

令和4年度原子力規制庁委託成果報告書

再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等

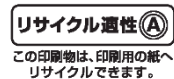
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

令和5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	v
図リスト	viii
1. まえがき	1-1
1.1 委託事業の目的	1-1
1.2 委託事業の内容	1-1
1.3 参考文献	1-2
2. 亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果の把握	2-1
2.1 概要	2-1
2.2 幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認	2-3
2.2.1 試験	2-3
2.2.2.1 試験条件	2-3
2.2.2.2 試験装置	2-5
2.2.2.3 試験方法	2-8
2.2.2.4 分析方法	2-9
2.2.2 結果と考察	2-10
2.3 実条件程度の加熱密度における試験の実施可能性	2-18
2.3.1 試験	2-18
2.3.3.1 試験装置	2-18
2.3.3.2 試験方法	2-21
2.3.3.3 分析方法	2-21
2.3.2 結果と考察	2-22
2.4 実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価	2-27
2.4.1 試験	2-27
2.4.1.1 試験条件	2-27
2.4.1.2 試験装置	2-30
2.4.1.3 試験方法	2-31
2.4.1.4 分析方法	2-32
2.4.2 結果と考察	2-33
2.4 本章の総括	2-37
2.5 参考文献	2-38

3. 乾固段階を考慮した気相条件でのガス状 Ru 化合物の分解挙動の把握	3-1
3.1 概要	3-1
3.2 試験	3-2
3.2.1 試験条件	3-2
3.2.2 試験装置	3-4
3.2.3 試験方法	3-5
3.2.4 試験データの解析方法	3-6
3.3 試験結果	3-6
3.3.1 ELPF-316 試験 1 (180 °C, Ru:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:NO <sub>2</sub> :NO = 1:0:0:100:10)	3-6
3.3.2 ELPF-317 試験 2 (200 °C, Ru:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:NO <sub>2</sub> :NO = 1:0:0:100:10)	3-10
3.3.3 ELPF-318 試験 3 (230 °C, Ru:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:NO <sub>2</sub> :NO = 1:0:0:100:10)	3-13
3.3.4 ELPF-319 試験 4 (300 °C, Ru:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:NO <sub>2</sub> :NO = 1:0:0:100:10)	3-16
3.3.5 ELPF-320 試験 5 (200 °C, Ru:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:NO <sub>2</sub> :NO = 1:0:0:500:50)	3-19
3.3.6 ELPF-321 試験 6 (300 °C, Ru:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:NO <sub>2</sub> :NO = 1:0:0:500:50)	3-22
3.3.7 ELPF-322 試験 7 (200 °C, Ru:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:NO <sub>2</sub> :NO = 1:48:100:100:10)	3-25
3.3.8 ELPF-323 試験 8 (200 °C, Ru:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:NO <sub>2</sub> :NO = 1:48:100:500:50)	3-28
3.3.9 ELPF-324 試験 9 (300 °C, Ru:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:NO <sub>2</sub> :NO = 1:48:100:100:10)	3-31
3.3.10 ELPF-325 試験 10 (300 °C, Ru:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:NO <sub>2</sub> :NO = 1:48:100:500:50)	3-34
3.3.11 ELPF-326 試験 11 (180 °C, Ru:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O:NO <sub>2</sub> :NO = 1:0:0:100:10)	
UV 分析あり	3-37
3.3.11.1 Ru の移行挙動	3-37
3.3.11.2 気体状 RuO <sub>4</sub> の検出	3-40
3.4 考察	3-41
3.4.1 ガラスフィルタでの Ru の挙動	3-41
3.4.2 NO <sub>x</sub> の影響	3-43
3.4.3 硝酸の影響	3-45
3.4.4 気相と表面状態の両方が関与する NO <sub>x</sub> 共存下での RuO <sub>4</sub> 沈着反応機構の 作業仮説	3-46
3.5 本章の総括	3-46
3.6 参考文献	3-47
4. 凝縮液等へのガス状 Ru 化合物の吸収挙動の把握	4-1
4.1 概要	4-1
4.2 試験	4-2
4.2.1 試験装置	4-2
4.2.1.1 Ru 気液接触試験装置	4-2
4.2.1.2 RuO <sub>4</sub> 反応挙動試験装置	4-4

4.2.2 試験条件	4-5
4.2.2.1 Ru 気液接触試験	4-5
4.2.2.2 RuO <sub>4</sub> 反応挙動試験	4-8
4.2.3 試験方法	4-9
4.2.3.1 Ru 気液接触試験	4-9
4.2.3.2 RuO <sub>4</sub> 反応挙動試験	4-9
4.3 試験結果	4-10
4.3.1 Ru 気液接触試験	4-10
4.3.1.1 試験結果 (5 °C)	4-11
4.3.1.2 試験結果 (10 °C)	4-14
4.3.1.3 試験結果 (15 °C)	4-17
4.3.1.4 試験結果 (20 °C)	4-20
4.3.1.5 試験結果 (25 °C)	4-23
4.3.1.6 試験結果 (30 °C)	4-26
4.3.1.7 試験結果 (35 °C)	4-29
4.3.1.8 試験結果 (40 °C)	4-32
4.3.1.9 試験結果 (55 °C 高硝酸・亜硝酸濃度)	4-35
4.3.2 RuO <sub>4</sub> 反応挙動試験	4-36
4.4 考察	4-38
4.4.1 試験データの整理方法：ガス吸収のモデル化	4-38
4.4.1.1 二重境膜説による RuO <sub>4</sub> の HNO <sub>2</sub> 水溶液への反応吸収の理論的解釈	4-38
4.4.1.2 迅速擬 1 次反応によるガス吸収モデルの本研究への適用	4-39
4.4.1.2.1 量論係数	4-39
4.4.1.2.2 反応係数	4-39
4.4.1.2.3 八田数	4-40
4.4.1.2.4 既存の知見による気液単位接触面積あたりの吸収速度の式(2)の成立条件の 検証	4-41
4.4.1.2.5 迅速擬 1 次反応モデルによるガス吸収のモデル化と取得パラメータの 整理	4-41
4.4.1.2.6 ヘンリー定数 H	4-42
4.4.1.2.7 気相物質移動係数 $k_G$	4-43
4.4.1.2.8 反応速度定数 $k_2$	4-43
4.4.1.2.9 RuO <sub>4</sub> の液相拡散係数 $D_{RuO_4}$	4-44
4.4.2 試験データの整理	4-45
4.4.2.1 迅速擬一次反応モデルを用いた試験データの解析	4-45
4.4.2.2 反応係数 $\beta$ の評価	4-55
4.4.2.3 迅速擬 1 次反応モデルの妥当性の検討	4-56

4.5 本章の総括	4-57
4.6 参考文献	4-57
5. Cs 等の準揮発性物質の移行挙動の把握	5-1
5.1 概要	5-1
5.2 Cs 化合物等の移行挙動の把握	5-1
5.2.1 概要	5-1
5.2.2 試料	5-2
5.2.3 試験装置	5-3
5.2.4 試験方法	5-4
5.2.5 試験条件	5-6
5.2.6 試験結果及び考察	5-7
5.3 乾固物温度解析モデルの整備	5-21
5.3.1 概要	5-21
5.3.2 乾固物の物性値の取得	5-21
5.3.2.1 試料	5-21
5.3.2.2 測定装置	5-21
5.3.2.3 測定方法	5-22
5.3.2.4 測定条件	5-22
5.3.2.5 測定結果	5-22
5.3.3 乾固物温度解析モデルの改良	5-25
5.3.3.1 物性値の更新	5-25
5.3.3.2 解析モデル体系の改良	5-29
5.3.3.3 解析モデルの設定	5-31
5.3.3.4 初期条件	5-32
5.3.3.5 境界条件	5-33
5.3.3.6 解析結果	5-38
5.4 本章の総括	5-39
5.5 参考文献	5-40
6. 外部専門家のレビュー	6-1

## 表リスト

表 2.1	使用した模擬廃液の組成	2-4
表 2.2	試験条件一覧	2-4
表 2.3	亜硝酸添加試験における試験条件と装置の概要	2-7
表 2.4	実施した各試験の番号と条件一覧	2-13
表 2.5	予備試験の時系列	2-23
表 2.6	試験条件 (Ir1~4)	2-28
表 2.7	試験条件 (Ir5~8)	2-29
表 2.8	クロム線量計での吸収線量率	2-33
表 2.9	照射試料中における濃縮割合, 硝酸, 全硝酸イオン, 亜硝酸イオン濃度 (Ir1~4)	2-34
表 2.10	照射試料中における濃縮割合, 硝酸, 全硝酸イオン, 亜硝酸イオン濃度 (Ir5~8)	2-35
表 3.1	Ru 気相部移行試験の試験条件一覧	3-2
表 3.2	試験条件及び装置制御パラメーター一覧	3-3
表 3.3	試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 1)	3-7
表 3.4	試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 1)	3-7
表 3.5	試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 2)	3-10
表 3.6	試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 2)	3-11
表 3.7	試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 3)	3-13
表 3.8	試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 3)	3-14
表 3.9	試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 4)	3-17
表 3.10	試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 4)	3-17
表 3.11	試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 5)	3-19
表 3.12	試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 5)	3-20
表 3.13	試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 6)	3-23
表 3.14	試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 6)	3-23
表 3.15	試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 7)	3-25
表 3.16	試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 7)	3-26
表 3.17	試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 8)	3-28
表 3.18	試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 8)	3-29
表 3.19	試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 9)	3-32
表 3.20	試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 9)	3-32
表 3.21	試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 10)	3-35
表 3.22	試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 10)	3-35
表 3.23	試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 11)	3-37

表 3.24	試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 11)	3-38
表 3.25	試験装置各部位での Ru 捕集率の比較	3-42
表 3.26	反応管での Ru 沈着量と Ru 供給量の一覧	3-44
表 3.27	反応管での Ru 沈着密度の比較	3-44
表 3.28	回分式反応器の試験と流通式反応器の試験の Ru 残存率比較	3-45
表 4.1	Ru のガス吸収に関する先行研究のまとめ	4-2
表 4.2	Ru 気液接触試験装置パラメーター一覧	4-3
表 4.3	試験条件 (試験温度 5 °C)	4-6
表 4.4	試験条件 (試験温度 10 °C)	4-6
表 4.5	試験条件 (試験温度 15 °C)	4-6
表 4.6	試験条件 (試験温度 20 °C)	4-6
表 4.7	試験条件 (試験温度 25 °C)	4-6
表 4.8	試験条件 (試験温度 30 °C)	4-7
表 4.9	試験条件 (試験温度 35 °C)	4-7
表 4.10	試験条件 (試験温度 40 °C)	4-7
表 4.11	試験条件 (試験温度 55 °C 高硝酸・亜硝酸濃度)	4-7
表 4.12	RuO <sub>4</sub> 反応挙動試験条件	4-8
表 4.13	試験結果まとめ (試験温度 5 °C, 10 Run)	4-11
表 4.14	試験結果まとめ (試験温度 10 °C, 9 Run)	4-14
表 4.15	試験結果まとめ (試験温度 15 °C, 10 Run)	4-17
表 4.16	試験結果まとめ (試験温度 20 °C, 10 Run)	4-20
表 4.17	試験結果まとめ (試験温度 25 °C, 10 Run)	4-23
表 4.18	試験結果まとめ (試験温度 30 °C, 10 Run)	4-26
表 4.19	試験結果まとめ (試験温度 35 °C, 10 Run)	4-29
表 4.20	試験結果まとめ (試験温度 40 °C, 10 Run)	4-32
表 4.21	試験結果まとめ (試験温度 55 °C 高硝酸・亜硝酸濃度, 5 Run)	4-35
表 4.22	$\gamma$ と $\gamma/\tanh(\gamma)$ の関係	4-40
表 4.23	ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (5 °C)	4-46
表 4.24	ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (10 °C)	4-47
表 4.25	ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (15 °C)	4-48
表 4.26	ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (20 °C)	4-49
表 4.27	ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (25 °C)	4-50
表 4.28	ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (30 °C)	4-51
表 4.29	ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (35 °C)	4-52
表 4.30	ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (40 °C)	4-53
表 4.31	ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (55 °C)	4-54
表 4.32	既存液相移行モデルの亜硝酸水溶液-RuO <sub>4</sub> 系への適用可能性	4-56



表 5.1	Re 添加模擬廃液及び Mo 無添加模擬廃液の組成	5-2
表 5.2	Cs 等移行挙動試験の試験条件	5-6
表 5.3	TG-DTA (放出速度導出) の試験条件	5-7
表 5.4	TG-DTA (Mo の影響把握) の試験条件	5-7
表 5.5	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-1、温度一定区間 400°C、滞留時間 10 s)	5-7
表 5.6	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-2、温度一定区間 400°C、滞留時間 20 s)	5-8
表 5.7	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-3、温度一定区間 400°C、滞留時間 40 s)	5-8
表 5.8	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-4、温度一定区間 300°C、滞留時間 10 s)	5-8
表 5.9	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-5、温度一定区間 300°C、滞留時間 20 s)	5-9
表 5.10	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-6、温度一定区間 300°C、滞留時間 40 s)	5-9
表 5.11	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-7、温度一定区間 200°C、滞留時間 10 s)	5-9
表 5.12	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-8、温度一定区間 200°C、滞留時間 20 s)	5-10
表 5.13	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-9、温度一定区間 200°C、滞留時間 40 s)	5-10
表 5.14	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-10、温度一定区間 100°C、滞留時間 10 s)	5-10
表 5.15	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-11、温度一定区間 100°C、滞留時間 20 s)	5-11
表 5.16	Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-12、温度一定区間 100°C、滞留時間 40 s)	5-11
表 5.17	CsReO <sub>4</sub> 及び RbReO <sub>4</sub> の重量減少速度	5-17
表 5.18	Re 添加模擬乾固物の溶解処理の結果	5-19
表 5.19	各物性値の測定条件	5-22
表 5.20	乾固物の真密度	5-23
表 5.21	模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の比熱容量	5-24
表 5.22	模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の熱拡散率	5-25
表 5.23	模擬乾固物の真密度、 $m_w$ 及び $v_w$	5-26
表 5.24	模擬乾固物の熱伝導率	5-29
表 6.1	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	6-1

## 図リスト

図 2.1	亜硝酸添加試験装置の概略図	2-6
図 2.2	使用した加熱容器の写真	2-6
図 2.3	模擬廃液の加熱に伴う Ru, Cs 及び硝酸の濃度の変化	2-11
図 2.4	沈殿回収液中の金属元素濃度と模擬廃液との比較	2-11
図 2.5	試験溶液の液温の温度履歴	2-13
図 2.6	溶液試料中の Cs 濃度	2-14
図 2.7	溶液試料中の硝酸濃度	2-15
図 2.8	溶液試料中の亜硝酸イオン濃度	2-15
図 2.9	測定側回収液に移行した揮発性 Ru 量	2-17
図 2.10	測定側回収液に移行した Cs 量	2-17
図 2.11	溶液沸騰時における熱収支のイメージ	2-18
図 2.12	試験装置の概略図	2-20
図 2.13	恒温器内と蒸気トラップ部の外観	2-20
図 2.14	予備試験における温度履歴	2-23
図 2.15	試料溶液の温度履歴	2-25
図 2.16	試料溶液からの蒸気発生速度	2-25
図 2.17	試料溶液中の硝酸濃度	2-26
図 2.18	試料溶液中の亜硝酸イオン濃度	2-26
図 2.19	Co-60 ガンマ線照射装置の概略図	2-30
図 2.20	照射体系の概略（上から見た図）	2-31
図 2.21	照射による亜硝酸イオン濃度の増加分	2-36
図 3.1	Ru 気相部移行試験装置 (Run 1 ~ Run 10)	3-4
図 3.2	Ru 気相部移行試験装置 (Run 11)	3-4
図 3.3	メラミンスポンジを用いた沈着 Ru の回収	3-5
図 3.4	Ru 捕集率の分布 (試験 1)	3-8
図 3.5	Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 1)	3-8
図 3.6	試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 1)	3-9
図 3.7	Ru 捕集率の分布 (試験 2)	3-11
図 3.8	Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 2)	3-12
図 3.9	試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 2)	3-12
図 3.10	Ru 捕集率の分布 (試験 3)	3-14
図 3.11	Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 3)	3-15
図 3.12	試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 3)	3-15
図 3.13	試験 4 終了後の反応管と沈着物	3-16
図 3.14	Ru 捕集率の分布 (試験 4)	3-18

図 3.15	Ru 捕集率の分布 (試験 5)	3-20
図 3.16	Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 5)	3-21
図 3.17	試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 5)	3-21
図 3.18	Ru 捕集率の分布 (試験 6)	3-24
図 3.19	Ru 捕集率の分布 (試験 7)	3-26
図 3.20	Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 7)	3-27
図 3.21	試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 7)	3-27
図 3.22	Ru 捕集率の分布 (試験 8)	3-29
図 3.23	Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 8)	3-30
図 3.24	試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 8)	3-30
図 3.25	Ru 捕集率の分布 (試験 9)	3-33
図 3.26	Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 9)	3-33
図 3.27	Ru 捕集率の分布 (試験 10)	3-36
図 3.28	Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 10)	3-36
図 3.29	Ru 捕集率の分布 (試験 11)	3-38
図 3.30	Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 11)	3-39
図 3.31	試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 11)	3-39
図 3.32	反応管通過後検体ガスの UV-Vis スペクトル	3-40
図 3.33	RuO <sub>4</sub> の吸光度経時変化(306 nm)	3-40
図 3.34	Ru の反応管への沈着密度	3-44
図 4.1	Ru 気液接触試験装置の概略図	4-3
図 4.2	Ru 気液接触試験装置の写真	4-3
図 4.3	セルの外観図	4-3
図 4.4	RuO <sub>4</sub> 反応挙動試験装置概略図	4-4
図 4.5	RuO <sub>4</sub> 反応挙動試験装置写真	4-4
図 4.6	モル比評価試験結果 (右 NO <sub>x</sub> と Ru のモル比, 左 各成分の発生速度)	4-5
図 4.7	物質移動係数と温度・亜硝酸濃度の関係	4-10
図 4.8	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 5 °C)	4-12
図 4.9	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 5 °C)	4-12
図 4.10	Ru の液相への移行割合 (5 °C)	4-13
図 4.11	RuO <sub>4</sub> 供給速度 (5 °C)	4-13
図 4.12	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 10 °C)	4-15
図 4.13	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 10 °C)	4-15
図 4.14	Ru の液相への移行割合 (10 °C)	4-16
図 4.15	RuO <sub>4</sub> 供給速度 (10 °C)	4-16
図 4.16	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 15 °C)	4-18
図 4.17	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 15 °C)	4-18

図 4.18	Ru の液相への移行割合 (15 °C)	4-19
図 4.19	RuO <sub>4</sub> 供給速度 (15 °C)	4-19
図 4.20	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 20 °C)	4-21
図 4.21	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 20 °C)	4-21
図 4.22	Ru の液相への移行割合 (20 °C)	4-22
図 4.23	RuO <sub>4</sub> 供給速度 (20 °C)	4-22
図 4.24	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 25 °C)	4-24
図 4.25	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 25 °C)	4-24
図 4.26	Ru の液相への移行割合 (25 °C)	4-25
図 4.27	RuO <sub>4</sub> 供給速度 (25 °C)	4-25
図 4.28	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 30 °C)	4-27
図 4.29	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 30 °C)	4-27
図 4.30	Ru の液相への移行割合 (30 °C)	4-28
図 4.31	RuO <sub>4</sub> 供給速度 (30 °C)	4-28
図 4.32	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 35 °C)	4-30
図 4.33	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 35 °C)	4-30
図 4.34	Ru の液相への移行割合 (35 °C)	4-31
図 4.35	RuO <sub>4</sub> 供給速度 (35 °C)	4-31
図 4.36	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 40 °C)	4-33
図 4.37	液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 40 °C)	4-33
図 4.38	Ru の液相への移行割合 (40 °C)	4-34
図 4.39	RuO <sub>4</sub> 供給速度 (40 °C)	4-34
図 4.40	RuO <sub>4</sub> 反応挙動試験吸光度経時変化	4-36
図 4.41	試験開始時からの吸光度の変化量	4-36
図 4.42	擬一次反応の反応速度定数	4-37
図 4.43	Ostwald 分離による二次反応の反応速度定数の算出	4-37
図 4.44	迅速擬 1 次反応を伴う反応吸収の濃度分布 (二重境界膜説)	4-38
図 4.45	$\gamma$ と $\gamma/\tanh(\gamma)$ の関係	4-40
図 4.46	ヘンリー定数と回帰式	4-42
図 4.47	RuO <sub>4</sub> の水中での拡散係数の推算値 $D_{\text{RuO}_4}$ と実測値の比較	4-45
図 4.48	反応係数 $\beta$ と温度・亜硝酸濃度の関係	4-55
図 4.49	モデル式の適応範囲	4-57
図 5.1	Cs 等移行挙動試験装置の概要図	5-3
図 5.2	Cs 等移行挙動試験装置の写真	5-3
図 5.3	石英管内の配置図	5-4
図 5.4	乾固物溶解処理のフロー	5-5
図 5.5	LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 400°C)	5-12

図 5.6	LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 300°C)	5-12
図 5.7	LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 200°C)	5-13
図 5.8	LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 100°C)	5-13
図 5.9	LPF に対する滞留時間の影響	5-14
図 5.10	620°C一定での TG 曲線	5-15
図 5.11	630°C一定での TG 曲線	5-15
図 5.12	640°C一定での TG 曲線	5-16
図 5.13	650°C一定での TG 曲線	5-16
図 5.14	CsReO <sub>4</sub> 及び RbReO <sub>4</sub> の重量減少速度	5-17
図 5.15	Mo 無添加模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の TG 曲線 (5°C/min)	5-18
図 5.16	CsNO <sub>3</sub> の TG 曲線 (試料量 0.25 mg、5°C/min、N <sub>2</sub> 300 mL/min)	5-18
図 5.17	各元素の DR <sub>Mo</sub>	5-20
図 5.18	模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の真密度	5-23
図 5.19	模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の比熱容量	5-24
図 5.20	模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の熱拡散率	5-25
図 5.21	模擬乾固物の m <sub>w</sub>	5-27
図 5.22	模擬乾固物の比熱容量	5-28
図 5.23	模擬乾固物の熱伝導率	5-29
図 5.24	既往の解析モデルの体系	5-30
図 5.25	改良後の解析モデル体系の概要図	5-30
図 5.26	乾固物及び乾固物近傍の貯槽の概要	5-31
図 5.27	考慮する伝熱機構の概要	5-33
図 5.28	中心(r = 0)における温度の経時変化	5-39
図 5.29	乾固物中心 550°C到達時の温度分布(t = 13.7 h)	5-39

## 1. まえがき

本事業報告書は、「令和4年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等）事業」の成果をまとめたものである。

### 1.1 委託事業の目的

本事業では、使用済燃料の再処理の事業に関する規則において重大事故（設計上定める条件より厳しい条件の下において発生する事故）の一つとして取り上げられている「液体状の放射性廃棄物を冷却する機能が喪失した場合に発生する蒸発乾固」を対象に、既往の研究成果<sup>1-7)</sup>を踏まえ、高レベル濃縮廃液に関する蒸発乾固事象の事象進展段階に応じた試験・解析データを取得し、事象進展シナリオを明確にするための科学的・技術的知見を収集・蓄積することを目的とした。

### 1.2 委託事業の内容

#### (1) 亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果の把握（2章）

既往の研究<sup>2-6)</sup>では亜硝酸濃度及び加熱条件をパラメータとした試験を行い、亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果を確認した。一方で、実施設での蒸発乾固の事象進展を想定した場合、濃縮や注水に伴う廃液中の硝酸濃度の変動が想定されることから、硝酸濃度をパラメータとした Ru の気相移行抑制効果を確認する必要がある。また、実廃液を想定した場合、亜硝酸は生成反応と分解反応が競合していると考えられることから、実廃液中での亜硝酸濃度の挙動を把握する必要がある。

以上を踏まえ、令和3年度に確認した試験方法<sup>7)</sup>（加熱溶液中の亜硝酸濃度を管理する試験装置を用いた Ru 移行挙動試験及び放射線照射装置を用いた亜硝酸濃度の挙動試験）を踏まえ、上述した Ru の気相移行抑制効果の確認及び実廃液中での亜硝酸濃度の挙動を把握するための試験を実施した。

#### (2) 気相中での Ru の移行挙動の把握（3～4章）

既往の研究<sup>1-6)</sup>では各蒸気・ガス成分が気相中での Ru の移行挙動に与える影響を把握するとともに、主に沸騰晩期までに想定される気相条件（蒸気・ガス組成等）での試験を実施し、気相中での Ru の移行挙動に関する科学的・技術的知見を収集・蓄積した。一方で、乾固段階の気相条件は沸騰晩期段階よりも高温かつ NO<sub>x</sub> ガス雰囲気であることが想定され、実施設の安全対策を考慮した場合には温度条件等が変化することが想定される。したがって、このような気相条件下における Ru の移行挙動を把握する必要がある。また、既往の研究から Ru の移行挙動を把握する上で重要な現象であることが判明した凝縮液への Ru の化学吸収効果をより詳細に把握するため、Ru の凝縮液に対する化学吸収速度等について検討する必要がある。

以上を踏まえ、令和3年度に確認した試験方法<sup>7)</sup>（Ru 気液接触試験装置及び上述した気相条件を扱える Ru 気相反応装置を用いた試験）を踏まえ、上述した気相条件下における Ru の移行挙

動及び化学吸収効果を把握するための試験を実施した。また、Ru の移行挙動に影響すると考えられるパラメータに着目して効果を分析した。

### (3) Cs 等の準揮発性物質の移行挙動の把握 (5 章)

既往の研究<sup>16)</sup>では準揮発性物質の移行挙動として、主に沸騰晩期段階から急激な気相移行が想定される揮発性 Ru に関する科学的・技術的知見を収集・蓄積した。一方で、仮に蒸発乾固事象が進展して「乾固後の温度上昇段階」まで達した場合には、Cs 化合物等が揮発し、気相へ移行する可能性が考えられることから、より高温条件下における Cs 化合物等の移行挙動を把握する必要がある。また、実施設での Cs 化合物等の気相移行挙動を把握するためには、実廃液の乾固物で想定される温度挙動を把握する必要がある。

以上を踏まえ、令和 3 年度に確認した試験方法<sup>7)</sup>(温度管理がそれぞれ可能な Cs 化合物等の揮発部と沈着部で構成した試験装置を用いた試験)を踏まえ、上述した Cs 化合物等の移行挙動を把握するための試験を実施した。また、乾固物の温度挙動を把握するために、既往の研究における解析モデルを改良した。

### 1.3 参考文献

- 1) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ,「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書」(2014).
- 2) 日本原子力研究開発機構,「平成 27 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2016).
- 3) 日本原子力研究開発機構,「平成 28 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2017).
- 4) 日本原子力研究開発機構,「平成 29 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2018).
- 5) 日本原子力研究開発機構,「平成 30 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2019).
- 6) 日本原子力研究開発機構,「平成 31 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2020).
- 7) 日本原子力研究開発機構,「令和 3 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」(2022).

## 2. 亜硝酸による Ru の気相移行抑制効果の把握

### 2.1. 概要

高レベル廃液等を貯留する貯槽等の「冷却機能喪失」による「蒸発乾固事象」は再処理施設の重大事故の一つである。その環境被曝上の評価において重要な反応の一つとして、沸騰高レベル廃液等からの Ru の揮発が考えられている。既往の研究<sup>4)</sup>により、コールド廃液では廃液の沸騰とほぼ同時に Ru の揮発が始まるが、ホット廃液では一定期間ないし一定条件に至るまで Ru の揮発が生じないと示唆される結果が得られている。また、CEA の研究<sup>8)</sup>でも同様の傾向が見られ、一定条件（温度：約 120℃、硝酸濃度：約 6N）に至るまで Ru の揮発が確認されないことが報告されている。このコールド廃液とホット廃液における Ru が揮発する挙動の差は、硝酸の放射線分解により生成する亜硝酸イオンの効果が原因であると考えられる。

既往の研究<sup>1,2)</sup>では亜硝酸イオン濃度及び加熱条件をパラメータとした試験を行い、亜硝酸イオンによる Ru の気相移行抑制効果を確認した。一方で、実施設での蒸発乾固の事象進展を想定した場合、濃縮や注水に伴う廃液中の硝酸及び金属イオン濃度の変動が想定されることから、硝酸及び金属イオン濃度をパラメータとした Ru の気相移行抑制効果を確認する必要がある。そのため、既往の研究で設定した条件よりも幅広い硝酸及び金属イオン濃度条件や廃液温度・加熱密度条件等を設定し試験を実施することで、廃液中の亜硝酸イオンによる Ru の気相移行抑制効果を定量的に確認すること（以下、「幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認」という。）が重要であると考えられる。そこで、令和 3 年度に確認した試験方法<sup>3)</sup>（加熱溶液中の亜硝酸イオン濃度を制御する試験装置を用いた Ru 移行挙動試験）を踏まえ、硝酸及び金属イオン濃度をパラメータとした Ru の気相移行抑制効果の確認を実施した（2.2 節）。また、これまでは、実条件として想定していた廃液の発熱密度が 5 W/L の条件における表面からの蒸気流速を模擬した条件となっており、実貯槽と試験体系の液深の違いから、500 W/L 以上の加熱密度下で試験を行っている。廃液中の亜硝酸イオンは硝酸や酸化性金属イオンによって NO<sub>2</sub> に酸化され気相へ放出されることが考えられる。したがって廃液中の亜硝酸イオンは、廃液の沸騰に伴う追い出し効果により減衰していくものと予想される。実廃液でのこの効果を確認するため、令和 3 年度において硝酸水溶液への加熱密度を極力低くした加熱試験を行ったが、水溶液からの放熱が大きく、加熱密度を十分低下させた条件下で沸騰させることができなかった。この結果を踏まえて、断熱性を高めた雰囲気内で溶液を加熱する工夫を行うことで、できるだけ低い加熱密度条件下で溶液を沸騰させ、亜硝酸イオンの追い出し効果を確認することとした。このような緩やかな（体積当たりの蒸気発生速度が小さい）沸騰条件を維持しつつ、亜硝酸イオン濃度の経時変化を定量する試験の実現性を確認するための予備的な試験を実施した（2.3 節）。

また、実廃液を想定した場合、硝酸の放射線分解によって亜硝酸イオンが生成する。実廃液中での亜硝酸イオン濃度の挙動を把握するためには、上述の亜硝酸イオン濃度の変化に加えて、この放射線分解による亜硝酸イオンの生成挙動を把握する必要がある。そこで、令



和 3 年度に確認した試験方法<sup>3)</sup>（放射線照射装置を用いた亜硝酸イオン濃度の挙動試験）を踏まえ、実廃液中での亜硝酸イオン濃度の挙動を把握するための試験を実施した（2.4 節）。

## 2.2. 幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認

### 2.2.1. 試験

#### 2.2.1.1. 試験条件

令和 3 年度の試験<sup>3)</sup>では、幅広い溶液条件下での Ru の気相移行抑制効果を確認するために必要な試験条件を検討し、検討した条件下での試験の実現性を確認するため、模擬廃液を加熱濃縮した試料を硝酸水溶液で希釈することにより調製した溶液試料（以下、「試験溶液」という）を用いた試験を実施した。その結果、試験溶液の模擬廃液に対する金属イオン濃度の割合（以下、「濃縮割合」という）が 2 倍の試験について、亜硝酸ナトリウムを添加することによる揮発性 Ru の移行抑制効果があると考えられる結果が得られた。また、廃液の濃縮割合が 3 倍までにおける Ru の気相移行抑制効果を確認する試験を実施できる見通しを得た。一方で、本試験で用いる試験溶液中における硝酸濃度については、試験中に減少していく結果となったことから、硝酸水溶液を連続的に添加する等の更なる工夫を検討する必要があることもわかった。これらの結果を踏まえて、上記の着目した因子をパラメータとした Ru の発生挙動を確認する試験を行い、沸騰継続により廃液の濃縮が進行した段階における亜硝酸イオンによる Ru の気相移行抑制効果を定量的に確認することを試みた。

使用した模擬廃液の組成は先行研究<sup>1)</sup>と同様に文献<sup>4)</sup>を参考に決定しており、その組成を表 2.1 に示す。また、表 2.2 に試験条件を示す。濃縮が進んだ条件を想定した試験を実施するため、目標とする試験溶液中における初期の硝酸濃度と金属イオン濃度をパラメータにすることにした。Run-Ru1, 2, 3 では濃縮割合を 2 倍に、Run-Ru4, 5 では濃縮割合を 3 倍にした試験溶液をそれぞれ使用した。亜硝酸イオン濃度をパラメータとした試験を実施することで、放出される揮発性 Ru への影響を確認した。Run-Ru1, 2, 3 では初期硝酸濃度が 4 mol/L であり、濃縮割合と同じく模擬廃液の 2 倍にしている。対して、Run-Ru4, 5 では初期硝酸濃度が 5 mol/L であり、濃縮割合と同様の模擬廃液の 3 倍にはしていない。これは、後述する 2.2.1.3(1)における模擬廃液の加熱濃縮試験及び令和 3 年度の同様の試験<sup>3)</sup>において、濃縮割合が 3 倍に到達する際の硝酸濃度が約 5 mol/L であったためこのように試験条件を決定した。

加熱条件は先行研究<sup>1)</sup>と同様に蒸気流速が 1.3 cm/s とする加熱量を目標とした。この蒸気流速 1.3 cm/s は、高レベル濃縮廃液の発熱密度が 5 W/L<sup>5)</sup>の場合に想定される、蒸発乾固事象の沸騰初期段階で貯槽内を蒸気が上昇する速度<sup>4)</sup>である。また、同様に発生した蒸気等移行させるために加熱容器内へ流入させる空気の流量を約 1 L/min とした。

表 2.1 使用した模擬廃液の組成

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

表 2.2 試験条件一覧

試験 No.	廃液の濃縮倍率	目標硝酸濃度	目標亜硝酸イオン濃度	蒸気流速	空気の流量
Run-Ru1	2 倍	4 mol/L	0.02 mol/L	1.3 cm/s	1 L/min
Run-Ru2			0.04 mol/L		
Run-Ru3			0.06 mol/L		
Run-Ru4	3 倍	5 mol/L	0.02 mol/L		
Run-Ru5			0.04 mol/L		

### 2.2.1.2. 試験装置

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

加熱容器には硝酸水溶液及び  $\text{NaNO}_2$  水溶液を添加するための配管が設けてあり、シリンジポンプ及びダイヤフラムポンプによって加熱中に硝酸水溶液及び硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ ) 水溶液を連続的に添加することで試験溶液中の硝酸及び亜硝酸イオン濃度を制御した。先行研究<sup>1)</sup>と同様に  $\text{NaNO}_2$  水溶液の添加による飛沫同伴量増加の影響を小さくするため、試験溶液の液面を 2 分割するための仕切りを設けた加熱容器を用いた。以下、2 分割された加熱容器内のうち、硝酸水溶液及び  $\text{NaNO}_2$  水溶液を添加する方を添加側、そうでない方を測定側と記す。この加熱容器の仕切り板は容器と一体となっており、容器の底面から高さ約 15 mm までは仕切り板がないため添加側と測定側がつながっている。このため、回転子を用い試験溶液を攪拌することにより添加側と測定側の間で亜硝酸イオンの移行を速やかに行い、かつ測定側の液面で  $\text{NaNO}_2$  水溶液を添加することによる気泡の発生を極力抑制した。また、試験溶液の温度を測定できるように熱電対を設置した。

加熱により発生した蒸気等は配管を通り回収容器内へと移行する。装置に供給する空気はシリカゲルにより乾燥させ、流量は流量計で測定した。回収液には 2 mol/L の水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) 水溶液を用いており、溶液条件をアルカリ性とすることで亜硝酸イオンの分解を防いでいる。また、回収液が高温になることによるガス捕集率の低下及び亜硝酸イオンの分解を防止するため、回収容器をチラー内に設置し水により冷却した。フィルタは加熱容器測定側から回収容器間の配管の途中に設置されており、飛沫同伴によって移行する金属元素を捕集した。これにより、回収液ではガスとして移行する水蒸気、硝酸蒸気、 $\text{NO}_x$ 、揮発性 Ru を捕集する。この際、加熱容器と回収容器間の配管での凝縮を防ぐため配管を約  $120^\circ\text{C}$  に加熱した。

