256	240	253	351	244	210	1271
	1ppb 確認	-	ICP-MS 感度調整	0.97	0.99	0.94	0.96	0.99	1.17	1.17	1.07	1.09
	セル内吸収液中 Ru 濃度 (1ppb 補正後)	mol/L		1.83E-6	2.10E-6	2.34E-6	2.17E-6	2.33E-6	2.73E-6	2.05E-6	1.80E-6	6.68E-6
	吸収液分取検体①中 Ru 濃度 (1ppb 補正後)	mol/L		1.46E-6	2.01E-6	2.35E-6	2.24E-6	2.38E-6	2.40E-6	2.11E-6	1.75E-6	1.54E-7
	吸収液分取検体②中 Ru 濃度 (1ppb 補正後)	mol/L		1.89E-6	2.21E-6	2.46E-6	2.11E-6	2.33E-6	2.94E-6	2.06E-6	1.90E-6	1.90E-6
	吸収液分取検体③中 Ru 濃度 (1ppb 補正後)	mol/L		2.15E-6	2.27E-6	2.65E-6	2.40E-6	2.44E-6	3.03E-6	2.10E-6	1.93E-6	7.51E-6
	吸収液分取検体④中 Ru 濃度 (1ppb 補正後)	mol/L		2.21E-6	2.20E-6	2.69E-6	2.74E-6	2.48E-6	2.83E-6	2.20E-6	2.03E-6	1.05E-5
	吸収液分取検体⑤中 Ru 濃度 (1ppb 補正後)	mol/L		2.13E-6	2.49E-6	2.69E-6	2.47E-6	2.53E-6	2.97E-6	2.06E-6	1.94E-6	1.15E-5
	セル内吸収液中 Ru 量	mol		6.99E-7	7.98E-7	8.88E-7	8.15E-7	8.97E-7	6.69E-7	7.57E-7	8.75E-7	7.81E-7
	分取検体①見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取検体の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量 (比較計算用)	5.59E-7	7.63E-7	8.92E-7	8.39E-7	9.16E-7	5.88E-7	7.82E-7	8.48E-7	1.39E-8
	分取検体②見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		7.23E-7	8.39E-7	9.36E-7	7.92E-7	8.97E-7	7.21E-7	7.63E-7	9.19E-7	1.71E-7
	分取検体③見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		8.24E-7	8.62E-7	1.01E-6	9.01E-7	9.39E-7	7.42E-7	7.76E-7	9.37E-7	6.76E-7
	分取検体④見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		8.48E-7	8.36E-7	1.02E-6	1.03E-6	9.54E-7	6.94E-7	8.14E-7	9.87E-7	9.46E-7
	分取検体⑤見掛けセル内吸収液中 Ru 量	mol		8.16E-7	9.46E-7	1.02E-6	9.28E-7	9.73E-7	7.27E-7	7.63E-7	9.42E-7	1.04E-6
	セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		6.99E-8	7.98E-8	8.88E-8	8.15E-8	8.97E-8	6.69E-8	7.57E-8	8.75E-8	7.81E-8
	セル洗浄液容量	mL		32	31	31	32	32	32	33	32	33
	セル洗浄液中 Ru 濃度	ppb (µg/L)		106	67	45	35	98	48	40	46	85
	セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		1.05E-6	6.63E-7	4.45E-7	3.46E-7	9.70E-7	4.75E-7	3.96E-7	4.55E-7	8.41E-7
	セル洗浄液中 Ru 量	mol		3.36E-8	2.06E-8	1.38E-8	1.11E-8	3.10E-8	1.52E-8	1.31E-8	1.46E-8	2.78E-8
	1ppb 確認	-	ICP-MS 感度調整	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	1.11	1.11	1.11	1.11
	セル洗浄液中 Ru 量 (1ppb 補正後)	mol		3.50E-8	2.14E-8	1.44E-8	1.15E-8	3.23E-8	1.37E-8	1.18E-8	1.31E-8	2.50E-8
	セル内沈着 Ru 割合	%		3.63	2.01	1.20	1.02	2.66	1.46	1.15	1.10	2.25
	セル内 Ru 捕集速度	mol/min		7.34E-8	8.19E-8	9.02E-8	8.27E-8	9.29E-8	6.83E-8	7.69E-8	8.88E-8	8.06E-8
	出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	mL	試験毎に変化	240	240	243	240	240	240	240	240	240
	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	ppb		94	101	119	128	119	118	117	141	142
	1ppb 確認	-		0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	1.11	1.11	1.11	1.11
	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		9.49E-7	1.02E-6	1.20E-6	1.29E-6	1.20E-6	1.05E-6	1.04E-6	1.26E-6	1.27E-6
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		2.28E-7	2.45E-7	2.92E-7	3.10E-7	2.88E-7	2.52E-7	2.50E-7	3.02E-7	3.04E-7
	合計 Ru 回収量	mol		9.62E-7	1.06E-6	1.19E-6	1.14E-6	1.22E-6	9.35E-7	1.02E-6	1.19E-6	1.11E-6
	捕集 Ru 量	%		76.3	77.0	75.6	72.7	76.3	73.0	75.4	74.6	72.6
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		23.7	23.0	24.4	27.3	23.7	27.0	24.6	25.4	27.4
	試験中 Ru 供給速度	mol/min		9.62E-8	1.06E-7	1.19E-7	1.14E-7	1.22E-7	9.35E-8	1.02E-7	1.19E-7	1.11E-7
	Ru 気相中濃度 (回収ベース)	mol/m ³		3.16E-4	3.49E-4	3.92E-4	3.73E-4	4.00E-4	3.07E-4	3.35E-4	3.90E-4	3.64E-4
	物質移動流束 吸収液+セル	mol/m ² /min		3.97E-5	4.43E-5	4.88E-5	4.48E-5	5.03E-5	3.70E-5	4.16E-5	4.80E-5	4.36E-5
	物質移動係数 吸収液+セル	m/min	本値を正として扱う	0.126	0.127	0.125	0.120	0.126	0.120	0.124	0.123	0.120
	分取検体①見掛け物質移動係数	吸収液+セル m/min		0.119	0.126	0.125	0.121	0.126	0.116	0.125	0.122	0.019
	分取検体②見掛け物質移動係数	吸収液+セル m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.127	0.128	0.126	0.119	0.126	0.123	0.125	0.125	0.065
	分取検体③見掛け物質移動係数	吸収液+セル m/min		0.130	0.129	0.128	0.123	0.127	0.124	0.125	0.125	0.115
	分取検体④見掛け物質移動係数	吸収液+セル m/min		0.131	0.128	0.129	0.127	0.128	0.122	0.127	0.127	0.126
	分取検体⑤見掛け物質移動係数	吸収液+セル m/min		0.130	0.132	0.129	0.124	0.128	0.123	0.125	0.125	0.128
	分取検体①～⑤ 吸収液+セル 平均値	m/min		0.127	0.129	0.127	0.123	0.127	0.121	0.125	0.125	0.090
	物質移動流束 吸収液のみ	mol/m ² /min		3.79E-5	4.32E-5	4.81E-5	4.41E-5	4.85E-5	3.62E-5	4.10E-5	4.73E-5	4.23E-5
	物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.120	0.124	0.123	0.118	0.121	0.118	0.122	0.121	0.116
	分取検体①見掛け物質移動係数	吸収液のみ m/min		0.112	0.122	0.123	0.119	0.122	0.114	0.124	0.120	0.007
	分取検体②見掛け物質移動係数	吸収液のみ m/min	セル沈着 Ru は無視, 通過 Ru は共通の値を使用	0.121	0.125	0.124	0.117	0.121	0.120	0.123	0.123	0.056
	分取検体③見掛け物質移動係数	吸収液のみ m/min		0.125	0.126	0.126	0.121	0.123	0.121	0.123	0.123	0.111
	分取検体④見掛け物質移動係数	吸収液のみ m/min		0.126	0.125	0.127	0.126	0.123	0.119	0.125	0.125	0.122
	分取検体⑤見掛け物質移動係数	吸収液のみ m/min		0.125	0.129	0.127	0.122	0.124	0.121	0.123	0.124	0.125
	分取検体①～⑤ 吸収液のみ 平均値	m/min		0.125	0.129	0.127	0.122	0.124	0.121	0.123	0.124	0.125

*1 ガス吸収瓶(B)で回収された Ru 量と、ガス吸収瓶(A)の Ru 量から評価した Ru 供給量の値を用いて計算した。

*2 E: Exponential Notation

4.3.2. 気体状 RuO₄ の液相移行に対し液相の温度や亜硝酸濃度が与える影響

4.3.1 項で整理した試験データのうち、吸収液の全量回収分から、壁面沈着分を考慮して計算した物質移動係数を、図 4.9 および図 4.10 で比較した。図 4.9 からは、亜硝酸の濃度が上昇するに伴い、物質移動係数は増大する傾向にあることが分かる。また、概ね温度が高い方がその傾向が大きいことが分かる。また、図 4.9 のプロットでは、Ru 供給速度を倍にした Run 31 と Run 32 の試験結果もプロットされている(35°C、15 mmol/L 亜硝酸および 55°C、15 mmol/L 亜硝酸)が、それぞれ Run 20 と Run 30 とほぼ同じ値の物質移動係数が得られている。仮に試験系で測定可能な物質移動流束(mol/m²・min)が、Run 20 ないし Run 30 の条件で上限に達していた場合、Run 31 や Run 32 で得られる物質移動係数は、Run 20 や Run 30 より小さい値になるはずである。ほぼ同じ値を示したということは、Run 20 や Run 30 では物質移動流束に余裕がある状態で試験ができていた事を示している。従来研究の課題であった、供給した Ru の全量が吸収液に回収されてしまい、物質移動係数を過小評価してしまう問題が解決し、より適切に物質移動係数を評価できたものと考えられる。

図 4.10 は、得られた物質移動係数と温度の関係を亜硝酸濃度毎に示したものである。亜硝酸を含まない、あるいは希薄な条件では、温度上昇に伴い物質移動係数は低下する傾向が観測された。逆に、一定以上の亜硝酸を含む場合、温度上昇に伴い物質移動係数は増加か横ばいの傾向を示した。希薄な亜硝酸を含む吸収液(1 mmol/L)では、その中間的な振る舞いを示した。最終的に、本試験では、亜硝酸濃度が 0 の場合の物質移動係数は約 0.05 m/min、一定以上の亜硝酸を含む場合には約 0.13 m/min であった。これらの値から、化学吸収/物理吸収の比である反応係数 β は約 2~3 であることが分かった。

図 4.11 は硝酸濃度と物質移動係数の関係をプロットしたものである。硝酸濃度の増大に応じて物質移動係数が大となる傾向はあるものの、明確なものではなかった。Sasahira らが示すように、硝酸濃度が高くなるに応じて気液平衡が気相側に寄る傾向があることと、硝酸が一部分解し亜硝酸を形成することが影響しているものと考えられる⁵⁾。

