

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

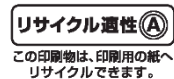
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

令和 2 年 3 月

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

本報告書に関する問合せは、原子力規制庁までお願いします。

この印刷物は再生紙を使用しています



目 次

目 次	i
表リスト	iii
図リスト	iv
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. 気体状 Ru 化合物に由来した Ru エアロゾルの生成挙動の評価	2-1
2.1 概要	2-1
2.2 試験方法	2-1
2.2.1 試験条件	2-1
2.2.2 試験装置	2-3
2.2.3 試験手順	2-3
2.2.4 データの整理方法	2-5
2.3 結果	2-6
2.3.1 Run 1 (90°C, H ₂ O 11000 eq., RH80%)	2-6
2.3.2 Run 2 (90°C, H ₂ O 5500 eq., RH40%)	2-8
2.3.3 Run 3 (60°C, H ₂ O 3400 eq., RH80%)	2-10
2.3.4 Run 4 (60°C, H ₂ O 1700 eq., RH40%)	2-12
2.3.5 Run 5 (30°C, H ₂ O 800 eq., RH80%)	2-14
2.3.6 Run 6 (30°C, H ₂ O 400 eq., RH40%)	2-16
2.3.7 Run 7 (90°C, H ₂ O 5500 eq., RH40%, SMPS 分析あり)	2-18
2.3.8 Run 8 (60°C, H ₂ O 1700 eq., RH40%, SMPS 分析あり)	2-27
2.3.9 Run 9 (30°C, H ₂ O 400 eq., RH40%, SMPS 分析あり)	2-37
2.4 考察	2-47
2.4.1 Ru エアロゾル生成率と温度および水蒸気量の関係	2-47
2.4.2 Ru エアロゾル粒径分布と温度および水蒸気量の関係	2-49
2.4.3 推定される Ru エアロゾルの生成・移行挙動	2-50
2.5 本章の総括	2-50
2.6 参考文献	2-50
3. 蒸気凝縮時の気体状 Ru の液相への移行挙動の把握	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	3-3
3.2.3 試験方法	3-3
3.3 試験結果	3-4
3.3.1 気体状 RuO ₄ の液相移行に対し温度および液相組成が与える影響	3-4
3.3.2 気体状 RuO ₄ の液相移行に対し液相の亜硝酸濃度が与える影響	3-7
3.4 考察	3-10
3.4.1 硝酸や亜硝酸が RuO ₄ の液相への移行に与える影響	3-10
3.4.2 蒸発乾固事故時に Ru の移行挙動に NO ₂ が与える影響	3-10
3.5 本章の総括	3-11
3.6 参考文献	3-11
4. 硝酸-水混合蒸気の凝縮時での気体状 Ru の移行挙動に及ぼす	
NO _x の影響解明に係る実験のデータ整理	4-1
4.1 概要	4-1
4.2 化学挙動解析	4-1
4.2.1 解析対象とする化学反応	4-1
4.2.2 解析対象化学種の濃度の経時変化の模擬	4-4
4.2.3 熱流動解析との連携	4-6
4.3 Ru 気相部移行試験の解析	4-7
4.3.1 試験体系のモデル化	4-7
4.3.2 MELCOR を用いた試験装置内の熱流動解析の概要	4-8
4.3.3 SCHERN を用いた化学挙動解析	4-9
4.4 HNO ₂ 濃度に対する Ru 移行速度の相関と Ru 気液接触試験結果との比較	4-13
4.5 仮想的な実規模再処理施設を対象とした熱流動、 化学挙動及び Ru の移行挙動解析の試行	4-13
4.5.1 Ru 移行速度の組み込み	4-13
4.5.2 仮想的な実規模施設を対象とした試解析	4-14
4.5.3 化学挙動解析結果	4-19
4.6 まとめ	4-21
4.7 参考文献	4-21
5. 高レベル濃縮廃液（模擬廃液）への注水時における放射性物質の移行挙動の把握	5-1
5.1 概要	5-1
5.2 注水試験	5-1
5.2.1 試料及び試験装置	5-1

5.2.2	試験条件	5-4
5.2.3	試験方法	5-4
5.2.4	試験結果及び考察	5-5
5.3	廃液乾固物の温度分布解析	5-13
5.3.1	鉛直方向径方向 2次元解析モデル	5-13
5.3.2	物性値の計算	5-14
5.3.3	境界条件	5-20
5.3.4	解析結果	5-24
5.4	本章の総括	5-27
5.5	参考文献	5-27
6.5	年間のおまとめ	6-1
6.1	研究全体の目的及び実施内容	6-1
6.2	研究展開	6-3
6.3	研究成果のおまとめ	6-7
6.4	参考文献	6-10
7.	外部専門家のレビュー	7-1

表リスト

表 2.1	Ru 気相部エアロゾル移行試験条件(H31)	2-2
表 2.2	SMPS 動作パラメーター	2-4
表 2.3	試験装置内 Ru 分布 (Run 1)	2-7
表 2.4	試験装置内 Ru 分布 (Run 2)	2-9
表 2.5	試験装置内 Ru 分布 (Run 3)	2-11
表 2.6	試験装置内 Ru 分布 (Run 4)	2-13
表 2.7	試験装置内 Ru 分布 (Run 5)	2-15
表 2.8	試験装置内 Ru 分布 (Run 6)	2-17
表 2.9	試験 Run 1- Run 6 における相対湿度とエアロゾル生成率	2-48
表 3.1	Ru 気液接触試験条件	3-1
表 3.2	Ru 気液接触試験装置パラメーター一覧	3-2
表 3.3	温度・液相組成をパラメータとした試験結果比較 (試験 1~7, 14, 15)	3-5
表 3.4	亜硝酸濃度をパラメータとした試験結果比較 (試験 5, 8~14)	3-8
表 4.1	CLPF-3~CLPF-9 の NO ₂ 発生速度の推定結果	4-10
表 4.2	SCHERN による化学挙動解析結果	4-12

表 5.1	模擬廃液の組成	5-2
表 5.2	注水試験条件一覧	5-4
表 5.3	注水中に放出された水の量	5-10
表 5.4	模擬廃液乾固物の比熱	5-17
表 5.5	模擬廃液乾固物の熱拡散率、かさ密度及び熱伝導率	5-19
表 6.1	各研究項目の研究展開	6-4
表 6.2	研究結果のまとめ	6-8
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	Ru 気相部エアロゾル移行試験装置	2-3
図 2.2	反応管内 Ru 分布 (Run 1)	2-7
図 2.3	反応管内 Ru 分布 (Run 2)	2-9
図 2.4	反応管内 Ru 分布 (Run 3)	2-11
図 2.5	反応管内 Ru 分布 (Run 4)	2-13
図 2.6	反応管内 Ru 分布 (Run 5)	2-15
図 2.7	反応管内 Ru 分布 (Run 6)	2-17
図 2.8	SMPS 分析結果(Run 7, 水蒸気のみ)	2-19
図 2.9	SMPS 分析結果(Run 7, Ru 供給開始)	2-19
図 2.10	SMPS 分析結果(Run 7, 2:21~4:42)	2-20
図 2.11	SMPS 分析結果(Run 7, 4:42~7:03)	2-20
図 2.12	SMPS 分析結果(Run 7, 7:03 ~ 9:23)	2-21
図 2.13	SMPS 分析結果(Run 7, 9:23 ~ 11:43)	2-21
図 2.14	SMPS 分析結果(Run 7, 11:43 ~ 14:05)	2-22
図 2.15	SMPS 分析結果(Run 7, 14:05 ~ 16:25)	2-22
図 2.16	SMPS 分析結果(Run 7, 16:25 ~ 18:44)	2-23
図 2.17	SMPS 分析結果(Run 7, 18:44 ~ 21:04, Ru stop)	2-23
図 2.18	SMPS 分析結果(Run 7, 21:04 ~ 23:23)	2-24
図 2.19	SMPS 分析結果(Run 7, 23:23 ~ 25:42)	2-24
図 2.20	SMPS 分析結果(Run 7, 25:42 ~ 28:01)	2-25
図 2.21	SMPS 分析結果(Run 7, 28:01 ~ 30:21)	2-25
図 2.22	SMPS 分析結果(Run 7, 30:21 ~ 32:42)	2-26
図 2.23	SMPS 分析結果(Run 7, 32:42 ~ 35:03)	2-26
図 2.24	SMPS 分析結果(Run 8, 空気のみ)	2-28
図 2.25	SMPS 分析結果(Run 8, 水蒸気のみ)	2-28

図 2.26	SMPS 分析結果(Run 8, 0:00 ~ 2:21, Ru 供給開始)	2-29
図 2.27	SMPS 分析結果(Run 8, 2:21 ~ 4:42)	2-29
図 2.28	SMPS 分析結果(Run 8, 4:42 ~ 7:03)	2-30
図 2.29	SMPS 分析結果(Run 8, 7:03 ~ 9:23)	2-30
図 2.30	SMPS 分析結果(Run 8, 9:23 ~ 11:44)	2-31
図 2.31	SMPS 分析結果(Run 8, 11:44 ~ 14:05)	2-31
図 2.32	SMPS 分析結果(Run 8, 14:05 ~ 16:25)	2-32
図 2.33	SMPS 分析結果(Run 8, 16:25 ~ 18:46)	2-32
図 2.34	SMPS 分析結果(Run 8, 18:46 ~ 21:06, Ru stop)	2-33
図 2.35	SMPS 分析結果(Run 8, 21:06 ~ 23:27)	2-33
図 2.36	SMPS 分析結果(Run 8, 23:27 ~ 25:48)	2-34
図 2.37	SMPS 分析結果(Run 8, 25:48 ~ 28:09)	2-34
図 2.38	SMPS 分析結果(Run 8, 28:09 ~ 30:29)	2-35
図 2.39	SMPS 分析結果(Run 8, 30:29 ~ 32:49)	2-35
図 2.40	SMPS 分析結果(Run 8, 32:49 ~ 35:10)	2-36
図 2.41	SMPS 分析結果(Run 8, 35:10 ~ 37:31)	2-36
図 2.42	SMPS 分析結果(Run 9, 空気のみ)	2-38
図 2.43	SMPS 分析結果(Run 9, 水蒸気のみ)	2-38
図 2.44	SMPS 分析結果(Run 9, 0:00 ~ 2:22, Ru start)	2-39
図 2.45	SMPS 分析結果(Run 9, 2:22 ~ 4:56)	2-39
図 2.46	SMPS 分析結果(Run 9, 4:56 ~ 7:40)	2-40
図 2.47	SMPS 分析結果(Run 9, 7:40 ~ 10:15)	2-40
図 2.48	SMPS 分析結果(Run 9, 10:15 ~ 12:47)	2-41
図 2.49	SMPS 分析結果(Run 9, 12:47 ~ 15:22)	2-41
図 2.50	SMPS 分析結果(Run 9, 15:22 ~ 17:57)	2-42
図 2.51	SMPS 分析結果(Run 9, 17:57 ~ 20:31, Ru stop)	2-42
図 2.52	SMPS 分析結果(Run 9, 20:31 ~ 23:07)	2-43
図 2.53	SMPS 分析結果(Run 9, 23:07 ~ 25:42)	2-43
図 2.54	SMPS 分析結果(Run 9, 25:42 ~ 28:14)	2-44
図 2.55	SMPS 分析結果(Run 9, 28:14 ~ 30:44)	2-44
図 2.56	SMPS 分析結果(Run 9, 30:44 ~ 33:22)	2-45
図 2.57	SMPS 分析結果(Run 9, 33:22 ~ 35:53)	2-45
図 2.58	SMPS 分析結果(Run 9, 35:53 ~ 38:31)	2-46
図 2.59	試験 Run 1 ~ Run 6 のフィルタ回収 Ru と相対湿度の関係	2-48
図 2.60	試験 Run 1 ~ Run 6 のフィルタ回収 Ru と H ₂ O 化学当量の関係	2-48
図 2.61	Ru エアロゾル粒径分布と温度および水蒸気量の関係	2-49
図 2.62	反応管内で想定される Ru 移行挙動	2-50

図 3.1	Ru 気液接触試験装置の概略図	3-3
図 3.2	濡れ壁塔を通過した Ru の割合(試験 1~7, 14, 15)	3-6
図 3.3	物質移動係数と温度の関係(試験 1~7, 14, 15)	3-6
図 3.4	濡れ壁塔で回収された Ru の割合(試験 5, 8~14)	3-9
図 3.5	物質移動係数と亜硝酸濃度との関係(試験 5, 8~14)	3-9
図 4.1	気相部での化学反応の反応速度定数	4-2
図 4.2	液相部での化学反応の反応速度定数	4-2
図 4.3	気液間移行を模擬するための Henry 定数	4-3
図 4.4	試験体系のモデル図	4-8
図 4.5	MELCOR による CLPF-5 の再解析結果	4-9
図 4.6	CLPF-5 での入口管の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化	4-11
図 4.7	CLPF-5 での反応管 1 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化	4-11
図 4.8	CLPF-5 での反応管 2 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化	4-11
図 4.9	気相部移行試験の SCHERN の解析結果と気液接触試験の比較	4-13
図 4.10	想定される放射性物質の移行経路	4-14
図 4.11	仮想施設内の流路モデル	4-15
図 4.12	放射性配管分岐セルのコントロールボリューム分割	4-15
図 4.13	廃液貯槽からの流出蒸気流量、温度及び Ru 発生量	4-16
図 4.14	各区画内の気相部温度	4-17
図 4.15	各区画内の液相体積	4-18
図 4.16	各区画内のミスト量	4-18
図 4.17	NO ₂ 及び O ₂ の発生速度	4-19
図 4.18	廃ガス処理セルでの気液各相の各化学種の濃度変化	4-20
図 4.19	各セル内液相中の Ru 残存量の変化	4-20
図 5.1	注水試験時の試験装置概要図	5-3
図 5.2	注水試験時の試験装置の写真	5-3
図 5.3	Cs の注水中移行割合	5-7
図 5.4	Ru の注水中移行割合	5-7
図 5.5	Nd の注水中移行割合	5-8
図 5.6	Ba の注水中移行割合	5-8
図 5.7	各元素の溶解割合(注水速度 100 mL/min)	5-9
図 5.8	注水時の蒸気流速の経時変化	5-10
図 5.9	Cs の移行割合の経時変化	5-11
図 5.10	Cs の移行速度の経時変化	5-12
図 5.11	各元素の移行速度と蒸気流速の相関	5-12
図 5.12	鉛直方向径方向 2 次元解析モデルの概要	5-13
図 5.13	SUS304 の比熱	5-14

図 5.14	SUS304 の熱伝導率	5-15
図 5.15	模擬廃液乾固物加熱装置の概要図	5-16
図 5.16	模擬廃液乾固物の比熱の測定値及び外挿値	5-18
図 5.17	模擬廃液乾固物の熱伝導率	5-19
図 5.18	空気の熱伝導率	5-20
図 5.19	乾固物の温度分布計算結果 ($\Delta t = 1.0 \text{ s}$)	5-25
図 5.20	乾固物の温度分布計算結果 ($\Delta t = 1.0 \text{ s}$ 、25 h)	5-26
図 5.21	乾固物の温度分布計算結果 ($r = 0 \text{ m}$ 、 $\Delta t = 1.0 \text{ s}$ 、25 h)	5-26
図 5.22	乾固物の温度分布計算結果 ($z = 0.16 \text{ m}$ 、 $\Delta t = 1.0 \text{ s}$ 、25 h)	5-27
図 6.1	蒸発乾固事故の事象進展と放射性物質及び同伴ガスの移行	6-3

1. まえがき

本事業報告書は、「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」の成果をまとめたものである。

1.1 委託事業の目的

本事業では、使用済燃料の再処理の事業に関する規則において重大事故（設計上定める条件より厳しい条件の下において発生する事故）の一つとして取り上げられている「液体状の放射性廃棄物を冷却する機能が喪失した場合に発生する蒸発乾固」を対象に、平成30年度までに得られた技術的知見を踏まえ、高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでの過程で発生が想定される気体状ルテニウム(Ru)等の移行挙動に係る試験データを取得し、再処理施設のリスク評価に係る技術的知見を収集・蓄積することを目的とした。

本年度は、NO_xが共存した際の気体状 Ru の熱分解反応等の把握を目的とした試験、高レベル濃縮廃液（模擬廃液）への注水時における放射性物質の移行挙動の把握を目的とした試験及び本事業に関する研究成果の取りまとめを実施した。

1.2 委託事業の内容

(1) NO_xが共存した際の気体状 Ru の熱分解反応等の把握（2～4章）

高レベル濃縮廃液が沸騰し、蒸発乾固に至るまでに生成される気体状（揮発性）Ru は、四酸化ルテニウム（RuO₄）であると想定されている。既往の研究¹⁻¹⁾及び当事業の平成30年度までの研究成果によれば、RuO₄は気相条件に応じて、(a) 熱分解せずそのまま移行、(b) エアロゾル状の RuO₂へ変化し気相中を移行、(c) 固体状の RuO₂として経路表面へ沈着、(d) 硝酸含有水蒸気の凝縮に伴う凝縮液への移行等の挙動を示すことが確認されており、蒸発乾固時における Ru の移行挙動を定量的に把握するためには、事象進展に応じたこれらの現象に伴う影響に関する知見が必要となる。

そこで本項目では、上記(a)～(d)のような気体状 Ru の気相中における化学的・物理的変化挙動を定量的に把握するため、RuO₄試料を用いて、沸騰晩期から乾固段階までで想定される気相条件を対象とした試験を行い、(ア) 気相中における気体状 Ru の化学形態の推定、(イ) 気体状 Ru の化学的变化に係る反応速度定数の導出、(ウ) RuO₄からの熱分解により気相中で生成する RuO₂エアロゾルの生成挙動（粒径分布変化）に係るデータの取得及び(エ) 気体状 Ru の蒸気凝縮に伴う挙動に係るデータの取得を行った。また、Ru の移行挙動に影響すると考えられる化学的・物理的パラメータに着目して解析を行い、それらのパラメータが Ru の移行挙動に及ぼす効果を分析した。

本項目における平成31年度の実施内容については以下のとおりである。

- ・平成30年度までの研究成果を踏まえた上で、気相組成及び温度を制御可能な試験装置を用い、気相中での気体状 Ru の化学的・物理的変化に関する基礎試験データ（水蒸気量、気相

温度に着目した RuO₂エアロゾルの生成挙動データ)を取得し、得られた知見を整理した。

(2章)

- ・平成30年度までの研究成果を踏まえた上で、気体状 Ru の凝縮液への移行挙動を定量的に把握するため、液相組成、気液接触面積、液相温度を制御可能な試験装置を用い、気相（気体状 Ru を含む）と液相が接触した際の化学的・物理的变化に関する基礎試験データ（液相の硝酸・亜硝酸濃度、液相温度に着目した Ru の化学反応に関するデータ）を取得し、得られた知見を整理した。(3章)
- ・平成30年度までの研究成果及び本事業で取得した試験データを対象に、Ru の移行挙動に影響すると考えられる化学的・物理的パラメータに着目し、解析ツールを用いて解析を行い、それらのパラメータが Ru の移行挙動に及ぼす効果を分析した。(4章)

(2) 高レベル濃縮廃液（模擬廃液）への注水時における放射性物質の移行挙動の把握（5章）

沸騰状態及び乾固状態の高レベル濃縮廃液への注水に伴う Ru の移行挙動を定量的に把握するためのデータを取得した。

本年度の実施項目については以下のとおりである。

- ・高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至る際の乾固物の温度分布を確認するための解析を実施した。その際、平成30年度までの研究成果等を参考に、熱分解反応で生じる吸熱量の経時変化、乾固物の温度上昇に伴う空隙率の経時変化等の影響を検討した。また、解析結果等を踏まえ、高レベル濃縮廃液（模擬廃液）の乾固物に対する注水試験を実施し、得られた知見を整理した。

(3) 本事業に関する研究成果の取りまとめ（6章）

平成27年度から平成31年度までに実施した本事業全体の研究成果をまとめた。

1.3 参考文献

- 1-1) 「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. 気体状 Ru 化合物に由来した Ru エアロゾルの生成挙動の評価

2.1. 概要

蒸発乾固事故時には、事態の進展状況によっては、 RuO_4 等の気体状 Ru の放出があると想定されている。この気体状 Ru の一部が、移行経路中の気相条件によっては、 RuO_2 等の固体へ化学形・物理形変化し、エアロゾルとして移行することが報告されている^{2-1,2-2}。蒸発乾固事故時に、Ru が気体として施設内を移行するか、エアロゾルとして移行するのかは、経路内での Ru の移行率評価のみならず、フィルタ捕集の観点から施設外への放出割合を評価する上で重要な情報となりうる。そこで本章では、この Ru 由来のエアロゾルの生成条件に着目し、Ru に対する水蒸気量や温度をパラメータとした試験（以下、「Ru 気相部エアロゾル移行試験」という。）を実施する。Ru 由来のエアロゾルの粒径分布およびエアロゾル化した割合（以下、「エアロゾル生成率」という。）について、気相条件と関連付けた試験データを取得し、得られた知見を整理した。

2.2. 試験方法

2.2.1. 試験条件

Ru 気相部エアロゾル移行試験の条件を表 2.1 に示す。Ru に対する水蒸気量について、既往の研究^{2-3,2-4}よりも幅広い条件で試験を実施し、エアロゾル生成率等と気相条件の関係を評価した。温度については、貯槽から発生したオフガスがコンデンサを經由し、ほぼ全量の水や硝酸が凝縮除去された気相条件を想定し、 100°C 未満の温度条件とした。得られる試験パラメータ・結果の関係として、①温度-エアロゾル生成率、②温度-粒径分布、③ H_2O 当量-エアロゾル生成率の3種を検討可能な試験条件とした。なお、エアロゾル生成率と Ru 由来のエアロゾルの粒径分布の測定は別々の実験で評価することとした。また、本項で実施した試験は、 RuO_4 の分解によるエアロゾルの核の形成とその後の粒径の増加を調べるものである。水の供給量を調整することで、 90°C 、 60°C 、 30°C の各温度で湿度 40%および 80%となる気相条件としており、全試験で水蒸気の凝縮は生じない条件を採用している。

表 2.1 Ru 気相部エアロゾル移行試験条件(H31)

試験パラメータ	単位	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 8	Run 9
恒温槽温度	°C	90	90	60	60	30	30	90	60	30
RuO ₄ 供給ガスライン温度	°C	Room temp	Room temp	Room temp	Room temp	Room temp	Room temp	Room temp	Room temp	Room temp
蒸気供給ライン温度	°C	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Ru 供給速度 (予想値)	mol/min	1.70×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶
Ru キャリアガス	NL/min	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
蒸気キャリアガス	NL/min	0.13	0.32	0.49	0.56	0.67	0.69	0.32	0.56	0.69
検体ガス用キャリアガス	NL/min	0.1	0.13	0.1	0.1	0.1	0.1	0.13	0.1	0.1
キャリアガス体積流量合計	NL/min	0.33	0.55	0.69	0.76	0.87	0.89	0.55	0.76	0.89
Ru 供給濃度	mol/L	1.71×10 ⁻⁶	1.68×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶	1.69×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁶	1.69×10 ⁻⁶	1.68×10 ⁻⁶	1.69×10 ⁻⁶	1.69×10 ⁻⁶
H ₂ O/Ru 設定値	mol/mol	11000	5500	3400	1700	800	400	5500	1700	400
H ₂ O 供給速度	mol/min	1.87×10 ⁻²	9.35×10 ⁻³	5.78×10 ⁻³	2.89×10 ⁻³	1.36×10 ⁻³	6.80×10 ⁻⁴	9.35×10 ⁻³	2.89×10 ⁻³	6.80×10 ⁻⁴
H ₂ O 供給速度	g/min	0.337	0.168	0.104	0.052	0.024	0.012	0.168	0.052	0.012
H ₂ O 体積流量 (理想気体)	L/min	0.557	0.278	0.158	0.079	0.034	0.017	0.278	0.079	0.017
水 供給速度	g/min	0.337	0.168	0.104	0.052	0.024	0.012	0.168	0.052	0.012
水 密度 d ₄ ¹⁵	g/cm ³	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
水 供給速度	μL/min	336.5	168.3	104.0	52.0	24.5	12.2	168.3	52.0	12.2
蒸気量 (理想気体換算)	L/min	0.557	0.278	0.158	0.079	0.034	0.017	0.278	0.079	0.017
検体ガス合計体積流量	L/min	0.996	1.010	1.000	1.006	0.999	1.005	1.010	1.006	1.005
試験時間	min	20	20	20	20	20	20	20	20	20
反応管直径	cm	6	6	6	6	6	6	6	6	6
反応管長さ (1本あたり)	cm	20	20	20	20	20	20	20	20	20
反応管表面積	m ²	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038
反応管体積 (1本あたり)	L	0.565	0.565	0.565	0.565	0.565	0.565	0.565	0.565	0.565
反応管本数	-	9	9	9	9	9	9	9	9	9
入口/出口部表面積	m ²	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019
入口/出口部体積	L	0.283	0.283	0.283	0.283	0.283	0.283	0.283	0.283	0.283
反応管表面積 (全体)	m ²	0.377	0.377	0.377	0.377	0.377	0.377	0.377	0.377	0.377
反応管体積 (全体)	L	5.655	5.655	5.655	5.655	5.655	5.655	5.655	5.655	5.655
滞留時間	min	5.679	5.600	5.657	5.621	5.658	5.628	5.600	5.621	5.628
見込み Ru 供給量	mol	3.40×10 ⁻⁵	3.40×10 ⁻⁵	3.40×10 ⁻⁵	3.40×10 ⁻⁵	3.40×10 ⁻⁵	3.40×10 ⁻⁵	3.40×10 ⁻⁵	3.40×10 ⁻⁵	3.40×10 ⁻⁵
飽和水蒸気圧	hPa	70.5	70.5	19.9	19.9	4.2	4.2	70.5	19.9	4.2
飽和水蒸気量	mg/L	421.3	421.3	129.8	129.8	30.4	30.4	421.3	129.8	30.4
飽和水蒸気量 (供給ガス)	mg/min	419.5	425.4	129.8	130.6	30.4	30.5	425.4	130.6	30.5
相対湿度	%	80.2	39.6	80.2	39.8	80.7	40.1	39.6	39.8	40.1
SMPS 分析		なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり

2.2.2. 試験装置

試験装置として Ru 気相部エアロゾル移行試験装置(図 2.1)を用いて試験を実施した。本装置は、気体状 RuO₄ を共存ガス組成・気相温度等を制御しながら供給可能な装置である。装置の末端に走査式モビリティパーティクルサイザー (SMPS) を設置し、反応管内で生じたエアロゾル状 Ru の粒径分布を計測する。SMPS による評価の他、反応管の後段に分岐ラインを設け、ガラスフィルタを用いてエアロゾルの回収を行う。

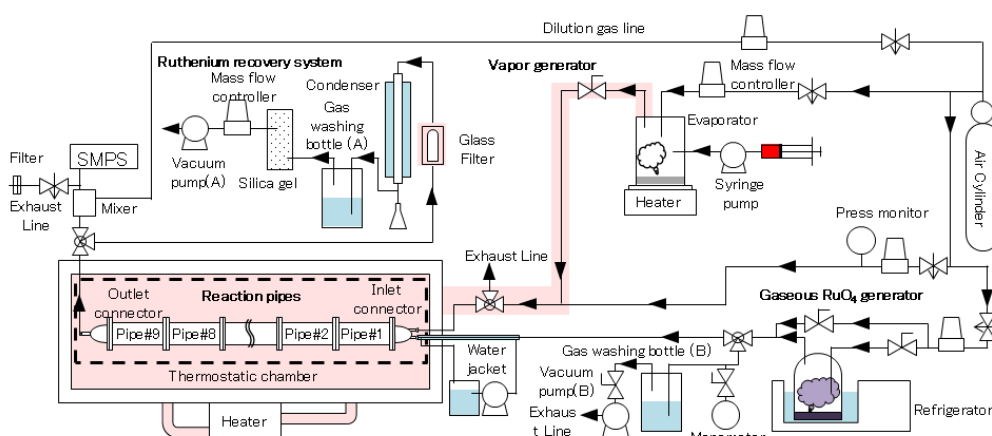


図 2.1 Ru 気相部エアロゾル移行試験装置

2.2.3. 試験手順

(1) 暖機運転および気体状 RuO₄ 発生量評価

試験前に約 5 g の固体 RuO₄ を気体状 RuO₄ 発生器のガラス容器に入れ、-80 °C で冷却・保存を行った。また、反応管が収められた恒温槽の温度を所定の温度 (表 2.1) に設定し、暖機運転を開始した。反応管よりも後部の加熱配管は、フィルタ内での凝縮を防ぐために恒温槽の温度よりも 10 °C 高い温度に設定した。気体状 RuO₄ 発生器の冷却器の冷媒が -10 °C になったことを確認した後、固体 RuO₄ が収められたガラス容器を冷媒の中に浸漬させ、1 時間程度放置することで発生器内を定常状態とした。その後 RuO₄ キャリアガス (乾燥空気) を用いて、気体状 RuO₄ を約 10 分間ガス吸収瓶(B, ドレイン用) (300 mL 0.1 mol/L NaOHaq.) へ供給し、気体状 RuO₄ の供給速度の安定を待った。気体状 RuO₄ の発生速度を評価するため、気体状 RuO₄ 発生器に直接接続されたガス吸収瓶(B) (300 mL 0.1 mol/L NaOHaq.) へ、気体状 RuO₄ を試験条件と同様のキャリアガス流速で 10 分間供給した。この際、装置内圧が変化しないよう、マンメーターによる圧力差の評価と、吸引ポンプとニードルバルブを用いた内圧調整を実施した。回収後の Ru 吸収液中の Ru 濃度は ICP-MS (Perkin-Elmer ELAN DRC-e、以下同じ) を用いて定量分析した。蒸気発生器からの蒸気発生については、Ru の供給前に Ru を含まない検体ガスを反応管内に供給し、コンデンサ内での凝縮液を目測することで水蒸気の発生を確認した。

(2) Ru の供給とエアロゾルの発生

気体状 Ru 発生器および蒸気発生器のセットアップが終了した後に、バルブ操作により検体ガスを反応管へ供給し、試験開始とした。検体ガスを所定時間供給する間の内圧調整は、Ru 回収系のガス吸収瓶に接続された吸引ポンプの流量をマスフローコントローラーにより制御することで行い、ゲージ圧がゼロを示すよう（装置内外の圧力差がゼロになるよう）調整した。所定時間経過後にバルブ操作により RuO₄ の供給を停止した。

(3) Ru エアロゾルのガラスフィルタによる回収操作

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

(4) Ru エアロゾルの SMPS による分析操作

試験前に希釈ガス（乾燥空気）のみを SMPS へ供給し、装置の動作確認を行った。暖機運転の後、バルブの切り替えと希釈ガスの供給により SMPS へ検体ガスを供給した。希釈ガスとの混合や、混合器内で蒸気凝縮が発生していないことを目測で確認しながら、SMPS 側へ検体ガスを供給した。分析に用いた SMPS の条件は以下の通りである（表 2.2）。

表 2.2 SMPS 動作パラメーター

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

(5) 装置の停止及び反応管・ガラスフィルタ中 Ru の回収/分析

(4)操作の終了後、気体状 RuO₄ の供給を停止し、20 分間キャリアガスおよび水蒸気を反応管内へ供給した。その後 20 分間乾燥空気のみを反応管内へ供給し、水蒸気の掃気を行った。室温付近まで恒温槽内温度を下げた後に、反応管、ガラスフィルタ、ガス洗浄瓶、コンデンサの凝縮液等を回収した。試験後の反応管をナイロン/ポリエチレンフィルム系のサンプリング用チャック袋に入れ、Ru 溶出液 (5 g/L ペルオキソ二硫酸カリウム in 0.2 mol/L KOH 水溶液) 1.0 L に 1 日以上浸漬することで、内壁に沈着した不溶性 Ru (RuO₂ を想定) を回収した。その他の配管類やガラスフィルタについても、Ru 溶出液による処理を実施した。各検体中に含まれる Ru 量の分析は、ICP-MS を用いて行った。

2.2.4. データの整理方法

- ・ 各試験で得られた Ru エアロゾルの粒径分布から、平均粒子径[nm]を算出した。また、粒径分布の水蒸気量に対する依存性や温度依存性を評価した。
- ・ 各試験で得られた Ru のエアロゾル生成率[%]を算出した。試験装置のうち入口フランジ以降で回収された Ru の総量に対し、ガラスフィルタ内で回収された Ru の量の割合から算出した。
- ・ エアロゾル生成率について、滞留時間を変化させた試験の結果を比較し、可能である場合にはエアロゾルへの変化速度([mol/min]、[%Ru/min]等)を算出した。

2.3. 結果

2.3.1. Run 1 (90°C, H₂O 11000 eq., RH80%)

Run 1 は温度 90°C、相対湿度 80%の条件で行った試験であり、本章で実施した試験のうち最も温度と湿度が高い条件である。試験装置各部位で回収された Ru の分布を表 2.3 に示す。ガラスフィルタで回収された Ru の割合は 69.1%であった。これまで実施したこの種の試験では最も高いエアロゾル生成率を示した。ガス吸収瓶で回収された Ru の割合は 0.5%程度と少なく、Run 1 試験ではガス状のまま反応管を通過した RuO₄ は極微量であったと考えられる。反応管内で回収された Ru の割合は 30%であり、一定量の Ru の沈着が観測された。反応管内の沈着 Ru 量の分布を図 2.2 に示す。積算での Ru 回収率は概ね直線的な増加傾向を示しており、同様の試験を 150°C で実施した結果²⁻²のように、反応管初段で多くの割合の Ru が回収される結果とは異なった傾向となった。このことは、本試験条件での RuO₄ の分解は急激なものでは無いか、あるいは生成した Ru エアロゾルが沈着しているために、見かけ上一定量の Ru が沈着していると評価されていることが考えられる。

表 2.3 試験装置内 Ru 分布 (Run 1)

Experiment ID	Run 1		
	Collected Ru (μmol)	Collected Ru (%)	Collected Ru (cumulative%)
Inlet	1.045	4.3	4.3
Pipe #1	0.934	3.8	8.1
Pipe #2	0.434	1.8	9.9
Pipe #3	0.487	2.0	11.8
Pipe #4	0.504	2.1	13.9
Pipe #5	0.337	1.4	15.3
Pipe #6	0.462	1.9	17.2
Pipe #7	0.895	3.7	20.8
Pipe #8	0.740	3.0	23.8
Pipe #9	0.608	2.5	26.3
Outlet	0.455	1.9	28.2
Outlet pipes	0.449	1.8	30.0
Condenser	0.080	0.3	30.3
Filter	16.927	69.1	99.5
Absorbent	0.1305	0.5	100.0
Summary	24.491	100.0	
Supplied Ru (Estimated)	26.341		
Recovery yield (%)		92.98	

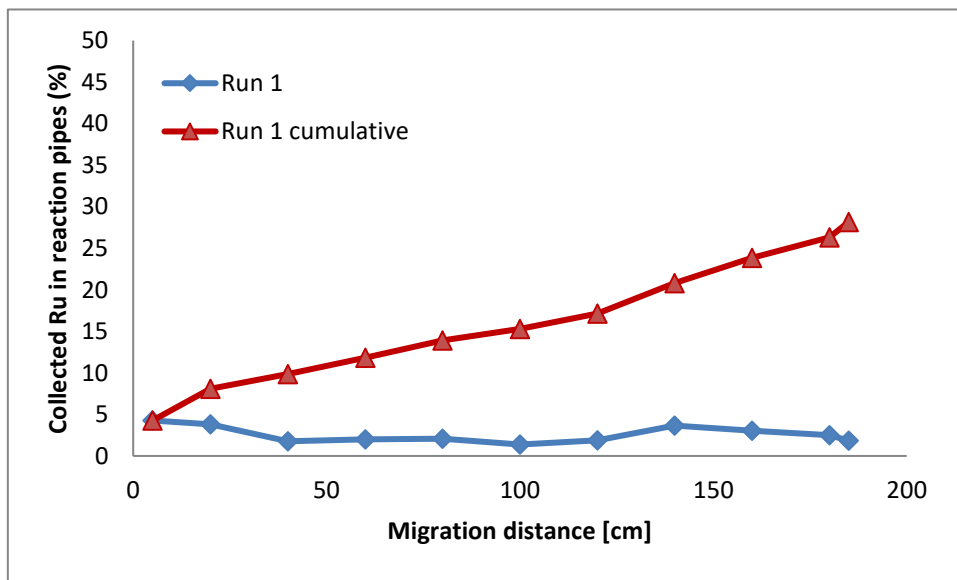


図 2.2 反応管内 Ru 分布 (Run 1)

2.3.2. Run 2 (90°C, H₂O 5500 eq., RH40%)

Run 2 は温度 90°C、相対湿度 40%の条件で行った試験である。試験装置各部位で回収された Ru の分布を表 2.4 に示す。ガラスフィルタで回収された Ru の割合は 53.2%と、反応管に供給した過半量の Ru がエアロゾル化する結果となった。一方でガス吸収瓶で回収された Ru の割合は 1.2%と僅かであった。反応管内で回収された Ru の割合は 45.0%であり、エアロゾルとして回収されなかった分の Ru の多くは反応管内に沈着していた。Run 1 の結果と比較すると、水蒸気量の変化が、RuO₄ 分解経路において壁面沈着とエアロゾル化のどちらが起こるかに影響を与えているものと考えられる。また、反応管内の沈着 Ru 量の分布を図 2.3 に示す。積算での Ru 回収率は Run 1 と同様に概ね直線的な増加傾向を示しており、反応管初段で多くの割合の Ru が回収される結果とは異なった傾向となった。このことは、本試験条件での RuO₄ の分解は急激なものでは無いか、あるいは生成した Ru エアロゾルが沈着しているために、見かけ上一定量の Ru が沈着していると評価されていることが考えられる。

表 2.4 試験装置内 Ru 分布(Run 2)

Experiment ID	Run 2		
	Collected Ru (μmol)	Collected Ru (%)	Collected Ru (cumulative%)
Inlet	0.847	2.7	2.7
Pipe #1	1.396	4.5	7.2
Pipe #2	1.085	3.5	10.7
Pipe #3	1.084	3.5	14.1
Pipe #4	1.210	3.9	18.0
Pipe #5	1.210	3.9	21.9
Pipe #6	1.507	4.8	26.7
Pipe #7	1.307	4.2	30.9
Pipe #8	1.492	4.8	35.7
Pipe #9	1.362	4.4	40.0
Outlet	0.479	1.5	41.6
Outlet pipes	1.061	3.4	45.0
Condenser	0.201	0.6	45.6
Filter	16.630	53.2	98.8
Absorbent	0.362	1.2	100.0
Summary	31.235	100	
Supplied Ru (Estimated)	29.163		
Recovery yield (%)		107.10	

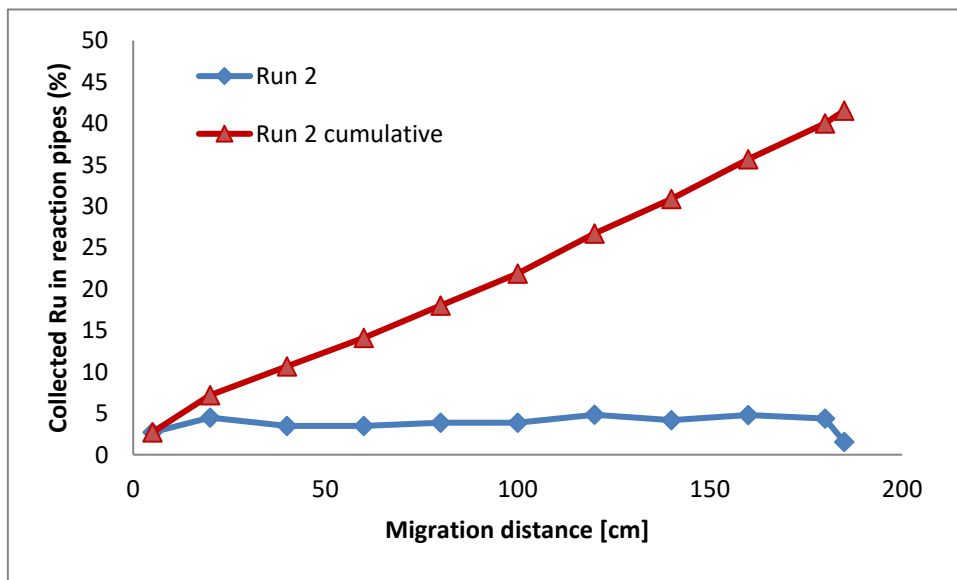


図 2.3 反応管内 Ru 分布 (Run 2)

2.3.3. Run 3 (60°C, H₂O 3400 eq., RH80%)

Run 3 は温度 60°C、相対湿度 80%の条件で行った試験である。試験装置各部位で回収された Ru の分布を表 2.5 に示す。ガラスフィルタで回収された Ru の割合は 33.6%であった。一方、ガス吸収瓶で回収された Ru の割合は 47.2%であり、多くの Ru がガス状のまま反応管内を通過する結果となった。反応管内で回収された Ru の割合は 18.5%であった。これまでに実施したこの種の試験で、壁面沈着<エアロゾル<ガス状の序列で Ru が移行した結果は得られておらず、100°C未満の条件でも、一定の水分量が空気中に存在する場合には、エアロゾル化が進行することを示している。また、反応管内の沈着 Ru 量の分布を図 2.4 に示す。積算での Ru 回収率は Run 1、Run 2 と同様に概ね直線的な増加傾向を示しており、反応管初段で多くの割合の Ru が回収される結果とは異なった傾向となった。Run 1 ~ Run 6 の試験における滞留時間はおよそ 5.7 分であるが、より滞留時間を長くした場合には、より高いエアロゾル化率になる可能性がある一方で、エアロゾルの沈降によって反応管以降に到達するエアロゾルの割合が低下し、見かけ上のエアロゾル化率が低下する可能性もある。

表 2.5 試験装置内 Ru 分布(Run 3)

Experiment ID	Run 3		
	Collected Ru (μmol)	Collected Ru (%)	Collected Ru (cumulative%)
Inlet	0.239	0.7	0.7
Pipe #1	0.504	1.6	2.3
Pipe #2	0.463	1.4	3.8
Pipe #3	0.243	0.8	4.5
Pipe #4	0.737	2.3	6.8
Pipe #5	0.221	0.7	7.5
Pipe #6	0.739	2.3	9.8
Pipe #7	0.765	2.4	12.2
Pipe #8	0.713	2.2	14.4
Pipe #9	0.670	2.1	16.5
Outlet	0.276	0.9	17.3
Outlet pipes	0.380	1.2	18.5
Condenser	0.216	0.7	19.2
Filter	10.790	33.6	52.8
Absorbent	15.175	47.2	100.0
Summary	32.131	100.0	
Supplied Ru (Estimated)	32.310		
Recovery yield (%)		99.45	

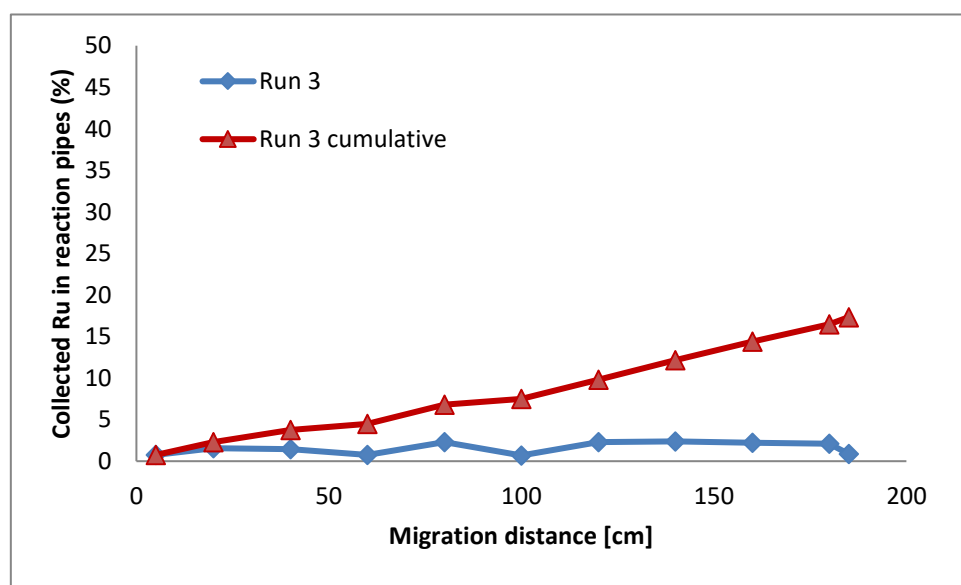


図 2.4 反応管内 Ru 分布 (Run 3)

2.3.4. Run 4 (60°C, H₂O 1700 eq., RH40%)

Run 4 は、温度 60°C、相対湿度 40%の条件で実施した試験である。試験装置各部位で回収された Ru の分布を表 2.6 に示す。ガラスフィルタで回収された Ru の割合は 27.9%であった。一方、ガス吸収瓶で回収された Ru の割合は 56.0%であり、多くの Ru がガス状のまま反応管内を通過する結果となった。反応管内で回収された Ru の割合は 16.0%であった。Run 3 と Run 4 の試験条件の違いは水蒸気量だけであり、どちらもガス状 Ru が残存した結果であることから、エアロゾル化率の差は水蒸気量が影響した分と考えることができる。なお、Run 1 と Run 2 の結果を比較した場合には、両者ともガス状 Ru がほぼ消費された結果になっており、一旦生成したエアロゾルが反応管内壁に沈降することで、フィルタ内で捕集される Ru の割合が低下し、結果としてエアロゾル化率を低減させている可能性を考慮する必要がある。上述を踏まえて Run 3 と Run 4 の結果を比較すると、どちらの条件でも Ru に対する水の化学当量は大過剰であるにも関わらず、エアロゾル化率には違いがある。理想気体として計算した場合には、気相に占める水蒸気の体積の割合(分圧に相当)は 15.8%と 7.8%であり、Run 4 では、エアロゾル化反応が進行するためには水蒸気の濃度が薄く、このことがエアロゾル化率の差異を生じさせている可能性がある。もう 1 つの可能性としては、エアロゾル化に寄与する水由来の成分が、気相中の水と壁面の官能基等により生じる、化学平衡上非常に不利な微量成分であることが挙げられる。水としては大過剰であっても、実際の活性種が化学平衡上非常にマイナーなものであれば、Run 3 と Run 4 のような両者とも大過剰に水を添加した系であっても、エアロゾル化率に差が生じることになる。

反応管内の沈着 Ru 量の分布を図 2.5 に示す。積算での Ru 回収率は他の試験と同様に概ね直線的な増加傾向を示しており、反応管初段で多くの割合の Ru が回収される結果とは異なった傾向となった。

表 2.6 試験装置内 Ru 分布(Run 4)

Experiment ID	Run 4		
	Collected Ru (μmol)	Collected Ru (%)	Collected Ru (cumulative%)
Inlet	0.191	0.6	0.6
Pipe #1	0.445	1.4	2.1
Pipe #2	0.532	1.7	3.8
Pipe #3	0.340	1.1	4.9
Pipe #4	0.370	1.2	6.1
Pipe #5	0.340	1.1	7.2
Pipe #6	0.364	1.2	8.4
Pipe #7	0.509	1.7	10.0
Pipe #8	0.653	2.1	12.2
Pipe #9	0.547	1.8	13.9
Outlet	0.161	0.5	14.5
Outlet pipes	0.406	1.3	15.8
Condenser	0.080	0.3	16.0
Filter	8.592	27.9	44.0
Absorbent	17.254	56.0	100.0
Summary	30.784	100.0	
Supplied Ru (Estimated)	31.865		
Recovery yield (%)		96.61	

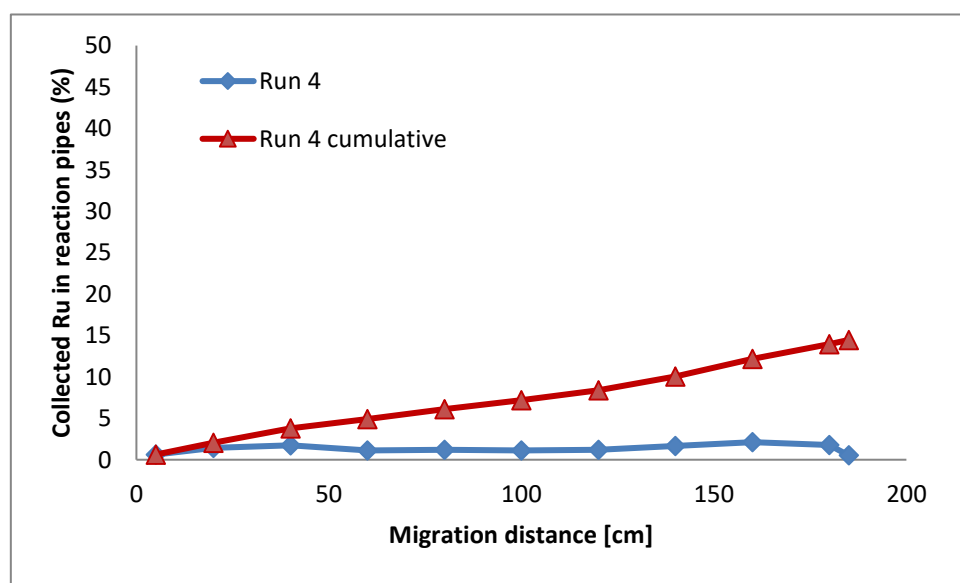


図 2.5 反応管内 Ru 分布 (Run 4)

2.3.5. Run 5 (30°C, H₂O 800 eq., RH80%)

Run 5 は、温度 30°C、相対湿度 80%の条件で実施した試験である。試験装置各部位で回収された Ru の分布を表 2.7 に示す。ガラスフィルタで回収された Ru の割合は 13.9%であり、30°Cと室温付近の温度であっても一定量のエアロゾル化が進行する結果が得られた。一方でガス吸収瓶で回収された Ru の割合は 76.6%と、大部分の Ru がガス状を保持したまま反応管内を通過する結果となった。反応管内で回収された Ru の割合は 9.2%であった。反応管内の沈着 Ru 量の分布を図 2.6 に示す。本試験でも積算での Ru 回収率はその他の試験結果と同様に概ね直線的な増加傾向を示しており、反応管初段で多くの割合の Ru が回収される結果とは異なった傾向となった。

表 2.7 試験装置内 Ru 分布(Run 5)

Experiment ID	Run 5		
	Collected Ru (μmol)	Collected Ru (%)	Collected Ru (cumulative%)
Inlet	0.185	0.4	0.4
Pipe #1	0.379	0.9	1.3
Pipe #2	0.555	1.3	2.6
Pipe #3	0.625	1.5	4.1
Pipe #4	0.284	0.7	4.8
Pipe #5	0.354	0.8	5.6
Pipe #6	0.402	1.0	6.6
Pipe #7	0.296	0.7	7.3
Pipe #8	0.264	0.6	7.9
Pipe #9	0.279	0.7	8.6
Outlet	0.089	0.2	8.8
Outlet pipes	0.193	0.5	9.2
Condenser	0.117	0.3	9.5
Filter	5.860	13.9	23.4
Absorbent	32.370	76.6	100.0
Summary	42.252	100.0	
Supplied Ru (Estimated)	48.109		
Recovery yield (%)		87.83	