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

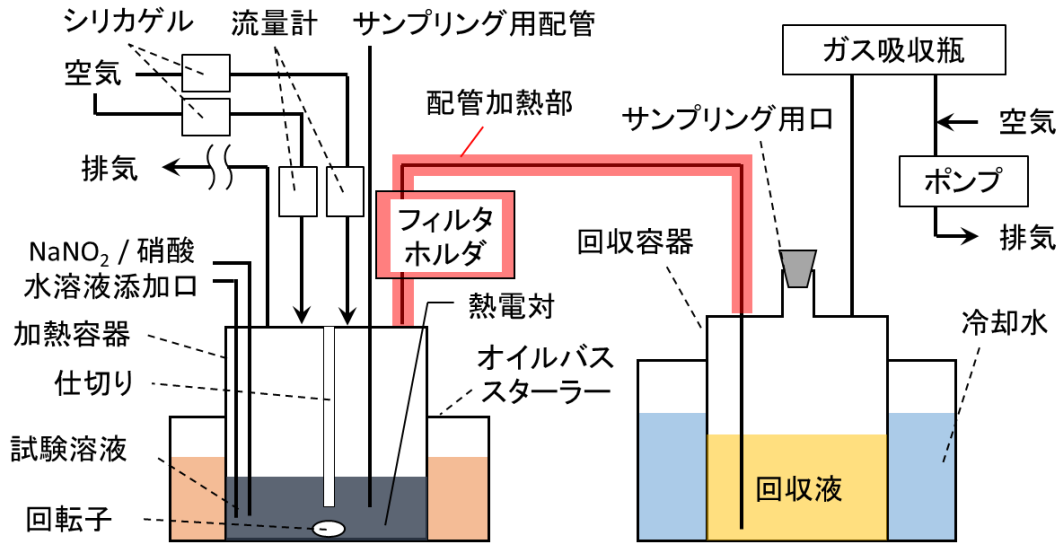


図 2.1 亜硝酸添加試験装置の概略図



図 2.2 使用した加熱容器の写真

表 2.3 亜硝酸添加試験における試験条件と装置の概要

試験溶液	模擬廃液を 2.1.2.3(1)に記載する方法で加熱濃縮等した。
回収液	2 mol/L の NaOH 水溶液を使用。
加熱容器	2.2.1.3(1) : 1000 mL セパラブルフラスコを使用。 2.2.1.3(2) : 内部に仕切りを設けた容器を使用。(図 2.2)
回収容器	回収液 500 mL を入れ、水を張ったチラー内に設置する。 1000 mL セパラブルフラスコを使用。
加熱機器	オイルバススターラー (アズワン製、EOS-200RD) を使用。
冷却機器	チラー (トーマス科学製、T-10L) を使用。水の温度は 10°C に設定。
配管	テフロンチューブ、又はシリコンチューブを使用。 加熱容器と回収容器間の配管はテフロンチューブを用い、配管外部からリボンヒータにより 120°C 程度に加熱。
フィルタ	直径 47 mm のシリカ濾紙 (ADVANTEC 製、QR-100) を使用。 PFA 製のフィルタホルダー (ADVANTEC 製、プラスチックホルダー PFA-47) を使用し、外部からリボンヒータにより 120°C 程度に加熱。
温度計測	熱電対を用いて試験溶液温度を測定。
加熱容器へ流入させる空気	流量計の測定値を各 0.5 L/min 程度 (添加側と測定側を合わせて約 1 L/min の流量) に調整。 流入させる空気はシリカゲルを通して乾燥。
添加用の NaNO <sub>2</sub> 水溶液	NaNO <sub>2</sub> 試薬 (和光純薬、又は富士フイルム和光純薬製) を超純水で適当な濃度に希釈して調製。 ダイアフラムポンプ (タクミナ製、スムーズフローポンプ Q-100-TT-P-S) を用いて試験溶液中に連続的に添加。
添加用の硝酸水溶液	濃硝酸試薬 (関東化学、又は富士フイルム和光純薬製) を超純水で適当な濃度に希釈して調製。 シリンジポンプ (アズワン製、SDPC-1) を用いて試験溶液中に連続的に添加。

### 2.2.1.3. 試験方法

#### (1) 試験溶液の調製

Ru の気相移行抑制効果の確認のための試験を行う前に、試験で使用する試験溶液を調製した。1000 mL セパラブルフラスコに模擬廃液を約 500 mL 入れ、金属イオン濃度が 4 倍程度を目標にしてオイルバスで加熱した。

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

#### (2) 試験溶液の加熱

(1)で調製した試験溶液 180 mL を入れた加熱容器をオイルバス内に、回収液 500 mL (2 mol/L NaOH 水溶液) を入れた回収容器をチラー内に設置した。冷却水の温度が約 10°C、配管加熱部の温度が約 120°C となった後ポンプを起動し、乾燥空気的气体流量を各 0.5 L/min 程度に調整し、オイルバスによる加熱を開始した。試験溶液の液量と硝酸濃度及び亜硝酸イオン濃度の制御のため、加熱開始 10min 後から NaNO<sub>2</sub> 水溶液の添加を、加熱開始 15min 後から硝酸水溶液の添加を開始した。

試験溶液の液量と硝酸濃度及び亜硝酸イオン濃度を制御するため、硝酸水溶液及び NaNO<sub>2</sub> 水溶液を連続的に添加した。すなわち、試験溶液の液量をおよそ一定に保つため、いずれの試験においても加熱により移行する蒸気量と同程度の量 (2.6 mL/min) となるように、NaNO<sub>2</sub> 水溶液を 1.8 mL/min 及び硝酸水溶液を 0.8 mL/min の流量で添加した。また、条件の異なる硝酸濃度及び亜硝酸イオン濃度を維持するために、各条件で適当な濃度の硝酸水溶液及び NaNO<sub>2</sub> 水溶液を用いることにより制御した。

加熱開始から約 20 分経過の時点で沸騰開始することから、試験開始 20 分後を 1 回目のサンプリング時間とし、20 分経過時以降から試験終了の 90 分経過の時点まで 5 分間隔で試験溶液と回収液を経時的にサンプリングした。サンプリングでは 1 回あたり試験溶液で 1 mL 程度、回収液で 6 mL 採取し、サンプル試料とした。

サンプリングした試験溶液のうち、0.1 mL を速やかに分取して 3.9 mL の 2 mol/L NaOH 水溶液と混合した。これは、亜硝酸イオンが酸性条件下では分解するため、液性をアルカリ性にするにより、測定までの亜硝酸イオン濃度の減少を防ぐためである。また、試験溶液を NaOH 水溶液と混合すると沈殿が生成するため、孔径 0.2 μm の PTFE フィルタでろ過を行うことによりろ液を回収し、亜硝酸イオン濃度測定用のサンプル試料とした。

#### 2.2.1.4. 分析方法

##### (1) 亜硝酸イオン濃度測定

亜硝酸イオン濃度の定量方法は、JIS 規格のナフチルエチレンジアミン吸光光度法（JIS K 0102 2013 43）に準じた。サンプル試料中の亜硝酸イオンをスルファニル酸と塩酸によりジアゾ化し、ナフチルエチレンジアミンとのカップリング反応によりアゾ化合物を生成させた。この生成物による約 540 nm における吸光度を UV-vis（島津製作所製、UV-2450）により測定した。

##### (2) 元素濃度測定

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

##### (3) 硝酸濃度測定

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



## 2.2.2. 結果と考察

### (1) 試験溶液の調製

模擬廃液を加熱濃縮した際における Ru, Cs 及び硝酸の濃度変化の一例を図 2.3 に示す。ここでそれぞれの濃度は、比較可能なように試験開始時点でのそれぞれの初期濃度で除することで規格化して示している。Cs は溶液調整中ほとんど廃液から放出しないと考えられるため、図 2.3 中に示した Cs の濃度変化は、廃液の濃縮割合の変化を意味しているものと考えられる。本試験では、濃縮割合が 4 倍以上まで到達したことを確認した。ただし、濃縮割合が 4 倍以上の濃縮廃液は粘度が高くなるため、サンプリングやピペットによる分取等の化学操作がやや難しくなり、各測定における定量性が低くなる可能性があると考えられた。

試験開始から約 90 分後までは金属イオンと硝酸の規格化した濃度は同様に推移したが、それ以降の金属イオン濃度が 2 倍程度から硝酸濃度の増加が比較的緩やかになり、180min と 210min の時点では約 5 mol/L となり、金属イオンよりも濃度の増加割合が低くなる傾向が見られた。これは廃液の濃縮が進むことで硝酸濃度が高くなり、硝酸や NO<sub>x</sub> の放出量が増加したことが原因と考えられる。

濃縮した廃液を回収した後、茶色の沈殿物が残存していた。その沈殿物を 2 mol/L の硝酸 25 mL で溶解させ、沈殿回収液とした。沈殿回収液の質量は 32.7 g であり、溶解に用いた硝酸水溶液の密度を 1.06 g/mL とすると、溶質である沈殿物の質量は 6.1 g であった。測定した沈殿回収液中の金属元素濃度と模擬廃液との比較を図 2.4 に示す。ICP-MS で沈殿回収液中の Ru、Cs、Zr 濃度を測定したところ、それぞれ、模擬廃液中の濃度に対して 41%、44%、46%とほぼ同程度の比率であったことから、沈殿中の各元素の組成比は、模擬廃液中の比と同等であると考えられる。沈殿物が模擬廃液中に含まれる金属成分の内何%に相当するのか検討した。ここで、沈殿物は乾燥した固体でないため、金属成分と水分に分けられると考えられる。表 2.1 の使用試薬の形態で金属塩が析出すると仮定すると、模擬廃液 1000 mL 中に存在する金属塩の質量は 271.2 g と計算される。さらに、沈殿物中の水分量を x [g]、かつ x [mL] (水の密度を 1 g/cm<sup>3</sup> と仮定して計算する) として、沈殿回収液では (25+x) mL に溶解した(6.1-x) g の金属成分が、1000 mL 中に溶解した 271.2 g の金属成分の 0.44 倍 (模擬廃液に対する沈殿回収液の Cs 濃度の割合) の濃度で存在していると仮定する。この場合、x は 2.8 g となり、沈殿した金属成分が 3.3 g に相当することとなる。以上より、沈殿物は廃液 500mL 中における 2.5%分の金属成分に相当すると考えられる。

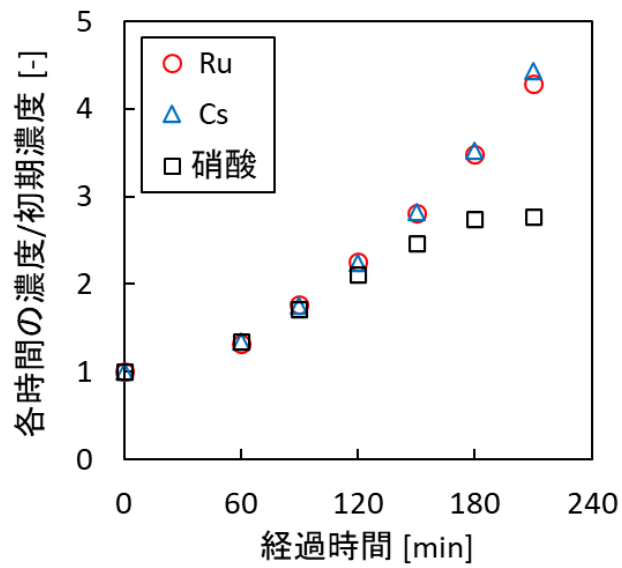


図 2.3 模擬廃液の加熱に伴う Ru, Cs 及び硝酸濃度の変化

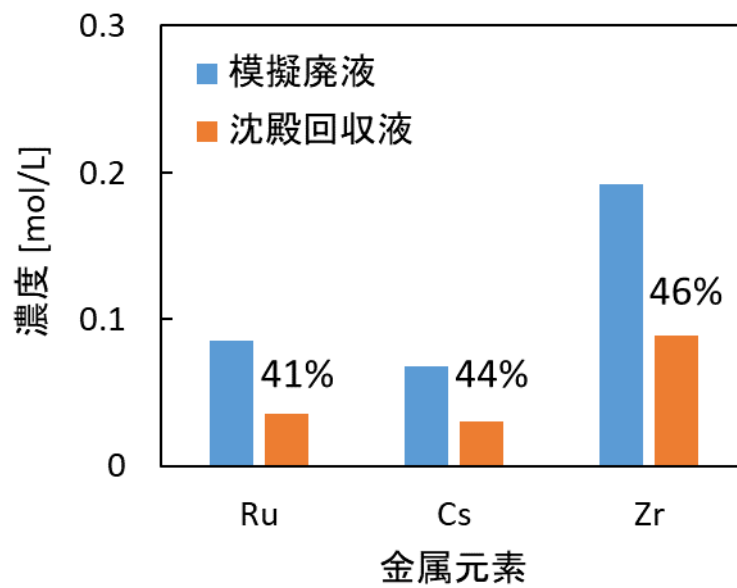


図 2.4 沈殿回収液中の金属元素濃度と模擬廃液との比較

## (2) 試験溶液の加熱

### 1) 試験溶液の加熱条件

各試験の試料溶液の温度履歴を図 2.5 に示す。硝酸及び金属イオン濃度が高くなることで沸点が上昇するため、Run-Ru1～3 と Run-Ru4～5 で沸点に到達するまでの時間が若干異なる傾向が見られた。沸騰後の温度は各試験でほぼ一定となった。

各試験について、添加した  $\text{NaNO}_2$  水溶液の濃度及び蒸気流速を表 2.4 に示す。蒸気流速は式(1)、(2)、(3)によって計算した。すなわち、式(1)で試験溶液中の  $C_s$  濃度とサンプリング量から試験溶液の液量を計算し、式(2)でその差分から移行液量を計算し、式(3)で移行液量を蒸気流速に換算している。ここで、蒸気流速は移行した溶液が全て水蒸気として移行したと仮定している。式(3)における移行する蒸気の温度は、温度履歴において 20～90min の間の平均値を用いており、これを表 2.4 中に温度として示した。計算に用いた  $C_s$  濃度については 2) に後述する。

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

$$L_n = V_{n-1} \cdot V_n + y_n \quad \text{式(2)}$$

$$u_n = \left( 22.4 \times \frac{273 + T}{273} \right) \frac{L_n}{A t_n} \quad \text{式(3)}$$

- $V_n$  : n 回目のサンプリング時における試験溶液の液量 [L]  
 $x_n$  : n 回目にサンプリングした試験溶液のサンプル量 [L]  
 $C_n$  : n 回目にサンプリングした試験溶液中の  $C_s$  濃度 [mol/L]  
 $L_n$  : n-1 回目から n 回目のサンプリングの間までの移行液量 [L]  
 $y_n$  : n-1 回目から n 回目のサンプリングの間に加熱試料に添加した水溶液液量 [L]  
 $u_n$  : n-1 回目から n 回目のサンプリングの間における蒸気流速 [cm/s]  
 $T$  : 移行する蒸気の温度 [°C]  
 $A$  : 試験溶液の液相と気相の表面積 [cm<sup>2</sup>]  
 $t_n$  : n-1 回目から n 回目のサンプリングまでの時間 [s]

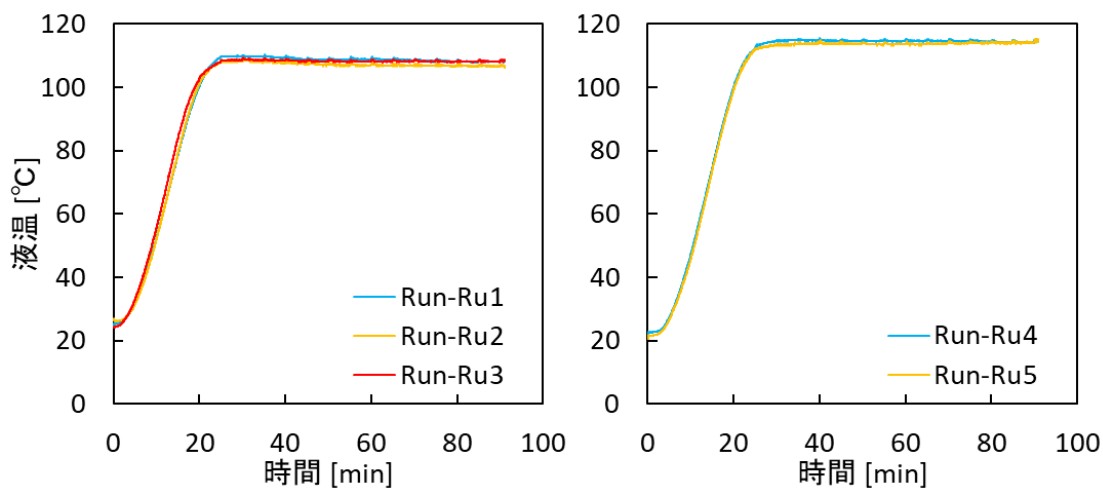


図 2.5 試験溶液の液温の温度履歴

表 2.4 実施した各試験の番号と条件一覧

試験 No.	目標濃度 [mol/L]		添加した水溶液の濃度 [mol/L]		温度 [°C]	蒸気流速 [cm/s]
	硝酸	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	硝酸	NaNO <sub>2</sub>		
Run-Ru1	4	0.02	1.5	10~20min: 1.9 20min~: 0.14	108.7	1.07
Run-Ru2		0.04	1.5	10~20min: 2.8 20min~: 0.29	107.2	1.30
Run-Ru3		0.06	5.0	10~20min: 4.3 20min~: 0.58	108.2	1.22
Run-Ru4	5	0.02	10.0	10~20min: 4.3 20min~: 0.58	114.1	1.42
Run-Ru5		0.04	13.1	10~20min: 7.2 20min~: 1.09	113.3	1.50

## 2) 試験溶液中の Cs, 硝酸, 亜硝酸イオン濃度の経時変化

加熱試料中の Cs 濃度の測定結果を図 2.6 に示す。開始時点で目標の Cs 濃度となっており、試験溶液調製において目標の金属イオン濃度に調製できていることが確認できた。また、Cs 濃度は時間経過で大きく変化せず、ほぼ一定の金属イオン濃度の条件下で試験が実施できていることが確認できた。

図 2.7 に試験溶液中の硝酸濃度を示す。硝酸水溶液を連続的に添加することにより、濃度を目的の濃度で維持できたことを確認した。図 2.8 に試験溶液中の亜硝酸イオン濃度を示す。Run-Ru3 はやや目標値より低くなったが、おおよそ目的の亜硝酸イオン濃度において試験が実施できていたことを確認した。表 2.4 で記したように、より亜硝酸イオン濃度が高い条件を維持するために多量の  $\text{NaNO}_2$  を添加する必要がある。特に Run-Ru4, 5 では目標の硝酸濃度が高く、硝酸の添加量も大きくする必要があったため、共に高濃度の溶液を試験溶液中に添加しており、特に Run-Ru5 では濃硝酸試薬を希釈せずに用いた。亜硝酸イオン濃度を高くしようとする場合、より高濃度の  $\text{NaNO}_2$  水溶液を添加する必要があるが、その場合更なる硝酸濃度の低下が予想されるため、Run-Ru5 の条件より高い硝酸又は亜硝酸イオン濃度を維持する試験の実施が困難である事が見込まれた。

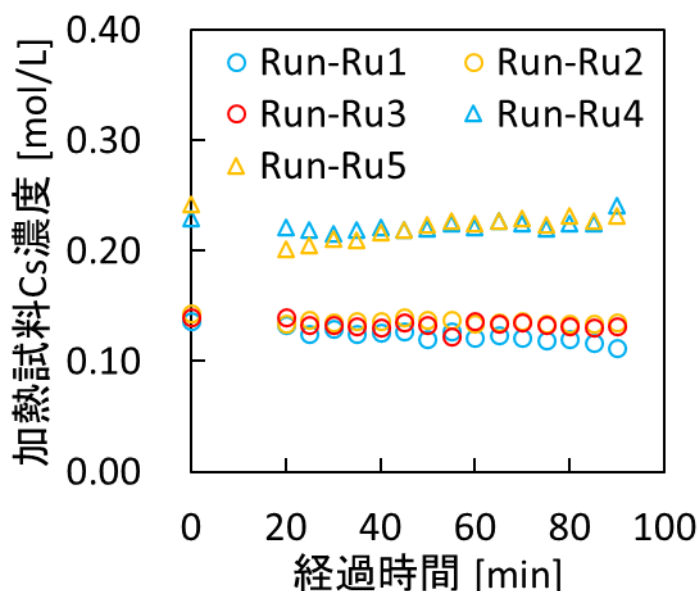


図 2.6 試験溶液中の Cs 濃度

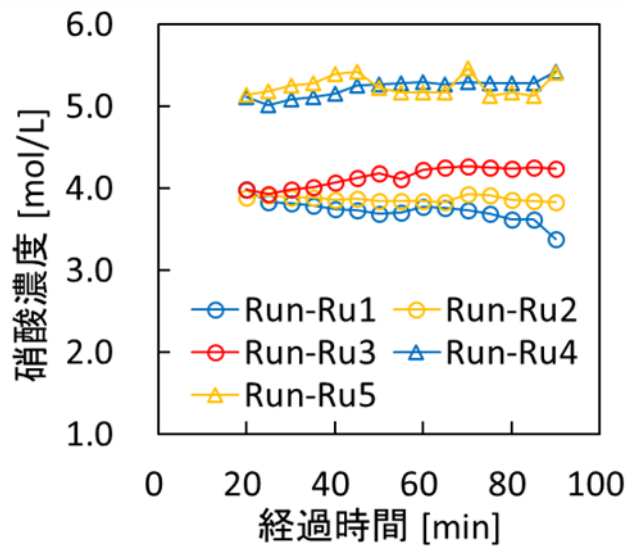


図 2.7 試験溶液中の硝酸濃度

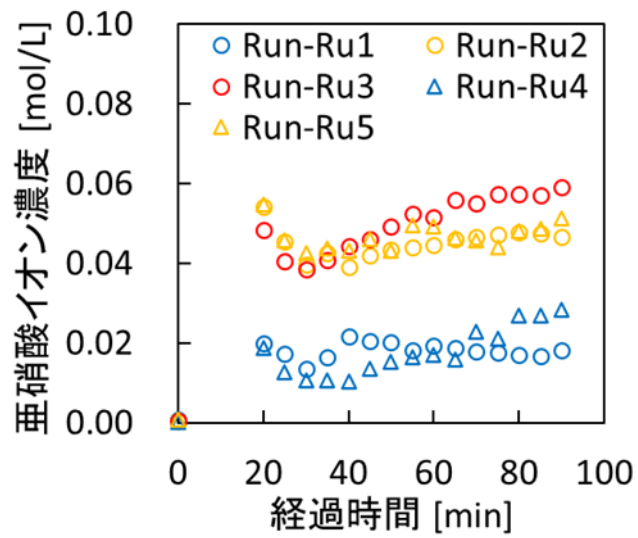


図 2.8 試験溶液中の亜硝酸イオン濃度

### 3) 揮発性 Ru の移行量

図 2.9 に測定側回収液に移行した揮発性 Ru 量を示す。Run-Ru1, 2 を比較すると、既存の研究<sup>1-3)</sup>で確認されたのと同様に亜硝酸イオン濃度が高くなることによる揮発性 Ru の移行抑制効果が確認された。しかし、Run-Ru3 では逆に揮発性 Ru の移行量が増加した。同様に、Run-Ru4, 5 を比較した場合でも亜硝酸イオン濃度が高い場合の方が揮発性 Ru の移行量が顕著に大きくなる結果が得られ、Run-Ru5 では Run-Ru4 より 1 桁大きい揮発性 Ru の移行を確認した。なお、試験溶液中の金属イオン濃度は異なっており、硝酸濃度が減少していく条件下ではあったものの、Run-Ru2 の結果は、硝酸及び亜硝酸イオン濃度条件が近い令和 3 年度に実施した Run2<sup>3)</sup>(硝酸濃度:約 3.4 mol/L、亜硝酸イオン濃度:約 0.03 mol/L) の揮発性 Ru の移行が小さくなる傾向と一致している。また、同じく硝酸濃度の減少は見られるが、濃縮割合が 2 倍程度である令和 3 年度に実施した Run4<sup>3)</sup>(硝酸濃度:約 3.5 mol/L、亜硝酸イオン濃度:約 0.006 mol/L) においても、亜硝酸ナトリウムを添加しない条件と比較して揮発性 Ru の移行が小さくなる傾向が確認されていた。

揮発性 Ru の移行量が比較的大きかった Run-Ru3, 4, 5 では、試験溶液中の硝酸濃度を目的の値で維持するために、目標とした濃度よりも高い濃度の硝酸を連続的に添加する必要があった。これらの試験において揮発性 Ru の移行量が大きかったことは、添加した硝酸濃度が高かったことが理由の一つと考えられる。添加した硝酸により亜硝酸イオンや硝酸ニトロシル Ru の酸化が促進されることが予想されるが、廃液中に存在する金属イオンの価数変化も引き起こされることが考えられる。揮発性 Ru の移行に対しては、これら金属イオンの酸化還元反応も関係する可能性があると考えられるため、様々な金属イオンが溶存している複雑な廃液ではなく、組成をより単純化した溶液系を用いた試験を実施する等の更なる工夫についても検討する必要があると考える。

図 2.10 に測定側回収液に移行した Cs 量を示す。Cs についてはいずれの試験でも有意に検出されず、移行していないことを確認した。このことから他の金属元素についても、飛沫同伴による回収液への移行はないと考えられる。

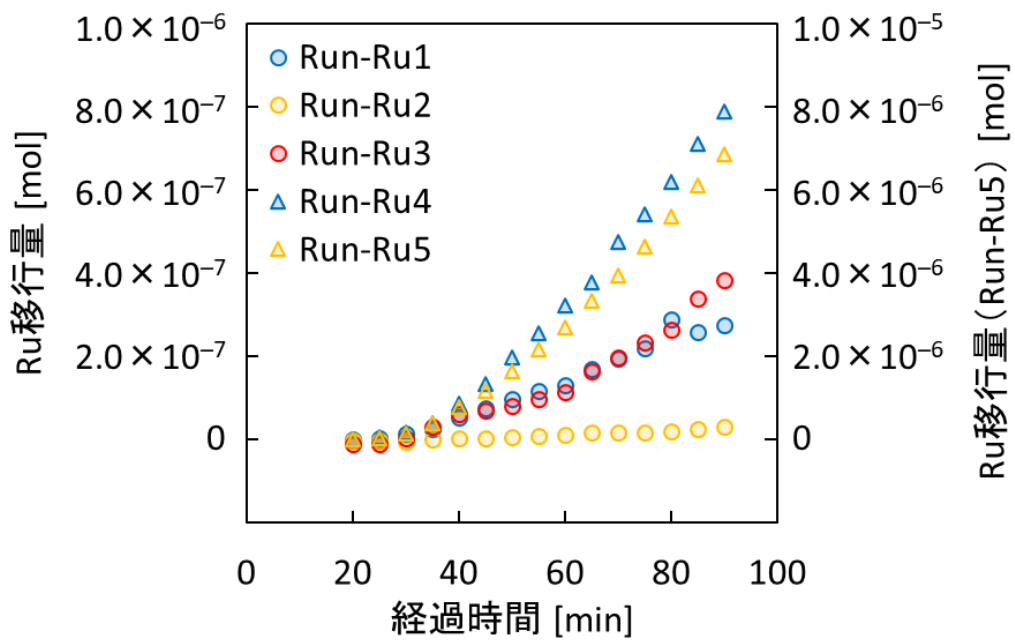


図 2.9 測定側回収液に移行した揮発性 Ru 量

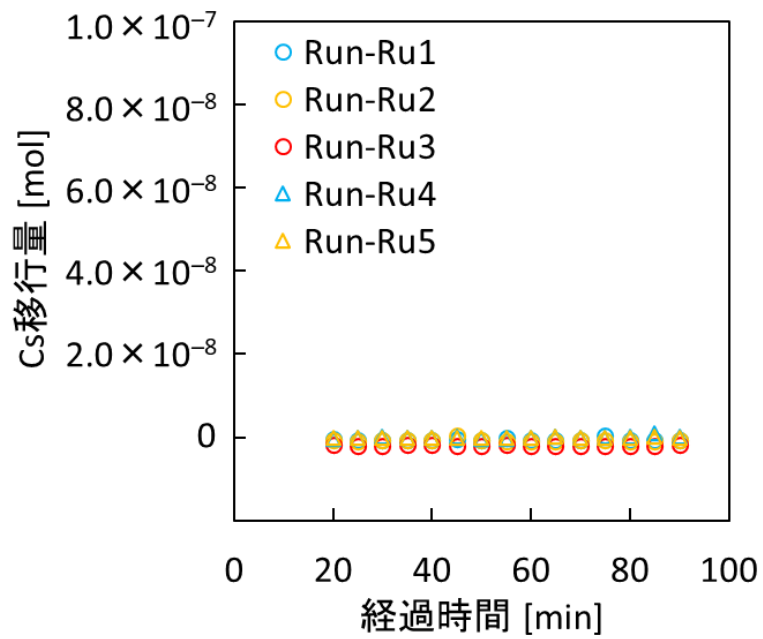


図 2.10 測定側回収液に移行した Cs 量



## 2.3. 実条件程度の加熱密度における試験の実施可能性

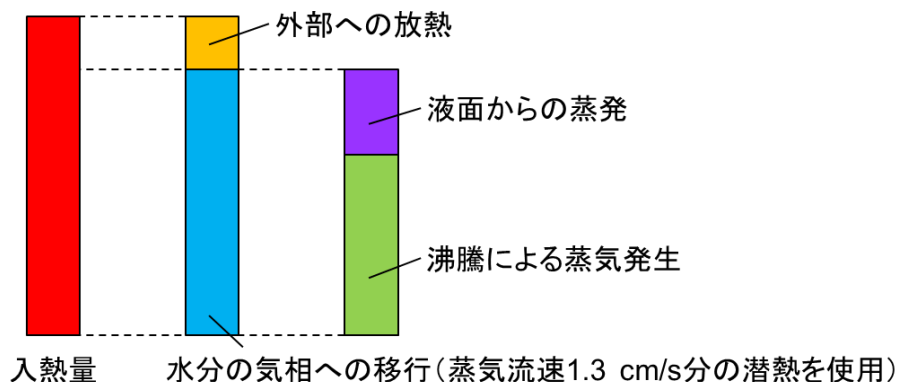
### 2.3.1. 試験

#### 2.3.1.1. 試験装置

##### (1) 設計における考え方

図 2.11 に溶液沸騰時における熱収支のイメージを示す。加熱による試料への入熱量は、主に『水分の気相への移行』のための潜熱として使用され、一部が『外部への放熱』として使用される（ここでは化学反応による影響は無視できると考える）。そして、蒸気発生については、『液面からの蒸発』と『沸騰による蒸気発生』に分けて考える。『液面からの蒸発』では、溶液が沸騰していない状態でも水分が温度や湿度条件により気相へ移行する際に潜熱として熱が使用される。『沸騰による蒸気発生』では、沸点に達している溶液に熱を加えることで、液体内部から気化が発生し潜熱として熱が使用される。蒸気流速を 1.3 cm/s としていた試験では、『水分の気相への移行』のために使用された潜熱が 500 W/L 以上であり、『液面からの蒸発』と『沸騰による蒸気発生』は分けられないものの、『沸騰による蒸気発生』が大きい条件であったと考えられる。本試験では入熱量を細かく調整し、『沸騰による蒸気発生』を小さい条件で制御することを目標としている。また、入熱量の調整のため、外部への放熱が小さくなるように試験系を設計した。

#### 【既存の試験(蒸気流速1.3 cm/s)】



#### 【今回の試験】

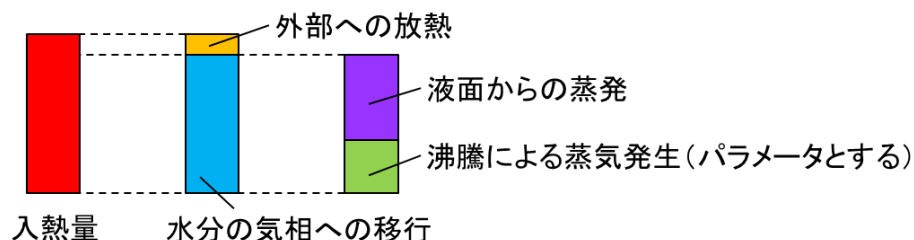


図 2.11 溶液沸騰時における熱収支のイメージ

## (2) 使用した試験系

図 2.12 に試験装置の概略図を、図 2.13 に恒温器内と蒸気トラップ部の外観を示す。より細かい加熱調整を行うため、溶液試料を入れた加熱容器（500mL セパラブルフラスコ）を恒温器（ヤマト科学、DKN402：上面部と側面部に各 1 か所ずつケーブル孔 ODK34 を追加）の内部に設置した。この際、試験中に沸騰しているかどうかを確認するため、恒温器外部から加熱容器内部が見えるようにしており、容器底面部から気泡の生成が観察された場合に沸騰が起こっているとした。恒温器の設定温度は溶液試料の沸点もしくはそれよりやや高い温度となるように設定することで加熱容器内部での凝縮を防ぎつつ外部への放熱が小さくなるようにした。溶液試料を加熱のため加熱容器下部のマットヒーターを用いた。加熱容器とマットヒーターの間に温調器制御用の熱電対を設置し、マットヒーターからの加熱は温調器を用いて制御した。溶液試料の攪拌のため加熱容器内部に攪拌子を入れ、スターラーをマットヒーター下部に設置した。加熱容器内で発生した蒸気を掃気するため、シリカゲルを通すことにより乾燥させた空気を流量計を通して加熱容器に流入させ、蒸気をチャラー内の不凍液に浸漬させた捕集容器でコールドトラップすることで蒸気を回収した。加熱容器には、試験中に溶液試料が濃縮しないように水溶液を供給するための給液ライン、及び、溶液試料中のサンプリングを実施するためサンプリングラインを設けた。

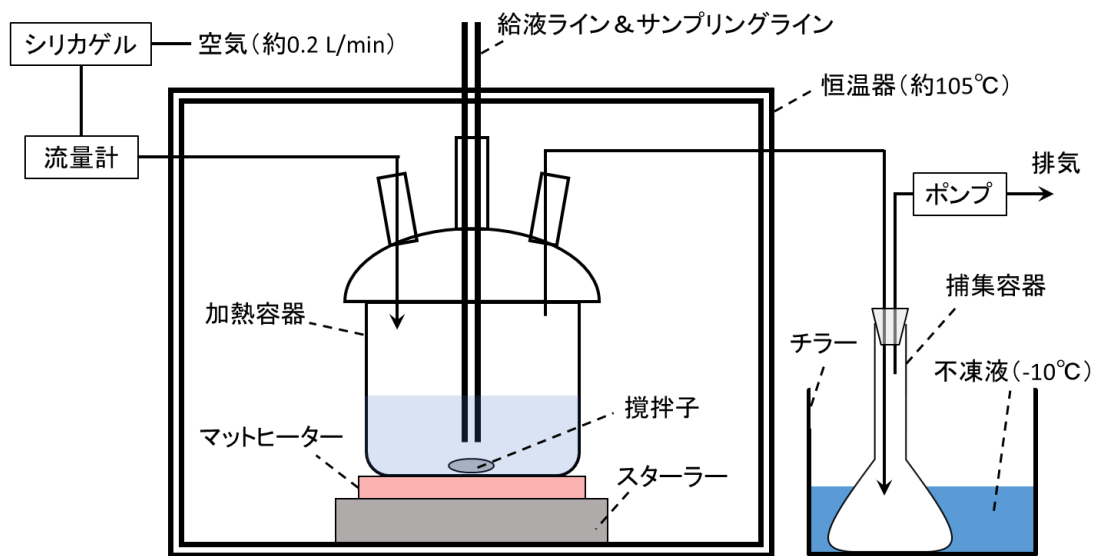


図 2.12 試験装置の概略図



図 2.13 恒温器内と蒸気トラップ部の外観

### 2.3.1.2. 試験方法

溶液試料として 2 mol/L の硝酸水溶液 200 mL を用い、予備試験及び性能確認のための試験を実施した。

#### (1) 予備試験

恒温槽の設定温度を 104℃とし、マットヒーターの設定温度を徐々に上げつつ昇温した。溶液が沸騰したらマットヒーターの設定温度を下げ、沸騰が止まる温度を確認した。再度マットヒーターの設定温度を上げ、沸騰が始まる設定温度を確認した。その後、捕集容器を交換し、5 分間の蒸気を捕集し、試験前後の重量を測定した。ただし、この予備試験では溶液試料への超純水を供給を実施しなかった。

#### (2) 性能確認試験

恒温槽の設定温度を 105℃とし、マットヒーターの加熱を調整しながら昇温した。液温が目標温度付近（102℃程度）に達したら、約 0.2 L/min で空気の流入を開始し、液量を一定に保つため 1.1 mL/min の速度で超純水の供給を開始した。その後、温度が安定したら 2 mol/L の NaNO<sub>2</sub> 水溶液を 5 mL 加えると同時に試験を開始した。

溶液の亜硝酸イオン濃度を測定するため、5 分ごとに溶液のサンプリングを実施した。サンプリングはシリンジを用い、1 回あたり約 1 mL 採取した。蒸気をトラップする捕集容器は 10 分ごとに交換し、試験前後の捕集容器の重量差を発生した蒸気の種類として、各時間における蒸気発生速度を計算した。

### 2.3.1.3. 分析方法

#### (1) 試料中の亜硝酸イオン濃度測定及び硝酸濃度測定

試料中の亜硝酸イオン及び硝酸の濃度は 2.2.1.4(1)及び 2.2.1.4(3)と同様の方法で測定した。ただし、硝酸濃度測定においては金属イオンを含む試料でないため、シュウ酸アンモニウムの添加及び Zr 濃度による補正は行っていない。

## 2.3.2. 結果と考察

### (1) 予備試験

予備試験における温度履歴を図 2.14 に示す。ただし、図中の時間 0 min の前から加熱を実施しており、その昇温中に硝酸の濃縮が進んだため、試料溶液の液温が 2 mol/L 硝酸水溶液の沸点より高くなった。