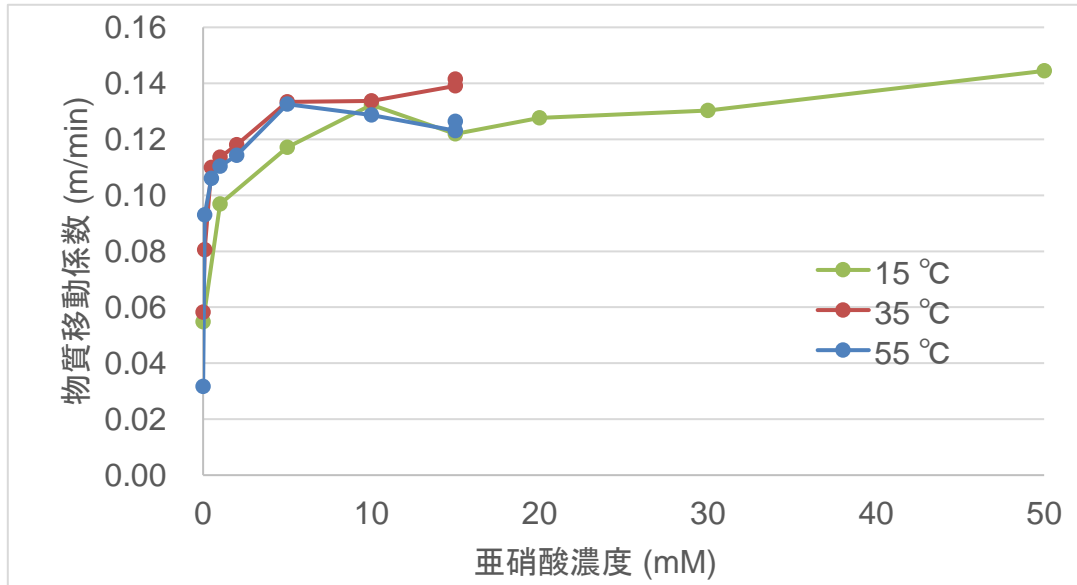


図 4.9 物質移動係数と亜硝酸濃度の関係

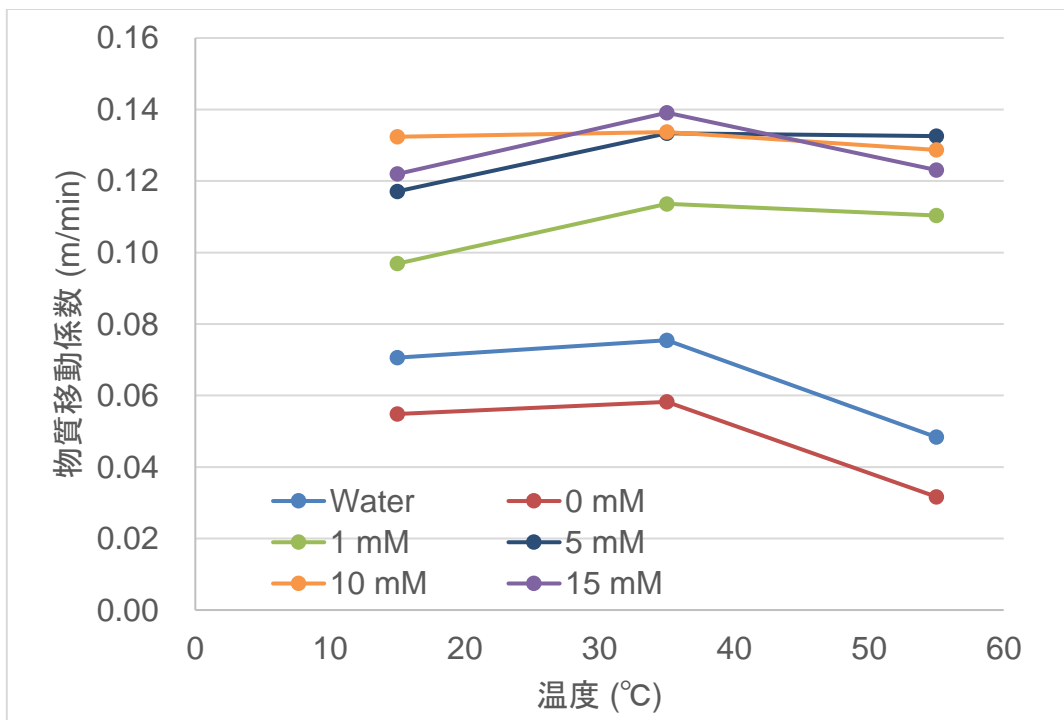


図 4.10 物質移動係数と温度の関係

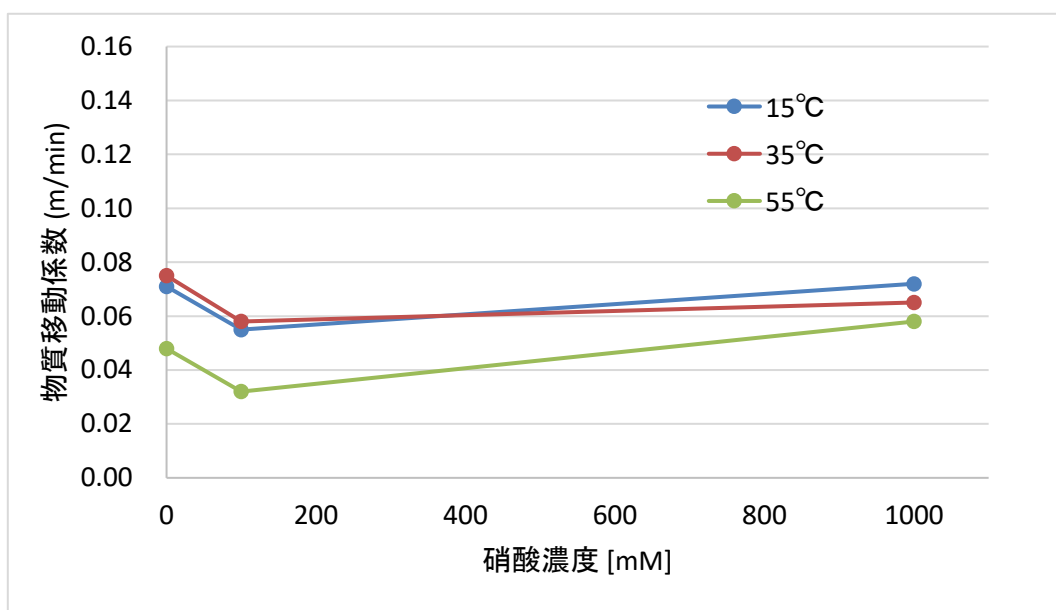


図 4.11 物質移動係数と硝酸濃度の関係

4.4. 考察

4.4.1. 硝酸や亜硝酸が RuO_4 の液相への移行に与える影響

本研究で実施した一連の実験により、液相中に亜硝酸が存在する場合、物質移動係数が増大することが分かった。このことから、亜硝酸が関与する化学吸収の存在が示された。著者らは定性的試験を実施し、亜硝酸水溶液に RuO_4 を供した場合、 RuO_4 は消失したと報告している。⁴⁾この報告では、 RuO_4 が亜硝酸水溶液中で生じる可能性がある反応を 2 種考察している。



本研究では、希薄な亜硝酸を含む試験条件の際に、壁面沈着量が比較的大きかった。反応(1)が比較的多く発生し、 RuO_2 が沈殿した結果、吸収液に回収されずに壁面沈着分の Ru として回収されたと考察される。また、一連の試験結果から、作業仮説として、 Ru のガス吸収には以下の 3 つの状態があることが考察される。

1. 亜硝酸を含まない試験系では、 RuO_4 は液相に溶解する。
2. 希薄な亜硝酸を含む試験系では、 RuO_4 は液相に反応吸収され、化学形を変化させるが、その一部が RuO_2 として析出する。
3. 一定以上の亜硝酸を含む試験系では、 RuO_4 は液相に反応吸収され、ニトロシルルテニウム等、水溶性の成分に化学形を変化させる。

4.5. 本章の総括

本研究の一連の試みにより、凝縮液へのガス状 Ru 化合物 (RuO_4) の化学吸収効果をより詳細に把握するために必要な試験条件を検討した。移行速度が比較的大きい系でも物質移動係数を測定できるような試験装置を作成し、温度や硝酸・亜硝酸濃度などの試験パラメータの調整を行った。結果として、亜硝酸の存在が RuO_4 の凝縮液への物質移動に対して大きく影響することを示唆する結果を得た。以上の検討を通じて、Ru のガス吸収に係る試験の実現性を確認した。

4.6. 参考文献

- 1) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 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研究）事業 事業報告書.
- 2) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 30 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.
- 3) 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 31 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.
- 4) Yoshida, N., Ono, T., Yoshida, R., Amano, Y. & Abe, H. Effect of nitrous acid on migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide into liquid phase. 1–12 (2022)
- 5) Sasahira, A. & Kawamura, F. Formation rate and gas-liquid equilibrium of RuO_4 . *Journal of Nuclear Science and Technology* 25, 472–478 (1988).

5. Cs等の準揮発性物質の移行挙動の把握

5.1. 概要

既往の研究では準揮発性物質の移行挙動として、主に沸騰晩期段階から急激な気相移行が想定される揮発性 Ru に関する科学的・技術的知見を収集・蓄積した。一方で、仮に蒸発乾固事象が進展して「乾固後の温度上昇段階」まで達した場合には、Cs 化合物等が揮発し、気相へ移行する可能性が考えられることから、より高温条件下における Cs 化合物等の移行挙動を把握する必要がある。また、実施設での Cs 化合物等の気相移行挙動を把握するためには、実廃液の乾固物で想定される温度挙動を把握する必要がある。

以上を踏まえ、本項目では上述した Cs 化合物等の移行挙動を把握するために必要な試験条件を検討し、検討した条件下での試験の実現性を確認するための試験を実施した（以下、「高温となった乾固物からの Cs 化合物等の移行挙動の把握」という。）（5.2 節）。

また、乾固物の温度挙動を把握するために、既往の研究における解析モデルの改良（物性値データの取得を含む。）が必要と考えられる事項を整理した（以下、「乾固物温度解析モデルの整備」という。）（5.3 節）。

5.2. 高温となった乾固物からの Cs 化合物等の移行挙動の把握

5.2.1 概要

Ru が揮発する温度範囲よりも高温の条件下では、廃液中に存在する Cs 及び Rb に加えて廃液中に存在する Mo や Tc 等の揮発も予想される。また、Cs 及び Rb は Mo あるいは Tc と複酸化物を形成するため、Mo あるいは Tc の共存が Cs 及び Rb の揮発性に影響を及ぼす可能性がある。本試験では、Cs 及び Rb 自身の揮発性に加えて、Cs 及び Rb と結びつき揮発性に影響を与える可能性のある他の元素（Mo、Re（Tc の模擬物質）等）の影響についても検討した。

これら揮発が予想される Cs 化合物等の移行挙動を把握するために必要な試験条件を検討するため、文献調査や示差熱重量分析（以下、「TG-DTA」という。）を用いた試験（以下、「TG-DTA 試験」という。）を行うことで、既往の試験よりも高温の条件下におけるこれら元素や化合物が揮発する温度範囲や昇温条件による温度範囲に対する影響を把握した。

これらの結果を温度範囲や昇温条件に反映させ、Cs 等元素の移行挙動を把握する試験（以下、「Cs 等元素移行挙動試験」という。）を行った。模擬廃液乾固物（以下、「模擬乾固物」という。）及び Re を添加した模擬廃液（以下、「Re 添加模擬廃液」という。）の乾固物（以下、「Re 添加模擬乾固物」という。）を用いることで、各元素の揮発性に加えて Re による Cs 及び Rb の揮発性に対する影響を観察した。試験では、加熱制御方法、Cs 等元素の放出量、配管内壁への沈着量、フィルタでの捕集量及びガス吸収液での捕集量、元素分析手順等を確認することで、検討した条件下での試験の実現性を確認した。

5.2.2 文献調査

乾固物中に形成される可能性がある Cs 化合物等の融点及び沸点を表 5.1 に示す¹⁾⁵⁾。Cs 及び Rb は、共存元素がなければ、500℃及び 450℃で一定速度で揮発すると報告されている CsNO₃ 及び RbNO₃ として存在していると考えられるが、Mo や Tc の存在によりモリブデン酸塩 (Cs₂MoO₄ 及び Rb₂MoO₄) や過テクネチウム酸塩 (CsTcO₄ 及び RbTcO₄) を生成する可能性がある。Cs₂MoO₄ 及び Rb₂MoO₄ の融点は約 960℃と非常に高いため、乾固物中の Cs と Rb がモリブデン酸を形成している場合には、Cs と Rb の放出開始温度もまた 1,000℃付近となる可能性が考えられる。一方で、過テクネチウム酸塩を形成する場合には、それぞれの融点から、Cs 及び Rb の放出開始温度は 600℃程度と大幅に低下する可能性がある。本試験では Tc の模擬物質として Tc と同様に 7 価の陰イオンを形成する Re を使用して Re 添加模擬乾固物を用いることにしている。Re 添加模擬乾固物中では Tc と同様に過レニウム酸塩が生成されると考えられる。

表 5.1 乾固物中に形成される可能性がある Cs 化合物等の融点及び沸点

	融点[℃]	沸点[℃]	文献調査の結果
CsNO ₃ ¹⁾	415	-	500℃で一定速度の揮発を観測
RbNO ₃ ¹⁾	315	-	450℃で一定速度の揮発を観測
Cs ₂ MoO ₄ ²⁾	956.3	-	
Rb ₂ MoO ₄ ²⁾	958	-	
ZrMo ₂ O ₈ ³⁾	-	-	950℃から分解し MoO ₃ (g)を放出
MoO ₃ ²⁾	802	1155	
CsReO ₄ ⁴⁾	620	-	
RbReO ₄ ⁵⁾	605	-	
Re ₂ O ₇ ⁴⁾	297	363	
CsTcO ₄ ⁴⁾	595	-	
RbTcO ₄ ⁴⁾	581	-	
Tc ₂ O ₇ ⁴⁾	118.4	310.6	

既往の報告^{6,7)}では高レベル廃液の模擬廃液を使用した試験が行われている。模擬廃液の調製の際に Tc を添加しており、この模擬廃液の乾固物を加熱した際に 700℃で Cs が CsTcO₄ として放出されることが報告されている⁶⁾。別の報告では模擬廃液組成が文献⁶とは異なるものの Tc を添加した模擬廃液を使用しており、600℃で Cs 及び Tc の放出を確認している⁷⁾。また、Tc 共存条件及び Tc 非共存条件で比較を行っており、Tc が共存しない場合は Cs の放出が減少したと報告している⁷⁾。加えて、1050℃に乾固物を加熱した際に Cs が 1.3%程度の放出にとどまった理由として、Mo の影響を示唆している⁷⁾。Cs₂MoO₄ は融点が 956.3℃²⁾と比較的高いため、1050℃の乾固物中から Cs が Cs₂MoO₄ としてわずかに揮発する可能性はある。したがって、より高温条件下における Cs 化合物等の移行挙動を把握するにあたっては、Tc、Mo といった共存物質の影響を確認する必要がある。

5.2.3 TG-DTA 試験

5.2.3.1 試料及び試験装置

TG-DTA 試験にはリガク製 TG8120 を使用した。

試料は、2 章で述べた模擬廃液だけでなく、Re 添加模擬廃液も使用した。Re 添加模擬廃液の組成を表 5.2 に示す。Re 濃度の決定には、既往の文献⁶⁾を参考にした。文献中で Te を添加した模擬廃液中の Cs と Te のモル比が約 2.3 : 1 であったため、模擬廃液の Cs 濃度 0.068 mol/L から計算し、Re 添加模擬廃液中の Re 濃度は 0.030 mol/L とした。

表 5.2 Re 添加模擬廃液の組成

元素	使用試薬	濃度 [mol/L]
H	HNO ₃	2.24
P	H ₃ PO ₄	3.89×10 ⁻³
Cr	Cr(NO ₃) ₃	7.00×10 ⁻³
Mn	Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	5.00×10 ⁻²
Fe	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	2.59×10 ⁻²
Ni	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	3.37×10 ⁻²
Rb	RbNO ₃	1.55×10 ⁻²
Sr	Sr(NO ₃) ₂	3.30×10 ⁻²
Y	Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	1.78×10 ⁻²
Zr	ZrO(NO ₃) ₂	0.180
Mo	金属 Mo	0.120
Ru	RuNO(NO ₃) ₃	9.10×10 ⁻²
Rh	Rh(NO ₃) ₃	1.45×10 ⁻²
Pd	Pd(NO ₃) ₂	4.53×10 ⁻²
Ag	AgNO ₃	2.09×10 ⁻³
Cd	Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	3.50×10 ⁻³
Sn	SnO ₂	2.40×10 ⁻³
Sb	Sb ₂ O ₃	7.10×10 ⁻⁴
Te	TeO ₂	1.59×10 ⁻²
Cs	CsNO ₃	6.60×10 ⁻²
Ba	Ba(NO ₃) ₂	3.23×10 ⁻²
La	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	2.96×10 ⁻²
Ce	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0.100
Pr	Pr(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	3.00×10 ⁻²
Nd	Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	9.63×10 ⁻²
Sm	Sm(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	1.80×10 ⁻²
Eu	Eu(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	3.47×10 ⁻³
Gd	Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	9.00×10 ⁻²
Re	HReO ₄	3.00×10 ⁻²

5.2.3.2 試験条件及び試験方法

TG-DTA 試験条件一覧を表 5.3 に示す。1350℃まで加熱して Cs 化合物等の放出が起き

と思われる温度範囲を調査した。初めに、前処理により模擬廃液を模擬乾固物、Re 添加模擬廃液を Re 添加模擬乾固物とした。この前処理として測定試料を N₂ 雰囲気下で 5°C/min で 550°C まで加熱することで Cs 化合物等を放出させずに試料中の硝酸塩を分解させた。よって、調査する温度範囲は 550°C~1350°C である。昇温速度をパラメータとしたのは、事故時の乾固物中には昇温速度が速い箇所と遅い箇所が発生すると予想されるため⁸⁾、昇温速度による影響を把握することにした。

表 5.3 TG-DTA 試験条件一覧

試験 No.	試料	温度範囲 (°C)	昇温速度 (°C/min)	掃気 N ₂ ガス流量 (L/min)
TG-1	模擬乾固物	550~1350	1	0.30
TG-2			2	
TG-3			5	
TG-4	Re 添加模擬乾固物		1	
TG-5			2	
TG-6			5	