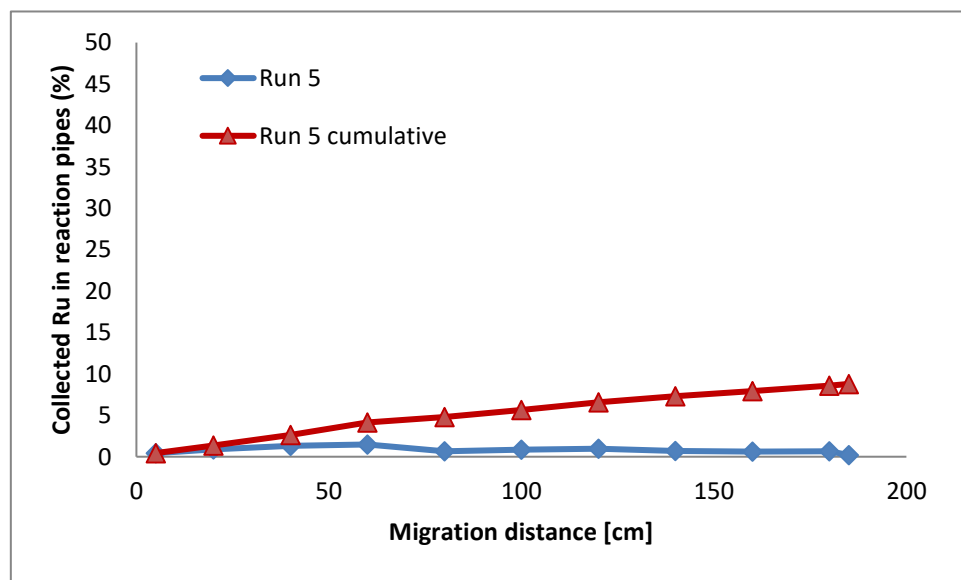


図 2.6 反応管内 Ru 分布 (Run 5)

2.3.6. Run 6 (30°C, H₂O 400 eq., RH40%)

Run 6 は、温度 30°C、相対湿度 40%の条件で実施した試験である。試験装置各部位で回収された Ru の分布を表 2.8 に示す。ガラスフィルタで回収された Ru の割合は 12.9%であり、30°Cと室温付近の温度かつ湿度 40%という、比較的外気と近い気相条件であっても一定量のエアロゾル化が進行する結果が得られた。一方でガス吸収瓶で回収された Ru の割合は 81.3%と、大部分の Ru がガス状を保持したまま反応管内を通過する結果となった。反応管内で回収された Ru の割合は 5.6%であった。反応管内の沈着 Ru 量の分布を図 2.7 に示す。本試験でも積算での Ru 回収率はその他の試験結果と同様に概ね直線的な増加傾向を示しており、反応管初段で多くの割合の Ru が回収される結果とは異なった傾向となった。

表 2.8 試験装置内 Ru 分布(Run 6)

Experiment ID	Run 6		
	Collected Ru (μmol)	Collected Ru (%)	Collected Ru (cumulative%)
Inlet	0.184	0.4	0.4
Pipe #1	0.260	0.6	1.1
Pipe #2	0.178	0.4	1.5
Pipe #3	0.216	0.5	2.0
Pipe #4	0.183	0.4	2.5
Pipe #5	0.210	0.5	3.0
Pipe #6	0.201	0.5	3.5
Pipe #7	0.197	0.5	4.0
Pipe #8	0.197	0.5	4.5
Pipe #9	0.180	0.4	4.9
Outlet	0.118	0.3	5.2
Outlet pipes	0.170	0.4	5.6
Condenser	0.083	0.2	5.8
Filter	5.266	12.9	18.7
Absorbent	33.261	81.3	100.0
Summary	40.905	100.0	
Supplied Ru (Estimated)	43.952		
Recovery yield (%)		93.07	

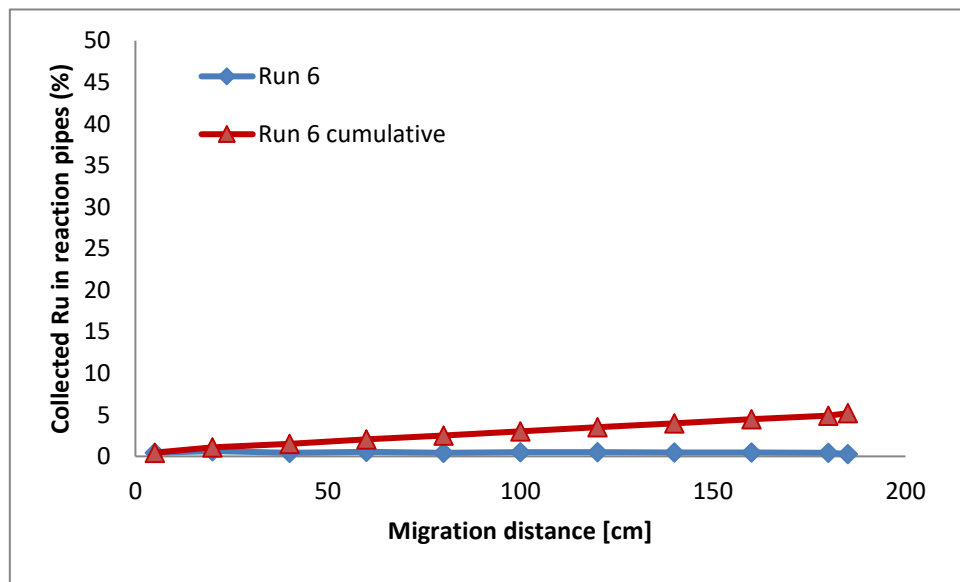


図 2.7 反応管内 Ru 分布 (Run 6)

2.3.7. Run 7 (90°C, H₂O 5500 eq., RH40%, SMPS 分析あり)

Run 7 は、Run 2 の気相条件で実験を行い、反応管を通過した検体ガスを、SMPS を用いて分析することで、その粒径分布を評価する試験である。結果を図 2.8 - 図 2.23 に示す。検体ガスとして水蒸気 + 希釈用ガス(乾燥空気ポンベ由来)のみを用いた場合にはシグナルがほぼゼロを示した。この結果から、外部からのエアロゾルの流入が少ない系で試験を実施していることが確認できた。一方、Ru を含む水蒸気(検体ガス)を供給した場合には約 60~80 nm 付近にピークを持つエアロゾルが観測された。なお、図 2.9 および図 2.10 は、Ru が配管を通過する時間遅れのためシグナルが出ていない。図 2.18 以降で示されているエアロゾルのシグナルも同様に時間遅れに由来するものである。既往の研究²⁻³で同様の試験を実施した結果では、約 90~100 nm にピークを持つエアロゾルが観測されていた。この差は滞留時間によるものと考えられる。今回の試験では滞留時間は 5.5 分程度であるのに対し、既往の研究では滞留時間が 12 分程度と長いため、粒子の凝集がより進んだ結果、平均粒子径が大きくなったものと考えられる。

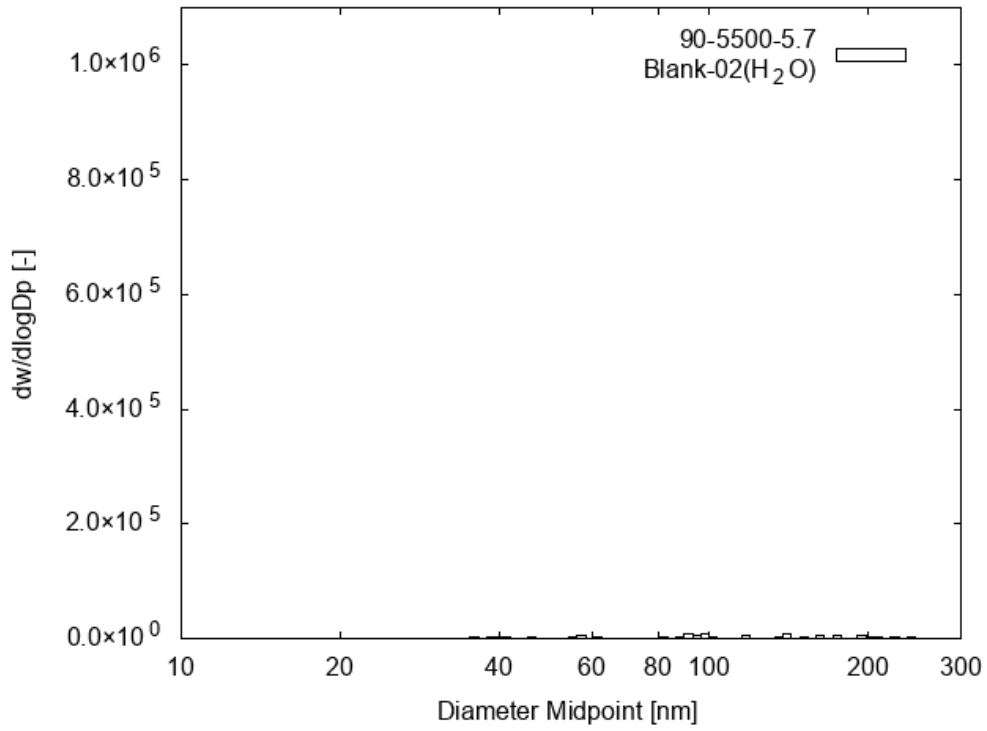


図 2.8 SMPS 分析結果(Run 7, 水蒸気のみ)

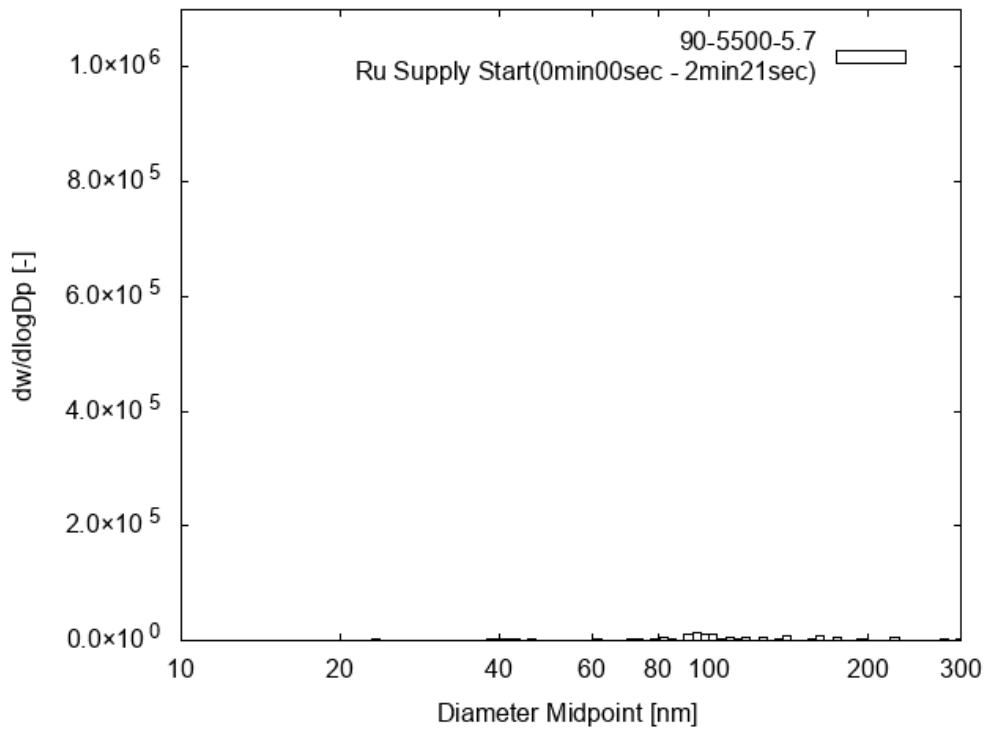


図 2.9 SMPS 分析結果(Run 7, Ru 供給開始)

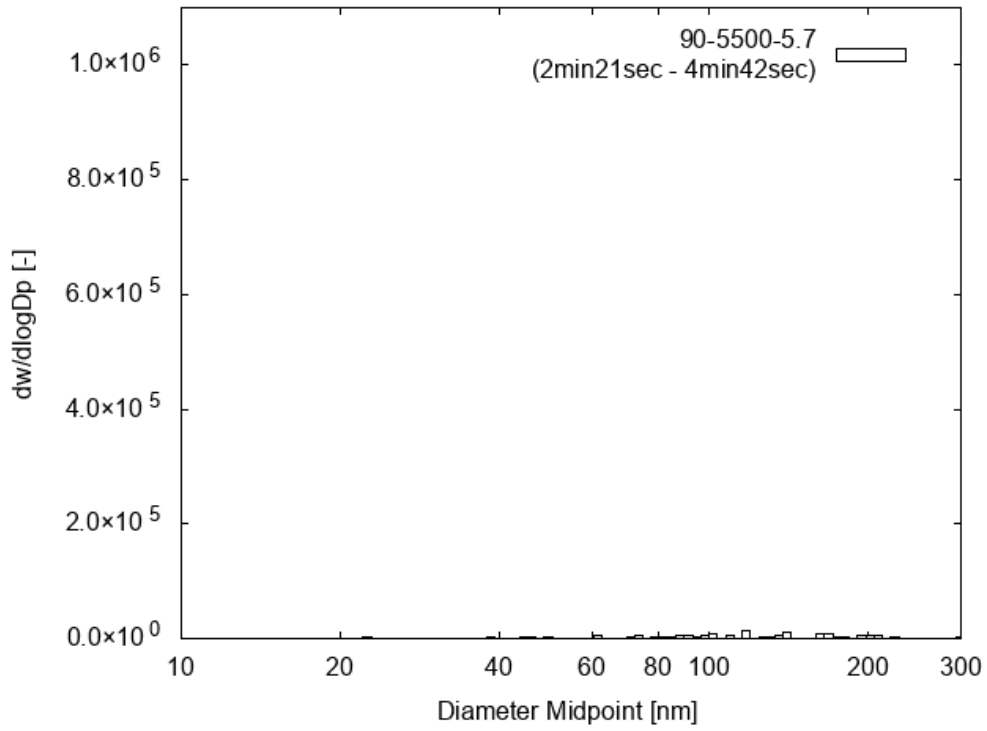


図 2.10 SMPS 分析結果(Run 7, 2:21 ~ 4:42)

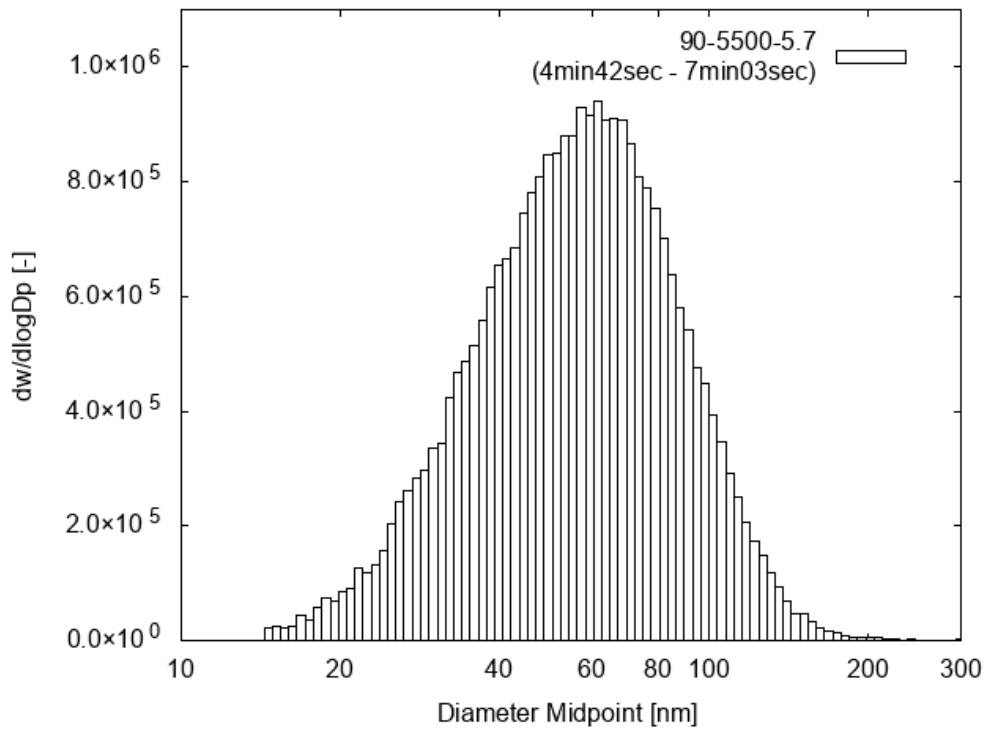


図 2.11 SMPS 分析結果(Run 7, 4:42 ~ 7:03)

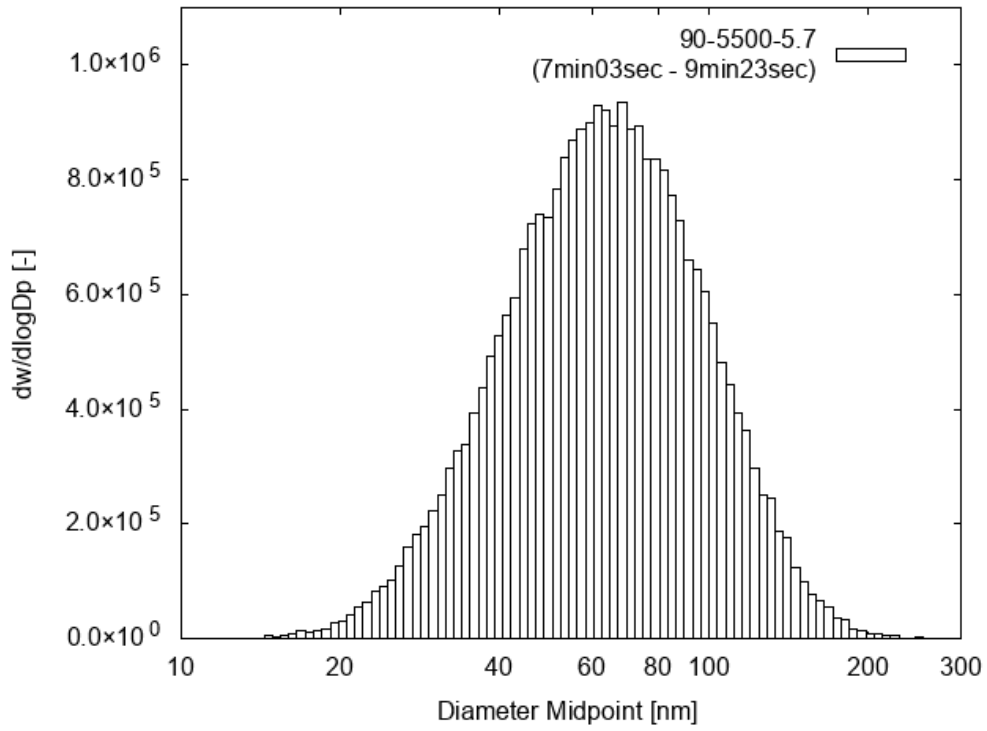


図 2.12 SMPS 分析結果(Run 7, 7:03 ~ 9:23)

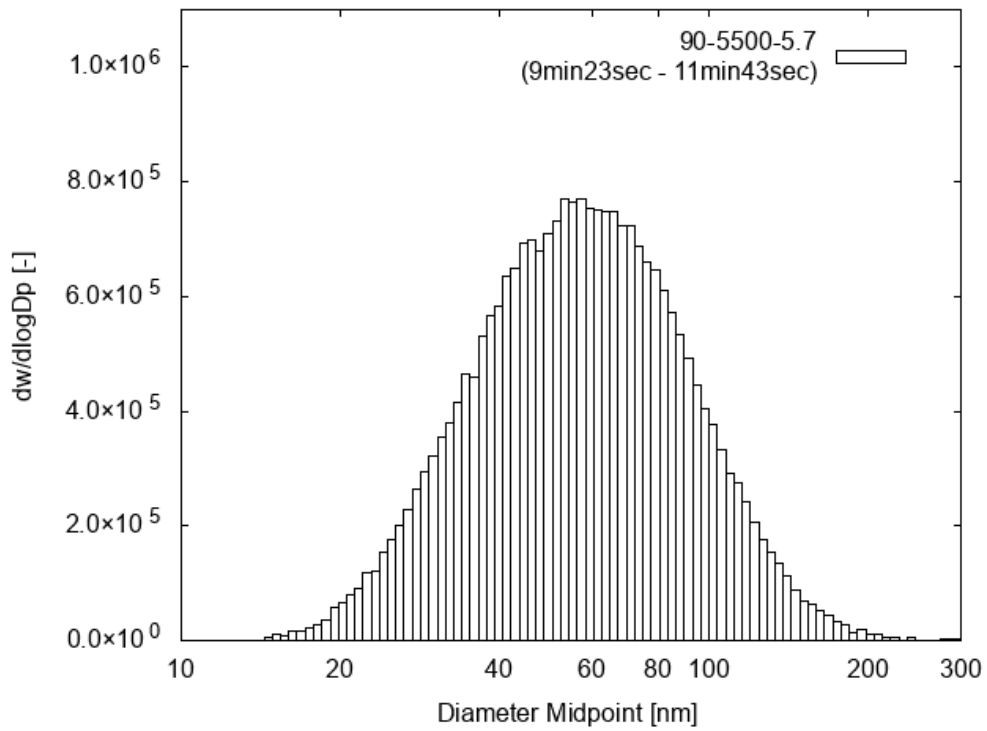


図 2.13 SMPS 分析結果(Run 7, 9:23 ~ 11:43)

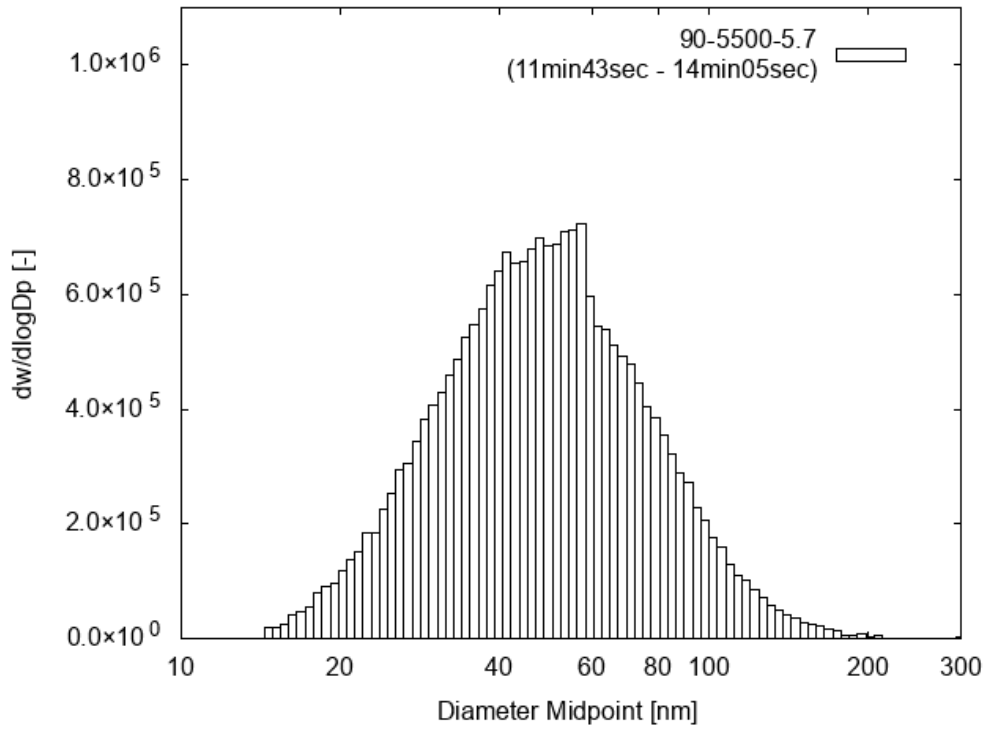


図 2.14 SMPS 分析結果(Run 7, 11:43 ~ 14:05)

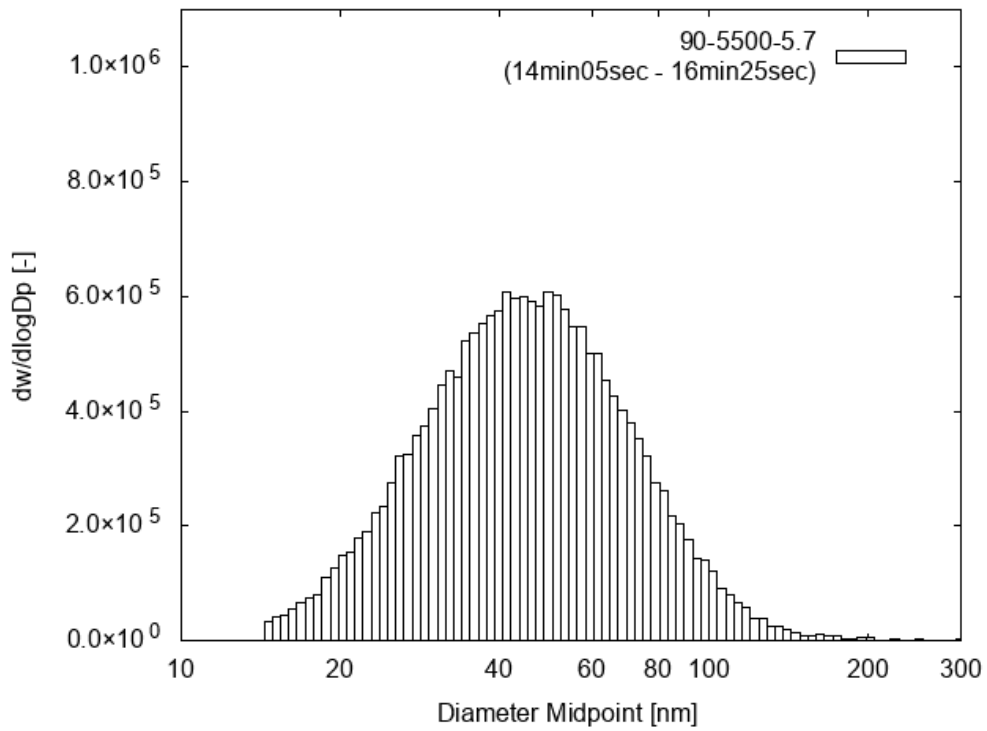


図 2.15 SMPS 分析結果(Run 7, 14:05 ~ 16:25)

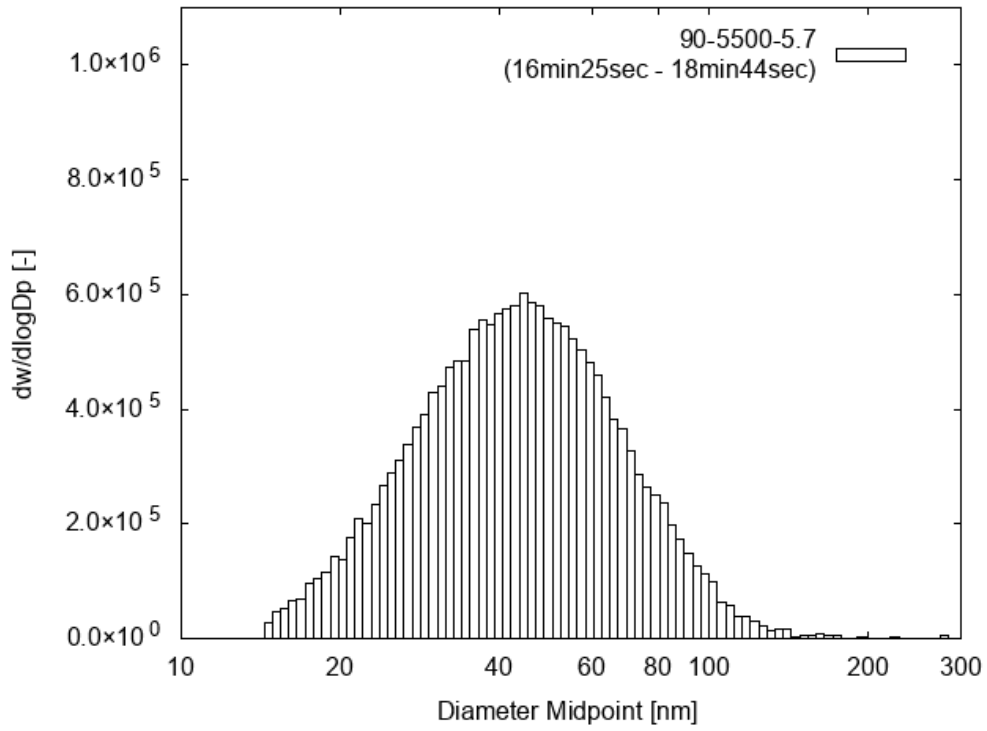


図 2.16 SMPS 分析結果(Run 7, 16:25 ~ 18:44)

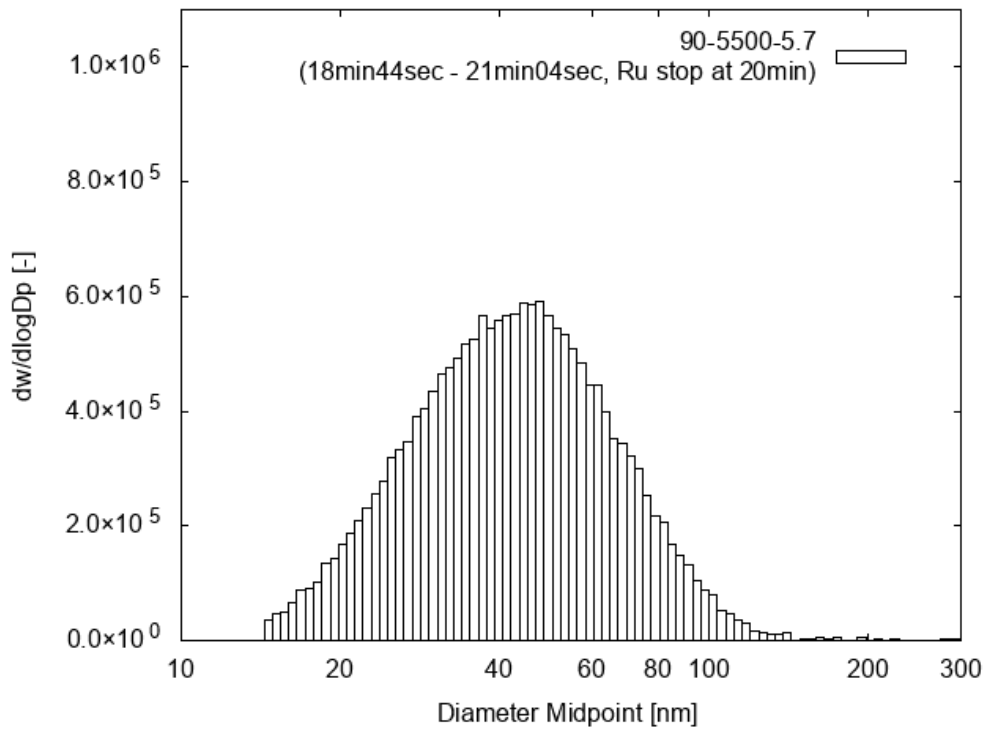


図 2.17 SMPS 分析結果(Run 7, 18:44 ~ 21:04, Ru stop)

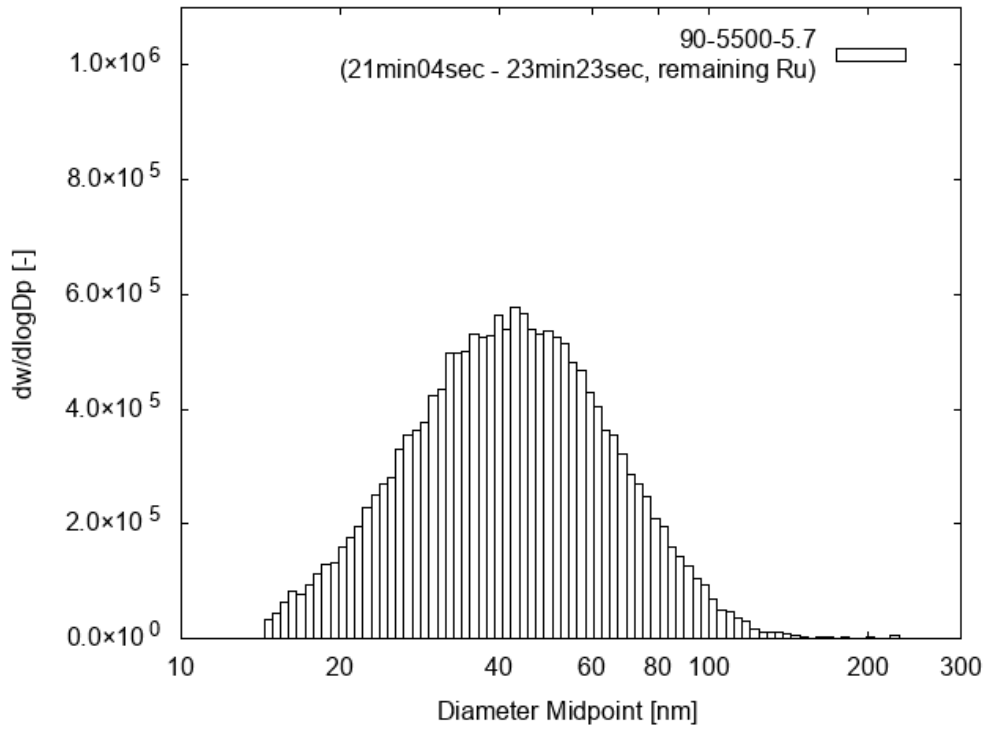


図 2.18 SMPS 分析結果(Run 7, 21:04 ~ 23:23)

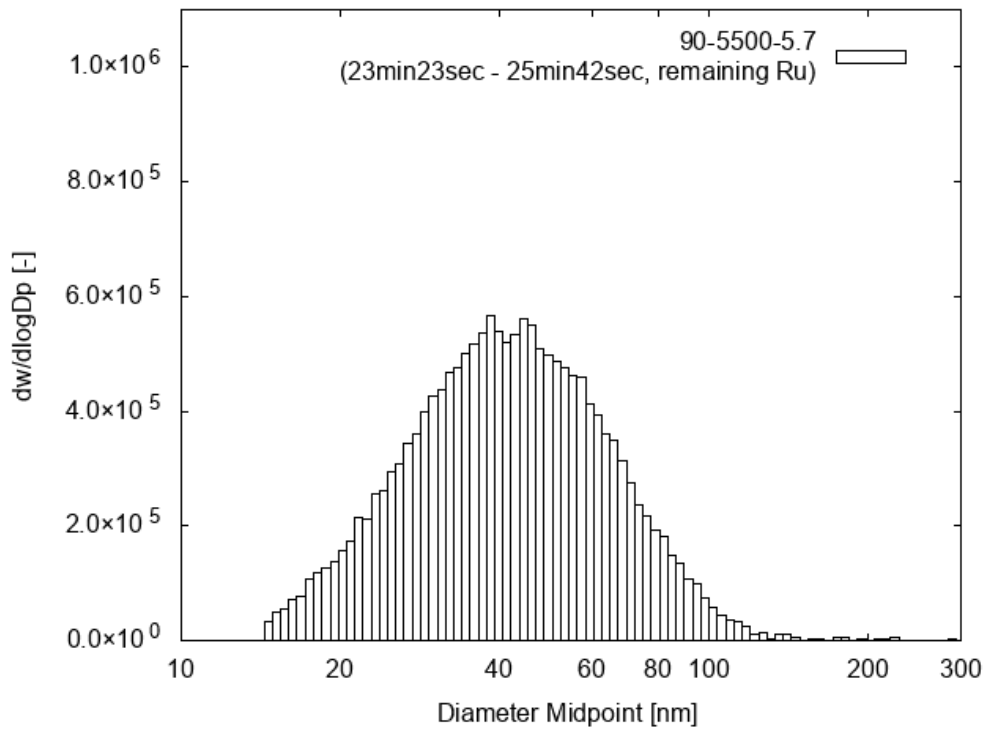


図 2.19 SMPS 分析結果(Run 7, 23:23 ~ 25:42)

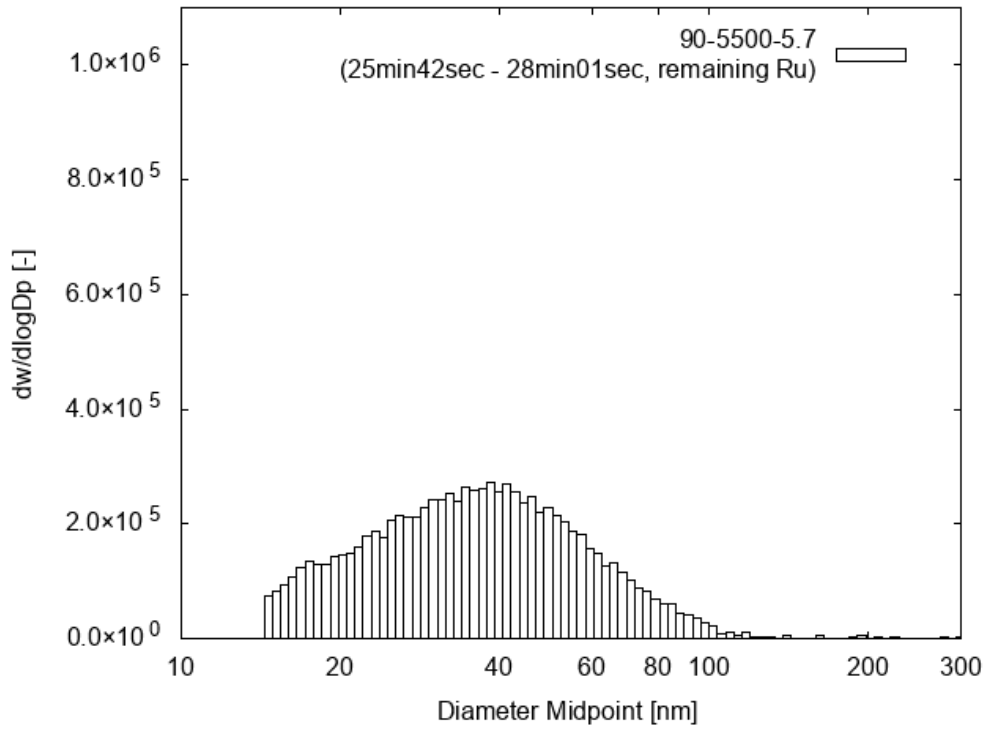


図 2.20 SMPS 分析結果(Run 7, 25:42 ~ 28:01)

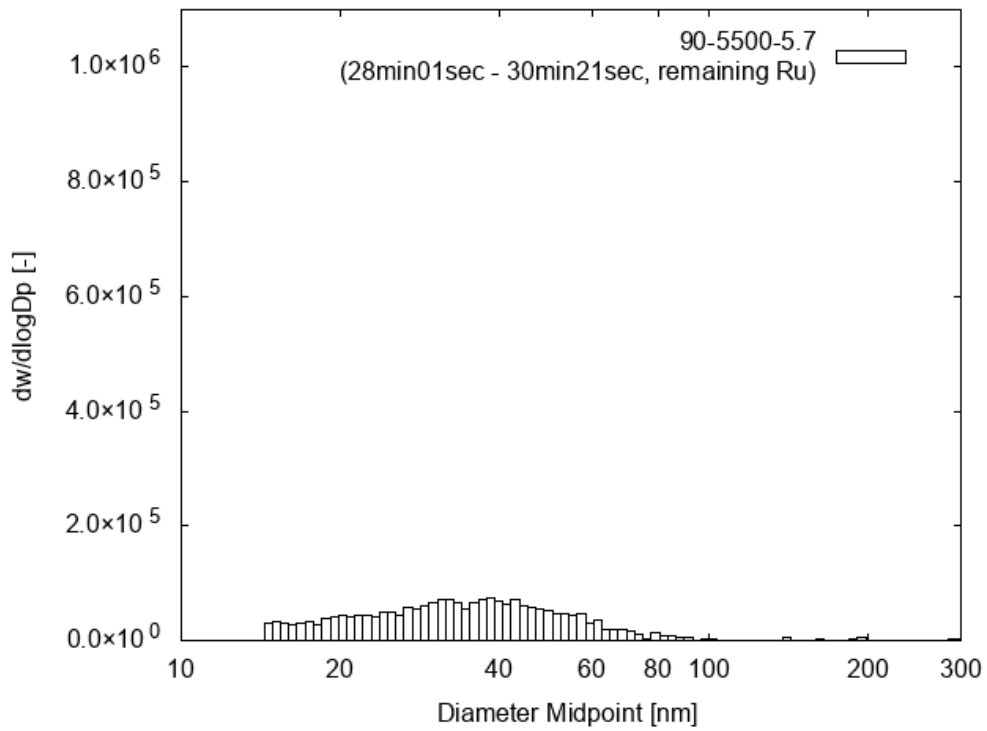


図 2.21 SMPS 分析結果(Run 7, 28:01 ~ 30:21)

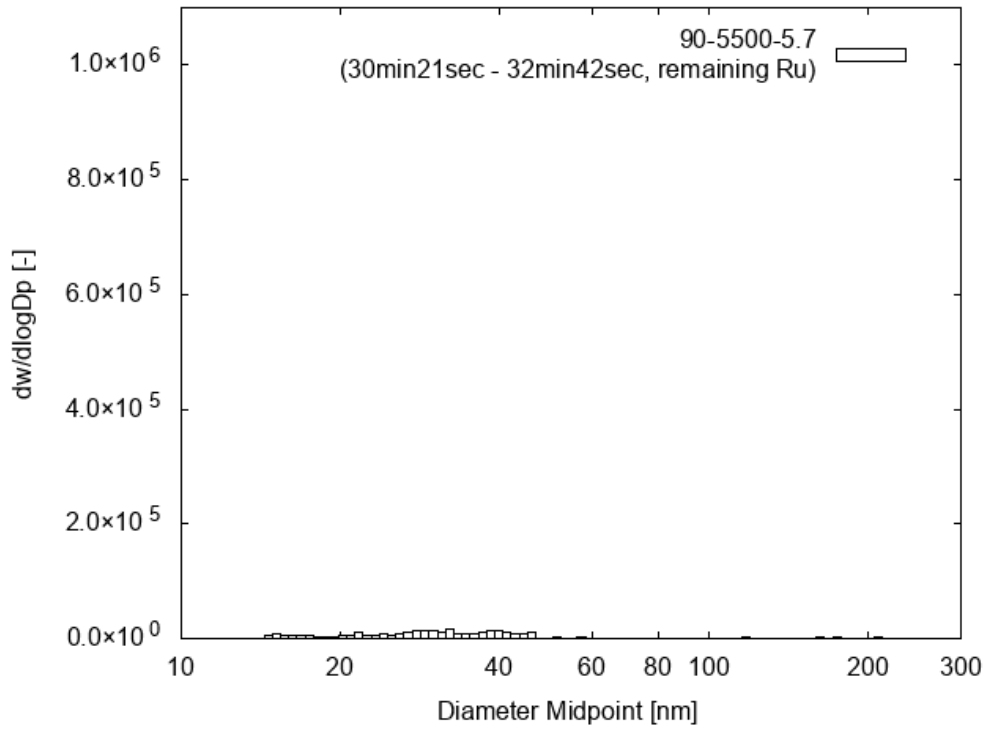


図 2.22 SMPS 分析結果(Run 7, 30:21 ~ 32:42)

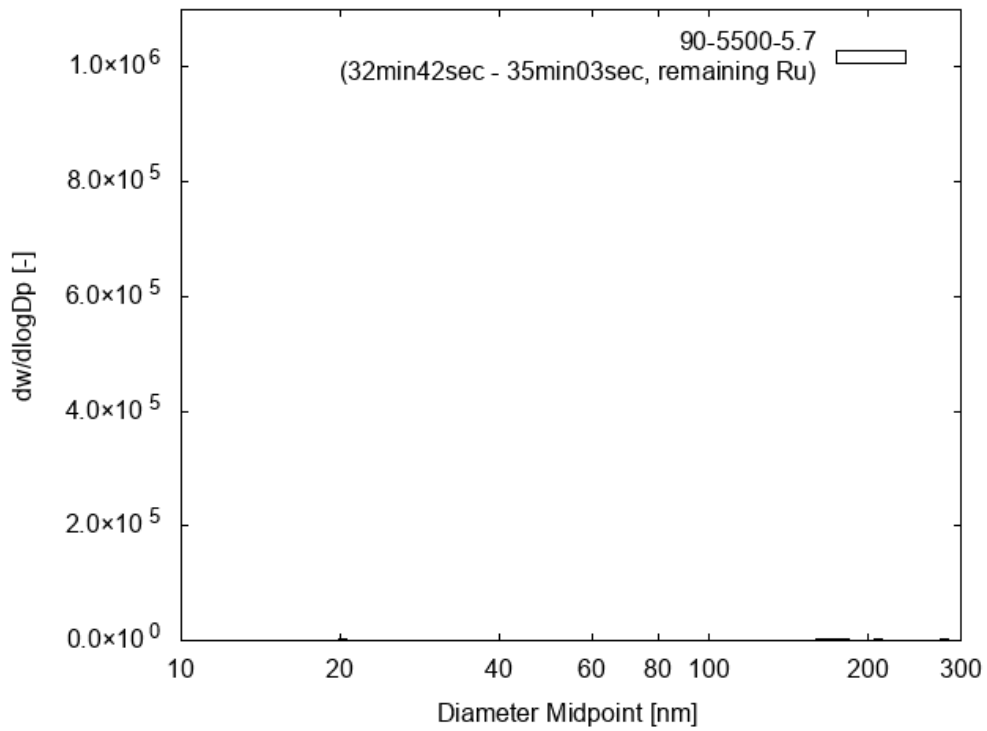


図 2.23 SMPS 分析結果(Run 7, 32:42 ~ 35:03)

2.3.8. Run 8 (60°C, H₂O 1700 eq., RH40%, SMPS 分析あり)

Run 8 は、Run 4 の気相条件で実験を行い、反応管を通過した検体ガスを SMPS を用いて分析することで、その粒径分布を評価する試験である。結果を図 2.24~図 2.41 に示す。検体ガスとして水蒸気 + 希釈用ガス(乾燥空気ボンベ由来)のみを用いた場合にはシグナルがほぼゼロを示した。この結果から、外部からのエアロゾルの流入が少ない系で試験を実施していることが確認できた。一方、Ru を含む水蒸気(検体ガス)を供給した場合には約 40 nm 付近にピークを持つエアロゾルが観測された。より温度が低い場合に粒径が小さくなる現象は、既往研究でも観測されている。この現象は、高温の場合にエアロゾル粒子の形成反応が速いか、あるいは高温の場合に粒子の凝集が起きやすいためであると考察される。なお、図 2.26~図 2.28 では、Ru が配管を通過する時間遅れのためシグナルが出ていない。図 2.35 以降で示されているエアロゾルのシグナルも同様に時間遅れに由来するものである。

また、Run 7 の結果よりも平均粒径は小さかった。ピーク強度は Run 7 よりも低く、エアロゾル生成率の差をある程度反映した結果となった。既往の研究で同じ 60°C で実施した試験よりも、本試験の結果の方が、平均粒径が小さい。これは滞留時間の差(既往研究 : 12 分、Run 8 : 5.5 分)によるものと考えられる。

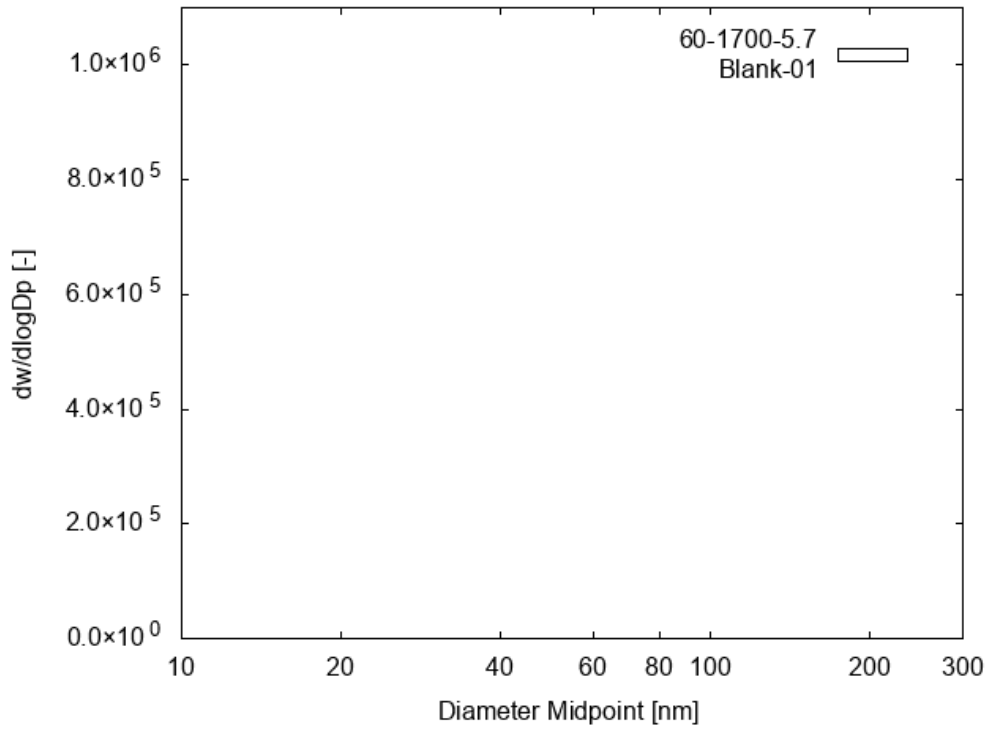


図 2.24 SMPS 分析結果(Run 8, 空気のみ)

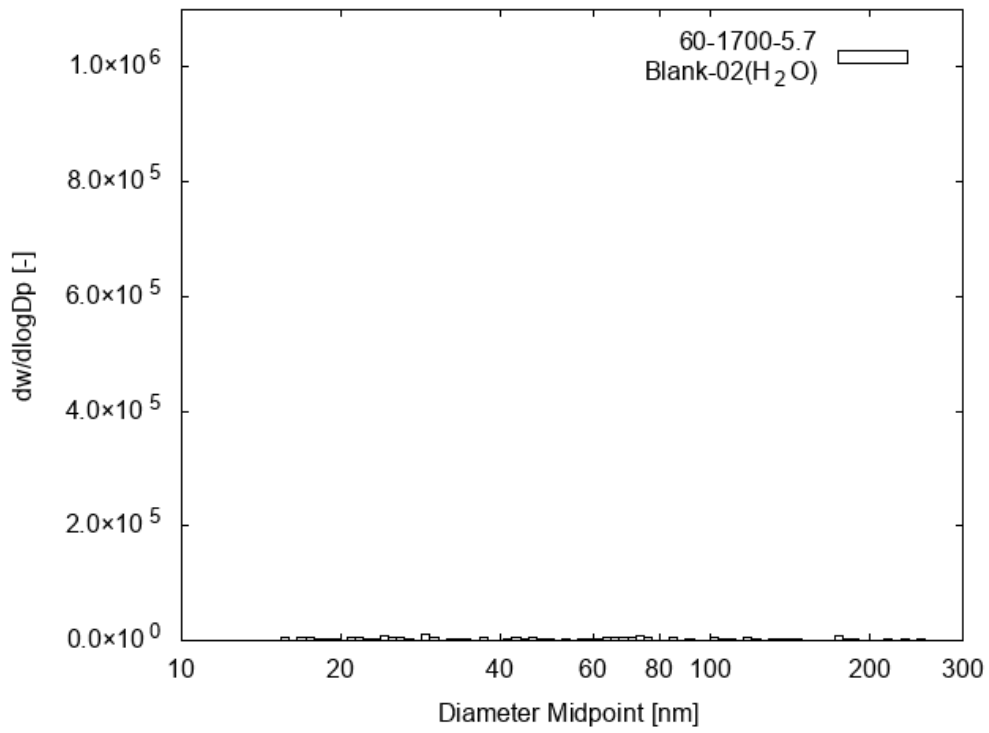


図 2.25 SMPS 分析結果(Run 8, 水蒸気のみ)