表 2.5 に予備試験の時系列を示す。予備試験において、マットヒーターが 210°C 設定では沸騰せず、213°C 設定で沸騰することを確認した。

数度の温度差で沸騰するか否かを観察できたことから、本試験における目標である、緩やかな沸騰を実現しうると考えられる結果を得た。また、5 分間の蒸気捕集で 4.67 g の水分が捕集容器で回収されたことから、沸騰を維持する最低限の蒸気発生速度は 56 g/hr 程度であると推測された。水の気化熱を用いて、溶液 200 mL 中における加熱密度として換算したところ、加熱密度は 180 W/L 程度であった。これらの値は、厳密には、図 2.11 に示した「液面からの蒸発」と「沸騰による蒸気発生」の両方の効果を含んだ値である。しかしながら、沸騰が生じるか否かの境界の温度での値であることから、「沸騰による蒸気発生」の寄与は「液面からの蒸発」の寄与よりも十分小さいとみなすことができると仮定することで、これらの値を、沸騰を維持する条件における「液面からの蒸発」のため使用される加熱密度と考えることとした。

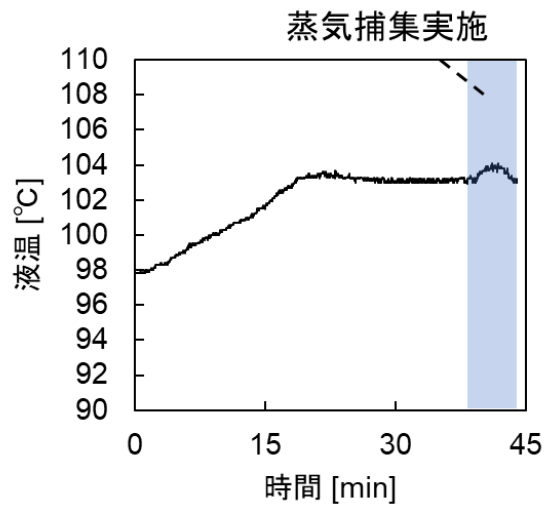


図 2.14 予備試験における温度履歴

表 2.5 予備試験の時系列

図 2.14 中の時間	確認、実施事項
19 min 頃	沸騰の開始を確認 (マットヒーター加熱設定温度 : 220°C)
25 min 頃	沸騰の停止を確認 (マットヒーター加熱設定温度 : 210°C)
33 min 頃	沸騰の開始を確認 (マットヒーター加熱設定温度 : 213°C)
39 min~44min 頃	捕集容器を交換し、蒸気の捕集を開始。

## (2) 性能確認試験

(1)において、加熱をコントロールすることで沸騰の激しさをある程度制御することができる見込みを得たことから、硝酸濃度を維持しつつ、蒸気発生速度とともに亜硝酸イオン濃度を測定が可能であるかの性能確認試験を実施した。

図 2.15 に溶液試料の温度履歴を示す。試験開始において  $\text{NaNO}_2$  水溶液を添加することにより、10min 経過時点まで測定温度が沸点を下回った。ただし、底面から加熱しているため、沸騰は継続していた。開始から終了までの平均温度は  $102^\circ\text{C}$  であった。図 2.16 に算出した蒸気発生速度を示す。10 分経過ごとに捕集容器を入れ替えたが、1 点目のサンプリングについては経過時間 1.5min から 10min までの 8.5 分間で回収した水分量から計算した。本試験の蒸気発生速度は、各時間における蒸気発生速度の平均値から計算した結果、65 g/hr 程度であった。これを水の潜熱を用いて、溶液 200 mL 中における加熱密度に換算したところ、本試験の加熱密度は 210 W/L 程度であった。予備試験から、沸騰を維持する条件における「液面からの蒸発」のため使用される加熱密度は 180 W/L と考えられたことから、沸騰による蒸気発生に加熱密度としては約 30 W/L 相当の熱量が使用されたと推定できる。これは実条件で想定される最も激しい沸騰条件 (5 W/L の熱量が全て沸騰の潜熱として使用) より 6 倍程度加熱密度が大きい条件であるが、蒸气流速を 1.3 cm/s としていた試験に比べて緩やかな沸騰条件を実現できた。図 2.17 に溶液試料中の硝酸濃度を示す。硝酸濃度は初期の 2 mol/L 程度で維持されていた。本試験では液量とともに硝酸濃度は一定であった。図 2.18 に溶液試料中の亜硝酸イオン濃度を示す。亜硝酸イオン濃度を経時的に測定することが可能であることを確認した。

以上より、加熱密度を制御した試験を実施し、既存の試験より緩やかな沸騰条件において亜硝酸イオン濃度変化を測定することが可能であることが見込まれた。

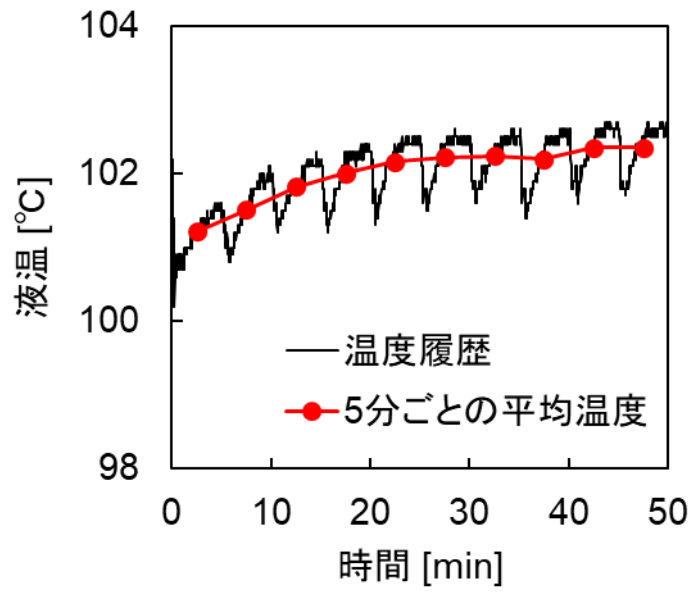


図 2.15 試料溶液の温度履歴

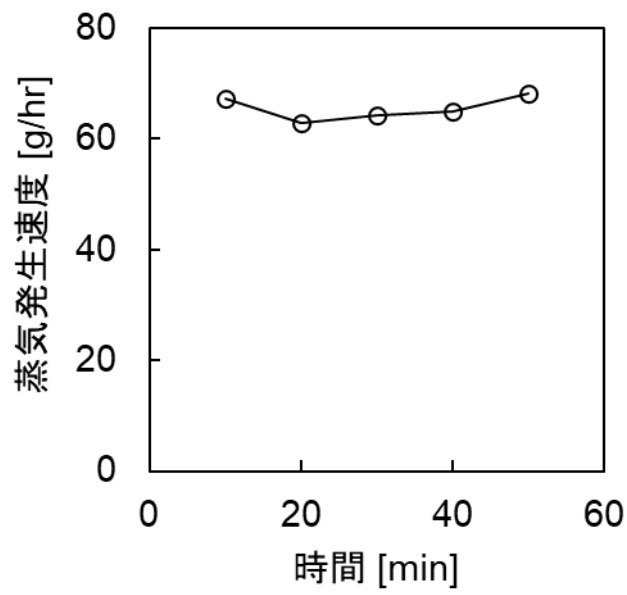


図 2.16 試料溶液からの蒸気発生速度



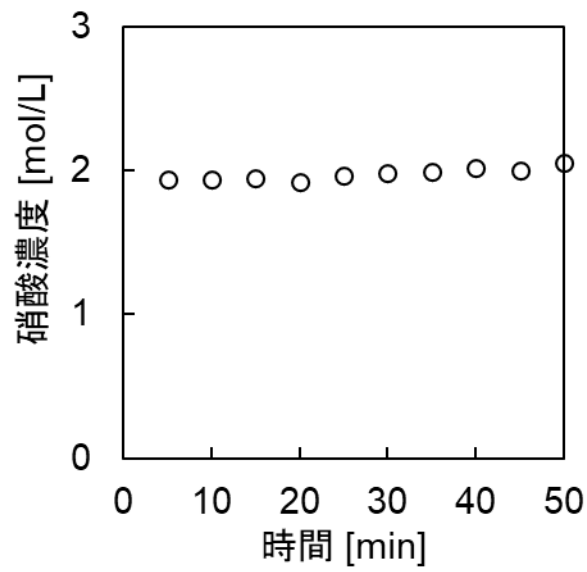


図 2.17 試料溶液中の硝酸濃度

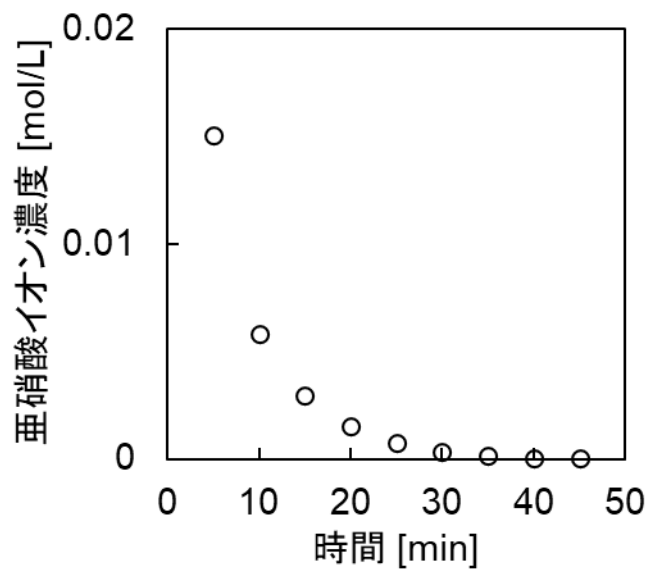


図 2.18 試料溶液中の亜硝酸イオン濃度

## 2.4. 実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価

### 2.4.1. 試験

#### 2.4.1.1. 試験条件

令和3年度に実施した予備的な試験<sup>3)</sup>では、放射線照射下での亜硝酸イオンの生成挙動に対しては、照射試料中の硝酸濃度のみならず金属イオン濃度も影響することが示唆される結果を得た。そこで、照射試料中の硝酸及び金属硝酸塩からの寄与を合算した全硝酸イオン（以下、「全硝酸イオン」という）濃度に着目した照射試験を行うこととした。全硝酸イオン濃度を一定としたうえでパラメータとし、全硝酸イオンに対する金属硝酸塩及び硝酸の寄与の割合を変化させた条件下で照射試験を行うことで、亜硝酸生成挙動に対する硝酸及び金属イオンの影響を検討した。この他の条件としては、硝酸濃度もしくは全硝酸イオン濃度、金属イオン濃度をパラメータとして、照射前後の亜硝酸イオン濃度から放射線分解による亜硝酸イオンの生成量に対する硝酸濃度及び金属イオン濃度の影響の評価を行った。

照射前後の亜硝酸イオン濃度を有意に測定するため、1試験あたりの照射時間は令和3年度の試験<sup>3)</sup>と同様の4時間とし、再現性を確認するとともに、金属イオン濃度が3倍濃縮の条件を加えて試験結果の拡充を図った。試験条件を表2.6、2.7に示す。Run-Ir1～4では硝酸濃度を、Run-Ir5～7では全硝酸イオン濃度をパラメータを設定する基準とした。Run-Ir8では対照試料として、全硝酸イオン濃度が同程度の硝酸水溶液を照射試料として同様に試験を実施した。模擬廃液の全硝酸イオン濃度は、硝酸濃度に硝酸塩由来の硝酸イオン濃度となる。表2.1に示した模擬廃液の組成において、各元素における（使用試薬の化学形に含まれるNO<sub>3</sub>分子の数）×（元素の濃度）を積算した結果が約4.35 mol/Lであることから、模擬廃液中に約2.35 mol/Lの硝酸塩由来の硝酸イオンが存在していると考えられる。

また、クロム線量計<sup>9)</sup>（0.06 mmol/L K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を含む0.4 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液）を照射試料として用い、照射試料への吸収線量率を測定した。

表 2.6 試験条件 (Ir1~4)

試験 No.	照射試料の組成		
	硝酸塩由来の硝酸イオン濃度 【金属イオン濃度※1】	硝酸濃度 [mol/L]	全硝酸イオン濃度※2 [mol/L]
Run-Ir1	約 1.2 mol/L 【1/2 倍 (希釈)】	1	2.2
		2	3.2
		3	4.2
		4	5.2
		5	6.2
		6	7.2
Run-Ir2	約 2.4 mol/L 【1 倍】	2	4.4
		3	5.4
		4	6.4
		5	7.4
		6	8.4
Run-Ir3	約 4.7 mol/L 【2 倍 (濃縮)】	4	8.7
		5	9.7
		6	10.7
Run-Ir4	約 7.1 mol/L 【3 倍 (濃縮)】	5	12.1
		6	13.1

※1 模擬廃液に対する希釈あるいは濃縮割合

表 2.7 試験条件 (Ir5~8)

試験 No.	照射試料の組成		
	硝酸塩由来の硝酸イオン濃度 【金属イオン濃度※1】	硝酸濃度 [mol/L]	全硝酸イオン濃度※2 [mol/L]
Run-Ir5	約 1.2 mol/L 【1/2 倍 (希釈)】	2.8	4
		3.8	5
		4.8	6
		5.8	7
		6.8	8
Run-Ir6	約 2.4 mol/L 【1 倍】	2.6	5
		3.6	6
		4.6	7
		5.6	8
		6.6	9
		7.6	10
Run-Ir7	約 4.7 mol/L 【2 倍 (濃縮)】	8.6	11
		4.3	9
		5.3	10
Run-Ir8	0 mol/L 【(硝酸水溶液)】	6.3	11
		4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11	

※1 模擬廃液に対する希釈あるいは濃縮割合

※2 金属硝酸塩及び硝酸からの寄与を合計した目標濃度

実廃液における廃液中の亜硝酸イオン濃度を評価するためには、①放射線分解による生成（本事業での照射試験にて検討）、②NO<sub>x</sub>としての気相への移行による減少、③廃液中での硝酸イオン等との平衡反応による効果、等の機構をそれぞれモデル化し連立する必要があると考えられる。②については、沸騰状態等を考慮した廃液からのNO<sub>x</sub>の気相への追い出し効果を把握する必要がある、廃液への加熱密度と廃液表面からの蒸気流速を実廃液条件に合わせるとともに、これらをパラメータとした開放系（あるいは減圧系）での試験を行う必要があると考えられる。今後、2.3節で記載した加熱密度を調整可能な体系等において実施を検討していく予定である。③については、従来報告されている硝酸イオンと亜硝酸イオンとの平衡反応等、溶液中で生じる化学反応式を連立することで評価することを考えている。本事業で実施する照射試験では、②の効果と分離するため密閉系での試験を行うこととした。本試験における放射線分解による亜硝酸イオンの生成量は、NO<sub>x</sub>としての放出が少ない分、開放系の条件よりも高めに測定されることが予想される。NO<sub>x</sub>としての気相への追い出し効果を確認する試験から得られる亜硝酸イオンの減少の寄与を補正することで、廃液の放射線分解による亜硝酸イオンの生成挙動を評価することを考えている。

### 2.4.1.2. 試験装置

図 2.19 に示す Co-60 ガンマ線照射装置を用いた。図 2.20 中の試料容器を対象として照射される。

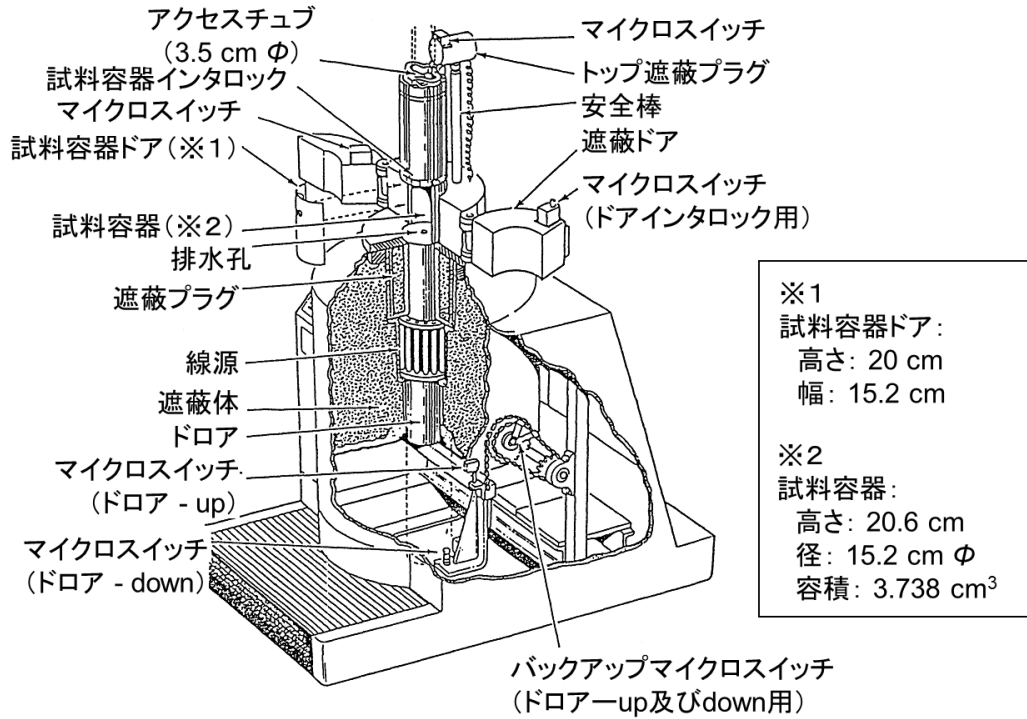


図 2.19 Co-60 ガンマ線照射装置の概略図

### 2.4.1.3. 試験方法

2.2.2(1)と同様に、加熱濃縮することで作成した濃縮廃液を硝酸水溶液で目的の硝酸濃度及び金属イオン濃度になるように適当な濃度の硝酸水溶液により希釈することで試料を調製した。ただし、Run-Ir8については模擬廃液を使用しないため硝酸水溶液を用いた。

照射試料 10 mL を 20mL ガラスバイアルに添加し、図 2.20 に示すようにバイアル固定器具に設置し、Co-60 ガンマ線照射装置に設置した。使用したバイアル固定器具は直径 15 cm であり、Co-60 ガンマ線照射装置の試料容器直径 15.2 cm に合わせて作成したもので、設置時の位置ずれが小さくなるようにしている。試験では硝酸濃度の異なる複数の照射試料に対してまとめて照射を行う。バイアル固定器具にはバイアルを設置可能なポケットが 8 か所あり、照射試料が 7 本以下となる場合には空のポケットに水 10 mL が入った 20mL ガラスバイアルをダミーとして設置した。

Cr 線量計を除く照射試料について、照射後に 0.5 mL を速やかに分取して 9.5 mL の 2 mol/L NaOH 水溶液と混合した。その後、孔径 0.2  $\mu\text{m}$  の PTFE フィルタでろ過を行うことにより亜硝酸イオン濃度測定用のサンプル試料とした。これは 2.2.1.3 と同様に、亜硝酸イオン濃度の減少を防ぎ、沈殿を取り除くためである。

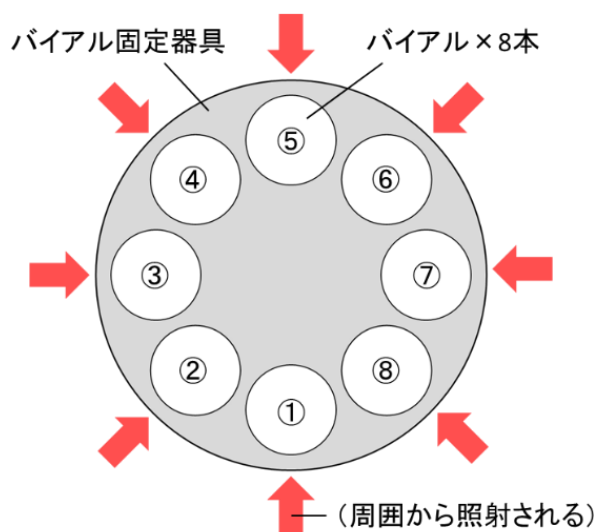


図 2.20 照射体系の概略（上から見た図）

#### 2.4.1.4. 分析方法

##### (1) 照射試料中の亜硝酸イオン及び元素並びに硝酸濃度測定

照射試料中の亜硝酸イオン及び元素 (Ru, Cs, Zr) 並びに硝酸の濃度はそれぞれ、2.2.2.4(1) 及び 2.2.1.4(2)並びに 2.2.1.4(3)と同様の方法で測定した。

##### (2) 吸収線量率測定

照射前後のクロム線量計の 350 nm における吸光度を UV-vis (島津製作所製、UV-2450) により測定した。20°Cにおける 0.4 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中の二クロム酸の照射による減少 G 値が 0.413 個/100eV<sup>9)</sup>であることから、使用したクロム線量計の密度を 1.02 g/mL、照射前の二クロム酸濃度を 0.6 mmol/L として、照射前の吸光度に対する照射後の吸光度の比から減少した二クロム酸濃度を計算した。

##### (3) 全硝酸イオン濃度測定

目標の値に照射試料を調製できているかを確認するため、全硝酸イオン濃度を定量方法は JIS 規格の銅・カドミウムカラム還元・ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (JIS K 0102 2013 43.2.3) に準じた方法で測定した。この方法は溶液中に存在する硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元し、亜硝酸イオンとして定量する方法である。そのため、サンプル試料を適度に希釈調製した測定用試料を銅・カドミウムカラムに通した後(1)と同様に亜硝酸イオン濃度を測定し、得られた濃度から亜硝酸イオン濃度を差し引くことでサンプル試料中に存在する全硝酸イオン濃度とした。

## 2.4.2. 結果と考察

表 2.8 にクロム線量計での吸収線量率を示す。照射試料の吸収線量率は平均して約 1.2 kGy/hr であり、位置ごとの差は小さいことを確認した。このため 1 回の試験において、各サンプルへの吸収線量は同程度であると考えられた。

表 2.9, 10 に照射試料中における濃縮割合, 硝酸, 全硝酸イオン, 亜硝酸イオン濃度のデータを、図 2.21 に照射による亜硝酸イオン濃度の増加分を示す。硝酸水溶液を照射試料とした場合 (Run-Ir8) では、硝酸 (又は全硝酸イオン) 濃度が高くなるほど亜硝酸イオン濃度の増加分が大きくなった。それに対し、Run-Ir1~7 の試験において、全体的に金属イオン濃度及び硝酸 (又は全硝酸イオン) 濃度が高くなると亜硝酸イオン濃度の増加分がやや小さくなる傾向が見られた。一方で、おおよそ同様の亜硝酸イオン濃度の上昇が見られたことから、金属イオン濃度が一定以上の濃度で存在する条件では、金属イオン濃度及び硝酸 (又は全硝酸イオン) 濃度の影響は小さい可能性が考えられる。また、この傾向は令和 3 年度における試験<sup>3)</sup> (Run6・8) と同様の傾向であり、亜硝酸イオン濃度の増加分も  $5 \times 10^{-4}$  程度と同程度であった。このことから、本試験における亜硝酸イオン濃度の増加の測定方法は再現性のあるものと考えられる。

金属硝酸塩に付随する硝酸イオンが放射線分解による亜硝酸生成に影響すると考え、全硝酸イオン濃度として整理できるかどうかについて検討したが、今回測定した結果では金属イオン濃度及び硝酸濃度 (又は全硝酸イオン) による顕著な影響は見られず、どちらの整理方法でも差は無いと考えられた。

ただし、今回の試験では照射時間 (照射線量) をパラメータとした試験を実施していないため、今後調査する必要があると考えられる。また、模擬廃液原液の亜硝酸イオン濃度の増加分が大きくなった点について、原因は調査中であるが、初期亜硝酸濃度が高いことが原因の一つとして考えられる。

表 2.8 クロム線量計での吸収線量率

位置 (図 2.20)	吸収線量率 [kGy/hr]
①	1.20
②	1.20
③	1.21
④	1.22
⑤	1.22
⑥	1.22
⑦	1.20
⑧	1.20



表2.9 照射試料中における濃縮割合, 硝酸, 全硝酸イオン, 亜硝酸イオン濃度 (lr1~4)

試料 No.	濃縮割合 [-]	硝酸濃度 [mol/L]		全硝酸イオン濃度 [mol/L]		亜硝酸イオン濃度 [mol/L]		
		目標値	実測値	計算値	実測値	照射前	照射後	増加分
Run-lr1-1	1/2	1.0	1.0	2.2	- ※1	2.7 × 10 <sup>-5</sup>	6.0 × 10 <sup>-4</sup>	5.7 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr1-2	1/2	2.0	2.0	3.2	- ※1	3.8 × 10 <sup>-5</sup>	7.8 × 10 <sup>-4</sup>	7.4 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr1-3	1/2	3.0	3.0	4.2	- ※1	5.4 × 10 <sup>-5</sup>	8.4 × 10 <sup>-4</sup>	7.9 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr1-4	1/2	4.0	4.1	5.2	- ※1	6.9 × 10 <sup>-5</sup>	7.6 × 10 <sup>-4</sup>	6.9 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr1-5	1/2	5.0	5.1	6.2	- ※1	5.4 × 10 <sup>-5</sup>	6.6 × 10 <sup>-4</sup>	6.1 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr1-6	1/2	6.0	6.1	7.2	- ※1	6.4 × 10 <sup>-5</sup>	5.9 × 10 <sup>-4</sup>	5.3 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr2-1	1	1.7	1.7	4.1	- ※1	6.6 × 10 <sup>-5</sup>	7.1 × 10 <sup>-4</sup>	6.4 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr2-2	1	2.0	2.0	4.4	- ※1	7.1 × 10 <sup>-5</sup>	7.2 × 10 <sup>-4</sup>	6.5 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr2-3	1	3.0	3.0	5.4	- ※1	1.1 × 10 <sup>-4</sup>	6.8 × 10 <sup>-4</sup>	5.7 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr2-4	1	4.0	4.0	6.4	- ※1	1.6 × 10 <sup>-4</sup>	6.9 × 10 <sup>-4</sup>	5.3 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr2-5	1	5.0	5.1	7.4	- ※1	7.5 × 10 <sup>-5</sup>	6.5 × 10 <sup>-4</sup>	5.8 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr2-6	1	6.0	6.1	8.4	- ※1	1.0 × 10 <sup>-4</sup>	6.0 × 10 <sup>-4</sup>	5.0 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr2-7 (模擬廃液原液)	1	2.0	1.9	4.4	- ※1	4.2 × 10 <sup>-3</sup>	6.3 × 10 <sup>-3</sup>	2.1 × 10 <sup>-3</sup>
Run-lr3-1	2	3.3	3.5	8.0	- ※1	1.4 × 10 <sup>-4</sup>	8.3 × 10 <sup>-4</sup>	6.9 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr3-2	2	4.0	4.2	8.7	- ※1	1.2 × 10 <sup>-4</sup>	7.8 × 10 <sup>-4</sup>	6.6 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr3-3	2	5.0	5.2	9.7	- ※1	1.8 × 10 <sup>-4</sup>	8.0 × 10 <sup>-4</sup>	6.2 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr3-4	2	6.0	6.2	10.7	- ※1	1.9 × 10 <sup>-4</sup>	8.2 × 10 <sup>-4</sup>	6.3 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr4-1	3	5.0	5.5	12.1	- ※1	3.4 × 10 <sup>-4</sup>	7.7 × 10 <sup>-4</sup>	4.4 × 10 <sup>-4</sup>
Run-lr4-2	3	6.0	6.1	13.1	- ※1	2.6 × 10 <sup>-4</sup>	7.6 × 10 <sup>-4</sup>	5.0 × 10 <sup>-4</sup>

※1：硝酸濃度を基準とするため全硝酸イオン濃度の測定なし

表2.10 照射試料中における濃縮割合,硝酸,全硝酸イオン,亜硝酸イオン濃度 (r5~8)

試料 No.	濃縮割合 [-]	硝酸濃度 [mol/L]		全硝酸イオン濃度 [mol/L]		亜硝酸イオン濃度 [mol/L]		
		計算値	実測値	目標値	実測値	照射前	照射後	増加分
Run-Ir5-1	1/2	2.8	2.8	4.0	3.8	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$9.6 \times 10^{-4}$
Run-Ir5-2	1/2	3.8	3.9	5.0	4.9	$1.4 \times 10^{-4}$	$9.6 \times 10^{-4}$	$8.2 \times 10^{-4}$
Run-Ir5-3	1/2	4.8	4.9	6.0	6.0	$1.5 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$6.5 \times 10^{-4}$
Run-Ir5-4	1/2	5.8	6.0	7.0	7.2	$9.8 \times 10^{-5}$	$7.6 \times 10^{-4}$	$6.7 \times 10^{-4}$
Run-Ir5-5	1/2	6.8	7.0	8.0	8.4	$9.3 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$
Run-Ir5-6	1/2	7.8	8.0	9.0	9.3	$8.8 \times 10^{-5}$	$7.4 \times 10^{-4}$	$6.5 \times 10^{-4}$
Run-Ir5-7	1/2	8.8	9.1	10.0	10.4	$9.3 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-4}$	$6.6 \times 10^{-4}$
Run-Ir6-1	1	2.6	2.2	5.0	4.7	$4.0 \times 10^{-5}$	$7.3 \times 10^{-4}$	$6.9 \times 10^{-4}$
Run-Ir6-2	1	3.6	3.3	6.0	5.8	$4.0 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-4}$	$6.1 \times 10^{-4}$
Run-Ir6-3	1	4.6	4.3	7.0	6.9	$4.5 \times 10^{-5}$	$6.4 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$
Run-Ir6-4	1	5.6	5.3	8.0	7.9	$5.6 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-4}$
Run-Ir6-5	1	6.6	6.3	9.0	9.0	$6.1 \times 10^{-5}$	$6.4 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^{-4}$
Run-Ir6-6	1	7.6	7.4	10.0	10.0	$1.1 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-4}$	$7.3 \times 10^{-4}$
Run-Ir6-7	1	8.6	8.4	11.0	11.1	$1.0 \times 10^{-4}$	$6.4 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-4}$
Run-Ir7-1	2	4.3	4.4	9.0	8.9	$4.8 \times 10^{-5}$	$7.6 \times 10^{-4}$	$7.1 \times 10^{-4}$
Run-Ir7-2	2	5.3	5.5	10.0	9.9	$8.1 \times 10^{-5}$	$6.4 \times 10^{-4}$	$5.6 \times 10^{-4}$
Run-Ir7-3	2	6.3	6.6	11.0	11.0	$8.1 \times 10^{-5}$	$6.1 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-4}$
Run-Ir8-1	0	4.0	3.9	4.0	- ※1	$5.6 \times 10^{-6}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$
Run-Ir8-2	0	5.0	4.9	5.0	- ※1	$8.2 \times 10^{-6}$	$5.2 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-4}$
Run-Ir8-3	0	6.0	6.0	6.0	- ※1	$5.6 \times 10^{-6}$	$5.9 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^{-4}$
Run-Ir8-4	0	7.0	6.8	7.0	- ※1	$5.6 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-4}$	$6.4 \times 10^{-4}$
Run-Ir8-5	0	8.0	7.9	8.0	- ※1	$5.6 \times 10^{-6}$	$7.0 \times 10^{-4}$	$6.9 \times 10^{-4}$
Run-Ir8-6	0	9.0	8.9	9.0	- ※1	$8.2 \times 10^{-6}$	$7.5 \times 10^{-4}$	$7.4 \times 10^{-4}$
Run-Ir8-7	0	10.0	9.9	10.0	- ※1	$5.6 \times 10^{-6}$	$7.9 \times 10^{-4}$	$7.9 \times 10^{-4}$
Run-Ir8-8	0	11.0	10.9	11.0	- ※1	$5.6 \times 10^{-6}$	$8.3 \times 10^{-4}$	$8.3 \times 10^{-4}$

※1：硝酸水溶液のため全硝酸イオン濃度の測定なし

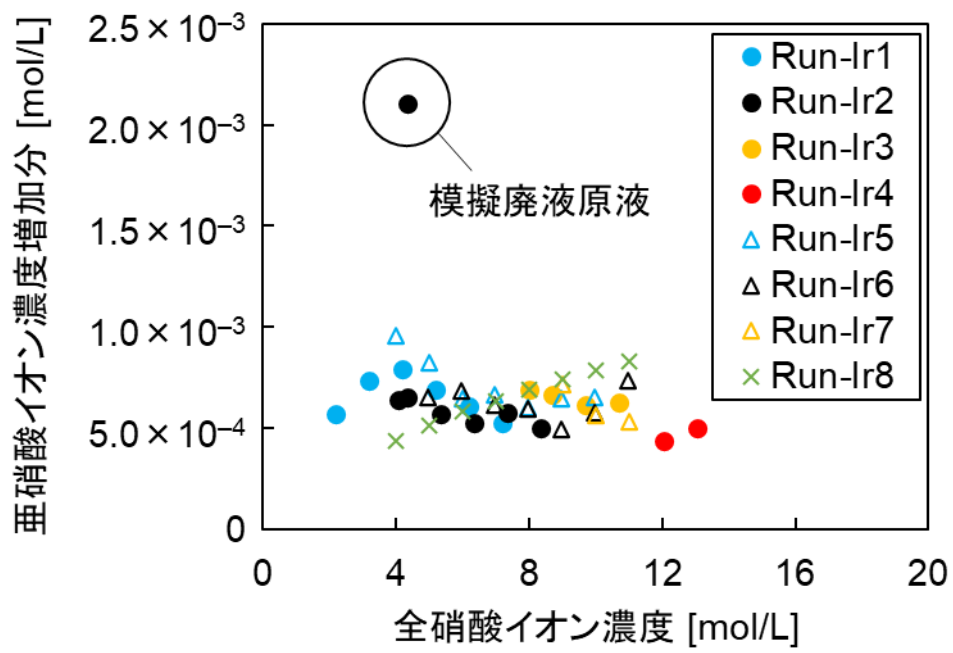


図 2.21 照射による亜硝酸イオン濃度の増加分

## 2.5. 本章の総括

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

### 【幅広い溶液・加熱条件下での Ru の気相移行抑制効果の確認】

- ・ 廃液を加熱濃縮することにより金属イオン濃度が4倍程度の廃液を調製することができた。ただし、濃縮割合が3倍以上において硝酸濃度は5 mol/L程度となり、金属イオン濃度に比べて濃縮が遅れることを確認した。
- ・ 廃液の濃縮が進んだ条件を想定した試験において、金属イオン濃度、硝酸濃度、亜硝酸イオン濃度を維持して試験を実施した。一部で、従来と同様の亜硝酸イオン濃度が高くなることで移行する揮発性 Ru 量が減少する傾向が見られたが、多量に硝酸及び亜硝酸ナトリウムを添加した条件では逆に移行する揮発性 Ru 量が増加する傾向が見られた。

### 【実条件程度の加熱密度における試験の実施可能性】

- ・ 加熱密度を細かく調整し、既存の試験に比べて緩やかな沸騰状態を維持しつつ加熱できる試験体系を設計した。
- ・ 加熱密度を制御した試験を実施し、既存の試験より緩やかな沸騰条件において亜硝酸イオン濃度変化を測定することが可能であることを確認した。

### 【実廃液中での亜硝酸生成挙動の評価】

- ・ 金属硝酸塩に付随する硝酸イオンが放射線分解による亜硝酸生成に影響すると考え、全硝酸イオン濃度として整理できるかどうかについて検討したが、今回測定した結果では金属イオン濃度及び硝酸濃度（又は全硝酸イオン）による顕著な影響は見られず、どちらの整理方法でも差は無いと考えられた。
- ・ 全体的に金属イオン濃度及び全硝酸イオン濃度が高くなると亜硝酸イオン濃度の増加分がやや小さくなる傾向が見られたが、おおよそ同様の亜硝酸イオン濃度の上昇が見られたことから、金属イオン濃度が一定以上の濃度で存在する条件では、金属イオン濃度及び全硝酸イオン濃度の影響は小さい可能性が考えられた。

## 2.6. 参考文献

- 1) 日本原子力研究開発機構, 「平成 30 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」 (2019).
- 2) R.Yoshida *et al.*, "Restraint effect of coexisting nitrite ion in simulated high level liquid waste on releasing volatile ruthenium under boiling condition," *Journal of Nuclear Science and Technology*, **58** [2], p.145-150 (2021).
- 3) 日本原子力研究開発機構, 「令和 3 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等」 (2022).
- 4) 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」運営管理グループ, 「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究報告書」 (2014).
- 5) 宮田敬士ら, 六ヶ所再処理工場の確率論的安全評価, (II) 高レベル濃縮廃液沸とう事故の発生頻度評価 (内的事象), *日本原子力学会和文論文誌*, **7** [2], pp.85-99 (2008).
- 6) 日本原子力研究所, 「分離法の開発; 群分離プロセス前処理工程におけるコロイドの生成防止及び除去」, *JAERI-Reserch* 97-046 (1997).
- 7) 日本原燃, (株) 六ヶ所再処理施設に係る新規制基準の適合性に関する事業者ヒアリング (183) 資料 2, (2018).
- 8) M. Philippe *et al.*, "Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks," *Proc. 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference*, NUREG/CP--0116-vol.2, p.831-843 (1990).
- 9) S. A. Kanakchi *et al.*, "Radiation chemistry of the bichromate dosimetric system," *Radiation Physics and Chemistry*, **32** [3], p.541-544 (1988).