測定試料として模擬廃液または Re 添加模擬廃液 15 µL をアルミナ製試料容器に入れ、そのアルミナ容器を装置に装填した。参照試料として粉末アルミナ 2 mg を使用した。掃気 N₂ ガスを 0.30 L/min とし、前処理として昇温速度 5°C/min で 550°C まで加熱した。550°C まで加熱した試料は室温まで自然冷却することで前処理を完了した。前処理後の試料を 550°C まで 5°C/min で昇温し、550°C から 1350°C まで表 5.3 の昇温速度で加熱した。

5.2.3.3 試験結果

図 5.1 に模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の熱重量曲線（以下、TG 曲線という。）を示す。TG 曲線の特徴として昇温速度が速いほど重量変化温度等が高温側に遷移することが挙げられるように⁹⁾、昇温速度が遅い試験ほど重量減少開始温度が低温側に遷移した。

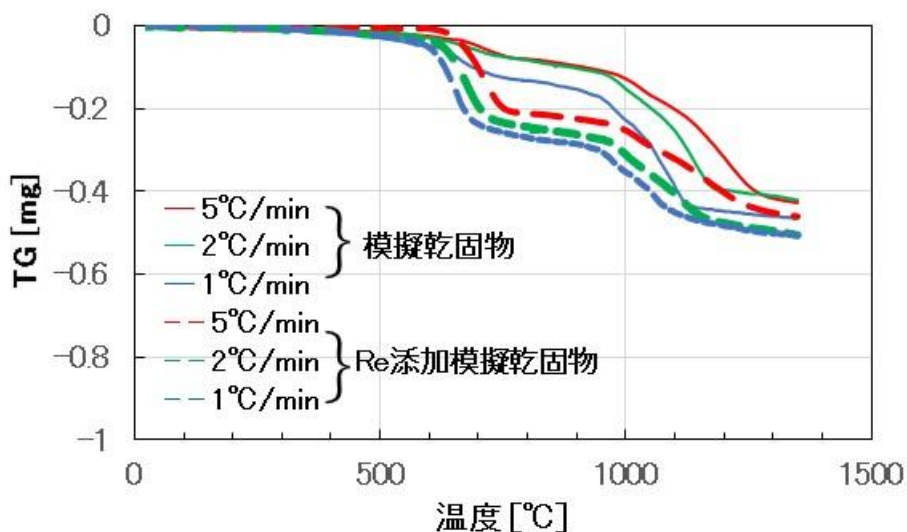


図 5.1 模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の TG 曲線
(N₂ 0.30 L/min)

模擬乾固物で観察された重量減少の原因を考察した。模擬乾固物は約 600°C~800°Cで約 0.05~0.08 mg の重量減少がみられた。これはランタノイド元素硝酸塩の分解によるものと考えられる。既往の報告では、Nd(NO₃)₃・6H₂O の TG-DTA と NO_x 測定の同時測定がされており、550°C~600°Cでわずかながら NO_x の発生がみられている¹⁰⁾。その TG 曲線から推定すると、NdONO₃ の分解後にさらに分解し NO_x を発生したのではないかと考えられる。

次に、約 800°C~1350°Cで約 0.3 mg の重量減少がみられた。この重量減少は Cs₂MoO₄、Rb₂MoO₄ 及び TeO₂⁶⁾ の揮発並びに ZrMo₂O₈ の分解反応で発生した MoO₃³⁾ の揮発と考えられる。Cs、Rb 及び Te の全量がそれぞれ Cs₂MoO₄、Rb₂MoO₄ 及び TeO₂ であると仮定すると、表 5.4 に示すようにそれぞれの濃度及び廃液試料体積 15 μL から、Cs₂MoO₄ 重量は 0.217 mg、Rb₂MoO₄ は 0.0372 mg、TeO₂ は 0.0383 mg である。ZrMo₂O₈ の分解反応で発生した MoO₃ の揮発量については、以下の仮定(1)Cs₂MoO₄、Rb₂MoO₄ の生成と同様に BaMoO₄ 及び SrMoO₄ が生成、(2)各モリブデン酸塩の生成で消費した Mo 量を差し引いた残りの Mo が MoO₃ として揮発、に基づき 0.0119 mg と算出した。これらの揮発量の総和は 0.305 mg であり、800°C~1350°Cでの重量減少量約 0.3 mg と概ね整合した。したがって、約 800°C~1350°Cでの重量減少は Cs₂MoO₄ 等の揮発と考えられる。

表 5.4 Cs₂MoO₄等の揮発量の推算（模擬乾固物）

	模擬廃液換算 [mol/L]	15 μL 廃液中 [mol]	揮発量 [mg]
Cs ₂ MoO ₄	3.40×10^{-2}	5.10×10^{-7}	0.217
Rb ₂ MoO ₃	7.50×10^{-3}	1.13×10^{-7}	0.0372
TeO ₂	1.60×10^{-2}	2.40×10^{-7}	0.0383
BaMoO ₄	4.00×10^{-2}	6.00×10^{-7}	-
SrMoO ₄	3.30×10^{-2}	4.95×10^{-7}	-
MoO ₃	5.50×10^{-3}	8.25×10^{-8}	0.0119
合計 [mg]			0.305

模擬乾固物と同様に、Re 添加模擬乾固物で観察された重量減少の原因を考察した。模擬乾固物と比較して TG 曲線が変化した箇所が Re の影響を示している。Re の添加により 600°C～800°Cでの重量減少量が約 0.21 mg まで大きくなった。600°C～800°Cで揮発する可能性がある Re を含む化合物として、CsReO₄（融点：620°C⁴⁾）及び RbReO₄（融点：605°C⁵⁾）が挙げられる。表 5.2 に示すように、Re は Cs 及び Rb の和より少ないため、Cs 及び Rb の全量を過レンニウム酸塩にするには Re が足りない。よって、Cs 及び Rb の一部が過レンニウム酸塩を生成したと考えられる。そこで、既往の報告で CsTcO₄ 及び RbTcO₄ の放出量の比がおおよそ 20¹⁰⁾であることから、CsReO₄ と RbReO₄ の比を 20 と仮定した。この仮定に従い計算した CsReO₄ 及び RbReO₄ の和は表 5.5 に示すように 0.171 mg である。模擬乾固物での 600°C～800°Cでの重量減少が CsReO₄ 等の揮発と同時に起きているとすると、約 0.22～0.25 mg となる。試験での重量減少量と近い値となったことから、Re 添加模擬乾固物における 600°C～800°Cでの重量減少は CsReO₄ 等の揮発及びランタノイド元素硝酸塩の分解によるものと考えられる。800°C～1350°Cでの重量減少は模擬乾固物と同様に考える。約 800°C～1350°Cで約 0.24～0.26 mg の重量減少がみられた。CsReO₄ 及び RbReO₄ の生成による Cs 及び Rb の消費分を考慮し、残りの Cs 及び Rb が全量 Cs₂MoO₄ 及び Rb₂MoO₄ を生成したと仮定すると、Cs₂MoO₄ 及び Rb₂MoO₄ の重量はそれぞれ 0.126 mg 及び 0.0337 mg となる。ZrMo₂O₈ の分解反応で発生した MoO₃ の揮発量も CsReO₄ 及び RbReO₄ の生成の影響を受け、0.0443 mg となる。TeO₂ については模擬乾固物の場合と変わらないものとする。以上の Cs₂MoO₄、Rb₂MoO₄、TeO₂ 及び MoO₃ の和は 0.242 mg となり、試験での重量減少量と概ね整合した。よって、約 800°C～1350°Cでの重量減少は Re 添加模擬乾固物の場合も Cs₂MoO₄ 等の揮発と考えられる。

表 5.5 CsReO₄等の揮発量の推算 (Re 添加模擬乾固物)

	模擬廃液換算 [mol/L]	15 μL 廃液中 [mol]	揮発量 [mg]
CsReO ₄	2.86×10^{-2}	4.29×10^{-7}	0.164
RbReO ₄	1.43×10^{-3}	2.14×10^{-8}	7.19×10^{-3}
合計 [mg]			0.171
<hr/>			
Cs ₂ MoO ₄	1.97×10^{-2}	2.96×10^{-7}	0.126
Rb ₂ MoO ₃	6.79×10^{-3}	1.02×10^{-7}	0.0337
TeO ₂	1.60×10^{-2}	2.40×10^{-7}	0.0383
BaMoO ₄	4.00×10^{-2}	6.00×10^{-7}	-
SrMoO ₄	3.30×10^{-2}	4.95×10^{-7}	-
MoO ₃	2.05×10^{-2}	3.08×10^{-7}	0.0443
合計 [mg]			0.242

TG-DTA 試験の結果から、Cs 化合物等の放出が起きるのは、模擬乾固物の場合は 1000°C 以上で Cs₂MoO₄ 等が揮発すると推定した。Re 添加模擬乾固物の場合は 600°C 以上で CsReO₄ 等の揮発、1000°C 以上で Cs₂MoO₄ 等の揮発によるものと推定した。よって、Cs 等元素移行挙動試験では、模擬乾固物の場合 1000°C、Re 添加模擬乾固物の場合 800°C に試料を加熱して Cs 化合物等を放出させることにした。

5.2.4 Cs 等元素移行挙動試験

5.2.4.1 試料

Cs 等元素移行挙動試験では 5.2.3 項と同様に模擬廃液及び Re 添加模擬廃液を使用した。Cs 等元素移行挙動試験には模擬廃液を 5°C/min で 800°C まで加熱して作製した模擬乾固物及び Re 添加模擬廃液を 5°C/min で 500°C まで加熱して作製した Re 添加模擬乾固物を使用した。加熱前の液量及び加熱後の乾固物試料重量から、乾固物試料単位重量当りの各元素量 (g/gSHLLW) を算出した。この乾固物試料単位重量当りの各元素量及び試験に使用した乾固物試料量から、各元素量を計算し ARF の算出に使用した (5.2 式参照)。

5.2.4.2 試験装置

図 5.2 及び図 5.3 に Cs 等移行挙動試験装置の概要図及び写真をそれぞれ示す。Cs 等移行挙動試験装置は水平に設置した石英管内で Cs 化合物等の移行挙動を調査する装置である。試料を加熱して Cs 化合物等のガスを発生させ、発生した Cs 化合物等のガスが経路内壁に沈着した量、フィルタで捕集された量及びフィルタを通過した量を把握できるようにした。試料及び移行経路の加熱にはそれぞれ水平型の管状炉を使用した。エアロゾル回収用の石英繊維フィルタ (2500QAT-UP、東京ダイレック製、捕集効率 99.9%、DOP (フタル酸ジオクチル) 0.3 μm) 及びガス吸収液で構成した。

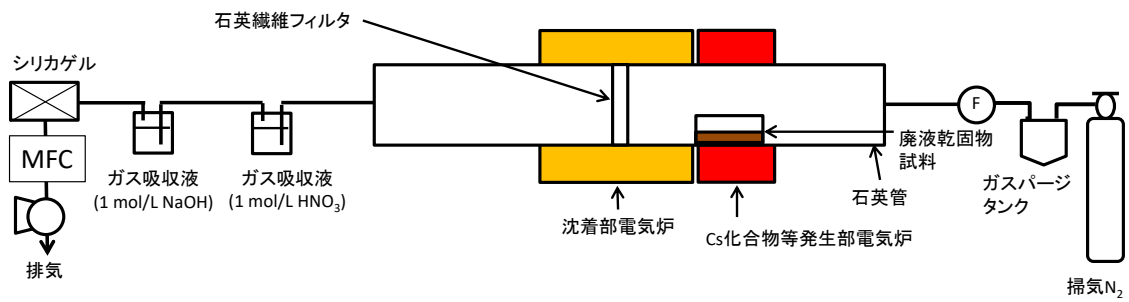


図 5.2 Cs 等移行挙動試験装置の概要図

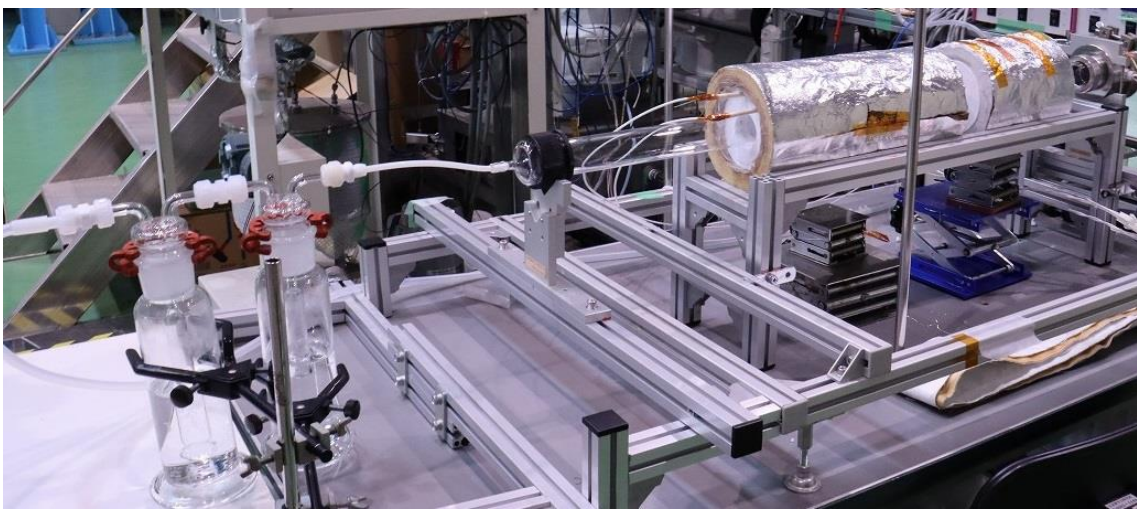


図 5.3 Cs 等移行挙動試験装置の写真

図 5.4 に石英管内の配置図を示す。石英管内を試料上流、温度勾配区間、温度一定区間及びフィルタ下流の 4 つに区分した。温度一定区間の壁面温度は試験条件でのパラメータである。

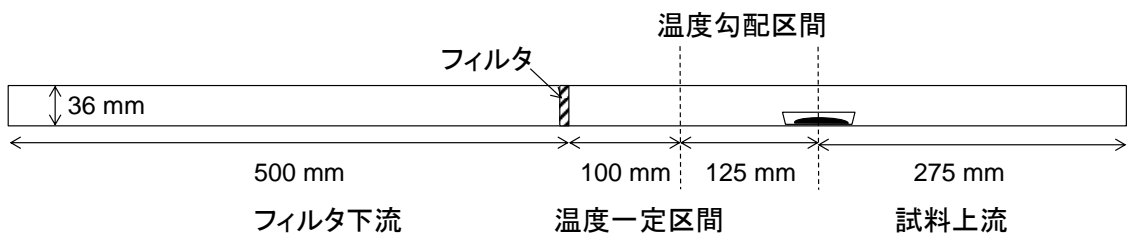


図 5.4 石英管内の配置図

5.2.4.3 試験条件

Cs 等元素移行挙動試験条件一覧を表 5.6 に示す。試料温度は、Cs 化合物等のガス発生源である乾固物試料の温度である。Cs 化合物等のガスを発生させるため、模擬乾固物試料では 1000℃、Re 添加模擬乾固物試料では 800℃にそれぞれ設定した。温度一定区間の壁面温度をパラメータとして試験を行った。