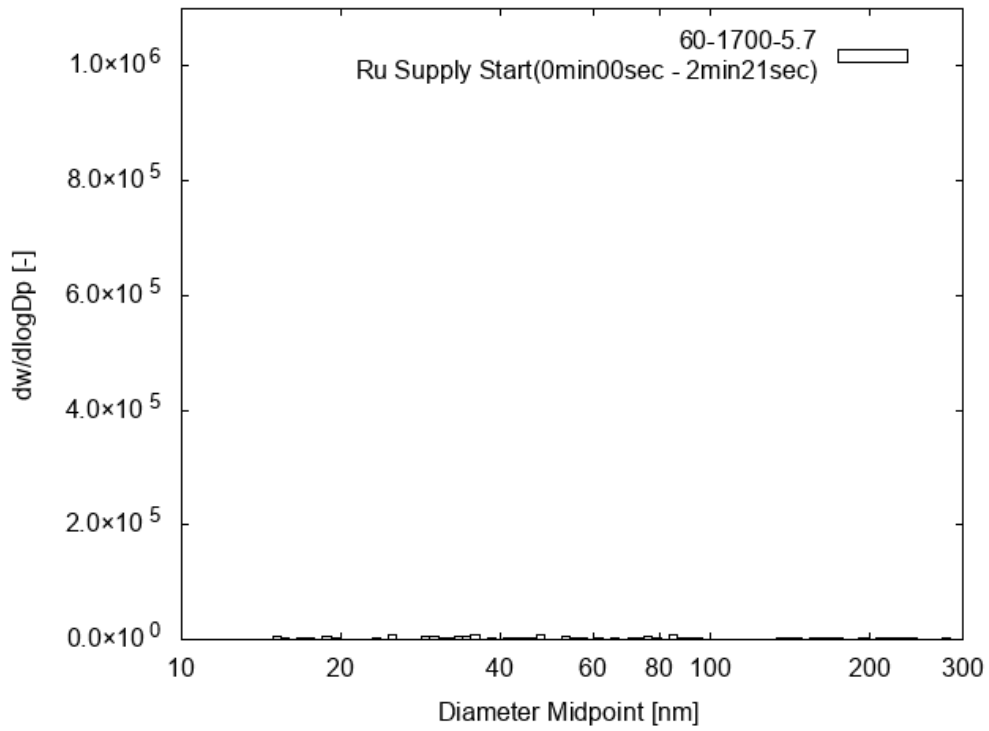


図 2.26 SMPS 分析結果(Run 8, 0:00 ~ 2:21, Ru 供給開始)

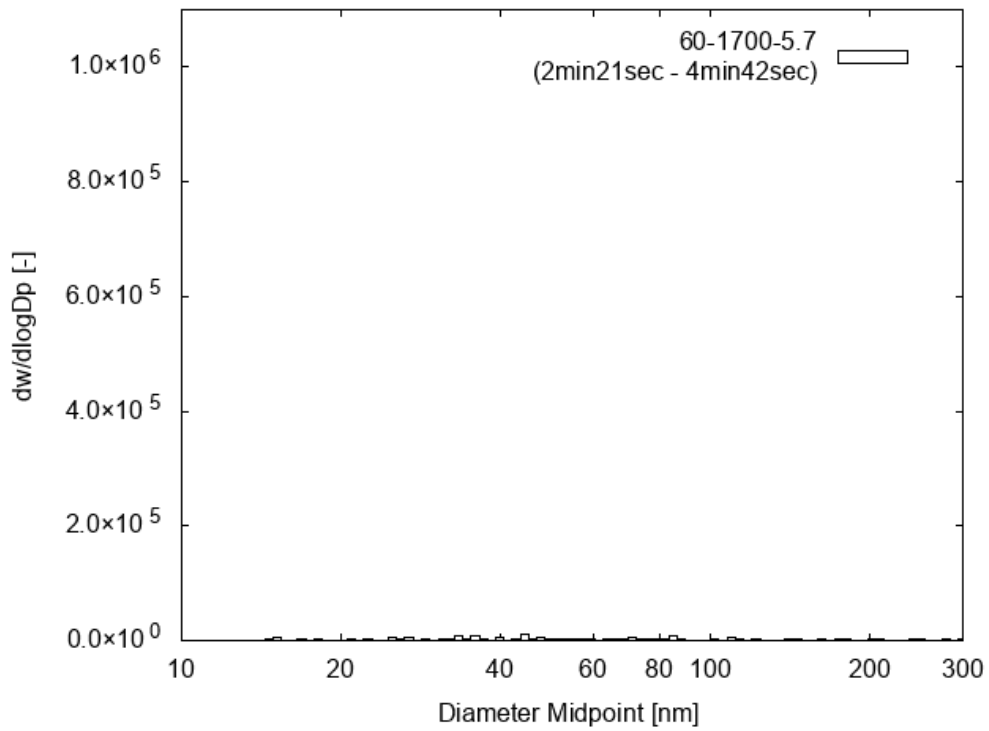


図 2.27 SMPS 分析結果(Run 8, 2:21 ~ 4:42)

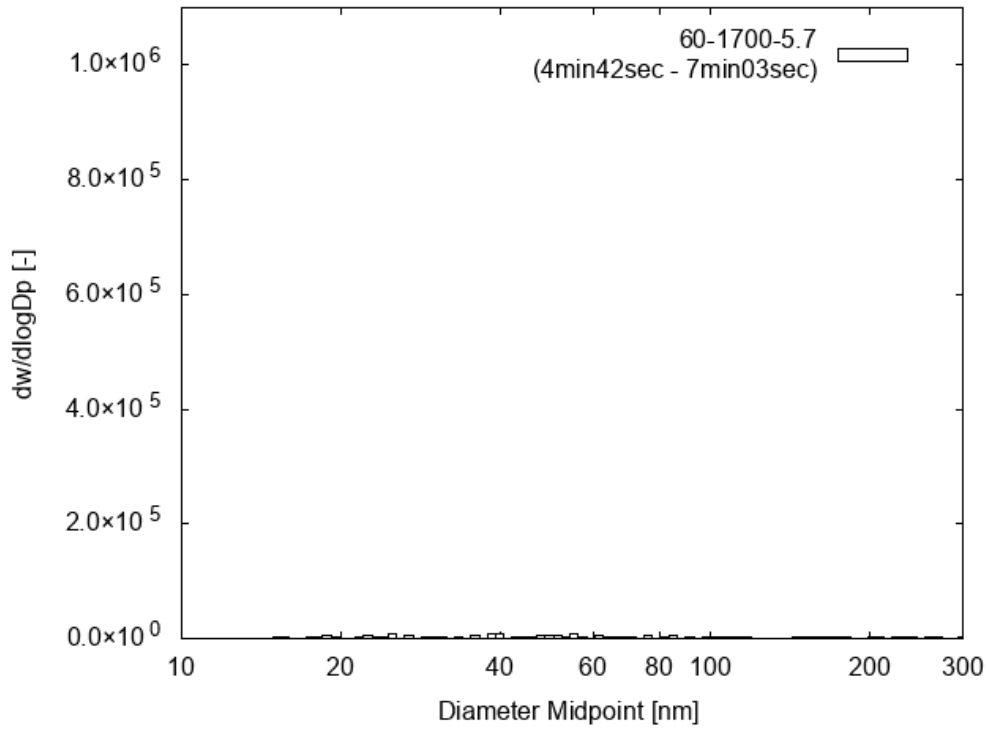


図 2.28 SMPS 分析結果(Run 8, 4:42 ~ 7:03)

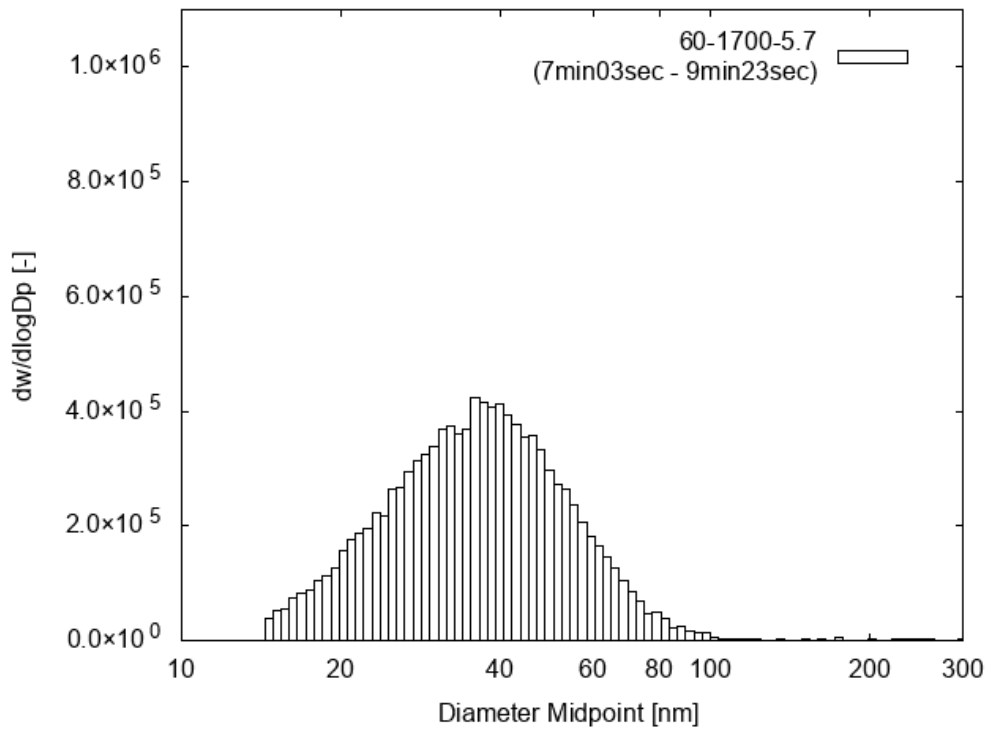


図 2.29 SMPS 分析結果(Run 8, 7:03 ~ 9:23)

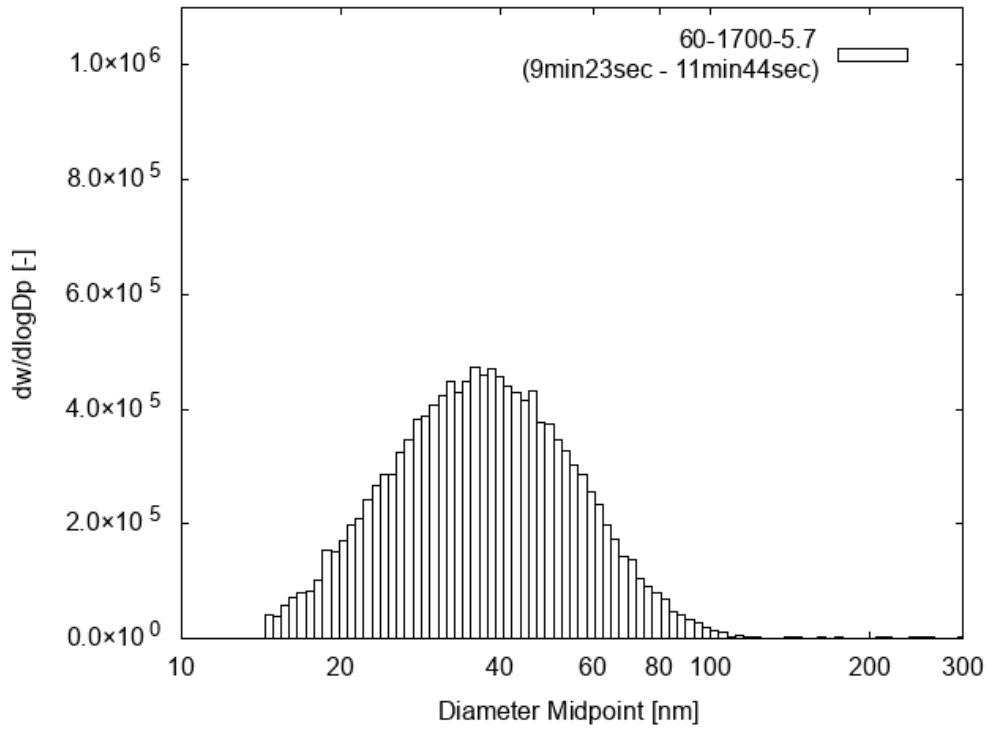


図 2.30 SMPS 分析結果(Run 8, 9:23 ~ 11:44)

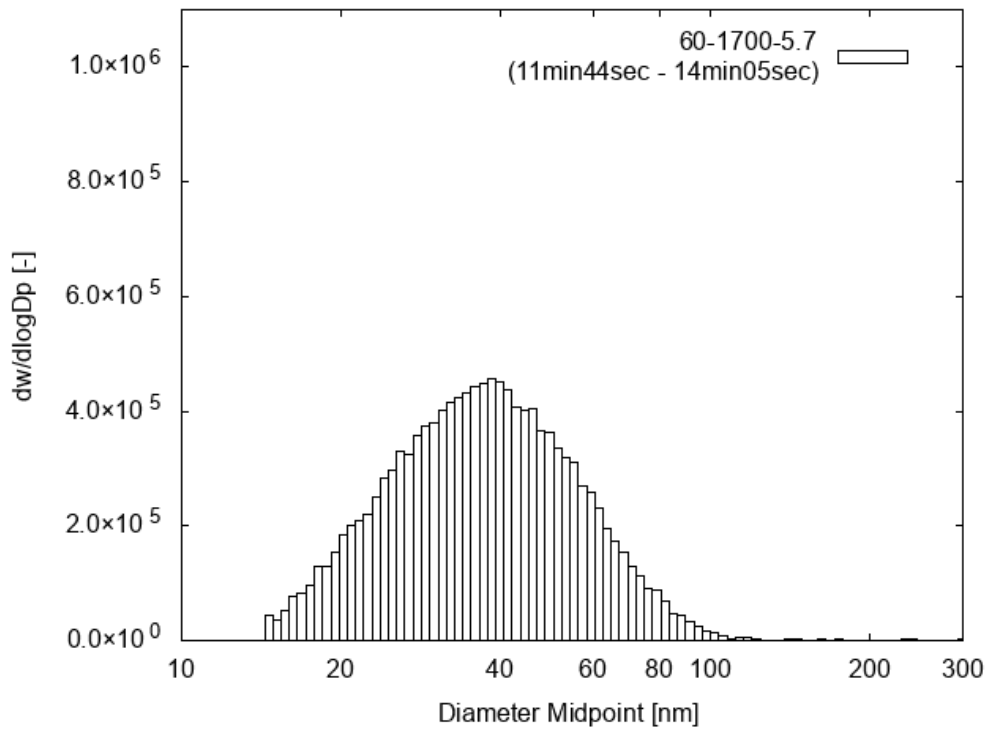


図 2.31 SMPS 分析結果(Run 8, 11:44 ~ 14:05)

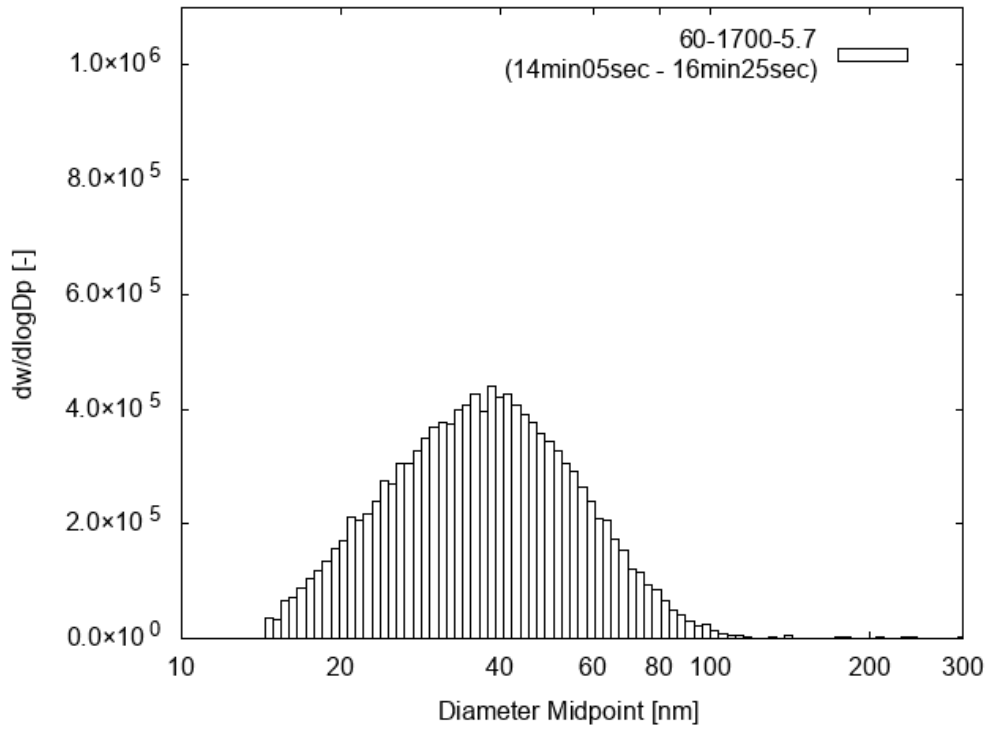


図 2.32 SMPS 分析結果(Run 8, 14:05 ~ 16:25)

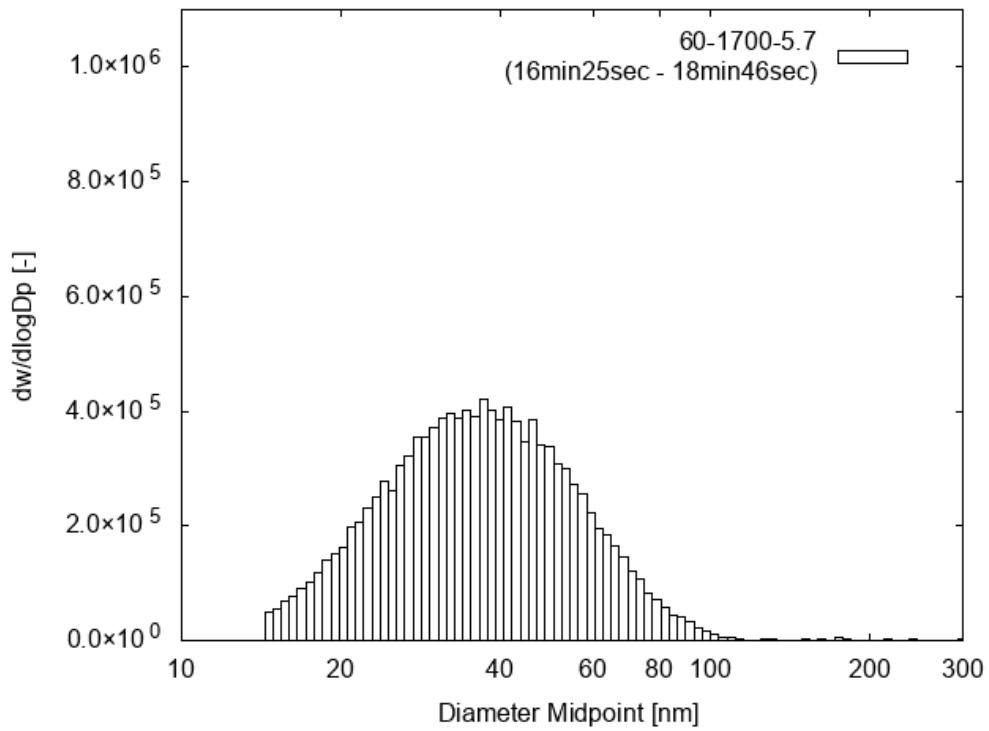


図 2.33 SMPS 分析結果(Run 8, 16:25 ~ 18:46)

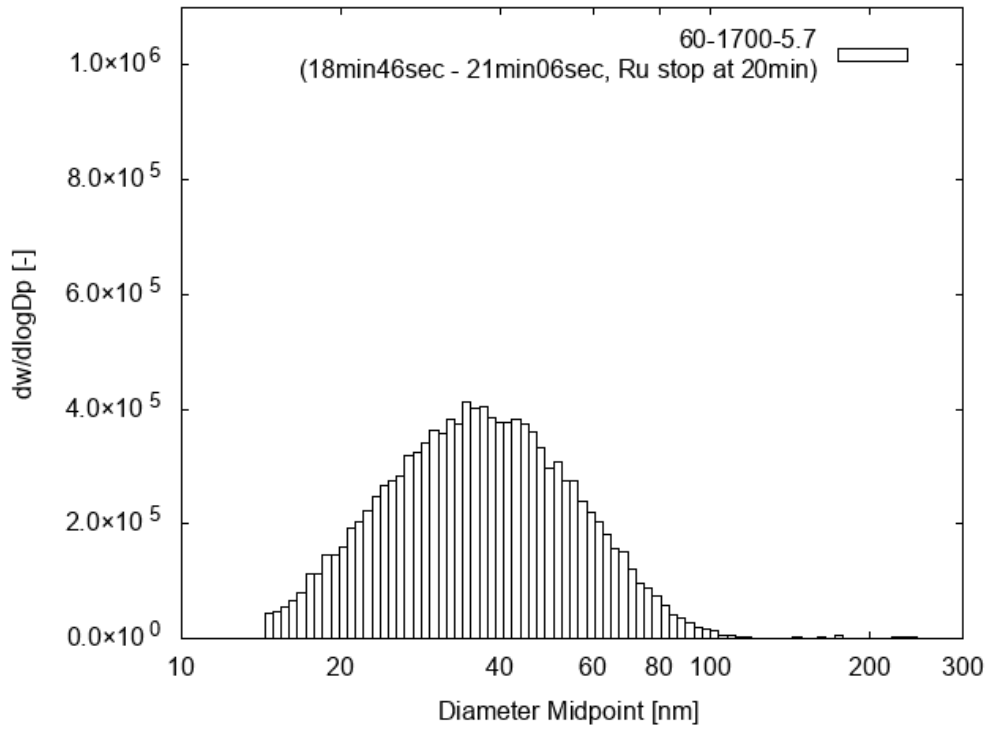


図 2.34 SMPS 分析結果(Run 8, 18:46 ~ 21:06, Ru stop)

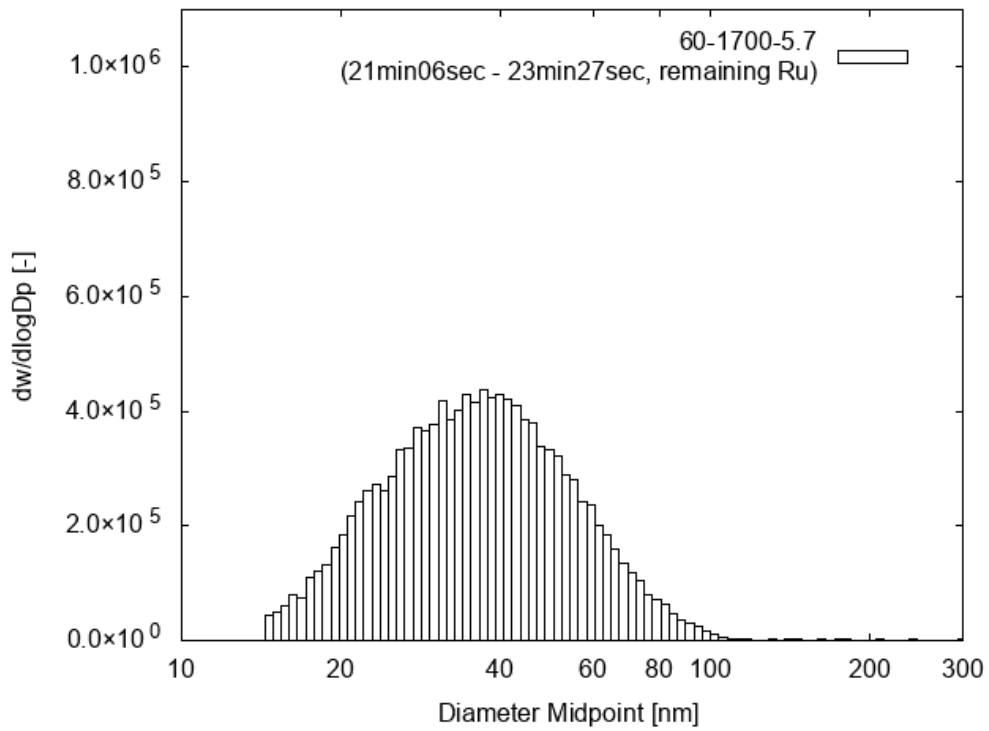


図 2.35 SMPS 分析結果(Run 8, 21:06 ~ 23:27)

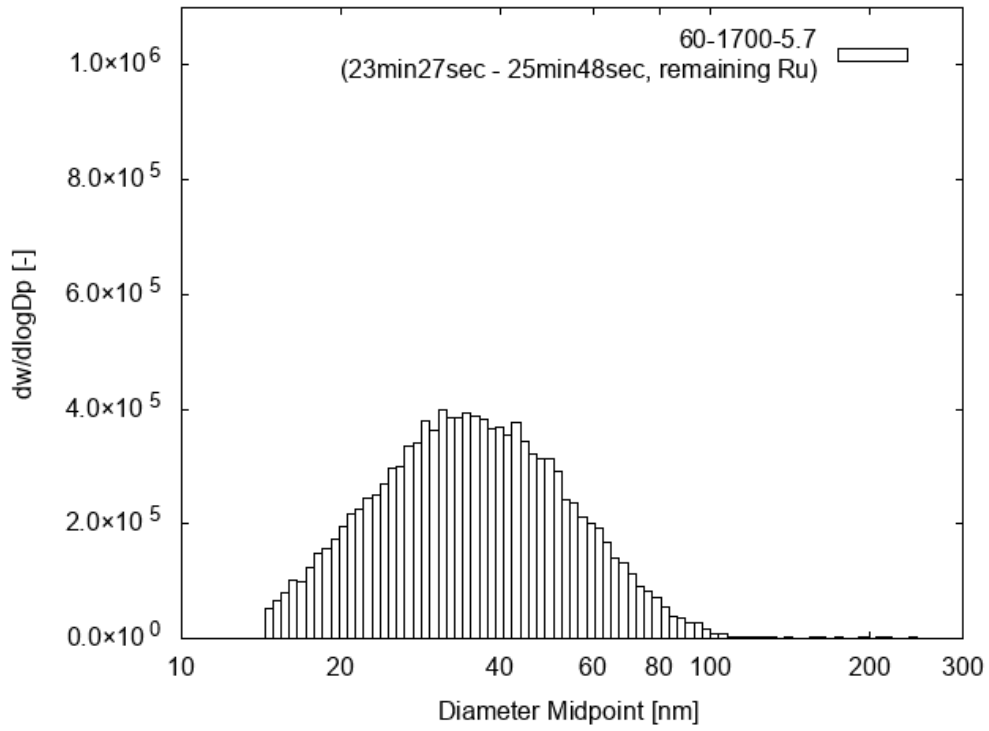


図 2.36 SMPS 分析結果(Run 8, 23:27 ~ 25:48)

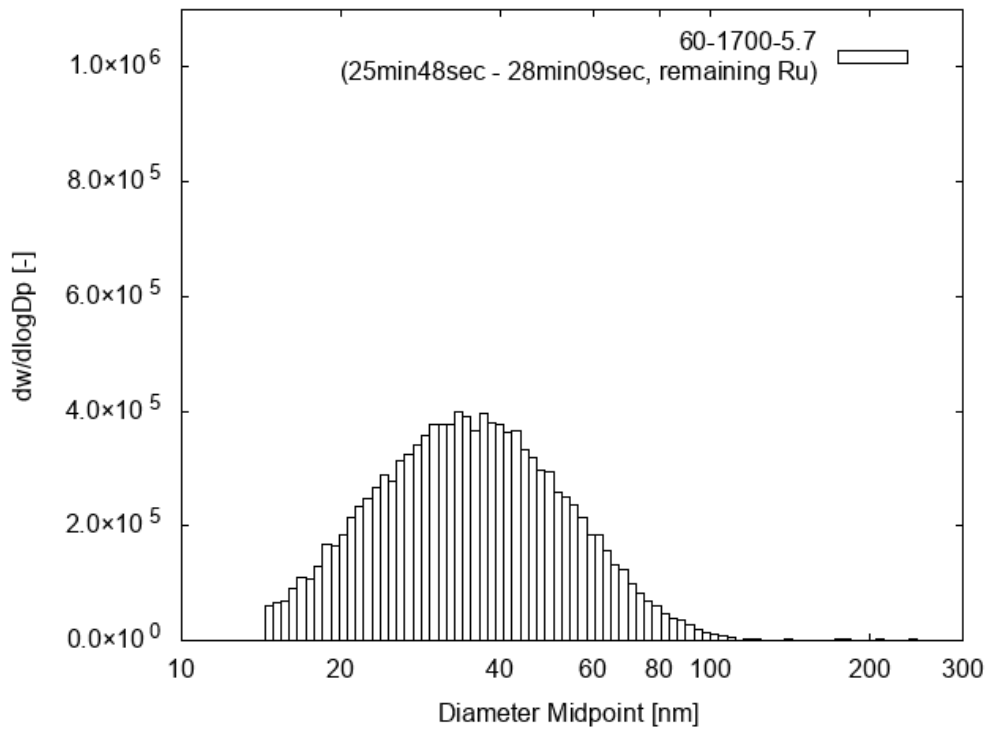


図 2.37 SMPS 分析結果(Run 8, 25:48 ~ 28:09)

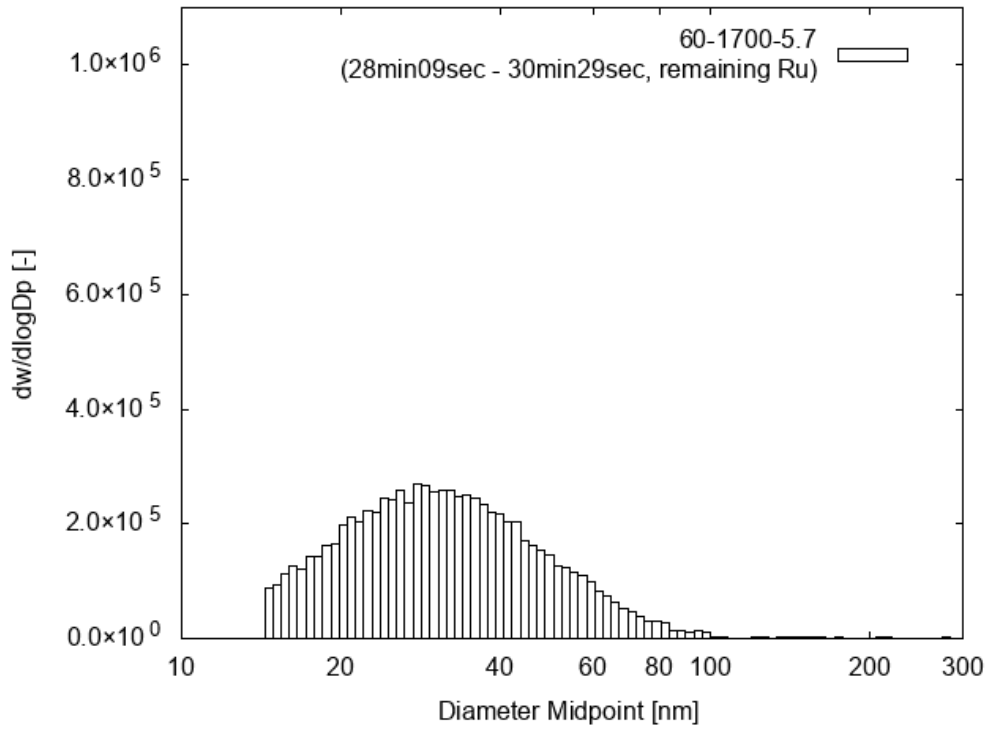


図 2.38 SMPS 分析結果(Run 8, 28:09 ~ 30:29)

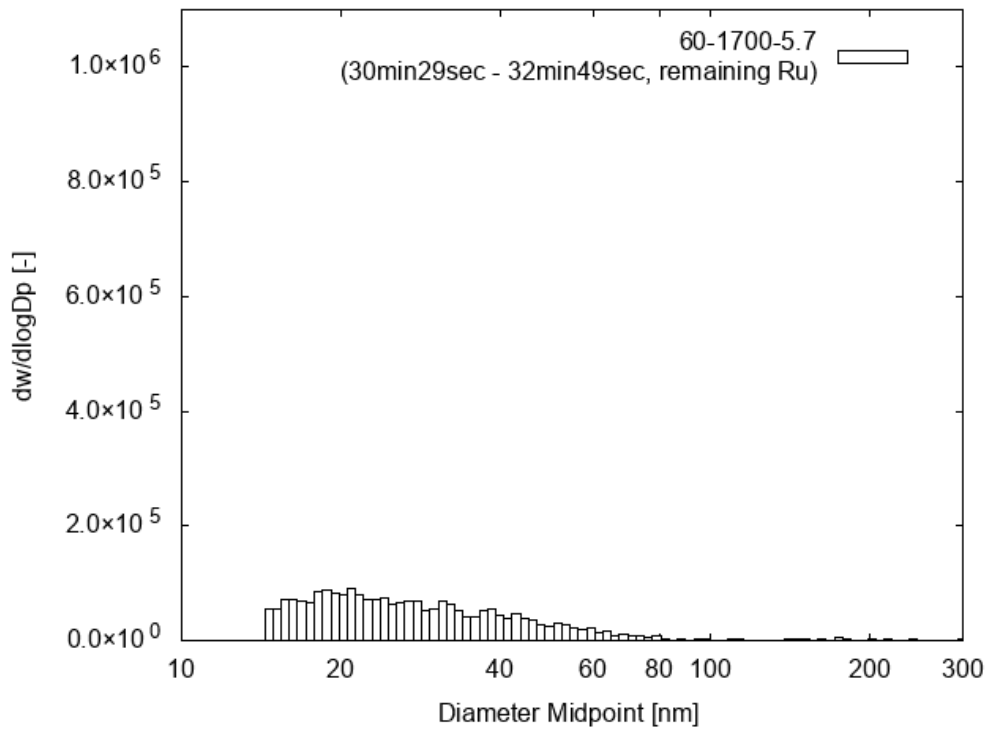


図 2.39 SMPS 分析結果(Run 8, 30:29 ~ 32:49)

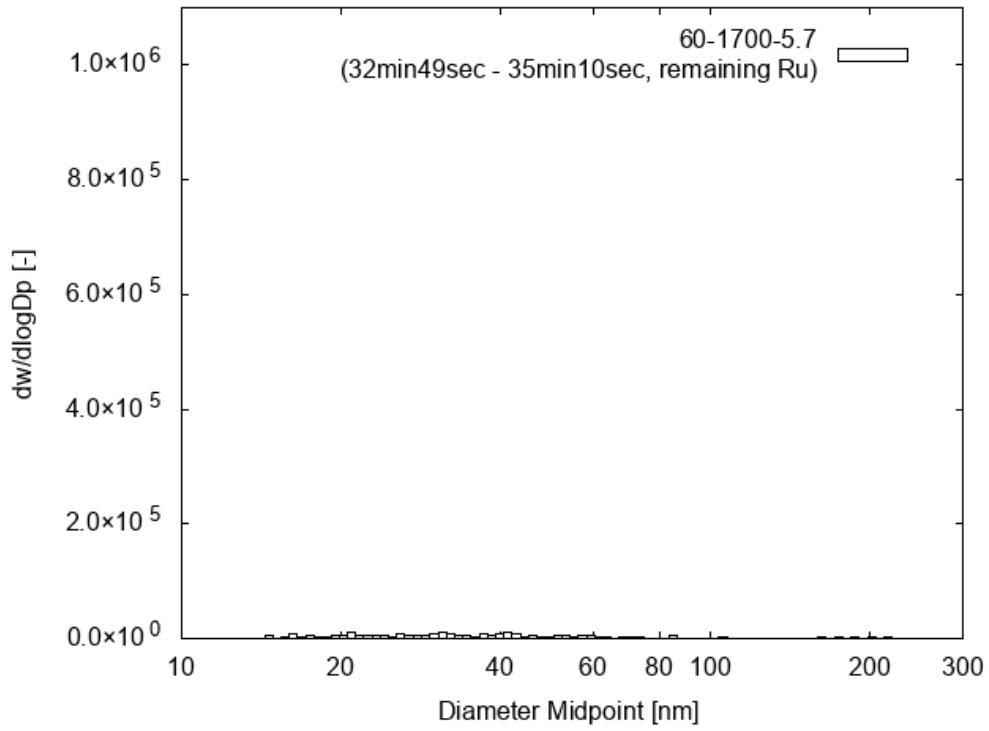


図 2.40 SMPS 分析結果(Run 8, 32:49 ~ 35:10)

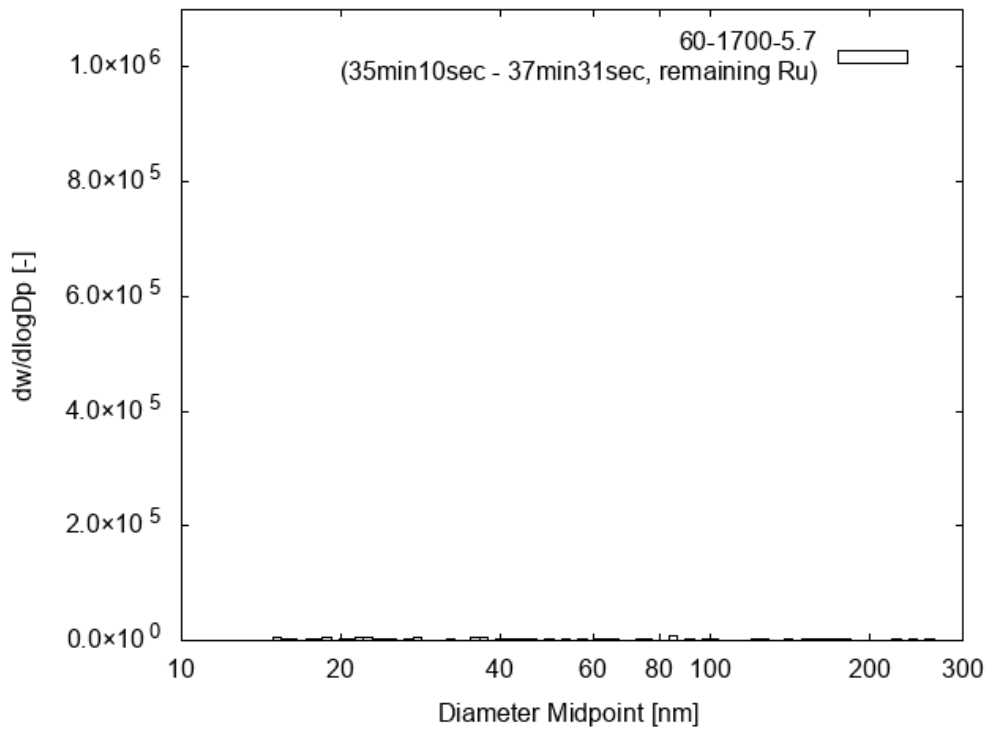


図 2.41 SMPS 分析結果(Run 8, 35:10 ~ 37:31)

2.3.9. Run 9 (30°C, H₂O 400 eq., RH40%, SMPS 分析あり)

Run 9 は、Run 6 の気相条件で実験を行い、反応管を通過した検体ガスを、SMPS を用いて分析することで、その粒径分布を評価する試験である。結果を図 2.42 ~ 図 2.58 に示す。検体ガスとして水蒸気 + 希釈用ガス(乾燥空気ポンプ由来)のみを用いた場合にはシグナルがほぼゼロを示した。この結果から、外部からのエアロゾルの流入が少ない系で試験を実施していることが確認できた。一方、Ru を含む水蒸気(検体ガス)を供給した場合には約 20 nm 付近にピークを持つエアロゾルが観測された。ピーク強度は Run 7、Run 8 よりも低く、エアロゾル生成率の差をある程度反映した結果となった。なお、図 2.44 ~ 図 2.47 では、Ru が配管を通過する時間遅れのためシグナルが出ていない。図 2.52 以降で示されているエアロゾルのシグナルも同様に時間遅れに由来するものである。

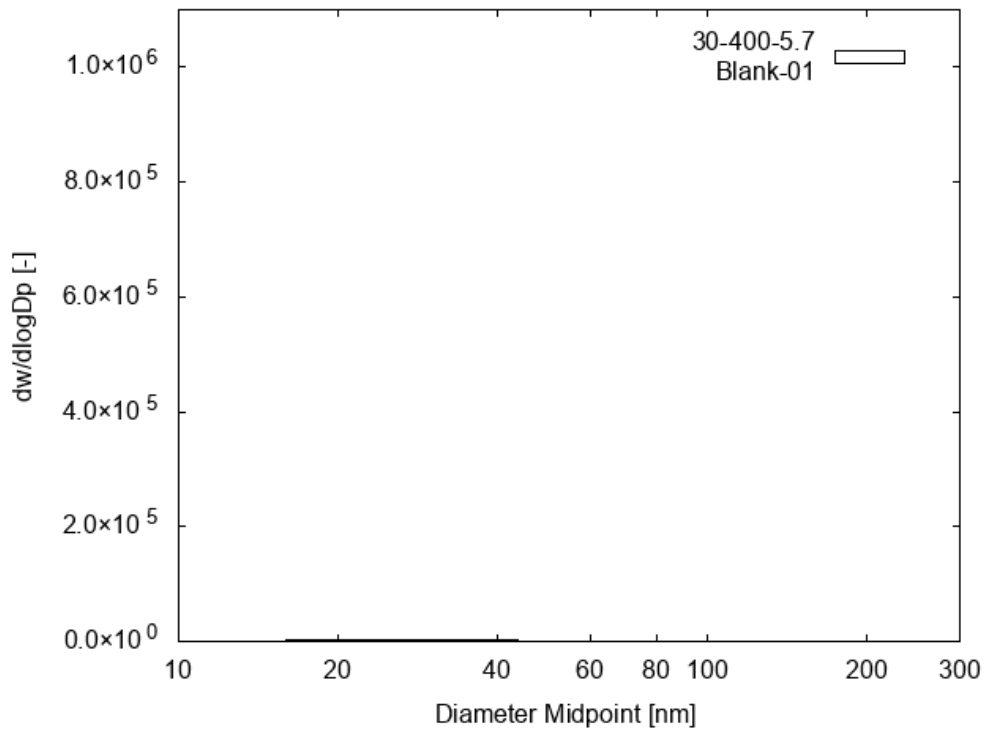


図 2.42 SMPS 分析結果(Run 9, 空気のみ)

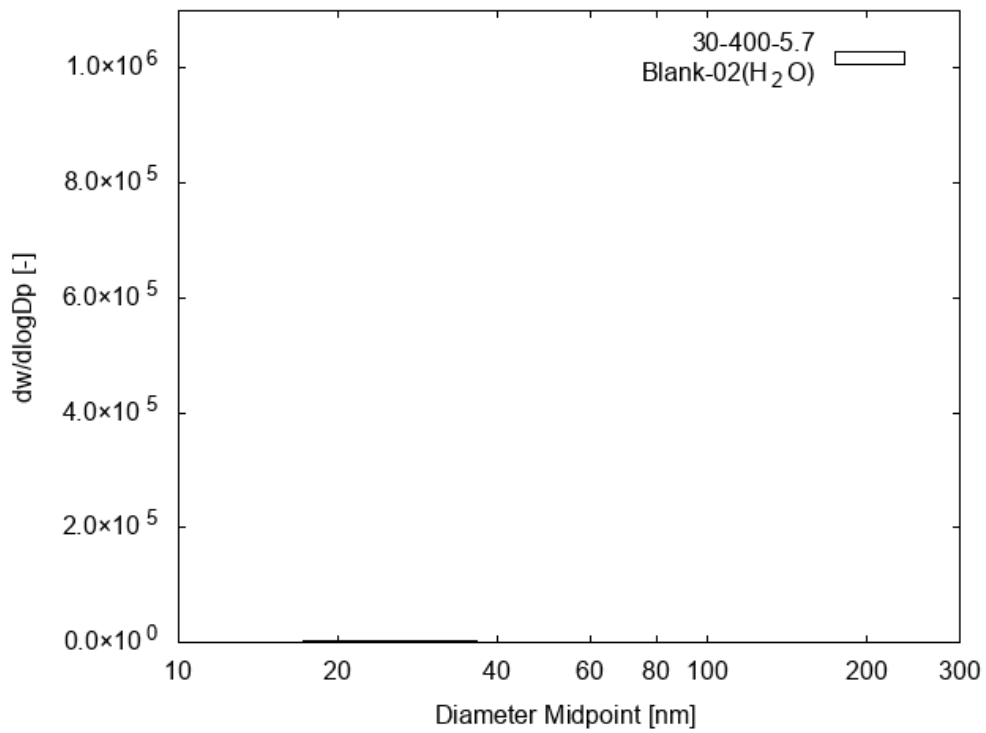


図 2.43 SMPS 分析結果(Run 9, 水蒸気のみ)

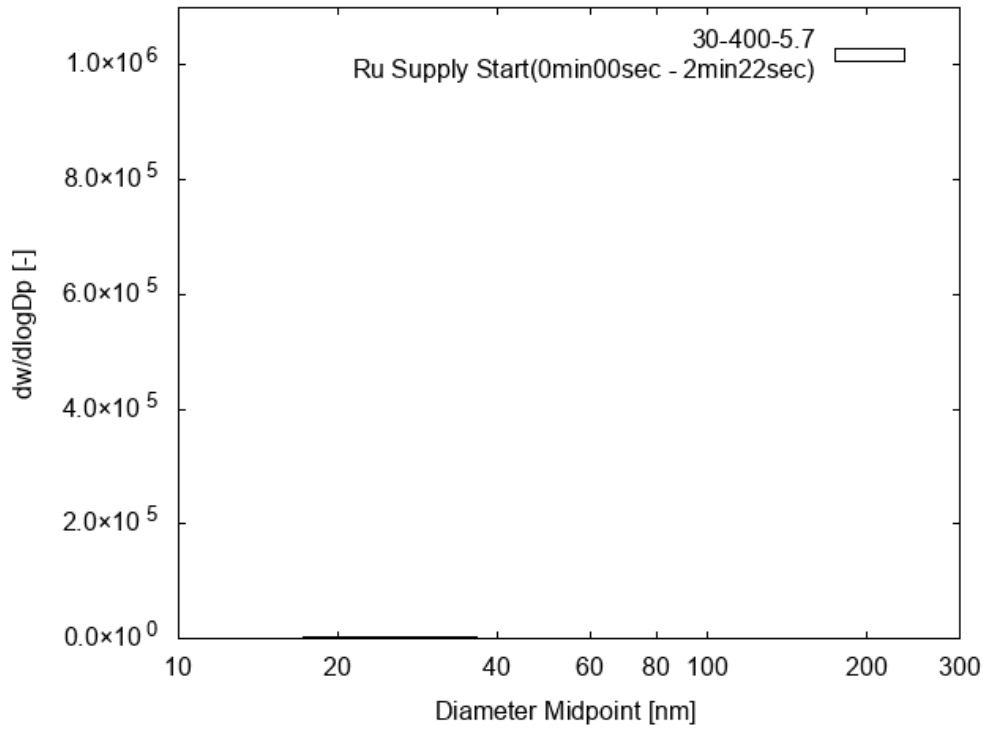


図 2.44 SMPS 分析結果(Run 9, 0:00 ~ 2:22, Ru start)

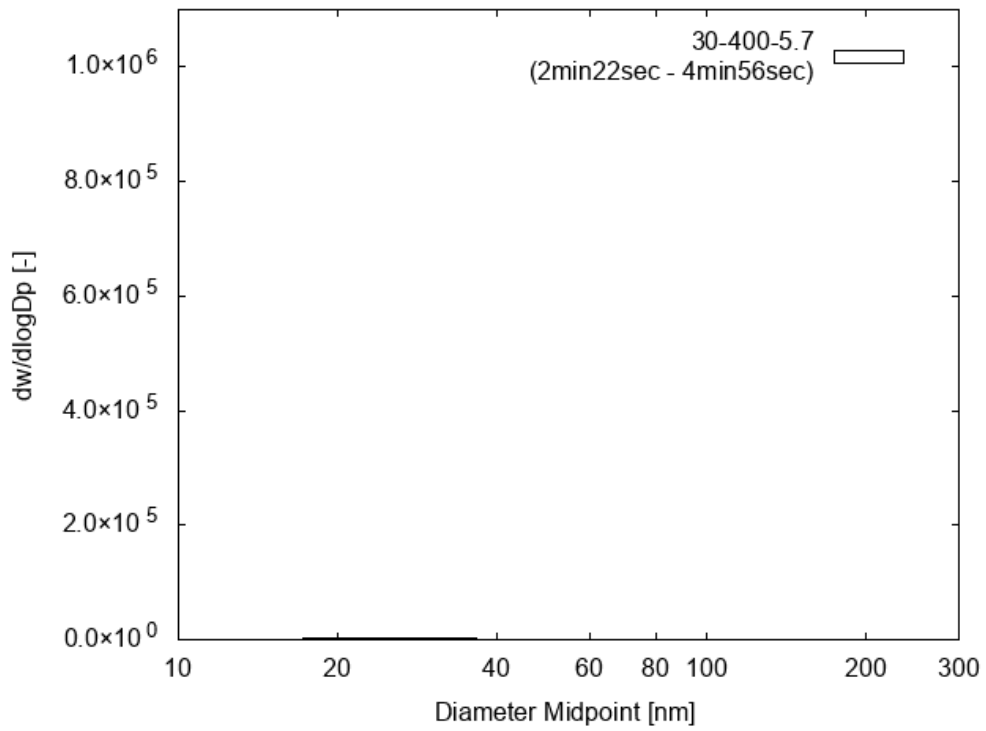


図 2.45 SMPS 分析結果(Run 9, 2:22 ~ 4:56)