### 3. 乾固段階を考慮した気相条件でのガス状 Ru 化合物の分解挙動の把握

#### 3.1. 概要

蒸発乾固事故時には、高レベル廃液中の水や硝酸の蒸発に伴って、 $\text{RuO}_4$ と想定される気体状 Ru 化合物が気相中に放出されると考えられている。令和 3 年度までに実施された研究報告等では、事故の段階<sup>1)</sup>のうち沸騰初期～沸騰晩期段階における気相条件でのデータを中心に取得されており、 $\text{RuO}_4$ は不安定な物質であり空気中では分解されるが、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) は気相中に存在する  $\text{RuO}_4$  を安定化すると結果が得られている。<sup>2-7)</sup>

蒸発乾固事故で生じると想定される揮発性成分として、既にデータが取得されている硝酸、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、気体状 Ru の他に、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) がある。<sup>8,9)</sup> 先行研究では、気体状  $\text{RuO}_4$  を NO や  $\text{NO}_2$  を共存させた試験を実施しているが、結果として気体状  $\text{RuO}_4$  の分解を抑制する効果があるものの、その効果は  $\text{HNO}_3$  より弱いものであった。<sup>10)</sup>

180 °C までの温度領域では、温度が高い方が  $\text{RuO}_4$  の分解は速いとの報告がある一方で、上述の通り、硝酸や NO、 $\text{NO}_2$  といった  $\text{NO}_x$  ガスは気相中の  $\text{RuO}_4$  を安定化すると報告がある。<sup>10,11)</sup> この 2 つの観測結果を考慮した場合、乾固段階では高温かつ  $\text{NO}_x$  が多く含まれる気相条件となるから、相反する効果が現れることが考えられる。

このような、乾固段階を考慮した  $\text{RuO}_4$  の気相中での分解挙動に関しては実験データが少なく、未だ知見が不十分な状態にある。先行研究<sup>12)</sup>では、既往の試験結果及び移行経路における熱流動解析結果等<sup>13)</sup>に基づき、乾固段階を考慮した気相条件として、 $\text{NO}_x$  を含む、180～300 °C の温度条件を設定し、 $\text{RuO}_4$  の化学形変化やエアロゾル生成挙動を定量的に把握するために必要な試験条件を検討した。その結果として、以下の 3 点の知見を得た：

- ・  $\text{NO}_x$  による  $\text{RuO}_4$  の分解抑制効果は 200 °C 程度まで確認された。
- ・ 乾固段階で想定される、希薄な硝酸蒸気が  $\text{RuO}_4$  の挙動に与える影響は不明瞭であった。
- ・  $\text{NO}_x$  雰囲気下での  $\text{RuO}_4$  の分解は温度に影響され、300 °C での試験では  $\text{RuO}_4$  は速やかに分解した。

今年度は、上述の乾固段階における気体状 Ru 化合物の挙動に関する知見を検証・深化させるため、以下の 2 点に関する実験研究を行った。

- ・ 先行研究<sup>12)</sup>の回分式反応器で得られた試験結果の妥当性を、流通式反応器における滞留時間＝回分式反応器の反応時間に相当すると考え、同じ時間での  $\text{RuO}_4$  の分解挙動を比較することで確認する。定性的な分解挙動が同一のものであるか、反応スケールや比表面積の違いを考慮し、試験条件と関連付けて検討する。仮に矛盾する結果が得られた場合には、再度回分式反応器を用いた試験を行い検証する。
- ・  $\text{RuO}_4$  の分解が生ずる試験系において、気相と経路表面のどちらで分解が起きているかを、エアロゾルを捕集可能な流通式反応器を用いて検討する。 $\text{RuO}_4$  の分解反応が生じる相に関する検討は硝酸や水蒸気を共存ガスとした先行研究<sup>2-7)</sup>では実施されていたが、 $\text{NO}_x$  を共存ガスとした系<sup>12)</sup>では未実施であった。回分式反応器での結果と  $\text{RuO}_4$  の残存率が大きく変化せず、かつエアロゾルが多く回収された場合には気相での分解が考慮

される一方、経路表面での反応であれば壁面での回収が多く、比表面積の影響を受けた結果になることが予見される。

## 3.2. 試験

### 3.2.1. 試験条件

試験条件を表 3.1 に示す。流通式と回分式の試験結果を比較できるよう、試験 1~10 は先行研究<sup>12)</sup>と同じ条件とした。試験 11 は試験 1 と同じ気相条件に、反応管通過後の検体ガス分析のため UV 分析を追加したものである。NO<sub>2</sub>/NO=10/1 の比は文献値<sup>5,10)</sup>に由来しており、試験温度 180 °C~300 °C は、装置の性能上限及び先行研究<sup>12)</sup>を実施した際の試験結果に応じて設定したものである。硝酸のモル比には直接参考となるデータが無いため、試験装置の中で下限値となる硝酸水溶液供給速度 (0.7 μL/min) と、共沸点となる濃度の値から HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 比を決定した。各試験条件の関係は以下の通りである。

試験 2~4：試験 1 の温度を変更したもの

試験 5：試験 2 の NO<sub>x</sub> 化学当量を変更したもの

試験 6：試験 5 の温度変更、あるいは試験 4 の NO<sub>x</sub> 化学当量を変更したもの

試験 7：試験 2 に硝酸含有水蒸気を添加したもの

試験 8：試験 5 に硝酸蒸気添加、あるいは試験 7 の NO<sub>x</sub> 化学当量を変更したもの

試験 9：試験 7 の温度変更あるいは試験 4 に硝酸含有水蒸気を添加したもの

試験 10：試験 8 の温度変更あるいは試験 9 の NO<sub>x</sub> 化学当量を変更したもの

試験 11：試験 1 に UV 分析を追加したもの

表 3.1 Ru 気相部移行試験の試験条件一覧

試験番号	Ru 供給速度 [mol/min] (見込み量)	温度 [°C]	HNO <sub>3</sub> [equiv. vs Ru]	H <sub>2</sub> O [equiv. vs Ru]	NO <sub>2</sub> [equiv. vs Ru]	NO [equiv. vs Ru]	UV 分析
1		180					
2		200					
3		230			100	10	
4		300	0	0			
5		200			500	50	なし
6	1.7×10 <sup>-6</sup>	300					
7		200			100	10	
8		200			500	50	
9		300	48	100	100	10	
10		300			500	50	
11		180	0	0	100	10	あり

試験装置の制御パラメータおよび試験条件の詳細については表 3.2 に記した。青字で記した部分は試験装置の制御パラメータのうち試験者が直接制御したものであり、赤字で記した部分は試験上特に重要なパラメータである。

表 3.2 試験条件及び装置制御パラメータ一覧

試験パラメータ	単位	試験 1	試験 2	試験 3	試験 4	試験 5	試験 6	試験 7	試験 8	試験 9	試験 10	試験 11
反応管リボンヒーター温度	℃	180	200	230	300	200	300	200	300	200	300	180
混合器温度	℃	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
RuO <sub>4</sub> 供給ライン温度	℃	R.T.	R.T.	R.T.	R.T.	R.T.	R.T.	R.T.	R.T.	R.T.	R.T.	R.T.
蒸気供給ライン温度	℃	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
恒温槽温度	℃	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
Ru 供給速度 (予想値)	mol/min	1.70E-07 <sup>1</sup>	1.70E-07	1.70E-07	1.70E-07	1.70E-07	1.70E-07	1.70E-07	1.70E-07	1.70E-07	1.70E-07	1.70E-07
Ru キャリアガス	NL/min	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
オーパフローガス	NL/min	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
セル内ガス流速(温度考慮, 本値を調整)	L/min	0.207	0.208	0.203	0.210	0.208	0.210	0.209	0.211	0.209	0.211	0.207
セル内ガス流速(温度考慮)	m <sup>3</sup> /min	2.07E-04	2.08E-04	2.03E-04	2.10E-04	2.08E-04	2.10E-04	2.09E-04	2.11E-04	2.09E-04	2.11E-04	2.07E-04
供給キャリアガス量合計(NL)	NL/min	0.020	0.020	0.020	0.020	0.060	0.060	0.020	0.020	0.060	0.060	0.020
Ru 供給速度 (予想値)	g/min	1.72E-05	1.72E-05	1.72E-05	1.72E-05	1.72E-05	1.72E-05	1.72E-05	1.72E-05	1.72E-05	1.72E-05	1.72E-05
吸引ガス(Air)体積流量設定値(NL)	NL/min	0.125	0.120	0.110	0.100	0.120	0.100	0.120	0.100	0.120	0.100	0.125
吸引ガス-供給ガス 差(NL)	NL/min	0.106	0.101	0.091	0.081	0.060	0.040	0.101	0.081	0.060	0.040	0.106
吸引ガス(Air)体積流量設定値(NL)	Nm <sup>3</sup> /min	1.25E-04	1.20E-04	1.10E-04	1.00E-04	1.20E-04	1.00E-04	1.20E-04	1.00E-04	1.20E-04	1.00E-04	1.25E-04
キャリアガス(Air+N <sub>2</sub> )体積流量合計	L/min	0.207	0.208	0.203	0.210	0.208	0.210	0.208	0.210	0.208	0.210	0.207
キャリアガス(Air+N <sub>2</sub> )体積流量合計	m <sup>3</sup> /min	2.07E-04	2.08E-04	2.03E-04	2.10E-04	2.08E-04	2.10E-04	2.08E-04	2.10E-04	2.08E-04	2.10E-04	2.07E-04
Ru 供給濃度(NL)	g/NL	1.37E-04	1.43E-04	1.56E-04	1.72E-04	1.43E-04	1.72E-04	1.43E-04	1.72E-04	1.43E-04	1.72E-04	1.37E-04
Ru 供給濃度(Nm <sup>3</sup> )	g/Nm <sup>3</sup>	1.37E-01	1.43E-01	1.56E-01	1.72E-01	1.43E-01	1.72E-01	1.43E-01	1.72E-01	1.43E-01	1.72E-01	1.37E-01
Ru 供給濃度(NL)	mol/NL	1.36E-06	1.48E-06	1.55E-06	1.70E-06	1.42E-06	1.70E-06	1.42E-06	1.70E-06	1.42E-06	1.70E-06	1.36E-06
Ru 供給濃度(Nm <sup>3</sup> )	mol/Nm <sup>3</sup>	1.36E-03	1.42E-03	1.55E-03	1.70E-03	1.42E-03	1.70E-03	1.42E-03	1.70E-03	1.42E-03	1.70E-03	1.36E-03
Ru 供給濃度(Nm <sup>3</sup> , 理想気体)	ppm, ml/Nm <sup>3</sup>	3.05E+01	3.17E+01	3.46E+01	3.81E+01	3.17E+01	3.81E+01	3.17E+01	3.81E+01	3.17E+01	3.81E+01	3.05E+01
Ru 供給濃度(温度考慮)	g/L	8.28E-05	8.26E-05	8.48E-05	8.19E-05	8.26E-05	8.19E-05	8.23E-05	8.14E-05	8.23E-05	8.14E-05	8.28E-05
Ru 供給濃度(温度考慮)	g/m <sup>3</sup>	8.28E-02	8.26E-02	8.48E-02	8.19E-02	8.26E-02	8.19E-02	8.23E-02	8.14E-02	8.23E-02	8.14E-02	8.28E-02
Ru 供給濃度(温度考慮)	mol/L	8.20E-07	8.18E-07	8.39E-07	8.10E-07	8.18E-07	8.10E-07	8.14E-07	8.05E-07	8.14E-07	8.05E-07	8.20E-07
Ru 供給濃度(温度考慮)	mol/m <sup>3</sup>	8.20E-04	8.18E-04	8.39E-04	8.10E-04	8.18E-04	8.10E-04	8.14E-04	8.05E-04	8.14E-04	8.05E-04	8.20E-04
Ru 供給濃度(温度考慮, 理想気体)	ppm, ml/m <sup>3</sup>	51	55	64	80	55	80	55	80	55	80	51
Ru ガス体積流量(温度考慮, 理想気体)	L/min	6.32E-06	6.60E-06	7.01E-06	7.99E-06	6.60E-06	7.99E-06	6.60E-06	7.99E-06	6.60E-06	7.99E-06	6.32E-06
ボンベ中 NO <sub>2</sub> ガス濃度 (納品時)	ppm, ml/Nm <sup>3</sup>	51100	51100	51100	51100	51100	51100	51100	51100	51100	51100	51100
ボンベ中 NO <sub>2</sub> ガス濃度	g/NL	1.05E-01	1.05E-01	1.05E-01	1.05E-01	1.05E-01	1.05E-01	1.05E-01	1.05E-01	1.05E-01	1.05E-01	1.05E-01
ボンベ中 NO <sub>2</sub> ガス濃度	mol/NL	2.28E-03	2.28E-03	2.28E-03	2.28E-03	2.28E-03	2.28E-03	2.28E-03	2.28E-03	2.28E-03	2.28E-03	2.28E-03
ボンベ中 NO <sub>2</sub> ガス濃度	g/Nm <sup>3</sup>	1.05E+02	1.05E+02	1.05E+02	1.05E+02	1.05E+02	1.05E+02	1.05E+02	1.05E+02	1.05E+02	1.05E+02	1.05E+02
ボンベ中 NO <sub>2</sub> ガス濃度	mol/Nm <sup>3</sup>	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28
NO <sub>2</sub> ガス体積流量(NL)	NL/min	7.50E-03	7.50E-03	7.50E-03	7.50E-03	4.00E-02	4.00E-02	7.50E-03	7.50E-03	4.00E-02	4.00E-02	7.50E-03
NO <sub>2</sub> ガス体積流量	L/min	1.24E-02	1.30E-02	1.38E-02	1.57E-02	6.93E-02	8.40E-02	1.30E-02	1.57E-02	6.93E-02	8.40E-02	1.24E-02
NO <sub>2</sub> 供給速度	mol/min	1.71E-05	1.71E-05	1.71E-05	1.71E-05	9.13E-05	9.13E-05	1.71E-05	1.71E-05	9.13E-05	9.13E-05	1.71E-05
NO <sub>2</sub> 供給濃度	g/NL	7.87E-03	7.87E-03	7.87E-03	7.87E-03	4.20E-02	4.20E-02	7.87E-03	7.87E-03	4.20E-02	4.20E-02	7.87E-03
NO <sub>2</sub> 供給濃度	g/Nm <sup>3</sup>	7.87	7.87	7.87	7.87	4.20E+01	4.20E+01	7.87	7.87	4.20E+01	4.20E+01	7.87
NO <sub>2</sub> 供給濃度	mol/NL	1.71E-04	1.71E-04	1.71E-04	1.71E-04	9.13E-04	9.13E-04	1.71E-04	1.71E-04	9.13E-04	9.13E-04	1.71E-04
NO <sub>2</sub> 供給濃度	mol/Nm <sup>3</sup>	1.71E-01	1.71E-01	1.71E-01	1.71E-01	9.13E-01	9.13E-01	1.71E-01	1.71E-01	9.13E-01	9.13E-01	1.71E-01
NO <sub>2</sub> 供給濃度(Nm <sup>3</sup> , 理想気体)	ppm, ml/Nm <sup>3</sup>	3.83E+03	3.83E+03	3.83E+03	3.83E+03	2.04E+04	2.04E+04	3.83E+03	3.83E+03	2.04E+04	2.04E+04	3.83E+03
NO <sub>2</sub> 供給濃度(温度考慮)	g/NL	3.80E-03	3.79E-03	3.88E-03	3.75E-03	2.02E-02	2.00E-02	3.77E-03	3.73E-03	2.01E-02	1.99E-02	3.80E-03
NO <sub>2</sub> 供給濃度(温度考慮)	g/Nm <sup>3</sup>	3.80	3.79	3.88	3.75	2.02E+01	2.00E+01	3.77	3.73	2.01E+01	1.99E+01	3.80
NO <sub>2</sub> 供給濃度(温度考慮)	mol/NL	8.25E-05	8.23E-05	8.44E-05	8.15E-05	4.39E-04	4.35E-04	8.19E-05	8.11E-05	4.37E-04	4.32E-04	8.25E-05
NO <sub>2</sub> 供給濃度(温度考慮)	mol/Nm <sup>3</sup>	8.25E-02	8.23E-02	8.44E-02	8.15E-02	4.39E-01	4.35E-01	8.19E-02	8.11E-02	4.37E-01	4.32E-01	8.25E-02
NO <sub>2</sub> 供給濃度(温度考慮, 理想気体)	ppm, ml/m <sup>3</sup>	6359	6640	7061	8044	35414	42902	6640	8044	35414	42902	6359
NO <sub>2</sub> /Ru モル比	-	101	101	101	101	587	587	101	101	587	587	101
ボンベ中 NO ガス濃度	ppm, ml/Nm <sup>3</sup>	50200	50200	50200	50200	50200	50200	50200	50200	50200	50200	50200
ボンベ中 NO ガス濃度	g/NL	6.72E-02	6.72E-02	6.72E-02	6.72E-02	6.72E-02	6.72E-02	6.72E-02	6.72E-02	6.72E-02	6.72E-02	6.72E-02
ボンベ中 NO ガス濃度	mol/NL	2.24E-03	2.24E-03	2.24E-03	2.24E-03	2.24E-03	2.24E-03	2.24E-03	2.24E-03	2.24E-03	2.24E-03	2.24E-03
ボンベ中 NO ガス濃度	g/Nm <sup>3</sup>	6.72E+01	6.72E+01	6.72E+01	6.72E+01	6.72E+01	6.72E+01	6.72E+01	6.72E+01	6.72E+01	6.72E+01	6.72E+01
ボンベ中 NO ガス濃度	mol/Nm <sup>3</sup>	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24
NO ガス体積流量(NL)	NL/min	2.00E-03	2.00E-03	2.00E-03	2.00E-03	1.00E-02	1.00E-02	2.00E-03	2.00E-03	1.00E-02	1.00E-02	2.00E-03
NO ガス体積流量	L/min	3.32E-03	3.47E-03	3.68E-03	4.20E-03	1.73E-02	2.10E-02	3.47E-03	4.20E-03	1.73E-02	2.10E-02	3.32E-03
NO 供給速度	mol/min	4.48E-06	4.48E-06	4.48E-06	4.48E-06	2.24E-05	2.24E-05	4.48E-06	4.48E-06	2.24E-05	2.24E-05	4.48E-06
NO 供給濃度	g/NL	1.34E-03	1.34E-03	1.34E-03	1.34E-03	6.72E-03	6.72E-03	1.34E-03	1.34E-03	6.72E-03	6.72E-03	1.34E-03
NO 供給濃度	g/Nm <sup>3</sup>	1.34	1.34	1.34	1.34	6.72	6.72	1.34	1.34	6.72	6.72	1.34
NO 供給濃度	mol/NL	4.48E-05	4.48E-05	4.48E-05	4.48E-05	2.24E-04	2.24E-04	4.48E-05	4.48E-05	2.24E-04	2.24E-04	4.48E-05
NO 供給濃度	mol/Nm <sup>3</sup>	4.48E-02	4.48E-02	4.48E-02	4.48E-02	2.24E-01	2.24E-01	4.48E-02	4.48E-02	2.24E-01	2.24E-01	4.48E-02
NO 供給濃度(理想気体)	ppm, ml/Nm <sup>3</sup>	1.00E+03	1.00E+03	1.00E+03	1.00E+03	5.02E+03	5.02E+03	1.00E+03	1.00E+03	5.02E+03	5.02E+03	1.00E+03
NO 供給濃度(温度考慮)	g/NL	1.00E+03	1.00E+03	1.00E+03	1.00E+03	5.02E+03	5.02E+03	1.00E+03	1.00E+03	5.02E+03	5.02E+03	1.00E+03
NO 供給濃度(温度考慮)	g/m <sup>3</sup>	6.48E-01	6.47E-01	6.64E-01	6.41E-01	3.23	3.20	6.44E-01	6.37E-01	3.22	3.19	6.48E-01
NO 供給濃度(温度考慮)	mol/NL	2.16E-05	2.16E-05	2.21E-05	2.14E-05	1.08E-04	1.07E-04	2.15E-05	2.12E-05	1.07E-04	1.06E-04	2.16E-05
NO 供給濃度(温度考慮)	mol/Nm <sup>3</sup>	2.16E-02	2.16E-02	2.21E-02	2.14E-02	1.08E-01	1.07E-01	2.15E-02	2.12E-02	1.07E-01	1.06E-01	2.16E-02
NO 供給濃度(温度考慮, 理想気体)	ppm, ml/m <sup>3</sup>	1.67E+03	1.74E+03	1.85E+03	2.11E+03	8.70E+03	1.05E+04	1.74E+03	2.11E+03	8.70E+03	1.05E+04	1.67E+03
NO/Ru モル比	-	26.37	26.37	26.37	26.37	131.88	131.88	26.37	26.37	131.88	131.88	26.37
HNO <sub>3</sub> /Ru 設定値	mol/mol	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	48.00	48.00	48.00	48.00	0.00
H <sub>2</sub> O/Ru 設定値	mol/mol	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	100.00	100.00	0.00
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O モル比	mol/mol	-	-	-	-	-	-	0.48	0.48	0.48	0.48	-
硝酸水溶液中 HNO <sub>3</sub>	mol%	-	-	-	-	-	-	32.43	32.43	32.43	32.43	-
供給 HNO <sub>3</sub> 濃度	mol/L	-	-	-	-	-	-	13.80	13.80	13.80	13.80	-
硝酸水溶液中 HNO <sub>3</sub>	wt%	-	-	-	-	-	-	62.68	62.68	62.68	62.68	-
HNO <sub>3</sub> 供給速度	mol/min	-	-	-	-	-	-	8.16E-06	8.16E-06	8.16E-06	8.16E-06	-
HNO <sub>3</sub> 供給速度	g/min	-	-	-	-	-	-	5.14E-04	5.14E-04	5.14E-04	5.14E-04	-
HNO <sub>3</sub> 体積流量(温度考慮, 理想気体)	L/min	-	-	-	-	-	-	3.17E-04	3.84E-04	3.17E-04	3.84E-04	-
H <sub>2</sub> O 供給速度	mol/min	-	-	-	-	-	-	1.70E-05	1.70E-05	1.70E-05	1.70E-05	-
H <sub>2</sub> O 供給速度	g/min	-	-	-	-	-	-	0.306	0.306	0.306	0.306	-
H <sub>2</sub> O 体積流量(温度考慮, 理想気体)	L/min	-	-	-	-	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	-
硝酸水溶液供給速度	g/min	-	-	-	-	-	-	8.20E-04	8.20E-04	8.20E-04	8.20E-04	-
硝酸水溶液 密度 d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	g/cm <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-	1.783	1.783	1.783	1.783	-
硝酸水溶液供給速度	uL/min	-	-	-	-	-	-	0.460	0.460	0.460	0.460	-
蒸気量 (理想気体換算)	L/min											



### 3.2.2. 試験装置

Ru 気相部移行試験では、試験装置として Ru 気相部移行試験装置を用いた (図 3.1)。本装置は気体状 RuO<sub>4</sub> 及び任意の組成の硝酸含有水蒸気を定常的に発生させ、流通式反応器へ供給することができる。この供給系に NO 等のガスボンベを接続し、Ru/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/NO<sub>2</sub>/NO 系の検体ガスを得る。反応管やその他配管の加熱と保温は、リボンヒーターと恒温槽を用いて行う。分割可能な反応管を用いて、沈着 Ru の分布を観測する。また、反応管の後段に設けたガラス繊維フィルタ (ADVANTEC 86R) を用いて、エアロゾル化した Ru を捕集することが可能である。なお、反応管出口～コンデンサまでの配管は、蒸気凝縮を防ぐことを目的に、試験 7~10 では加熱し、凝縮性ガスを含まない試験 2~6 では非加熱とした。なお、本文中での表記は図中 Pipe#1~6 が反応管#1~6、Inlet connector が反応管#In、Outlet connector が反応管#Out、Outlet connector~Glass filter までの配管が out 配管、Gas washing bottle (A)がガス吸収瓶に相当する。なお、試験 7 のみコンデンサを設置したが、凝縮製ガスが希薄であったため凝縮液が得られなかったことから、試験 8~10 では撤去して試験を行った。

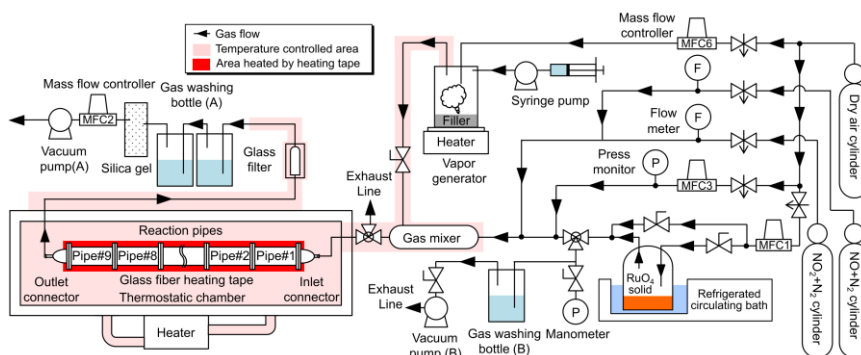


図 3.1 Ru 気相部移行試験装置 (Run 1 ~ Run 10)

また、試験 11 では、Ru 気相部移行試験装置の反応管後段に UV 分光器とフローセル (図中 Quartz cell) を設置し、反応管を通過した検体ガスを分析した (図 3.2)。

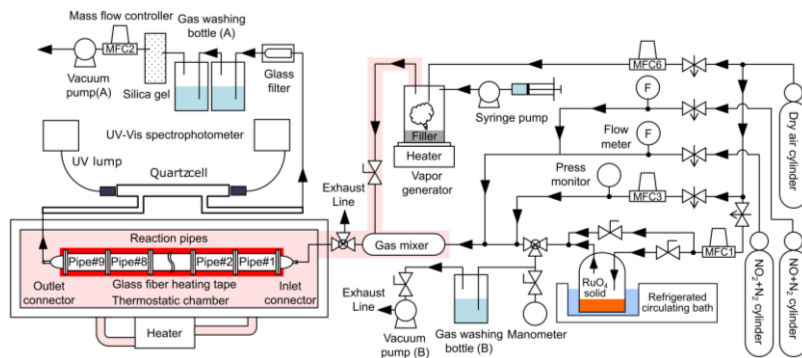


図 3.2 Ru 気相部移行試験装置 (Run 11)

### 3.2.3. 試験方法

試験前に約 5 g の固体  $\text{RuO}_4$  をガラス容器に入れ、 $-80\text{ }^\circ\text{C}$  で冷却・保存を行った。試験開始の数時間前に、反応管が収められた恒温槽の温度を  $180\text{ }^\circ\text{C}$  に設定するとともに、反応管を被覆するリボンヒーターを所定の温度（表 3.1）に設定し、暖機運転を開始した。凝縮性ガスを供する試験においては、反応管よりも後部の加熱配管を被覆したリボンヒーターの設定温度を  $140\text{ }^\circ\text{C}$  に保温した。気体状  $\text{RuO}_4$  発生器の冷却器の冷媒が  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  になったことを確認した後、固体  $\text{RuO}_4$  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  $\text{RuO}_4$  キャリアガス（乾燥空気）を用いて、気体状  $\text{RuO}_4$  を約 10 分間以上ドレイン側ガス吸収瓶（図中 Gas washing bottle (B)、300 mL 0.1 mol/L NaOHaq.）へ供給し、気体状  $\text{RuO}_4$  の供給速度の安定を待った。蒸気発生器からの蒸気発生は、シリンジポンプを用いて硝酸水溶液を蒸発缶に供給することで行った。供給速度が小さいため、凝縮液の発生等で蒸気の発生状況を評価することが難しいことから、pH 試験紙を蒸気に当てることで硝酸蒸気の供給の有無を判別した。

恒温槽内温度およびリボンヒーターの温度が所定の温度で安定していることを確認した後、バルブ操作により  $\text{NO}_x$  ガスおよび硝酸含有水蒸気（必要な場合）を 10 分間供給した。その後、Ru を含む検体ガスを反応管へ供給し、試験開始とした。検体ガスを 20 分間供給した後に、バルブ操作により Ru の供給を止め、さらにその 10 分後に  $\text{NO}_x$  および硝酸含有水蒸気の供給を停止した。

Ru の回収は、試験後に装置の各部位を硝酸水溶液で洗浄して得られる溶液と、硝酸洗浄後の各部位をペルオキシ二硫酸カリウム水溶液（5 g/L  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 0.2 mol/L KOH）に一晩以上浸漬し、得られた溶液の 2 種類に回収液を分けて行った。試験 9、試験 10 において、ペルオキシ二硫酸カリウム水溶液で回収できなかった沈着 Ru を、メラミンスポンジの小片を用いて回収し、メラミンスポンジを硝酸で分解して得られた残渣をアルカリ溶解することで Ru を可溶化し回収した（図 3.3）。



図 3.3 メラミンスポンジを用いた沈着 Ru の回収

なお、本章中での「捕集」は、Ru が試験中に装置の各部位へ沈着、吸収されることを意味し、「回収」は試験後に装置各部位へ沈着・吸収した Ru を種々の回収液（硝酸溶液、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液等）を用いて再溶解し、定量分析可能な検体にすることを意味する。「残存率」は供給した Ru の全量に対する反応管を通過した Ru の量の割合を意味し、「捕集率」は供給した Ru の全量に対する試験装置各部位で捕集された Ru の量の割合を意味する。「回収率」は、装置各部位へ沈着・吸収した Ru のうち、回収液やアルカリ溶融で回収できたものの割合を意味する。

#### 3.2.4. 試験データの解析方法

試験データの解析は、試験装置各部位で捕集された Ru の分布を、硝酸水溶液で回収されたもの、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液で回収されたもの、アルカリ溶融で回収されたものに分割し、結果を比較することで行う。これらのデータから Ru の残存率を評価し、回分式試験の結果<sup>12</sup>と比較する。

### 3.3. 結果

#### 3.3.1. ELPF-316 試験 1 (180 °C, Ru:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>:NO = 1:0:0:100:10)

試験で得られた各 Ru 回収液中の Ru 濃度、Ru 量、全回収 Ru 量に対する割合を表 3.3 に、試験装置の部位毎に結果を整理したものを表 3.4 に示す。また、表 3.4 の結果について、装置の各部位における Ru 捕集率の分布を図 3.4 に、反応管内の Ru の捕集分布と沈着密度を図 3.5 にそれぞれ示す。装置各部位での Ru の捕集率について結果を概観すると、反応管での回収が 20.5%（硝酸洗浄 1.3%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 19.2%）、ガラスフィルタでの回収が 74.4%（硝酸洗浄 68.0%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 6.4%）、出口配管での回収が 3.7%（硝酸洗浄 1.2%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 2.5%）、ガス吸収瓶での回収が 1.4%であった。

結果として、Ru の多くがガラスフィルタの硝酸洗浄で回収された。RuO<sub>4</sub> がエアロゾル化した場合に最も可能性が高い生成物は RuO<sub>2</sub> であるが、RuO<sub>2</sub> は硝酸水溶液に不溶のため、ガラスフィルタ上で Ru が RuO<sub>2</sub> 以外の何らかの固体状成分として沈着した可能性がある。

試験後のフィルタの外観を図 3.6 に示す。これを見ると、フィルタの着色状況は一様でなく入口付近で色が濃い状態であった。このことから、硝酸洗浄で回収された Ru は、供給した RuO<sub>4</sub> が NO<sub>x</sub> の存在下フィルタの材質と反応したものであり、エアロゾルではない可能性がある。なお、本報告書におけるフィルタ等の写真は、沈着物の状況を分かりやすく可視化するためにコントラストや彩度等を撮影時のものから調整している。

この結果を受け、フィルタ上での RuO<sub>4</sub> の分解反応について情報を得るため、試験 2 以降の凝縮性ガスを含まない試験系（試験 2~6）については、ガラスフィルタを保温せず室温とした。

表 3.3 試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 1)

No.	部位	回収液量 (mL)	Ru (ppb, µg/L)	回収 Ru (µg)	回収 Ru (nmol)	回収 Ru (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
1	反応管#In_硝酸洗浄	20	15.5	0.3	3.1	0.1	163
2	反応管#1_硝酸洗浄	20	25.2	0.5	5.0	0.1	132
3	反応管#2_硝酸洗浄	20	35.8	0.7	7.1	0.2	188
4	反応管#3_硝酸洗浄	20	26.6	0.5	5.3	0.1	140
5	反応管#4_硝酸洗浄	20	39.3	0.8	7.8	0.2	206
6	反応管#5_硝酸洗浄	20	64.8	1.3	12.8	0.3	341
7	反応管#6_硝酸洗浄	20	50.4	1.0	10.0	0.3	265
8	反応管#Out+配管_硝酸洗浄	130	36.2	4.7	46.5	1.2	1235
9	ガラスフィルタ_硝酸洗浄	100	1225.4	261.5	2587.3	68.0	-
10	反応管#In_ペルオキシ洗浄	222.56	32.9	7.3	72.3	1.9	3828
11	反応管#1_ペルオキシ洗浄	175.20	53.7	9.4	93.0	2.4	2469
12	反応管#2_ペルオキシ洗浄	170.07	47.7	8.1	80.3	2.1	2132
13	反応管#3_ペルオキシ洗浄	172.97	70.4	12.2	120.5	3.2	3199
14	反応管#4_ペルオキシ洗浄	186.06	75.0	14.0	138.1	3.6	3666
15	反応管#5_ペルオキシ洗浄	162.50	81.6	13.3	131.2	3.4	3481
16	反応管#6_ペルオキシ洗浄	146.50	64.4	9.4	93.4	2.5	2479
17	反応管#Out+配管_ペルオキシ洗浄	39.52	241.6	9.5	94.5	2.5	2508
18	ガラスフィルタ_ペルオキシ洗浄	100	1520.2	24.6	243.2	6.4	-
19	ガス吸収瓶(1 mol/L NaOHaq.)	300	18.6	5.6	55.1	1.4	-
合計		-	-	384.7	3806.6	100	-

表 3.4 試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 1)

部位	移行 距離 (cm)	硝酸回 収 Ru (nmol)	ペルオキシ 回収 Ru (nmol)	吸収液回 収 Ru (nmol)	各部位合計 回収 Ru (nmol)	硝酸回 収 Ru (%)	ペルオキ ソ回収 Ru (%)	各部位合 計回収 Ru (%) (捕 集率)	各部位合計 回収 Ru 積 算(%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
反応管#In	5	3.1	72.3	-	75.4	0.1	1.9	2.0	2.0	3990
反応管#1	15	5.0	93.0	-	98.0	0.1	2.4	2.6	4.6	2469
反応管#2	35	7.1	80.3	-	87.4	0.2	2.1	2.3	6.9	2132
反応管#3	55	5.3	120.5	-	125.8	0.1	3.2	3.3	10.2	3199
反応管#4	75	7.8	138.1	-	145.9	0.2	3.6	3.8	14.0	3666
反応管#5	95	12.8	131.2	-	144.0	0.3	3.4	3.8	17.8	3481
反応管#6	105	10.0	93.4	-	103.4	0.3	2.5	2.7	20.5	2479
反応管 #Out+配管	115	46.5	94.5	-	141.0	1.2	2.5	3.7	24.2	3742
ガラスフィ ルタ	-	2587.3	243.2	-	2830.5	68.0	6.4	74.4	98.6	-
ガス吸収瓶 (1 mol/L NaOHaq.)	-	-	-	55.1	55.1	-	-	1.4	100.0	-
合計	-	-	-	-	3806.6	-	-	100	-	-

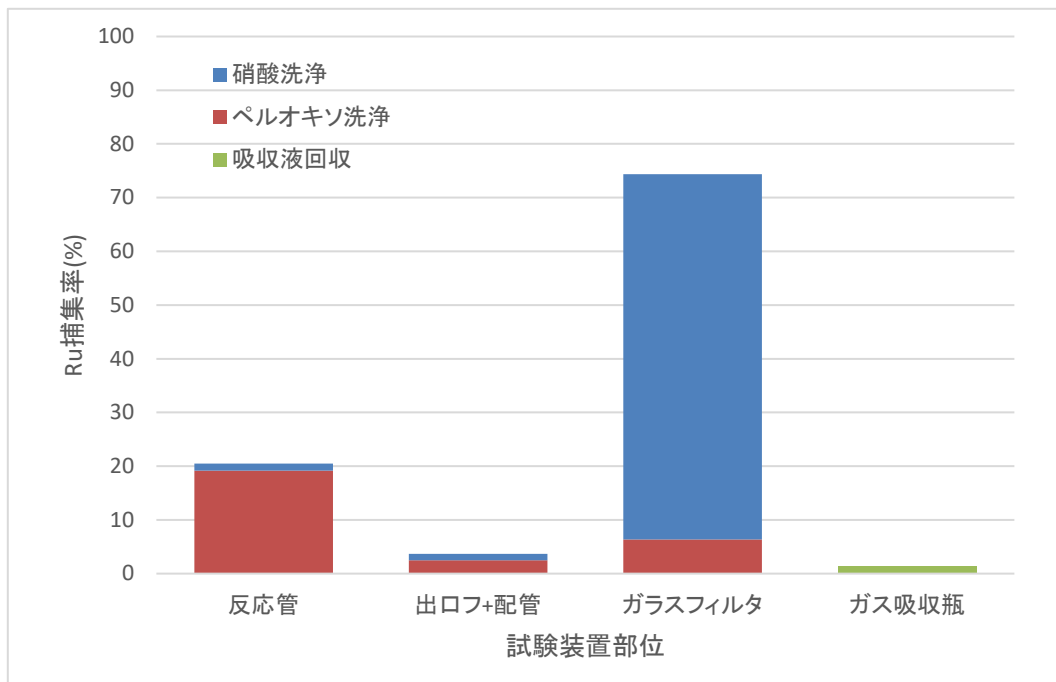


図 3.4 Ru 捕集率の分布 (試験 1)