表 5.6 Cs 等元素移行挙動試験条件一覧

試験 No.	試料	試料温度 (°C)	温度一定区間の壁面温度(°C)	温度一定区間のガス流速(cm/s)	試験時間 (h)
Cs-1	模擬乾固物	1000	1000	1	5
Cs-2			800		
Cs-3			600		
Cs-4			400		
Cs-5	Re 添加模擬乾固物	800	800		1
Cs-6			600		
Cs-7			400		

既往の文献によると、高レベル濃縮廃液乾固物が 600℃以上となる時間帯では、貯槽以降の経路内気相温度は 200℃を下回るとの解析結果がある¹²⁾。温度が低いほどガス状の Cs 化合物等は少なくなると予想されるものの、保守的な評価のため、400℃までと設定した。

なお、石英管内のガス流速は温度一定区間で 1 cm/s、すなわち温度一定区間の通過時間を 10 s となるように調整した。

5.2.4.4 試験方法

Cs 等元素移行挙動試験においては、800℃で前処理した模擬乾固物試料または 500℃で前処理した Re 添加模擬乾固物試料を入れた石英試料容器を石英管内に配置した。N₂ を導入し石英管内の雰囲気を N₂ で置換が完了してから電気炉の加熱を開始した。まず、沈着部電気炉温度を所定の温度まで加熱し、それから Cs 化合物等発生部電気炉の加熱を開始した。電気炉の温度が所定の温度に到達してから所定の時間 (Cs-1～Cs-4 は 5 h、Cs-5～Cs-7 は 1 h) 維持し試験を終了した。

試験後、石英管、配管及びフィルタは 1 mol/L 硝酸で洗浄した。Cs-1～Cs-4 については、5 g/L ペルオキシ二硫酸カリウム-0.2 mol/L 水酸化カリウム溶液 (以下、K₂S₂O₈-KOH 溶液という。) による追加の洗浄を行った。各洗浄液及びガス吸収液を ICP-MS で分析した。

分析結果を基に元素ごとに ARF または LPF として評価した。ARF は式(5.2)、LPF は式(5.3)で算出した。

$$(ARF) = \frac{\text{(試料上流からガス吸収液までの回収量)}}{\text{(乾固物試料中の量)}} \quad (5.2)$$

$$(LPF) = \frac{\text{(フィルタ下流及びガス吸収液での回収量)}}{\text{(温度一定区間以降での回収量)}} \quad (5.3)$$

5.2.4.5 試験結果

(1) 模擬乾固物 (Cs-1~Cs-4)

図 5.5 に Cs-1 試験後のフィルタ下流の写真を示す。石英管内に黒い沈着物が見られた。この試験ではフィルタ後の温度低下する箇所で沈着がみられたことから、ガスとして移行し、冷却に伴い沈着したと考えられる。原因として、気体の Ru 化合物が RuO₂ となって沈着した可能性がある。文献では空気雰囲気下で 400°C~1100°C の温度範囲で Ru の 2.5% が放出されたと報告している⁶⁾ことから、同様に Ru が放出した可能性が考えられる。

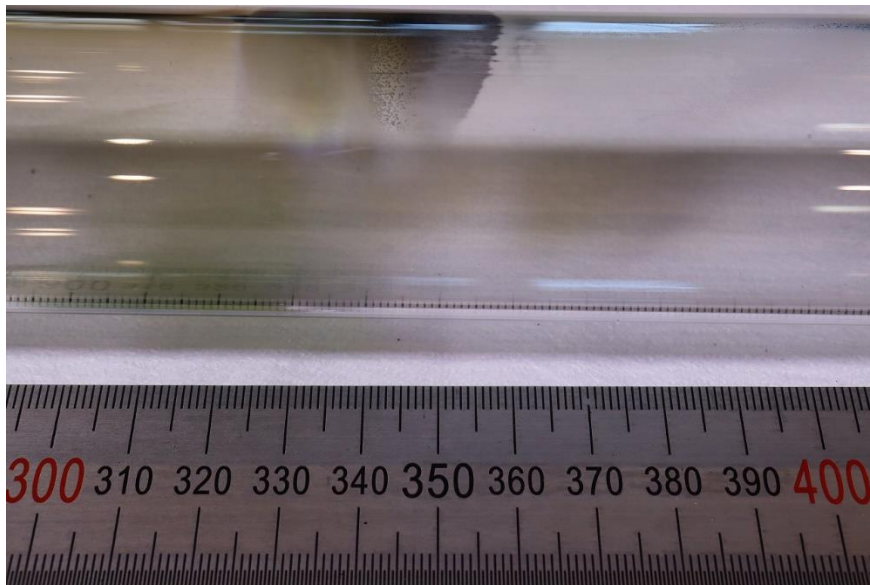


図 5.5 試験後の石英管 (フィルタ下流) の写真 (Cs-1、模擬乾固物、1000°C)

図 5.6 に Cs-1 での Cs 等元素の ARF を示す。模擬乾固物からは Cs、Rb、Mo 及び Ru が放出される結果となった。Ru も 1000°C で放出されることを確認した。RuO₂ から RuO₄ 等の化学形で放出されたと考えられる¹³⁾。模擬乾固物の TG-DTA 試験結果から推定した化合物は Cs₂MoO₄、Rb₂MoO₄ 及び MoO₃ であるから、TG-DTA 試験結果から推定した化合物に含まれる元素と加熱により放出された元素が概ね一致した。

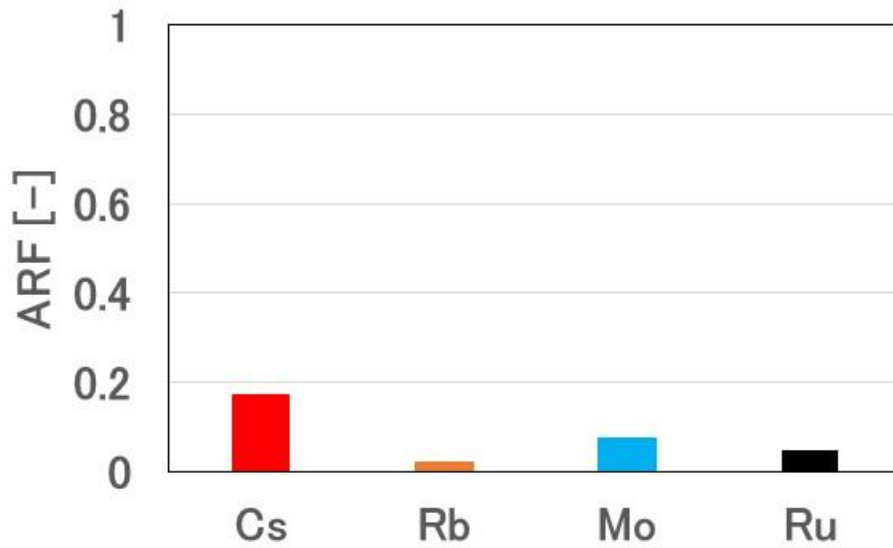


図 5.6 Cs 等元素の ARF (Cs-1、模擬乾固物、1000℃)

Cs-1~4 での Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF を表 5.7~5.10 に示す。Cs/Mo が 2 より小さいことから、Cs₂MoO₄ 及び Rb₂MoO₄ 以外の Mo 化合物が放出されたことを示している。これは、1000℃で放出される可能性がある Mo 化合物を示していることから、ZrMo₂O₈ の分解に伴う MoO₃³⁾の放出と考えられる。

表 5.7 Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-1、模擬乾固物、1000℃)

	Cs	Rb	Mo	Ru
乾固物試料中 [mol]	4.7×10^{-5}	1.0×10^{-5}	8.2×10^{-5}	6.3×10^{-5}
試料上流 [mol]	1.2×10^{-7}	1.1×10^{-8}	8.1×10^{-8}	0
温度勾配区間 [mol]	2.4×10^{-8}	3.6×10^{-9}	1.4×10^{-8}	3.7×10^{-9}
温度一定区間 [mol]	3.4×10^{-8}	4.0×10^{-9}	1.4×10^{-8}	0
フィルタ [mol]	9.6×10^{-7}	8.2×10^{-8}	7.2×10^{-7}	0
フィルタ下流 [mol]	6.8×10^{-6}	1.0×10^{-7}	5.4×10^{-6}	2.9×10^{-6}
ガス吸収液 [mol]	2.2×10^{-8}	3.1×10^{-10}	1.7×10^{-8}	8.7×10^{-8}
全放出量 [mol]	7.9×10^{-6}	2.0×10^{-7}	6.2×10^{-6}	3.0×10^{-6}
ARF [-]	0.17	0.020	0.075	0.047
LPF [-]	0.87	0.55	0.88	1.0

表 5.8 Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-2、模擬乾固物、800℃)

	Cs	Rb	Mo	Ru
乾固物試料中 [mol]	4.8×10^{-5}	1.1×10^{-5}	8.4×10^{-5}	6.4×10^{-5}
試料上流 [mol]	8.1×10^{-7}	3.2×10^{-8}	5.7×10^{-7}	1.9×10^{-7}
温度勾配区間 [mol]	4.1×10^{-6}	2.9×10^{-7}	3.5×10^{-6}	2.8×10^{-9}
温度一定区間 [mol]	9.3×10^{-8}	2.0×10^{-9}	5.5×10^{-8}	2.0×10^{-9}
フィルタ [mol]	5.8×10^{-7}	4.5×10^{-10}	3.8×10^{-7}	0
フィルタ下流 [mol]	8.3×10^{-8}	0	5.1×10^{-8}	1.3×10^{-7}
ガス吸収液 [mol]	3.1×10^{-10}	8.7×10^{-11}	3.1×10^{-10}	3.7×10^{-10}
全放出量 [mol]	5.7×10^{-6}	3.2×10^{-7}	4.5×10^{-6}	3.2×10^{-7}
ARF [-]	0.12	0.031	0.054	5.1×10^{-3}
LPF [-]	0.11	0.14	0.11	0.98

表 5.9 Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-3、模擬乾固物、600℃)

	Cs	Rb	Mo	Ru
乾固物試料中 [mol]	4.9×10^{-5}	1.1×10^{-5}	8.6×10^{-5}	6.5×10^{-5}
試料上流 [mol]	6.0×10^{-7}	1.7×10^{-8}	3.6×10^{-7}	3.1×10^{-8}
温度勾配区間 [mol]	6.0×10^{-6}	4.4×10^{-7}	4.9×10^{-6}	2.6×10^{-8}
温度一定区間 [mol]	3.4×10^{-7}	2.8×10^{-8}	1.1×10^{-7}	1.1×10^{-9}
フィルタ [mol]	8.8×10^{-7}	2.1×10^{-7}	5.8×10^{-7}	2.8×10^{-9}
フィルタ下流 [mol]	8.8×10^{-8}	3.6×10^{-10}	2.1×10^{-8}	2.9×10^{-9}
ガス吸収液 [mol]	3.8×10^{-10}	6.9×10^{-11}	1.2×10^{-10}	0
全放出量 [mol]	7.8×10^{-6}	6.9×10^{-7}	6.0×10^{-6}	6.4×10^{-8}
ARF [-]	0.16	0.065	0.069	9.8×10^{-4}
LPF [-]	0.038	1.8×10^{-3}	0.030	0.43

表 5.10 Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-4、模擬乾固物、400℃)

	Cs	Rb	Mo	Ru
乾固物試料中 [mol]	4.7×10^{-5}	1.0×10^{-5}	8.3×10^{-5}	6.3×10^{-5}
試料上流 [mol]	1.6×10^{-7}	4.1×10^{-9}	1.1×10^{-7}	3.8×10^{-8}
温度勾配区間 [mol]	4.0×10^{-6}	2.9×10^{-7}	2.8×10^{-6}	2.3×10^{-7}
温度一定区間 [mol]	1.8×10^{-7}	9.6×10^{-9}	1.1×10^{-7}	1.4×10^{-8}
フィルタ [mol]	2.0×10^{-6}	1.3×10^{-7}	1.6×10^{-6}	1.4×10^{-8}
フィルタ下流 [mol]	7.4×10^{-10}	0	4.1×10^{-8}	6.6×10^{-9}
ガス吸収液 [mol]	8.2×10^{-11}	0	1.0×10^{-9}	1.8×10^{-9}
全放出量 [mol]	6.4×10^{-6}	4.3×10^{-7}	4.7×10^{-6}	3.0×10^{-7}
ARF [-]	0.13	0.042	0.056	4.8×10^{-3}
LPF [-]	3.7×10^{-4}	3.0×10^{-3}	0.024	0.23

模擬乾固物から発生した Cs 等元素の LPF (Cs-1~4) の結果を図 5.7 に示す。1000℃では Cs 及び Mo の LPF が約 0.9 で大半の Cs₂MoO₄がフィルタを通過する結果となった。温度低下に伴い Cs の LPF は約 4×10^{-4} まで減少した。一方、Ru の LPF は 800℃まで約 1 で

あったが、600°Cから低下し 400°Cで約 0.23 まで低下した。ガスとして放出された Ru 化合物と Cs 化合物とでエアロゾル生成挙動が異なることを示している。

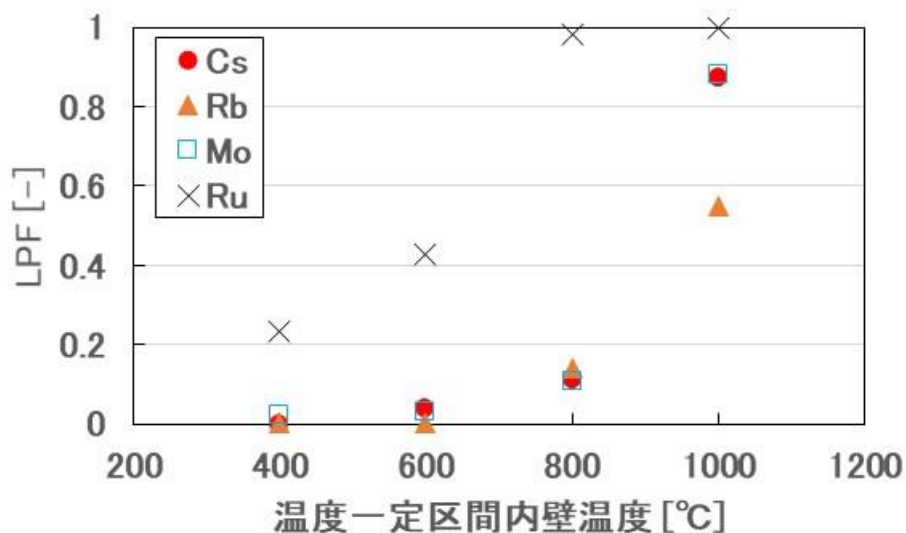


図 5.7 模擬乾固物から発生した Cs 等元素の LPF

(2) Re 添加模擬乾固物 (Cs-5~Cs-7)