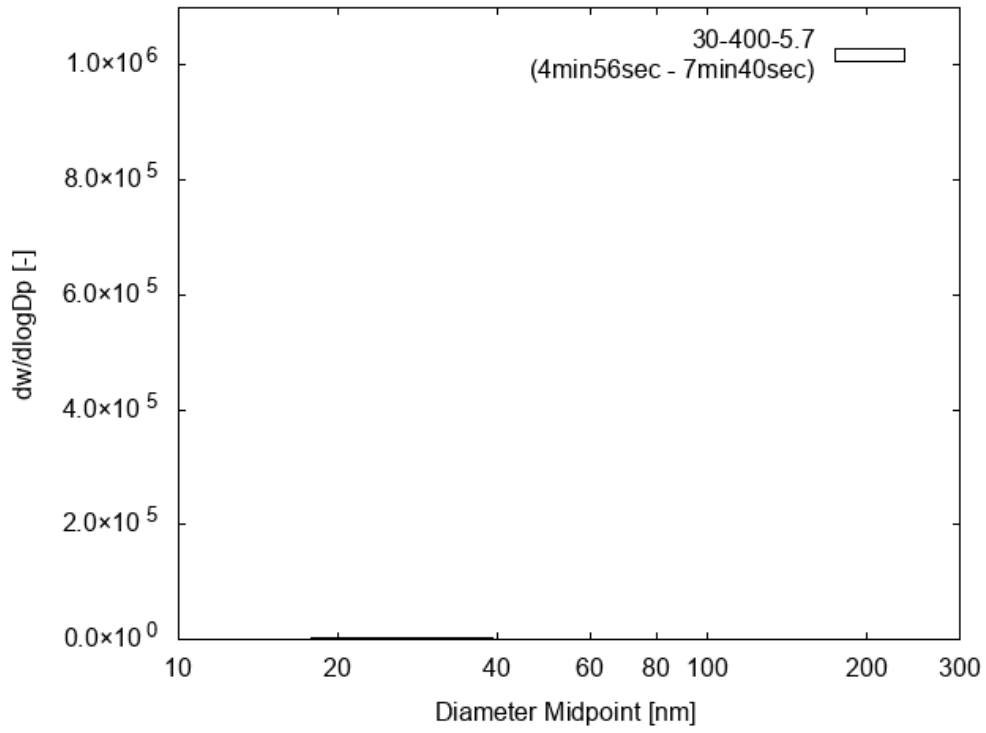


図 2.46 SMPS 分析結果(Run 9, 4:56 ~ 7:40)

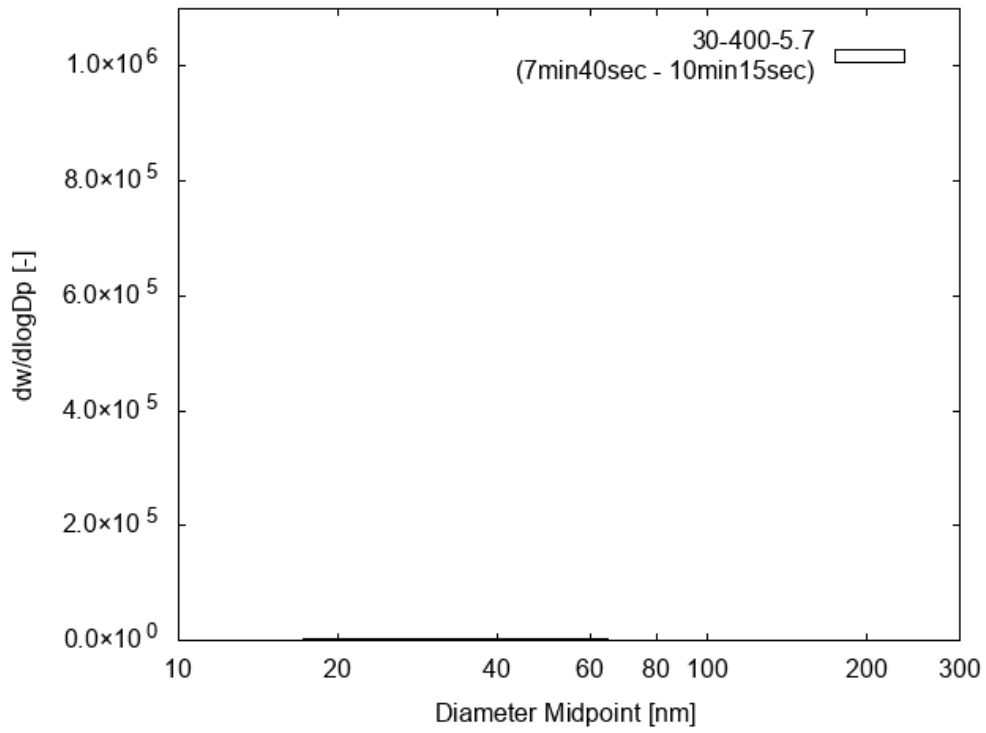


図 2.47 SMPS 分析結果(Run 9, 7:40 ~ 10:15)

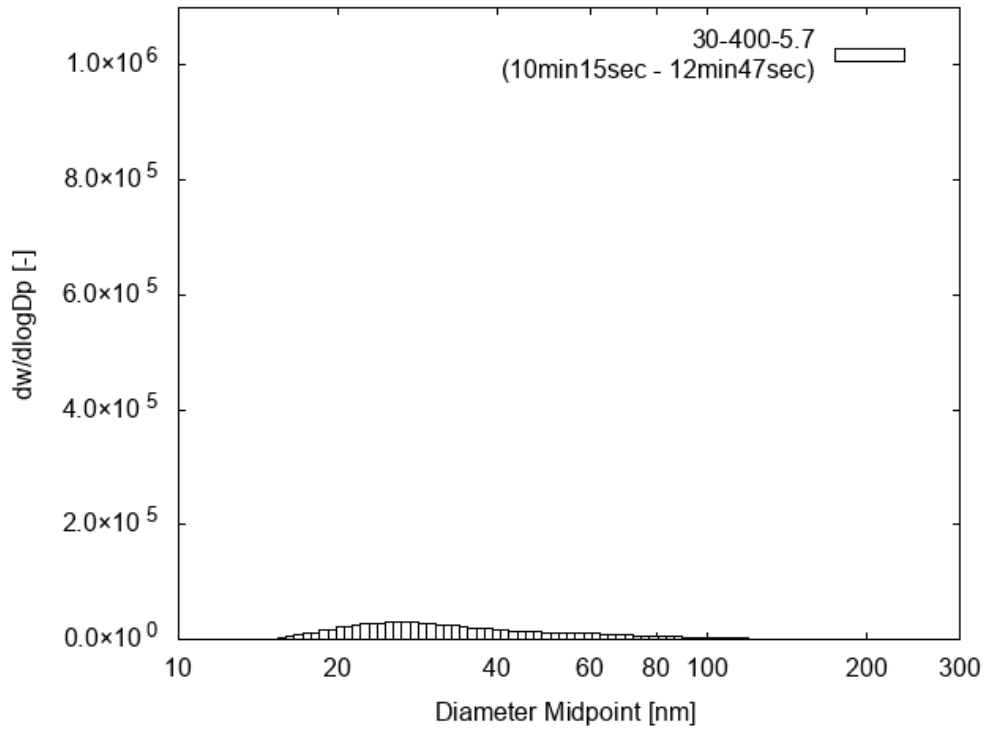


図 2.48 SMPS 分析結果(Run 9, 10:15 ~ 12:47)

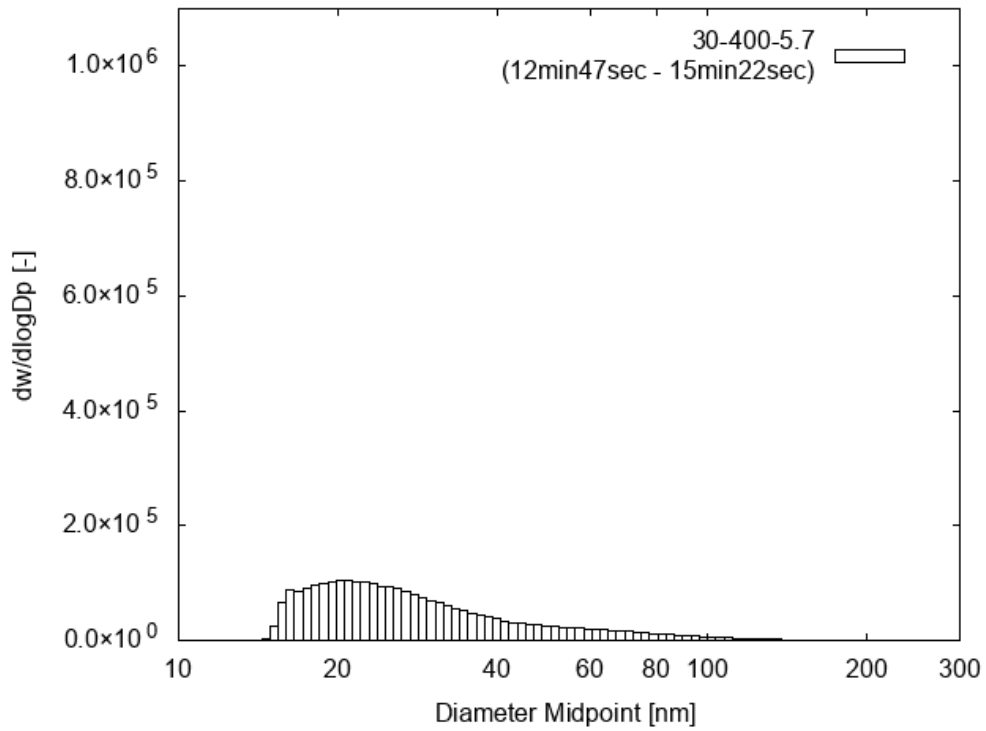


図 2.49 SMPS 分析結果(Run 9, 12:47 ~ 15:22)

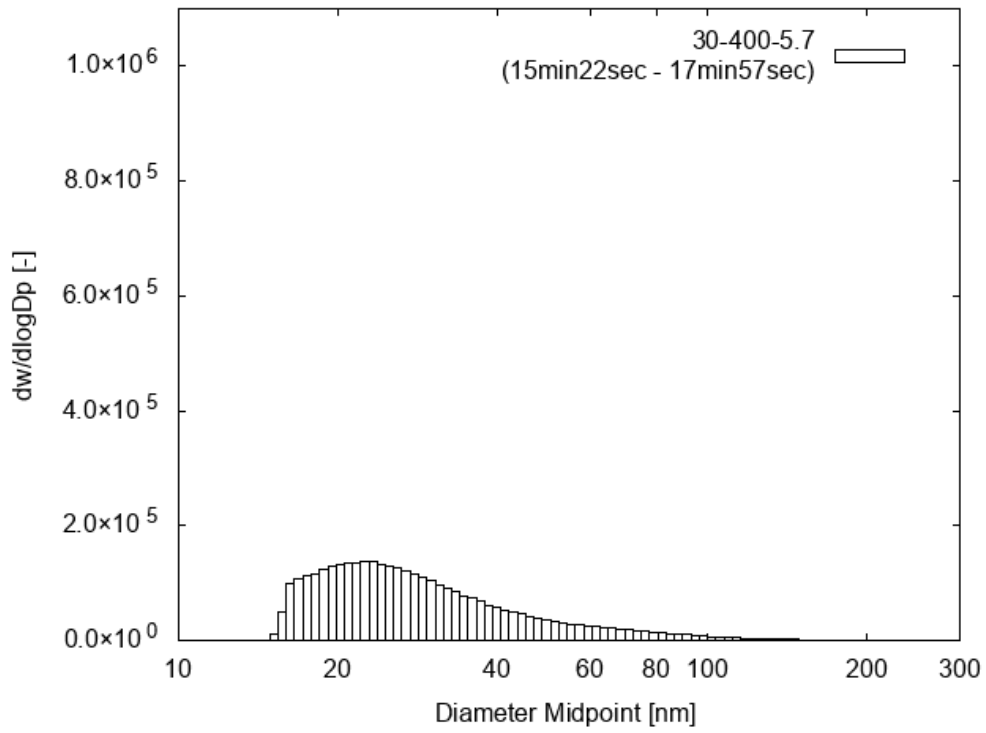


図 2.50 SMPS 分析結果(Run 9, 15:22 ~ 17:57)

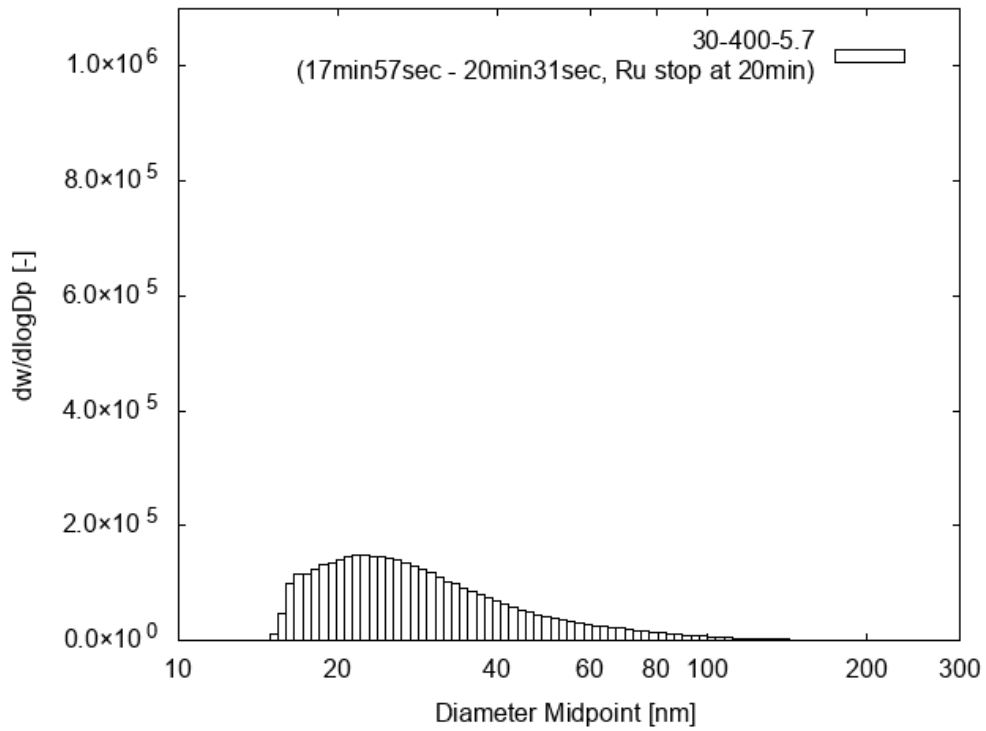


図 2.51 SMPS 分析結果(Run 9, 17:57 ~ 20:31, Ru stop)

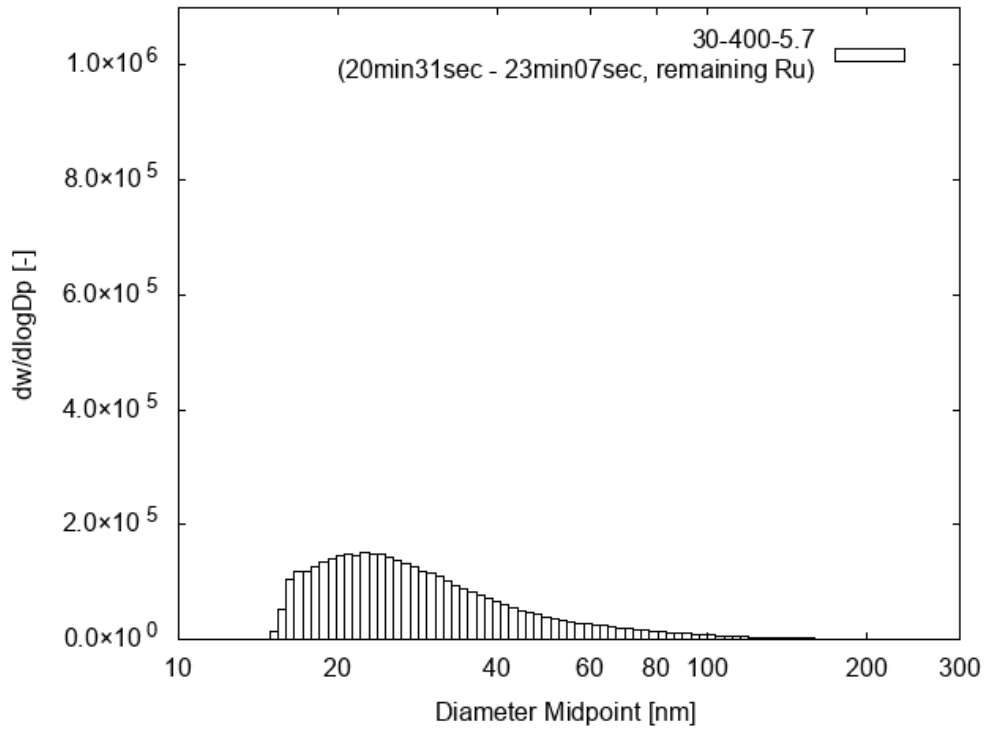


図 2.52 SMPS 分析結果(Run 9, 20:31 ~ 23:07)

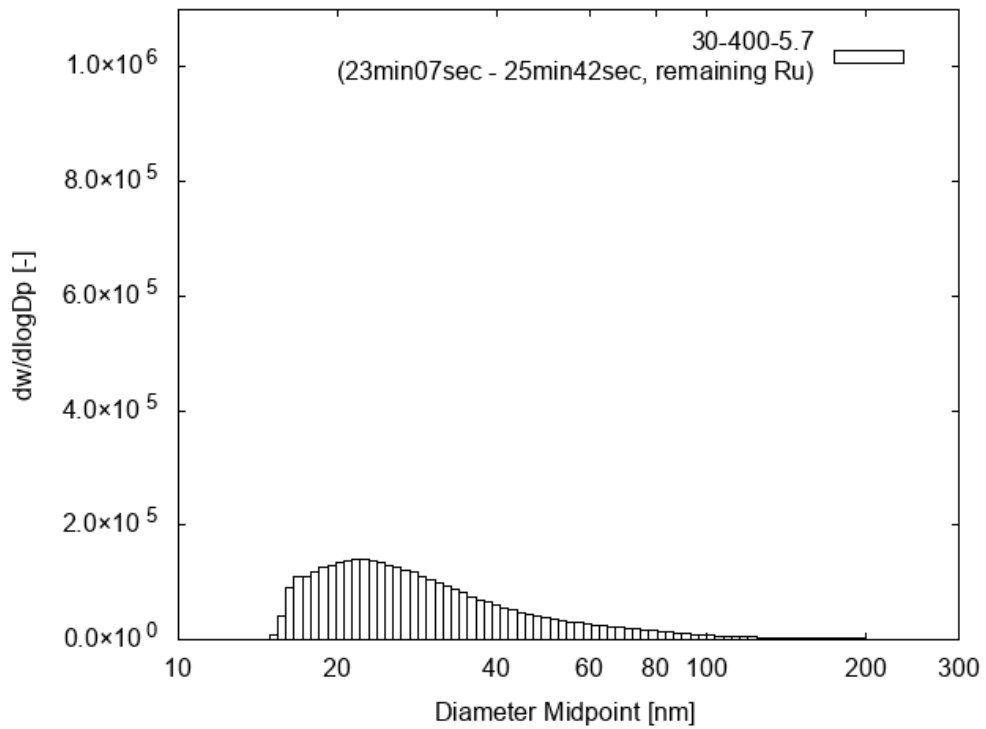


図 2.53 SMPS 分析結果(Run 9, 23:07 ~ 25:42)

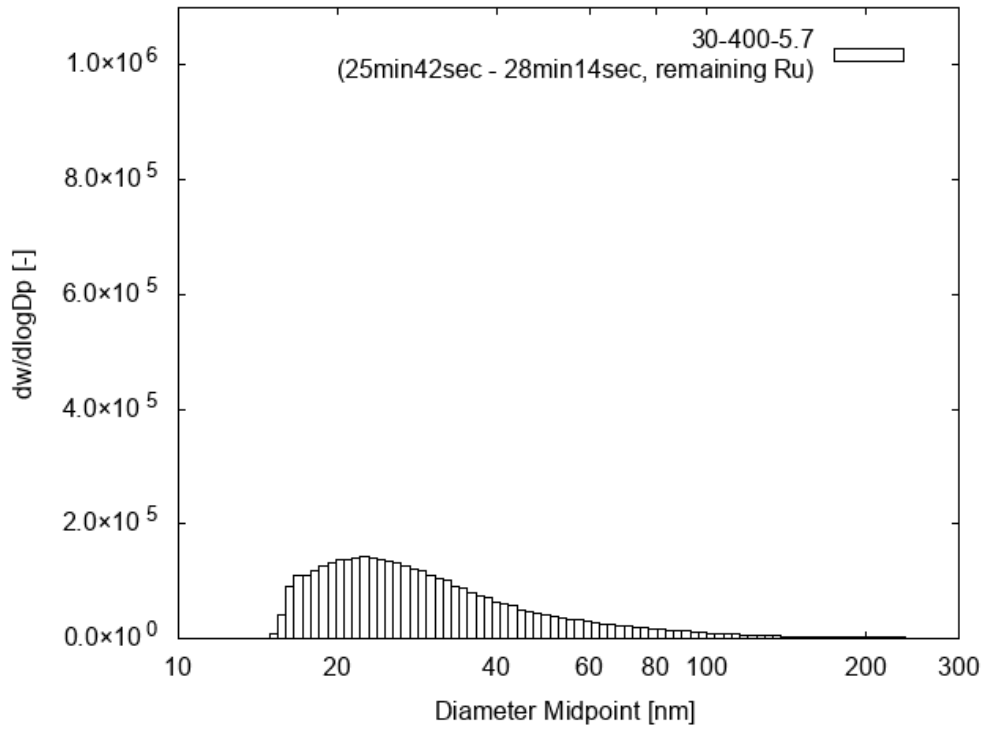


図 2.54 SMPS 分析結果(Run 9, 25:42 ~ 28:14)

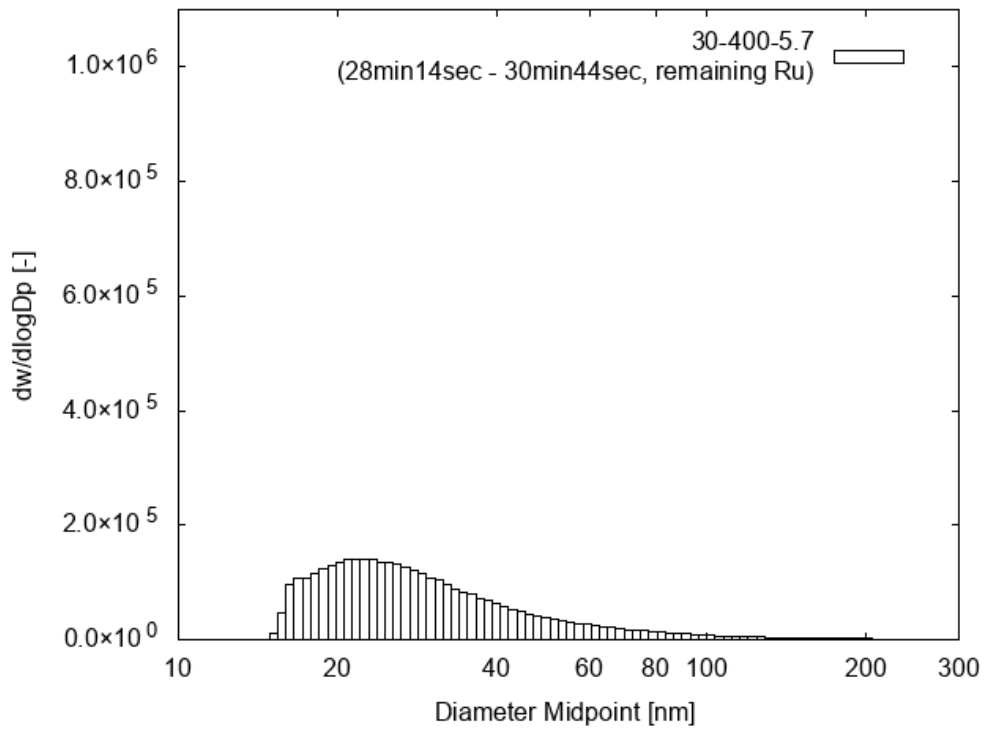


図 2.55 SMPS 分析結果(Run 9, 28:14 ~ 30:44)

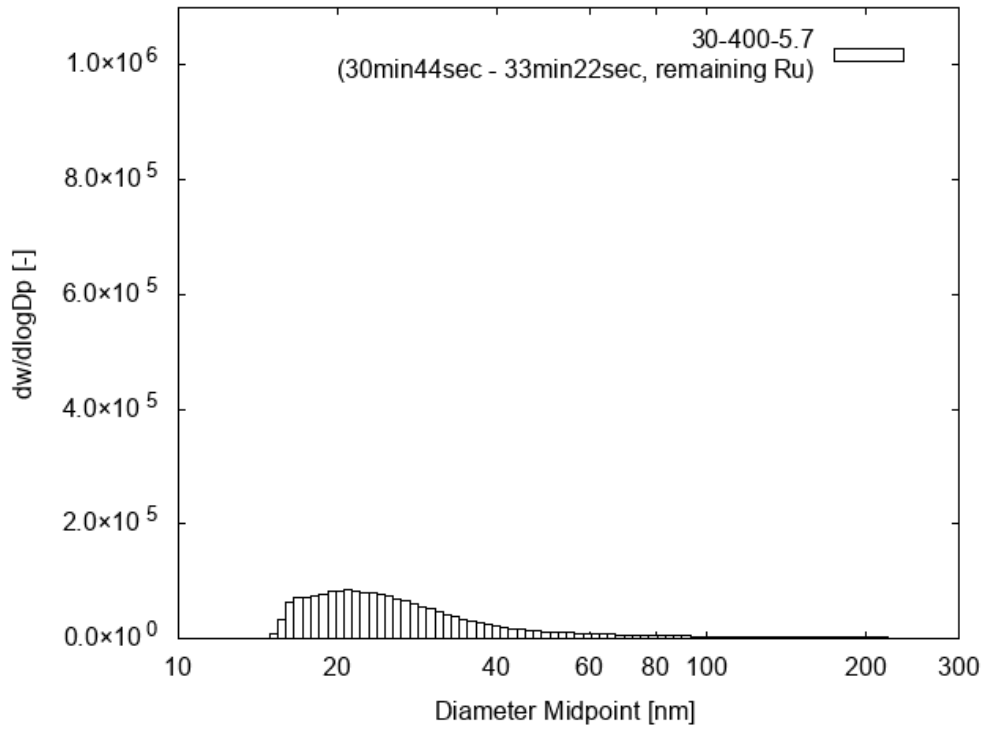


図 2.56 SMPS 分析結果(Run 9, 30:44 ~ 33:22)

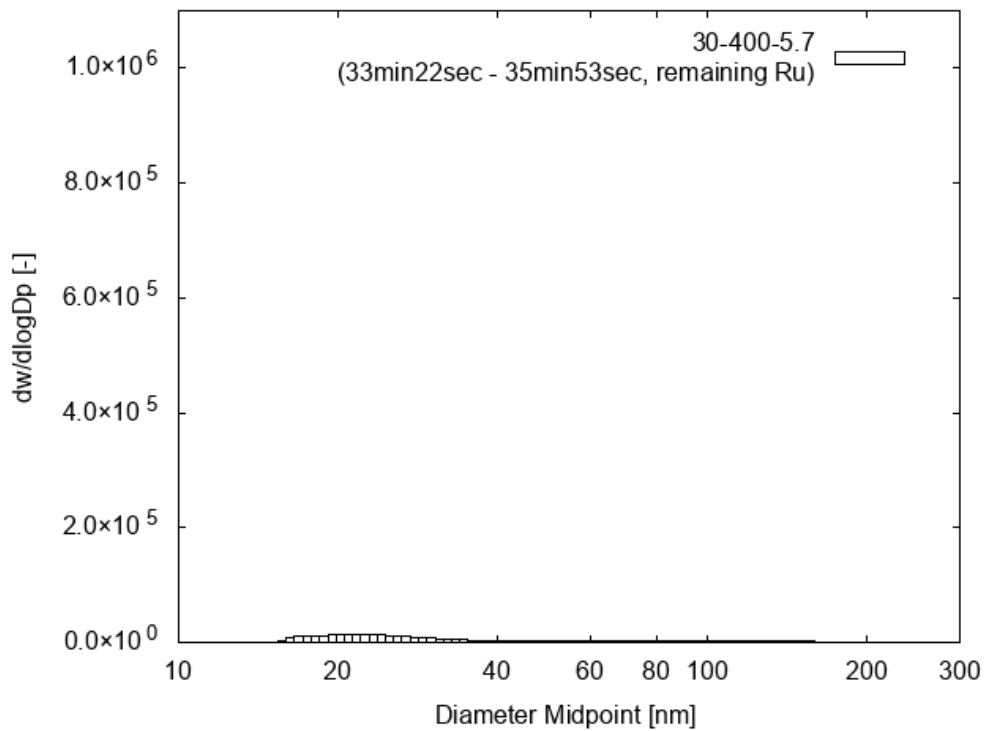


図 2.57 SMPS 分析結果(Run 9, 33:22 ~ 35:53)

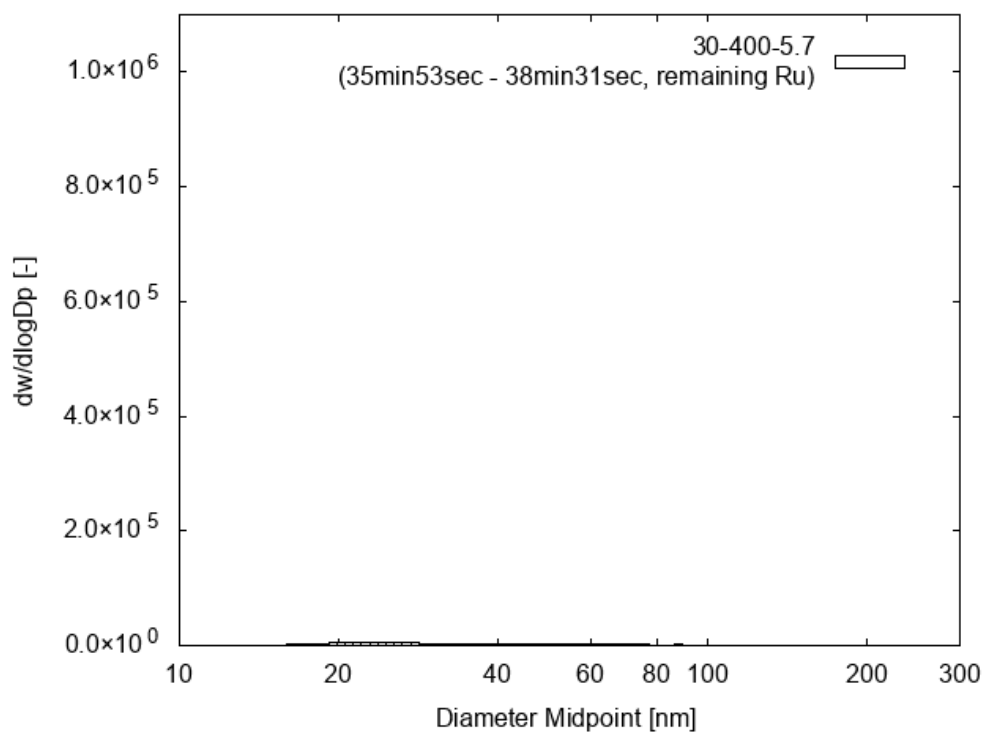


図 2.58 SMPS 分析結果(Run 9, 35:53 ~ 38:31)

2.4. 考察

2.4.1. Ru エアロゾル生成率と温度および水蒸気量の関係

各試験条件におけるエアロゾル生成率を表 2.9 および図 2.59 に纏めた。今回試験を行った温度と水蒸気量の範囲内では、より温度が高く、かつ水蒸気量が多い方が、エアロゾル生成率が高い結果となった。このことは、Ru エアロゾルの形成が雰囲気中の水蒸気に影響を受けることを示唆している。また、より高温の場合にエアロゾル化反応が進行しやすいことが示唆される。

また、図 2.60 に、水の化学当量とエアロゾル生成率の関係をプロットした。水の化学当量が大である場合には、より高いエアロゾル生成率を示した。温度が高い場合にエアロゾル化が進行しやすいという結果は、温度が直接エアロゾル化反応に影響している他に、温度が上がることで水の蒸気圧が上がり、より多くの水が気相中に存在できるようになることで、反応が促進されている可能性がある。

表 2.9 試験 Run 1- Run 6 における相対湿度とエアロゾル生成率

RH(%)	Temperature (°C)		
	30°C	60°C	90°C
40	12.9	27.9	53.2
80	13.9	33.6	69.1

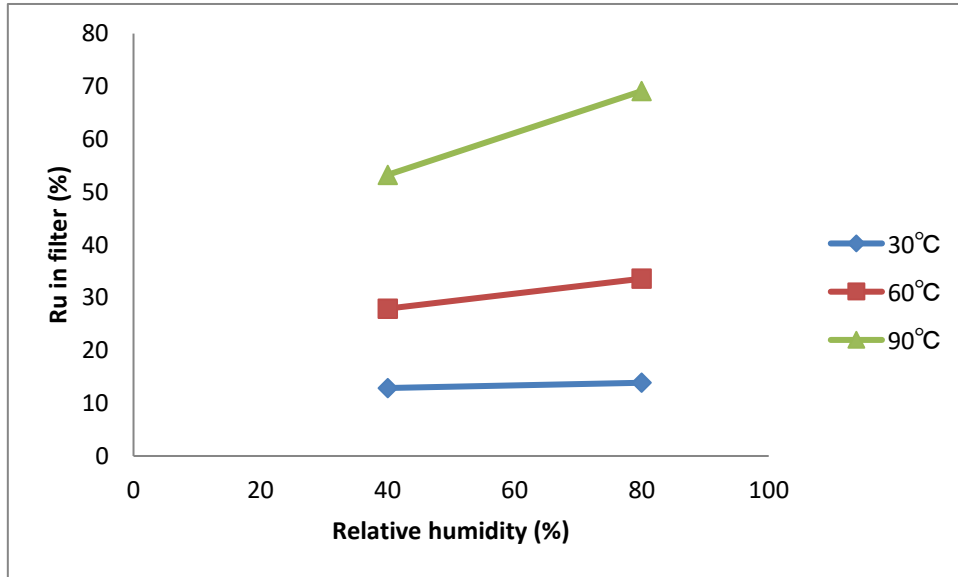


図 2.59 試験 Run 1 ~ Run 6 のフィルタ回収 Ru と相対湿度の関係

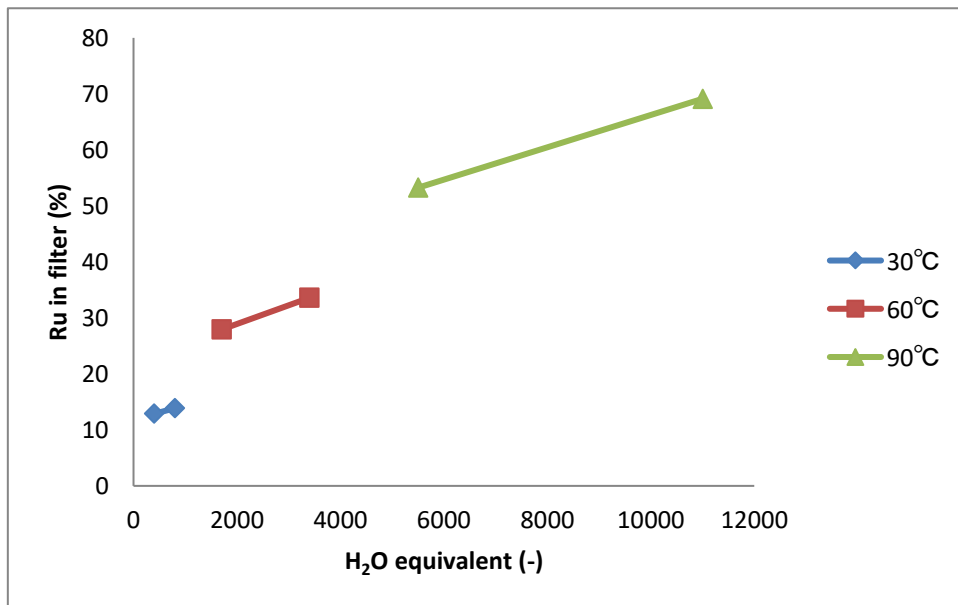


図 2.60 試験 Run 1 ~ Run 6 のフィルタ回収 Ru と H₂O 化学当量の関係

2.4.2. Ru エアロゾル粒径分布と温度および水蒸気量の関係

図 2.61 に、Run 7~9 で得られた Ru エアロゾルの粒径分布を示す。温度上昇に伴ってエアロゾルの平均粒径が大きくなる傾向にあった。これは、より高温の場合にはエアロゾル生成率が高いことで凝集が進行しやすい環境にあった可能性がある。あるいは、高温の方が粒子の凝集がより多く進行していた可能性も示唆される。

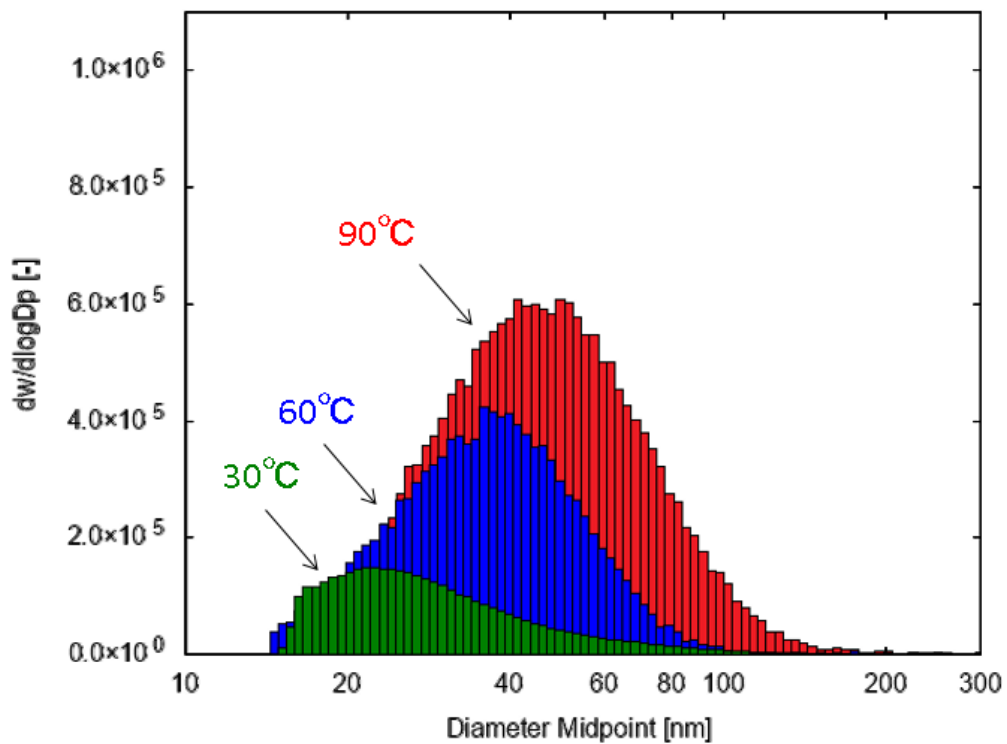


図 2.61 Ru エアロゾル粒径分布と温度および水蒸気量の関係

2.4.3. 推定される Ru エアロゾルの生成・移行挙動

図 2.62 に、反応管内で想定される Ru 移行挙動の概略図を示す。供給された RuO_4 は一部が反応管の内壁へ沈着し、一部が水蒸気と反応して RuO_2 エアロゾルを生成し、残ったものが気体状を維持したまま通過するものと考察される。また、エアロゾルの一部は沈降により反応管内壁へ移行しているものと考えられる。

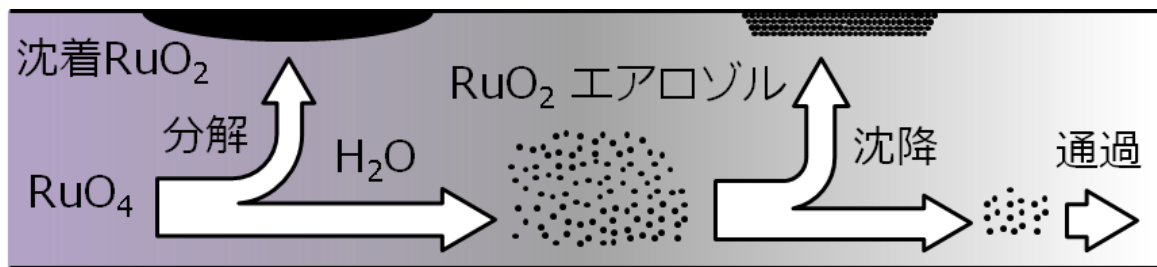


図 2.62 反応管内で想定される Ru 移行挙動

2.5. 本章の総括

本章では蒸発乾固事故における気体状 RuO_4 の移行経路を模した反応管を用い、水蒸気を含む空気を気相条件とした場合に生ずる Ru エアロゾルの生成率と粒径分布を評価した。結果として、エアロゾルの生成は温度および空気中の水分量に大きく影響を受けることが明らかになった。90℃・湿度 80%条件では、供給 Ru 量の約 7 割がエアロゾルとして検出されており、実事象を考慮した場合にも気相条件によっては無視できない割合でエアロゾル化が生じることが予想される。今回得られたエアロゾル化率や粒径分布のデータは、経路内での Ru の移行率評価のみならず、フィルタ捕集の観点から施設外への放出割合を評価する上で重要な情報となりうる。

2.6. 参考文献

- 2-1) Japan Atomic Energy Agency. Proj. Mgt. Gr. of Study on Release and Transport of Radioactive Materials in Reprocessing Plant. Report of Study on Release and Transport of Radioactive Materials in Reprocessing Plant. [JAPANESE] (2014).
- 2-2) Yoshida, N., Ohno, T., Amano, Y. & Abe, H. Migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide under boiling and drying accident condition in reprocessing plant. *J. Nucl. Sci. Technol.* **55**, 599–604 (2018).
- 2-3) 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(平成 31年 3月).
- 2-4) 平成29年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書(平成 30年 3月).

3. 蒸気凝縮時の気体状 Ru の液相への移行挙動の把握

3.1. 概要

蒸発乾固事故時には、硝酸 (HNO_3) 蒸気を含んだ水蒸気 (硝酸含有水蒸気) が気体状 Ru (RuO_4 と想定) と共に放出されると想定されている。その際、移行経路の温度が蒸気の露点よりも低い場合には凝縮が発生し、それに伴って気相中の Ru が凝縮液中へ移行することが予想される。昨年度までの先行研究^{3-1,3-2}において、Ru の移行挙動への経路温度や蒸気量、蒸気組成の影響について評価が行われているが、既往の研究では、 HNO_3 による影響の他、窒素酸化物 (NO_x)、とりわけ二酸化窒素 (NO_2) の影響が大きいことが示されている。気体状 RuO_4 の凝縮液への移行を考えた場合、液相へ移行した NO_x 由来の亜硝酸 (HNO_2) が、液相中へ移行した RuO_4 と反応し、ニトロシルルテニウム化合物 ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 等) を形成する可能性がある。この反応により、Ru の液相への移行が溶解ではなく化学吸収となることで、移行挙動に大きな影響を及ぼす可能性がある。そこで本章では、濡れ壁塔を用いて、水・硝酸水溶液・亜硝酸を含む硝酸水溶液に対する、ガス状 Ru の液相への移行速度を実験的に評価した。

3.2. 試験

3.2.1. 試験条件の設定

(1) Ru 気液接触試験

表 3.1 に Ru 気液接触試験の試験条件を示す。凝縮液を模した液相の組成および温度をパラメータとした、合計 15 試験を実施した。純水および硝酸水溶液を用いた試験 (試験 1~6) は対照試験として実施した。また、試験 7~15 は実事象を考慮した条件として、亜硝酸を添加した硝酸水溶液を用いた試験を実施した。また、試験装置の操作条件を表 3.2 に示す。

表 3.1 Ru 気液接触試験条件

試験番号	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	硝酸濃度 (mmol/L)	亜硝酸濃度 (mmol/L)
1	10	0	0
2	30	0	0
3	50	0	0
4	10	100	0
5	30	100	0
6	50	100	0
7	10	100	50
8	30	100	0.05
9	30	100	0.10
10	30	100	0.50
11	30	100	1
12	30	100	5
13	30	100	10
14	30	100	50
15	50	100	50

表 3.2 Ru 気液接触試験装置パラメータ一覧

装置パラメータ	単位	値
吸収液温度	°C	10, 30, 50
RuO ₄ (s)温度	°C	-10
RuO ₄ 供給ガスライン温度	°C	10, 30, 50
検体ガス吸引速度	NL/min	0.5
Ru キャリアガス	NL/min	0.3
Ru 供給速度 (予想値)	mol/min	5.1×10 ⁻⁶
検体ガス合計体積流量	L/min	0.5
Ru 検体ガス中濃度	mol/L	1.001×10 ⁻⁵
Ru 検体ガス中濃度	mol/m ³	1.001×10 ⁻²
Ru 検体ガス中濃度	ppm, ml/m ³	228.4
合計 Ru 供給量見込値	mol	7.650×10 ⁻⁵
濡れ壁塔内径 D	m	0.0264
濡れ壁塔長さ	m	0.170
濡壁塔内面積	m ²	0.014
濡壁塔体積	m ³	9.306×10 ⁻⁵
濡壁塔体積	L	0.093
滞留時間	min	0.182, 0.168, 0.159
管内平均流速 $u = V/(\pi D^2/4)$	m/s	1.567×10 ⁻²
密度(空気)	kg/m ³	1.2
粘性係数(空気)	Pa · S	1.8×10 ⁻⁵
レイノルズ数 $Re = \rho u D / \mu$	-	27.4, 29.5, 31.3
吸収液供給時間(試験時間)	min	15
吸収液供給速度(目標値)	L/min	0.2
吸収液合計供給量(目標値)	L	3

3.2.2. 試験装置

(1) Ru 気液接触試験装置

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 3.1）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, PFA, ガラス）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。試験においては一定流速で吸収液を供給し、回収した吸収液およびガス吸収液中の吸収液（図中 Gas washing bottle (B)）を ICP-MS を用いて分析することで、Ru の液相への移行速度を評価することが可能である。

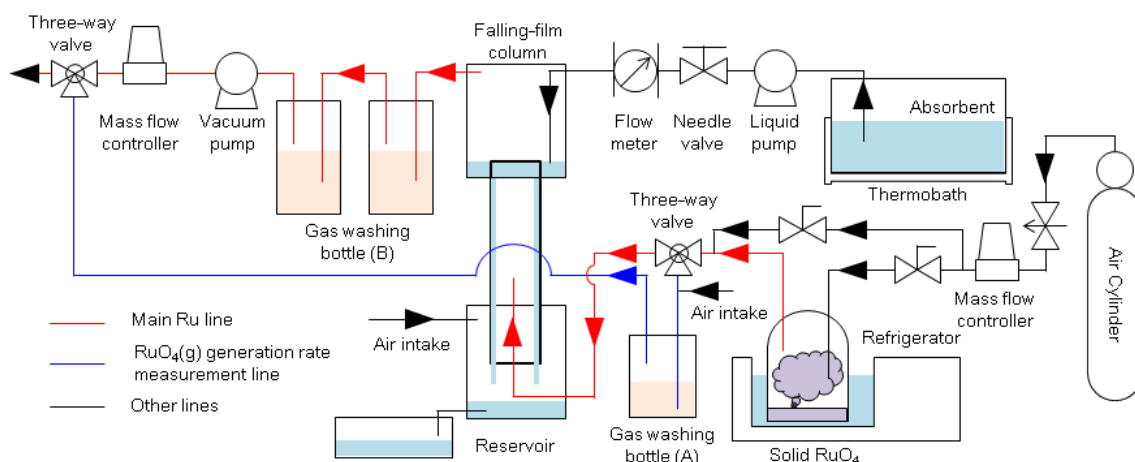


図 3.1 Ru 気液接触試験装置の概略図

3.2.3. 試験方法

(1) 暖機運転および硝酸含有水蒸気・気体状 RuO₄ 発生量評価

試験前に約 5 g の固体 RuO₄ を「気体状 RuO₄ 発生器」のガラス容器に入れ、-80 °C で冷却・保存を行った。気体状 RuO₄ 発生器の冷却器の冷媒（エチレングリコール-水系）が -10 °C になったことを確認した後、固体 RuO₄ が収められたガラス容器を冷媒の中に浸漬させ、1 時間程度放置することで発生器内を定常状態とした。気体状 RuO₄ の発生速度を評価するため、気体状 RuO₄ 発生器に直接接続されたガス吸収瓶（300 mL 0.1 mol/L NaOH aq., 図中 Gas washing bottle (A)）へ気体状 RuO₄ を試験条件と同様のキャリアガス流速で 10 分間供給した。この際、吸引ガス流速を気体状 RuO₄ の掃気ガス流速よりも大きくし、空気取り入れ口から不足分の空気を取り入れることで、気体状 RuO₄ 発生器内の圧力を大気圧に保持するようにした。

(2) Ru 気液接触試験

気体状 RuO₄ の供給前に吸収液を濡れ壁塔へ供給し、流量および装置内の液体流れが安定するのを待った。その後、バルブ操作により RuO₄ を所定のキャリアガス流速で供給した。

Ru の供給を開始した時刻を 0 秒としてサンプリングを開始し、ガラス製のビーカーに吸収液の全量を回収した。なお、ビーカー内には終濃度がおよそ 50 mM となる量の NaOH 水溶液を入れた。これは、吸収液から RuO₄ が揮発するのを防ぐためである。試験後に吸収液を 10 ml をサンプリングし、残りの吸収液の回収量をプラスチック製のメスシリンダーで測定した。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。

3.3. 試験結果

3.3.1. 気体状 RuO₄ の液相移行に対し温度および液相組成が与える影響

試験 1~6 および試験 7,14,15 の結果を表 3.3 に纏めた。全試験でおよそ 90%以上の Ru が濡れ壁塔内で回収される結果となった。また、Ru の供給速度が試験間で 13%程度のバラツキがあった (最大値 7.0×10^{-6} mol/min, 最小値 6.1×10^{-6} mol/min)。濡れ壁塔内を通過した Ru の割合 (ガス吸収瓶 (B) で回収された Ru の割合) をプロットした結果を図 3.2 に示す。水や硝酸水溶液の場合には温度の変化によって濡れ壁塔内で回収される Ru の割合は大きく変化しないが、亜硝酸を添加した硝酸水溶液の場合には 30 °C でほぼ全量の Ru が濡れ壁塔内で回収される結果となった。

各試験結果から得られた物質移動係数を図 3.3 に示す。温度上昇に伴って物質移動係数が増大する傾向が観測された。ただし、亜硝酸を添加した試験ではほぼ全量の Ru が濡れ壁塔内で捕集されていることから、物質移動係数の真値は今回の試験で得られた値よりも高い (すなわち、実際にはより多くの Ru が液相に移行する) 可能性が高い。