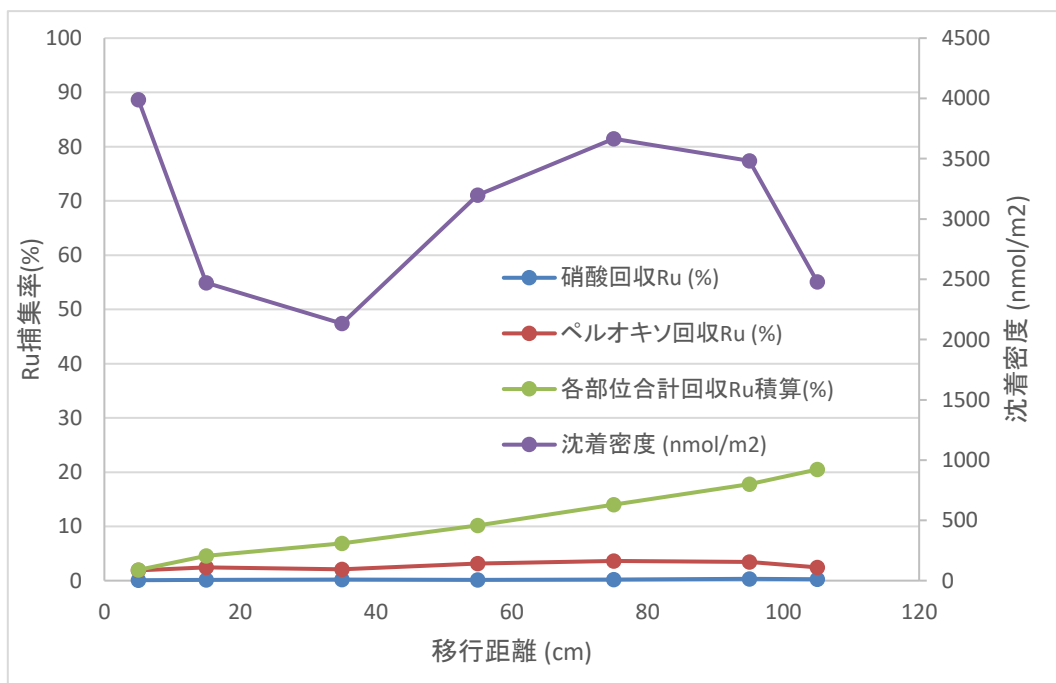


図 3.5 Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 1)

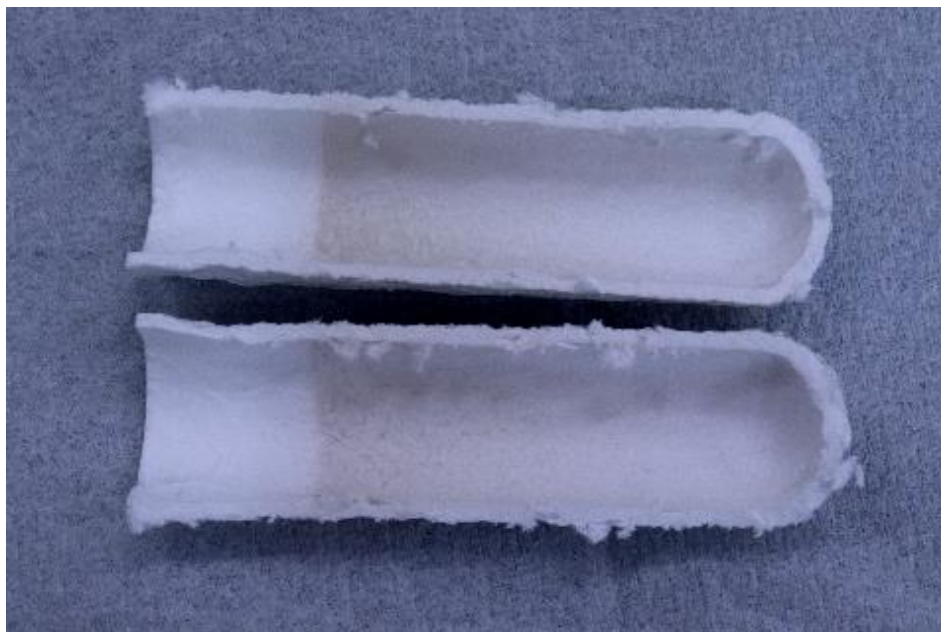


図 3.6 試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 1)

### 3.3.2. ELPF-317 試験 2 (200 °C, Ru:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>:NO = 1:0:0:100:10)

試験で得られた各 Ru 回収液中の Ru 濃度、Ru 量、全回収 Ru 量に対する割合を表 3.5 に、試験装置の部位毎に結果を整理したものを表 3.6 に示す。また、表 3.6 の結果について、装置の各部位における Ru 捕集率の分布を図 3.7 に、反応管内の Ru の捕集分布と沈着密度を図 3.8 にそれぞれ示す。

装置各部位での Ru の捕集率について結果を概観すると、反応管での回収が 31.2% (硝酸洗浄 0.7%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 30.5%)、ガラスフィルタでの回収が 59.9% (硝酸洗浄 59.3%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.7%)、出口配管での回収が 8.8% (硝酸洗浄 3.7%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 5.0%)、ガス吸収瓶での回収が 0.1%であった。

試験 1 の結果と同様に、本試験でもガラスフィルタの硝酸洗浄で得られた Ru の割合が最も大きかった。試験 1 と比較して、反応管への沈着割合が大きかった。ガラスフィルタで回収された Ru のほとんどは硝酸洗浄によるものであった。試験 1 では Ru の 5%程度がペルオキシ二硫酸カリウム洗浄により回収されていたことから、この結果はガラスフィルタを加熱しなかったことにより Ru 錯体の分解が抑制された可能性が示唆される。

試験後のフィルタの外観を図 3.9 に示す。フィルタの着色は黒色では無く、茶褐色であった。このことから、フィルタで回収された Ru の大部分は黒色の RuO<sub>2</sub>では無く、異なる成分である可能性がある。

表 3.5 試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 2)

No.	部位	回収液量 (mL)	Ru (ppb, µg/L)	回収 Ru (µg)	回収 Ru (nmol)	回収 Ru (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
1	反応管#In_硝酸洗浄	20	13.6	0.3	2.7	0.1	142
2	反応管#1_硝酸洗浄	20	25.5	0.5	5.1	0.1	134
3	反応管#2_硝酸洗浄	20	27.2	0.5	5.4	0.1	143
4	反応管#3_硝酸洗浄	20	25.1	0.5	5.0	0.1	132
5	反応管#4_硝酸洗浄	20	28.6	0.6	5.7	0.1	150
6	反応管#5_硝酸洗浄	20	28.9	0.6	5.7	0.1	152
7	反応管#6_硝酸洗浄	20	38.9	0.8	7.7	0.1	204
8	反応管#Out+配管_硝酸洗浄	100	194.8	19.5	192.8	3.7	5116
9	ガラスフィルタ_硝酸洗浄	100	1499.0	311.7	3084.2	59.3	-
10	反応管#In_ペルオキシ洗浄	91.96	165.5	15.2	150.6	2.9	7969
11	反応管#1_ペルオキシ洗浄	204.5	130.2	26.6	263.4	5.1	6991
12	反応管#2_ペルオキシ洗浄	214.34	132.6	28.4	281.2	5.4	7464
13	反応管#3_ペルオキシ洗浄	222.26	99.8	22.2	219.5	4.2	5825
14	反応管#4_ペルオキシ洗浄	210.45	124.1	26.1	258.3	5.0	6856
15	反応管#5_ペルオキシ洗浄	214.13	100.0	21.4	212.0	4.1	5625
16	反応管#6_ペルオキシ洗浄	219.76	92.9	20.4	201.9	3.9	5359
17	反応管#Out+配管_ペルオキシ洗浄	79.33	161.0	26.6	262.8	5.0	6974
18	ガラスフィルタ_ペルオキシ洗浄	30	120.0	3.6	35.6	0.7	-
19	ガス吸収瓶(1 mol/L NaOHaq.)	300	1.8	0.5	5.3	0.1	-
合計		-	-	526.0	5204.8	100	-

表 3.6 試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 2)

部位	移行 距離 (cm)	硝酸回 収 Ru (nmol)	ペルオキシ 回収 Ru (nmol)	吸収液回 収 Ru (nmol)	各部位合計 回収 Ru (nmol)	硝酸回 収 Ru (%)	ペルオキ ソ回収 Ru (%)	各部位合 計回収 Ru (%) (捕 集率)	各部位合計 回収 Ru 積 算 (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
反応管#In	5	2.7	150.6	-	153.3	0.1	2.9	2.9	2.9	8111
反応管#1	15	5.1	263.4	-	268.5	0.1	5.1	5.2	8.1	6991
反応管#2	35	5.4	281.2	-	286.6	0.1	5.4	5.5	13.6	7464
反応管#3	55	5.0	219.5	-	224.5	0.1	4.2	4.3	17.9	5825
反応管#4	75	5.7	258.3	-	264.0	0.1	5.0	5.1	23.0	6856
反応管#5	95	5.7	212.0	-	217.7	0.1	4.1	4.2	27.2	5625
反応管#6	105	7.7	201.9	-	209.6	0.1	3.9	4.0	31.2	5359
反応管 #Out+配管	115	192.8	262.8	-	455.5	3.7	5.0	8.8	40.0	12090
ガラスフィ ルタ	-	3084.2	35.6	-	3119.8	59.3	0.7	59.9	99.9	-
ガス吸収瓶 (1 mol/L NaOHaq.)	-	-	-	5.3	5.3	-	-	0.1	100.0	-
合計	-	-	-	-	5204.8	-	-	100	-	-

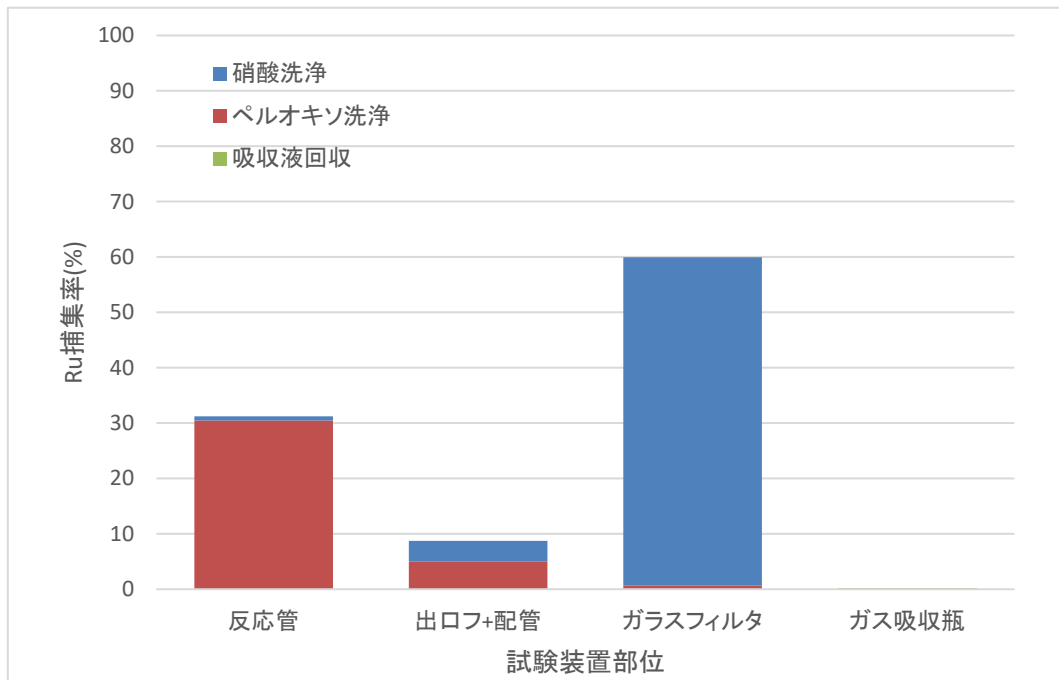


図 3.7 Ru 捕集率の分布 (試験 2)



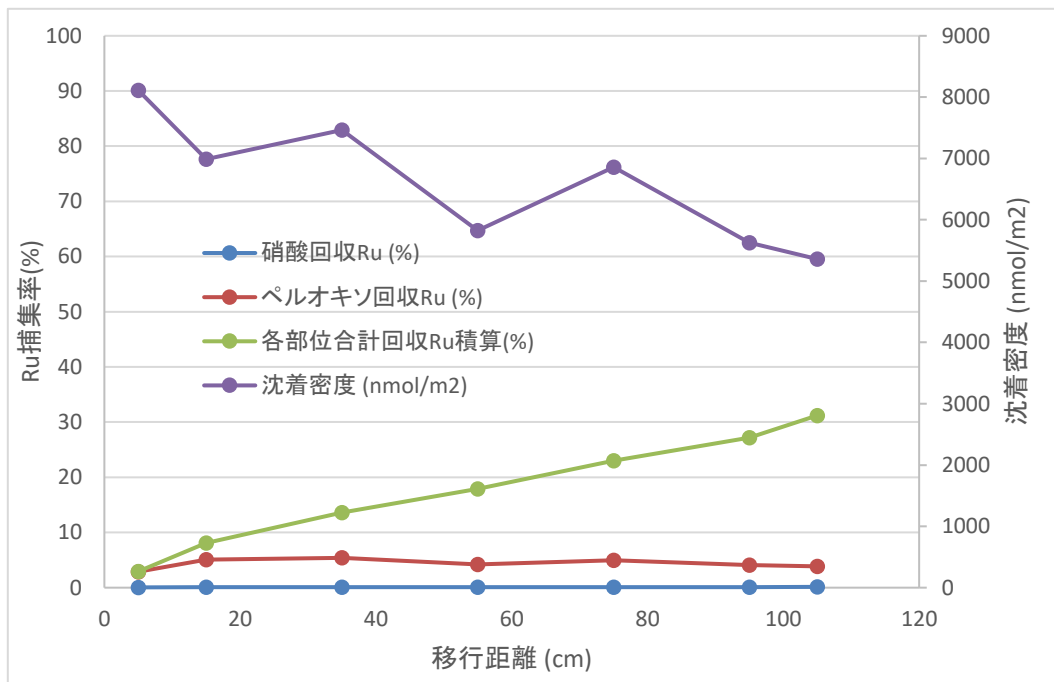


図 3.8 Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 2)

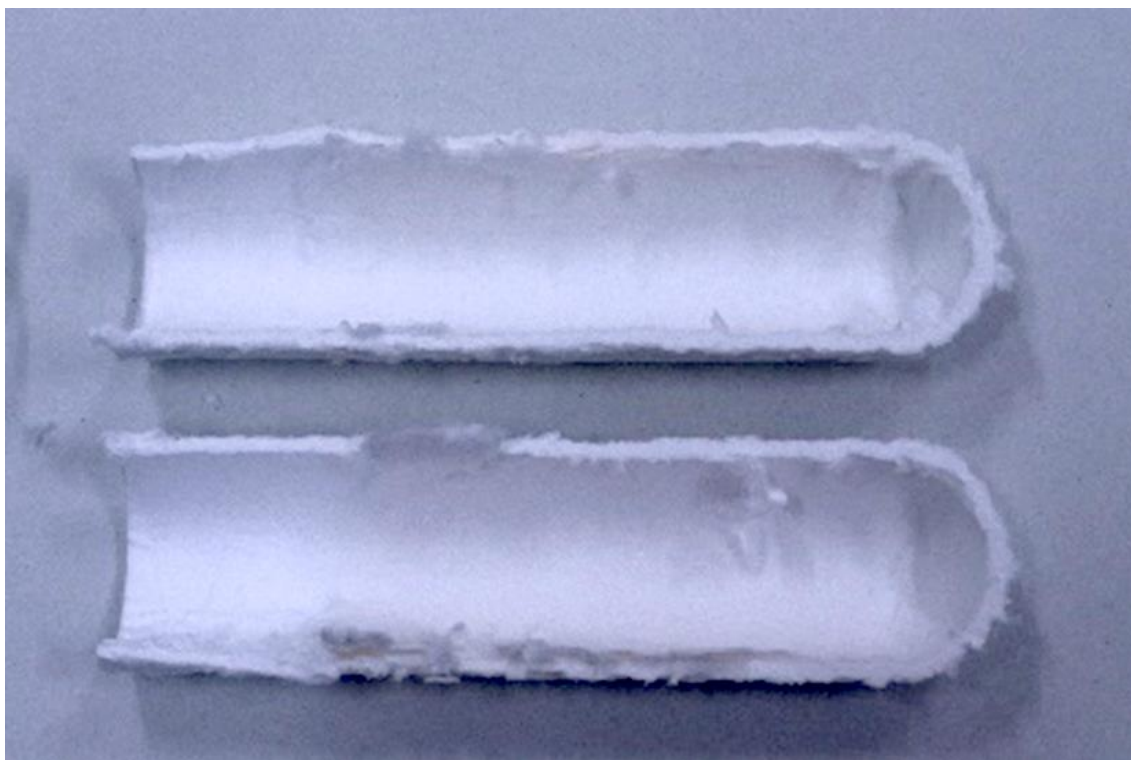


図 3.9 試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 2)

### 3.3.3. ELPF-318 試験 3 (230 °C, Ru:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>:NO = 1:0:0:100:10)

試験で得られた各 Ru 回収液中の Ru 濃度、Ru 量、全回収 Ru 量に対する割合を表 3.7 に、試験装置の部位毎に結果を整理したものを表 3.8 に示す。また、表 3.8 の結果について、装置の各部位における Ru 捕集率の分布を図 3.10 に、反応管内の Ru の捕集分布と沈着密度を図 3.11 にそれぞれ示す。

装置各部位での Ru の捕集率について結果を概観すると、反応管での回収が 21.5% (硝酸洗浄 3.6%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 17.9%)、ガラスフィルタでの回収が 70.9% (硝酸洗浄 55.5%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 15.4%)、出口配管での回収が 7.6% (硝酸洗浄 3.1%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 4.4%)、ガス吸収瓶での回収は 0%であった。試験後のフィルタの外観を図 3.12 に示す。フィルタの着色はやや薄い茶褐色であり、入り口付近での着色がみられた。

表 3.7 試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 3)

No. 部位	回収液量 (mL)	Ru (ppb, µg/L)	回収 Ru (µg)	回収 Ru (nmol)	回収 Ru (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
1 反応管#In_硝酸洗浄	20	30.0	0.6	5.9	0.1	314
2 反応管#1_硝酸洗浄	20	145.9	2.9	28.9	0.5	766
3 反応管#2_硝酸洗浄	20	187.4	3.7	37.1	0.6	984
4 反応管#3_硝酸洗浄	20	157.9	3.2	31.2	0.5	829
5 反応管#4_硝酸洗浄	20	214.2	4.3	42.4	0.7	1125
6 反応管#5_硝酸洗浄	20	189.4	3.8	37.5	0.7	995
7 反応管#6_硝酸洗浄	20	113.2	2.3	22.4	0.4	595
8 反応管#Out+配管_硝酸洗浄	100	181.7	18.2	179.7	3.1	4770
9 ガラスフィルタ_硝酸洗浄	100	1701.8	321.1	3176.7	55.5	-
10 反応管#In_ペルオキシ洗浄	69.83	162.4	11.3	112.2	2.0	5938
11 反応管#1_ペルオキシ洗浄	179.04	88.1	15.8	156.1	2.7	4142
12 反応管#2_ペルオキシ洗浄	183.38	76.5	14.0	138.8	2.4	3683
13 反応管#3_ペルオキシ洗浄	204.3	61.4	12.5	124.1	2.2	3294
14 反応管#4_ペルオキシ洗浄	185.19	74.3	13.8	136.2	2.4	3615
15 反応管#5_ペルオキシ洗浄	182.4	91.8	16.7	165.7	2.9	4397
16 反応管#6_ペルオキシ洗浄	182.36	105.9	19.3	191.1	3.3	5071
17 反応管#Out+配管_ペルオキシ洗浄	71.73	189.1	25.6	253.2	4.4	6720
18 ガラスフィルタ_ペルオキシ洗浄	100	890.8	89.1	881.4	15.4	-
19 ガス吸収瓶(1 mol/L NaOHaq.)	300	0.0	0.0	0.0	0.0	-
合計	-	-	578.2	5720.5	100	-

表 3.8 試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 3)

部位	移行 距離 (cm)	硝酸回 収 Ru (nmol)	ペルオキ ソ回収 Ru (nmol)	吸収液回 収 Ru (nmol)	各部位合計 回収 Ru (nmol)	硝酸回 収 Ru (%)	ペルオキ ソ回収 Ru (%)	各部位合 計回収 Ru (%) (捕 集率)	各部位合計 回収 Ru 積 算 (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
反応管#In	5	5.9	112.2	-	118.1	0.1	2.0	2.1	2.1	6251
反応管#1	15	28.9	156.1	-	184.9	0.5	2.7	3.2	5.3	4908
反応管#2	35	37.1	138.8	-	175.8	0.6	2.4	3.1	8.4	4667
反応管#3	55	31.2	124.1	-	155.4	0.5	2.2	2.7	11.1	4123
反応管#4	75	42.4	136.2	-	178.6	0.7	2.4	3.1	14.2	4740
反応管#5	95	37.5	165.7	-	203.1	0.7	2.9	3.6	17.8	5391
反応管#6	105	22.4	191.1	-	213.5	0.4	3.3	3.7	21.5	5666
反応管 #Out+配管	115	179.7	253.2	-	432.9	3.1	4.4	7.6	29.1	22907
ガラスフイ ルタ	-	3176.7	881.4	-	4058.0	55.5	15.4	70.9	100.0	-
ガス吸収瓶 (1 mol/L NaOHaq.)	-	-	-	0.0	0.0	-	-	0.0	100.0	-
合計	-	-	-	-	5720.5	-	-	100	-	-

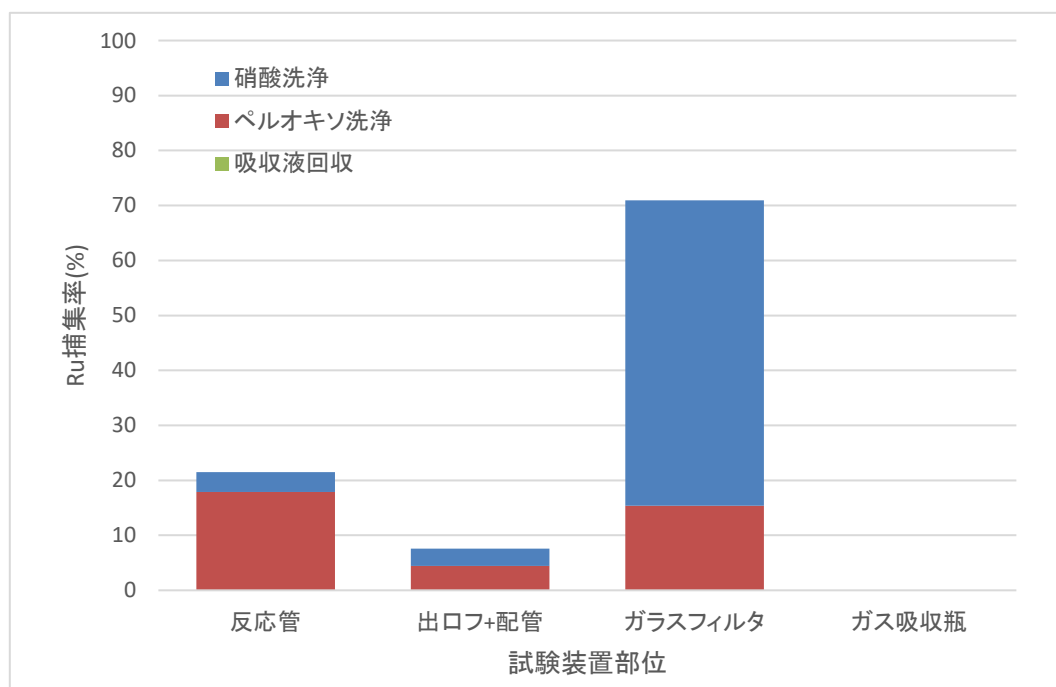


図 3.10 Ru 捕集率の分布 (試験 3)

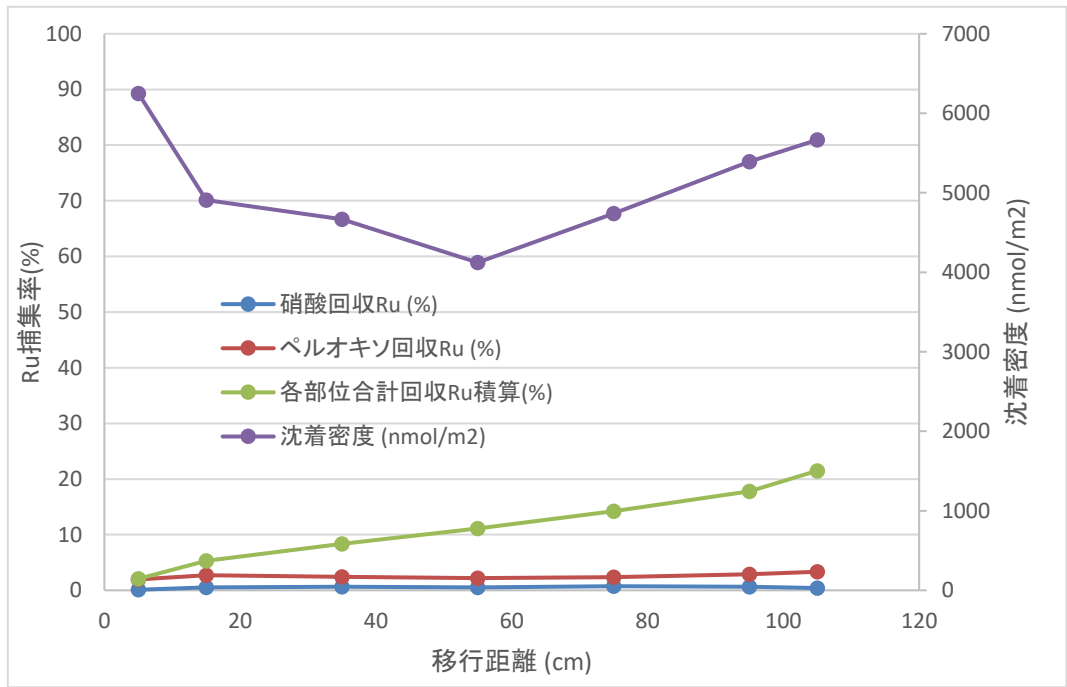


図 3.11 Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 3)

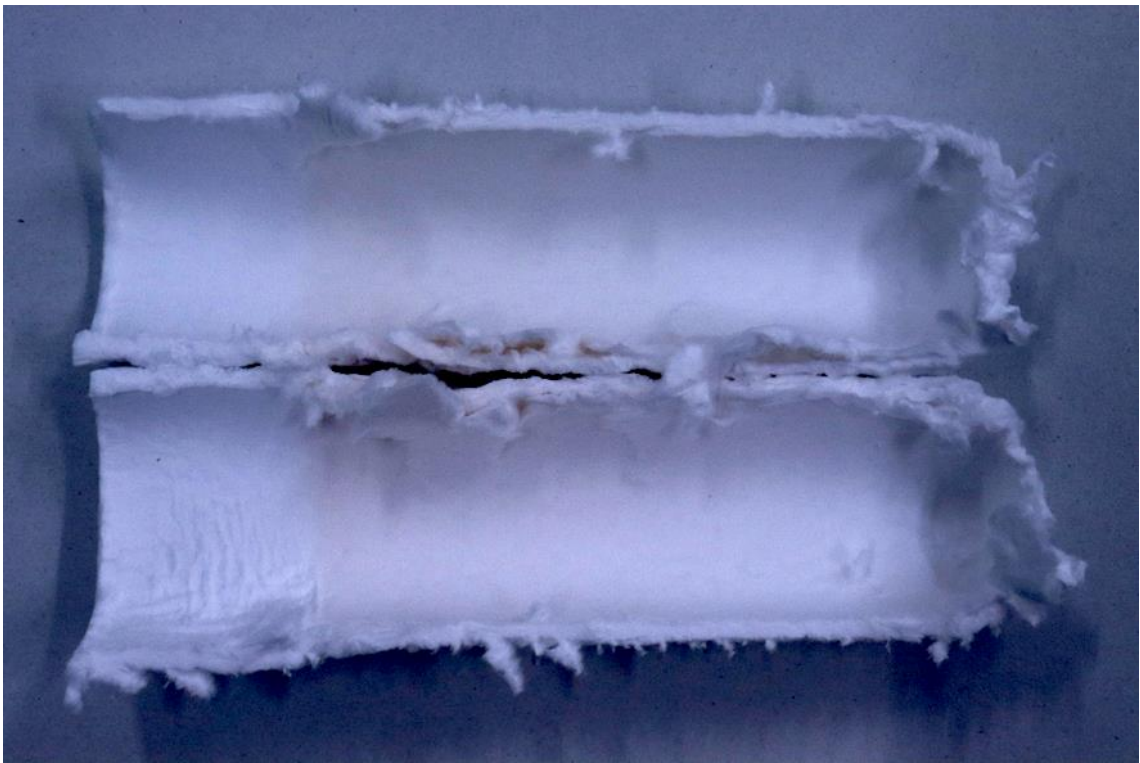


図 3.12 試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 3)

### 3.3.4. ELPF-319 試験 4 (300 °C, Ru:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>:NO = 1:0:0:100:10)

試験で得られた各 Ru 回収液中の Ru 濃度、Ru 量、全回収 Ru 量に対する割合を表 3.9 に示す。本試験では反応管に沈着 (図 3.13) した Ru の大部分が硝酸洗浄・ペルオキシ二硫酸カリウムで溶出されなかった。このことから、試験 4 の試験条件では、Ru はほぼ反応管に沈着したと考えられる。

本試験では反応管での Ru 捕集率が低く算出された一方、他の部位では他の試験と同程度の Ru の捕集率が得られている可能性がある。そのため、反応管以外の部位での Ru 捕集率が高く算出され、ICP-MS の分析値をそのまま用いた場合には試験中の Ru の挙動を正しく評価できない可能性が生じる。そこで便宜的に、他の試験での Ru の供給量の平均値 (6496 nmol) が Ru 総供給量であり、定量分析で得られた Ru の量との差分は全て反応管に沈着したものであると仮定してデータの整理を行った。

上述のデータ整理手法を基に、試験装置の部位毎に結果を整理したものを表 3.10 に示す。また、表 3.10 の結果について、装置の各部位における Ru 捕集率の分布を図 3.14 に示す。

装置各部位での Ru の捕集率について結果を概観すると、反応管での回収が 95.4% (硝酸洗浄 0.6%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 94.8%)、ガラスフィルタでの回収が 2.5% (硝酸洗浄 2.5%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0%)、出口配管での回収が 2.1% (硝酸洗浄 1.6%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.5%)、ガス吸収瓶での回収が 0%であった。



図 3.13 試験 4 終了後の反応管と沈着物

表 3.9 試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 4)

No.	部位	回収液量 (mL)	Ru (ppb, µg/L)	回収 Ru (µg)	回収 Ru (nmol)	回収 Ru (%)
1	反応管#In_硝酸洗浄	20	113.0	2.3	22.4	0.3
2	反応管#1_硝酸洗浄	20	38.2	0.8	7.6	0.1
3	反応管#2_硝酸洗浄	20	13.0	0.3	2.6	0.0
4	反応管#3_硝酸洗浄	20	10.4	0.2	2.1	0.0
5	反応管#4_硝酸洗浄	20	8.0	0.2	1.6	0.0
6	反応管#5_硝酸洗浄	20	6.5	0.1	1.3	0.0
7	反応管#6_硝酸洗浄	20	11.4	0.2	2.3	0.0
8	反応管#Out+配管_硝酸洗浄	100	106.3	10.6	105.1	1.6
9	ガラスフィルタ_硝酸洗浄	100	165.1	16.5	163.3	2.5
10	反応管#In_ペルオキシ洗浄	49.54	12361.9 <sup>*1</sup> (108.1)	612.4	6059.3	93.3
11	反応管#1_ペルオキシ洗浄	183.44	22.8	4.2	41.5	0.6
12	反応管#2_ペルオキシ洗浄	179.84	22.5	4.0	40.0	0.6
13	反応管#3_ペルオキシ洗浄	181.11	4.5	0.8	8.0	0.1
14	反応管#4_ペルオキシ洗浄	205.39	1.5	0.3	3.0	0.0
15	反応管#5_ペルオキシ洗浄	179.14	0.6	0.1	1.0	0.0
16	反応管#6_ペルオキシ洗浄	178.82	2.3	0.4	4.0	0.1
17	反応管#Out+配管_ペルオキシ洗浄	52.63	59.7	3.1	31.1	0.5
18	ガラスフィルタ_ペルオキシ洗浄	100	0.0	0.0	0.0	0.0
19	ガス吸収瓶(1 mol/L NaOHaq.)	300	-	0.0	0.0	0.0
合計		-	-	656.6	6496.0 <sup>*2</sup>	100

\*1 Ru 供給総量が 6496 nmol であり、反応管初段で未回収分の Ru が沈着したと仮定した場合の見込み沈着量。カッコ内は実測値

\*2 試験 1~3, 5, 7, 8, 11 での Ru 供給総量の平均値を仮定

表 3.10 試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 4)

部位	硝酸回収 Ru (nmol)	ペルオキシ回収 Ru (nmol)	吸収液回収 Ru (nmol)	各部位合計回収 Ru (nmol)	硝酸回収 Ru (%)	ペルオキシ回収 Ru (%)	各部位合計回収 Ru (%) (捕集率)	各部位合計回収 Ru 積算 (%)	平均沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
反応管#In~6	39.7	6156.8	-	6196.5	0.6	94.8	95.4	95.4	25294
反応管#Out+配管	105.1	31.1	-	136.2	1.6	0.5	2.1	97.5	-
ガラスフィルタ	163.3	0.0	-	163.3	2.5	0.0	2.5	100.0	-
ガス吸収瓶 (1 mol/L NaOHaq.)	-	-	0	0	-	-	-	-	-
合計	-	-	-	6496.0	-	-	-	-	-

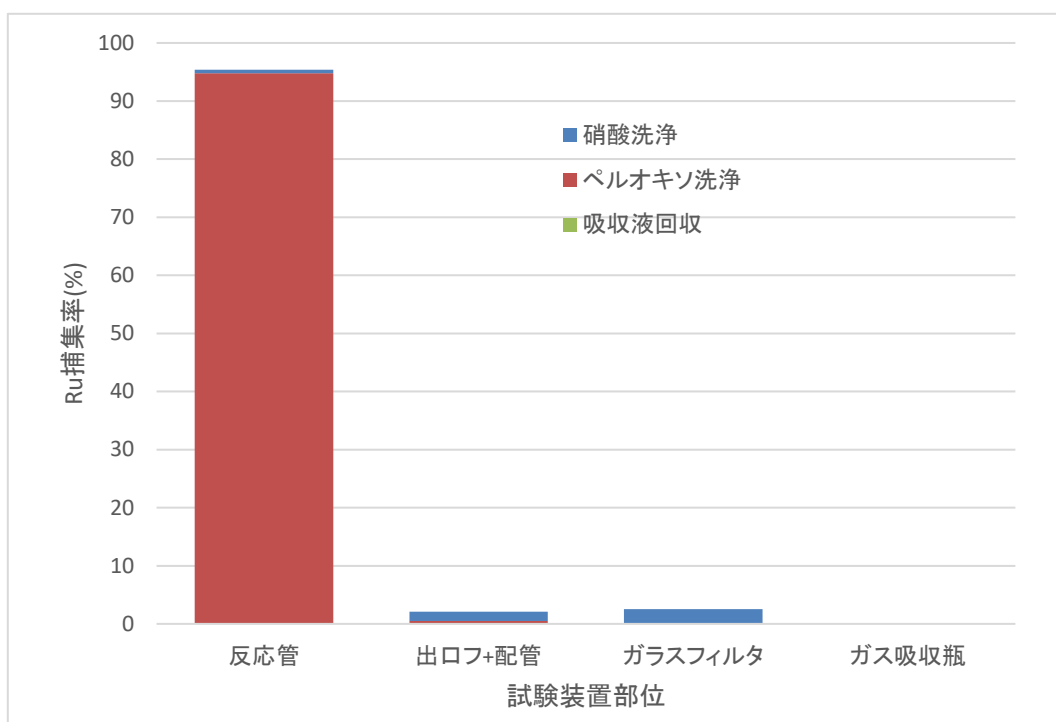


図 3.14 Ru 捕集率の分布 (試験 4)

### 3.3.5. ELPF-320 試験 5 (200 °C, Ru:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>:NO = 1:0:0:500:50)

試験で得られた各 Ru 回収液中の Ru 濃度、Ru 量、全回収 Ru 量に対する割合を表 3.11 に、試験装置の部位毎に結果を整理したものを表 3.12 に示す。また、表 3.12 の結果について、装置の各部位における Ru 捕集率の分布を図 3.15 に、反応管内の Ru の捕集分布と沈着密度を図 3.16 にそれぞれ示す。