図 5.8 に Cs-5 での Cs 等元素の ARF を示す。Re 添加模擬乾固物から Cs、Re 及び Rb が放出される結果が得られた。Mo 及び Ru は検出されなかったため、これらの放出はないと考えられる。Re 添加模擬乾固物の TG-DTA 試験結果から推定した化合物は CsReO₄ 及び RbReO₄ であるから、TG-DTA による推定と加熱により放出された元素が一致した。

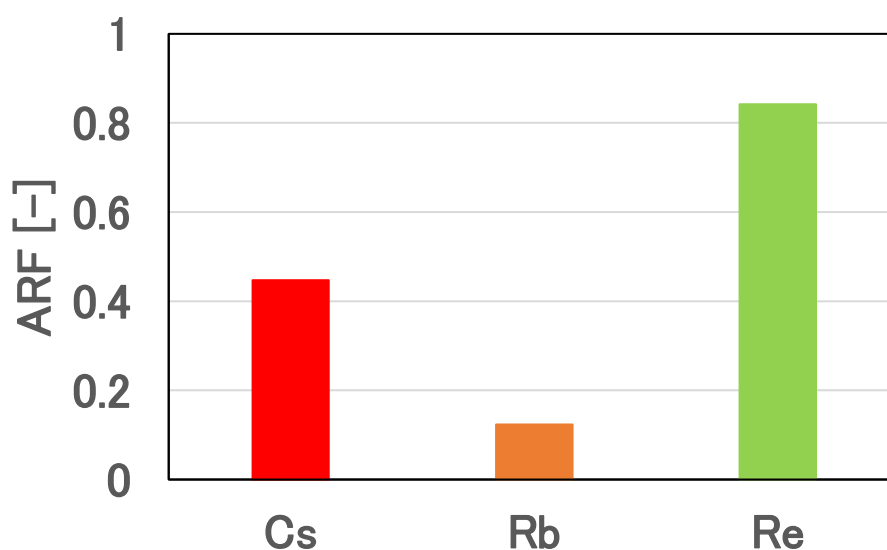


図 5.8 Cs 等元素の ARF (Cs-5、Re 添加模擬乾固物、800°C)

Cs-5~7のCs等元素の内訳、ARF及びLPFを表5.11~5.13に示す。Cs-5では、Csの放出量とReの放出量のモル比が約1.2となった。既往の報告では、600°Cで模擬廃液を加熱した際の放出物についてCsとTcのモル比が1.13とある⁷⁾。No.5で得られた値と既往の報告がおおよそ一致したことから、CsはCsReO₄として放出されたと考えられる。RbもCsと同様にRbReO₄として放出されたと考えられる。Cs-5でのCsとRbの比は約16となり、文献で述べている放出時のCsTcO₄とRbTcO₄のモル比²⁰⁾と近い値が得られた。

表 5.11 Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-5、Re 添加模擬乾固物、800°C)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	4.2×10^{-5}	9.3×10^{-6}	1.9×10^{-5}
試料上流 [mol]	9.4×10^{-7}	1.0×10^{-7}	6.5×10^{-7}
温度勾配区間 [mol]	2.7×10^{-8}	5.5×10^{-9}	0
温度一定区間 [mol]	4.3×10^{-8}	7.8×10^{-9}	0
フィルタ [mol]	4.4×10^{-7}	4.1×10^{-8}	3.5×10^{-9}
フィルタ下流 [mol]	1.7×10^{-5}	9.9×10^{-7}	1.5×10^{-5}
ガス吸収液 [mol]	7.3×10^{-8}	3.9×10^{-9}	6.2×10^{-8}
全放出量 [mol]	1.9×10^{-5}	1.1×10^{-6}	1.6×10^{-5}
ARF [-]	0.45	0.12	0.84
LPF [-]	0.97	0.95	1.0

表 5.12 Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-6、Re 添加模擬乾固物、600°C)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	4.3×10^{-5}	9.5×10^{-6}	1.9×10^{-5}
試料上流 [mol]	5.5×10^{-6}	6.1×10^{-7}	4.2×10^{-6}
温度勾配区間 [mol]	9.9×10^{-6}	1.2×10^{-6}	7.6×10^{-6}
温度一定区間 [mol]	5.1×10^{-8}	1.2×10^{-8}	3.9×10^{-9}
フィルタ [mol]	1.0×10^{-6}	7.3×10^{-8}	3.1×10^{-7}
フィルタ下流 [mol]	6.8×10^{-6}	2.6×10^{-7}	6.6×10^{-6}
ガス吸収液 [mol]	3.7×10^{-8}	1.9×10^{-9}	3.7×10^{-8}
全放出量 [mol]	2.3×10^{-5}	2.1×10^{-6}	1.9×10^{-5}
ARF [-]	0.54	0.22	1.0
LPF [-]	0.86	0.76	0.95

表 5.13 Cs 等元素の内訳、ARF 及び LPF (Cs-7、Re 添加模擬乾固物、400°C)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	4.2×10^{-5}	9.3×10^{-6}	1.9×10^{-5}
試料上流 [mol]	4.3×10^{-6}	4.3×10^{-7}	3.3×10^{-6}
温度勾配区間 [mol]	1.3×10^{-5}	1.4×10^{-6}	1.1×10^{-5}
温度一定区間 [mol]	2.3×10^{-7}	2.2×10^{-8}	1.8×10^{-7}
フィルタ [mol]	1.8×10^{-6}	1.7×10^{-7}	1.6×10^{-6}
フィルタ下流 [mol]	5.7×10^{-7}	5.8×10^{-8}	4.9×10^{-7}
ガス吸収液 [mol]	6.1×10^{-10}	1.6×10^{-10}	5.6×10^{-10}
全放出量 [mol]	2.0×10^{-5}	2.1×10^{-6}	1.6×10^{-5}
ARF [-]	0.48	0.22	0.88
LPF [-]	0.22	0.23	0.21

Re 添加模擬乾固物から発生した Cs 等元素の LPF を図 5.9 に示す。800°Cでは Cs、Rb 及び Re の LPF が約 1 であったが、移行経路の温度低下に伴い LPF が 0.2 まで低下する結果となった。特に、LPF の低下は 600°C~400°C間が大きく、CsReO₄ 及び RbReO₄ の融点を下回ると特に顕著であった。

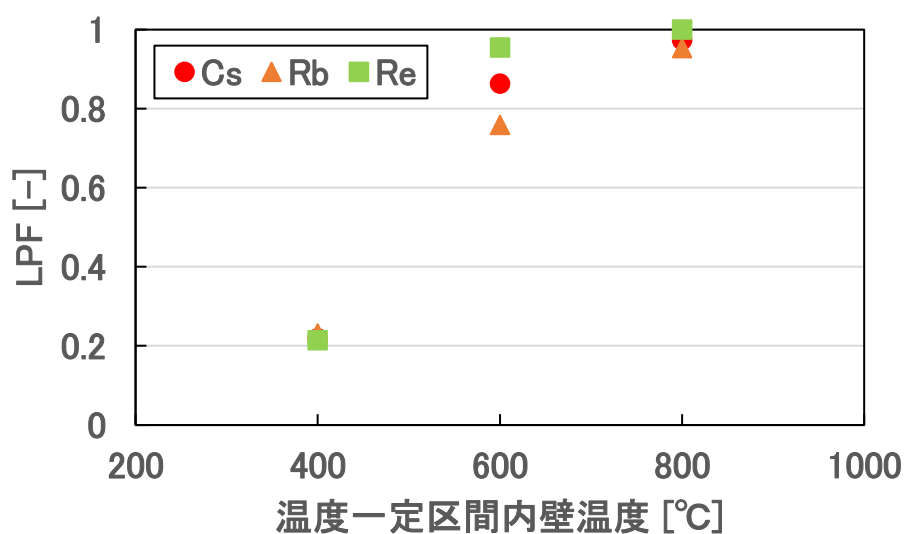


図 5.9 Re 添加模擬乾固物から発生した Cs 等元素の LPF

本項では、Cs 化合物等の移行挙動を把握するために必要な試験条件を検討し、検討した条件下での試験の実現性を確認するための試験を実施し結果が得られた。模擬乾固物を使用した試験と Re 添加模擬乾固物を使用した試験の両方とも Cs 化合物等の移行挙動を確認する試験の実現性を確認できた。

5.3. 乾固物温度解析モデルの整備

5.3.1 概要

既往の研究で整備した乾固物温度挙動解析モデルの精度向上に加え、乾固物の温度変化挙動をより定量的に評価するために必要な事項を整理するとともに、適用可能な解析モデルの調査・検討を行うことが重要となる。

既往の研究で整備した乾固物温度挙動解析モデルは固体を対象としたモデルである⁸⁾。乾固物が昇温すると低融点化合物の融解や熱分解ガスの発生等の現象が生じ、体系が変化することが予想される。また、乾固物の冷却のために注水操作を行う場合には、乾固物内部への冷却水の浸透などの評価も必要となるものと考えられる。これらの点も含め、実廃液の乾固物で想定される温度挙動をより正確に評価するため、乾固物の温度変化挙動をより定量的に評価するために必要な事項の整理と適用可能な解析モデルの調査・検討を実施した。

5.3.2 乾固物の温度変化挙動をより定量的に評価するために必要な事項の整理

5.3.2.1 現状の乾固物温度解析モデルの改良点

図 5.10 に解析モデルの体系を示す⁸⁾。高レベル濃縮廃液乾固物及び乾固物に接する貯槽壁面 (SUS304) で構成された体系である。実貯槽の高さは数メートルであるから、貯槽壁面及び貯槽内の空間を考慮する必要がある。加えて、貯槽はコンクリート製のセル内に設置されているから、貯槽壁面からコンクリート壁面までの空間及びコンクリート壁まで伝熱解析には必要と考えられる。体系の改良案の概要図を図 5.11 に示す。

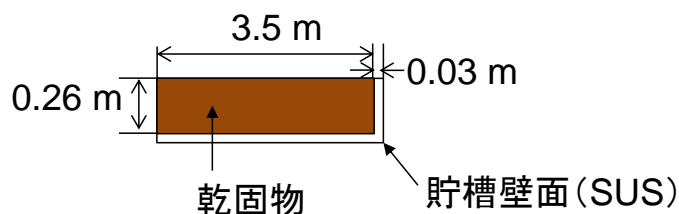


図 5.10 鉛直方向径方向 2次元解析モデルの体系

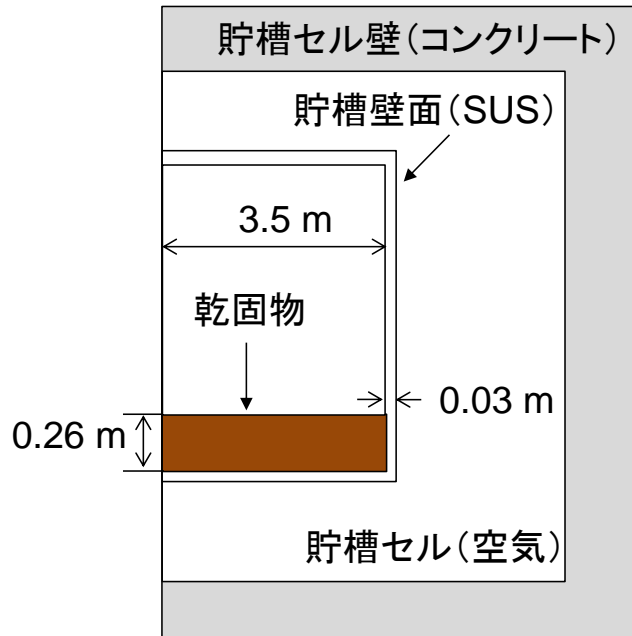


図 5.11 解析モデル体系の改良案の概要図

5.3.2.2 モデル改良に資すると考えられる事項

(1) 融解エンタルピー

5.2 節で示したように 400°C以上で起きる現象は、硝酸塩の熱分解だけでなく CsTcO₄ 等の融解も挙げられる。現状の乾固物温度解析モデルで硝酸塩の脱硝反応に伴う吸熱量は考慮しているものの、Cs 化合物等の融解については考慮されていない。よって、CsTcO₄ 及び RbTcO₄ の融解を解析に組み込むにあたり、代替として CsReO₄ 及び RbReO₄ の融解エンタルピーを検討した。CsTcO₄ 等の融解エンタルピーを表 5.14 に示す^{4,5)}。なお、Cs₂MoO₄ の値¹⁴⁾も参考として示す。Cs の場合、CsTcO₄ と比較して約-3%となる。Rb の場合、RbTcO₄ と比較して約+10%となる。

表 5.14 Cs 化合物等の融解エンタルピー

試料	融解熱(kJ/mol)		
CsTcO ₄	35		
RbTcO ₄	31		
CsReO ₄	34	34	
RbReO ₄	-	34	
Cs ₂ MoO ₄			30
文献	4	5	14

(2) 乾固物の物性値

乾固物の物性値（密度、比熱容量、熱伝導率）が必要である。現状では模擬廃液乾固物について 400°Cまで加熱して作製した場合の値が存在する⁸⁾。なお、熱伝導率は 600°Cまで加熱した模擬乾固物の測定報告がある¹⁵⁾。

TG-DTA 試験の結果を参考に 400°C以上の温度範囲での現象を考えると、500°C到達時に大半の脱硝反応が終了するため、比熱容量及び熱伝導率の測定の際、重量変化はないと考えられる。よって、500°Cまで加熱した乾固物の物性測定は 400°Cまでの方法で可能であると考えられる⁸⁾。密度は乾固物試料を常温でのガス膨張法で測定する。比熱容量は断熱連続法で測定する。熱伝導率は熱拡散率、比熱容量及びかさ密度の積として得るが、この熱拡散率をレーザーフラッシュ法で測定する。

約 600°C以上では Cs 化合物等の融解が発生しても以下の方法で可能であると考えられる。密度は常温でガス膨張法による測定が可能である。ただし、試料を作製する際の最高温度や加熱時間によって試料中の Cs 等の残存量が変動する可能性があるため、試料中の Cs 等の残存量を把握する必要がある。比熱容量は CsReO₄ 等の揮発が顕著に発生しない温度までであれば、断熱連続法により可能である。熱伝導率については、測定中に Cs 化合物等の融解が起きても熱線法による熱伝導率測定が可能である。

5.3.3 適用可能な解析モデルの調査・検討

MELCOR は米国原子力規制委員会（U.S. Nuclear Regulatory Commission）が開発した原子炉の過酷事故解析コードである^{16, 17)}。蒸発乾固事故については、MELCOR で考慮できない箇所を別途開発した解析コード（沸騰乾固模擬ツール、SCHERN）を組み合わせる解析を行っている¹⁸⁻²⁰⁾。よって、MELCOR について乾固物温度解析に適用可能か調査を行った。