また、物質移動係数については、ガス吸収瓶(A)の Ru 量から算出した Ru 供給量と、ガス吸収瓶(B)で回収された Ru 量の値を用いて計算した。濡れ壁塔に供給した吸収液の Ru 濃度は用いていない。これは、リザーバーに注入した吸収液のうち、亜硝酸が比較的高濃度で含まれる吸収液を除き、Ru が再揮発したと思われる現象が観測されたためである (保存容器の蓋への黒色沈着および試験中に RuO₄ に特徴的なオゾン臭が観測された)。このため、吸収液中の Ru 量は物質移動係数の算出には用いず、回収率の算出等に用いるに留めた。なお、実施設においても、凝縮液中の亜硝酸濃度等によっては、Ru が再揮発する可能性は否定できないと考えられる。

表 3.3 温度・液相組成をパラメータとした試験結果比較 (試験 1~7, 14, 15)

	単位	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 14	Run 15
		水		水+硝酸			硝酸+亜硝酸			
		10°C	30°C	50°C	10°C	30°C	50°C	10°C	30°C	50°C
吸収液中 Ru 濃度 (平均値)	ppb (µg/L)	3070	2380	1690	3280	1580	1900	3000	2570	2680
吸収液中 Ru 濃度	mol/L	3.04×10^{-5}	2.35×10^{-5}	1.67×10^{-5}	3.25×10^{-5}	1.56×10^{-5}	1.88×10^{-5}	2.97×10^{-5}	2.54×10^{-5}	2.65×10^{-5}
Ru 吸収速度	mol/min	5.07×10^{-6}	4.52×10^{-6}	3.13×10^{-6}	5.42×10^{-6}	3.11×10^{-6}	3.74×10^{-6}	4.84×10^{-6}	5.01×10^{-6}	5.28×10^{-6}
合計 Ru 吸収量	mol	7.61×10^{-5}	6.78×10^{-5}	4.69×10^{-5}	8.13×10^{-5}	4.67×10^{-5}	5.61×10^{-5}	7.26×10^{-5}	7.51×10^{-5}	7.92×10^{-5}
	%	89.99	86.55	84.45	91.18	82.71	84.32	94.51	99.84	99.82
物質移動流束	mol/m ² /min	3.60×10^{-4}	3.21×10^{-4}	2.22×10^{-4}	3.84×10^{-4}	2.21×10^{-4}	2.65×10^{-4}	3.43×10^{-4}	3.55×10^{-4}	3.74×10^{-4}
ガス吸収瓶(A)Ru 濃度	ppb	23600	22000	21000	22700	21500	20775	21800	21000	20550
ガス吸収瓶(A)NaOHaq 量	ml	300	300	300	300	300	300	300	300	300
ガス吸収瓶(A)Ru 供給時間	min	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Ru 供給速度 (実測)	mol/min	7.01×10^{-6}	6.53×10^{-6}	6.23×10^{-6}	6.74×10^{-6}	6.38×10^{-6}	6.17×10^{-6}	6.47×10^{-6}	6.23×10^{-6}	6.10×10^{-6}
Ru 供給量	mol	1.05×10^{-4}	9.80×10^{-5}	9.35×10^{-5}	1.01×10^{-4}	9.57×10^{-5}	9.25×10^{-5}	9.71×10^{-5}	9.35×10^{-5}	9.15×10^{-5}
ガス吸収瓶(B)1 Ru 濃度	ppb	2850	3550	2910	2650	3280	3510	1420	39.2	47.5
ガス吸収瓶(B)2 Ru 濃度	ppb	0	0	0	0	7.1	5.4	0	2.1	1.8
ガス吸収瓶(B)NaOHaq 量	ml	300	300	300	300	300	300	300	300	300
ガス吸収瓶(B)Ru 量	mol	8.46×10^{-6}	1.05×10^{-5}	8.64×10^{-6}	7.87×10^{-6}	9.76×10^{-6}	1.04×10^{-5}	4.22×10^{-6}	1.23×10^{-7}	1.46×10^{-7}
ガス吸収瓶(B)Ru%	%	10.01	13.45	15.55	8.82	17.29	15.68	5.49	0.16	0.18
合計 Ru 回収量	mol	8.45×10^{-5}	7.84×10^{-5}	5.55×10^{-5}	8.92×10^{-5}	5.64×10^{-5}	6.66×10^{-5}	7.68×10^{-5}	7.53×10^{-5}	7.93×10^{-5}
合計 Ru 回収率	%	80	80	59	88	59	72	79	80	87
Ru 合計供給量*1	mol	1.05×10^{-4}	9.80×10^{-5}	9.35×10^{-5}	1.01×10^{-4}	9.57×10^{-5}	9.25×10^{-5}	9.71×10^{-5}	9.35×10^{-5}	9.15×10^{-5}
Ru 供給速度*1	mol/min	7.01×10^{-6}	6.53×10^{-6}	6.23×10^{-6}	6.74×10^{-6}	6.38×10^{-6}	6.17×10^{-6}	6.47×10^{-6}	6.23×10^{-6}	6.10×10^{-6}
気相 Ru 濃度*1	mol/m ³	1.37×10^{-2}	1.18×10^{-2}	1.06×10^{-2}	1.31×10^{-2}	1.15×10^{-2}	1.05×10^{-2}	1.26×10^{-2}	1.12×10^{-2}	1.04×10^{-2}
ガス吸収瓶(B)Ru 回収量*1	mol	8.46×10^{-6}	1.05×10^{-5}	8.64×10^{-6}	7.87×10^{-6}	9.76×10^{-6}	1.04×10^{-5}	4.22×10^{-6}	1.23×10^{-7}	1.46×10^{-7}
ガス吸収瓶(B)Ru 回収率*1	%	8.1	10.8	9.2	7.8	10.2	11.3	4.3	0.1	0.2
濡れ壁塔内 Ru 回収量*1	mol	9.66×10^{-5}	8.74×10^{-5}	8.49×10^{-5}	9.32×10^{-5}	8.60×10^{-5}	8.21×10^{-5}	9.29×10^{-5}	9.34×10^{-5}	9.14×10^{-5}
濡れ壁塔内 Ru 回収率*1	%	91.9	89.2	90.8	92.2	89.8	88.7	95.7	99.9	99.8
濡れ壁塔内 Ru 吸収速度*1	mol/min	6.44×10^{-6}	5.83×10^{-6}	5.66×10^{-6}	6.21×10^{-6}	5.73×10^{-6}	5.47×10^{-6}	6.19×10^{-6}	6.23×10^{-6}	6.09×10^{-6}
濡れ壁塔内物質移動流束*1	mol/m ² /min	4.57×10^{-4}	4.13×10^{-4}	4.01×10^{-4}	4.41×10^{-4}	4.07×10^{-4}	3.88×10^{-4}	4.39×10^{-4}	4.42×10^{-4}	4.32×10^{-4}
濡れ壁塔物質移動係数*1	m/min	3.33×10^{-2}	3.50×10^{-2}	3.76×10^{-2}	3.34×10^{-2}	3.52×10^{-2}	3.68×10^{-2}	3.47×10^{-2}	3.92×10^{-2}	4.14×10^{-2}

*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。

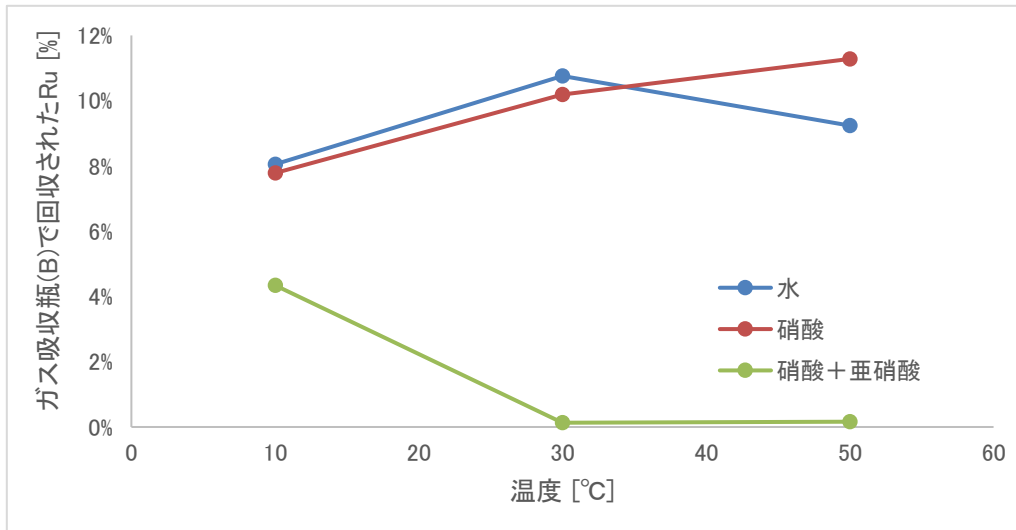


図 3.2 濡れ壁塔を通過した Ru の割合(試験 1~7, 14, 15)

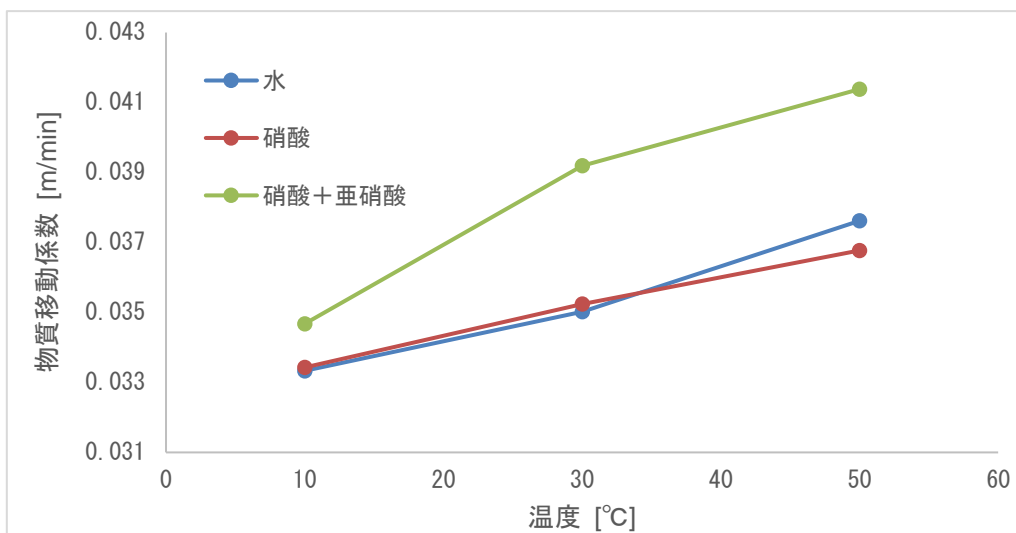


図 3.3 物質移動係数と温度の関係(試験 1~7, 14, 15)

3.3.2. 気体状 RuO₄ の液相移行に対し液相の亜硝酸濃度が与える影響

Run 5、8~14 の実験結果を比較し、亜硝酸濃度が Ru の液相への移行挙動に与える影響を評価した。表 3.4 に結果を纏めた。また、濡れ壁塔内で回収された Ru の割合をプロットした結果を図 3.4 に、各試験結果から得られた物質移動係数を図 3.5 にそれぞれ示す。各試験の物質移動係数を比較すると、亜硝酸濃度の増大に伴って物質移動係数が大きくなる傾向が観測された。ほぼ全量の Ru が濡れ壁塔で吸収された試験が多く (Run 11~14)、一部の試験では物質移動係数はより大きい値を取る可能性が高い。Run 5 と Run 14 は同一条件での再試験の結果を採用しているが、物質移動係数の結果を比較すると、 3.52×10^{-2} (Run 5) に対し 3.57×10^{-2} (Run 5 (再))、 3.92×10^{-2} (Run 14) に対し 3.94×10^{-2} (Run 14 (再)) であり、ほぼ同一の値を得ている。

表 3.4 亜硝酸濃度をパラメータとした試験結果比較 (試験 5, 8~14)

	単位	Run 5 (再) ^{*2} 0	Run 8 0.05	Run 9 0.1	Run 10 0.5	Run 11 1	Run 12 5	Run 13 10	Run 14(再) ^{*2} 50
吸収液中 Ru 濃度 (平均値)	ppb (µg/L)	1420	1460	982	2020	2090	2150	2100	2060
吸収液中 Ru 濃度	mol/L	1.40×10 ⁻⁵	1.44×10 ⁻⁵	9.72×10 ⁻⁶	2.00×10 ⁻⁵	2.07×10 ⁻⁵	2.13×10 ⁻⁵	2.08×10 ⁻⁵	2.04×10 ⁻⁵
Ru 吸収速度	mol/min	2.63×10 ⁻⁶	2.85×10 ⁻⁶	1.96×10 ⁻⁶	3.94×10 ⁻⁶	4.05×10 ⁻⁶	3.94×10 ⁻⁶	4.01×10 ⁻⁶	3.87×10 ⁻⁶
合計 Ru 吸収量	mol	3.94×10 ⁻⁵	4.27×10 ⁻⁵	2.94×10 ⁻⁵	5.91×10 ⁻⁵	6.08×10 ⁻⁵	5.90×10 ⁻⁵	6.02×10 ⁻⁵	5.81×10 ⁻⁵
		78.70	84.49	83.27	90.12	97.00	99.86	99.93	99.97
物質移動流束	mol/m ² /min	1.86×10 ⁻⁴	2.02×10 ⁻⁴	1.39×10 ⁻⁴	2.79×10 ⁻⁴	2.87×10 ⁻⁴	2.79×10 ⁻⁴	2.84×10 ⁻⁴	2.75×10 ⁻⁴
ガス吸収瓶(A)Ru 濃度	ppb	25600	24350	23100	22100	20800	19500	18300	17100
ガス吸収瓶(A)NaOHaq 量	ml	300	300	300	300	300	300	300	300
ガス吸収瓶(A)Ru 供給時間	min	10	10	10	10	10	10	10	10
Ru 供給速度 (実測)	mol/min	7.60×10 ⁻⁶	7.23×10 ⁻⁶	6.86×10 ⁻⁶	6.56×10 ⁻⁶	6.17×10 ⁻⁶	5.79×10 ⁻⁶	5.43×10 ⁻⁶	5.08×10 ⁻⁶
Ru 供給量	mol	1.14×10 ⁻⁴	1.08×10 ⁻⁴	1.03×10 ⁻⁴	9.84×10 ⁻⁵	9.26×10 ⁻⁵	8.68×10 ⁻⁵	8.15×10 ⁻⁵	7.61×10 ⁻⁵
ガス吸収瓶(B)1 Ru 濃度	ppb	3580	2640	1990	2180	633	28.7	14.1	6.1
ガス吸収瓶(B)2 Ru 濃度	ppb	12.3	0	3.2	1.8	0	0	0	0
ガス吸収瓶(B)NaOHaq 量	ml	300	300	300	300	300	300	300	300
ガス吸収瓶(B)Ru 量	mol	1.07×10 ⁻⁵	7.84×10 ⁻⁶	5.92×10 ⁻⁶	6.48×10 ⁻⁶	1.88×10 ⁻⁶	8.52×10 ⁻⁸	4.19×10 ⁻⁸	1.81×10 ⁻⁸
ガス吸収瓶(B)Ru%	%	21.30	15.51	16.73	9.88	3.00	0.14	0.07	0.03
合計 Ru 回収量	mol	5.01×10 ⁻⁵	5.05×10 ⁻⁵	3.54×10 ⁻⁵	6.55×10 ⁻⁵	6.27×10 ⁻⁵	5.91×10 ⁻⁵	6.02×10 ⁻⁵	5.81×10 ⁻⁵
合計 Ru 回収率	%	44	47	34	67	68	68	74	76
Ru 合計供給量*1	mol	1.14×10 ⁻⁴	1.08×10 ⁻⁴	1.03×10 ⁻⁴	9.84×10 ⁻⁵	9.26×10 ⁻⁵	8.68×10 ⁻⁵	8.15×10 ⁻⁵	7.61×10 ⁻⁵
Ru 供給速度*1	mol/min	7.60×10 ⁻⁶	7.23×10 ⁻⁶	6.86×10 ⁻⁶	6.56×10 ⁻⁶	6.17×10 ⁻⁶	5.79×10 ⁻⁶	5.43×10 ⁻⁶	5.08×10 ⁻⁶
気相 Ru 濃度*1	mol/m ³	1.369.×10 ⁻²	1.302.×10 ⁻²	1.235.×10 ⁻²	1.182.×10 ⁻²	1.112.×10 ⁻²	1.043.×10 ⁻²	9.787.×10 ⁻³	9.145.×10 ⁻³
ガス吸収瓶(B)Ru 回収量*1	mol	1.07×10 ⁻⁵	7.84×10 ⁻⁶	5.92×10 ⁻⁶	6.48×10 ⁻⁶	1.88×10 ⁻⁶	8.52×10 ⁻⁸	4.19×10 ⁻⁸	1.81×10 ⁻⁸
ガス吸収瓶(B)Ru 回収率*1	%	9.4	7.2	5.8	6.6	2.0	0.1	0.1	0.0
濡れ壁塔内 Ru 回収量*1	mol	1.03×10 ⁻⁴	1.01×10 ⁻⁴	9.69×10 ⁻⁵	9.19×10 ⁻⁵	9.07×10 ⁻⁵	8.67×10 ⁻⁵	8.14×10 ⁻⁵	7.61×10 ⁻⁵
濡れ壁塔内 Ru 回収率*1	%	90.6	92.8	94.2	93.4	98.0	99.9	99.9	100.0
濡れ壁塔内 Ru 吸収速度*1	mol/min	6.89×10 ⁻⁶	6.71×10 ⁻⁶	6.46×10 ⁻⁶	6.13×10 ⁻⁶	6.05×10 ⁻⁶	5.78×10 ⁻⁶	5.43×10 ⁻⁶	5.07×10 ⁻⁶
濡れ壁塔内物質移動流束*1	mol/m ² /min	4.89×10 ⁻⁴	4.76×10 ⁻⁴	4.58×10 ⁻⁴	4.35×10 ⁻⁴	4.29×10 ⁻⁴	4.10×10 ⁻⁴	3.85×10 ⁻⁴	3.60×10 ⁻⁴
濡れ壁塔物質移動係数*1	m/min	3.57×10 ⁻²	3.65×10 ⁻²	3.71×10 ⁻²	3.68×10 ⁻²	3.86×10 ⁻²	3.93×10 ⁻²	3.93×10 ⁻²	3.94×10 ⁻²

*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 同一条件での再試験

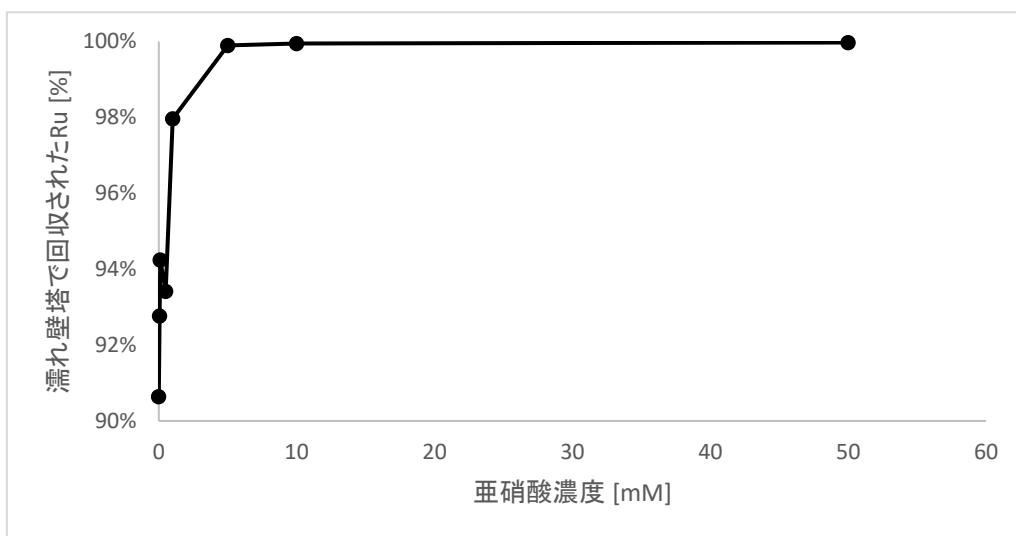


図 3.4 濡れ壁塔で回収された Ru の割合(試験 5, 8~14)

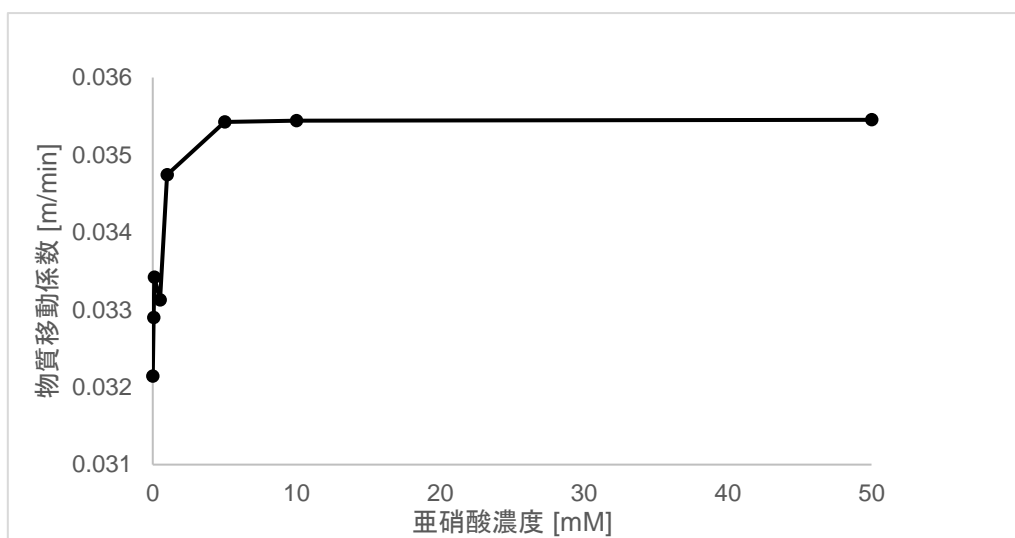


図 3.5 物質移動係数と亜硝酸濃度の関係(試験 5, 8~14)

3.4. 考察

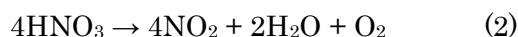
3.4.1. 硝酸や亜硝酸が RuO₄ の液相への移行に与える影響

今回得られた結果からは、100 mM 程度の濃度の HNO₃ では、Ru の液相への移行挙動に支配的な影響を与えないことが分かる。一方で、亜硝酸は Ru の液相への移行を促進することで、大きな影響を与えることが分かった。これは、亜硝酸が液相へ移行した RuO₄ と反応してニトロシルルテニウムを生成させる(式(1))、一種の化学吸収が生じた可能性が考えられる。このことは、亜硝酸を添加した試験において、より高温の場合に物質移動係数が大であることから支持される。式(1)の反応は温度が高い方が速く進行するために、より多くの Ru が液相へと移行したものと考察される。



本章で実施した試験では、Ru は全量が液相中に移行した場合 20 μmol/L 程度の濃度となるが、亜硝酸を添加した試験の中で濃度が最も薄い条件である 50 μmol/L でも移行の促進効果が観測され、更に 5 mmol/L ではほぼ全量が濡れ壁塔で回収されるに至った。式(1)では Ru に対して 4 当量の亜硝酸が反応する計算となるが、本試験での滞留時間が 11 秒であることを考慮すると、十分な滞留時間(反応時間)がある場合、亜硝酸は反応に対する当量(Ru に対して 4 当量)程度でも反応が進行している可能性がある。式(1)の反応が当量的に進行しているとすれば、Ru の移行挙動に与える亜硝酸の影響は極めて大きいと言える。

また、硝酸濃度が高い場合には、その一部が分解し(式(2))、凝縮液中で亜硝酸を生成することで(式(3))、Ru の液相への移行を促進する可能性がある。Ru に対して 4 当量程度の亜硝酸でも移行挙動に影響していることから、これらの反応の影響も無視できない程度発生するものと考察される。



3.4.2. 蒸発乾固事故時に Ru の移行挙動に NO₂ が与える影響

上述の通り、硝酸から亜硝酸が生じる可能性があるが、実際の蒸発乾固事故を考慮した場合、亜硝酸は廃液中に含まれる硝酸塩類の分解によって生じた NO₂ が水と反応し(式(3))生じるものが大半を占めると考えられる。既往の報告³⁻²では、Ru の揮発量が多い温度領域において、Ru に対しておよそ 100 当量程度が生成することが示されている。このことから、蒸気凝縮を考慮した場合、NO₂ の発生挙動が重要な指標となる可能性がある。

3.5. 本章の総括

本章では、気液の接触面積を一定として気体状 Ru の液相への移行速度を評価可能な試験装置である「Ru 気液接触試験装置」を用いて、気体状 RuO₄ の凝縮液を模した液相への移行挙動を評価した。試験結果から、水や硝酸水溶液でも多くの割合の Ru が移行しうることが示され、また亜硝酸が RuO₄ の液相への移行を大きく促進することが示された。蒸発乾固事故時に蒸気凝縮により凝縮液が生成した場合、その中には廃液中の硝酸および硝酸塩の加熱によって生じる NO₂ に由来する亜硝酸が含まれるものと想定される。このことから、蒸気凝縮が生じ、十分な気液接触面積と滞留時間がある場合には、多くの Ru が液相へと移行する可能性が高いことが分かった。

3.6. 参考文献

- 3-1) 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(平成 31年 3月).
- 3-2) 平成29年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書(平成 30年 3月).

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

4.1 概要

高レベル廃液には核分裂生成物が硝酸塩の形態で含まれる。沸騰に伴い硝酸及び水の蒸発が進むにつれ廃液の温度は上昇し 120℃を超えるころから硝酸塩の熱分解による脱硝反応で NO_x が発生する。平成 30 年度までに実施した Ru 気相部移行試験では、NO₂ が Ru の凝縮水への移行を促進することが確認された⁴⁻¹⁾。平成 30 年度では、これらの一連の試験を対象に熱流動解析及びそれを境界条件とする化学挙動解析を実施し、得られた情報を基に気体状 Ru の凝縮水への移行に係るデータを整理し、液相中の HNO₂ 濃度と Ru の凝縮水への移行速度の相関を明らかにした。

熱流動解析では、炉心損傷で発生したエアロゾルの移行を伴う原子炉施設でのシビアアクシデントを解析するために開発された MELCOR⁴⁻²⁾ を用いた。当該コードは、解析対象施設を複数の区画（コントロールボリューム）に分割してそれらを流路（フローパス）で連結しモデル化する汎用計算コードである。また化学挙動解析では、平成 29 年度での本事業で得られた成果の一部を活用して整備した SHERN コード⁴⁻³⁾ を用いた。

平成 31 年度では、化学挙動解析でモデル化した化学反応式の一部を見直すとともに、一連の試験を再解析した。さらに試験解析で整備した解析手法及び液相中の HNO₂ 濃度と Ru の凝縮水への移行速度の相関式を用いて、実規模の仮想的な施設を対象として、施設内での熱流動及び化学挙動解析を試行し、併せて Ru の施設内での移行挙動解析も試みた。

4.2 化学挙動解析

4.2.1 解析対象とする化学反応

NO_x は、硝酸-水混合蒸気中では他の窒素化合物に変化することが知られている^{4-4), 4-5)}。参考文献 4-4) 及び 4-5) には、気液各相での化学反応式及び、それぞれの反応の反応速度定数が示されている。これらを基に、NO、NO₂、N₂O₃、N₂O₄、HNO₂、HNO₃、H₂O、N₂、O₂ を解析対象の化学種とし、施設内の区画での個々の化学種の経時変化を解析する。

(1) 気相部での化学反応及び反応速度

気相部の化学反応式を(4.1)～(4.5)式に示す。図 4.1 に順方向と逆方向の反応速度定数を示す。参考文献 4-4)、4-5)とも同様の反応式及び反応速度定数が示されている。



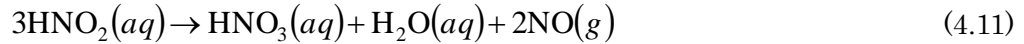
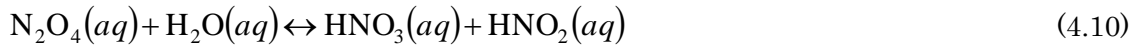
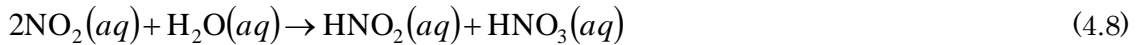
$$\begin{aligned}
k_1 &= 10^{(652.1/T-0.7356)}(RT/101.325)^2 & k_{4F} &= 4.1 \times 10^4 \\
k_{2F} &= 10^9 & k_{4B} &= k_{4F}/10^{(-20.83/T-0.5012)} \\
k_{2B} &= k_{2F}/(10^{(2993/T-9.226)}(RT/101.325)) & k_{5F} &= 250 \\
k_{3F} &= 10^9 & k_{5B} &= k_{5F}/10^{(-965.5/T-1.481)} \\
k_{3B} &= k_{3F}/(10^{(2072/T-7.234)}(RT/101.325)) & \text{単位 } k_i &: [(m^3/kmol)^2/s] \text{ それ以外は } [m^3/kmol/s] \\
& & T &: [K], R = 8.31446 [J/mol/K]
\end{aligned}$$

注) 添字の数字は、反応式の番号に対応し、*F*及び*B*は、それぞれ順方向、逆方向の反応速度を示す。

図 4.1 気相部での化学反応の反応速度定数

(2) 液相部での化学反応及び反応速度

液相部の化学反応式を(4.6)～(4.11)式に示す。図 4.2 に順方向と逆方向の反応速度定数を示す。(4.9)及び(4.10)式の反応は、参考文献 4-4)では、平衡反応としているのに対して参考文献 4-5)では、不可逆反応としている。ここでは平衡反応を仮定し、反応速度として k_{9F} 、 k_{9B} 、 k_{10F} 及び k_{10B} を使い、 k_9 、 k_{10} を用いていない。また、(4.6)及び(4.7)は参考文献 4-4)のみに、(4.8)式は参考文献 4-5)のみに示されている。本節での化学反応のモデル化に際しては、図 4.2 の灰色網掛けで示した反応速度を用いた。



$k_{6F} \cong k_{7F}$
 $k_{6B} = k_{6F}/6.54 \times 10^4$
 $k_{7F} = 1.37 \times 10^6$
 $k_{7B} = k_{7F}/1.37 \times 10^4$

$k_{9F} = 868$
 $k_{9B} = k_{9F}/330$
 $k_{10F} = 0.1572$
 $k_{10B} = k_{10F}/5.81 \times 10^4$

■ : モデル化で参照

$k_8 = 10^{4.67209}$
 $k_9 = 10^{4.23044}$
 $k_{10} = 10^{(-4139/T+16.3415)}$
 $k_{11} = 10^{(-6200/T+20.1979)}$

単位 $k_{9F}, k_{9B}, k_{10F}, k_{10B}$: [m³/s], k_9, k_{10} : [1/s]

k_{11} : [atm²m¹²/kmol⁴/s], それ以外は [m³/kmol/s]

注) 添字の数字は、反応式の番号に対応し、*F*及び*B*は、それぞれ順方向、逆方向の反応速度を示す。

図 4.2 液相部での化学反応の反応速度定数

参考文献 4-5)に記載の (4.11) 式の元文献である参考文献 4-6)では、右辺の NO は液相にほとんど溶解しないことから速やかに気相へ移行するとしている。図 4.2 中に示す k_{11} の単位も $[\text{atm}^2\text{m}^9/\text{kmol}^3/\text{s}]$ ではなく、正しくは $[\text{atm}^2\text{m}^{12}/\text{kmol}^4/\text{s}]$ であった。

(3) 気液間の物質移行

気液各相での化学変化に加え、気液間での物質移行により各化学種の濃度は変化する。解析対象化学種の気液間の移行をモデル化するには、それらのメカニズム、移行速度に係る情報が不可欠であるが、参照可能な情報は無いのが現状である。参考文献 4-7)では、次のようにモデル化している。HNO₃ を含めて Henry の法則に基づく溶解による移行のみを想定する。ただし溶解速度不明のため、区画内のミストと気相間での Henry の法則に従う平衡を仮定する。HNO₃ の気相から液相への移行のメカニズムとしては、凝縮と溶解が想定されるが、両者の効果を分離できないため化学反応に着目した解析でのモデル化では、Henry の法則に従う溶解のみを考慮し、HNO₃ の直接的な凝縮を考慮しない。H₂O は、熱流動解析に用いる MELCOR の解析モデルに基づく蒸気-水系の凝縮/蒸発の取扱いとする。MELCOR の解析では、HNO₃ はモル数で等価な H₂O としてモデル化している。

MELCOR の熱流動解析では凝縮液量は、ミスト及びプール水の和である。それぞれの体積を $V_{\text{cond}} [\text{m}^3]$ 、 $V_{\text{mist}} [\text{m}^3]$ 及び $V_{\text{pool}} [\text{m}^3]$ とする。液相への溶解のモデルでは、ミストにおいて瞬時に平衡状態となる溶解を仮定し、化学種が平衡状態で溶解したミストがプール水へ追加されることになる。このため単位時間当たりの各化学種の気相から液相水への移行量は、 V_{cond} の単位時間当たりの増加分に溶解する量とすることができる。また、プール水と気相部は、Henry の法則に従う平衡にほぼ近い状態にあることから、本報でのモデルではプール水界面を介しての移行はないと仮定する。

図 4.3 に Henry 定数をもとにした反応速度定数を示す。Henry 定数は、参考文献 4-8)に示すサイトから引用した。

$$\begin{aligned} h_{\text{NO}} &= 1.84 \times 10^{-5} \exp(1500(1/T - 1/298)) \\ h_{\text{NO}_2} &= 1.18 \times 10^{-4} \exp(2500(1/T - 1/298)) \\ h_{\text{N}_2\text{O}_3} &= 5.98 \times 10^{-3} \\ h_{\text{N}_2\text{O}_4} &= 1.38 \times 10^{-2} \\ h_{\text{HNO}_2} &= 4.80 \times 10^{-1} \exp(4800(1/T - 1/298)) \\ h_{\text{O}_2} &= 1.30 \times 10^{-5} \exp(1700(1/T - 1/298)) \\ h_{\text{HNO}_3} &= 2.10 \times 10^3 \exp(8700(1/T - 1/298)) \\ h_x &: \text{henry 定数} [\text{kmol}/\text{m}^3/\text{kPa}] \end{aligned}$$

図 4.3 気液間移行を模擬するための Henry 定数

化学種 : X の Henry 定数 : $h_x [\text{kmol}/\text{m}^3/\text{kPa}]$ に分圧 : $p_x [\text{kPa}]$ を乗ずれば液相中の平衡状態での化学種 X の濃度が求まるが、気液各相の濃度の経時変化を解析するためには、単位時間当たりの気液間の移行量が必要となる。蒸気凝縮に伴い発生するミストに溶解する化学種 X の移行速度 : $S_x [\text{kmol}/\text{s}]$ は、(4.12)式で表される。同式の中辺の気相の化学種 X の濃度 : $[X(g)] [\text{kmol}/\text{m}^3]$

以外の項をまとめて K_X [m³/s] とする。凝縮液量が減少する場合、即ち K_X が負の場合では、 S_X をゼロとし、凝縮液の減少による濃度増加を考慮する。

$$S_X = h_X p_X \frac{d}{dt} V_{\text{cond}} = h_X \frac{[X(g)]}{M_{\text{tot}}} p_{\text{tot}} \frac{d}{dt} V_{\text{cond}} = [X(g)] \text{MIN}(K_X, 0.0) \quad (4.12)$$

ここで、気相部全圧： p_{tot} [kPa]、気相部全モル濃度： M_{tot} [kmol/m³] である。

4.2.2 解析対象化学種の濃度の経時変化の模擬

前節で示した解析対象化学種の気相及び液相での濃度は、複数の化学反応が関係して変化する。それらの濃度の経時変化を模擬することは、化学変化しない N₂ を除く 8 種類の化学種 (NO、NO₂、N₂O₃、N₂O₄、HNO₂、HNO₃、H₂O、O₂) の気液各相での濃度の連立 1 次微分方程式の解を求めることになる⁴⁻⁷⁾。微分方程式の数は、気液各相の濃度に対応する合計 15 個の連立微分方程式の解を求めることになる。

(1) 気相部の微分方程式群

4.2.1 (1) で示した気相部での化学反応の反応速度は(4.13)~(4.17)式で表される。

$$-\frac{d}{dt} [NO(g)] = k_1 [NO(g)]^2 [O_2(g)] = A \quad (4.13)$$

$$-\frac{d}{dt} [NO_2(g)] = k_{2F} [NO_2(g)]^2 - k_{2B} [N_2O_4(g)] = B \quad (4.14)$$

$$-\frac{d}{dt} [NO(g)] = k_{3F} [NO(g)] [NO_2(g)] - k_{3B} [N_2O_3(g)] = C \quad (4.15)$$

$$-\frac{d}{dt} [N_2O_3(g)] = k_{4F} [N_2O_3(g)] [H_2O(g)] - k_{4B} [HNO_2(g)]^2 = D \quad (4.16)$$

$$-\frac{d}{dt} [N_2O_4(g)] = k_{5F} [N_2O_4(g)] [H_2O(g)] - k_{5B} [HNO_2(g)] [HNO_3(g)] = E \quad (4.17)$$

上記の 5 式の各値を A~E として、8 つの化学種の濃度変化速度は(4.18)~(4.25)式で表される。

$$\frac{d}{dt} [NO(g)] = [inNO(g)] - 2A - C + 2KV_{\text{cond}}/V_{\text{stm}} - [outNO(g)] - K_{\text{NO}} [NO(g)]/V_{\text{atm}} \quad (4.18)$$

$$\frac{d}{dt} [O_2(g)] = [inO_2(g)] - A - [outO_2(g)] - K_{O_2} [O_2(g)]/V_{\text{atm}} \quad (4.19)$$

$$\frac{d}{dt} [NO_2(g)] = [inNO_2(g)] + 2A - 2B - [outNO_2(g)] - K_{\text{NO}_2} [NO_2(g)]/V_{\text{atm}} \quad (4.20)$$

$$\frac{d}{dt} [N_2O_4(g)] = [inN_2O_4(g)] + B - E - [outN_2O_4(g)] - K_{\text{N}_2\text{O}_4} [N_2O_4(g)]/V_{\text{atm}} \quad (4.21)$$

$$\frac{d}{dt} [N_2O_3(g)] = [inN_2O_3(g)] + C - D - [outN_2O_3(g)] - K_{\text{N}_2\text{O}_3} [N_2O_3(g)]/V_{\text{atm}} \quad (4.22)$$

$$\frac{d}{dt} [H_2O(g)] = [inH_2O(g)] - D - E - [outH_2O(g)] - \frac{d}{dt} V_{\text{cond}} \rho_{\text{cond}}/18/V_{\text{atm}} \quad (4.23)$$

$$\frac{d}{dt}[HNO_2(g)] = [inHNO_2(g)] + 2D + E - [outHNO_2(g)] - K_{HNO_2}[HNO_2(g)]/V_{atm} \quad (4.24)$$

$$\frac{d}{dt}[HNO_3(g)] = [inHNO_3(g)] + E - [outHNO_3(g)] - K_{HNO_3}[HNO_3(g)]/V_{atm} \quad (4.25)$$

$[inX(g)]$ 及び $[outX(g)]$ [kmol/m³/s] は、それぞれ各区画での上流側からの流入及び下流側への流出を表す。具体的には **4.2.3 節**の熱流動解析との連携で述べる。(4.18)～(4.25)式中の A～E で表された項は、対応する化学反応による減少または増加を表す。例えば(4.18)式の“ $-2A$ ”及び“ $-C$ ”は(4.1)式及び(4.3)式で表される反応での減少を表す。(4.20)式の“ $+A$ ”は(4.1)式の反応による増加を表す。右端の項は、Henry の法則に基づき(4.12)式で求められる気相から液相への溶解による移行を表す。例えば $K_{NO}[NO(g)]$ は単位時間あたりに溶解する NO の量[kmol/s]を表す。(4.23)式を除く上記の微分方程式において溶解による気相部濃度の減少を考慮するために、右辺最終項は気相部体積： V_{atm} [m³]で除することで濃度の時間変化に換算している。(4.23)式の右辺最終項では水蒸気の凝縮に伴う減少を考慮している。HNO₃成分は無視している。

(2) 液相部の微分方程式群

4.2.1(2)で示した液相部での化学反応の反応速度は(4.26)～(4.31)式で表される。

$$-\frac{d}{dt}[NO_2(aq)] = k_{6F}[NO_2(aq)]^2 - k_{6B}[N_2O_4(aq)] = F \quad (4.26)$$

$$-\frac{d}{dt}[NO(aq)] = k_{7F}[NO(aq)][NO_2(aq)] - k_{7B}[N_2O_3(aq)] = G \quad (4.27)$$

$$-\frac{d}{dt}[NO_2(aq)] = k_8[NO_2(aq)]^2 = H \quad (4.28)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_3(aq)] = k_{9F}[N_2O_3(aq)] - k_{9B}[HNO_2(aq)]^2 = I \quad (4.29)$$

$$-\frac{d}{dt}[N_2O_4(aq)] = k_{10F}[N_2O_4(aq)] - k_{10B}[HNO_2(aq)][HNO_3(aq)] = J \quad (4.30)$$

$$-\frac{d}{dt}[HNO_2(aq)] = k_{11}[HNO_2(aq)]^4 / p_{no}^2 = K \quad (4.31)$$

上記の 6 式の各値を F～K として、7 つの化学種の濃度変化速度は(4.32)～(4.38)式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[NO(aq)] &= K_{NO}[NO(g)]/V_{cond} - [NO(aq)]/V_{cond} \frac{dV_{cond}}{dt} \\ &\quad - G - 2K + [inNO(ms)]_i - [outNO(ms)]_i \end{aligned} \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[O_2(aq)] &= K_{O_2}[O_2(g)]/V_{cond} - [O_2(aq)]/V_{cond} \frac{dV_{cond}}{dt} \\ &\quad + [inO_2(ms)]_i - [outO_2(ms)]_i \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[NO_2(aq)] &= K_{NO_2}[NO_2(g)]/V_{cond} - [NO_2(aq)]/V_{cond} \frac{dV_{cond}}{dt} \\ &\quad - 2F - G - 2H + [inNO_2(ms)]_i - [outNO_2(ms)]_i \end{aligned} \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[N_2O_4(aq)] &= K_{N_2O_4}[N_2O_4(g)]/V_{\text{cond}} - [N_2O_4(aq)]/V_{\text{cond}} \frac{dV_{\text{cond}}}{dt} \\ &\quad + F - J + [inN_2O_4(ms)]_i - [outN_2O_4(ms)]_i \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[N_2O_3(aq)] &= K_{N_2O_3}[N_2O_3(g)]/V_{\text{cond}} - [N_2O_3(aq)]/V_{\text{cond}} \frac{dV_{\text{cond}}}{dt} \\ &\quad + G - I + [inN_2O_3(ms)]_i - [outN_2O_3(ms)]_i \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[HNO_2(aq)] &= K_{HNO_2}[HNO_2(g)]/V_{\text{cond}} - [HNO_2(aq)]/V_{\text{cond}} \frac{dV_{\text{cond}}}{dt} \\ &\quad + H + 2I + J - 3K + [inHNO_2(ms)]_i - [outHNO_2(ms)]_i \end{aligned} \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[HNO_3(aq)] &= K_{HNO_3}[HNO_3(g)]/V_{\text{cond}} - [HNO_3(aq)]/V_{\text{cond}} \frac{dV_{\text{cond}}}{dt} \\ &\quad + H + J + K + [inHNO_3(ms)]_i - [outHNO_3(ms)]_i \end{aligned} \quad (4.38)$$

右辺の第1項は、Henryの法則に基づき(4.12)式で求められる化学種 X の気相から液相への溶解による移行を表す。気相部の微分方程式と同様に溶解による液相部濃度の増加を考慮するために液相部体積（凝縮水体積： $V_{\text{cond}} [\text{m}^3]$ ）で除することで濃度に換算する必要がある。第2項は、凝縮水の体積変化に伴う濃度補正項である。化学種 X の微分方程式中の $[inX(ms)]$ 及び $[outX(ms)]$ は、それぞれ蒸気流とともに解析対象区画に流入し、または流出するミスト流を表し熱流動解析結果として与えられる。

4.2.3 熱流動解析との連携

(1) 蒸気流の取扱い

微分方程式中の $[in H_2O(g)]$ 及び $[out H_2O(g)]$ 、並びに $[in HNO_3(g)]$ 及び $[out HNO_3(g)]$ は、境界条件として MELCOR を用いた解析体系内の熱流動解析結果から設定する⁴⁷⁾。MELCOR は硝酸を解析対象としない。解析体系での熱流動は、硝酸一水一空気（NO 又は NO₂ は他の成分に比して少なく化学変化するため熱流動解析では無視する）3成分系の系外への放熱による凝縮が主であり、凝縮量の主要な決定因子は混合蒸気の蒸発潜熱である。硝酸及び水の単位モル当たりの潜熱がほぼ等しいことから硝酸をモル数の等しい水に置き換えて解析している。従って MELCOR の解析結果： $W_{\text{steam}} [\text{kg/s}]$ （対象区画からの流出蒸気流）から、化学種： X の流出項は、MELCOR で計算された出口蒸気流を基に (4.39)式で計算され、下流側の区画の流入項に等しい。 $W_{\text{steam}}/(\rho_{\text{steam}} V_{\text{atm},i})$ は、区画 i の気相部体積に対する単位時間に流出する気体の体積との比を表し、それに化学種： X の濃度を乗ずることで単位時間に流出する化学種： X の濃度の減少を表している。

$$[outX(g)]_i = [X(g)]_i W_{\text{steam}}/(\rho_{\text{steam}} V_{\text{atm},i}) \quad (4.39)$$

(2) ミスト流の取扱い

MELCOR の解析では、ミストが解析対象区画間を移動する。ミストは液相水として考慮する。ミストに含まれて流出する化学種 X の流出項は、(4.40)式で表され、下流側の区画の流入項に等

しい。 $outW_{ms}$ 及び ρ_{mist} は、それぞれ MELCOR で計算されるミストの流出量[kg/s]及び密度[kg/m³] (水の密度に等しい) である。 $outW_{ms} / (\rho_{mist} V_{cond,i})$ は、区画 i の凝縮水体積に対する単位時間に流出するミストの体積との比を表し、それに化学種 : X の濃度を乗ずることで単位時間にミストとして流出する化学種 : X の濃度の減少を表している。

$$[outX(ms)]_i = [X(aq)]_i \cdot outW_{ms} / (\rho_{mist} V_{cond,i}) \quad (4.40)$$

(4.40)式は、ミストとして流出する化学種 X の液相水の濃度からの減少分が、凝縮水全体のうちの流出するミストの体積分であることを意味する。下流側の区画で蒸気凝縮が発生している場合はミストのまま流入するので上流側の出口濃度が当該区画の流入濃度に等しいとする(4.41)式が成立する。

$$[inX(ms)]_i = [outX(ms)]_{i-1} \quad (4.41)$$

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

$$[inX(ms)]_i = [outX(ms)]_{i-1} V_{mist} / V_{atm} \quad (4.42)$$

4.3 Ru 気相部移行試験の解析

これまでに実施された Ru 気相部移行試験を対象に、平成 30 年度までに実施済みの MELCOR コードを用いた試験装置内の熱流動解析結果を境界条件として SCHERN による化学挙動解析を実施した。解析対象は、平成 28 年度に実施した CLPF-3、-4、-5、-6 及び-9、平成 29 に実施した NO₂ を供給した CLPF-11、及び 30 年度実施の凝縮試験 1 (本章では CLPF-12 という) である。

MELCOR を用いた熱流動解析では、試験装置を構成するガラス管 (入口管、反応管、出口管という) 内の温度、気相部の蒸気流量、ミスト量、凝縮水量の実験中での経時変化を模擬する。SCHERN による化学挙動解析では、MELCOR の解析結果を境界条件として、上流から下流側に向けて順次、反応管ごとに管内の気液各相における化学反応の経時変化を模擬する。

4.3.1 試験体系のモデル化

図 4.4 に試験体系のモデル図を示す。試験装置を 11 個のボリュームで構成する。MELCOR の熱流動解析では、試験装置に流入する気体 (硝酸-水混合蒸気+空気+NO_x) を境界条件としてモデル体系全体を解析対象とする。SCHERN では、ボリュームごとに上流から流れ込む各化学種の濃度 (解析済みの SCHERN の結果) 及び MELCOR で求めた熱流動条件 (温度、ミスト量、凝縮水量及び蒸気流量) を境界条件とする。

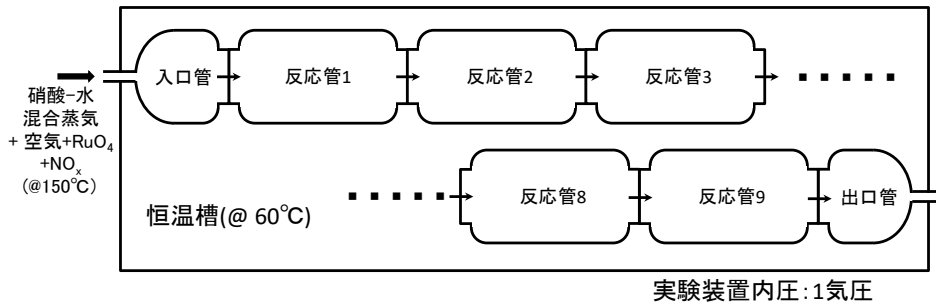


図 4.4 試験体系のモデル図 (参考文献 4-9)の図 2.1 を一部改変して転載)

各反応管は、長さ：0.2 m、直径：0.1 m の円筒のボリュームで模擬した。入口管及び出口管は、長さ：0.1 m、直径：0.1 m の円筒のボリュームで近似した。各ボリュームをつなぐ流路は、直径：0.085 m とした。主要な解析条件としては、管内の初期状態は、60°Cの空気 (N_2 : 29.3 kmol/m³、 O_2 : 7.32 kmol/m³、水蒸気はなし) のみで満たされていると仮定した。

4.3.2 MELCOR を用いた試験装置内の熱流動解析の概要

供給硝酸水溶液は、濃度：8.22 mol/L、供給速度：136 μ L/min とする。掃気用の気体は、空気で 0.6 NL/min (1.92×10^{-2} mol/min) である。NO₂ は 0.2 NL/min で供給される N₂ ガスに 1% 含まれる。解析の結果、平衡状態では水の分圧：35.1 kPa、硝酸のモル分率： 1.67×10^{-2} であり、飽和温度は約 72.3 °C と推定される。空気成分である N₂ 及び O₂ は、他の化学種成分に比べ量的に多いため MELCOR の解析では非凝縮気体として考慮しているが、化学変化に伴う濃度変化は解析できない。それ以外の化学種は考慮していない。解析による反応管内の状態量の推定では、温度が最も重要なパラメータの一つである。反応管内の温度、とりわけ気相部の温度は、蒸気と凝縮液の共存状態で気液同温を仮定すれば飽和温度で規定される。冷却で奪われる熱量は、大半は凝縮の潜熱に費やされる。したがって、主要な解析条件の一つとして、試験終了時の各反応管内での凝縮液量が実測値に合うように反応管内面での熱流束を調整した。解析結果の一例として CLPF-5 実験解析の主要な結果を図 4.5 に示す。