装置各部位での Ru の捕集率について結果を概観すると、反応管での回収が 11.8% (硝酸洗浄 3.4%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 8.4%)、ガラスフィルタでの回収が 83.8% (硝酸洗浄 81.5%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 2.3%)、出口配管での回収が 4.3% (硝酸洗浄 3.5%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.8%)、ガス吸収瓶での回収が 0.1%であった。試験 5 は試験 2 の NO<sub>x</sub> 化学当量を大とした試験であり、結果の傾向は試験 2 と同様であった。試験後のフィルタの外観を図 3.17 に示す。試験 2 の場合と同様に、フィルタの着色は茶褐色であった。本試験でも RuO<sub>2</sub> 以外の Ru 成分がフィルタで回収されたことが示唆される。

表 3.11 試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 5)

No.	部位	回収液量 (mL)	Ru (ppb, µg/L)	回収 Ru (µg)	回収 Ru (nmol)	回収 Ru (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
1	反応管#In_硝酸洗浄	20	104.4	2.1	20.7	0.2	1093
2	反応管#1_硝酸洗浄	20	219.6	4.4	43.5	0.5	1153
3	反応管#2_硝酸洗浄	20	237.3	4.7	47.0	0.5	1246
4	反応管#3_硝酸洗浄	20	259.7	5.2	51.4	0.5	1364
5	反応管#4_硝酸洗浄	20	294.0	5.9	58.2	0.6	1544
6	反応管#5_硝酸洗浄	20	264.6	5.3	52.4	0.6	1390
7	反応管#6_硝酸洗浄	20	241.7	4.8	47.8	0.5	1269
8	反応管#Out+配管_硝酸洗浄	100	332.5	33.2	329.0	3.5	8731
9	ガラスフィルタ_硝酸洗浄	100	7827.6	782.8	7744.7	81.5	-
10	反応管#In_ペルオキシ洗浄	54	123.7	6.7	66.6	0.7	3522
11	反応管#1_ペルオキシ洗浄	173	73.7	12.7	126.0	1.3	3344
12	反応管#2_ペルオキシ洗浄	178	73.9	13.2	130.6	1.4	3465
13	反応管#3_ペルオキシ洗浄	196	61.9	12.1	120.0	1.3	3185
14	反応管#4_ペルオキシ洗浄	180	53.3	9.6	95.2	1.0	2526
15	反応管#5_ペルオキシ洗浄	186	68.3	12.7	125.6	1.3	3334
16	反応管#6_ペルオキシ洗浄	197	69.3	13.7	135.3	1.4	3592
17	反応管#Out+配管_ペルオキシ洗浄	53	143.9	7.6	75.2	0.8	1995
18	ガラスフィルタ_ペルオキシ洗浄	100	217.2	21.7	214.9	2.3	-
19	ガス吸収瓶(1 mol/L NaOHaq.)	300	4.7	1.4	13.9	0.1	-
合計		-	-	959.9	9497.8	100	-



表 3.12 試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 5)

部位	移行 距離 (cm)	硝酸回 収 Ru (nmol)	ペルオキシ 回収 Ru (nmol)	吸収液回 収 Ru (nmol)	各部位合 計回収 Ru (nmol)	硝酸回 収 Ru (%)	ペルオキ ソ回収 Ru (%)	各部位合 計回収 Ru (%) (捕 集率)	各部位合 計回収 Ru 積算(%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
反応管#In	5	20.7	66.6	-	87.2	0.2	0.7	0.9	0.9	4615
反応管#1	15	43.5	126.0	-	169.5	0.5	1.3	1.8	2.7	4497
反応管#2	35	47.0	130.6	-	177.5	0.5	1.4	1.9	4.6	4711
反応管#3	55	51.4	120.0	-	171.4	0.5	1.3	1.8	6.4	4549
反応管#4	75	58.2	95.2	-	153.4	0.6	1.0	1.6	8.0	4070
反応管#5	95	52.4	125.6	-	178.0	0.6	1.3	1.9	9.9	4724
反応管#6	105	47.8	135.3	-	183.2	0.5	1.4	1.9	11.8	4861
反応管#Out+ 配管	115	329.0	75.2	-	404.2	3.5	0.8	4.3	16.0	21384
ガラスフィル タ	-	7744.7	214.9	-	7959.6	81.5	2.3	83.8	99.9	-
ガス吸収瓶 (1 mol/L NaOHaq.)	-	-	-	13.9	13.9	-	-	0.1	100.0	-
合計	-	-	-	-	9497.8	-	-	100	-	-

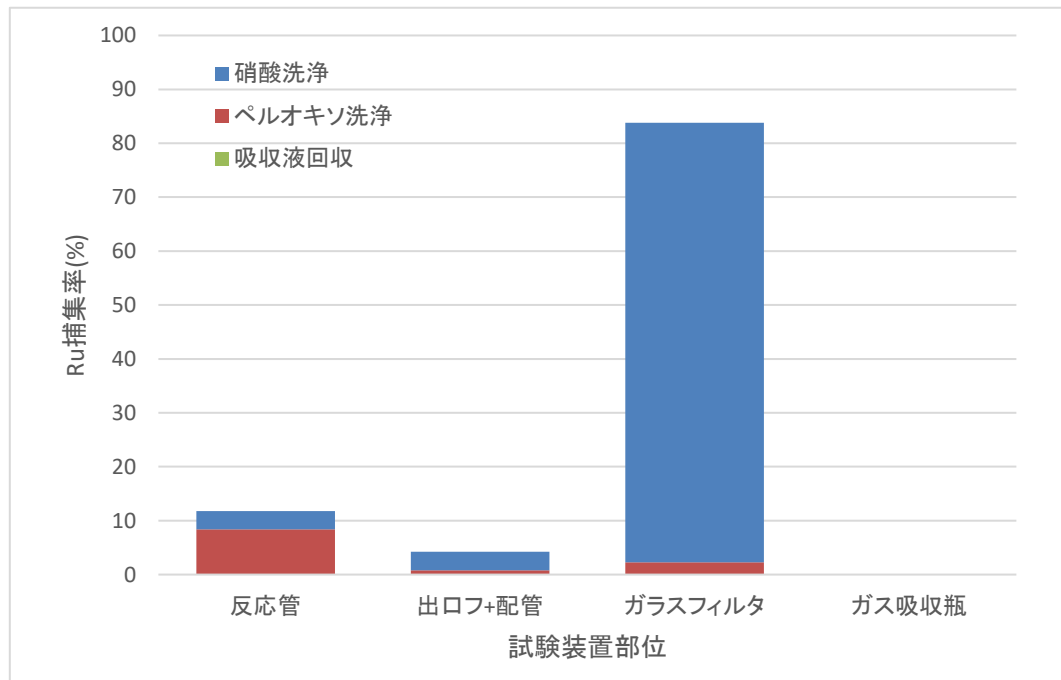


図 3.15 Ru 捕集率の分布 (試験 5)

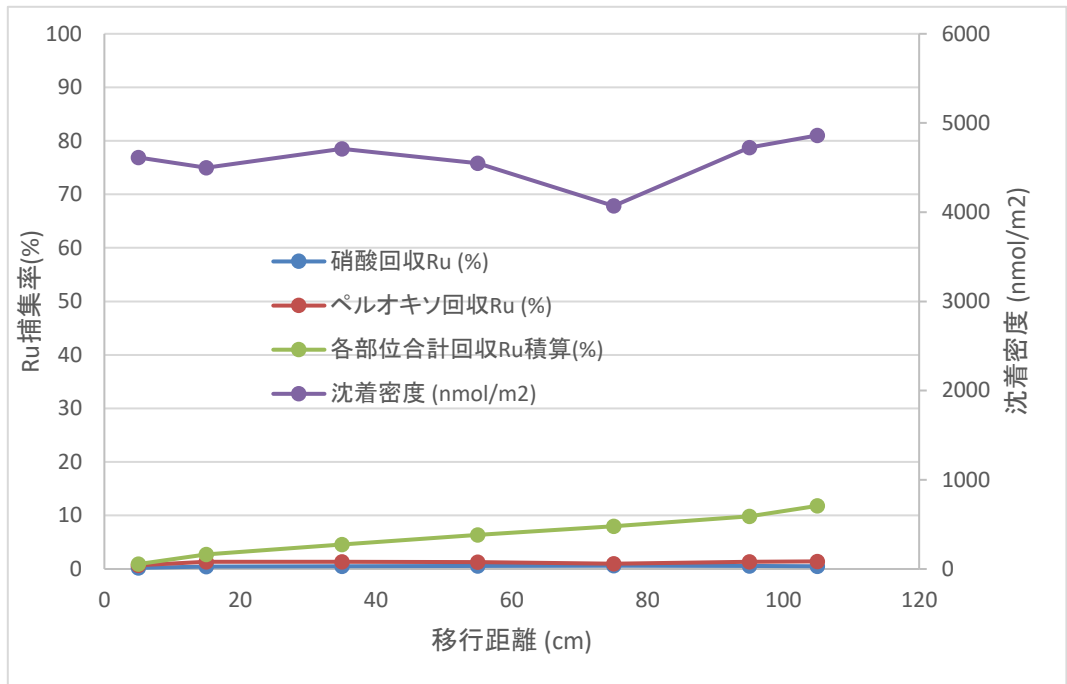


図 3.16 Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 5)

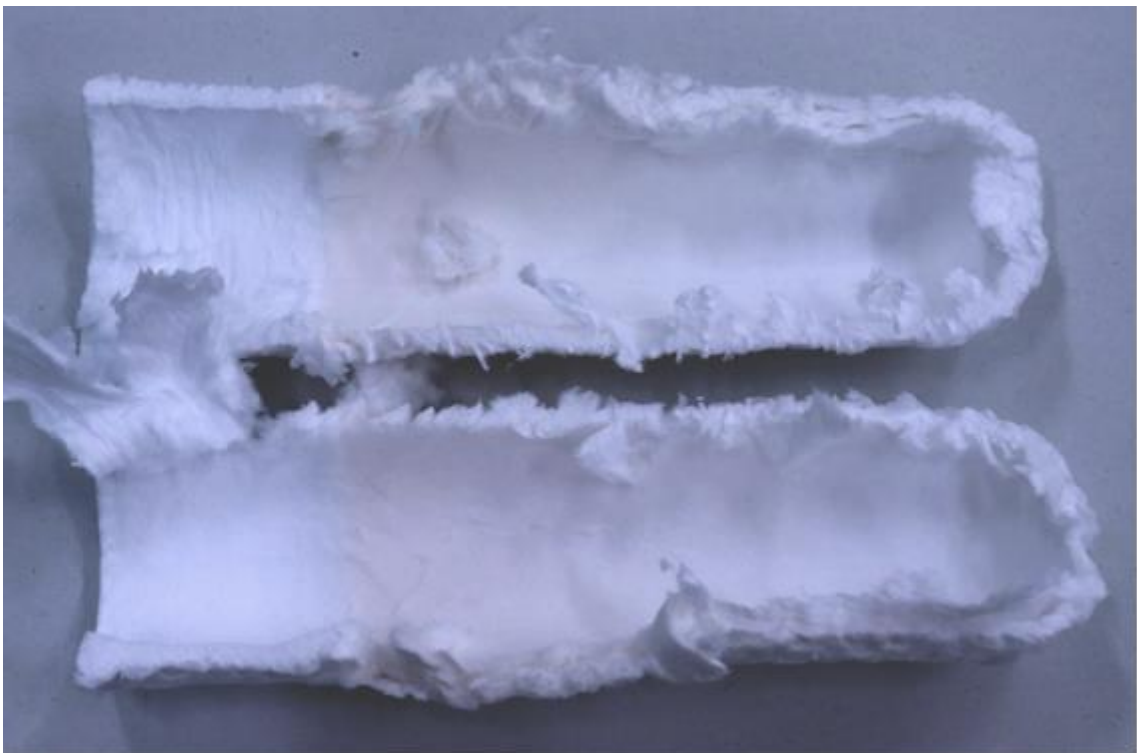


図 3.17 試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 5)

### 3.3.6. ELPF-321 試験 6 (300 °C, Ru:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>:NO = 1:0:0:500:50)

試験で得られた各 Ru 回収液中の Ru 濃度、Ru 量、全回収 Ru 量に対する割合を表 3.13 に、試験装置の部位毎に結果を整理したものを表 3.14 に示す。また、表 3.14 の結果について、装置の各部位における Ru 捕集率の分布を図 3.27 に示す。なお、濃度既知の Ru 標準試薬を用いてアルカリ溶融を行った場合の回収率がおよそ 70%程度であったことから、試験 9 と同様に、検体の Ru 濃度を 0.7 で除した補正値を適用している。本試験では反応管での Ru 回収率が低く、他の部位では他の試験と同程度の Ru の回収率が得られている可能性がある。試験 4 と同様に、他の試験での Ru の供給量の最も低かった値 (6496 nmol) が Ru 総供給量であり、定量分析で得られた Ru の量との差分は全て反応管に沈着したものと仮定してデータの整理を行った。

装置各部位での Ru の捕集率について結果を概観すると、反応管での回収が 64.6% (硝酸洗浄 0.3%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.8%、アルカリ溶融 63.4%)、ガラスフィルタでの回収が 31.1% (硝酸洗浄 30.5%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.6%)、出口配管での回収が 4.3% (硝酸洗浄 4.1%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.2%)、ガス吸収瓶での回収が 0%であった。

表 3.13 試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 6)

No.	部位	回収液量 (mL)	Ru (ppb, μg/L)	回収 Ru (μ g)	回収 Ru (nmol)	回収 Ru (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
1	反応管#In_硝酸洗浄	20	36.0	0.7	7.1	0.1	377
2	反応管#1_硝酸洗浄	20	17.7	0.4	3.5	0.0	93
3	反応管#2_硝酸洗浄	20	7.5	0.1	1.5	0.0	39
4	反応管#3_硝酸洗浄	20	7.0	0.1	1.4	0.0	37
5	反応管#4_硝酸洗浄	20	7.3	0.1	1.4	0.0	38
6	反応管#5_硝酸洗浄	20	10.7	0.2	2.1	0.0	56
7	反応管#6_硝酸洗浄	20	14.6	0.3	2.9	0.0	77
8	反応管#Out+配管_硝酸洗浄	100	263.4	26.3	260.6	3.1	6917
9	ガラスフィルタ_硝酸洗浄	100	1945.3	194.5	1924.7	23.2	
10	反応管#In_ペルオキシ洗浄	51.56	41.2	2.1	21.0	0.3	1112
11	反応管#1_ペルオキシ洗浄	193	4.6	0.9	8.8	0.1	233
12	反応管#2_ペルオキシ洗浄	192.7	4.7	0.9	9.0	0.1	240
13	反応管#3_ペルオキシ洗浄	203.02	1.5	0.3	3.1	0.0	82
14	反応管#4_ペルオキシ洗浄	206.3	1.8	0.4	3.7	0.0	99
15	反応管#5_ペルオキシ洗浄	198.9	1.6	0.3	3.2	0.0	84
16	反応管#6_ペルオキシ洗浄	195.76	1.9	0.4	3.8	0.0	100
17	反応管#Out+配管_ペルオキシ洗浄	54.81	21.9	1.2	11.9	0.1	316
18	ガラスフィルタ_ペルオキシ洗浄	100	37.4	3.7	37.0	0.4	983
19	反応管#In_アルカリ溶解	100	1466.9 <sup>*1</sup>	209.6 <sup>*1</sup>	2073.3 <sup>*1</sup>	31.9 <sup>*1</sup>	109699 <sup>*1</sup>
20	反応管#1_アルカリ溶解	100	819.3	117.0	1158.1	17.8	30735
21	反応管#2_アルカリ溶解	100	404.5	57.8	571.8	8.8	15175
22	反応管#3_アルカリ溶解	100	139.3	19.9	196.8	3.0	5224
22	反応管#4_アルカリ溶解	100	125.3	17.9	177.2	2.7	4701
22	反応管#5_アルカリ溶解	100	8.5	1.2	12.0	0.2	318
23	ガス吸収瓶 (1 mol/L NaOHaq.)	300	0.0	0.0	0.0	0.0	
合計				656.5	6496.0 <sup>*1</sup>	100	

\*1 Ru 供給総量が 6496 nmol であり、反応管初段で未回収分の Ru が沈着したと仮定した場合の見込み沈着量。\*2 試験 1~3, 5, 7, 8, 11 での Ru 供給総量の平均値を仮定

表 3.14 試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 6)

部位	移行距離 (cm)	硝酸回収 Ru (nmol)	ペルオキ ソ回収 Ru (nmol)	アルカリ 溶解回収 Ru (nmol)	吸収液回 収 Ru (nmol)	各部位合 計回収 Ru (nmol)	硝酸回収 Ru (%)	ペルオキ ソ回収 Ru (%)	アルカリ 溶解回収 Ru (%)	各部位合 計回収 Ru (%)	各部位合 計回収 Ru 積算(%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
反応管#In	5	7.1	21.0	2073.3	-	2101.5	0.1	0.3	32.9	33.3	33.3	111188
反応管#1	15	3.5	8.8	1158.1	-	1170.4	0.1	0.1	18.4	18.6	51.9	31061
反応管#2	35	1.5	9.0	571.8	-	582.3	0.0	0.1	9.1	9.2	61.1	15454
反応管#3	55	1.4	3.1	196.8	-	201.3	0.0	0.0	3.1	3.2	64.3	5343
反応管#4	75	1.4	3.7	-	-	5.2	0.0	0.1	-	0.1	64.4	138
反応管#5	95	2.1	3.2	-	-	5.3	0.0	0.1	-	0.1	64.5	140
反応管#6	105	2.9	3.8	-	-	6.6	0.0	0.1	-	0.1	64.6	176
反応管#Out+配管	115	260.6	11.9	-	-	272.5	4.1	0.2	-	4.3	68.9	14419
ガラスフィルタ		1924.7	37.0	-	-	1961.8	30.5	0.6	-	31.1	100.0	-
ガス吸収瓶 (1 mol/L NaOHaq.)		-	-	-	0.0	0.0	-	-	-	0.0	100.0	-
合計						6306.8				100		

\*1 Ru 供給総量が 6496 nmol であり、反応管初段で未回収分の Ru が沈着したと仮定した場合の見込み沈着量を元に算出。

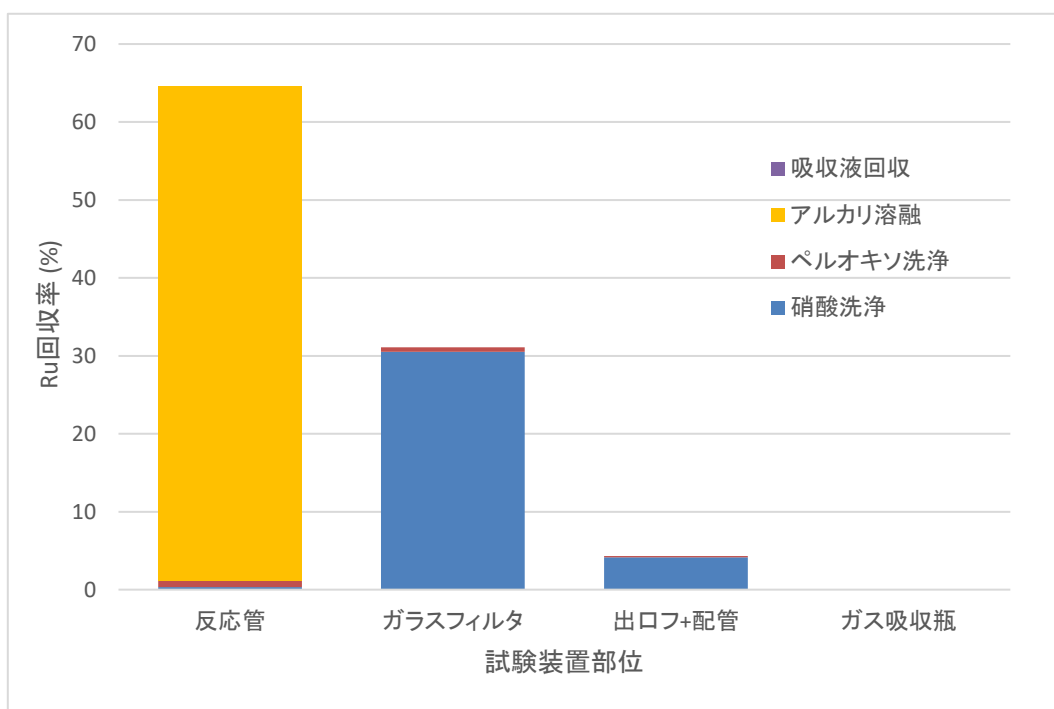


図 3.18 Ru 捕集率の分布 (試験 6)

### 3.3.7. ELPF-322 試験 7 (200 °C, Ru:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>:NO = 1:48:100:100:10)

試験で得られた各 Ru 回収液中の Ru 濃度、Ru 量、全回収 Ru 量に対する割合を表 3.15 に、試験装置の部位毎に結果を整理したものを表 3.16 に示す。また、表 3.16 の結果について、装置の各部位における Ru 捕集率の分布を図 3.19 に、反応管内の Ru の捕集分布と沈着密度を図 3.20 にそれぞれ示す。

装置各部位での Ru の捕集率について結果を概観すると、反応管での回収が 13.4% (硝酸洗浄 5.0%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 8.5%)、ガラスフィルタでの回収が 82% (硝酸洗浄 66.7%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 15.3%)、出口配管での回収が 2.1% (硝酸洗浄 0.8%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 1.2%)、ガス吸収瓶での回収が 2.5%であった。硝酸を添加しない試験 1~6 で得られたガス吸収瓶での Ru 捕集率よりも、硝酸を添加した本試験で得られたガス吸収瓶での Ru 捕集率の方が高かった。試験後のフィルタの外観を図 3.21 に示す。不明瞭ではあるものの、フィルタ入り口付近に茶褐色の着色が観測された。

表 3.15 試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 7)

No.	部位	回収液量 (mL)	Ru (ppb, µg/L)	回収 Ru (µg)	回収 Ru (nmol)	回収 Ru (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
1	反応管#In_硝酸洗浄	20	120.2	2.4	23.8	0.4	1259
2	反応管#1_硝酸洗浄	20	303.3	6.1	60.0	1.0	1593
3	反応管#2_硝酸洗浄	20	65.2	1.3	12.9	0.2	343
4	反応管#3_硝酸洗浄	20	261.7	5.2	51.8	0.8	1375
5	反応管#4_硝酸洗浄	20	255.5	5.1	50.6	0.8	1342
6	反応管#5_硝酸洗浄	20	327.2	6.5	64.7	1.0	1718
7	反応管#6_硝酸洗浄	20	215.5	4.3	42.6	0.7	1132
8	反応管#Out+配管_硝酸洗浄	100	52.5	5.3	52.0	0.8	1380
9	ガラスフィルタ_硝酸洗浄	100	4172.0	417.2	4127.8	66.7	-
10	反応管#In_ペルオキシ洗浄	54	41.1	2.2	22.0	0.4	1166
11	反応管#1_ペルオキシ洗浄	199	34.9	7.0	68.9	1.1	1828
12	反応管#2_ペルオキシ洗浄 (補正)	176	50.3	7.740	76.6	1.2	2032
13	反応管#3_ペルオキシ洗浄	188	49.7	9.3	92.2	1.5	2447
14	反応管#4_ペルオキシ洗浄	204	35.2	7.2	70.9	1.1	1883
15	反応管#5_ペルオキシ洗浄	187	51.0	9.5	94.2	1.5	2501
16	反応管#6_ペルオキシ洗浄	192	52.5	10.1	99.8	1.6	2648
17	反応管#Out+配管_ペルオキシ洗浄	52	146.2	7.7	75.7	1.2	2009
18	ガラスフィルタ_ペルオキシ洗浄	100	956.7	95.7	946.6	15.3	-
19	ガス吸収瓶(1 mol/L NaOHaq.)	300	52.7	15.8	156.3	2.5	-
合計		-	-	625.6	6189.6	100	-

表 3.16 試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 7)

部位	移行距離 (cm)	硝酸回収 Ru (nmol)	ペルオキソ回収 Ru (nmol)	吸収液回収 Ru (nmol)	各部位合計回収 Ru (nmol)	硝酸回収 Ru (%)	ペルオキソ回収 Ru (%)	各部位合計回収 Ru (%) (捕集率)	各部位合計回収 Ru 積算 (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
反応管#In	5	23.8	22.0	-	45.8	0.4	0.4	0.7	0.7	2425
反応管#1	15	60.0	68.9	-	128.9	1.0	1.1	2.1	2.8	3421
反応管#2	35	12.9	76.6	-	89.5	0.2	1.2	1.4	4.3	2375
反応管#3	55	51.8	92.2	-	144.0	0.8	1.5	2.3	6.6	3821
反応管#4	75	50.6	70.9	-	121.5	0.8	1.1	2.0	8.6	3224
反応管#5	95	64.7	94.2	-	159.0	1.0	1.5	2.6	11.1	4219
反応管#6	105	42.6	99.8	-	142.4	0.7	1.6	2.3	13.4	3780
反応管#Out+配管	115	52.0	75.7	-	127.7	0.8	1.2	2.1	15.5	6755
ガラスフィルタ	-	4127.8	946.6	-	5074.4	66.7	15.3	82.0	97.5	-
ガス吸収瓶 (1 mol/L NaOHaq.)	-	-	-	156.3	156.3	-	-	2.5	100.0	-
合計	-	-	-	-	6189.6	-	-	100	-	-

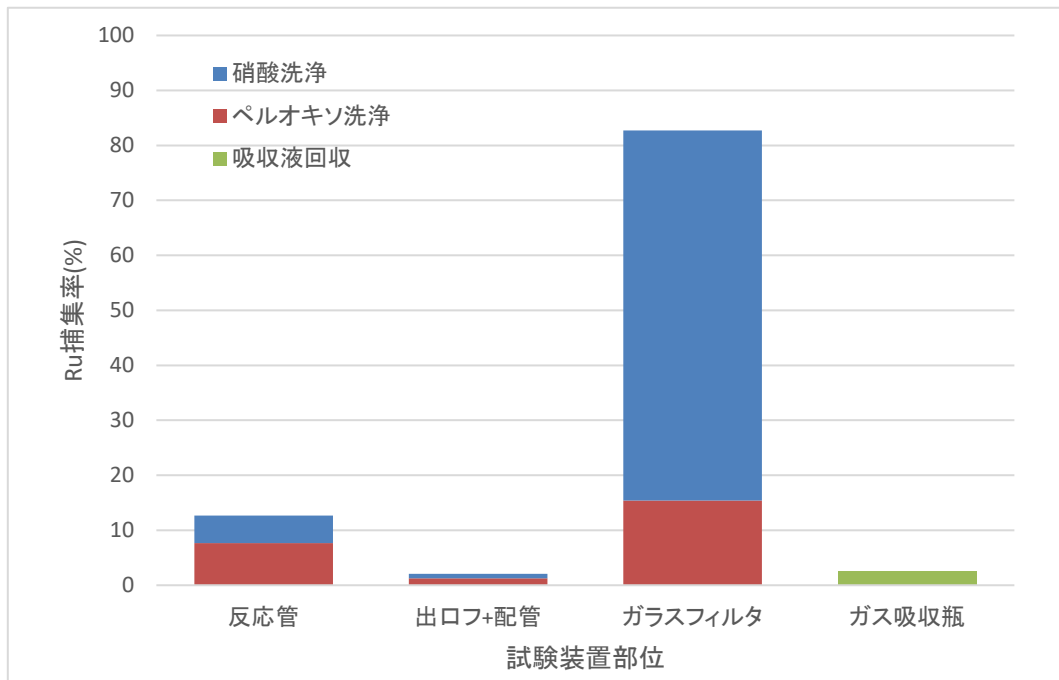


図 3.19 Ru 捕集率の分布 (試験 7)

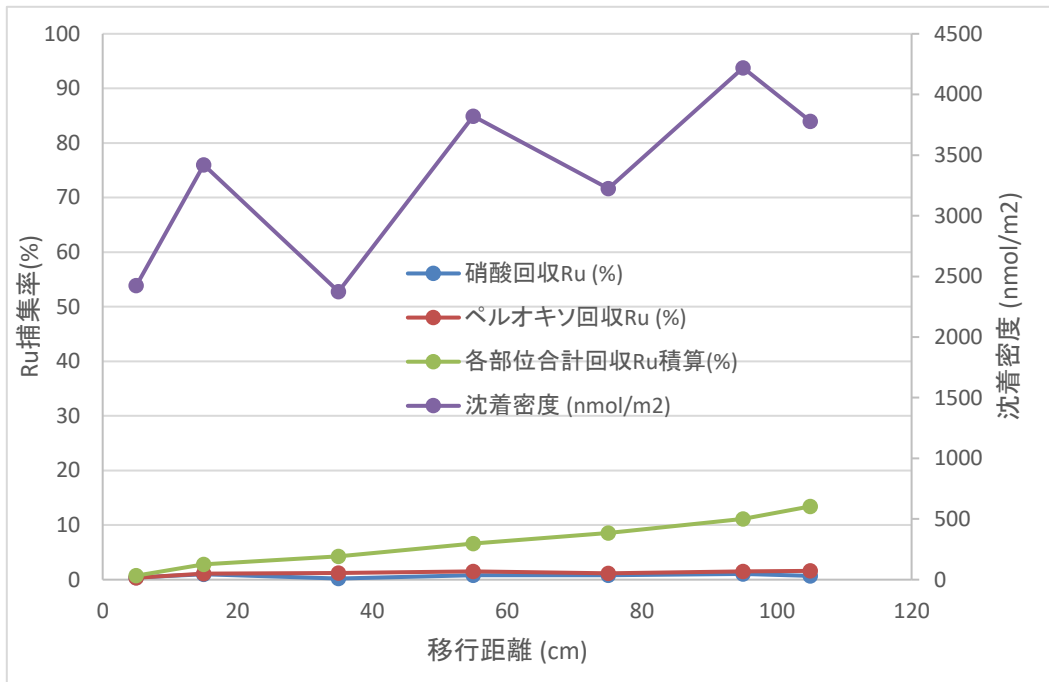


図 3.20 Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 7)

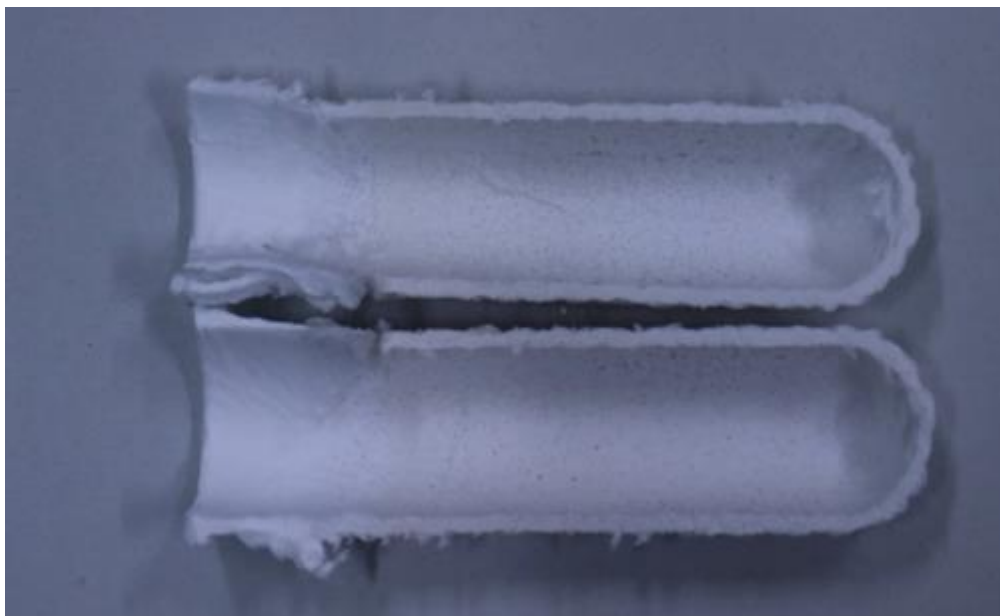


図 3.21 試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 7)



### 3.3.8. ELPF-323 試験 8 (200 °C, Ru:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>:NO = 1: 48:100:500:50)

試験で得られた各 Ru 回収液中の Ru 濃度、Ru 量、全回収 Ru 量に対する割合を表 3.17 に、試験装置の部位毎に結果を整理したものを表 3.18 に示す。また、表 3.18 の結果について、装置の各部位における Ru 捕集率の分布を図 3.22 に、反応管内の Ru の捕集分布と沈着密度を図 3.23 にそれぞれ示す。

装置各部位での Ru の捕集率について結果を概観すると、反応管での回収が 16.7% (硝酸洗浄 7.1%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 9.6%)、ガラスフィルタでの回収が 46.9% (硝酸洗浄 42.9%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 4.0%)、出口配管での回収が 2.0% (硝酸洗浄 1.1%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.8%)、ガス吸収瓶での回収が 34.4%であった。一連の試験の中で、ガス吸収瓶で回収された Ru の割合が最も高かった。試験後のフィルタの外観を図 3.24 に示す。ICP-MS による分析では一定量の Ru が得られているものの、明確な着色は観測されなかった。

表 3.17 試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 8)

No.	部位	回収液量 (mL)	Ru (ppb, µg/L)	回収 Ru (µg)	回収 Ru (nmol)	回収 Ru (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
1	反応管#In_硝酸洗浄	20	119.5	2.4	23.6	0.5	1251
2	反応管#1_硝酸洗浄	20	347.1	6.9	68.7	1.6	1823
3	反応管#2_硝酸洗浄	20	233.5	4.7	46.2	1.1	1226
4	反応管#3_硝酸洗浄	20	223.6	4.5	44.2	1.0	1174
5	反応管#4_硝酸洗浄	20	224.9	4.5	44.5	1.0	1181
6	反応管#5_硝酸洗浄	20	207.6	4.2	41.1	0.9	1090
7	反応管#6_硝酸洗浄	20	211.0	4.2	41.8	1.0	1108
8	反応管#Out+配管_硝酸洗浄	100	50.6	5.1	50.1	1.1	1330
9	ガラスフィルタ_硝酸洗浄	100	1896.1	189.6	1876.0	42.9	-
10	反応管#In_ペルオキシ洗浄	48.4	83.7	4.1	40.1	0.9	2121
11	反応管#1_ペルオキシ洗浄	189.14	31.1	5.9	58.3	1.3	1547
12	反応管#2_ペルオキシ洗浄	175.96	45.6	8.0	79.3	1.8	2105
13	反応管#3_ペルオキシ洗浄	183.18	35.7	6.5	64.6	1.5	1715
14	反応管#4_ペルオキシ洗浄	201.23	29.1	5.9	57.9	1.3	1538
15	反応管#5_ペルオキシ洗浄	183.34	29.8	5.5	54.0	1.2	1434
16	反応管#6_ペルオキシ洗浄	179.55	37.0	6.7	65.8	1.5	1746
17	反応管#Out+配管_ペルオキシ洗浄	52.56	69.1	3.6	35.9	0.8	954
18	ガラスフィルタ_ペルオキシ洗浄	100	176.4	17.6	174.5	4.0	-
19	ガス吸収瓶(1 mol/L NaOHaq.)	300	506.2	151.9	1502.4	34.4	-
合計		-	-	441.6	4369.3	100	-

表 3.18 試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 8)

部位	移行 距離 (cm)	硝酸回 収 Ru (nmol)	ペルオキ ソ回収 Ru (nmol)	吸収液 回収 Ru (nmol)	各部位合計 回収 Ru (nmol)	硝酸回 収 Ru (%)	ペルオキ ソ回収 Ru (%)	各部位合 計回収 Ru (%) (捕集 率)	各部位合計 回収 Ru 積 算(%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
反応管#In	5	23.6	40.1	-	63.7	0.5	0.9	1.5	1.5	3372
反応管#1	15	68.7	58.3	-	127.0	1.6	1.3	2.9	4.4	3370
反応管#2	35	46.2	79.3	-	125.5	1.1	1.8	2.9	7.2	3331
反応管#3	55	44.2	64.6	-	108.9	1.0	1.5	2.5	9.7	2890
反応管#4	75	44.5	57.9	-	102.5	1.0	1.3	2.3	12.1	2719
反応管#5	95	41.1	54.0	-	95.1	0.9	1.2	2.2	14.3	2524
反応管#6	105	41.8	65.8	-	107.6	1.0	1.5	2.5	16.7	2854
反応管 #Out+配管	115	50.1	35.9	-	86.1	1.1	0.8	2.0	18.7	4553
ガラスフイ ルタ	-	1876.0	174.5	-	2050.6	42.9	4.0	46.9	65.6	-
ガス吸収瓶 (1 mol/L NaOHaq.)	-	-	-	1502.4	1502.4	-	-	34.4	100.0	-
合計	-	-	-	-	4369.3	-	-	100	-	-