まず、乾固物の温度上昇に伴い、CsTcO₄、Cs₂MoO₄等の揮発が起きると予想されるため、これらの揮発について確認した。MELCOR では Cs 等の揮発のモデルが整備されており、Cs₂MoO₄は整備済みのデータに含まれている。Cs₂MoO₄の揮発の場合、以下の式のとおりである。

$$\log p \text{ (mmHg)} = -13600 / T + 8.895 \text{ (600 K} < T < 1229.5 \text{ K)}$$

$$\log p \text{ (mmHg)} = -12100 / T + 7.675 \text{ (} T > 1229.5 \text{ K)}$$

CsTcO₄などの整備されていない物質については、利用者がデータを入力することができる。CsTcO₄の代替として CsReO₄を使用し Cs₂MoO₄同様の式で CsReO₄の揮発をモデル化する場合、真空熱天秤による蒸気圧測定²¹⁾を行い、その測定結果を用いて整備する方法が考えられる。

図 5.12 のように乾固物、セル貯槽及びセル壁面を考慮する場合、構造材料の SUS304 及

びコンクリートの物性値（密度、比熱容量、熱伝導率）は整備されている。乾固物の物性値（密度、比熱容量、熱伝導率）については整備されていないものの、入力して使用することが可能である。

乾固物温度分布への適用を検討したところ、整備されているデータが多く、不足しているデータを補うことで乾固物への適用が可能であると考えられる。

5.4. 本章の総括

Cs 化合物等の移行挙動を把握するために必要な試験条件を検討して試験を実施した結果、検討した条件下での試験の実現性を確認することができた。試験で得られた結果を以下にまとめる。

- ・ 模擬乾固物の場合、800℃～1350℃で重量減少が発生することを確認し、この重量減少が Cs₂MoO₄ 等の揮発であると推定した。
- ・ 模擬乾固物を 1000℃で加熱した際の放出元素を確認したところ、Cs、Mo 及び Rb であったことから、Cs₂MoO₄ 及び Rb₂MoO₄ の揮発と考えられる。
- ・ Re 添加模擬乾固物の場合、800℃～1350℃だけでなく 600℃～800℃でも重量減少が発生することを確認し、600℃～800℃の重量減少が CsReO₄ 等の揮発であると推定した。
- ・ Re 添加模擬乾固物を 800℃で加熱した際の放出元素を確認したところ、Cs、Re 及び Rb であったことから、CsReO₄ 及び RbReO₄ の揮発と考えられる。
- ・ Cs 化合物等の LPF は移行経路内壁温度の低下に伴い減少する結果となった。これは、温度低下に伴いエアロゾル生成量が増加したためである。

乾固物の温度挙動を把握するために、既往の研究における解析モデルの改良（物性値データの取得を含む。）が必要と考えられる事項を整理した。検討内容を以下に示す。

- ・ 解析モデルの体系の変更案を検討した。
- ・ より高温の乾固物の物性値測定手法を検討した。
- ・ 乾固物温度分布解析に適用可能な解析モデルの調査・検討を行った。

5.5. 参考文献

- 1) Hardy CJ, Field BO, The Volatility of Nitrates and Nitrites of the Alkali Metals. J Chem Soc. 1963:5130-5134.
- 2) Lide DR. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90th ed. Boca Raton (FL): CRC Press; 2009.
- 3) Samant MS, Dharwadkar SR, Phadnis AB, et al., Thermoanalytical investigation on the solid state synthesis of pure zirconium molybdate (ZrMo₂O₈). Mater Chem Phys. 1993;35:120-125.
- 4) Langowski MH, Darab JG, Smith PA. Volatility Literature of Chlorine, Iodine,

- Cesium, Strontium, Technetium, and Rhenium; Technetium and Rhenium Volatility Testing. Richland (WA): Pacific Northwest National Laboratory (US); 1996. (PNNL-11052).
- 5) Lukas W, Gaune-Escard M. Temperatures and enthalpies of melting of alkali-metal perhenates. *J Chem Thermodyn.* 1982;14:593-597.
 - 6) F. Baumgärtner, J. Heitz, K. Krebs, et al. "Investigation of the volatilisation behaviour of fission products from high level waste at temperature up to 1100°C," *Nukleare Entsorgung*, 3, pp.291-321 [GERMAN] (1986).
 - 7) Cains PW, Yewer KC, Waring S. Volatilization of Ruthenium, Caesium and Technetium from Nitrate Systems in Nuclear Fuel Processing and Waste Solidification. *Radiochimica Acta.* 1992;56:99-104.
 - 8) 日本原子力研究開発機構, 「平成 31 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」 (2020).
 - 9) 齋藤 安俊, 物質科学のための熱分析の基礎, 共立出版 (1990).
 - 10) Kodama T, Kinuhata H, Shibata Y, et al. Boiling and drying accident of high-level liquid waste in a reprocessing plant: Examination of the NO₂ and NO generation using the simulated waste. *J Nucl Sci Technol.* 2020;57:1101-1110.
 - 11) Kim D, Kruger AA. Volatile species of technetium and rhenium during waste vitrification. *J Non Cryst Solids.* 2018;481:41-50.
 - 12) 吉田 一雄他, 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での FP 硝酸塩の脱硝に伴い発生する NO_x の化学的挙動解析, *日本原子力学会和文論文誌*, **18**(2), 69-80 (2019).
 - 13) Backman U, Lipponen M, Auvinen A et al. Ruthenium Behaviour in Severe Nuclear Accident Conditions Final Report. Finland; 2004. (NKS-100).
 - 14) Yamawaki M, Oka T, Yasumoto M, et al. Thermodynamics of vaporization of cesium molybdate by means of mass spectrometry. *J Nucl Mater.* 1993;201:257-260.
 - 15) F. Baumgärtner, F. Heil. "The thermal conductivity of a HAW-salt-cake in the temperature range from 150 to 800°C," *Nukleare Entsorgung*, 1, pp.309-315 [GERMAN] (1981).
 - 16) MELCOR Computer Code Manuals Vol. 1: Primer and Users' Guide Version 2.2.9541 2017. Albuquerque (NM): Sandia National Laboratories (US); 2017. (SAND2017-0455 O).
 - 17) MELCOR Computer Code Manuals Vol. 2: Reference Manual Version 2.2.9541 2017. Albuquerque (NM): Sandia National Laboratories (US); 2017. (SAND2017-0876 O).
 - 18) 吉田 一雄他, 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での NO_x の化学挙動を考慮

- した Ru の移行挙動解析, JAEA-Research 2021-005, (2021).
- 19) 石川 淳他, 再処理廃液の沸騰乾固模擬ツールの開発, 日本原子力学会和文論文誌, **12(2)**, 165-174 (2013).
 - 20) 吉田 一雄他, 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での化学的挙動解析プログラム解説書, JAEA-Data/Code 2021-008, (2021).
 - 21) 八田一郎, 最新熱測定 : 基礎から応用まで: アグネ技術センター; 2003.

6. 蒸発乾固事象を対象とした事象進展解析コードの整備に向けた課題の分析

6.1. 概要

蒸発乾固事象を対象とした総合的な事象進展解析コードを整備するためには、廃液の沸騰から乾固までの各段階で生じる項目に着目した実験データの取得とモデル化が重要と考えられる。既往の研究成果等における事象進展解析モデルの整備状況を踏まえ、解析コードを整備する上での課題、課題解決に必要な試験データ等について分析した。

分析にあたり、貯槽内で発生する事象（6.2節）、移行経路で発生する事象（6.3節）及び影響緩和策由来の事象（6.4節）の3つに分けて整理した。

6.2. 貯槽内で発生する事象の整理

表 6.1 に貯槽内で発生する事象を整理して示す。蒸発乾固事故では高レベル濃縮廃液の性状が事象進展に伴い液体から固体となる。また、Ru 等の放射性物質の放出挙動も事象進展に伴い変動する。したがって、これらの要素を基に事象進展段階を①未沸騰状態、②沸騰初期、③沸騰晩期(1)、④沸騰晩期(2)、⑤乾固初期、⑥乾固晩期、⑦乾固後の温度上昇段階(1)及び⑧乾固後の温度上昇段階(2)と区分することにした。

①非沸騰状態は沸騰開始前までの段階であり、104℃未満で廃液の硝酸濃度は廃液の初期条件と同様に約 2 mol/L で推移するものと考えた。この段階では、溶液量はほぼ不変であり、放射性物質の放出は攪拌・計装空気への飛沫同伴による微量なものである。②沸騰初期は 104℃～120℃で硝酸濃度は 2～6 mol/L 程度と考えた。この段階では、沸騰での蒸気発生に伴い飛沫同伴による放射性物質放出量が増加する。また、ガス状 Ru 放出が開始する可能性があるが、2章で検討しているように廃液中の亜硝酸イオンによって抑制される可能性がある。沸騰が継続すると廃液中で硝酸の濃縮が進む。この段階を沸騰晩期(120℃～170℃)と分類し、想定する硝酸濃度により2領域に細分化した。③沸騰晩期(1)は硝酸濃度が 6～8 mol/L 程度と考えた。この段階からガス状 Ru の放出が始まり放出される放射性物質の大半は Ru となる。また、廃液中に HTcO₄として存在していた Tc が揮発性を有する Tc₂O₇に変化し放出される可能性がある。④沸騰晩期(2)は硝酸濃度が 8 mol/L 以上と考えた。自由水・硝酸がほぼ消失し、NO_xの放出量が増加し始める。

事象がさらに進展すると乾固段階に推移する。⑤乾固初期は 170℃～220℃と考えた。この段階では、ガス状 Ru の放出が低下する。乾固物に含まれる硝酸塩の分解に伴う NO_x、水蒸気及び硝酸蒸気が発生する。⑥乾固晩期は 220℃～270℃（または～300℃）と考えた。この段階では、乾固物中の硝酸ニトロシルルテニウムが分解し、ガス状 Ru と NO_xが発生する。その他の FP 元素の硝酸塩の分解も継続する。この段階で硝酸ニトロシルルテニウムの分解反応は終了する。⑦乾固後の温度上昇段階(1)は 270℃（または～300℃）～550℃である。Ru 以外の FP 元素の硝酸塩の分解が継続し、それに伴う NO_xの放出も継続する。一つ前の⑥段階で Ru は非揮発性の RuO₂に変化していることに加えて、この段階では準揮発性元素である Cs や Rb の放出はまだ生じないと考えられるため、この段階では放射性物質

の顕著な放出は生じないものとする。最後に、⑧乾固後の温度上昇段階(2)は550℃以上と考える。この段階では、5章で述べたようにCsやRb等の準揮発性元素の放出が開始する。また、Tcが共存すると過テクネチウム酸塩(CsTcO₄及びRbTcO₄)を形成することで、Tcが存在しない場合と比べてこれら元素の放出開始温度が大幅に低下する可能性がある。

表6.1に重要と考えられる事象を挙げ、その事象の中で評価項目及び変数も記載した。表中の○は、着目した各事象及び評価項目が対応すると考えられる事象進展段階に付した。例えば、自由水の蒸発に伴う硝酸濃縮では硝酸濃度を評価する。③沸騰晩期(1)まではこれを考慮する必要があるが、④沸騰晩期(2)以降は自由水・硝酸の存在がないため、考慮する必要がない。事象としては、廃液・乾固物温度上昇、自由水の蒸発に伴う硝酸濃縮、水蒸気の発生、硝酸蒸気の発生、飛沫同伴によるミスト/エアロゾルの発生、水の蒸発・加熱・酸濃度上昇に伴う沈殿の発生、ガス状Ruの発生、その他準揮発性元素(Cs、Tc等)の発生、化学平衡+放射線分解により生成した亜硝酸イオンによる揮発性Ruの発生の抑制、化学平衡+放射線分解による硝酸由来亜硝酸イオン・NO_xの発生量と揮発量、硝酸塩・錯体の熱分解+放射線分解に伴う亜硝酸イオン・NO_xの発生量と揮発量及び廃液・乾固物の物性変化を挙げている。

各項目で現象のモデル化に必要と考えられる項目を記載した。なお、これまで実施してきた蒸発乾固事故評価に対する研究との関連を明示するために、原子力機構が、これまで主に原子力機構において一部でも検討に着手していると考えられる項目を朱記している。黒字部分についても、RuO₄自体の化学的特性など、これまで研究されている項目も含まれており、場合によっては朱記した各項目と研究内容の範囲が重なっているものと考えられる。したがって、表中の朱記の有無については、絶対的なものではなく、便宜上、あくまでも原子力機構が相対的な判断に基づき行ったものである。後述の表6.2及び表6.3も同様の判断に基づき朱記している。

1) 廃液・乾固物の温度上昇

廃液・乾固物の温度上昇については、解析例が報告されている^{1,2)}。JAEAが開発した沸騰乾固模擬ツール³⁾は廃液温度の計算を含んでいる。乾固物については、5.3節で述べたように、現状ではCsTcO₄等の融解・揮発や物性値の変化等、400℃以上での現象について考慮していないため、改良する必要があると考えられる。

2) 硝酸濃度

沸騰乾固模擬ツール³⁾は廃液沸騰時の水及び硝酸の蒸発速度を計算している。これにより、下記の水蒸気発生速度及び硝酸蒸気発生速度と合わせて廃液の濃縮を計算できる。

3) 水蒸気発生速度（自由水由来）

沸騰乾固模擬ツール³⁾の計算対象となっている。

4) 水蒸気発生速度（結晶水・錯体由来）

硝酸塩水和物または硝酸塩錯体に含まれる水から発生する水蒸気発生については、現状の解析手法では考慮していない。実験的にこの段階で発生する凝縮液を回収して分析している⁴⁾段階でとどまっている。

5) 硝酸発生速度（自由硝酸由来）

自由水由来の水蒸気発生速度と同様に、沸騰乾固模擬ツール³⁾の計算対象となっている。

6) 硝酸発生速度（錯体・塩由来）

硝酸塩錯体または硝酸塩から発生する硝酸の発生は、窒素酸化物の化学的挙動解析モデル⁵⁾中において $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の反応による生成で考慮している。

7) ミスト・エアロゾル発生速度（粒子個数密度）

沸騰中に発生する飛沫の粒子個数密度は報告されている⁶⁾。

8) 事象進展に伴うミスト・エアロゾル化学組成変化

飛沫として放出されたミスト・エアロゾルに含まれる物質の化学組成については、廃液に含まれる硝酸塩であると考えられるが、その経時変化については報告がない。

9) 事象進展に伴うミスト・エアロゾル粒径分布の変化

放出されたミストが乾燥して形成されたエアロゾル粒径分布が測定されている⁶⁾。このエアロゾル粒径分布を基に、元のミストの粒径分布を計算している⁶⁾。

10) 加熱履歴（事象進展速度）と飛沫同伴による物質移行量の関係

加熱出力をパラメータとして難揮発性元素（Cs、Nd）の積算移行割合が測定されているが、飛沫同伴による移行量に変化がなかった⁶⁾。

11) 事象進展に伴う液相組成の変化

沸騰乾固模擬ツールでは、廃液中の塩の量を考慮しているため、事象進展に伴う濃縮は計算可能である³⁾。

12) 事象進展に伴う固相組成の変化

解析例¹⁾では、廃液に含まれる元素を13群に分け、アレニウス型のモデルで各群の分解反応を計算している。それとは別に、加熱した模擬廃液乾固物の分析をし、一部の元素は分解温度の推定を行っている⁷⁾。また、5章に示したように、実廃液では CsTcO_4 及び RbTcO_4