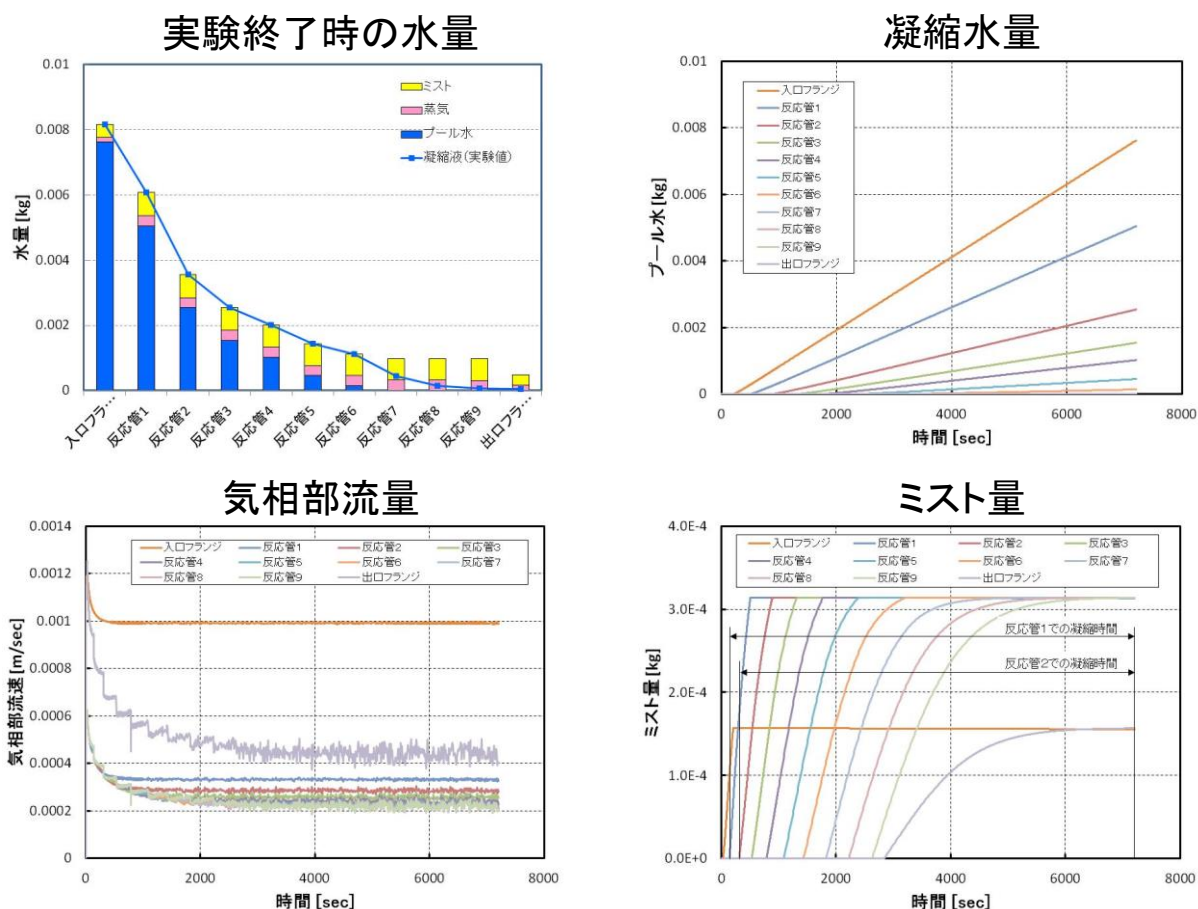


図 4.5 MELCOR による CLPF-5 の再解析結果

4.3.3 SCHERN を用いた化学挙動解析

(1) CLPF-3～9 試験における NO₂ 発生速度の推定

NO_x の発生が Ru の凝縮水への移行に影響することが確認されている。このため SCHERN を用いた化学挙動解析では解析の境界条件として NO_x の発生速度が必要となる。CLPF-3～9 試験での硝酸水溶液の気化方法では NO_x が発生することが平成 28 年度に実施した試験で確認されている。しかし発生量が不測定だったため平成 30 年度に同様の気化方法により NO_x の発生速度を測定する予備試験を実施し、その結果から CLPF-3～9 試験での NO_x の発生量を推定している。その結果を表 4.1 に転載する。推定に際しては、「供給硝酸水濃度 [mol/L]」に対して表中の第 2 項に示す「硝酸水供給速度 [μL/min]に対する NO₂ 発生速度 [μmol/min]の比 [μmol/μL]」には明確な比例関係があることに着目している。この相関を基に供給硝酸水濃度 [mol/L]に対する NO₂ 発生速度 [μmol/min]を推定している。対比のため CLPF-11 の対応する値を追記してある。後述の SCHERN の解析では、NO₂ の発生速度として表 4.1 の値を用いた。

表 4.1 CLPF-3～CLPF-9 の NO₂ 発生速度の推定結果 (参考文献 4-1)の表 5.2 を転載)

	供給硝酸水濃度 [mol/L]	NO ₂ /HNO ₃ [μmol/μL]	硝酸水供給速度 [μL/min]	NO ₂ 発生速度 [μmol/min]	NO ₂ 発生速度 [kg/s]
CLPF-3	0.55	6.22E-03	293.0	1.822	1.397E-9
CLPF-4	8.22	9.29E-02	87.5	8.130	6.233E-9
CLPF-5	2.33	2.63E-02	310.0	8.165	6.260E-9
CLPF-6	8.22	9.29E-02	389.0	36.144	2.771E-8
CLPF-9	8.22	9.29E-02	777.0	722.605	5.540E-7
CLPF-11	8.22	—	77.4	223.0 ^{注)}	1.710E-7

注) CLPF-11 は NO₂ 供給速度の実測値

(2) 化学挙動解析の結果

MELCOR を用いた熱流動解析で得られた各反応管に流入及び流出する蒸気及びミスト流を境界条件として反応管ごとに化学挙動解析を実施した。CLPF-3～CLPF-9 の入口管への流入 NO₂ 濃度は、表 4.1 に示す推定値を用いた。硝酸及び水を含めた化学種の各反応管への流入（又は流出）速度は、MELCOR の解析結果： W_{steam} [kg/s]（対象反応管からの流出蒸気流）をもとに流入（又は流出）蒸気の体積流量を反応管の体積で除した値に上流側の反応管内の当該化学種の濃度を乗じた値に等しいと仮定した（(4.39)式参照）。また、各試験での凝縮水の HNO₃ 濃度の実測値が、ほぼ供給硝酸濃度に等しいと判断されるため、解析では液相の HNO₃ 濃度を供給硝酸濃度に等しいと仮定した。化学挙動解析は、試験体系の上流側から逐次的に実施した。解析結果の一例として CLPF-5 の結果を図 4.6～図 4.8 に示す。これらの図から分かるように気液各相の各化学種の濃度は試験終了時点には、ほぼ一定値に収斂している。これらの値を評価対象とする各試験の解析結果としてを表 4.2 に示す。

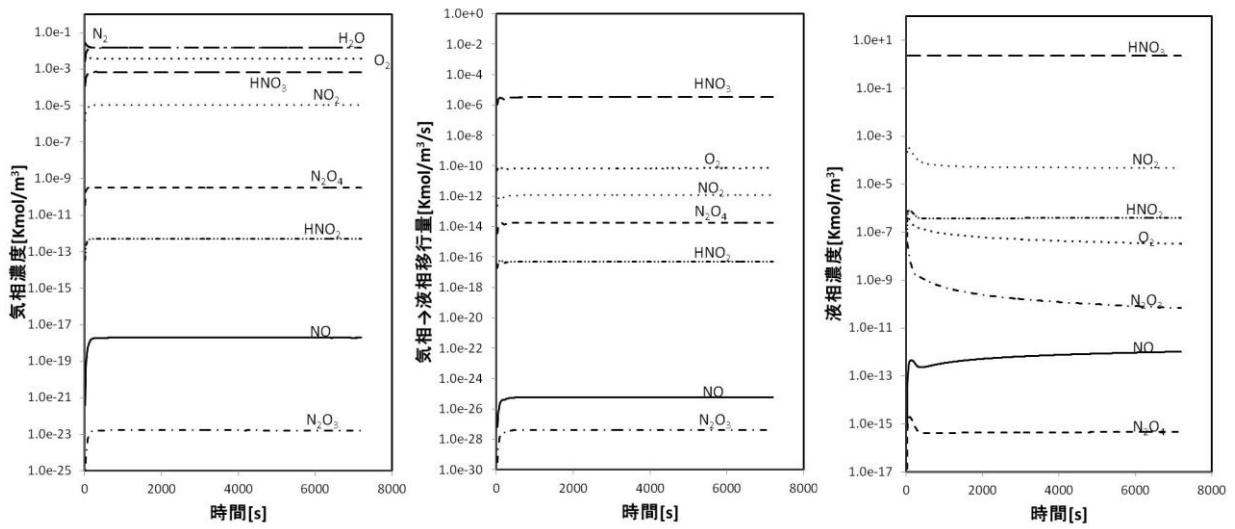


図 4.6 CLPF-5 での入口管の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化

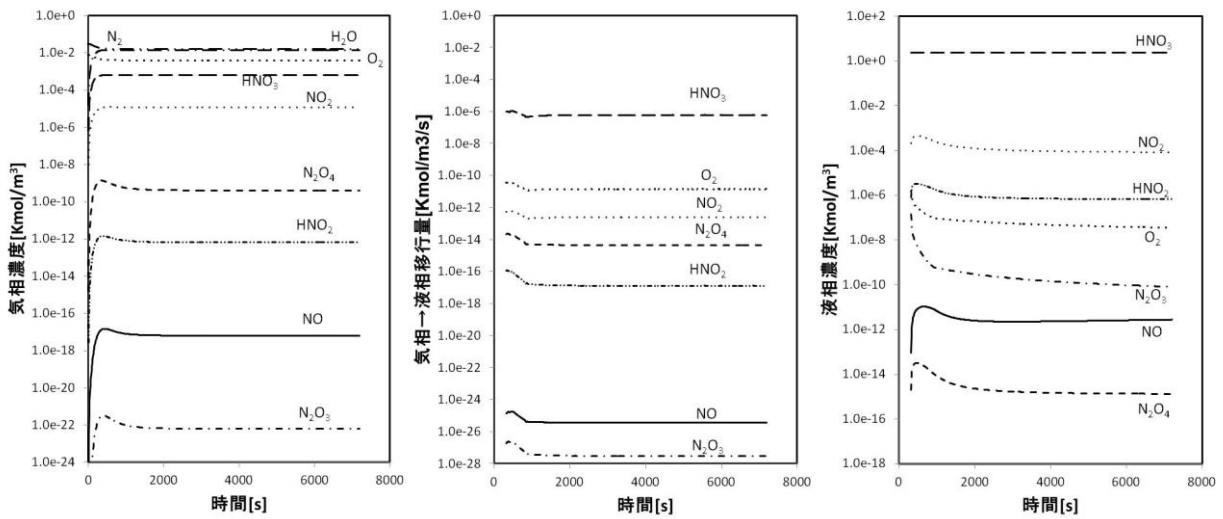


図 4.7 CLPF-5 での反応管 1 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化

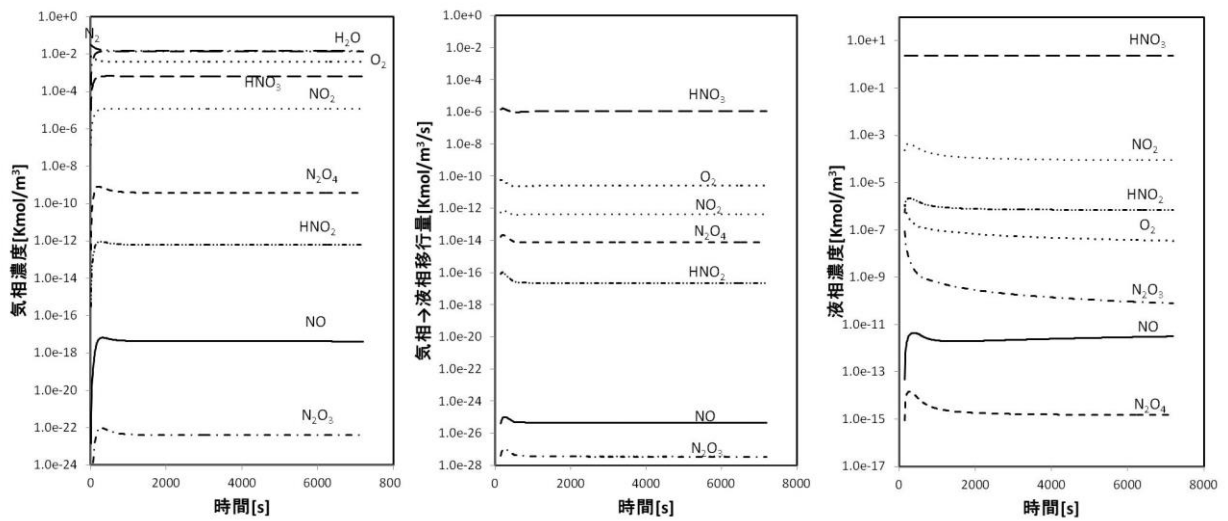


図 4.8 CLPF-5 での反応管 2 の気相部及び液相部での各化学種の濃度変化

表 4.2 SCHERN による化学挙動解析結果

		気相								液相						
		HNO3	HNO2	NO2	NO	N2O3	N2O4	O2	H2O	HNO3	HNO2	NO2	NO	N2O3	N2O4	O2
CLPF-3	入口管	1.73E-04	1.13E-13	2.26E-06	4.83E-12	9.58E-18	1.56E-11	3.32E-03	1.72E-02	5.32E-01	2.52E-09	1.28E-03	1.07E-13	3.30E-18	3.30E-11	2.16E-08
	反応管1	1.71E-04	1.63E-13	2.36E-06	6.79E-12	1.53E-17	1.93E-11	3.45E-03	1.69E-02	5.32E-01	3.28E-09	1.20E-03	1.54E-13	4.99E-18	3.37E-11	2.28E-08
	反応管2	1.68E-04	1.69E-13	2.44E-06	8.85E-12	2.45E-17	2.66E-11	3.59E-03	1.67E-02	5.34E-01	4.49E-09	9.77E-04	2.09E-13	7.58E-18	4.19E-11	2.54E-08
	反応管3	1.68E-04	2.01E-13	2.50E-06	9.19E-12	2.96E-17	3.38E-11	3.67E-03	1.66E-02	5.35E-01	5.20E-09	2.27E-04	2.25E-13	8.59E-18	4.65E-11	2.68E-08
	反応管4	1.68E-04	2.30E-13	2.54E-06	8.78E-12	3.20E-17	4.10E-11	3.73E-03	1.66E-02	5.36E-01	5.61E-09	5.48E-04	2.21E-13	8.64E-18	4.86E-11	2.74E-08
CLPF-4	入口管	8.12E-04	5.08E-13	1.82E-05	3.39E-11	7.58E-16	1.67E-09	5.99E-03	4.03E-03	7.82E+00	1.29E-08	1.05E-03	8.26E-13	5.65E-17	1.50E-10	4.80E-08
	反応管1	7.68E-04	7.90E-13	1.89E-05	3.26E-11	1.10E-15	3.11E-09	6.25E-03	3.82E-03	7.89E+00	1.80E-08	5.85E-04	8.72E-13	6.95E-17	2.01E-10	5.56E-08
	反応管2	7.58E-04	1.10E-12	1.95E-05	2.28E-11	1.05E-15	5.01E-09	6.42E-03	3.77E-03	7.95E+00	1.96E-08	7.09E-04	6.56E-13	5.68E-17	2.36E-10	6.01E-08
	反応管3	7.58E-04	1.22E-12	1.96E-05	1.31E-11	6.65E-16	5.83E-09	6.47E-03	3.76E-03	7.96E+00	1.36E-08	7.17E-04	3.87E-13	2.44E-17	1.25E-10	4.37E-08
	反応管4	7.49E-04	1.26E-12	1.97E-05	8.55E-12	4.46E-16	6.07E-09	6.49E-03	3.72E-03	7.97E+00	1.35E-08	6.36E-04	2.54E-13	2.33E-17	2.62E-10	6.34E-08
CLPF-5	入口管	7.22E-04	4.57E-13	1.02E-05	1.66E-11	1.30E-16	2.64E-10	3.36E-03	1.61E-02	2.22E+00	5.03E-09	2.44E-04	3.56E-13	1.57E-17	6.24E-11	3.10E-08
	反応管1	7.11E-04	5.06E-13	1.05E-05	1.89E-11	1.60E-16	2.98E-10	3.46E-03	1.58E-02	2.22E+00	5.61E-09	2.51E-04	4.09E-13	1.86E-17	6.66E-11	3.20E-08
	反応管2	7.04E-04	5.37E-13	1.07E-05	1.76E-11	1.56E-16	3.22E-10	3.51E-03	1.57E-02	2.23E+00	5.61E-09	2.32E-04	3.85E-13	1.79E-17	6.93E-11	3.27E-08
	反応管3	7.00E-04	5.62E-13	1.08E-05	1.54E-11	1.41E-16	3.42E-10	3.55E-03	1.56E-02	2.23E+00	5.39E-09	2.44E-04	3.37E-13	1.59E-17	7.15E-11	3.32E-08
CLPF-6	入口管	3.01E-03	1.41E-12	4.08E-05	8.68E-11	2.37E-15	3.40E-09	3.03E-03	1.50E-02	7.68E+00	1.74E-08	6.66E-04	1.80E-12	2.24E-16	5.02E-10	8.78E-08
	反応管1	2.98E-03	1.50E-12	4.19E-05	6.25E-11	1.76E-15	3.63E-09	3.11E-03	1.48E-02	7.68E+00	1.48E-08	5.74E-04	1.29E-12	1.63E-16	5.15E-10	8.89E-08
	反応管2	2.95E-03	1.55E-12	4.25E-05	4.32E-11	1.24E-15	3.76E-09	3.15E-03	1.47E-02	7.68E+00	1.25E-08	5.02E-04	8.91E-13	1.15E-16	5.39E-10	9.09E-08
	反応管3	2.95E-03	1.55E-12	5.25E-05	2.25E-11	6.48E-16	3.76E-09	3.15E-03	1.47E-02	7.68E+00	6.09E-09	3.32E-04	4.66E-13	2.70E-17	1.09E-10	4.09E-09
	反応管4	2.95E-03	1.55E-12	4.25E-05	1.17E-11	3.37E-16	3.77E-09	3.15E-03	1.47E-02	7.68E+00	3.43E-09	3.19E-04	2.42E-13	8.75E-18	4.23E-11	2.55E-08
CLPF-9	入口管	5.31E-03	7.31E-12	9.50E-05	3.09E-10	1.87E-14	1.72E-08	3.53E-04	2.64E-02	7.67E+00	7.19E-08	3.86E-04	7.45E-12	4.63E-15	1.26E-08	4.38E-07
	反応管1	5.75E-03	1.04E-11	1.13E-04	5.19E-10	3.74E-14	2.45E-08	4.21E-04	2.86E-02	7.67E+00	9.10E-08	5.44E-04	1.15E-11	7.79E-15	1.48E-08	4.78E-07
	反応管2	5.31E-03	7.31E-12	9.50E-05	3.09E-10	1.87E-14	1.72E-08	3.53E-04	2.64E-02	7.67E+00	7.19E-08	3.86E-04	7.45E-12	5.63E-15	1.26E-08	4.38E-07
	反応管3	5.69E-03	1.22E-11	1.23E-04	4.05E-10	3.18E-14	2.88E-08	4.56E-04	2.83E-02	7.67E+00	8.88E-08	4.56E-04	9.03E-12	6.86E-15	1.87E-08	5.35E-07
CLPF-11	入口管	5.13E-04	1.89E-10	2.83E-04	1.08E-10	5.81E-14	7.75E-07	6.59E-03	2.55E-03	7.91E+00	1.17E-07	6.10E-04	2.92E-12	2.53E-15	2.44E-08	6.05E-07
	反応管1	5.05E-04	2.13E-10	2.86E-04	4.84E-11	2.93E-14	9.18E-07	6.67E-03	2.51E-03	7.93E+00	6.94E-08	5.70E-04	1.35E-12	8.26E-16	1.22E-08	4.27E-07
	反応管2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	反応管3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CLPF-12	入口管	6.14E-04	1.35E-11	8.07E-05	6.14E-11	8.24E-15	5.15E-08	4.84E-03	3.06E-03	7.86E+00	3.51E-08	1.03E-03	1.60E-12	2.81E-16	9.96E-10	1.23E-07
	反応管1	6.04E-04	1.53E-11	8.17E-05	4.62E-11	6.94E-15	6.12E-08	4.91E-03	3.01E-03	7.88E+00	3.26E-08	3.31E-04	1.23E-12	2.17E-16	9.94E-10	1.23E-07
	反応管2	6.04E-04	1.53E-11	8.17E-05	2.58E-11	3.88E-15	6.13E-08	4.91E-03	3.01E-03	7.88E+00	1.03E-08	3.12E-04	6.86E-13	2.18E-17	3.23E-11	2.21E-08

4.4 HNO₂濃度に対する Ru 移行速度の相関と Ru 気液接触試験結果との比較

3章の Ru 気液接触試験では Ru の HNO₂溶液の単位液面当たりへの移行速度 [$\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$] を測定した試験が示されている。一方、4.3 節で示した SCHERN の解析で得られた液相中の HNO₂濃度と Ru 気相部移行試験で得られた平均 Ru 移行速度 [mol/h]の実測値との間に図 4.9 に示すような相関 (図中の◇) が得られる。ここでは、液相中の HNO₂濃度と Ru の液相への移行速度との相関を仮定し、これら二つの速度の比較を試みる。SCHERN の解析モデルでは、気相中のミストへの瞬時の移行を仮定しているので、気相の単位体積中に浮遊するミストの総表面積を基に規格化する必要がある。そこで、次のようにミストの諸元を仮定した。

半径：4.5 μm (赤城山での霧の実測値⁴⁻¹⁰) の平均)

気相中上限密度：0.1 kg/m^3 (MELCOR の既定値)

重量密度： $1.0 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$

これより、Ru 気液接触試験の結果 [$\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$]に 6.23×10^{-6} ($=1 \times 10^{-6}[\text{mol}/\mu\text{mol}] \times 60[\text{min}/\text{h}] \times 0.104[\text{m}^2]$ (後述の反応管内のミスト表面積)) を乗じることで、Ru 移行速度 [mol/h] に変換できる。Ru 気液接触試験のうち H₂O、HNO₃ 及び HNO₂ の混合溶液を用いた平成 30 年度実施試験、平成 31 年度実施の Run14 及び 15 の結果を図 4.9 中の●で示す。Ru の液相移行速度は、図 4.9 中の近似式より液相中 HNO₂濃度の関数として (4.43) 式で表される。

$$Ru = 7.25 \times 10^{-3} (\text{HNO}_2(aq))^{0.357} \quad [\text{mol}/\text{h}] = 2.01 \times 10^{-9} (\text{HNO}_2(aq))^{0.357} \quad [\text{kmol}/\text{s}] \quad (4.43)$$

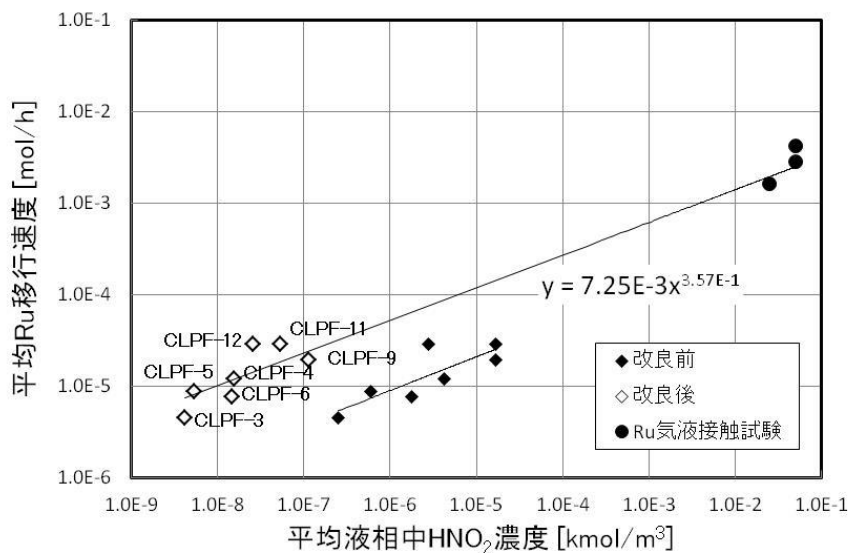


図 4.9 気相部移行試験の SCHERN の解析結果と気液接触試験の比較

4.5 仮想的な実規模再処理施設を対象とした熱流動、化学挙動及び Ru の移行挙動解析の試行

4.5.1 Ru 移行速度の組み込み

MELCOR の熱流動解析結果のミスト量は、各反応管内の凝縮量を実験値に近づけるため下流

側へのミストの流入を増加するよう気相中のミスト上限値を既定値の2倍の 0.2 kg/m^3 としている。既定値での反応管内のミスト量は半分の $1.57 \times 10^{-4} \text{ kg}$ (体積は $1.57 \times 10^{-7} \text{ m}^3$) である。このときのミスト総表面積は、 $3 \times 1.57 \times 10^{-7} [\text{m}^3] / 4.5 \times 10^{-6} [\text{m}] = 0.104 [\text{m}^2]$ と求まる。これより、(4.43) 式の比例係数は、次のようになる。

$$2.01 \times 10^{-9} [\text{kmol/s}] / 0.104 [\text{m}^2] = 1.93 \times 10^{-8} [\text{kmol/m}^2/\text{s}] \quad (4.44)$$

気相の単位体積 $[\text{m}^3]$ 中のミスト 0.1 kg/m^3 の総表面積 $[\text{m}^2]$ は
 $1.0 [\text{m}^3] \times 0.1 [\text{kg/m}^3] \times 1.0 \times 10^{-3} [\text{m}^3/\text{kg}] \times 6.67 \times 10^5 [\text{m}^2/\text{m}^3] = 66.7 [\text{m}^2]$

気相単位体積中での RuO_4 の液相への移行速度 $[\text{kmol/m}^3/\text{s}]$ は
 $Ru = 1.93 \times 10^{-8} \times 66.7 \times (\text{HNO}_2(\text{aq}))^{0.357} = 1.29 \times 10^{-6} \times (\text{HNO}_2(\text{aq}))^{0.357} [\text{kmol/m}^3/\text{s}] \quad (4.45)$
 液相での濃度の増加分は、 $V_{\text{stm}}/V_{\text{cond}}$ を乗じた値である。

また、各区画内のプール水面 (S_{pool}) での移行も発生する。この場合は、(4.44) 式の単位面積当たりの比例係数を用いてプール水表面積を乗じて求まる移行速度 $[\text{kmol/s}]$ に対して、気液各相でのモル濃度の変化速度は、それぞれの空間の体積； V_{stm} 及び V_{cond} で除した値となる。

4.5.2 仮想的な実規模施設を対象とした試解析

(1) 想定する事故シナリオ

本試解析では、液の沸騰及び脱硝反応に伴い発生する気体 (水蒸気、硝酸蒸気あるいは NO_x ガス) とともに貯槽から放出される放射性物質は、高レベル廃液貯槽の下流に位置する廃ガス処理セルに移行すると想定した。流入する大量の蒸気により廃ガス処理設備内の圧損が大きくなることが想定され、系内の圧力が上昇する。このため、ここでは貯槽の圧力上昇を防止する目的で設置される廃ガスシールポットから廃ガス処理セル内に流出すると想定する。セルに流出した放射性物質を含む気体は、セル排気系から排気筒放出されるか、又はセルから建屋内へ逆流し建屋排気系を経由し排気筒から放出される。図 4.10 に事故時の蒸気などの流れを示す。

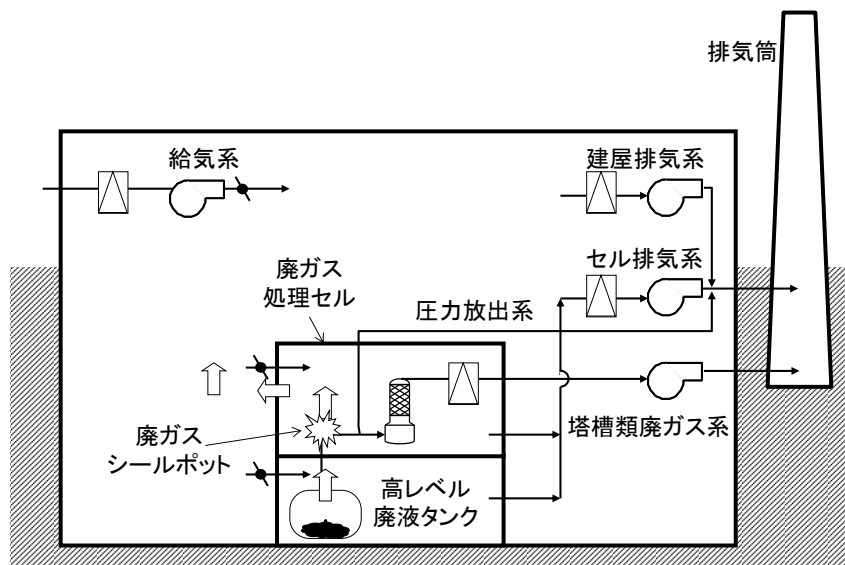


図 4.10 想定される放射性物質の移行経路 (参考文献 4-11)より転載)

(2) 解析対象施設のモデル化

図 4.10 に、事故時に硝酸-水の混合蒸気が建屋内を移行し施設外に漏れ出る経路を示した。この施設内での蒸気の流れは、MELCOR コードを用いて解析する。ここでは参考文献 4-12)で用いられた図 4.11 に示す解析モデルを援用している。貯槽、貯槽セル、廃ガス処理セル及び廃ガス処理セルに近接する建屋区画（放射性配管分岐セル）は、容積、壁表面積は参考文献 4-13)に掲載された施設の平面図及び立面図から推定している。それ以外の区画は、概略値を設定している。放射性配管分岐セルは、図 4.12 に示すように容積、コンクリート壁面が広いので、発生蒸気の移行可能な経路を考慮して 4 区画でモデル化した。モデル化に当たっては全電源喪失による冷却機能喪失を想定し、換気系も停止を仮定する。これにより事故時の建屋内への新たな空気の入りはないとする。

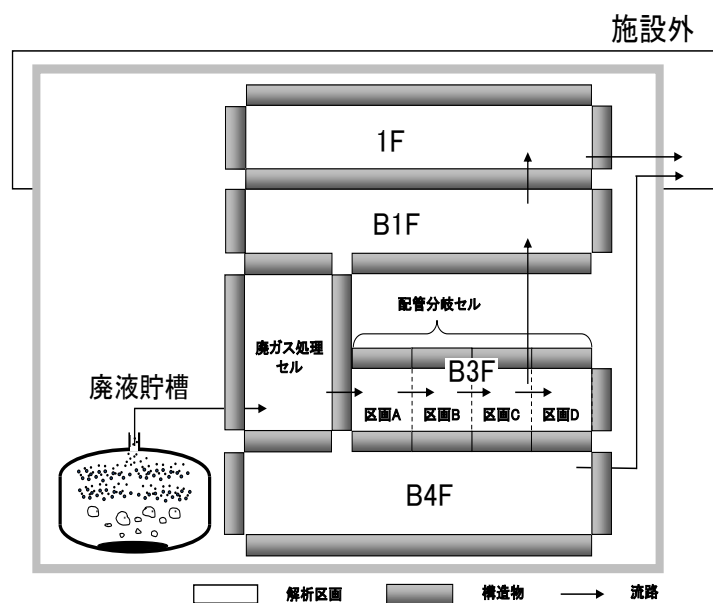


図 4.11 仮想施設内の流路モデル（参考文献 4-12)より転載し一部改変)

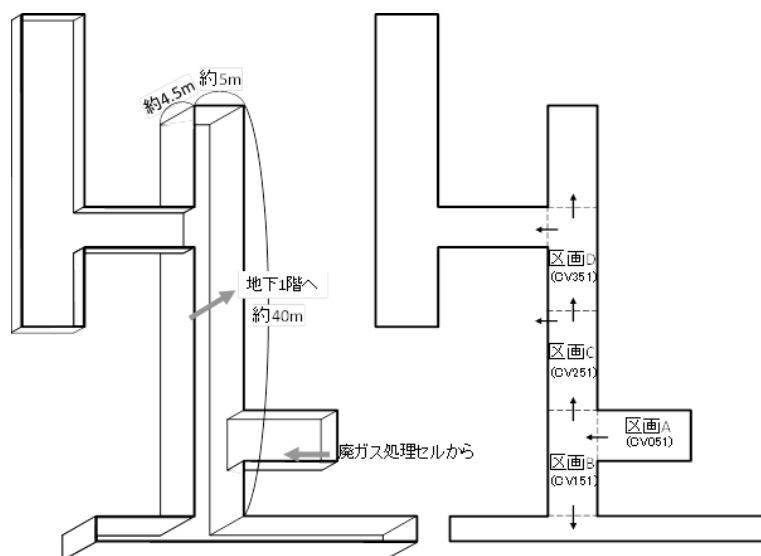


図 4.12 放射性配管分岐セルのコントロールボリューム分割（参考文献 4-12)より転載)

(3) 解析境界条件

i) 貯槽からの流出蒸気量及び温度

貯槽からの流出蒸気量、温度及び Ru 発生速度は、沸騰模擬ツール⁴⁻¹⁴⁾を用いて解析した。廃液の乾固後の温度上昇は参考文献⁴⁻¹⁵⁾の解析結果を参照した。沸騰模擬ツールの解析では、発熱が 5 W/L の廃液 120 m³ を内包する 1 基の貯槽の冷却機能喪失を仮定した。図 4.13 に硝酸及び水蒸気の各流量、それらの総和、蒸気温度及び RuO₄ 発生速度を示す。蒸気温度は廃液温度に等しいと仮定した。本章での解析では、硝酸蒸気を水蒸気と仮定し、Fig.3 中の廃液貯槽から廃ガス処理セルに至るフローパスの流量とした。また、解析結果で廃液温度が 160℃となる時点（約 126 時間後（5.23 日後））を廃液の乾固とする。

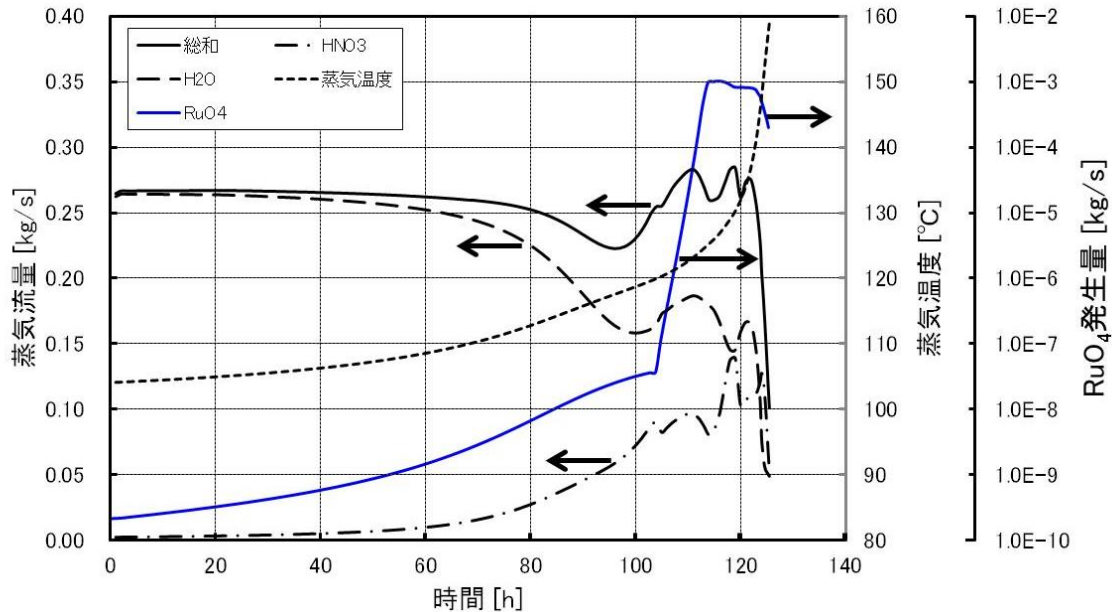


図 4.13 廃液貯槽からの流出蒸気流量、温度及び Ru 発生量
(参考文献 4-7)より転載、Ru 発生量を追記)

ii) NO_x 及び O₂ の発生速度

参考文献⁴⁻⁷⁾では、高レベル廃液の模擬溶液（模擬廃液という）を加熱し NO_x の発生速度を測定した結果を基にした昇温速度 [K/s]と単位液量当たりの NO_x 発生速度 [mol/s/L] との相関の分析結果が示されている。それに因れば、3 つの測定実験の NO_x の発生が比較的穏やかな 100～200℃の温度域でデータ点の相乗平均値には、ほぼ線型な相関があるとしている。この相関が全ての温度域で成立し、さらにピーク位置の違いがないと仮定し、昇温速度が 5℃/min の実験データ $R_{5^{\circ}\text{C}}(T)$ をベースに、廃液温度：T のときの昇温速度： V_T [K/s] から NO_x 発生速度： $R(T)$ [mol/s/L] を求める相関式が示されている。廃液温度：T は図 4.13 に示す蒸気温度に等しいと仮定する。NO_x 発生速度： $R(T)$ は、昇温速度 5℃/min (= 0.083 K/s) に対する V_T の比の累乗値 (=1.015) を乗じて(4.46)式で求められるとしている。

$$R(T) = \left(\frac{V_T}{0.083} \right)^{1.015} \times R_{5^{\circ}\text{C}}(T) \quad (4.46)$$

一方、熱分解による脱硝反応では NO_x とともに O_2 も発生する。発生する NO_x に対する O_2 のモル比は硝酸塩により異なり NO_x の発生速度からは推定できない。参考文献 4-16) によれば、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ での大量の NO_x の発生は、ランタノイドの熱分解による脱硝反応の寄与が大きいと考察している。模擬廃液には Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu 及び Gd のランタノイドが含まれ、これらの元素の熱分解による脱硝に起因する NO_x 量は、全体量の概ね半分を占める 4-16)。このことから、参考文献 4-7)では熱分解による脱硝に伴い発生する NO_x 及び O_2 の比率は、全温度帯域を通してランタノイド元素の熱分解による脱硝反応の比率に等しいと仮定することで模擬廃液に含まれるランタノイド元素はいずれも III 価であり、熱分解による脱硝反応は(4.47)式で表されるとしている。 NO_2 は熱的に不安定であり、高温(350°C 以上)では熱分解($2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$)するとされるが、常温では NO は O_2 に触れると直ちに NO_2 に酸化される。解析する温度域で全て NO_2 であると仮定すると(4.47)式では NO_x 及び O_2 の比率は、4 : 1 となるとしている。



iii) 施設内の熱流動条件

SCHERN による化学挙動解析に必要な施設内の熱流動条件は、上述の解析条件と同様の条件により MELCOR を用いて求められた解析結果を援用した。その概要を以下に示す。

(a) 気相部の温度

図 4.14 に建屋内の各区画での気相部温度の変化を示す。最上流の廃ガス処理セルの温度が最も高く乾固直前まで上昇する。貯槽から流出する蒸気が乾固直前で減少するため一端は低下に転ずるが、 NO_x の発生量の増大に伴い再び上昇する。 NO_x の発生が減少するにつれ再び低下に転ずる。配管分岐セルの A、B 及び C の各区画の温度は、ほぼ 100°C で推移し乾固後は低下する。その他の区画の温度は、 100°C 未満で推移する。

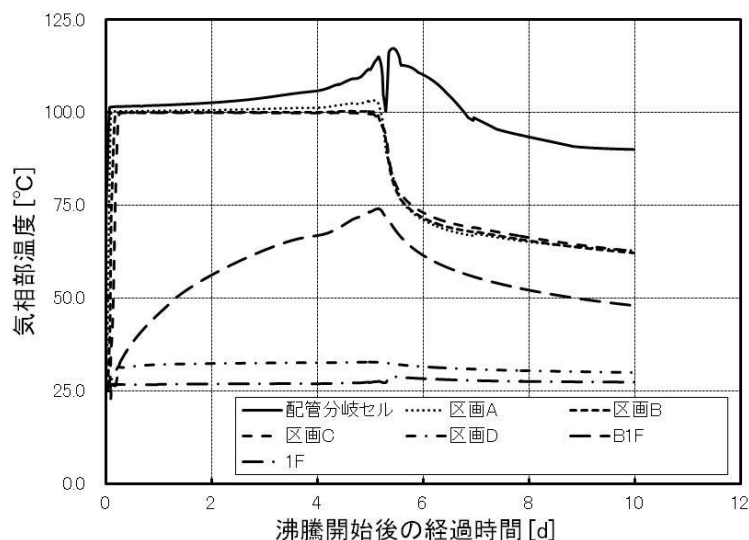


図 4.14 各区画内の気相部温度 (参考文献 4-7)より和訳し転載)

(b) 凝縮水量

図 4.15 に建屋内の各区画での凝縮水の変化を示す。壁面の面積が狭い廃ガス処理セル及び配管分

岐セルの各区画の凝縮水に比して大空間を想定した地下 1 階には約 20 倍の凝縮水が停留する。乾固後は NO_x の熱量で上流側の区画では凝縮水は僅かではあるが蒸発する。地下 1 階では、蒸気の供給が無くなるので凝縮水の増加は止まる。地上 1 階での乾固後の凝縮液の発生は、地下 1 階のミストが NO_x により押し出されて流入しプール水として停留し始めることに因る。

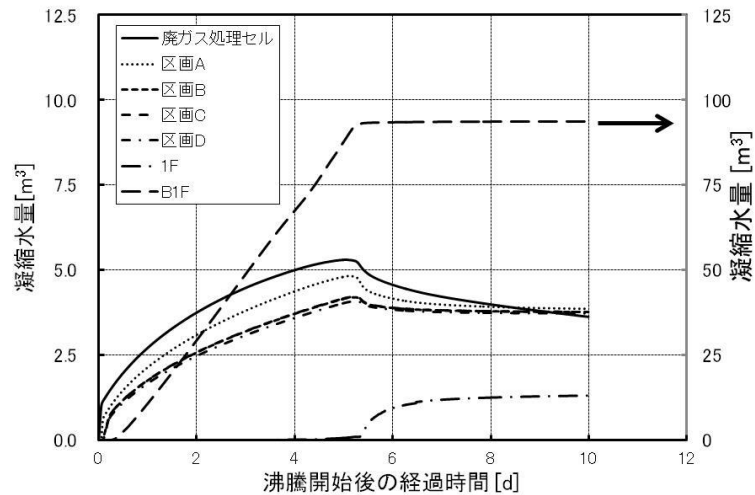


図 4.15 各区画内の液相体積 (参考文献 4-7)より和訳し転載)

(c) ミスト量

図 4.16 に示すようにミストは、配管分岐セルの区画 D、地下 1 階及び地上 1 階にのみ存在する。それ以外の区画では、乾固するまでは気相部の温度が 100°C より高いためミストは存在できない。乾固後には蒸気の供給がないため引き続きミストは存在しない。区画 D は、“行き止まり” のため気相部温度がほとんど上昇せず、わずかなミストが停留している。地下 1 階及び地上 1 階は MELCOR で設定されているミストの上限濃度 (0.1 kg/m^3) で推移し、それぞれ、0.3 日～乾固時まで、乾固時以降では一定値を維持する。

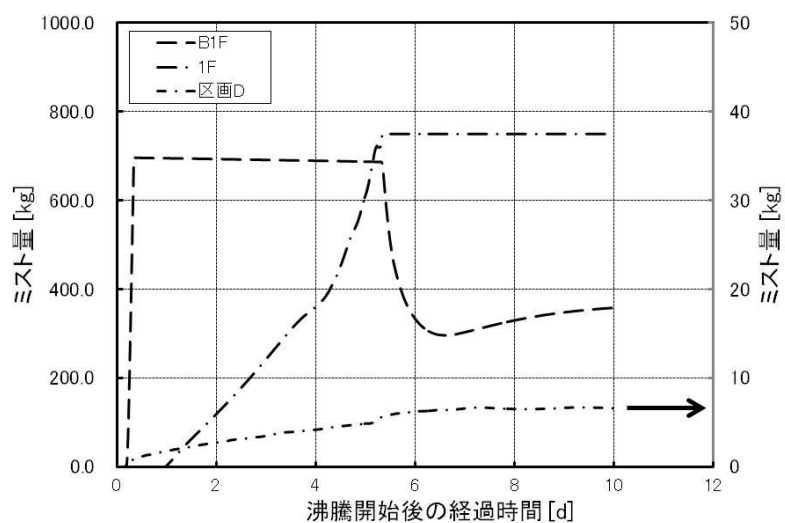


図 4.16 各区画内のミスト量 (参考文献 4-7)より和訳し転載)

(d) NO₂ 及び O₂ 発生量

図 4.17 に NO₂ 及び O₂ の発生速度を示す。乾固後には乾固物の温度の急上昇に伴い NO₂ 及び O₂ の発生速度が急増するが、乾固物温度が 400℃以上では熱分解による脱硝反応はほぼ終了するため短時間で減少に転ずる。

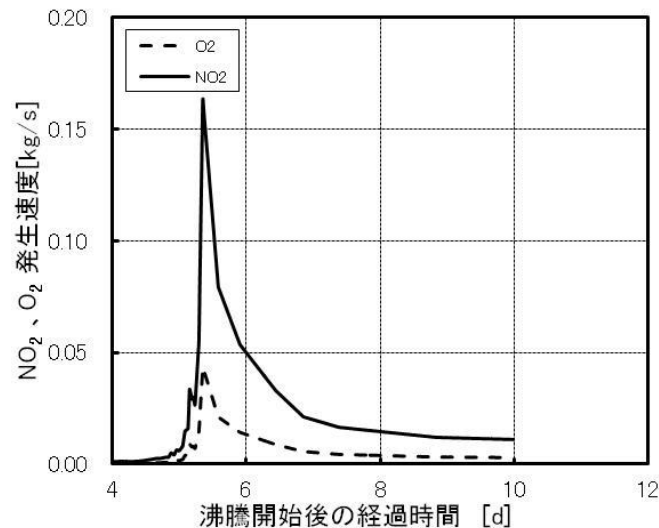


図 4.17 NO₂ 及び O₂ の発生速度（参考文献 4-7）より和訳し転載）

4.5.3 化学挙動解析結果

(1) 気液各相の濃度変化

図 4.18 に各区画内の気液各相の各化学種の濃度変化の例として廃ガス処理セルでの変化を示す。乾固前の気相部では、硝酸蒸気の流入量の増加に伴い各化学種が発生しその濃度は徐々に増加する。熱分解による脱硝反応で NO₂ 及び O₂ が発生し始める約 5 日以降では NO、N₂O₄、HNO₂ などの濃度が急増する。廃液が乾固すると気相部では、硝酸-水混合蒸気が流入せず脱硝反応で発生する NO₂ 及び O₂ は増加し HNO₃ 及び H₂O は減少するが、それ以外の化学種はほとんど変化しない。乾固後は高温の NO₂ などが流入し液相からは水蒸気が発生し凝縮水が僅かに減少する。このため廃ガス処理セル内では乾固後も水蒸気はゼロにはならない。

液相では、HNO₃ の溶解が顕著であり HNO₂ も発生する。気相では乾固後に増加に転じた窒素酸化物が、減少している。これは、気相からの移行が無くなり、さらに、凝縮水と反応して HNO₂ 及び HNO₃ に変化し減少したと考えられる。

(2) Ru の変化

Ru の凝縮水への移行量は(4.45)式により液相の HNO₂ の濃度の関数としてモデル化し、HNO₂ 等との化学反応は考慮していない。図 4.18 では、Ru の濃度を青破線で示す。4.5 日以前では Ru の発生量が少ないため全量が凝縮水へ移行し、気相の Ru 濃度はゼロである。沸騰晩期 (Ru の発生が増大する時期) で Ru の発生が増大すると一時的な気相濃度が発生するが発生ピークを過ぎると再びゼロに転ずる。液相では、徐々に Ru が増加し、沸騰晩期の急増の後には、解析条件として乾固後の Ru 発生はゼロを仮定しているため凝縮水の減少に伴う濃度の微増のみとなる。

図 4.19 には、各セル内の液相中の Ru 残存量の変化及び、それらを上流側から順次加算した値を累積値として示す。左図からは、凝縮水が多いほど多くの Ru が移行することが分かる。また、廃ガス処理セルより下流側の区画では、沸騰晚期以前では、上流から Ru は流入しないため凝縮水には Ru は存在しない。右図の Ru の累積量の変化は、地下 1F までの累積値が総発生量に等しく、貯槽で発生した Ru の全量が施設内に留まる模擬結果となっている。各区画に停留する Ru の量は、個々の凝縮水量に依存することに留意する必要がある。