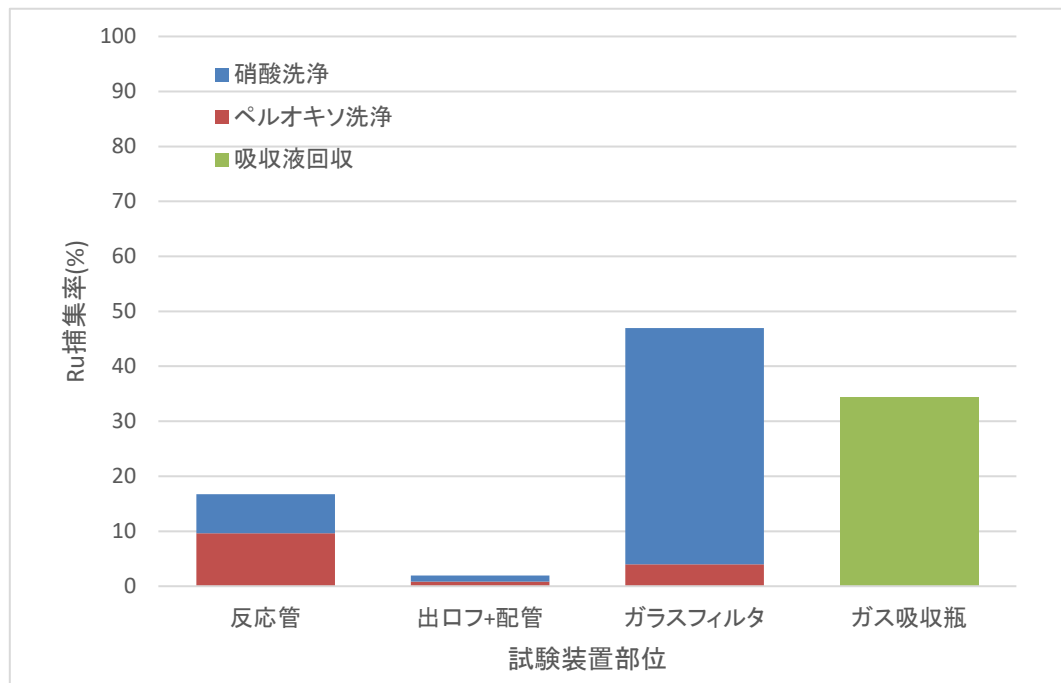


図 3.22 Ru 捕集率の分布 (試験 8)

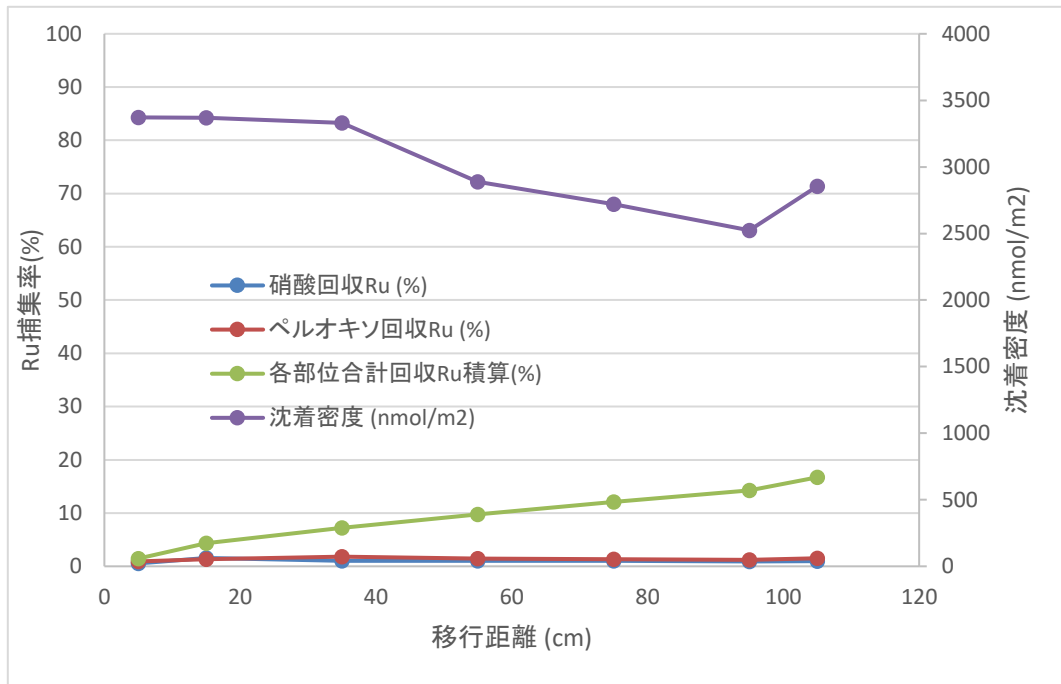


図 3.23 Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 8)



図 3.24 試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 8)

### 3.3.9. ELPF-324 試験 9 (300 °C, Ru:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>:NO = 1:48:100:100:10)

試験で得られた各 Ru 回収液中の Ru 濃度、Ru 量、全回収 Ru 量に対する割合を表 3.19 に、試験装置の部位毎に結果を整理したものを表 3.20 に示す。また、表 3.20 の結果について、装置の各部位における Ru 捕集率の分布を図 3.25 に、反応管内の Ru の捕集分布と沈着密度を図 3.26 にそれぞれ示す。なお、濃度既知の Ru 標準試薬を用いてアルカリ溶融を行った場合の回収率がおよそ 70%程度であったことから、検体の Ru 濃度を 0.7 で除した補正値を適用している。

装置各部位での Ru の捕集率について結果を概観すると、反応管での回収が 89.5% (硝酸洗浄 0.4%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 2.1%、アルカリ溶融 87.0%)、ガラスフィルタでの回収が 9.4% (硝酸洗浄 9.0%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.4%)、出口配管での回収が 1.1% (硝酸洗浄 1%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.2%)、ガス吸収瓶での回収が 0%であった。

本試験では Ru は主にアルカリ溶融で回収された。結果として大部分の Ru が反応管内に沈着した。試験温度が高く、Ru が強固に沈着したためであると考えられる。メラミンスポンジによる回収操作で達成される回収率によっては、反応管での回収率の値はより大となる可能性がある。Ru の回収総量は 4576.2 nmol であり、他の試験結果と比較して同程度であった。反応管での Ru の回収率が数十%程度であったとしても、反応管で Ru の大部分が捕集されるという結果に変わりはないことから、本データを用いて結果の比較や考察を行ったとしても、大きな問題は生じないものと考えられる。

表 3.19 試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 9)

No.	部位	回収液量 (mL)	Ru (ppb, µg/L)	回収 Ru (µg)	回収 Ru (nmol)	回収 Ru (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
1	反応管#In_硝酸洗浄	20	56.0	1.1	11.1	0.2	586
2	反応管#1_硝酸洗浄	20	7.5	0.1	1.5	0.0	39
3	反応管#2_硝酸洗浄	20	10.7	0.2	2.1	0.0	56
4	反応管#3_硝酸洗浄	20	6.9	0.1	1.4	0.0	36
5	反応管#4_硝酸洗浄	20	6.1	0.1	1.2	0.0	32
6	反応管#5_硝酸洗浄	20	7.8	0.2	1.5	0.0	41
7	反応管#6_硝酸洗浄	20	7.3	0.1	1.4	0.0	38
8	反応管#Out+配管_硝酸洗浄	100	45.0	4.5	44.5	1.0	1181
9	ガラスフィルタ_硝酸洗浄	100	415.0	41.5	410.7	9.0	
10	反応管#In_ペルオキソ洗浄	57.98	90.0	5.2	51.6	1.1	2731
11	反応管#1_ペルオキソ洗浄	201.48	10.7	2.2	21.4	0.5	568
12	反応管#2_ペルオキソ洗浄	195.23	5.2	1.0	10.1	0.2	267
13	反応管#3_ペルオキソ洗浄	200.29	2.0	0.4	3.9	0.1	105
14	反応管#4_ペルオキソ洗浄	188.84	2.1	0.4	3.8	0.1	102
15	反応管#5_ペルオキソ洗浄	199.43	0.8	0.2	1.6	0.0	41
16	反応管#6_ペルオキソ洗浄	178.18	1.4	0.3	2.5	0.1	66
17	反応管#Out+配管_ペルオキソ洗浄	71.06	10.8	0.8	7.6	0.2	202
18	ガラスフィルタ_ペルオキソ洗浄	100	19.1	1.9	18.9	0.4	502
19	反応管#In_アルカリ溶解	100	1039.3	103.9	1028.3	22.5	54405
20	反応管#1_アルカリ溶解	100	2796.7	279.7	2767.1	60.5	73436
21	反応管#2_アルカリ溶解	100	161.4	16.1	159.7	3.5	4239
22	反応管#3_アルカリ溶解	100	24.6	2.5	24.4	0.5	646
23	ガス吸収瓶(1 mol/L NaOHaq.)	300	0.0	0.0	0.0	0.0	-
合計		-	-	462.5	4576.2	100	-

表 3.20 試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 9)

部位	移行距離 (cm)	硝酸回収 Ru (nmol)	ペルオキソ回収 Ru (nmol)	アルカリ溶解回収 Ru (nmol)	吸収液回収 Ru (nmol)	各部位合計回収 Ru (nmol)	硝酸回収 Ru (%)	ペルオキソ回収 Ru (%)	アルカリ溶解回収 Ru (%)	各部位合計回収 Ru (%) (捕集率)	各部位合計回収 Ru (%) (積算率)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
反応管#In	5	11.1	51.6	1028.3	-	1090.9	0.2	1.1	22.5	23.8	23.8	57722
反応管#1	15	1.5	21.4	2767.1	-	2790.0	0.0	0.5	60.5	61.0	84.8	74043
反応管#2	35	2.1	10.1	159.7	-	171.9	0.0	0.2	3.5	3.8	88.6	4562
反応管#3	55	1.4	3.9	24.4	-	29.7	0.0	0.1	0.5	0.6	89.2	787
反応管#4	75	1.2	3.8	-	-	5.1	0.0	0.1	-	0.1	89.3	134
反応管#5	95	1.5	1.6	-	-	3.1	0.0	0.0	-	0.1	89.4	82
反応管#6	105	1.4	2.5	-	-	3.9	0.0	0.1	-	0.1	89.5	104
反応管#Out+配管	115	44.5	7.6	-	-	52.1	1.0	0.2	-	1.1	90.6	2756
ガラスフィルタ	-	410.7	18.9	-	-	429.6	9.0	0.4	-	9.4	100.0	-
ガス吸収瓶(1 mol/L NaOHaq.)	-	-	-	-	0.0	0.0	-	-	-	0.0	100.0	-
合計	-	-	-	-	-	4576.2	-	-	-	100	-	-

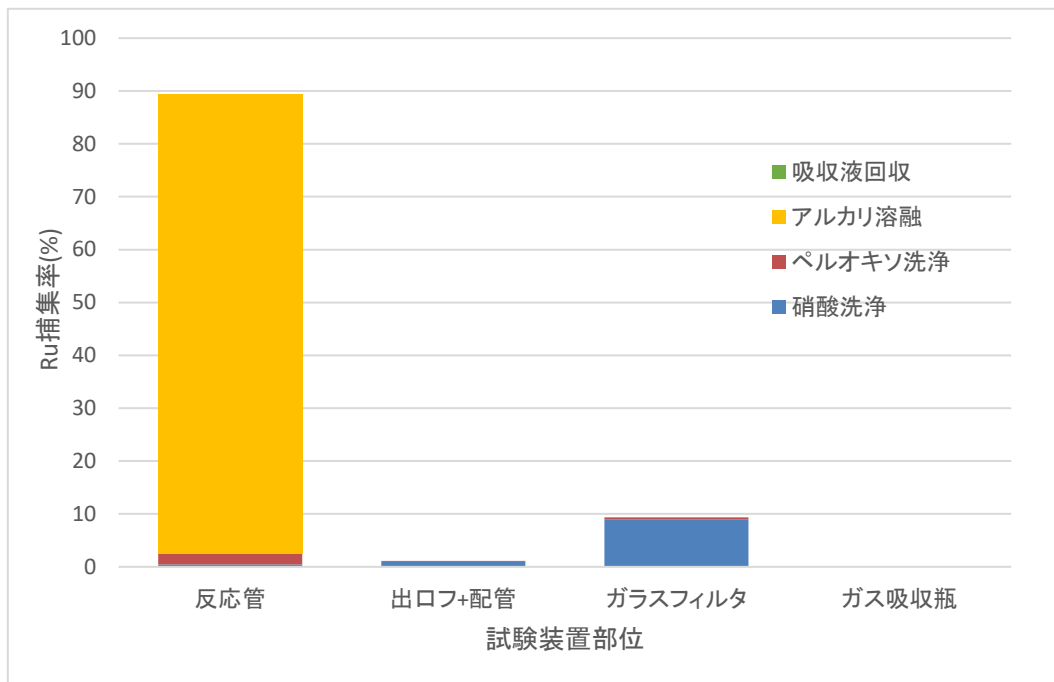


図 3.25 Ru 捕集率の分布 (試験 9)

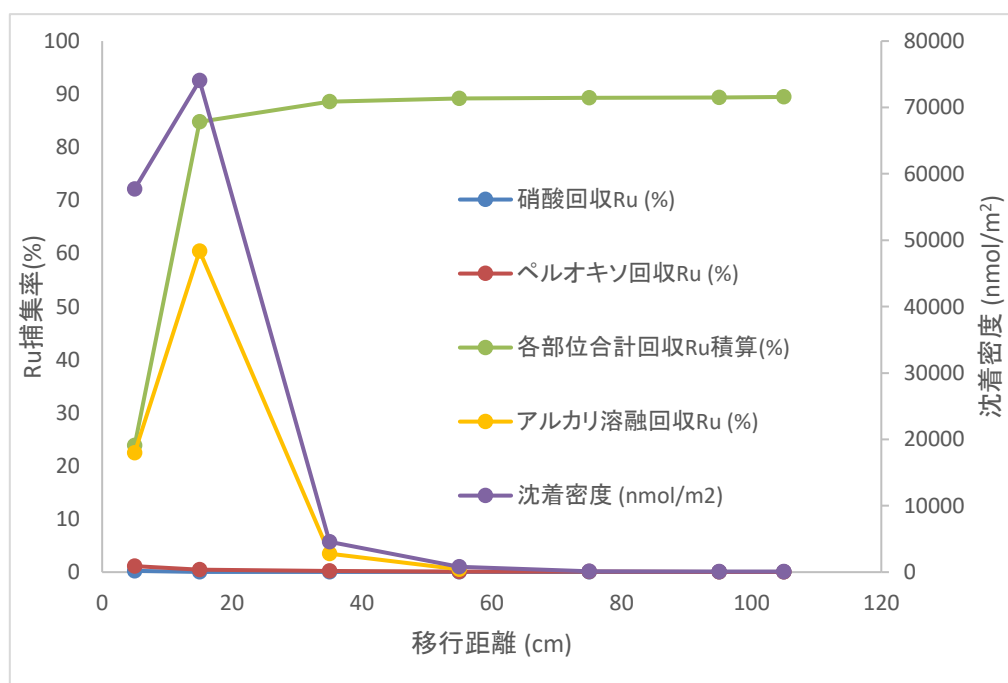


図 3.26 Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 9)

### 3.3.10. ELPF-325 試験 10 (300 °C, Ru:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>:NO = 1: 48:100:500:50)

試験で得られた各 Ru 回収液中の Ru 濃度、Ru 量、全回収 Ru 量に対する割合を表 3.21 に、試験装置の部位毎に結果を整理したものを表 3.22 に示す。また、表 3.22 の結果について、装置の各部位における Ru 捕集率の分布を図 3.27 に、反応管内の Ru の捕集分布と沈着密度を図 3.28 にそれぞれ示す。なお、濃度既知の Ru 標準試薬を用いてアルカリ溶融を行った場合の回収率がおよそ 70%程度であったことから、試験 9 と同様に、検体の Ru 濃度を 0.7 で除した補正値を適用している。

装置各部位での Ru の捕集率について結果を概観すると、反応管での回収が 69.5% (硝酸洗浄 0.4%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 56.0%、アルカリ溶融 13.0%)、ガラスフィルタでの回収が 27.3% (硝酸洗浄 22.7%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 4.7%)、出口配管での回収が 1.4% (硝酸洗浄 0.6%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.8%)、ガス吸収瓶での回収が 1.8%であった。

本試験では Ru は主に反応管のペルオキシ二硫酸カリウム処理で回収された。結果として大部分の Ru が反応管内に沈着した。メラミンスポンジによる回収率によって反応管での回収率の値はより大となる可能性がある。Ru の回収総量は 4404 nmol であり、他の試験結果と比較して同程度であった。反応管での Ru の回収率が数十%程度であったとしても、反応管で Ru の大部分が捕集されるという結果に変わりはないことから、本データを用いて結果の比較や考察を行ったとしても大きな問題は生じないものと考えられる。

表 3.21 試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 10)

No. 部位	回収液量 (mL)	Ru (ppb, µg/L)	回収 Ru (µg)	回収 Ru (nmol)	回収 Ru (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
1 反応管#In_硝酸洗浄	20	42.4	0.8	8.4	0.2	444
2 反応管#1_硝酸洗浄	20	6.8	0.1	1.3	0.0	36
3 反応管#2_硝酸洗浄	20	4.0	0.1	0.8	0.0	21
4 反応管#3_硝酸洗浄	20	6.6	0.1	1.3	0.0	35
5 反応管#4_硝酸洗浄	30	8.2	0.2	2.4	0.1	64
6 反応管#5_硝酸洗浄	20	9.7	0.2	1.9	0.0	51
7 反応管#6_硝酸洗浄	20	12.1	0.2	2.4	0.1	64
8 反応管#Out+配管_硝酸洗浄	100	28.3	2.8	28.0	0.6	742
9 ガラスフィルタ_硝酸洗浄	100	1008.5	100.9	997.9	22.7	-
10 反応管#In_ペルオキシ洗浄	52.46	1220.5	64.0	633.5	14.4	33519
11 反応管#1_ペルオキシ洗浄	171.86	466.8	80.2	793.8	18.0	21066
12 反応管#2_ペルオキシ洗浄	192.55	211.6	40.8	403.2	9.2	10700
13 反応管#3_ペルオキシ洗浄	179.24	355.9	63.8	631.2	14.3	16752
14 反応管#4_ペルオキシ洗浄	202.1	0.9	0.2	1.7	0.0	46
15 反応管#5_ペルオキシ洗浄	209.23	1.2	0.3	2.5	0.1	67
16 反応管#6_ペルオキシ洗浄	209.69	1.0	0.2	2.0	0.0	54
17 反応管#Out+配管_ペルオキシ洗浄	51.01	68.7	3.5	34.7	0.8	921
18 ガラスフィルタ_ペルオキシ洗浄	100	207.8	20.8	205.6	4.7	5455
19 反応管#In_アルカリ溶解	100	6.3	0.6	6.3	0.1	332
20 反応管#1_アルカリ溶解	100	188.6	18.9	186.6	4.2	4953
21 反応管#2_アルカリ溶解	100	252.8	25.3	250.1	5.7	6638
22 反応管#3_アルカリ溶解	100	131.0	13.1	129.6	2.9	3439
23 ガス吸収瓶(1 mol/L NaOHaq.)	300	26.8	8.0	79.5	1.8	-
合計	-	-	445.2	4404.7	100	-

表 3.22 試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 10)

部位	移行 距離 (cm)	硝酸回 収 Ru (nmol)	ペルオ キシ回 収 Ru (nmol)	アルカ リ溶解 回収 Ru (nmol)	吸収液 回収 Ru (nmol)	各部位 合計回 収 Ru (nmol)	硝酸回 収 Ru (%)	ペルオ キシ回 収 Ru (%)	アルカ リ溶解 回収 Ru (%)	各部位 合計回 収 Ru (%) (捕 集率)	各部位 合計回 収 Ru 積算(%)	沈着 密度 (nmol/ m <sup>2</sup> )
反応管#In	5	8.4	633.5	6.3	-	648.2	0.2	14.4	0.1	14.7	14.7	34295
反応管#1	15	1.3	793.8	186.6	-	981.7	0.0	18.0	4.2	22.3	37.0	26054
反応管#2	35	0.8	403.2	250.1	-	654.1	0.0	9.2	5.7	14.9	51.9	17360
反応管#3	55	1.3	631.2	129.6	-	762.1	0.0	14.3	2.9	17.3	69.2	20226
反応管#4	75	2.4	1.7	-	-	4.2	0.1	0.0	-	0.1	69.3	110
反応管#5	95	1.9	2.5	-	-	4.4	0.0	0.1	-	0.1	69.4	118
反応管#6	105	2.4	2.0	-	-	4.4	0.1	0.0	-	0.1	69.5	117
反応管 #Out+配管	115	28.0	34.7	-	-	62.6	0.6	0.8	-	1.4	70.9	3315
ガラスフィ ルタ		997.9	205.6	-	-	1203.4	22.7	4.7	-	27.3	98.2	-
ガス吸収瓶 (1 mol/L NaOHaq.)		-	-	-	79.5	79.5	-	-	-	1.8	100.0	-
合計	-	-	-	-	-	4404.7	-	-	-	100	-	-



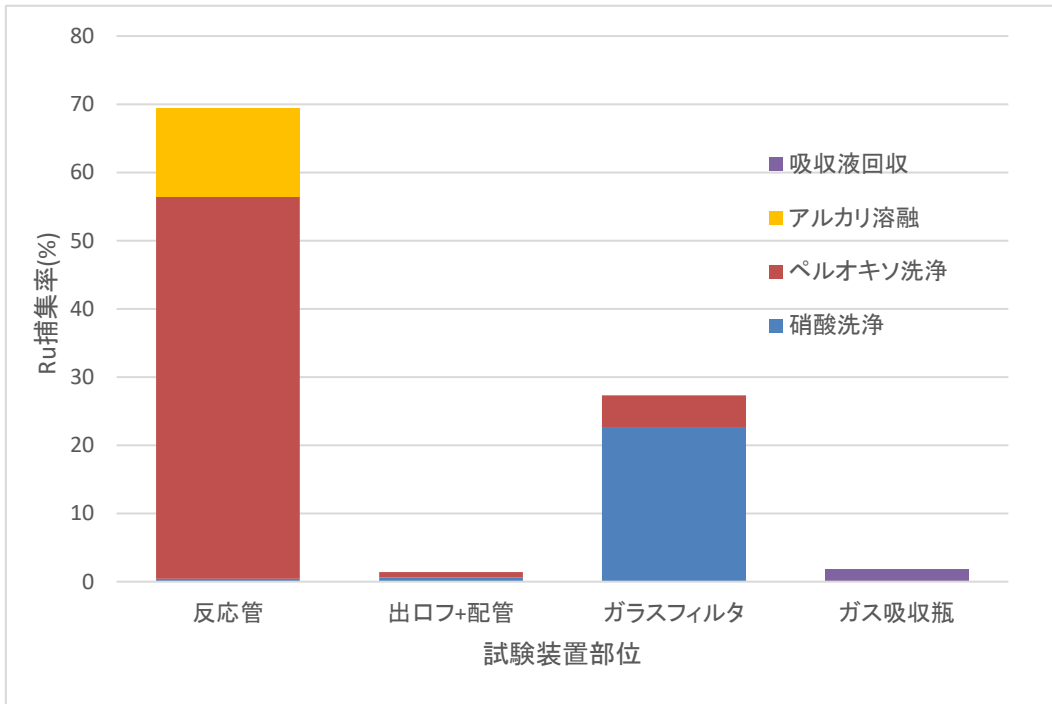


図 3.27 Ru 捕集率の分布 (試験 10)

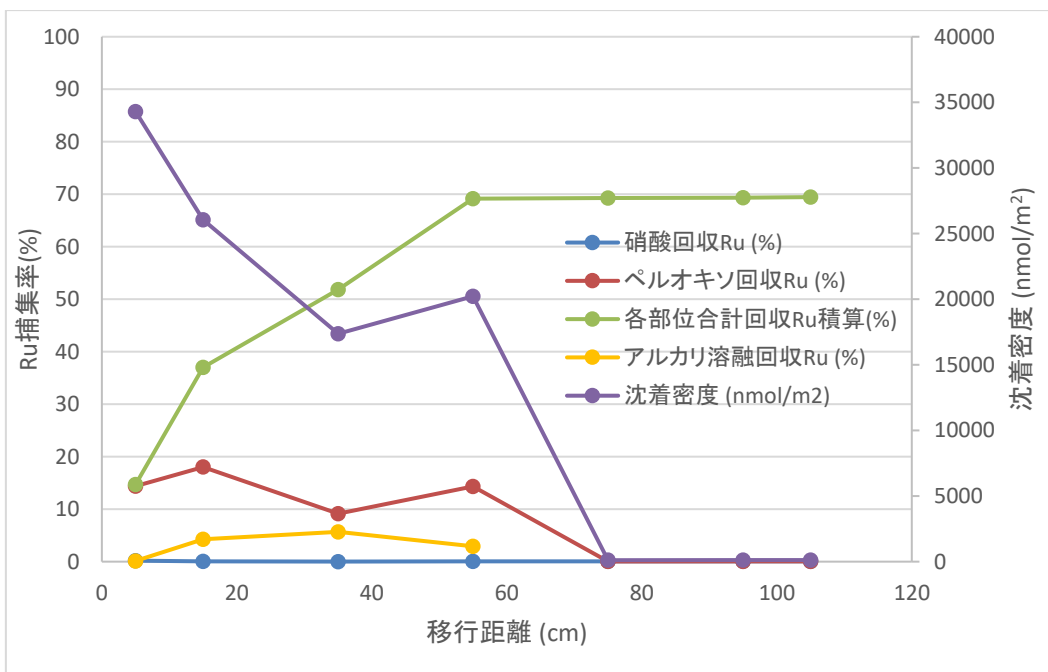


図 3.28 Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 10)

### 3.3.11. ELPF-326 試験 11 (180 °C, Ru:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:NO<sub>2</sub>:NO = 1:0:0:100:10) UV 分析あり

#### 3.3.11.1. Ru の移行挙動

試験で得られた各 Ru 回収液中の Ru 濃度、Ru 量、全回収 Ru 量に対する割合を表 3.23 に、試験装置の部位毎に結果を整理したものを表 3.24 に示す。また、表 3.24 の結果について、装置の各部位における Ru 捕集率の分布を図 3.29 に、反応管内の Ru の捕集分布と沈着密度を図 3.30 にそれぞれ示す。

装置各部位での Ru の捕集率について結果を概観すると、反応管での回収が 7.2% (硝酸洗浄 2.6%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 4.6%)、ガラスフィルタでの回収が 47.8% (硝酸洗浄 47.4%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.4%)、フローセルでの回収が 39.7% (硝酸洗浄 39.3%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.4%)、出口配管での回収が 5.2% (硝酸洗浄 4.6%、ペルオキシ二硫酸カリウム洗浄 0.6%)、ガス吸収瓶での回収が 0.1%であった。基本的に試験 1 と同一の試験条件であり、フローセル内での Ru の沈着以外の点では同様の結果が得られた。試験後のフィルタの外観を図 3.31 に示す。フィルタの着色はやや薄い茶褐色であり、入り口付近での着色がみられた。

表 3.23 試験装置各部位・回収液における Ru 量とその割合 (試験 11)

No.	部位	回収液量 (mL)	Ru (ppb, µg/L)	回収 Ru (µg)	回収 Ru (nmol)	回収 Ru (%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
1	反応管#In_硝酸洗浄	20	83.7	1.7	16.6	0.2	876
2	反応管#1_硝酸洗浄	20	270.8	5.4	53.6	0.5	1422
3	反応管#2_硝酸洗浄	20	287.5	5.8	56.9	0.5	1510
4	反応管#3_硝酸洗浄	20	178.4	3.6	35.3	0.3	937
5	反応管#4_硝酸洗浄	20	189.0	3.8	37.4	0.3	993
6	反応管#5_硝酸洗浄	20	192.5	3.9	38.1	0.4	1011
7	反応管#6_硝酸洗浄	20	198.5	4.0	39.3	0.4	1042
8	反応管#Out+配管_硝酸洗浄	100	492.6	49.3	487.4	4.5	12935
9	UV セル_硝酸洗浄	20	21190.2	423.8	4193.2	39.0	-
10	ガラスフィルタ_硝酸洗浄	100	5117.2	511.7	5063.0	47.1	-
11	反応管#In_ペルオキシ洗浄	56.03	123.1	6.9	68.2	0.6	3610
12	反応管#1_ペルオキシ洗浄	196.56	31.6	6.2	61.4	0.6	1630
13	反応管#2_ペルオキシ洗浄	191.32	33.4	6.4	63.2	0.6	1677
14	反応管#3_ペルオキシ洗浄	204.76	37.1	7.6	75.1	0.7	1993
15	反応管#4_ペルオキシ洗浄	197.53	34.8	6.9	68.0	0.6	1804
16	反応管#5_ペルオキシ洗浄	183.53	49.1	9.0	89.2	0.8	2368
17	反応管#6_ペルオキシ洗浄	185.89	36.8	6.8	67.6	0.6	1794
18	反応管#Out+配管_ペルオキシ洗浄	51.95	134.1	7.0	68.9	0.6	1829
19	ガラスフィルタ_ペルオキシ洗浄	69.66	63.6	4.4	43.9	0.4	-
20	UV セル_ペルオキシ洗浄	100	117.4	11.7	116.1	1.1	-
21	ガス吸収瓶(1 mol/L NaOHaq.)	300	3.6	1.1	10.7	0.1	-
合計		-	-	1086.8	10753.1	100	-

表 3.24 試験装置各部位での回収 Ru 量の整理 (試験 11)

部位	移行 距離 (cm)	硝酸回 収 Ru (nmol)	ペルオキ ソ回収 Ru (nmol)	吸収液回 収 Ru (nmol)	各部位合計 回収 Ru (nmol)	硝酸回 収 Ru (%)	ペルオキ ソ回収 Ru (%)	各部位合 計回収 Ru (%) (捕集 率)	各部位合 計回収 Ru 積算(%)	沈着密度 (nmol/m <sup>2</sup> )
反応管#In	5	16.6	68.2	-	84.8	0.2	0.6	0.8	0.8	4487
反応管#1	15	53.6	61.4	-	115.0	0.5	0.6	1.1	1.9	3052
反応管#2	35	56.9	63.2	-	120.1	0.5	0.6	1.1	3.0	3187
反応管#3	55	35.3	75.1	-	110.4	0.3	0.7	1.0	4.0	2930
反応管#4	75	37.4	68.0	-	105.4	0.4	0.6	1.0	5.0	2796
反応管#5	95	38.1	89.2	-	127.3	0.4	0.8	1.2	6.2	3379
反応管#6	105	39.3	67.6	-	106.9	0.4	0.6	1.0	7.2	2837
反応管 #Out+配管	115	487.4	68.9	-	556.3	4.6	0.6	5.2	12.4	29434
UV セル	-	4193.2	43.9	-	4237.0	39.3	0.4	39.7	52.1	-
ガラスフイ ルタ	-	5063.0	43.9	-	5106.9	47.4	0.4	47.8	99.9	-
ガス吸収瓶 (1 mol/L NaOHaq.)	-	-	-	10.7	10.7	-	-	0.1	100.0	-
合計	-	-	-	-	10680.8	-	-	100	-	-

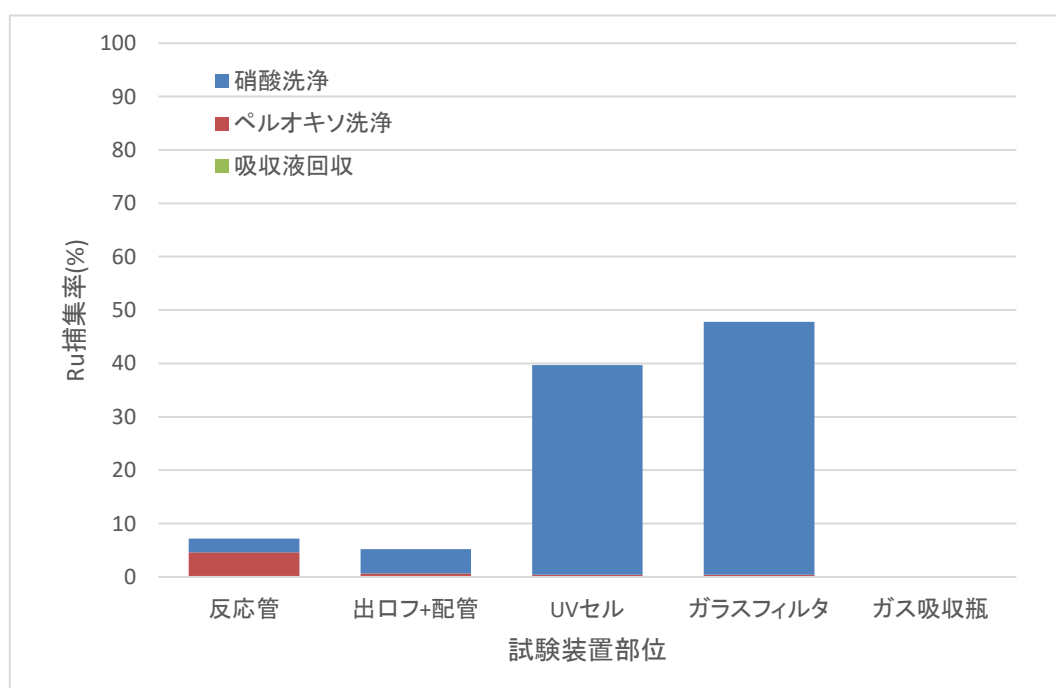


図 3.29 Ru 捕集率の分布 (試験 11)

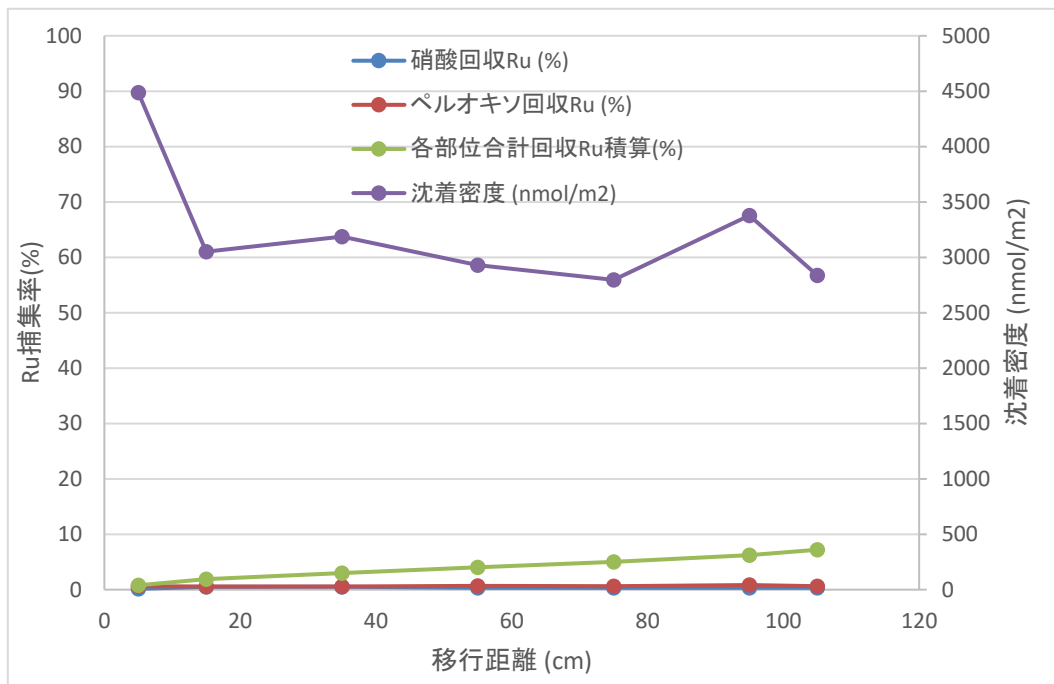


図 3.30 Ru 反応管内沈着分布・密度 (試験 11)

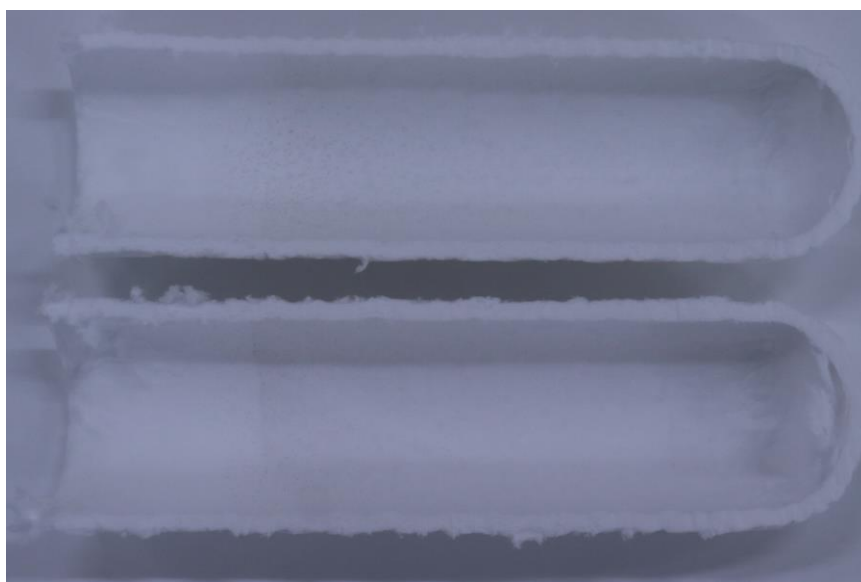


図 3.31 試験後ガラスフィルタ内壁写真 (試験 11)

### 3.3.11.2. 気体状 RuO<sub>4</sub> の検出

反応管の後段にフローセルを設置し、反応管を通過した後の検体ガスを UV 分析した。結果を図 3.32 に示す。NO<sub>2</sub> による測定妨害やベースラインの変化等はあるものの、RuO<sub>4</sub> の特徴である 306 nm 付近の極大吸収が明確に観測されたことから、RuO<sub>4</sub> の一部は気体状を保ったまま反応管を通過したことが明らかになった。また、吸光度は~0.07 程度と、先行研究<sup>12)</sup>に比肩する程度であり、厳密な比較はできないものの、気相中の RuO<sub>4</sub> 濃度は同程度であったと考えられる。