の生成も考えられる。

13) 事象進展に伴う沈殿量の変化

各廃液温度・廃液濃縮度での沈殿量、固液比経時変化については、現状では想定していない。

14) 沈殿発生に至る反応機構（モリブデン酸ジルコニウムの形成機構など）

モリブデン酸ジルコニウム等の沈殿生成について既往の報告があり⁸⁾、温度条件等について調査されている。

15) ガス状 Ru の発生速度

沸騰状態におけるガス状 Ru の発生速度については、提案された式⁹⁾がある。

16) ガス状 Ru の化学形

廃液から放出されるガス状 Ru は RuO₄ または硝酸ニトロシルルテニウムといわれている。

17) 加熱履歴（事象進展速度）とガス状 Ru 発生総量の関係

約 1 時間程度の試験だけでなく⁶⁾、約 40 時間で模擬廃液を 120℃から 400℃まで加熱した試験も行われている¹⁰⁾。

18) ガス状 Ru の発生に至る反応機構

活性硝酸による硝酸ニトロシルルテニウムの酸化により RuO₄ が生成するとの仮説がいわれている¹¹⁾。

乾固した硝酸ニトロシルルテニウムからのガス状 Ru の発生は Kato が仮説を提案している¹²⁾。

19) Ru 以外のその他揮発性元素（Cs、Tc 等）の発生

5 章で述べたように、CsTcO₄ 及び RbTcO₄ を生成して揮発する可能性があるため、Tc の代替物質として Re を使用して ARF を調査したところ、Re とほぼ同量の Cs が揮発する結果が得られている。ガス状 Cs 化合物等の発生速度等を明らかにする必要がある。

20) 化学平衡及び放射線分解により生成した亜硝酸による揮発性 Ru の発生の抑制に関する定量的評価

Yoshida が沸騰初期における亜硝酸による揮発性 Ru の発生の抑制効果を報告している¹³⁾。

21) 亜硝酸による揮発性 Ru の発生の抑制に係る反応機構

硝酸による硝酸ニトロシルルテニウムの酸化を亜硝酸が抑制していると考えられるものの、反応機構は明らかになっていない。

22) 廃液中の亜硝酸濃度

2 章で述べたように、廃液中亜硝酸生成速度とその経時変化について、把握する必要がある。

23) 廃液からの気相への亜硝酸-NO_x 放出速度

特に沸騰中は亜硝酸が分解し NO_x が気相へ放出されるため、放出速度を評価できるようにする必要がある。

24) 乾固物からの気相への NO_x 放出速度

模擬廃液乾固物からの NO_x 放出速度は測定例がある⁷⁾。NO と NO₂ を分別していないため、トータルの NO_x 放出速度である。

25) 乾固物から発生する NO_x の化学種、発生量、発生速度

Kodama ら¹⁴⁾は模擬廃液乾固物からの NO 発生速度及び NO₂ 発生速度を報告している。

26) 事象進展に伴う廃液・乾固物の物性変化

模擬廃液の粘性について報告されている⁶⁾。

乾固物については 4 章で述べたように、400°C までの密度、比熱容量及び熱伝導率が報告されている。

表 6.1 貯槽内で発生する事象の整理

事象	No.	評価項目, 変数	事象発生段階								現象のモデル化に必要と考えられる項目 (未記は一部でも検討に着手している項目)		
			非沸騰状態 (104°C未満, 硝酸2mol/L)	沸騰初期 (104°C-120°C, 硝酸2-6mol/L)	沸騰晩期(1) (140°C-170°C, 硝酸6-8mol/L)	沸騰晩期(2) (140°C-170°C, 硝酸8mol/L以上)	乾固初期 (170°C-220°C)	乾固晩期 (220°C- 270(300)°C)	乾固後の温度上 昇段階(1) (270(300)°C- 550°C)	乾固後の温度上 昇段階(2) (550°C以上)			
貯槽内 発生事象	廃液・乾固物温度上昇	1 温度	-	-	-	-	-	-	-	-	-	廃液温度、乾固物温度経時変化	
	自由水の蒸発に伴う硝酸濃縮	2 硝酸濃度	○	○	○	-	-	-	-	-	-	加熱中の廃液の硝酸濃度経時変化	
	水蒸気の発生	3 水蒸気発生速度(自由水由来)	○	○	○	-	-	-	-	-	-	各液温度での水蒸気発生速度経時変化	
		4 水蒸気発生速度(結晶水・錯体由来)	-	-	-	○	○	○	○	○	○	乾固物の分解により発生する水蒸気の発生速度経時変化	
	硝酸蒸気の発生	5 硝酸発生速度(自由硝酸由来)	○	○	○	-	-	-	-	-	-	各液温度での硝酸蒸気発生速度経時変化	
		6 硝酸発生速度(錯体・塩由来)	-	-	-	○	○	○	○	○	○	乾固物の分解により発生する硝酸の発生速度経時変化	
	飛沫同伴によるミスト/エアロソルの発生	7 ミスト・エアロソル発生速度(粒子個数密度)											各液温度・廃液濃縮度での飛沫同伴によるミスト・エアロソル発生速度経時変化、 粒子個数密度 各液温度・廃液濃縮度での飛沫同伴により発生するミスト・エアロソルの化学組成とその経時変化 各液温度・廃液濃縮度での飛沫同伴により発生するミスト・エアロソルの粒径分布とその経時変化 異なる加熱時間(沸騰継続時間)とミスト・エアロソルによる物質移行量の関係
		8 事象進展に伴うミスト・エアロソル化学組成変化	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	
		9 事象進展に伴うミスト・エアロソル粒径分布の変化											
		10 加熱履歴(事象進展速度)と飛沫同伴による物質移行量の関係											
	水の蒸発・加熱・酸温度上昇に伴う沈殿の発生	11 事象進展に伴う液相組成の変化	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	各液温度・廃液濃縮度での液相の化学組成(元素比、各元素の化学形)の経時変化
		12 事象進展に伴う固相組成の変化	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	各液温度・廃液濃縮度での固相の化学組成(元素比、各元素の化学形)の経時変化
		13 事象進展に伴う沈殿量の変化	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	各液温度・廃液濃縮度での沈殿量、固液比経時変化
		14 沈殿発生に至る反応機構(モリブデン酸ジルコニウムの形成機構など)											-
	ガス状Ruの発生	15 ガス状Ruの発生速度											廃液加熱に伴う、各液温度・廃液濃縮度でのガス状Ruの発生速度経時変化
		16 ガス状Ruの化学形											廃液から発生するガス状Ruの化学構造
		17 加熱履歴(事象進展速度)とガス状Ru発生総量の関係	-	○	○	○	-	○	-	-	○	-	各加熱条件でのガス状Ruの発生量経時変化
		18 発生に至る反応機構											-
	その他揮発性元素の発生(Cs、Te等) Te半原子放射線分解により生成した亜硝酸による揮発性Ruの発生	19 Ru以外の化学種について、15~18の評価を行う	-	-	○	○	-	-	-	-	-	○	蒸発乾固時のCs、Teの放出割合
		20 有るのか。あるならどれくらいか。	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	亜硝酸添加時のガス状Ru発生速度
		21 効果ありならばその反応機構											-
	化学平衡+放射線分解による硝酸由来亜硝酸・NOxの発生量と揮発量	22 廃液中の亜硝酸濃度	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	廃液中亜硝酸生成速度とその経時変化
		23 廃液からの気相への亜硝酸・NOx放出速度											廃液からの気相への亜硝酸放出速度とその経時変化
	硝酸塩・錯体の熱分解+放射線分解に伴う亜硝酸・NOxの発生量と揮発量	24 乾固物からの気相へのNOx放出速度											乾固物からの気相へのNOx放出速度とその経時変化
		25 発生するNOxの化学種、発生量、発生速度											乾固物の温度、昇温速度と発生量、発生速度ととの定量的関係
	廃液・乾固物の物性変化	26 事象進展に伴う変化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	廃液の粘性、密度、乾固物の密度、熱伝導率

6.3. 移行経路内で発生する事象の整理

表 6.2 に移行経路内で発生する事象を整理して示す。着目している箇所が移行経路内であるから、壁面温度の上昇や移行経路内での水蒸気及び硝酸蒸気の凝縮等を対象とする。事象としては、壁面温度の上昇、気相温度の上昇、気相組成の変化、蒸気凝縮の発生（硝酸/水）、凝縮液へのガス状 Ru の移行、気相組成変化に伴うガス状 Ru の化学形変化（熱分解）、気相中成分（水・硝酸・Ru）由来のエアロゾルの形成、ミスト/エアロゾルの経路中の移動現象、ガス状 Ru の経路表面との化学反応による沈着及び壁面材料へ沈着・凝縮液へ溶解した Ru の加熱による再揮発を挙げている。

1) 壁面温度の上昇

移行経路の壁面温度の上昇については、解析で考慮している¹⁾。

2) 気相温度の上昇

解析例^{1, 15)}で示されているように、移行経路の気相温度も考慮している。

3) 気相組成の変化

JAEA が開発した SCHERN で窒素酸化物の組成を解析可能にした⁵⁾。

4) 凝縮液量

同上の SCHERN により凝縮液量を解析可能である⁵⁾。

5) 凝縮液の硝酸濃度

凝縮液の硝酸濃度も SCHERN により解析可能である⁵⁾。

6) 各組成の凝縮液への Ru 吸収速度

4 章で示したように、亜硝酸の存在が RuO₄ の凝縮液への物質移動に対して大きく影響することを示唆する結果が得られている。

7) 各凝縮液組成の溶液中の Ru の化学形

4 章で示したように、RuO₄ は液相に反応吸収され、ニトロシルルテニウム等水溶性の成分に化学形を変化させる。

8) 各気相条件での化学形・物理形変化速度

3 章で示したように、気相条件により Ru の化学形変化挙動が異なる。

9) RuO₄の放射線分解

SUS 片に沈着した RuO₂ が空気雰囲気中の放射線場において RuO₄ となることが報告されている¹⁶⁾。

10) 各気相条件での化学形・物理形変化の生成物

RuO₄ の分解生成物は RuO₂ であると考えられる^{17, 18)}。

11) エアロゾル量

水蒸気及び硝酸蒸気由来のミスト量については解析例が報告されている¹⁵⁾。Ru 由来のエアロゾル量については、貯槽から放出される保守的な仮定をした解析が行われている¹⁾。

12) エアロゾル化学形・組成

水蒸気、硝酸蒸気及び NO_x 由来のミストについては、液相と同様の組成として解析している⁵⁾。Ru については、RuO₄ のミストへの溶解に伴い、硝酸ニトロシルルテニウムとなると仮定して解析している。一方、RuO₄ の分解による RuO₂ エアロゾルについては、現状の解析では気相に移行した RuO₄ が瞬時に RuO₂ に分解すると仮定している¹⁾。気相組成等の条件で RuO₄ の分解反応が変わると考えられるため^{2, 17, 18)}、モデル化して解析に導入する必要がある。

13) エアロゾル粒径分布

比較的低温で水蒸気同伴条件での Ru エアロゾルの粒径分布が測定されている²⁾。

14) 熱泳動による固相、液相への移行量

解析で MELCOR を使用しているため¹⁾、熱泳動によるエアロゾルの移行挙動は MELCOR に使用されているモデルに従う^{19, 20)}。

15) 移行中のエアロゾル化学組成変化

水蒸気、硝酸蒸気及び NO_x 由来のミストについては、液相と同様の組成として解析している⁵⁾。ミスト中の Ru は硝酸ニトロシルルテニウムで、再度の RuO₄ の生成はないとしている。RuO₂ エアロゾルについては、化学形は変化しないものとして解析している¹⁾。