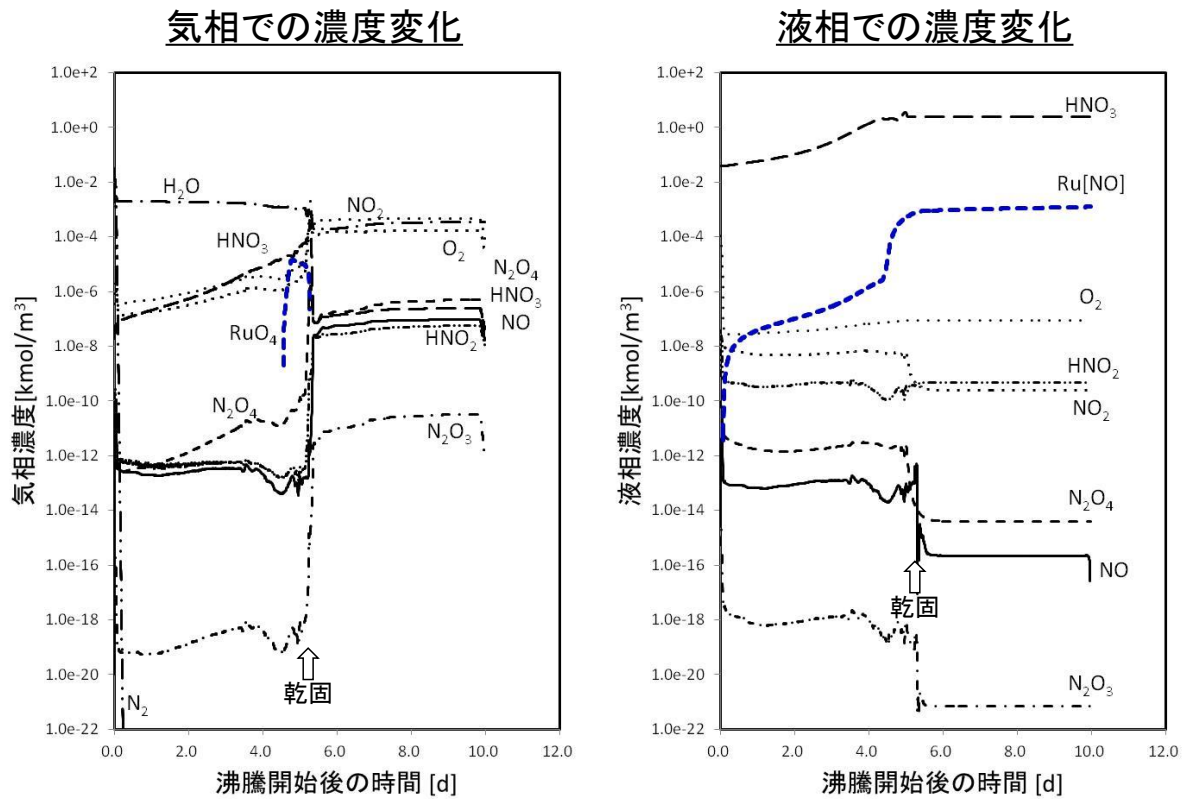


図 4.18 廃ガス処理セルでの気液各相の各化学種の濃度変化

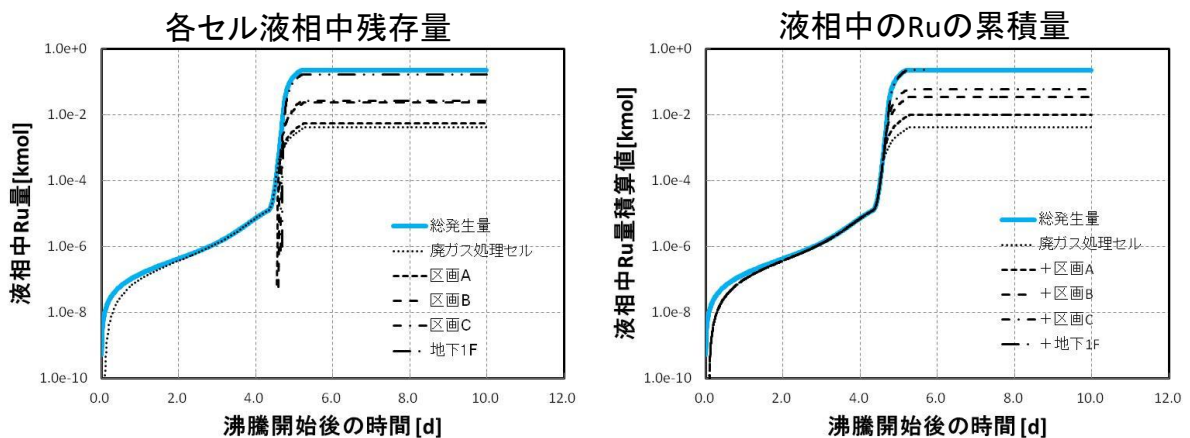


図 4.19 各セル内液相中の Ru 残存量の変化

4.6 まとめ

硝酸-水混合蒸気の凝縮時での気体状 Ru の移行挙動に及ぼす NO_x の影響解明に係る実験のデータ整理及びそこで求めた Ru の凝縮水への移行速度に係る相関式を用いて実機規模の仮想的な施設での Ru を含む化学挙動解析を試行した。その成果として次の点を挙げる事ができる。

- 平成 30 年度までの試験結果及び平成 31 年度実施の Ru 気液接触試験結果に基づく Ru の凝縮水への移行速度を分析し、液相中の HNO₂ 濃度との相関式を導出
- 導出した相関式を用いて実機規模の仮想施設を対象にした試解析を実施し、Ru の移行を定量的に模擬できることを提示

4.7 参考文献

- 4-1) 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（再処理施設内の放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書」平成 30 年 3 月（2017）, https://www.nsr.go.jp/nra/shotatsu/yosanshikou/itaku_houkoku_h29.html[ControlCode:291406], 2020 年 3 月 5 日 閲覧.
- 4-2) R. O. Gauntt et al., *MELCOR Computer Code Manuals, Vol. 2: Reference Manuals, Version 1.8.5 May 2000*, NUREG/CR-6119, Vol. 2, Rev. 2, SAND2000-2417/2 (2000).
- 4-3) 桧山 美奈 他、“SCHERN：再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での NO_x の化学的挙動解析プログラム”、JAEA-Data/Code 2019-006 (2019).
- 4-4) J.A. Patwardhan, et al., “Unified Model for NO_x Absorption in Aqueous Alkaline and Dilute Acidic Solutions,” *AIChE J.*, Vol.49, No.11 (2003).
- 4-5) K.G. Loutet, et al., “Experimental Measurements and Mass Transfer/Reaction Modeling for an Industrial NO_x Absorption Process,” *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011).
- 4-6) M.M. Wendel, R.L. Pigford, “Kinetics of Nitrogen Tetroxide Absorption in Water,” *AIChE J.*, Vol.4, No.3 (1958).
- 4-7) 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、Vol.18, No.2, pp.69-80 (2019).
- 4-8) NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2020 年 3 月 5 日 閲覧
- 4-9) 吉田 一雄 他、“再処理施設の高レベル廃液の蒸発乾固事故での気体状ルテニウムの凝縮水への移行速度に係る相関式の導出”、JAEA-Research 2017-015 (2017)
- 4-10) 福山 力、“霧粒の大きさを測る”、国立環境研究所ニュース 11 巻 6 号(1993).
- 4-11) 「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).
- 4-12) 吉田 一雄 、“重大事故対処策を考慮した再処理施設の蒸発乾固事故解析”、JAEA-Research 2016-004 (2016).
- 4-13) 日本原燃株式会社、“再処理事業指定申請書及び同添付書類”、平成元年 3 月申請（平成 8

年 4 月、同 13 年 7 月、同 16 年 10 月変更許可申請)。

- 4-14) 石川 淳、城戸 健太郎、吉田 一雄、“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、 Vol.12, No.2, pp165-174 (2013).
- 4-15) 吉田 一雄、石川 淳、“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).
- 4-16) 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、 Vol.14, No.2, pp86-94 (2013)

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

5.1. 概要

再処理施設において全電源喪失等を原因として高レベル濃縮廃液の冷却機能喪失が長時間にわたって継続する場合、高レベル濃縮廃液に含まれる放射性物質の崩壊熱を熱源として高レベル濃縮廃液が加熱され、沸騰に至る。高レベル濃縮廃液は乾固すると沸騰段階と比較して大量の Ru の放出が生じる^{5-1,5-2}。環境への影響評価上、沸騰晩期段階から気体として大量に放出される可能性がある Ru の放出を抑制することが重要であることから、事故時の影響緩和の方法として気体状 Ru が大量に放出される前に高レベル濃縮廃液貯槽へ注水し冷却することが考えられている⁵⁻³。仮に高レベル濃縮廃液貯槽への注水の時期が遅れた場合にも、高レベル濃縮廃液の乾固物に注水し乾固物を冷却することが事故を終息させるために有効である可能性がある。この場合は、貯槽に注いだ水が高温の乾固物と接触することで急激に蒸発し、この水蒸気をドライビングフォースとして放射性物質が貯槽外へ移行することが考えられる。既往の研究においては、沸騰初期段階（110℃）、沸騰晩期段階（130℃）及び乾固段階（150℃、250℃及び 400℃）で注水を行い、Cs 及び Ba の移行割合が注水開始時の模擬廃液（乾固物）試料温度上昇に伴い増加する結果が得られた^{5-4,5-5}。乾固物へ注水した際の放射性物質の移行挙動を考える場合、乾固物の温度及びその温度における各元素の化学形が重要であると考えられる。そこで、平成 31 年度は、より高温で注水した際の各元素の移行挙動を把握することにした。また、既往の研究の結果から、注水速度が大きい場合に気相への移行量は多くなると考えられることから、注水速度もパラメータとして各元素の移行割合を調べることにした。（5.2 節）

蒸発乾固事故の進展を評価するためには、昇温に伴う乾固物の温度上昇挙動を把握することが極めて重要であると考えられる。平成 30 年度までの事業では、模擬廃液乾固物の熱伝導率等の物性値を測定する⁵⁻⁴とともにこれらを適用することで、実施規模の乾固物を鉛直方向 1 次元のモデルで温度分布解析を行った⁵⁻⁵。想定する乾固物は乾固物直径が乾固物高さに比べて 20 倍以上である水平円板形状のため、中心と同程度の昇温速度となる箇所が側面近傍まで存在する可能性がある。そこで、平成 31 年度はより詳細な乾固物内部温度分布を得るため、伝熱解析手法を改良し鉛直方向径方向 2 次元のモデルで温度分布解析を行った。（5.3 節）

5.2. 注水試験

5.2.1 試料及び試験装置

試料は、再処理施設の高レベル濃縮廃液⁵⁻⁶を参考に調製した模擬廃液を使用した。模擬廃液は 27 元素を含む硝酸溶液であり、各元素の濃度を表 5.1 に示す。

試験装置は注水装置、電気炉及び凝縮器等の回収系で構成されている。注水試験時の試験装置概要図及び試験装置の写真を図 5.1 及び図 5.2 に示す。電気炉内に内径 84 mm の SUS304 製試料容器を設置し、試料容器に模擬廃液試料を入れ、電気炉内の加熱ヒーターで

試料容器を側面から加熱するようにした。模擬廃液（乾固物）試料温度測定用の K 熱電対、試料容器内気相温度測定用の K 熱電対をそれぞれ 1 本ずつ設置した。模擬廃液（乾固物）試料温度測定点は試料容器内の中心で試料容器底部から 2 mm 上方とした。圧力計により装置内圧力が所定の圧力となるように掃気用窒素ガス流量を制御可能にした。試料加熱開始から注水直前まで、注水中前半、注水中後半に放出された各元素の量をそれぞれ把握するため、凝縮器及びガス吸収瓶を含む回収用の配管を 3 系統用意した。また、試験終了後の回収用配管 1 系統を用意した。注水系はタンク、ポンプ、流量計で構成されている。

表 5.1 模擬廃液の組成⁵⁻⁶⁾

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

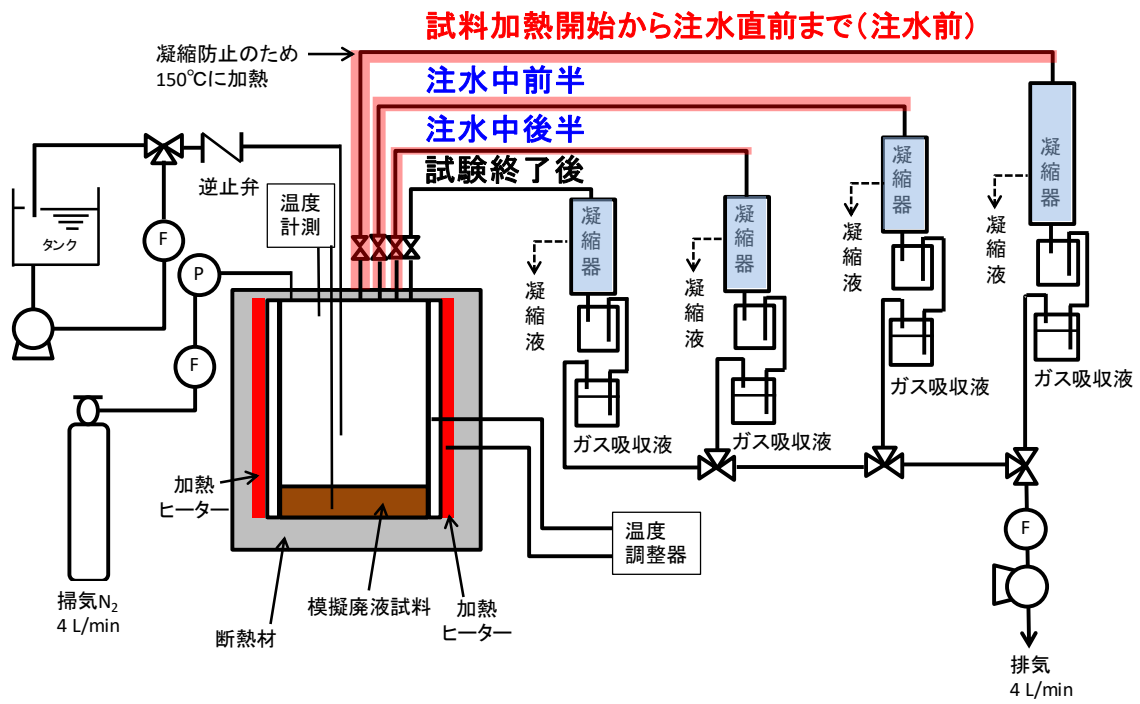


図 5.1 注水試験時の試験装置概要図



図 5.2 注水試験時の試験装置の写真

5.2.2 試験条件

試験条件一覧を表 5.2 に示す。乾固段階で注水を行い、注水時における Ru 等元素の移行挙動を調査した。注水のタイミングの影響を調べるため、注水開始時試料温度をパラメータとして試験を行った。注水開始時試料温度は、硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 及び硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) の熱分解挙動に基づき、500℃及び600℃に設定した。 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ は約 600℃で融解及び分解を開始することが知られている⁵⁻⁷⁾。そこで、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ が分解していないと考えられる 500℃、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ が分解開始する 600℃を注水開始時試料温度として設定した。

また、注水速度もパラメータとして試験を行った。平成 30 年度事業⁵⁻⁵⁾において注水速度 6.0 mL/min、25 mL/min 及び 100 mL/min で試験を行っており、取得データの比較のため同様の注水速度とした。

表 5.2 注水試験条件一覧

試験 No.	注水開始時 試料温度 [℃]	注水速度 [mL/min]	注水時間 [min]	注水量 [L]	備考
1	500	100	10.0	1.0	乾固段階
2		25	40.0		
3		6.0	167		
4	600	100	10.0		乾固段階 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 分解
5		25	40.0		
6		6.0	167		

5.2.3 試験方法

高レベル濃縮廃液の発熱密度 5 W/L の場合において貯槽内を蒸気が上昇する速度は 1.3 cm/s と計算されているため⁵⁻²⁾、試験の沸騰初期においてその流速を模擬するように模擬廃液試料 100 mL を加熱し沸騰させた。掃気 N_2 流量は約 4.0 L/min とし、装置内圧力が約 1 気圧となるように掃気 N_2 流量を制御した。試料から発生した Ru 等元素が同伴するガスは 150℃加熱配管を経由して凝縮器に送った。配管を加熱したのは配管内で蒸気凝縮を起こさせないためである。凝縮器は 5℃で冷却し、凝縮器で回収されなかったガスをガス吸収液 (1 mol/L NaOH 水溶液、300 mL) で回収した。

模擬廃液試料の加熱を続けると試料の濃縮が進み、沸騰晩期段階を経て乾固段階に至る。乾固段階の場合、模擬廃液乾固物試料の昇温速度は平成 30 年度事業⁵⁻⁵⁾から得られた廃液乾固物の温度分布解析結果のうち、昇温速度が最も大きい箇所における 400℃～600℃間の昇温速度である約 2℃/min を近似するように加熱出力を調整した。模擬廃液乾固物試料温度測定点の温度が目標の注水開始時試料温度に到達すると同時に注水中前半用の配管系統

に切り替え、予め設定した注水速度で注水を開始した。注水量 100 mL と同時に注水中後半用の配管系統へ切り替えた後、注水量 1.0 L で配管系統を試験終了後系統に切り替え、注水を停止した。

試験終了後、配管及び凝縮器を 1 mol/L HNO₃ で洗浄し、配管等に付着した各元素が溶解した硝酸洗浄液試料を得た。RuO₄ については、水蒸気雰囲気条件下において RuO₂ への分解反応が進むことが知られている。本試験での注水時においては若干量であると考えられるものの、RuO₂ として移行した量を把握するため、1 mol/L HNO₃ で洗浄後の配管及び凝縮器を 5 g ペルオキソ二硫酸カリウム-0.2 mol/L KOH 溶液（以下、溶解液という。）に 2 日浸漬することで RuO₂ を溶解することにした。浸漬終了後の溶解液を試料として回収した。また、試験後の試料容器内には水と乾固物の混合物があるため、混合物を回収した。孔径 0.1 μm のメンブレンフィルターで混合物をフィルタリングしてろ液試料を得た。分析試料中の各元素の量を ICP-MS（PerkinElmer 製 ELAN DRC-e）により定量し、各元素の放出量に関するデータを得た。回収した凝縮液は体積を測定した。

5.2.4 試験結果及び考察

(1) 注水中移行割合

注水前及び注水中において元素 k が模擬廃液（乾固物）試料中から気相へ移行した割合はそれぞれ以下の式から算出した。

$$RR_k^b = \frac{m_k^b}{m_k^s} \quad (5.1)$$

$$RR_k^c = \frac{m_k^c}{m_k^c - m_k^b} \quad (5.2)$$

$RR_k^b[-]$ ：注水前における元素 k の移行割合

$RR_k^c[-]$ ：注水中における元素 k の移行割合

$m_k^s[g]$ ：模擬廃液試料中の元素 k の量

$m_k^b[g]$ ：注水前の系統で回収された元素 k の量

$m_k^c[g]$ ：注水中の系統で回収された元素 k の量

Cs、Ru、Nd 及び Ba の注水中移行割合をそれぞれ図 5.3、図 5.4、図 5.5 及び図 5.6 に示す。Cs、Ru 及び Nd については試験 No.1～6、平成 29 年度事業⁵⁻⁴⁾及び平成 30 年度事業⁵⁻⁵⁾の結果を示す。Ba については試験 No.1～6 及び平成 30 年度事業⁵⁻⁵⁾の結果を示す。

Cs の注水中移行割合は注水開始時試料温度の上昇に伴い増加する傾向が見られ、模擬廃液乾固物試料を 600℃まで加熱した場合において最大で約 8.0×10^{-2} まで増加した。硝酸セ

シウム (CsNO_3) の熱分析結果⁵⁻²⁾から、 600°C で若干量の Cs が揮発する可能性が考えられるものの、注水前の移行割合が約 10^{-4} であることを踏まえ、仮に気体状 Cs の放出が 10^{-4} 程度であったとすると、注水中の移行割合は 10^{-2} オーダーであるから、気体状 Cs の放出による影響は小さく、注水した水が Cs を溶解し、Cs を含む水溶液が沸騰し飛沫同伴が起こり飛沫として Cs が気相へ移行したと考えられる。

Ru は 400°C ～ 600°C で概ね 10^{-5} オーダーとなった。乾固物中の硝酸ニトロシルルテニウムの熱分解反応により生成された RuO_2 は水に不溶で、反応が約 300°C で完了する⁵⁻²⁾ことから、水への溶解及びその溶解液の沸騰に伴う飛沫同伴による移行は Cs に比べて起きにくいと考えられる。

Nd は 400°C ～ 600°C で概ね Ru と同様の挙動を示し、 10^{-5} オーダーとなった。硝酸ネオジムの熱分解は 400°C 前後で起こり、水に難溶のオキシ硝酸塩を経て酸化物となることが知られている⁵⁻⁸⁾。酸化ネオジムも水に難溶であるため、Ru と同様に水への溶解及びその溶解液の沸騰に伴う飛沫同伴による移行は起きにくいと考えられる。

Ba の注水中移行割合は 400°C まで Cs と同様の傾向を示したものの、 500°C 及び 600°C では温度上昇に伴い移行割合が Cs よりも低下した。特に、注水開始時試料温度 600°C で注水速度 25 mL/min の試験及び注水速度 6 mL/min の試験での移行割合は Ru 及び Nd と同程度の約 10^{-5} となった。Ba の移行割合が Ru 及び Nd と同様の挙動を示したということは、水への溶解性が低下した可能性を示しており、 400°C ～ 600°C の温度範囲で乾固物中の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ が熱分解し、水に不溶の化合物を形成する反応が進行した可能性が考えられる。なお、BaO は水への溶解度が高く⁵⁻⁹⁾、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ から BaO への熱分解反応が起きたとは考え難い。本試験で使用した模擬廃液よりも含まれる元素の数が少ないものの、模擬廃液を加熱脱硝させ、乾固物を水に溶解させた場合、Ba は Zr と BaZrO_3 を形成することが報告されている⁵⁻¹⁰⁾。 BaZrO_3 等の水に溶解し難い化合物が生成されたために Ba が水へ溶解しにくくなり Ba の移行割合が低下したのではないかと考えられる。

このように高温の乾固物表面に注水する場合、水への溶解及びその溶解液の沸騰に伴う飛沫同伴により乾固物中に存在する模擬放射性物質の気相への移行が引き起こされることがわかった。ただし、実際の乾固物は厚みがあるため、このような注水の効果は、乾固物表面近傍での限定的な体積範囲に対して有効である可能性がある。この範囲を定義するためには、乾固物内部への水の浸透性や内部に浸透した水の挙動などを把握する必要があるが、影響を受ける深さ方向の距離も含め、現時点では不明である。本試験で用いた模擬廃液乾固物の厚みは、試験に用いた模擬廃液量、試料容器断面積、 150°C での乾固物重量及び乾固物密度から推算すると 0.15 cm 程度と評価できる。このように本章における乾固物の厚みは薄いため、注水による効果が乾固物全体に及んでいるものと仮定した。そのうえで、模擬放射性物質の移行量については、(5.1)式及び(5.2)式で表したように、系統で回収された元素量を模擬廃液試料中の元素量で除することで規格化した移行割合として評価することとした。したがって、本章で求めた高温の乾固物への注水に伴う模擬放射性物質の移行割合を実廃

液乾固物全体に存在する元素量に対して適用して気相への移行量を評価する場合には、保守的な結果を与える可能性がある点に注意が必要である。

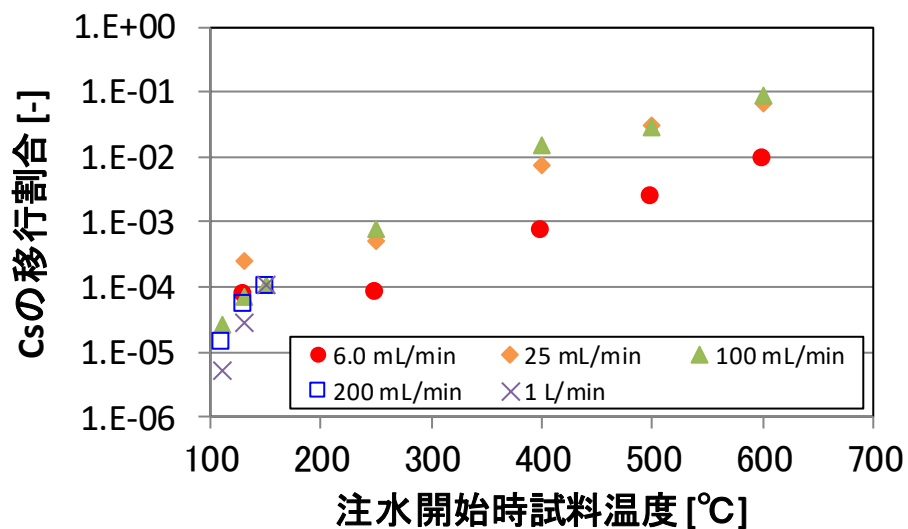


図 5.3 Cs の注水中移行割合

(平成 29 年度事業の成果 5-4) 及び平成 30 年度事業の成果 5-5) を含む)

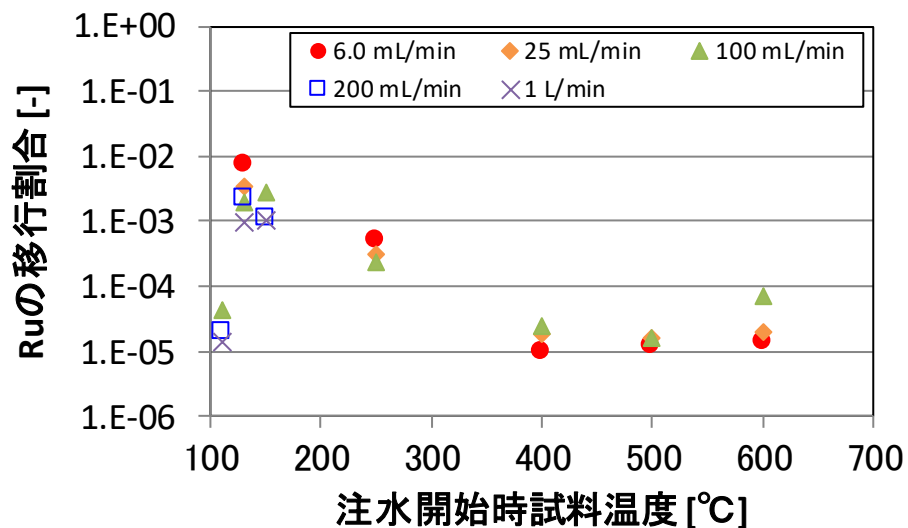


図 5.4 Ru の注水中移行割合

(平成 29 年度事業の成果 5-4) 及び平成 30 年度事業の成果 5-5) を含む)

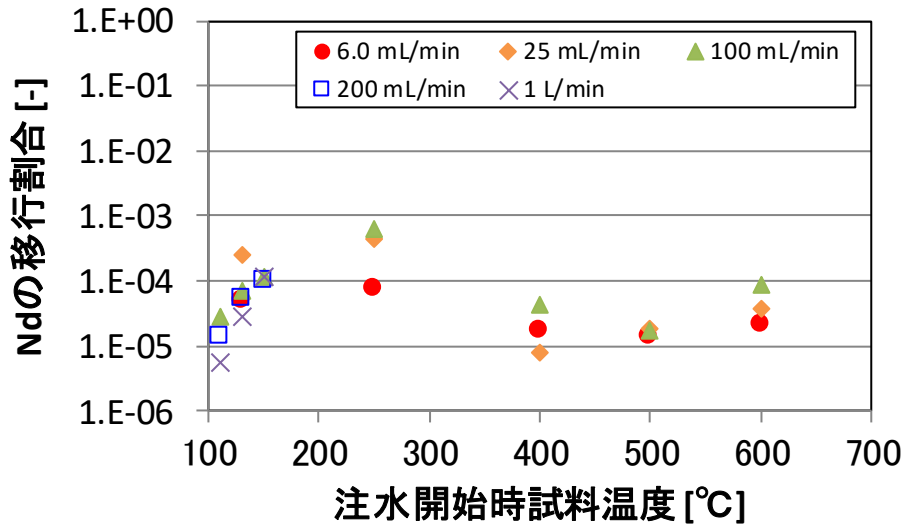


図 5.5 Nd の注水中移行割合

(平成 29 年度事業の成果⁵⁻⁴) 及び平成 30 年度事業の成果⁵⁻⁵) を含む)

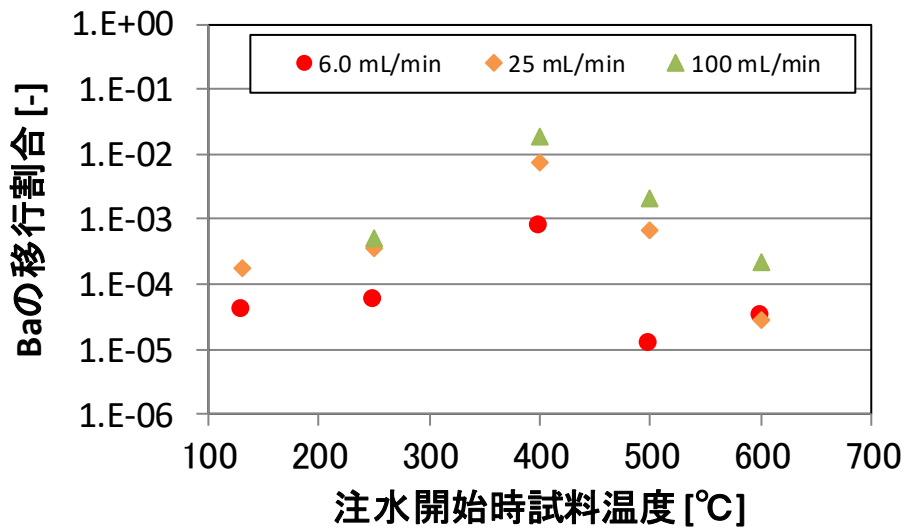


図 5.6 Ba の注水中移行割合 (平成 30 年度事業の成果⁵⁻⁵) を含む)

(2) 注水中における各元素の水への溶解性

注水時における移行割合の傾向が難揮発性元素でも元素によって異なることが明らかになった。注水時において乾固物中に存在している化学形の水への溶解性があるため、注水後の水と乾固物の混合物を回収し、ろ液試料に溶解している元素量を定量した。各元素の溶解割合を計算した式を以下に示す。

$$DR_k = \frac{C_k \times V}{m_k^s} \quad (5.3)$$

DR_k [-] : 元素 k の溶解割合

m_k^s [g] : 模擬廃液試料中の元素 k の量

C_k [g/L] : ろ液中の元素 k の濃度

V [L] : ろ液の体積

溶解割合が注水時において乾固物中に存在している化学形の水への溶解性を示すと仮定した。各元素の溶解割合を図 5.7 に示す。Nd の溶解割合は 250°C~400°C で、Ba の溶解割合は 400°C~500°C でそれぞれ 0.01 未満に低下した。溶解割合が 0 近傍まで低下した温度範囲が図 5.5 及び図 5.6 における Nd 及び Ba の移行割合が低下した温度範囲と一致したことから、飛沫同伴による気相への移行に対して乾固物中での化学形が影響を与えたと考えられる。

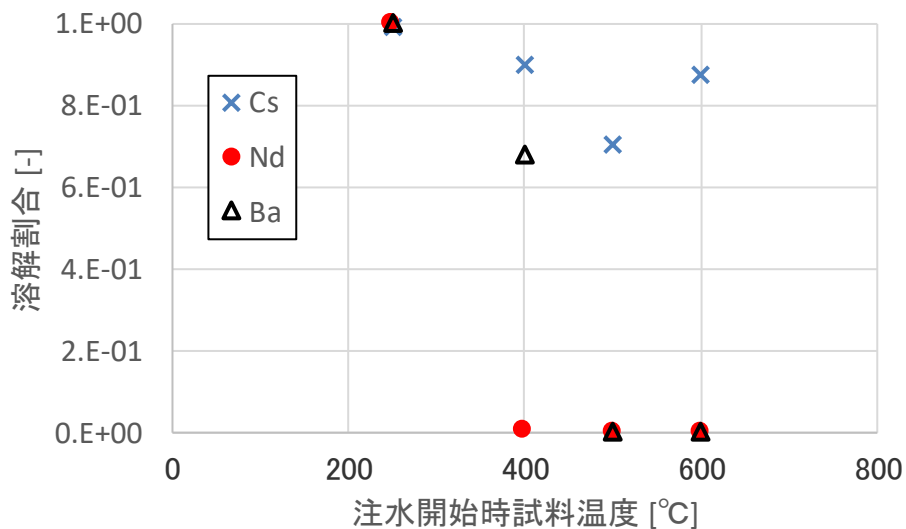


図 5.7 各元素の溶解割合 (注水速度 100 mL/min)

(3) 注水時の蒸気流速の経時変化

注水中に発生した蒸気を凝縮器で冷却し、凝縮液として回収した。この回収した凝縮液量から注水時の蒸気流速を得た。本試験条件は硝酸塩の熱分解による NO_x 発生が概ね終わってから注水する条件であるため、 NO_x 由来の硝酸及び亜硝酸の生成がないものとした。表 5.3 に注水中に放出された水の量を示す。水の量、回収時間及び試料容器断面積から蒸気流速に換算した。なお、蒸気温度は 100°C を仮定した。図 5.8 に 250°C 及び 400°C での蒸気流速も併せて注水時の蒸気流速の経時変化を示す。概ね、注水開始時試料温度が高いほど、注

水速度が大きいほど蒸気流速は大となる傾向が得られた。また、注水中後半よりも注水中前半の方が蒸気流速大であった。ここで取得した蒸気流速を 5.2.4(4)での蒸気流速に関する整理に使用した。

表 5.3 注水中に放出された水の量

No.	水[mL]*	回収時間 [min]*	注水開始時 試料温度[°C]	注水速度 [mL/min]
1	30.0	1.0	500	100
	97.0	9.0		
2	84.0	4.0		25
	172	36.0		
3	72.0	16.7		6.0
	261	150		
4	47.0	1.0	600	100
	130	9.0		
5	79.0	4.0		25
	263	36.0		
6	78.0	16.7		6.0
	274	150		

*上段：注水中前半、下段：注水中後半

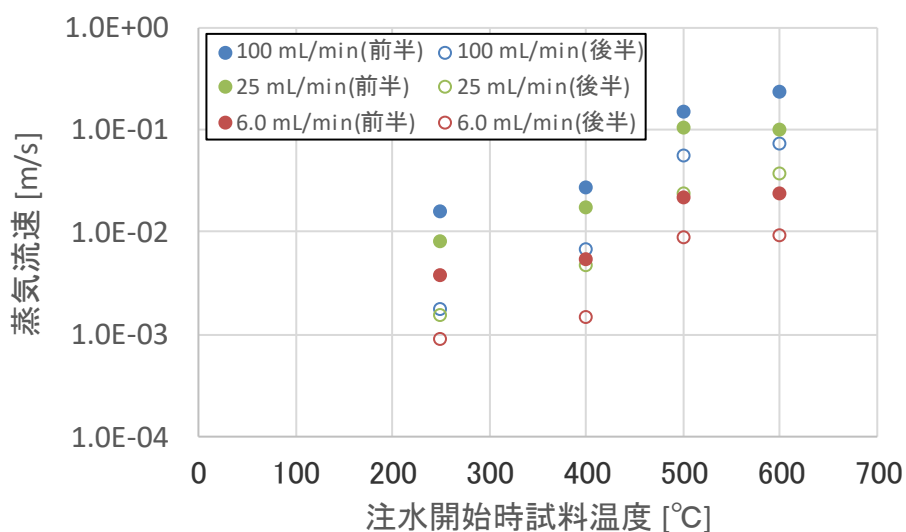


図 5.8 注水時の蒸気流速の経時変化（平成 30 年度事業の成果⁵⁻⁵を含む）

(4) 難揮発性元素の飛沫同伴に関する整理

難揮発性元素の飛沫同伴による移行を蒸気流速と関連付けて整理を試みた。まず、図 5.9 に Cs の移行割合の経時変化を示す。注水中前半及び注水中後半での移行割合を計算した結果であり、概ね注水中前半の方が大きい。注水中前半と後半で同程度であった。以下の式に従い Cs の移行速度の形で整理した結果を図 5.10 に示す。5.2.4(3)の蒸気流速と同様に、概ね注水開始時試料温度が高いほど、注水速度が大きいほど移行速度が大となった。

$$\text{RRate}_k^{c1} = \frac{m_k^{c1}}{MW_k S t_{c1}} \quad (5.4)$$

$$\text{RRate}_k^{c2} = \frac{m_k^{c2}}{MW_k S t_{c2}} \quad (5.5)$$

RRate_k^{c1} [mol/(m²·s)] : 注水中前半における元素 k の移行速度

RRate_k^{c2} [mol/(m²·s)] : 注水中後半における元素 k の移行速度

MW_k [g/mol] : 元素 k の原子量

S [m²] : 試料容器断面積

t_{c1} [s] : 注水中前半の回収時間

t_{c2} [s] : 注水中後半の回収時間

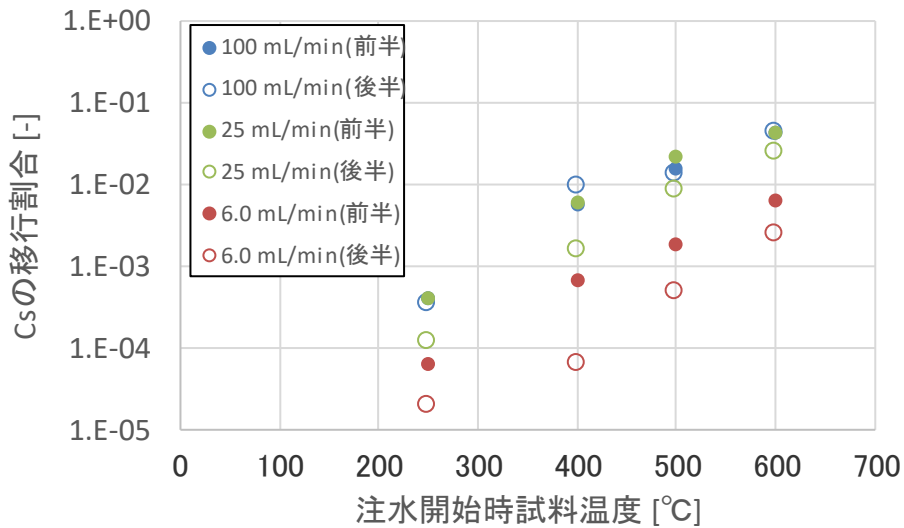


図 5.9 Cs の移行割合の経時変化

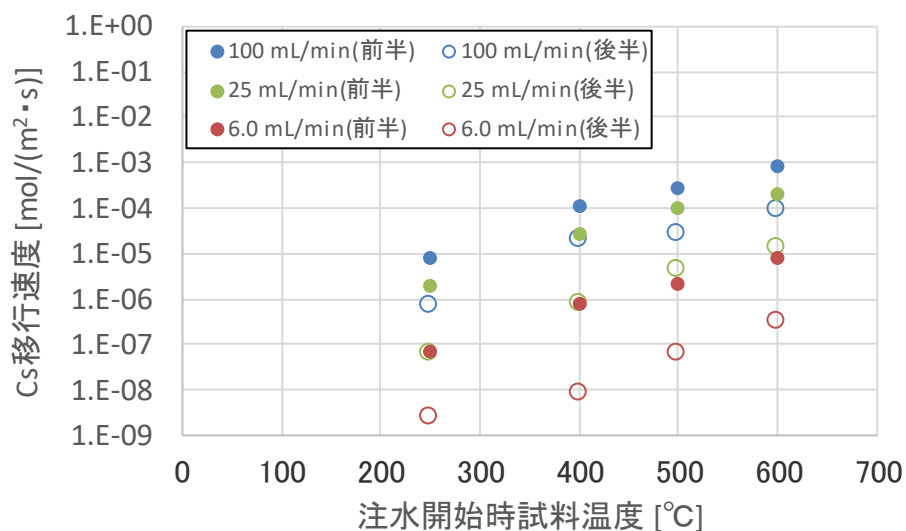


図 5.10 Cs の移行速度の経時変化

Cs、Nd 及び Ba について各元素の移行速度と蒸気流速の相関を図 5.11 に示す。例えば、蒸気流速 8.9×10^{-4} m/s での移行速度($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)のように Cs、Nd 及び Ba の移行速度が概ね一致しているのは注水開始時試料温度 250°C の試験結果を示しており、3 元素ともに水に溶解する化学形の場合である。一方で、蒸気流速 0.24 m/s での移行速度($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)は Nd 及び Ba の移行速度が Cs よりもはるかに下回っている。この点は注水開始時試料温度 600°C の試験結果を示しており、Nd 及び Ba が水に溶けにくい場合である。難揮発性元素で最も移行速度が大きい Cs に着目したところ、Cs の移行速度は蒸気流速の約 2 乗に比例する形で整理できた。

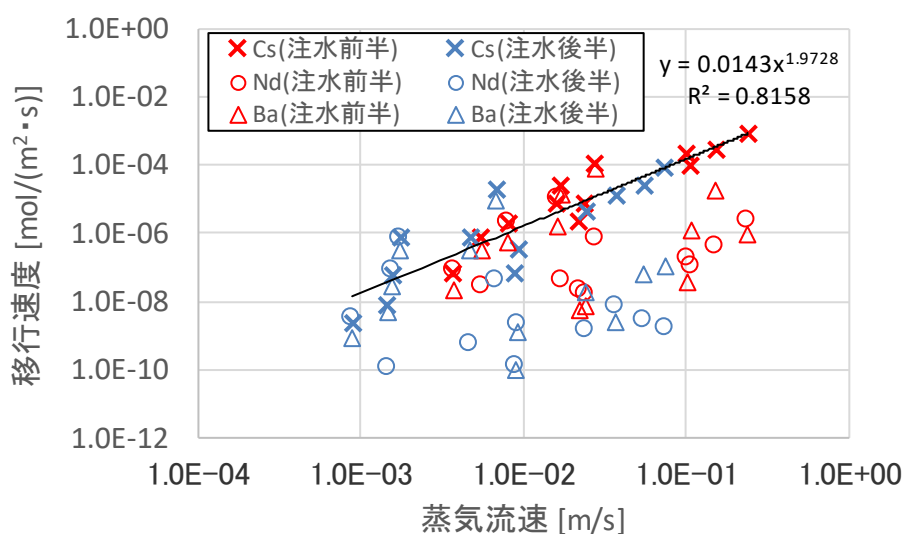


図 5.11 各元素の移行速度と蒸気流速の相関

(5) 注水による移行抑制効果

400℃～600℃の温度範囲においては Cs の注水中移行割合の値が測定した元素の中で最大となった。Ru 及び Nd については 400℃～600℃の範囲において 10^{-5} 程度で、注水中移行割合の顕著な増加は見られなかった。Ba の注水中移行割合は 400℃で Cs と同程度であったものの、温度上昇に伴い Ru 及び Nd と同程度まで低下する傾向が見られた。

5.3. 廃液乾固物の温度分布解析

5.3.1 鉛直方向径方向 2 次元解析モデル

平成 30 年度事業⁵⁻⁵⁾で行った伝熱解析では、鉛直方向 1 次元のモデルとして高レベル濃縮廃液乾固物の温度分布を計算した。より詳細な温度分布を得られるようにするため、モデルの高度化を行うことにした。モデルの概要を図 5.12 に示す。モデルは乾固物および SUS304 製貯槽から構成されており、水平円板形状である乾固物の側面及び底面に貯槽が配置されていると仮定した。z 軸は乾固物及び貯槽の中心、r 軸は SUS 貯槽底面に設定した。乾固物部分の形状は以下の考え方から決定し、平成 30 年度で使用したものと同様の形状とした⁵⁻⁵⁾。廃液 120 m³が内径 7 m の貯槽に保管されているものと仮定した。模擬廃液乾固物作製時に 150℃まで模擬廃液を加熱した際、密度 1.25 g/L の模擬廃液 400 mL が 100 g の乾固物となったことを考慮すると、体積 120 m³の模擬廃液が 150℃で乾固した場合には、乾固物重量は 3.0×10^4 kg となるものと考えられる。乾固物の密度 3.0×10^3 kg/m³ から⁵⁻⁴⁾、乾固物体積は 10 m³と計算された。よって、乾固物高さは 0.26 m となった。この乾固物の側面および底面に実貯槽と同程度の厚み(0.03 m)である SUS304 製貯槽壁面⁵⁻¹¹⁾を想定した。5.2.3 節と同様に発熱密度 5 W/L の場合を想定した場合、廃液の発熱量が 6.0×10^5 W であるから、上記の乾固物体積で除し、乾固物の発熱密度 Q_{decay} は 6×10^4 W/m³となる。Δz = Δr = 0.01 m とし、鉛直方向を 29 分割、径方向を 353 分割した。

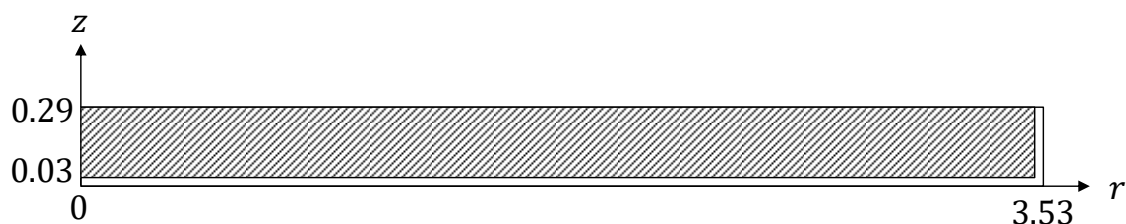


図 5.12 鉛直方向径方向 2 次元解析モデルの概要
(斜線部は乾固物、白色部は SUS304 製貯槽壁面を示す)

以下の円柱座標熱拡散方程式を使用し、陽解法により計算を行った。

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q_{decay} + Q_{react} \quad (5.6)$$

C_p [J/(kg·K)]：比熱

Q_{decay} [W/m³]：乾固物の発熱密度

Q_{react} [W/m³]：乾固物に含まれる硝酸塩の熱分解反応に伴う吸熱

T [K]：温度

t [s]：時間

λ [W/(m·K)]：熱伝導率

ρ [kg/m³]：密度

初期条件として乾固物及び貯槽の全計算箇所を 150°Cとした。硝酸塩の熱分解反応による吸熱量の計算は平成 30 年度事業⁵⁻⁵⁾で使用した方法と同様とした。解析に使用した物性値の計算については 5.3.2 項、各種境界条件は 5.3.3 項に示す。

5.3.2 物性値の計算

(5.6)式に示したように、伝熱解析には比熱、密度および熱伝導率といった物性値が必要である。モデルは廃液乾固物及び SUS304 で構成されているから、各物質の物性値が必要である。図 5.13 に SUS304 の比熱の文献値⁵⁻¹²⁾、図 5.14 に SUS304 の熱伝導率の文献値⁵⁻¹²⁾をそれぞれ示す。プロットした点が文献値で、文献値を直線近似し点線を得た。伝熱解析には点線の値を使用した。なお、密度は一定 (7920 kg/m³)⁵⁻¹²⁾とした。廃液乾固物については、模擬廃液乾固物の値を使用した。模擬廃液乾固物の密度については、平成 30 年度事業⁵⁻⁵⁾で使用した方法と同様とした。模擬廃液乾固物の比熱及び熱伝導率について以下の 5.3.2(1)～(2)で述べる。

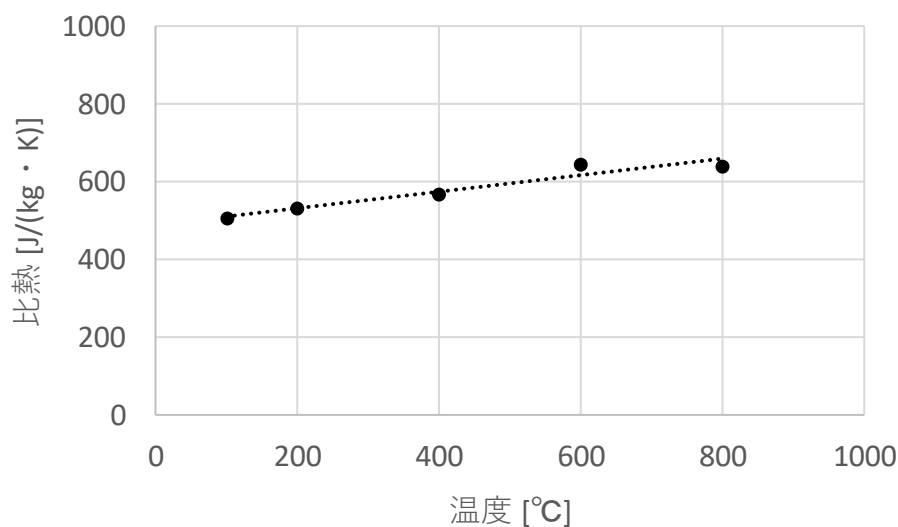


図 5.13 SUS304 の比熱⁵⁻¹²⁾

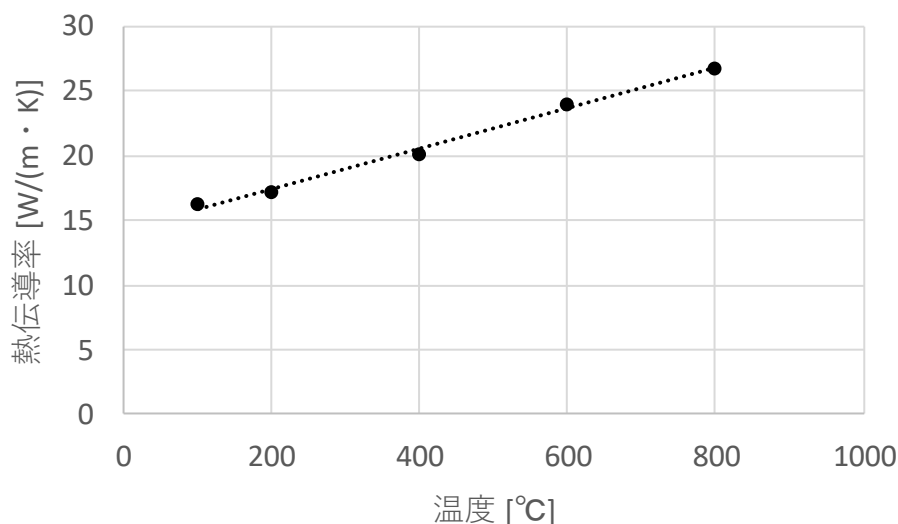


図 5.14 SUS304 の熱伝導率⁵⁻¹²⁾

(1) 比熱

模擬廃液乾固物試料の比熱は平成 29 年度事業⁵⁻⁴⁾で測定したものの、比熱測定時の温度条件は 30°C~80°C であり、模擬廃液乾固物試料を作製した温度 (150°C、270°C、400°C) との温度差がある。測定値を外挿することで試料作製温度における比熱を推定するには、作製した温度により近い温度条件での測定値が必要である。そこで、模擬廃液乾固物試料を作製し、作製時の最高温度により近い温度で比熱測定を行い、測定値を外挿することで、作製時の最高温度における模擬廃液乾固物の比熱を取得することにした。外挿値を基に、伝熱解析に使用する比熱の値を得ることにした。

模擬廃液乾固物試料の作製には 5.2 節で述べた模擬廃液を使用した。

模擬廃液乾固物試料作製に使用した加熱装置の概要図を図 5.15 に示す。模擬廃液 400 mL を所定の温度まで加熱して模擬廃液乾固物試料を作製した。150°C、270°C、400°C まで加熱した試料を作製し、それぞれ TG-DTA (示差熱-熱重量同時分析) により熱分解ガスが発生しない温度範囲を確認した。TG-DTA の結果を踏まえ、150°C 作製試料は 130°C まで、270°C 作製試料は 150°C まで、400°C 作製試料は 300°C までの比熱測定とした。測定装置として真空理工製の断熱型比熱測定装置 SH-3000M-2 を使用した。模擬廃液乾固物試料を測定用の試料容器に入れ、試料重量を電子天秤により得た。試料容器を測定装置に装填し断熱連続法により測定を行った。

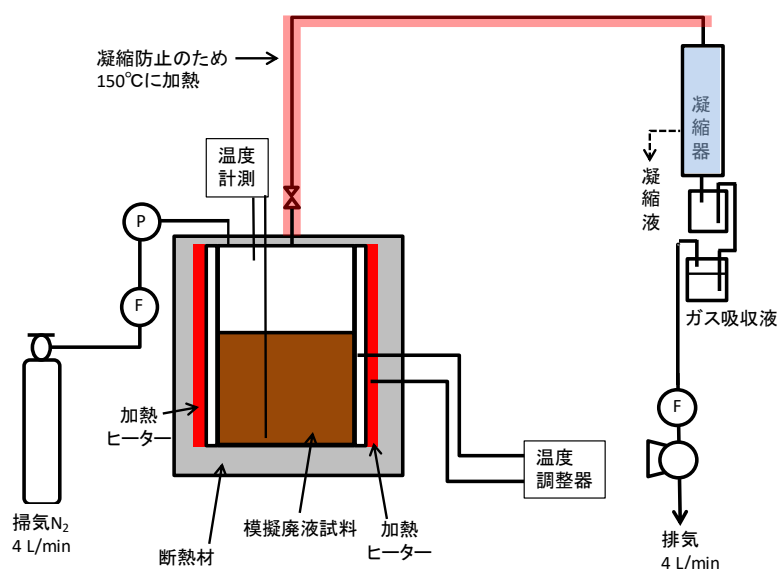


図 5.15 模擬廃液乾固物加熱装置の概要図

測定により取得した模擬廃液乾固物の比熱を表 5.4 及び図 5.16 に示す。点線は測定値を直線近似して得られたものである。この点線を試料作製温度まで外挿し試料作製温度における比熱を得た。この外挿により取得した 150℃、270℃及び 400℃での乾固物の比熱も図 5.16 に示す。伝熱解析には外挿値を得た温度以外の温度における比熱の値が必要であるから、これらの外挿値から 150℃以上の温度範囲における比熱の計算式を得ることとした。150℃～270℃の範囲では、比熱は 150℃での値及び 270℃での値を結んだ直線になると仮定した。270℃～400℃の範囲でも同様に、比熱は 270℃での値及び 400℃での値を結んだ直線になると仮定した。なお、400℃を超えた場合は、熱分解による化学形の変化がないと仮定し、400℃模擬廃液乾固物の式を外挿して乾固物の比熱を計算することとした。上記の計算によって得られた図 5.16 中の破線の値を伝熱解析に使用した。

表 5.4 模擬廃液乾固物の比熱

試料作製温度[°C]	測定時試料温度[°C]	比熱 C_p [J/(kg·K)]
150	30	804
	50	856
	80	947
	110	1030
	130	1084
270	30	731
	50	750
	80	782
	110	814
	130	833
	150	851
400	30	601
	50	608
	80	618
	110	628
	130	635
	150	642
	180	656
	210	676
	240	697
	270	722
	300	748

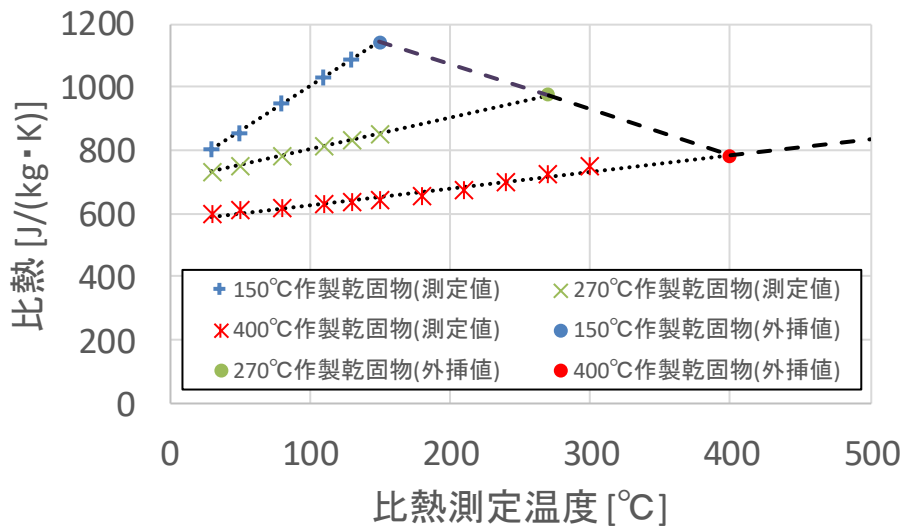


図 5.16 模擬廃液乾固物の比熱の測定値及び外挿値

(2) 熱伝導率

平成 29 年度事業⁵⁻⁴⁾ではレーザーフラッシュ法により模擬廃液乾固物の熱伝導率を取得した。測定温度範囲が 30°C~80°Cであったため、5.3.2(1)と同様に試料作製温度に近づけた温度条件における熱伝導率を取得することにした。また、平成 30 年度事業⁵⁻⁵⁾と同様の方法で密度を計算したため、乾固物中において温度上昇に伴う空隙の生成を考慮しており、熱伝導率を補正し有効熱伝導率にする必要がある。

レーザーフラッシュ法により熱伝導率を取得する場合、熱拡散率 α を測定し、以下の式から熱伝導率を得る。

$$\lambda = \alpha C_p \rho \quad (5.7)$$

比熱 C_p 、密度 ρ 及び熱拡散率 α が既知であれば熱伝導率 λ が得られることから、比熱は 5.3.2(1)の測定値、密度は円板状に成形した測定試料の重量及び体積から計算したかさ密度を使用した。

5.3.2(1)で作製した 150°C 作製乾固物、270°C 作製乾固物、400°C 作製乾固物を測定に使用した。乾固物は粉碎した後、油圧式プレス機を使用して直径 10 mm、厚み 2 mm の円板状に成形した。成形後、測定試料の重量及び寸法を測定した。熱拡散率測定装置は真空理工製の熱定数測定装置 TC-3000 型を使用した。測定条件は Ar 雰囲気中で 130°C (150°C 作製乾固物)、150°C (270°C 作製乾固物)、300°C (400°C 作製乾固物)とした。

熱拡散率の測定結果を表 5.5 に示す。熱拡散率の測定値、5.3.2(1)で得た比熱及びかさ密度の積として熱伝導率を得た。かさ密度及び熱伝導率も併せて表 5.5 に示す。取得した熱伝導率を平成 29 年度事業の成果と併せて図 5.17 に示す。測定値を直線近似して得られた式

を試料作製温度まで外挿し試料作製温度における熱伝導率を得た。外挿により取得した150℃、270℃及び400℃での乾固物の熱伝導率も図 5.17 に示す。外挿値を得た温度以外の温度における熱伝導率の値が必要であるから、これらの外挿値から150℃～400℃の温度範囲における熱伝導率の計算式を得た。なお、400℃を超えた場合は、400℃模擬廃液乾固物の式を外挿して乾固物の熱伝導率を計算することにした。上記の計算によって得られた図 5.17 中の破線の値を伝熱解析に使用した。

表 5.5 模擬廃液乾固物の熱拡散率、かさ密度及び熱伝導率

試料作製温度[℃]	熱拡散率 α [m ² /s]	かさ密度 ρ [kg/m ³]	熱伝導率 λ [W/(m・K)]
150	1.24×10^{-7}	2.73×10^3	0.37
270	1.31×10^{-7}	3.28×10^3	0.37
400	1.47×10^{-7}	3.64×10^3	0.40

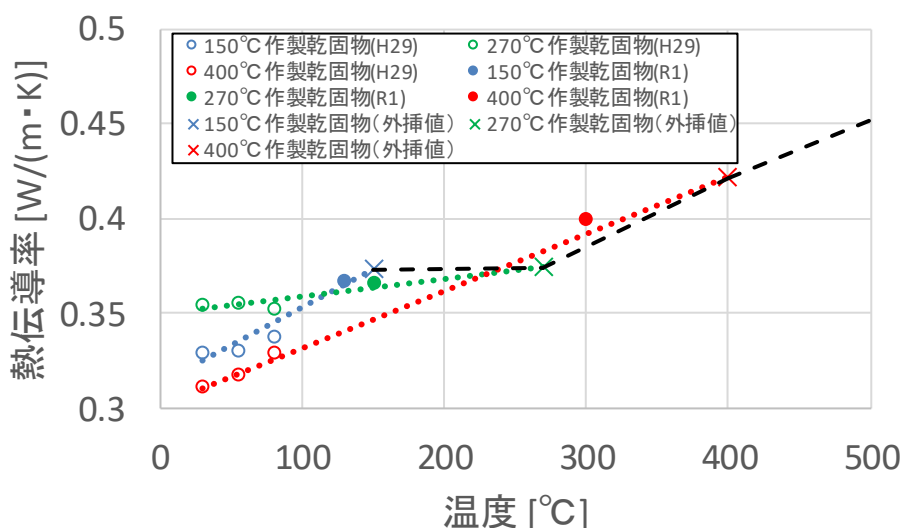


図 5.17 模擬廃液乾固物の熱伝導率（平成 29 年度事業 5-4)の成果を含む）

温度上昇に伴う空隙の生成を仮定したことから、空隙の無い乾固物の熱伝導率ではなく、空隙の影響を考慮した有効熱伝導率を伝熱解析に使用した。その際、発泡金属の連続固体系のモデル⁵⁻¹³⁾による計算方法を参考にした。計算式を以下に示す。

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_s} = A + (1 - A) \frac{\log\{1 - 2B(\lambda_g/\lambda_s - 1)\}}{2B(1 - \lambda_s/\lambda_g)} \quad (5.8)$$

$$A = 2(1 - e)/(2 + e), B = (1 - e)/3 \quad (5.9)$$

このモデルでは、有効熱伝導率 λ_e を空隙率 e 、固体の熱伝導率 λ_s 、気体の熱伝導率 λ_g から計算している。 λ_s として上述の模擬廃液乾固物の熱伝導率を使用し、空隙部分に空気が存在するものとして空気の熱伝導率を λ_g として使用した。空気の熱伝導率の文献値⁵⁻¹²⁾を図5.18に示す。プロットした点が文献値で、点線は文献値を直線近似して得た値を示す。この点線を λ_g として伝熱解析に使用した。

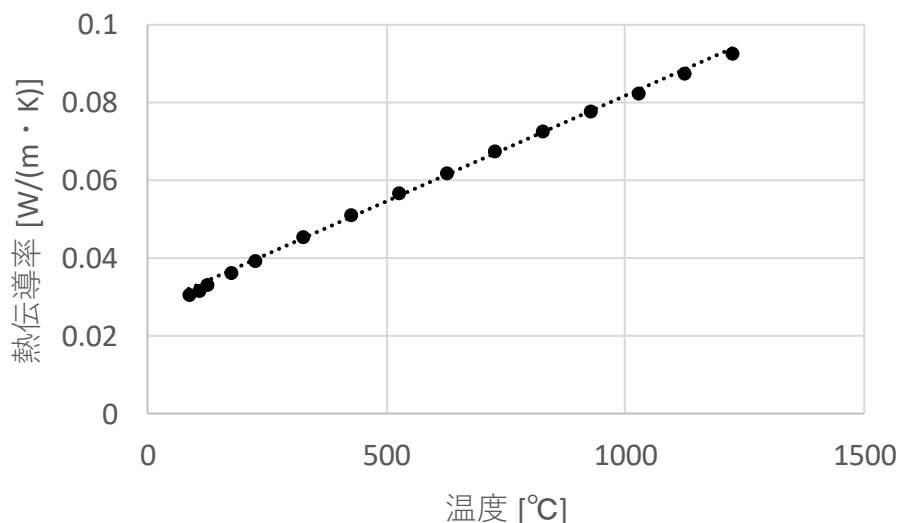


図 5.18 空気の熱伝導率⁵⁻¹²⁾

5.3.3 境界条件

各箇所での境界条件を示す。解析モデルの側面、上面及び底面では、自然対流熱伝達及び輻射を考慮した。自然対流は100°Cの空気によるものとし、輻射については解析モデル表面とモデルの周囲の壁面とで2黒体面間の輻射を想定した。乾固物、貯槽及び周囲壁面の輻射率が不明であることを踏まえ、解析モデル表面及び周囲の壁面を黒体（輻射率 $\epsilon = 1$ ）と仮定した。また、各面に相対する壁面の面積は各面と等しくかつ平行であると仮定し、形態係数 F を1とした。言い換えると、乾固物表面から放出される輻射エネルギーが全て壁面へ到達し、かつ壁面から放出される輻射エネルギーが全て乾固物表面に到達すると仮定したことを示している。既往の研究⁵⁻¹⁴⁾において乾固前後での廃液貯槽セル気相部温度が約80°C~120°Cと計算されており、この温度を参考にして乾固物周囲の壁面温度を100°Cに設定した。

ϕ 方向の温度変化なし

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} = 0 \quad (5.10)$$

径方向中心($i = 0$)

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (5.11)$$

異種固体境界⁵⁻¹⁵⁾ ($0 \leq i \leq 350, k = 3$)

$$-\lambda_A \left(\frac{\partial T_A}{\partial z} \right)_{z=3\Delta z} = -\lambda_B \left(\frac{\partial T_B}{\partial z} \right)_{z=3\Delta z} \quad (5.12)$$

$$T_{A_{z=3\Delta z}} = T_{B_{z=3\Delta z}} \quad (5.13)$$

異種固体境界($i = 350, 3 \leq k \leq 29$)

$$-\lambda_A \left(\frac{\partial T_A}{\partial r} \right)_{r=350\Delta r} = -\lambda_B \left(\frac{\partial T_B}{\partial r} \right)_{r=350\Delta r} \quad (5.14)$$

$$T_{A_{r=350\Delta r}} = T_{B_{r=350\Delta r}} \quad (5.15)$$

側面(鉛直円柱⁵⁻¹⁶⁾) ($i = 353$)

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=353\Delta r} = h_{z,k} (T_\infty - T_{353,k}^4) + \sigma \varepsilon F (T_s^4 - T_{353,k}^4) \quad (5.16)$$

$$h_{z,k} = \lambda_f \frac{(Nu_{z,k})_c}{z_{353,k}} \quad (5.17)$$

$$\frac{(Nu_{z,k})_c}{(Nu_{z,k})_p} = 1 + K \left[\frac{2z_{353,k}/D}{(Nu_{z,k})_p} \right]^{5/6}, K = 0.43 \quad (5.18)$$

$$(Nu_{z,k})_p = 1.03 C_T Ra_{z,k}^{1/4}; (5 \times 10^6 \leq Ra_{z,k} \leq 10^9) \quad (5.19)$$

$$C_T = \frac{3}{4} \left\{ \frac{Pr}{(2.4 + 4.9\sqrt{Pr} + 5Pr)} \right\}^{1/4} \quad (5.20)$$

$$Ra_{z,k} = Gr_{z,k} \cdot Pr = \frac{g\beta}{\nu\alpha} (T_{353,k} - T_{\infty}) z_{353,k}^3 \quad (5.21)$$

底面 (下向き熱面 5-16) (k = 0)

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = h_{r,d} (T_{\infty} - T_{i,0}^4) + \sigma \varepsilon F (T_s^4 - T_{i,0}^4) \quad (5.22)$$

$$h_{r,d} = \lambda_f \frac{Nu_{r,d}}{D} \quad (5.23)$$

$$Nu_{r,d} = 0.60 Ra_{r,d}^{1/5}, Pr = 0.7 \quad (5.24)$$

$$Ra_{r,d} = Gr_{r,d} \cdot Pr = \frac{g\beta}{\nu\alpha} D^3 \Delta T_{r,d} \quad (5.25)$$

$$\Delta T_{r,d} = \frac{2}{D^2} \int_0^{D/2} (T_{i,0} - T_{\infty}) r dr \quad (5.26)$$

上面 (上向き熱面 5-16, 5-17) (k = 29)

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=29\Delta z} = h_{r,u} (T_{\infty} - T_{i,29}^4) + \sigma \varepsilon F (T_s^4 - T_{i,29}^4) \quad (5.27)$$

$$h_{r,u} = \lambda_f \frac{Nu_{r,u}}{D} \quad (5.28)$$

$$Nu_{r,u} = 0.71 Ra_{r,u}^{1/4}; (2 \times 10^5 < Ra_{r,u} < 4 \times 10^7) \quad (5.29)$$

$$Nu_{r,u} = 0.16 Ra_{r,u}^{1/3}; (4 \times 10^7 < Ra_{r,u} < 3 \times 10^{10}) \quad (5.30)$$

$$Ra_{r,u} = Gr_{r,u} \cdot Pr = \frac{g\beta}{\nu\alpha} D^3 \Delta T_{r,u} \quad (5.31)$$

$$\Delta T_{r,u} = \frac{2}{D^2} \int_0^{D/2} (T_{i,29} - T_{\infty}) r dr \quad (5.32)$$

空気の場合 5-18, 5-19)、

$$\frac{g\beta}{\nu\alpha} = \frac{10^6}{[6.8568 \times 10^{-3} - 1.5079 \times 10^{-4} T_f + 1.5715 \times 10^{-6} T_f^2]^2} \quad (5.33)$$

$$\lambda_f = 0.024 \times (T_f/273)^{0.82} \quad (5.34)$$

$$T_f = (T_{i,k} + T_\infty)/2 \quad (5.35)$$

なお、側面の場合、

$$T_f = (T_{353,k} + T_\infty)/2 \quad (5.36)$$

底面の場合、

$$T_f = \Delta T_{r,d}/2 + T_\infty \quad (5.37)$$

上面の場合、

$$T_f = \Delta T_{r,u}/2 + T_\infty \quad (5.38)$$

反応熱の計算は各要素で行った。添字1は廃液中の元素で、熱分解反応を想定している元素を示す。

$$Q_{react\ i,k} = \sum_l Q_{react\ i,k,l} \quad (5.39)$$

$$Q_{react\ i,k,l} = \Delta H_l \times \frac{dC_{i,k,l}}{dt} \quad (5.40)$$

$$\frac{dC_{i,k,l}}{dt} = -\kappa_{i,k,l} \times C_{i,k,l} = -A_l \times \exp\left(-\frac{E_{a,l}}{RT_{i,k}}\right) \times C_{i,k,l} \quad (5.41)$$

A [s⁻¹]: 頻度因子

C [mol/m³]: 濃度

C_T [-]: プラントル数の関数(5.18)式

D [m]: 直径 (7 m)

E_a [J/mol]: 活性化エネルギー

F [-]: 形態係数 (1 に設定)

g [m/s²] : 重力加速度
 Gr [-] : グラスホフ数
 h [W/(m²·K)] : 自然対流熱伝達の熱伝達率
 Nu [-] : ヌセルト数
 Pr [-] : プラントル数 (流体が空気のため、0.72)
 R [J/(mol·K)] : 気体定数 (8.31 J/(mol·K))
 Ra [-] : レイリー数
 T [K] : 温度
 T_{∞} [K] : 流体温度 (373.15 K)
 T_s [K] : 輻射に係る壁面温度 (373.15 K)
 α [m²/s] : 熱拡散率
 β [1/K] : 体膨張係数
 ΔH [J/mol] : 硝酸塩の熱分解反応の吸熱量
 ΔT [K] : 面積平均温度差
 ε [-] : 輻射率 (1 に設定)
 κ [s⁻¹] : 反応速度定数
 λ [W/(m·K)] : 熱伝導率 (乾固物の場合(5.8)式の λ_e を使用)
 ν [m²/s] : 動粘性係数
 σ [W/(m²·K⁴)] : ステファン-ボルツマン定数 (5.67×10^{-8} W/(m²·K⁴))

添字 A : 固体 A での値
 添字 B : 固体 B での値
 添字 c : 鉛直円筒での値
 添字 f : 境膜における値
 添字 l : 廃液中の元素 l
 添字 p : 鉛直平板での値
 添字 r_d : 底面での値
 添字 r_u : 上面での値
 添字 z,k : 側面での値 ($z = k \Delta z$)

5.3.4 解析結果

(1) 温度分布の経時変化

解析結果の例として $\Delta t = 1.0$ s で 15 時間、20 時間、25 時間経過後の乾固物の温度分布計算結果を図 5.19 に示す。鉛直方向の温度分布は中心底面から 0.16 m の箇所が最高温度となり、上面及び底面に近づくにつれて温度が低下する結果が得られた。径方向側面での冷却によって側面から約 0.2 m の範囲で温度分布の形成が確認された。

なお、時間刻み幅 Δt を 0.1 s、0.5 s、1.0 s 及び 5.0 s として解析を行い、 $\Delta t = 0.1$ s の 25 h での温度分布解析結果に対し、他の Δt で 25 h での温度分布解析結果を比較したところ、 Δt を変更した場合に同じ位置で温度差が見られた。 $\Delta t = 0.1$ s での温度を $\pm 0\%$ とすると、他の Δt での解析で得られた温度との差は $\pm 2\%$ の範囲に収まったことを確認した。

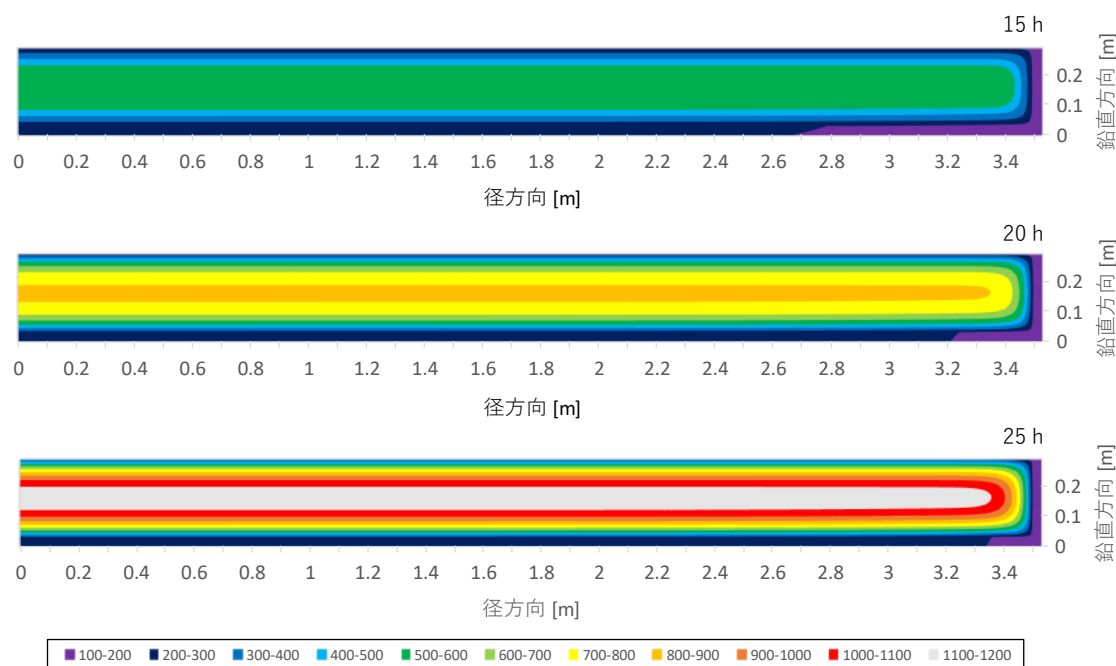


図 5.19 乾固物の温度分布計算結果 ($\Delta t = 1.0$ s)

(2) 乾固物の熱伝導率の感度解析

乾固物の熱伝導率は測定により取得した値を使用したものの、 400°C より高温での熱伝導率が図 5.17 の破線に従うか不明であるため、図 5.17 の破線より熱伝導率が大きい場合及び熱伝導率が小さい場合をそれぞれ想定し、乾固物の熱伝導率をパラメータとして感度解析を行った。具体的には、5.3.2(2)で取得した熱伝導率、取得した値の 1.5 倍及び取得した値の 0.5 倍として解析を行った。 $\Delta t = 1.0$ s とした。解析結果の例として 25 時間経過後の温度分布を図 5.20 に示す。 λ_s を大きくした場合、熱伝導による外側への伝熱が増し、それに伴い乾固物の温度分布が全体的に低温側に遷移した。一方、 λ_s を小さくした場合は、逆に熱伝導による外側への伝熱が減り、それに伴い乾固物の温度分布が全体的に高温側に遷移した。図 5.20 のうち、径方向中心における鉛直方向の温度分布を図 5.21 に示す。上面及び底面が約 $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ となった。図 5.21 に示すように最高温度を示している底面から 0.16 m の位置について径方向の温度分布を図 5.20 から抜粋し、図 5.22 に示す。SUS 部分は約 200°C であり、SUS 部分の近傍で温度分布が形成されているのが見られる。鉛直方向同様に λ_s が小さいほど温度分布が高温側に遷移することを確認した。

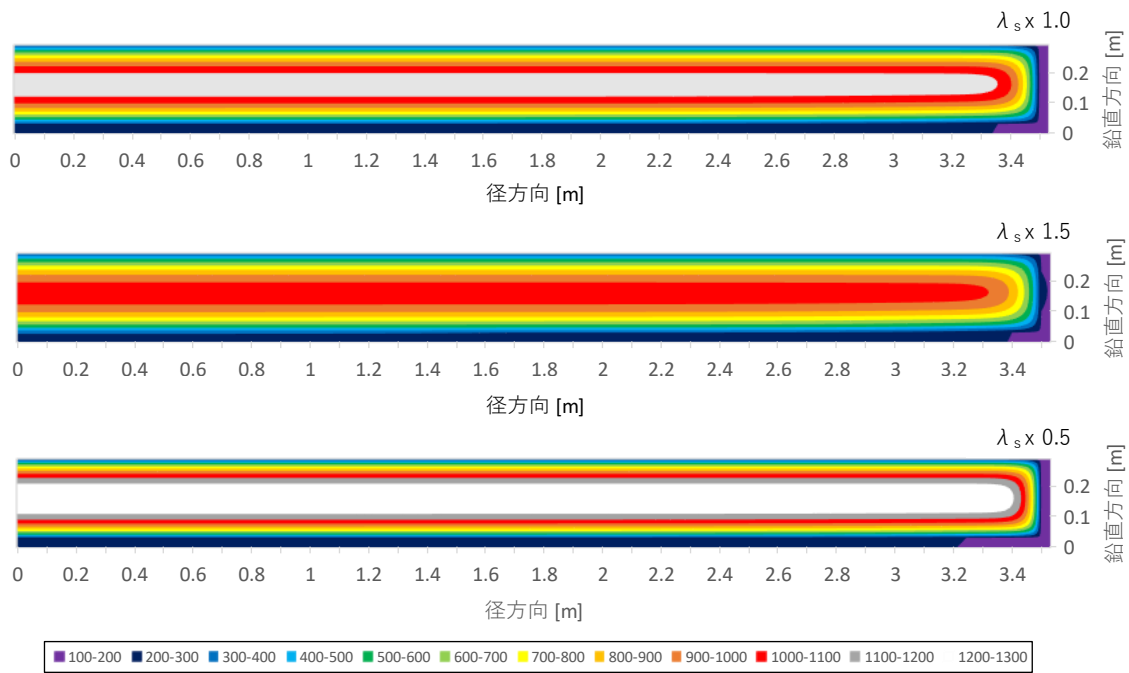


図 5.20 乾固物の温度分布計算結果 ($\Delta t = 1.0$ s、25 h)

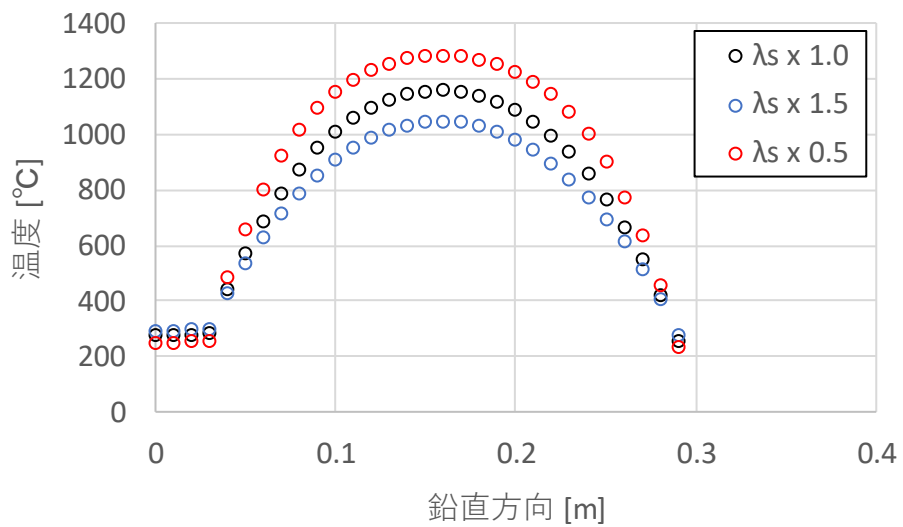


図 5.21 乾固物の温度分布計算結果 ($r = 0$ m、 $\Delta t = 1.0$ s、25 h)

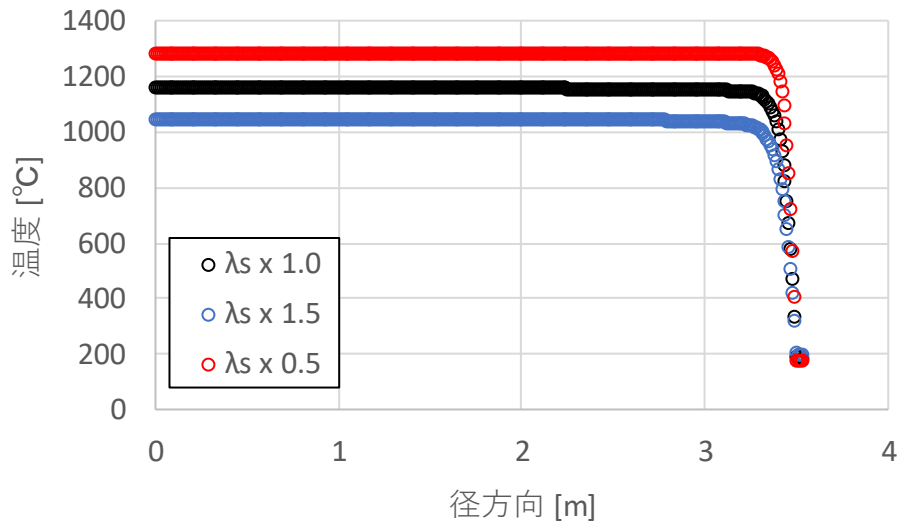


図 5.22 乾固物の温度分布計算結果 ($z = 0.16 \text{ m}$ 、 $\Delta t = 1.0 \text{ s}$ 、 25 h)

5.4. 本章の総括

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

- Ru の注水中の移行割合は $400^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ で概ね約 10^{-5} となった。
- Cs の注水中移行割合は注水開始時試料温度の上昇に伴い増加し、 600°C で約 8.0×10^{-2} となった。
- Nd の注水中の移行割合は $400^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ で概ね Ru と同様の傾向を示した。
- Ba の注水中の移行割合は 400°C まで Cs と同様の傾向である一方、 $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ において Cs より減少し Ru および Nd の値に近づいていく結果となった。

模擬廃液乾固物の物性値を用いて廃液乾固物の鉛直方向径方向 2 次元モデルで伝熱解析を行った。

- 鉛直方向、径方向ともに中心が最高温度となり、上面、底面または側面に近づくほど温度が低下する結果が得られた。径方向においては側面から約 0.2 m の範囲で温度分布が見られた。

5.5. 参考文献

- 5-1) M. Philippe *et al.*, “Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks”, Proc. 21st DOE/NRC Nucl. Air Clean. Conf. 2 (1990) 831-843. NUREG/CP-116.
- 5-2) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ, 再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書 (2014).

- 5-3) 日本原燃, 第194回核燃料施設等の新規制基準適合性に係る審査会合 資料3(2) 六ヶ所再処理施設【重大事故対処施設】重大事故等への具体的対処と有効性評価(1/3) (2017).
- 5-4) 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).
- 5-5) 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).
- 5-6) T. Kodama *et al.*, “Study on the Behavior of Radiolytically Produced Hydrogen in a High-level Waste Tank of a Reprocessing Plant: Hydrogen Consumption Reaction Catalyzed by Pd Ions in the Simulated Solution”, *Nuclear Technology*, **172**, 77-87 (2010)
- 5-7) 田川 博章, 硝酸塩の熱分解, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, **14**(1), 41-57 (1987).
- 5-8) 中村 勤也 他, 長半減期核種の乾式分離技術の開発—脱硝による高レベル廃液からのアルカリ元素の分離—, 電力中央研究所報告 研究報告:T95041, (1996).
- 5-9) 化学工学会編, 化学便覧基礎編改訂4版, 丸善, 1993, I-127p.
- 5-10) 中村 勤也 他, 長半減期核種の乾式分離技術の開発—電気炉加熱法による模擬高レベル廃液の脱硝・固化挙動—, 電力中央研究所報告 研究報告:T94056, (1995).
- 5-11) 日本原燃, 六ヶ所再処理施設に係る新規制基準に対する適合性に関する事業者ヒアリング(406)及びMOX燃料加工施設に係る新規制基準に対する適合性に関する事業者ヒアリング(302) 資料5 六ヶ所再処理施設における新規制基準に対する適合性【重大事故対処施設】蒸発乾固の有効性評価条件等の補足説明 (2019).
- 5-12) 日本熱物性学会編, 新編熱物性ハンドブック, 養賢堂, (2008).
- 5-13) 田中 誠 他, 不連続および連続固体系の有効熱伝導率の一推算法, 化学工学論文集, **16**, 168-173 (1990).
- 5-14) 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).
- 5-15) 藤井 哲 他, “伝熱工学の進展 Vol. 3”, 養賢堂 (1974).
- 5-16) 日本機械学会, “伝熱工学資料改訂第5版”, 丸善 (2009).
- 5-17) 北村 健三, 木村 文義, 水平上向き加熱円板まわりに生じる自然対流の流動と伝熱, 日本機械学会論文集 (B編), **73**(735), 2303-2310 (2007).
- 5-18) F. J. McQuillan *et al.*, “Properties of dry air at one atmosphere”, UW/MHTL 8406 G-01, (1984).
- 5-19) 藤根 幸雄 他, アスファルト固化処理施設火災・爆発事故の原因究明試験と環境影響評価, JAERI-Research 99-056, (1999).

6.5 年間のまとめ

6.1 研究全体の目的及び実施内容

本事業では、平成 27 年度から平成 31 年度（令和元年度）までの期間において、再処理施設のリスク評価に係る技術的知見を収集・蓄積することを目的として、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、高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでの過程で発生が想定される気体状ルテニウム(Ru)等の移行挙動に係る試験データを取得・整理してきた。

蒸発乾固事故研究に係る先行研究⁶⁻¹⁾からは、事故進展領域として、沸騰初期、沸騰晩期、乾固の3つの領域に大別できることが報告されている（ただし、沸騰に至る前段階も含めれば4つの領域となる。）。一般に、事故時の公衆への影響を評価するためには、事故によって放出される放射性物質の気相への移行及び移行経路内気相中での移行挙動を把握することが重要である。特に、蒸発乾固事故においては、放射性物質の移行挙動やこの挙動に影響を与える可能性がある同伴ガス（硝酸、NO_x、水蒸気等）の移行挙動（移行経路壁面への蒸気凝縮及び凝縮液へのRuの吸収を含む）が、事故進展に伴う段階毎に異なることが大きな特徴の一つであるといえる。図 6.1 に事象進展に伴う先行研究や本事業で得られた知見から想定される事故事象進展に伴う放射性物質及び同伴ガスの気相への移行挙動を模式的に表した。これらの点を考慮すると、事故事象の進展に伴う放射性物質の移行挙動を評価するうえで重要な研究項目としては以下の点が挙げられる。

① 高レベル濃縮廃液乾固物の昇温挙動

(ア) 昇温挙動解析モデル

(イ) 乾固物の物性値

② 放射性物質及び同伴ガスの気相への移行挙動

(ア) 気体状 Ru 化合物 (RuO₄) の気相への移行

a) 移行割合

b) 廃液中での酸化還元反応による気相への移行に対する抑制効果

(イ) 難揮発性放射性物質化合物の移行（沸騰中の気泡破裂に伴う飛沫同伴）

a) 移行割合

b) ミストの粒子径分布

(ウ) NO_x の気相への移行

a) 放射性物質硝酸塩の熱分解の進行

b) 発生量、発生速度

③ 放射性物質及び同伴ガスの移行経路内気相中での移行挙動

(ア) 気体状 Ru 化合物 (RuO₄) の移行

a) 熱分解反応の進行

b) 熱分解に伴う RuO₂エアロゾルの生成 (粒子径分布、エアロゾル生成率)

c) 移行経路壁面への沈着

d) 凝縮液への吸収 (亜硝酸効果)

(イ) 粒子状放射性物質の移行

a) 沈降・沈着量、速度

(ウ) 同伴ガスの移行

a) 蒸気の移行経路壁面への凝縮

b) 凝縮液への NO_x の吸収

c) 気相中及び凝縮液中の窒素酸化物の化学形把握

これらの項目のうち、②の (ア) a)、(イ)、(ウ) については、先行研究において検討されている⁶⁻¹⁾。また、③の (イ)、(ウ) a)については、MELCOR 等の熱流動解析コードを用いることで評価することが可能である。

本事業では、蒸発乾固事象の進展に伴う放射性物質の移行挙動を総合的に評価することを目的として、主に、上記の項目のうち下線を付けたこれまで検討されてきていない項目に着目した研究を実施することにした。

事象進展を評価するためには、乾固物の昇温履歴を把握し、乾固物の状態がどのように経時変化しているかを把握することが重要である。そこで乾固物の温度変化を計算する解析モデルを作成した (① (ア))。模擬廃液乾固物を用いて実測した熱伝導率等の物性値 (① (イ)) や先行研究⁶⁻¹⁾で得られた乾固物中の各硝酸塩の熱分解に伴う吸発熱測定結果 (② (ウ) a)) を温度の関数として整理し、作成した解析モデルに取り込むことで乾固物に内包されている放射性物質の崩壊熱による発熱による乾固物の昇温の状況の解析を試みた。

廃液中に溶存する Ru 化学種 (硝酸ニトロシルルテニウムとして溶存していると考えられる。) は、蒸発乾固の過程で、揮発性を有する RuO₄ に酸化され廃液から気相中へ放出される。廃液中には放射線分解により亜硝酸が存在する。亜硝酸によって硝酸ニトロシルルテニウムから RuO₄ への酸化が抑えられ、その結果として廃液からの RuO₄ の放出が抑制される可能性がある。そこで廃液組成を参考に調整したコールドの模擬廃液を用い、これに亜硝酸ナトリウムを添加することで模擬廃液中の亜硝酸濃度を制御し、Ru の放出挙動に対する亜硝酸の影響を確認する試験を実施した (② (ア) b))。

移行経路内気相中での気体状 Ru 化合物 (RuO₄) の移行挙動は、事故時の影響評価を行う上で極めて重要な因子である。③の (ア) a)b)c)については、先行研究⁶⁻¹⁾においても限定的な検討がなされ、凝縮が生じない温度 (130℃以上) 条件下では、硝酸蒸気が共存する場合には、RuO₄ はガスのまま気相中を移行する可能性を示唆する結果が得られている。さらに、水蒸気 (硝酸蒸気無) が共存する場合には、キャリアガス (N₂) のみが共存する場合よりも気相中でのエアロゾル生成が促進される可能性についても報告されている。本事業では、先行研究結果も踏まえたうえ

で、より詳細な検討を行うこととした。また、事象の進展に伴う気体状 Ru の移行挙動を評価するためには、NO_x の影響を把握することが重要である。硝酸-水混合蒸気の凝縮時での気体状 Ru の移行挙動に及ぼす NO_x の影響を定量的に解明するために、気体状 Ru の溶液への吸収速度などの実験データ (③ (ア) d) を適用・整理するとともに、気相中及び凝縮水中の窒素酸化物の化学反応に伴う成分比の変化の解析をおこなった (③ (ウ) b)c)。

環境への影響評価上、気体状 Ru の放出を抑制することが重要となる。事故時の影響緩和の方法として気体状 Ru が大量に放出される前の段階で高レベル濃縮廃液貯槽へ注水することが考えられている⁶⁻²⁾。仮に注水の時期が遅れ乾固段階に進んだ場合でも、注水により乾固物を冷却することが事故終息のための有効な手段となる可能性があるとも考えられる。そこで本事業では、「④ 廃液乾固物への注水時における放射性物質の移行挙動の把握」を目的として、模擬廃液を加熱して高温の乾固物を作製するとともに注水速度等をパラメータとしてこの乾固物に直接注水するを実施し、この作業により生じる放射性物質放出等の現象の把握を試みた。さらに、積極的な気体状 Ru の気相からの除去方法としてスプレーによる除去に着目し、「⑤ スプレーによる気体状 Ru 除去効果」を確認するための試験を行った。

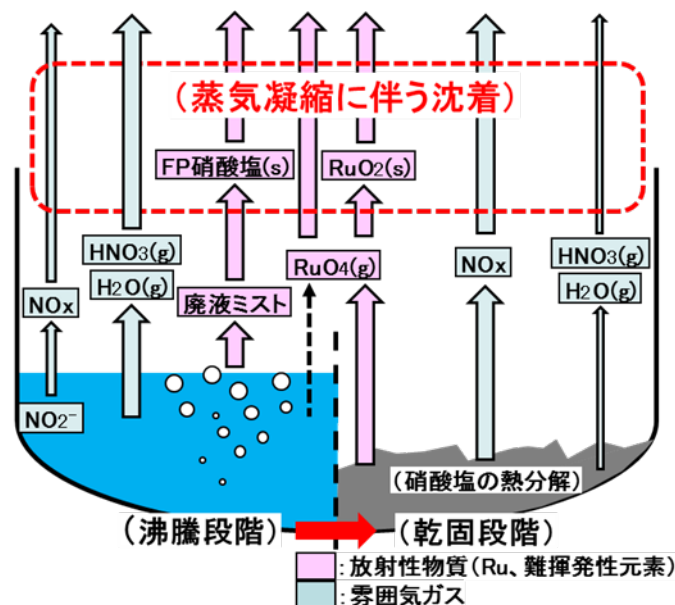


図 6.1 蒸発乾固事故の事象進展と放射性物質及び同伴ガスの移行

6.2 研究展開

6.1 節に示した研究項目を 5 つに分類し、それぞれにおいて実施した研究展開を表 6.1 に示した。

表 6.1 各研究項目の研究展開

研究項目		H27 年度	H28 年度	H29 年度	H30 年度	H31(R1)年度
亜硝酸による Ru 放出抑制効果の把握(②(ア)b)		—		模擬廃液中の亜硝酸濃度をパラメータとして RuO ₄ の放出抑制効果を確認	(試験方法を工夫し再実施)	—
気相中における気体状 Ru の化学形変化挙動の把握	RuO ₄ 熱分解速度評価(③(ア)a)	Ru/HNO ₃ /H ₂ O モル比、温度の影響を観察		NO _x (NO ₂ 及び NO) の効果を検討	セル内等希薄な気相条件下での Ru/HNO ₃ /H ₂ O/NO _x モル比、温度の影響を観察	—
	RuO ₂ エアロゾル生成挙動(エアロゾル生成率、粒子径分布)評価(③(ア)b)	—		RuO ₄ に対する同伴水蒸気量の影響を観察(試験方法の確立を目的とした予備的試験)	セル内等希薄な気相条件下での滞留時間及び温度の影響を観察(RuO ₄ に対する水の化学当量は一定)	水蒸気を含んだ空气中(100℃ 未満)条件下での RuO ₄ に対する水の化学当量や温度の影響を観察

表 6.1 各研究項目の研究展開（つづき）

研究項目		H27 年度	H28 年度	H29 年度	H30 年度	H31(R1)年度
気体状 Ru の蒸気凝縮に伴う移行挙動の把握	Ru 気相部移行試験 (③(ア)c)d))	沸騰晩期から蒸発乾固に至る温度領域で発生する Ru/HNO ₃ /H ₂ O モル比、経路温度の影響を観察	経路温度(60°C)を固定し、投入蒸気の Ru/HNO ₃ /H ₂ O モル比の影響を観察	NO _x の影響(化学吸収への寄与の有無)を観察	濡れ壁塔(Ru 気液接触試験装置)を用いた、RuO ₄ の硝酸溶液への吸収効果(溶液中の亜硝酸効果)を観察(H31 年度は RuO ₄ の溶液への物質移動係数を評価)	
	実験データの解析的整理(Ru 気相部移行試験)(③(ウ)b)c))	MELCOR コードを用いて管体内外面での熱流動を模擬し管体内面および凝縮水への Cs 移行量の模擬を試行	装置内の硝酸及び水の混合蒸気の温度、流量、気液各相の硝酸モル分率等のパラメータに関する情報を整理	NO _x の影響を定量的に解明するため、実験装置内の窒素酸化物の化学反応に伴う成分比の変化を解析	試験を対象に熱流動・化学挙動解析を実施、気体状 Ru の凝縮水への移行に係るデータを整理	Ru 気液接触試験結果を基に Ru 凝縮速度に係る相関式を導出、実機規模の事故解析を試行
	凝縮試験(縦形試験装置使用)(③(ア)c)d))	沸騰初期～乾固段階まで加熱し Ru 等元素の蒸気凝縮による放出抑制効果を確認	—			

表 6.1 各研究項目の研究展開（つづき）

研究項目	H27 年度	H28 年度	H29 年度	H30 年度	H31 (R1) 年度
高レベル濃縮廃液への注水時における放射性物質の移行挙動の把握 (①(ア)(イ)、④)	—	—	沸騰初期、沸騰晩期、乾固の各段階(110°C、130°C、150°C)での注水による移行挙動の把握、乾固物の物性値測定	沸騰晩期段階および乾固段階(130°C、250°C、400°C)での注水による移行挙動の把握、乾固物内部温度解析(鉛直方向 1 次元)	より高温の乾固段階(500°C、600°C)での注水による移行挙動の把握、乾固物物性値追加計測、乾固物内部温度解析(鉛直方向径方向 2 次元)
スプレイ効果の確認(⑤)	Ru および難揮発性元素の DF に対する液ガス比の影響を調査	スプレーブース内滞留時間、同伴蒸気凝縮の有無、スプレー液組成、気液接触面積及びスプレー液とスプレーブースに導入するガスの温度差の影響を調査	—	—	—

6.3 研究成果のまとめ

それぞれの研究項目で得られた結果を整理し表 6-2 にまとめた。

表 6.2 研究結果のまとめ

	研究項目	対象物質	評価対象とする相	雰囲気又は温度	想定される反応	得られた主な結果
廃液から気相への移行挙動評価	亜硝酸による揮発性 Ru の発生抑制効果の確認 (②(ア)b))	揮発性 Ru	液相(廃液) ⇒気相	約 120°C未満	ニトロシル Ru(還元) ⇔揮発性 Ru(酸化)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 揮発性 Ru の放出の抑制効果の定量的な確認 (H30) ・亜硝酸濃度の増加に伴い揮発性 Ru の移行が低下
経路気相中での移行挙動評価	気相中での揮発性 Ru の化学形変化 (③(ア)a)b))	揮発性 Ru	気相	水蒸気, HNO ₃ 蒸気, NO _x 存在下	揮発性 Ru ⇒エアロゾル状 RuO ₂ (熱分解)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 廃液から発生する Ru/NO_x/蒸気組成条件下で RuO₄ の化学形変化を観察(H27~H31) ・H₂O:RuO₄ の熱分解を促進、RuO₄ の一部がエアロゾル化(エアロゾル生成率、粒子径分布計測) ・HNO₃:熱分解反応を阻害(再酸化), RuO₄ の化学形を維持 ・NO₂:RuO₄ を安定化、NO:明確な安定化効果は無
	蒸気凝縮に伴う揮発性 Ru の気相からの除去 (③(ア)c)d))		気相 ⇒液相(ミスト, 凝縮液)	水蒸気, HNO ₃ 蒸気, NO _x 存在下	揮発性 Ru⇒ ニトロシル Ru(化学吸収) (揮発性 Ru⇒溶解)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 蒸気凝縮に伴う RuO₄ の沈着挙動を評価(H27~H29) ・H₂O:RuO₄ を溶解 ・HNO₃:RuO₄ の液相(硝酸水溶液)への移行を促進 ・NO₂:RuO₄ の液相への移行を大きく促進、液相中で亜硝酸に変化、RuO₄ との化学吸収が発生 ・NO:Ru の移行挙動に大きな影響を与えない ➤ 濡れ壁塔(Ru 気液接触試験装置)試験(H30~H31) ・溶液中の亜硝酸による化学吸収効果を確認
	実験データの解析的整理 (③(ウ)b)c))					<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ru 気相部移行試験を対象に熱流動・化学挙動解析を実施、気体状 Ru の凝縮水への移行に係るデータを整理、実機規模の事故解析を試行(H27~R1)

表 6.2 研究結果のまとめ (つづき)

	研究項目	対象物質	評価対象とする相	雰囲気又は温度	想定される反応	得られた主な結果
事故対策の有効性評価	乾固物への注水に伴う放射性物質の気相への移行率増加効果の確認(④)	Ru, Cs, その他のFPs	固相(乾固物(廃液)) ⇒気相	(注水温度) 110°C～600°C	(飛沫同伴)⇒エアロゾル ニトロシル Ru⇒揮発性 Ru	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 模擬廃液への注水に伴う放射性物質移行割合測定(H29～R1) ・Cs の注水中移行割合は注水開始時試料温度の上昇に伴い増加した(化合物の水溶性の有無が支配因子、蒸気流速と相関を検討)。 ➤ 乾固物物性値を測定、乾固物内部の温度分布解析を実施
	スプレイ効果の確認(⑤)	Cs, その他のFPs	気相 ⇒液相(液滴, 凝縮液)	—	揮発性 Ru ⇒ニトロシル Ru(液滴表面への沈着, 化学吸収) エアロゾル ⇒(液滴表面への沈着)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ru 等に対する除去効果測定(H27～H28) ・気液接触時間増加、液滴径減少に伴い気体状 Ru の DF が増加 ・Ru 除去に対する硝酸及び NaOH の効果を確認

6.4 参考文献

- 6-1) 「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).
- 6-2) 日本原燃, 第 194 回核燃料施設等の新規規制基準適合性に係る審査会合 資料 3 (2) 六ヶ所再処理施設【重大事故対処施設】重大事故等への具体的対処と有効性評価 (1 / 3) (2017).

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

今年度は同専門部会を 3 回開催し、それぞれ以下のような講評を得た。

① 第 13 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：令和元年 6 月 25 日 (火) 10:00～12:20
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第 7 会議室
- ・講評：
 - ・他では見られない興味深いエアロゾル生成データである。時間との兼ね合いもあるが、可能な限りデータを蓄積できるとよい。
 - ・壁面の影響を考慮するため、濡壁塔の径を変えた試験を行う必要があるかもしれない。
 - ・仮に伝熱解析結果を確認するために実験結果と比較するならば、解析条件を温度境界条件にした方が分かりやすいと思われる。

② 第 14 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：令和元年 11 月 27 日 (月) 10:00～12:30

- ・場所：原子力機構 東京事務所 第7会議室
- ・講評：
 - ・エアロゾル試験結果全体では大きな矛盾は無いように思われる。
 - ・捕集した粒子が本当に RuO_2 であるのか、確認できると良い。
 - ・伝熱解析についてメッシュは外気条件と連動して解くことが望ましい。
 - ・熱伝導率を変数としているため、計算が非線形となることが考えられる。 Δt の値を小さくして温度の計算結果を確認したことについても示した方がよい。

③ 第15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2年2月19日（水）10:00～12:30
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第3会議室
- ・講評：
 - ・蒸気等の発生についての時間ステップが粗いことが乾固前に蒸気発生量が不安定に上下をしている原因と考えられる。また、この上下が各化学種の濃度変化における不安定な変化につながっていることも考えられるため、確認が必要と考える。この点については時間ステップの sensitivity check も行うべきと考える。
 - ・今後の伝熱解析では空間の計算も必要となることが考えられる。