16) 移行中のエアロゾル物性変化

ミスト・エアロゾルの粒径分布のうち、水蒸気同伴条件での RuO₂ エアロゾルの経時変化について測定されている²⁾。

- 17) コンクリート、ペイント材等への沈着速度
実験及び解析ともに報告例はない。

- 18) 事象進展に伴うコンクリート・ペイント材等の化学変化と Ru 沈着への影響
実験及び解析ともに報告例はない。

- 19) 事象進展に伴うコンクリート・ペイント材等への沈着化学形
実験及び解析ともに報告例はない。

- 20) 液→気の発生条件と発生速度、発生機構
移行経路内の凝縮液に溶解した Ru の再揮発は現状で考慮されていない。

- 21) 固→気の発生条件と発生速度、発生機構
移行経路内に固体として沈着した Ru からの Ru の再揮発は現状で考慮されていない。

表 6.2 移行経路内で発生する事象の整理

	事象	No.	評価項目	事象発生段階							現象のモデル化に必要と考えられる項目 (未記は一部でも検討に着手している項目)		
				非沸騰状態 (104°C未満、 硝酸2mol/L)	沸騰初期 (104°C-120°C、 硝酸2-6mol/L)	沸騰晩期(1) (140°C-170°C、 硝酸6-8mol/L)	沸騰晩期(2) (140°C-170°C、 硝酸8mol/L以上)	乾固初期 (170°C-220°C)	乾固晩期 (220°C- 270(300)°C)	乾固後の温度上 昇段階(1) (270(300)°C- 550°C)		乾固後の温度上 昇段階(2) (550°C以上)	
移行経路内 発生事象	壁面温度の上昇	1	壁面温度	○	○	○	○	○	○	○	○	実験装置壁面温度の経時変化	
	気相温度の上昇	2	気相温度	○	○	○	○	○	○	○	○	実験装置内気相温度の経時変化	
	気相組成の変化	3	気相組成	○	○	○	○	○	○	○	○	移行経路中の気相組成の経時変化(水蒸気/硝酸 蒸気/Ru/NOx/エアロゾル)	
	蒸気凝縮の発生 (硝酸/水)	4	凝縮液量	-	○	○	○	-	-	-	-	-	移行経路中の凝縮液量の分布
		5	凝縮液の硝酸濃度	-	○	○	○	-	-	-	-	-	各条件毎の凝縮液中の硝酸濃度分布
	凝縮液へのガス状 Ruの移行	6	各組成の凝縮液へのRu吸収速度	-	○	○	○	○	○	○	○	-	様々な濃度の硝酸水溶液へのRuの溶解+化学吸 収速度
		7	各凝縮液組成ごとの溶液中のRuの化学形	-	○	○	○	○	○	○	○	-	諸条件下での凝縮液中のRu化学形
	気相組成変化に伴 うガス状Ruの化学 形変化(熱分解)	8	各気相条件での化学形・物理形変化速度	-	○	○	○	○	○	○	○	○	RuO ₄ ⇌RuO ₂ の変化速度。硝酸蒸気中での新たな ガス状Ruの生成反応がある場合にはその生成速 度
		9	RuO ₄ 放射線分解	-	○	○	○	○	○	○	○	○	放射線照射/非照射条件でのRuO ₄ の分解速度
		10	各気相条件での化学形・物理形変化の生成物	-	○	○	○	○	○	○	○	○	熱分解生成物の化学構造、新規ガス状Ruの化学 構造
	気相中成分(水・硝 酸・Ru)由来のエ アロゾルの形成	11	エアロゾル量	-	○	○	○	○	○	○	○	-	各気相条件下での気相成分由来のエアロゾル生成 速度とその経時(滞留時間)変化
		12	エアロゾル化学形・組成	-	○	○	○	○	○	○	○	-	各気相条件下で新規に生成したエアロゾルの化学 組成とその経時(滞留時間)変化
		13	エアロゾル粒形分布	-	○	○	○	○	○	○	○	-	気相中で新規に生成するエアロゾルの粒径分布
	ミスト/エアロゾル の経路中の移動現 象	14	熱泳動による固相、液相への移行量	-	○	○	○	○	○	○	○	-	ミスト・エアロゾルの固相沈着量、液相への移行量
		15	移行中のエアロゾル化学組成変化	-	○	○	○	○	○	○	○	-	ミスト・エアロゾルの様々な気相条件・滞留時間 での化学組成
		16	移行中のエアロゾルの物性変化	-	○	○	○	○	○	○	○	-	ミスト・エアロゾルの様々な気相条件・滞留時間 での粒径分布
	ガス状Ruの経路表 面との化学反応に よる沈着	17	コンクリート、ペイント材等への沈着速度	-	○	○	○	○	○	○	○	○	ガス状Ruのコンクリート・ペイント剤への沈着速度
		18	事象進展に伴うコンクリート・ペイント材等の化学変化と Ru沈着への影響	-	○	○	○	○	○	○	○	○	硝酸との接触や加熱により化学変化したペイント 剤・コンクリート表面に対するガス状Ruの沈着速度
		19	Ruのコンクリート、ペイント材等への沈着化学形	-	○	○	○	○	○	○	○	○	壁面材料へ沈着したRuの化学形
	壁面材料へ沈着・ 凝縮液へ溶解した Ruの加熱による再 揮発	20	液一気の発生条件と発生速度、発生機構	-	○	○	○	○	○	○	○	○	Ruの溶解した硝酸溶液の加熱によるガス状Ruの 発生速度
		21	固一気の発生条件と発生速度、発生機構	-	○	○	○	○	○	○	○	○	Ruが沈着した様々な壁面材料の加熱によるガス状 Ruの発生速度

6.4. 影響緩和策由来の事象の整理

表 6.3 に影響緩和策由来の事象を整理して示す。事象としては、飛沫同伴によるミストの発生、酸濃度低下、冷却による沈殿生成、ガス状 Ru の発生への影響、難揮発性元素の放出、HEPA フィルタによる Ru 捕集及びスプレーによる放射性物質除去を挙げている。

1) ミスト・エアロゾル発生量と注水量、注水速度、注水時の濃縮度、温度の関係

沸騰初期～乾固後の温度上昇段階(2)までを対象に、模擬廃液または模擬廃液乾固物への注水試験を行っている²⁾。注水時の乾固物温度及び元素によって挙動が変化することが報告されている。

2) ミスト・エアロゾルの化学組成と注水量、注水速度、注水時の濃縮度、温度の関係

注水試験後の模擬乾固物と水の混合物を分析し、Cs 等の溶解割合を得ている²⁾。溶解挙動からミスト中の化学組成を推定できる。

3) 沈殿発生量と注水量、注水速度、注水時の廃液濃縮度、温度の関係

沸騰初期での注水による酸濃度低下または冷却による沈殿生成は報告されていない。

4) 沈殿の化学組成と注水量、注水速度、注水時の濃縮度、温度の関係

注水による酸濃度低下または冷却により生成した沈殿の化学組成等は報告されていない。

5) ガス状 Ru 発生量と注水量、注水速度、注水時の廃液濃縮度、温度の関係

沸騰晩期及び乾固晩期で注水した際の Ru 発生量について報告されている²⁾。この際、注水速度をパラメータとしている。

6) 注水時乾固物温度、注水量、注水速度との関係

注水速度をパラメータとした試験を行っており、注水時の乾固物温度の上昇に伴い Cs の放出量は増加する²⁾。一方で、他の難揮発性元素 (Nd、Ba) の放出は低下することが明らかになっている。

7) 放出元素の化学的性質との関係

注水開始時の乾固物温度が高くなるにつれて、注水中における Ru、Nd、Ba の放出割合が急激に低下することが明らかになっている²⁾。乾固物中での化学形の水溶性が低下すると同様に放出割合が低下している。

8) 注水による乾固物温度変化

注水速度が速いほど冷却が進むと報告されている²⁾。

9) Ru の捕集効果

蒸発乾固事故条件を想定した HEPA フィルタによる Ru 捕集効果は報告例がない。

10) 蒸気負荷によるフィルタへの影響

HEPA フィルタに水を負荷した場合のフィルタ性能について報告がある²¹⁾。

11) スプレーによるエアロゾルの除去効果

既往の報告では、スプレー塔を使用してエアロゾルの DF を測定している²²⁾。

12) スプレーによる気体状 Ru の除去効果

同上の報告で、スプレー塔を使用して気体状 Ru の DF を測定している²²⁾。

表 6.3 影響緩和策由来の事象の整理

	事象	No.	評価項目	事象発生の段階						現象のモデル化に必要と考えられる項目 (赤記は一部でも検討に着手している項目)			
				非沸騰状態 (104°C未満, 硝酸2mol/L)	沸騰初期 (104°C-120°C, 硝酸2-6mol/L)	沸騰晩期(1) (140°C-170°C, 硝酸6-8 mol/L)	沸騰晩期(2) (140°C-170°C, 硝酸8mol/L以上)	乾固初期 (170°C-220°C)	乾固晩期 (220°C- 270(300)°C)		乾固後の温度上 昇段階(1) (270(300)°C- 550°C)	乾固後の温度上 昇段階(2) (550°C以上)	
影響緩和策由来の事象	飛沫同伴によるミストの発生	1	ミスト・エアロゾル発生量と注水量、注水速度、注水時の濃縮度、温度の関係	-	○	○	○	-	-	-	-	異なる注水条件下でのミスト発生量と経時変化	
		2	ミスト・エアロゾルの化学組成と注水量、注水速度、注水時の濃縮度、温度の関係	-	○	○	○	-	-	-	-	異なる注水条件下で発生するミストの化学組成とその経時変化	
	酸濃度低下、冷却による沈殿生成	3	沈殿発生量と注水量、注水速度、注水時の廃液濃縮度、温度の関係	-	○	-	-	-	-	-	-	異なる注水条件下での沈殿量とその経時変化	
		4	沈殿の化学組成と注水量、注水速度、注水時の廃液濃縮度、温度の関係	-	○	-	-	-	-	-	-	異なる注水条件下で発生する沈殿の化学組成とその経時変化	
	ガス状Ruの発生への影響	5	ガス状Ru発生量と注水量、注水速度、注水時の廃液濃縮度、温度の関係	-	-	○	○	○	○	-	-	異なる注水条件下でのガス状Ruの発生速度とその経時変化	
		6	注水時乾固物温度、注水量、注水速度との関係	-	-	-	-	○	○	○	○	異なる注水条件下での難揮発性元素放出の経時変化	
	難揮発性元素の放出	7	放出元素の化学的性質との関係	-	-	-	-	○	○	○	○	放出元素化合物の化学形と水溶性との関係整理	
		8	注水による乾固物温度変化	-	-	-	-	○	○	○	○	乾固物の生成条件と比表面積、細孔容積分布、水の浸透性	
	事故対策有効性	HEPAフィルタによるRu捕集	9	Ruの捕集効果	-	○	○	○	○	○	○	○	ガス状/エアロゾル状Ru組成と捕集効率の関係、HEPAフィルタでの蒸気凝縮との関係
			10	蒸気負荷によるフィルタへの影響	-	○	○	○	○	○	○	○	大量の水蒸気負荷条件下でのHEPAフィルタの健全性
		スプレーによる放射線物質除去	11	スプレーによるエアロゾルの除去効果	-	○	○	○	○	○	○	○	エアロゾルのスプレーによる除去割合
			12	スプレーによる気体状Ruの除去効果	-	○	○	○	○	○	-	-	ガス状Ruのスプレーによる除去割合

6.5. 本章の総括

蒸発乾固事象を対象とした総合的な事象進展解析コードを整備するため、既往の研究成果等における事象進展解析モデルの整備状況を踏まえ、解析コードを整備する上での課題、課題解決に必要な試験データ等について分析した。分析にあたり、貯槽内で発生する事象、移行経路で発生する事象及び影響緩和策由来の事象の3つに分けて整理した。

6.6. 参考文献

- 1) 吉田 一雄他, MELCOR コードを用いた再処理施設の廃液沸騰事象解析, JAEA-Research 2012-026, (2012).
- 2) 日本原子力研究開発機構, 「平成 31 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」 (2020).
- 3) 石川 淳他, 再処理廃液の沸騰乾固模擬ツールの開発, 日本原子力学会和文論文誌, **12**(2), 165-174 (2013).
- 4) Tashiro et al. Radiolytic oxidation of ruthenium oxide deposits. Nucl Technol. 2015;190:207-213.
- 5) 吉田 一雄他, 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での化学的挙動解析プログラム解説書, JAEA-Data/Code 2021-008, (2021).
- 6) 「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).
- 7) 天野 祐希他, 高レベル濃縮廃液中硝酸塩の熱分解に伴う窒素酸化物発生挙動, 日本原子力学会和文論文誌, **14**(2), 86-94 (2015).
- 8) Izumida T, Kawamura F. Precipitates formation behavior in simulated high level liquid waste of fuel reprocessing. J Nucl Sci Technol. 1990;27:267-274.
- 9) 吉田 一雄他, 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故における気相への Ru 移行速度の導出, 日本原子力学会和文論文誌, **13**(4), 155-166 (2014).
- 10) 田代 信介他, 高レベル濃縮廃液の乾固過程におけるルテニウムの放出特性, 日本原子力学会和文論文誌, **14**(4), 227-234 (2015).
- 11) Sasahira A, Kawamura F. Formation Rate of Ruthenium Tetroxide during Nitric Acid Distillation. J Nucl Sci Technol. 1988;25:603-606.
- 12) Kato T, Usami T, Tsukada T, et al. Study on volatilization mechanism of ruthenium tetroxide from nitrosyl ruthenium nitrate by using mass spectrometer. J Nucl Mater. 2016;479:123-129.
- 13) Yoshida R, Amano Y, Yoshida N, et al. Restraint effect of coexisting nitrite ion in simulated high level liquid waste on releasing volatile ruthenium under boiling condition. J Nucl Sci Technol. 2021;58:145-150.
- 14) Kodama T, Kinuhata H, Shibata Y, et al. Boiling and drying accident of high-level

- liquid waste in a reprocessing plant: Examination of the NO₂ and NO generation using the simulated waste. *J Nucl Sci Technol.* 2020;57:1101-1110.
- 15) 吉田 一雄他, 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での NO_x の化学挙動を考慮した Ru の移行挙動解析, *JAEA-Research* 2021-005, (2021).
 - 16) Mun C, Cantrel L. Radiolytic oxidation of ruthenium oxide deposits. *Nucl Technol.* 2008;164:245-254.
 - 17) 日本原子力研究開発機構, 「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」 (2018).
 - 18) 日本原子力研究開発機構, 「平成 30 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」 (2019).
 - 19) MELCOR Computer Code Manuals Vol. 1: Primer and Users' Guide Version 2.2.9541 2017. Albuquerque (NM): Sandia National Laboratories (US); 2017. (SAND2017-0455 O).
 - 20) MELCOR Computer Code Manuals Vol. 2: Reference Manual Version 2.2.9541 2017. Albuquerque (NM): Sandia National Laboratories (US); 2017. (SAND2017-0876 O).
 - 21) 尾崎 誠他, 高性能エアフィルタの苛酷時健全性試験, (IV) 多湿試験, *日本原子力学会誌*, **28**(6), 551-558 (1986).
 - 22) 日本原子力研究開発機構, 「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」 (2017).

7. 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 7.1 に専門部会の委員構成を示す。

表 7.1 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 名誉教授	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 1 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：令和 3 年 7 月 15 日 (木) 10:00～12:00
- ・場所：zoom 会議にて実施
- ・講評：
 - ・亜硝酸濃度は気液平衡の影響も考えられるため、開放系での試験も視野に入れた方が良いと考える。
 - ・物質移動が律速かどうか確認の必要があると考えられる。また、全条件でなくても良いが、攪拌速度を変えて移行速度の違いを確認した方が良いと考えられる。
 - ・Ru 吸収の予備試験の結果について物質移動係数は指標とみているだけで、物質移動が律速していないことが考えられる。硝酸濃度が低いと溶解度で、濃度が高いと分解速度で制御されているようにも見られる。攪拌しないと濃度勾配ができるため、データとしては安定するが、スケールアップする際にどう取り扱うか難しくなるのではないかと。また、攪拌なしの結

果を見てからになると思われるが、水や Ru の供給速度もパラメータになるのではないかと。

- ・ Ru の供給速度についても大小で良いので差を確認した方が良いと考える。また、濃度の途中経過を測定すると、物質移動係数の結果のばらつきが小さくなる可能性がある。

② 第 2 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：令和 3 年 11 月 29 日（月）13:00～15:00
- ・場所：zoom 会議にて実施
- ・講評：
 - ・ γ 線照射試験結果に沈殿が影響しているのならば、イオンクロマトで実施されるように、金属イオンを置換するのも良いかもしれない。
 - ・ Ru の化学吸収の温度依存性の議論は要検討。物質移動は温度の依存性がなく、亜硝酸濃度に依存しているようにも見られる。温度依存性ありにしては変化が小さいように思われた。
 - ・ 白色沈着物について、断熱しても沈着するか確認した方が良いのではないかと。また、どのようなフィルタを使用するかも検討すると良いかもしれない。

③ 第 3 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：令和 4 年 2 月 25 日（金）10:00～12:15
- ・場所：zoom 会議にて実施
- ・講評：
 - ・ γ 線照射試験結果の再現性について、注意して検討する必要がある。
 - ・ 高レベル廃液の組成は処理によって変わってくると思われるため、移行経路のどこに物質があるか、どのような化学形か分かると良いと考える。こういった化学形態のものがどこに存在するのかという情報が得られると、沈着等のデータを追跡できると考えるので試験方法の検討を勧める。