RuO<sub>4</sub> の UV 吸収の経時変化を図 3.33 に示す。試験開始 (Ru 供給開始) 後 10 分程度で Ru が反応管を通過しはじめ、供給を停止した時点 (試験開始後 20 分) を経て、徐々に吸光度が低下する挙動が観測された。このような 1 山のグラフになった要因として、本試験では供給検体ガス量と反応管容積がほぼ等しい条件で試験を行っているため、RuO<sub>4</sub> 濃度が平衡化する時間が短かったためであると考えられる。

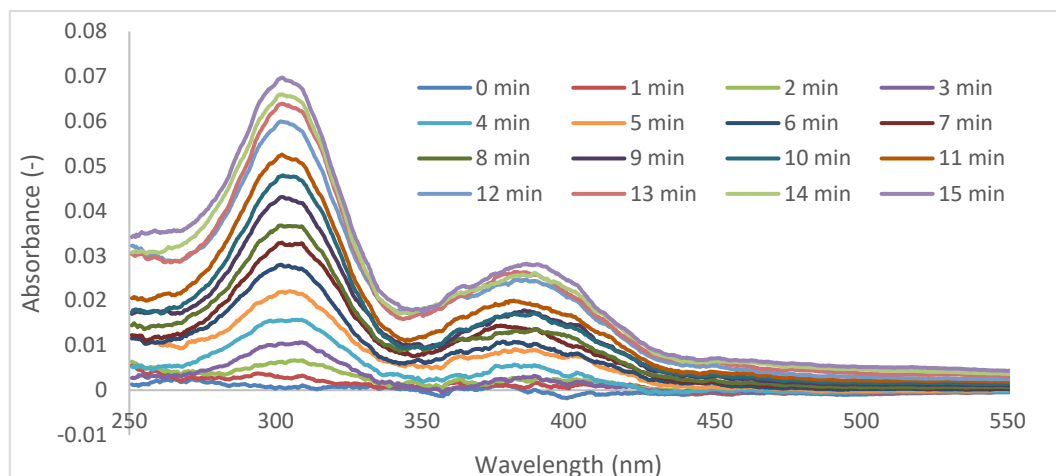


図 3.32 反応管通過後検体ガスの UV-Vis スペクトル

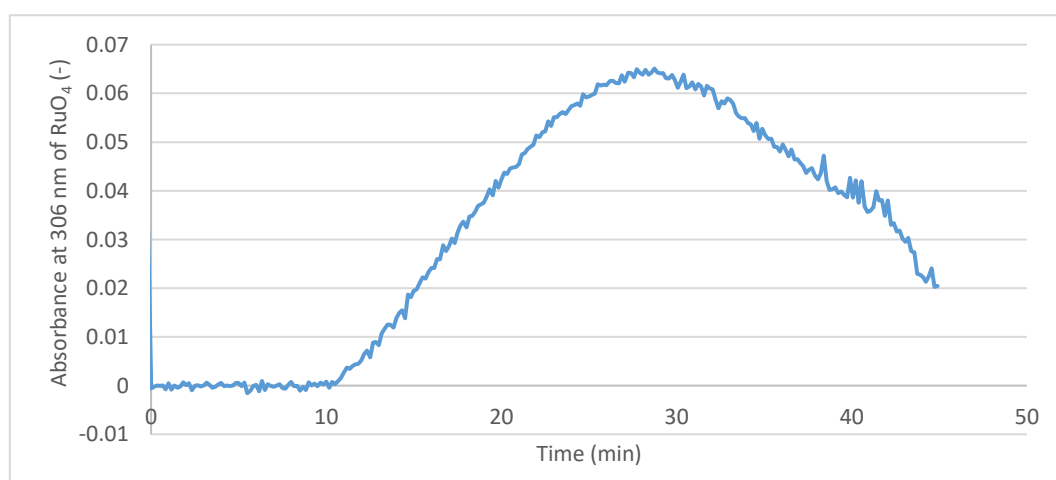


図 3.33 RuO<sub>4</sub> の吸光度経時変化(306 nm)

### 3.4. 考察

本研究で得られた一連の試験結果を概観すると、反応管を通過した Ru が残存した RuO<sub>4</sub> であると考えれば、先行研究と同様の結果であった。一方で、試験 11 の結果から、RuO<sub>4</sub> は反応管を通過した時点では残存しており、ガラスフィルタ上で分解している可能性が示唆された。本研究で実施したような NO<sub>x</sub> による RuO<sub>4</sub> 安定化効果が生じるような気相条件の下では、移行経路表面の材質が RuO<sub>4</sub> の分解に大きく影響し得ると考察される。3.4 項では、試験 1~11 で得られた試験データを様々な視点から整理・比較し、試験中の Ru の挙動について考察した。

#### 3.4.1. ガラスフィルタでの Ru の挙動

全試験の試験装置各部位における Ru の捕集率を表 3.25 に纏めた。300 °C で実施した試験を除き、ガラスフィルタで捕集された Ru の割合が高かった。これは既往の研究<sup>14)</sup>と同様の結果であるものの、回分式試験<sup>12)</sup>では大部分の RuO<sub>4</sub> が保持されており、今回の一連の試験とは異なる結果が得られている。

この原因を考察する上で 1 つの材料となるのは、ガラスフィルタの加熱／非加熱条件での試験結果の比較である。試験 1 と試験 7~10 ではガラスフィルタを加熱していたのに対し、試験 2~6、試験 11 ではガラスフィルタを室温としている。この点に着目し、本研究においてガラスフィルタで捕集された Ru の割合が高かった原因について考察すると、以下の 3 点の仮説を立てることができる。

- ① RuO<sub>4</sub> の分解反応は主に経路表面で起きる。ガラスフィルタは表面積が極めて大きく、分解が遅いはずの室温であっても、その接触面積の大きさが要因となり、Ru のほぼ全量が沈着捕集された。
- ② RuO<sub>4</sub> の分解反応は主に気相で起きる。NO<sub>x</sub> は高温 (120 °C ~ 300 °C) では RuO<sub>4</sub> の分解を抑制するが、室温付近では分解を促進する効果があった。
- ③ RuO<sub>4</sub> の分解反応は主に経路表面で起きる。反応管は石英製、ガラスフィルタは硼珪酸ガラス製にアルミナを添加したもの、配管の一部はソーダガラス製など、上述のように試験装置各部位では経路表面の材質が異なっており、捕集率にそれぞれの材料に対する RuO<sub>4</sub> の反応性の違いが反映された。

これらの仮説を、試験結果を用いて考察する。反応管で捕集された Ru の多くはペルオキソ二硫酸カリウムあるいはアルカリ溶融で回収されたのに対し、ガラスフィルタで捕集された Ru の多くは硝酸洗浄で回収されたことから、捕集される化学形 (≒捕集に係る化学反応) に違いがあるものと考えられる。表面積のみに起因しているのであれば同じ化学形で沈着し、回収されるはずであるから、仮説①とは矛盾する。また、試験 1 ではフィルタを加熱しているにもかかわらずフィルタで大部分の Ru が捕集されており、この結果は仮説②と矛盾

する。一方、仮説③については矛盾する試験結果は無かった。

上述より、各部位での捕集率にそれぞれの表面材料に対する Ru の反応性の違いが反映された可能性がある。すなわち、石英ガラスでは反応せず、硼珪酸ガラス程度以上に化学的に活性（耐食性が無い）な部材であれば、RuO<sub>4</sub> の分解反応が生じるものと考察される。

表 3.25 試験装置各部位での Ru 捕集率の比較

部位	試験 1 (%)	試験 2 (%)	試験 3 (%)	試験 4 (%)	試験 5 (%)	試験 6 (%)	試験 7 (%)	試験 8 (%)	試験 9 (%)	試験 10 (%)	試験 11 (%)
反応管#In	1.98	2.95	2.07	93.62 <sup>*1</sup>	0.92	33.32	0.74	1.46	23.84	14.72	0.79
反応管#1	2.58	5.16	3.23	0.75	1.78	18.56	2.08	2.91	60.97	22.29	1.08
反応管#2	2.30	5.51	3.07	0.65	1.87	9.23	1.45	2.87	3.76	14.85	1.12
反応管#3	3.30	4.31	2.72	0.16	1.80	3.19	2.33	2.49	0.65	17.30	1.03
反応管#4	3.83	5.07	3.12	0.07	1.61	0.08	1.96	2.34	0.11	0.09	0.99
反応管#5	3.78	4.18	3.55	0.04	1.87	0.08	2.57	2.18	0.07	0.10	1.19
反応管#6	2.72	4.03	3.73	0.10	1.93	0.11	2.30	2.46	0.09	0.10	1.00
反応管#Out+配管	3.70	8.75	7.57	2.10	4.26	4.32	2.06	1.97	1.14	1.42	5.21
UVセル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39.67
ガラスフィルタ	74.36	59.94	70.94	2.51	83.80	31.11	81.98	46.93	9.39	27.32	47.81
ガス吸収瓶	1.45	0.10	0.00	0.00	0.15	0.00	2.53	34.39	0.00	1.81	0.10
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

### 3.4.2. NO<sub>x</sub>の影響

Ru 沈着量と試験中の Ru の供給量を表 3.26 に示す。また、各配管における沈着密度を表 3.27 および図 3.34 に示す。硼珪酸ガラスやソーダガラスの配管を含む出口フランジ+出口配管の値は除外した。300 °Cでの試験を除き、多くの試験で反応管#In~6 での Ru 捕集率が概ね同程度であった (表 3.26、図 3.34)。

この結果を説明可能な仮説として次に示す 2 種の考察を行った。

#### ① 気相中で RuO<sub>4</sub>が分解していた場合

「気相中で RuO<sub>4</sub>が RuO<sub>2</sub>に分解し、それが凝集・沈降した」、「化学反応 → エアロゾル生成 → 凝集 → 沈降の一連の流れがあり、各段階での速度について、沈降量が各反応管で同程度になるようなバランスになった」、の 2 点を仮定した場合には、今回のような結果になる可能性がある。しかしながら、本研究で実施した試験のように温度や気相条件が異なる試験系でも成り立つ現象であるかは疑問が残る。

#### ② 材料表面上での反応であり、表面と気相の条件の両方が関与する複雑な系であった場合

RuO<sub>4</sub>が優先的に反応する何らかの"反応開始点"が存在し、NO<sub>x</sub>を含む気相条件では反応開始点での沈着反応 (不均一核生成に類似あるいは同様) が主に起きた。反応開始点は材質によってその多寡に違いがあり、沈着量は反応開始点の量に比例して増える。この仮説の根拠として、Ortner らの報告<sup>15)</sup>には以下の説明がある。

*"In these early runs it was noted that the decomposition began at a small area of the glass surface where black RuO<sub>2</sub> was deposited, and the reaction then spread out from that point."*

引用文中の spread out に相当するのが自己触媒的な RuO<sub>4</sub>の分解<sup>16)</sup>であると考えられるが、本研究ではそのような事象は観測されていない。これは NO<sub>x</sub>を添加した試験系での特徴<sup>17,18)</sup>であり、自己触媒反応を阻害するなど、NO<sub>x</sub>には RuO<sub>4</sub>の分解を加速する要因を妨げる効果があるものと考察される。一方で、分解反応の最初の段階である反応開始点との反応は阻害されないで、一定量の Ru が沈着するものと考えられる。

①②の仮説は両者とも今回の試験結果を説明しうるものであるが、②の方が従前の様々な試験結果を説明できる仮説となっている。しかしながら、文献<sup>15)</sup>でも本研究においても、仮説②で考慮される現象を裏付ける直接の根拠は無く、あくまでも作業仮説である。今回反応開始点と称するものが表面上の小傷や汚染(コンタミネーション)に由来するものであれば、試験上の制御は難しい。文献<sup>15)</sup>でも様々な試行錯誤の末に RuO<sub>2</sub>を添加することで改めて RuO<sub>4</sub>の分解を促進させ、その上で分解速度等を評価している。



表 3.26 反応管での Ru 沈着量と Ru 供給量の一覧

部位	試験 1 (nmol)	試験 2 (nmol)	試験 3 (nmol)	試験 5 (nmol)	試験 7 (nmol)	試験 8 (nmol)	試験 11 (nmol)
反応管#In	75.4	153.3	118.1	87.2	45.8	63.7	84.8
反応管#1	98.0	268.5	184.9	169.5	128.9	127.0	115.0
反応管#2	87.4	286.6	175.8	177.5	89.5	125.5	120.1
反応管#3	125.8	224.5	155.4	171.4	144.0	108.9	110.4
反応管#4	145.9	264.0	178.6	153.4	121.5	102.5	105.4
反応管#5	144.0	217.7	203.1	178.0	159.0	95.1	127.3
反応管#6	103.4	209.6	213.5	183.2	142.4	107.6	106.9
反応管沈着量	780.0	1624.1	1229.5	1120.1	831.1	730.2	769.9
Ru 供給全量	3807	5205	5720	9498	6190	4369	10681
沈着量/供給量	20%	31%	21%	12%	13%	17%	7%

表 3.27 反応管での Ru 沈着密度の比較

部位	移行距離 (cm)	試験 1 (nmol/m <sup>2</sup> )	試験 2 (nmol/m <sup>2</sup> )	試験 3 (nmol/m <sup>2</sup> )	試験 5 (nmol/m <sup>2</sup> )	試験 7 (nmol/m <sup>2</sup> )	試験 8 (nmol/m <sup>2</sup> )	試験 11 (nmol/m <sup>2</sup> )
反応管#In	5	3990	8111	6251	4615	2425	3372	4487
反応管#1	15	2602	7125	4908	4497	3421	3370	3052
反応管#2	35	2320	7606	4667	4711	2375	3331	3187
反応管#3	55	3339	5957	4123	4549	3821	2890	2930
反応管#4	75	3872	7006	4740	4070	3224	2719	2796
反応管#5	95	3822	5777	5391	4724	4219	2524	3379
反応管#6	105	2744	5563	5666	4861	3780	2854	2837

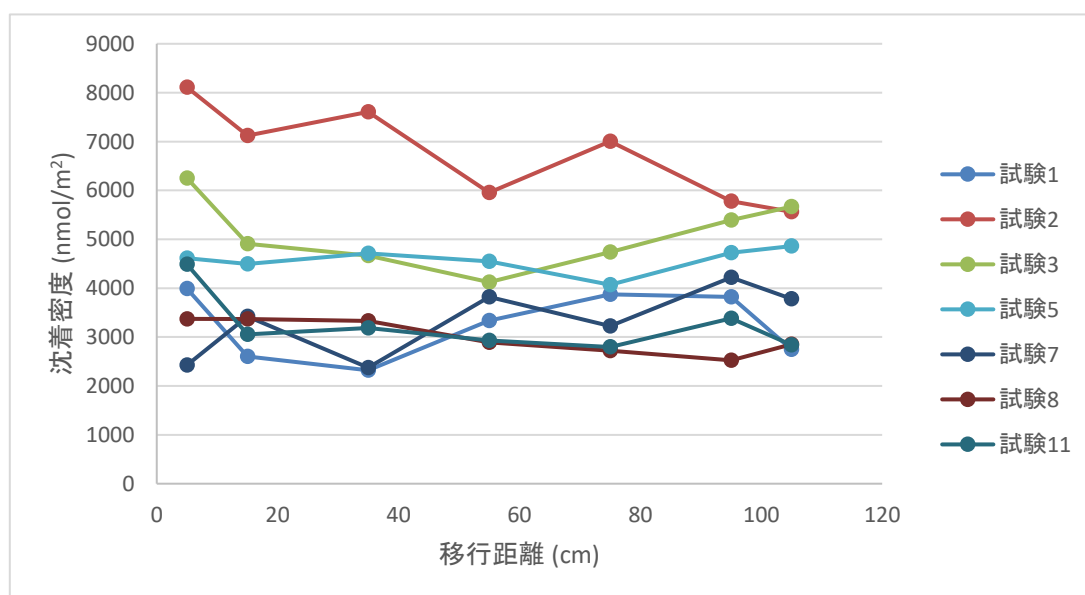


図 3.34 Ru の反応管への沈着密度

### 3.4.3. 硝酸の影響

反応管を通過した Ru の割合を残存率として定義し、その値を先行研究の回分式試験の結果と比較した (表 3.28)。結果として、単純に結果を比較した場合、回分式と流通式の反応系の間にある比表面積の大きな違いにも関わらず、300 °C 条件以外の試験では、RuO<sub>4</sub> の残存率に大きな差は観測されなかった (或いは、やや流通式の方が残存率は低かった)。一方で、ガス吸収瓶に到達した Ru 量を残存率として扱った場合には、回分式と流通式で大きな差があった。硝酸を添加しない系では Ru の殆どはガス吸収瓶まで到達しなかったのに対し、硝酸を添加した系では一部の Ru がガス吸収瓶で捕集された。この結果を、上述の考察と併せて比較し、硝酸の影響を考察すると、

- ① NO<sub>x</sub> の存在下、ごく一部の RuO<sub>4</sub> は気相中で分解した。
- ② 3.4.1 項で示すように、NO<sub>x</sub> の存在下、石英のような非活性な材質の容器では表面での分解は遅い一方で、硼珪酸ガラス (出口配管、ガラスフィルタ等) 等では石英よりも積極的に RuO<sub>4</sub> の分解が進行した。
- ③ 硝酸の存在下、~230 °C の温度条件では①~②の反応は阻害されたが、高温条件(300 °C) では分解が優先した。

以上の 3 点が試験中に生じたものと考えられる。先行研究<sup>12)</sup>項で硝酸の影響が不明瞭であったのは、試験 7、8 の条件では分解が生じにくい系であったためであると考察される。試験 9、10 では回分式と流通式で結果に差異が観測されるが、これは先行研究<sup>12)</sup>の結果の中で、高温条件では平衡化のために供した Ru 由来の沈着物等の影響で RuO<sub>4</sub> の分解が促進され、分解速度が高く評価された可能性と、本研究の中で Ru の回収が不十分であり、相対的に反応管内での捕集率が低く評価された可能性の両方が考えられる。何れにせよ、今回の試験で供した程度の微量な硝酸であっても、RuO<sub>4</sub> を安定化させる効果があるものと考えられる。

表 3.28 回分式反応器の試験と流通式反応器の試験の Ru 残存率比較

条件	回分式 <sup>12)</sup> (反応時間 20 分)	流通式 反応管通過分 (滞留時間約 20 分)	流通式 ガス吸収瓶 (滞留時間約 20 分)
試験 1 (180 °C)	90%	79.5%	1.45%
試験 2 (200 °C)	80%	68.8%	0.10%
試験 3 (230 °C)	80%	78.5%	0.00%
試験 4 (300 °C)	0%	(< 4.6%) *	0.00%
試験 5 (200 °C, NO <sub>x</sub> 多)	80~85%	88.2%	0.15%
試験 6 (300 °C, NO <sub>x</sub> 多)	0%	(31.1%*)	0.00%
試験 7 (200 °C, 硝酸あり)	90~95%	86.6%	2.53%
試験 8 (200 °C, NO <sub>x</sub> 多, 硝酸あり)	100%	83.3%	34.39%
試験 9 (300 °C, 硝酸あり)	0%	(< 10.5%*)	0.00%
試験 10 (300 °C, NO <sub>x</sub> 多, 硝酸あり)	0%	(< 30.5%*)	1.81%

\*参考値。Ru 固着のためメラミンスポンジ洗浄により Ru を回収しており、回収漏れの可能性がある。

#### 3.4.4. 気相と表面状態の両方が関与する NO<sub>x</sub> 共存下での RuO<sub>4</sub> 沈着反応機構の作業仮説

Ru の沈着反応機構を、気相と表面状態で切り分けて考察する。NO<sub>x</sub> は反応開始点との反応は阻害しないが、沈着促進反応を阻害する。その結果、反応管内の沈着密度は概ね一定になり、RuO<sub>4</sub> 供給量に応じて沈着量が徐々に増加する。ただし、今回実施した 300℃での試験のように、温度が高い場合には沈着物による表面の反応性が高くなり、沈着反応が優先する。この仮説によって、比較的低温の条件では、流通式反応器の方が比表面積は小さいにも関わらず残存率がやや低かった（表 3.25）ことや、300℃では流通式試験の方が残存率は高いことを説明することが可能である。回分式反応器を用いた試験<sup>12)</sup>の際には一定時間 RuO<sub>4</sub> を供給し系内を平衡化していたため、反応開始点が既に消費された後で測定を開始しており、分解速度が遅く見積もられていた可能性がある。一方で今回実施した試験では試験開始と同時に試験系へ RuO<sub>4</sub> を供給しているため、Ru 捕集率には反応開始点に由来する Ru の捕集が算入され、結果として高い Ru 捕集率（低い RuO<sub>4</sub> 残存率）が得られたものと考察される。逆に高温（300℃）の場合には、回分式反応器を用いた試験<sup>12)</sup>では平衡化のために供した Ru が容器内に沈着し、それが RuO<sub>4</sub> の分解を促進したことで、結果として回分式試験では分解速度が高く評価された可能性がある。また、本試験でのガラスフィルタのように、ある程度活性な表面材料であった場合では、豊富に存在する反応開始点に Ru が速やかに沈着したものと考察される。

#### 3.5. 本章の総括

本章では、蒸発乾固事故事象における Ru の移行挙動をモデル化する上で必要となる、乾固段階における気体状 Ru 化合物の挙動に関する知見を検証・深化させるため、先行研究の回分式反応器で得られた試験結果の妥当性を、流通式反応器での試験データを取得することで確認した。また、RuO<sub>4</sub> の分解反応が気相と経路表面の主どちらで生じていたかを明らかにした。結果として、分解は主に経路表面（反応管、ガラスフィルタ等の表面）で生じていた。試験結果に対する考察を行い、Ru の移行挙動をモデル化する上では比表面積や材料表面との反応性等を考慮しなければならないことを示した。

### 3.6. 参考文献

1. 山口晃範 et al. 再処理施設における高レベル濃縮廃液の蒸発乾固時の事象進展の整理. 日本原子力学会和文論文誌 21, 173-182 (2022).
2. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 27 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験）事業 事業報告書. (2016).
3. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 28 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書. (2017).
4. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 29 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る研究）事業 事業報告書. (2018).
5. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 30 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書. (2019).
6. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 31 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書. <https://www.nsr.go.jp/data/000319224.pdf> (2020).
7. Japan Atomic Energy Agency. Proj. Mgt. Gr. of Study on Release and Transport of Radioactive Materials in Reprocessing Plant. Report of Study on Release and Transport of Radioactive Materials in Reprocessing Plant. [JAPANESE] (2014).
8. 田代信介 et al. 高レベル濃縮廃液の乾固過程におけるルテニウムの放出特性. 日本原子力学会和文論文誌 14, 227-234 (2015).
9. Tashiro, S. et al. Release of Radioactive Materials from Simulated High-Level Liquid Waste at Boiling Accident in Reprocessing Plant. Nuclear Technology 190, 207–213 (2015).
10. 尚生吉田, 祐希天野, 卓也大野, 涼一朗吉田 & 仁阿部. 気体状四酸化ルテニウムの化学形変化挙動に与える窒素酸化物の影響. 1-33 (2020)
11. Yoshida, N., Ono, T., Yoshida, R., Amano, Y. & Abe, H. Decomposition behavior of gaseous ruthenium tetroxide under atmospheric conditions assuming evaporation to dryness accident of high-level liquid waste. Journal of Nuclear Science and Technology 57, 1256–1264 (2020).
12. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 令和 3 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等）事業 事業報告書. (2022).
13. Yoshida, K. & Ishikawa, J. Thermal-hydraulic analysis of boiling event of reprocessed liquid wastes with MELCOR code. JAEA-Research 026, (2012).
14. 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).
15. Ortner, M. H., Anderson, C. J. & Campbell, P. F. Research and Development Studies on Waste Storage Process. (1961).
  16. Yoshida, N., Ono, T., Yoshida, R., Amano, Y. & Abe, H. Decomposition behavior of gaseous ruthenium tetroxide under atmospheric conditions assuming evaporation to dryness accident of high-level liquid waste. *Journal of Nuclear Science and Technology* 57, 1256–1264 (2020).
  17. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 30 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書. (2019).
  18. 吉田尚生, 天野祐希, 大野卓也, 吉田涼一郎 & 阿部仁. 気体状四酸化ルテニウムの化学形変化挙動に与える窒素酸化物の影響. 1-33 (2020).

## 4. 凝縮液等へのガス状 Ru 化合物の吸収挙動の把握

### 4.1. 概要

蒸発乾固事故時には、硝酸蒸気を含んだ水蒸気（硝酸含有水蒸気）が気体状 Ru と共に放出されると想定されている。その際、移行経路の温度が露点よりも低い場合には、蒸気の凝縮が発生し、それに伴って気相中の Ru が凝縮液中へ移行することが予想される。H31 年度までの先行研究において、Ru の移行挙動への経路温度や蒸気量、蒸気組成、NO<sub>x</sub> の存在の影響について検討してきた。<sup>1-6)</sup>これらの成果では、蒸気凝縮速度が比較的大きい場合には、Ru の液相移行には共存する NO<sub>x</sub> の影響が大きいとの結果が報告されている。<sup>7)</sup>また、NO<sub>x</sub> が凝縮水に溶解し亜硝酸へ変化したものが、液相中へ移行した RuO<sub>4</sub> と反応し、ニトロシルルテニウム化合物を形成する化学吸収が行われたと考察されている。<sup>7)</sup>

本研究では、凝縮液へのガス状 Ru 化合物（RuO<sub>4</sub>）の化学吸収効果をより詳細に把握するために必要な試験条件（事故進展の中で沸騰初期～乾固段階<sup>8)</sup>を想定）を検討し、その条件下でのガス吸収試験（以下、「Ru 気液接触試験」という。）を実施した。

RuO<sub>4</sub> の液相移行を対象とした先行研究としては、Atomic Energy Research Establishment (AERE) や JAEA で実施した濡れ壁塔型の試験<sup>9,6)</sup>、動力炉・核燃料開発事業団 (PNC) や JAEA が報告したガス吸収瓶を用いた試験<sup>10,11)</sup>、JAEA や日本原燃株式会社 (JNFL) が実施した装置内で蒸気凝縮を発生させる試験<sup>1-4, 12)</sup>、静置した液相への吸収を測定する試験<sup>13)</sup>、スプレー液への吸収を測定する試験<sup>2)</sup>、洗浄塔（充填塔）での吸収を評価する試験<sup>14)</sup>などが行われている（表 4.1）。試験結果を元にしたモデル化については JAEA<sup>15,16)</sup> や JNFL<sup>12,17,18)</sup> による報告があるが、蒸気凝縮とガス吸収が同時に行われる複雑な試験系であり、得られた試験データから基礎的な物性値を取得するには限界がある。

そこで本研究では、Ru の液相移行に関する基礎的な物性値である物質移動係数等の取得と、Ru 液相移行モデルの構築を目的として、以下の 4 段階での試験を実施した：

- ①気液接触面積・滞留時間を制御した試験系で種々の組成の液相に気体状 RuO<sub>4</sub> を接触させることによる、Ru の移行割合の測定
- ②単位面積当たりの移行速度の計算
- ③物質移動係数の形での整理・比較
- ④一連の試験結果を元に既存のガス吸収モデルへの適用性の検討

また、上述で得られたモデルを検証するため、RuO<sub>4</sub> の化学吸収に律速段階で関与する反応の反応速度定数の測定を試みた。

表 4.1 Ru のガス吸収に関する先行研究のまとめ

組織	試験装置	評価データ	結果	文献
JAEA	濡れ壁塔型	物質移動流束 $N$ ( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$ ), 液相物質移動係数 $k_L$ ( $\text{m}/\text{min}$ ), 反応係数 $\beta$ (-), 等	$N = 4.76 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$ , $k_L = 0.81 \sim 2.11 \times 10^{-3} \text{ m}/\text{s}$ , $\beta = 1 \sim 4$ , 等	6
JNFL	コンデンサ型	総括物質移動係数 $K_R$ ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) 液相物質移動係数 $k_{L,R}$ ( $\text{m}/\text{s}$ ), 等	$k_{L,R} = 5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ m}/\text{s}$	12
JAEA	コンデンサ型	Leak path factor (LPF) (-)	$\text{LPF} = 3.96 \times 10^{-3} \sim 0.923$	1-3
JNFL	単純気液接触型	液相物質移動係数 $k_L$ ( $\text{m}/\text{s}$ ), 拡散係数 $D$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$k_L = 1.3 \sim 2.2 \times 10^{-6} \text{ m}/\text{s}$ , $D = 4.1 \sim 7.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	13
PNC (JAEA)	洗浄塔型 (充填塔型)	DF (-) 移動単位高さ HTU (HOG) (m), 気相側物質移動容量係数 $K_{ga}$ ( $\text{Kg} \cdot \text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ ), 等	$K_{ga} = 119 \sim 337$ $\text{Kg} \cdot \text{mol}/\text{m}^3/\text{h}/\text{atm}$ , 等	14
JAEA	スプレー型	DF (-) 移動単位高さ HTU (HOG) (m),	$\text{DF} = \sim 200$ $\text{HOG} = 0.1 \sim 0.4 \text{ m}$	2
JAEA	ガス吸収瓶型	Ru absorption ratio = LPF (-)	$\text{LPF} = 0.577 \sim 0.995$	11
AERE	濡れ壁塔型	MASS TRANSFER DATA (総括物質移動係数の逆数?)	不明。1986年に to be issued だが 文献確認できず。	9
PNC (JAEA)	ガス吸収瓶型	Ru molar fraction ratio (gas/liquid) $\doteq$ LPF (-)	Ru molar fraction ratio = 0.00314 $\sim 3.72$	10

## 4.2. 試験

### 4.2.1. 試験装置

#### 4.2.1.1. 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 4.1、図 4.2) を製作し、試験に用いた。本試験装置では、Ru が接する部材は化学的に不活性な材料 (PTFE、ガラス等) で構成される。液相の種類を変更できるように、化学耐性のあるポンプを用いて送液を行う仕様としている。吸収セル内へ吸収液と  $\text{RuO}_4$  を含む空気を流し、吸収液への Ru の移行量を測定する。吸収セルを通過した  $\text{RuO}_4$  は後段のガス吸収瓶にて全量が回収される。吸収液とガス吸収瓶で回収された Ru 量を比較することで、Ru の液相への移行速度を評価した。経路途中に設けた UV-Vis 分光器を用いて、 $\text{RuO}_4$  の気相濃度を観測し、マスフローコントローラーを用いて供給速度を制御した。試験装置の諸元は表 4.2 にまとめた。

なお、試験装置 (図 4.1) の部位の役割については以下の通りである。

分光セル :  $\text{RuO}_4$  の供給速度を測るための部位。

吸収セル : 吸収液と  $\text{RuO}_4$  を含む空気を接触させる容器。

$\text{RuO}_4$  Trap absorbent : 吸収セルを通過した Ru を吸収し、供給 Ru の全量を装置内で回収するための溶液。

ガス吸収瓶 :  $\text{RuO}_4$  Trap absorbent を収めている容器。

Tube washing solution : 吸収セルからガス吸収瓶までの経路で、Ru が沈着されないよう断続的に供給している溶液であり、組成は  $\text{RuO}_4$  Trap absorbent と同一である。

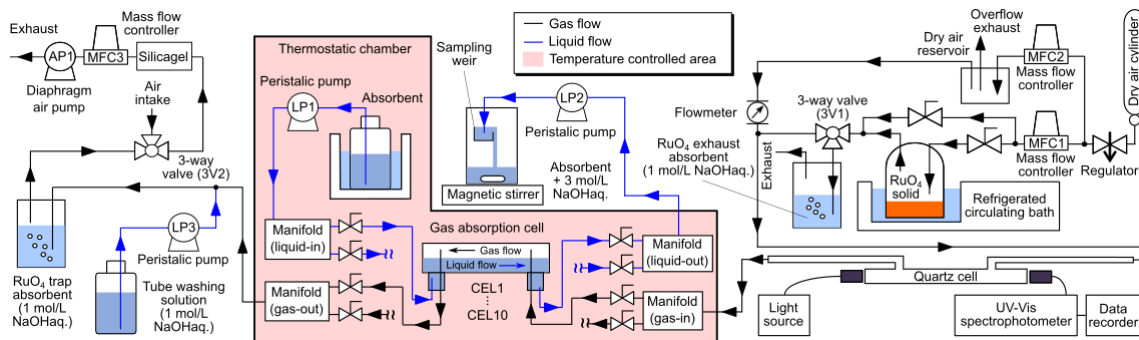


図 4.1 Ru 気液接触試験装置の概略図

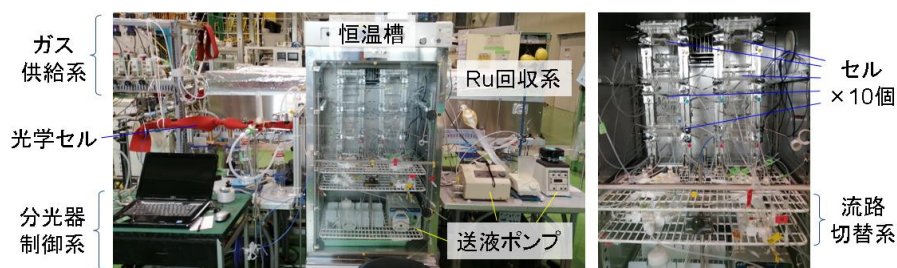


図 4.2 Ru 気液接触試験装置の写真



図 4.3 セルの外観図

表 4.2 Ru 気液接触試験装置パラメーター一覧

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



#### 4.2.1.2. RuO<sub>4</sub> 反応挙動試験装置

図 4.4 および図 4.5 に、RuO<sub>4</sub> 反応挙動試験装置の概略図と写真を示す。本装置は攪拌条件のもとで溶液中の吸光スペクトルを経時的に観測することが可能な装置である。光学系にはフォトダイオードアレイ検出器を用いており、100 ミリ秒毎に吸光スペクトルを取得することが可能である。セルの下部にはスターラーが設置されており、セル内の攪拌子により溶液が攪拌される。投光部と受光部は光学用ステージを 2 台とネジ式の位置調整ポールを使用し、上下前後左右に位置を調整することで光軸調整を可能とする仕様である。

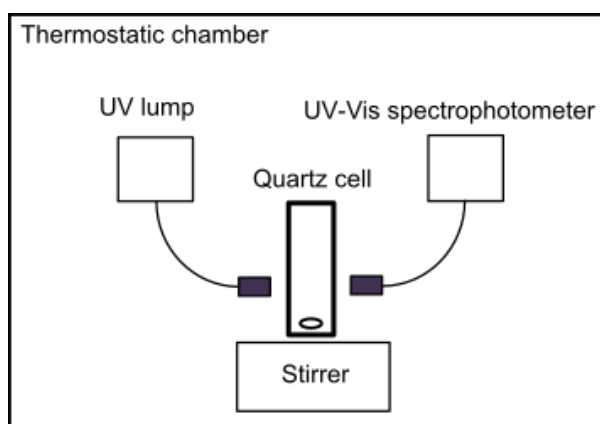


図 4.4 RuO<sub>4</sub> 反応挙動試験装置概略図

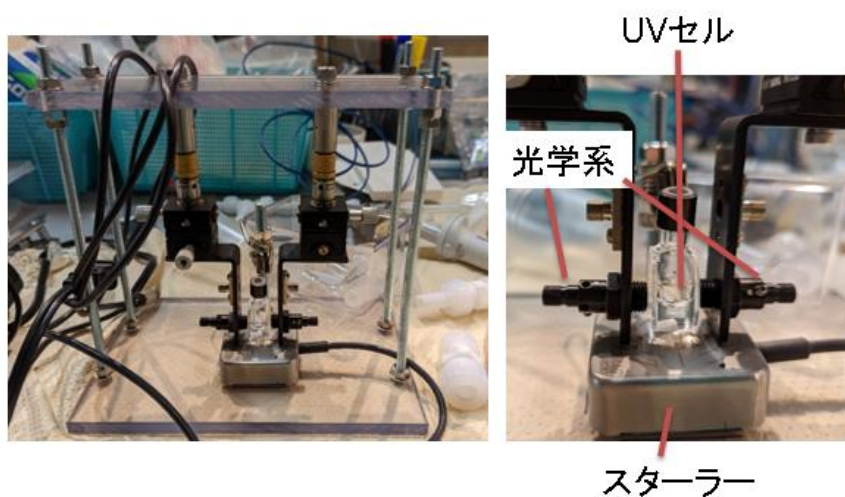


図 4.5 RuO<sub>4</sub> 反応挙動試験装置写真

## 4.2.2. 試験条件

### 4.2.2.1. Ru 気液接触試験

今回実施した Ru 気液接触試験の試験条件を表 4.3～表 4.11 に示す。液相の温度、液相中硝酸濃度、液相中亜硝酸濃度、をパラメータとした、51 条件 84 試験を実施した。純水および硝酸水溶液を用いた試験は、亜硝酸を添加する試験に対する対照試験として実施した。本研究では、吸収液の硝酸濃度、亜硝酸濃度、温度をパラメータとした試験を実施し、 $\text{RuO}_4$  の吸収速度との関係性を評価した。系統的に実施した試験の条件は以下の通りである。

硝酸濃度: 100 mmol/L

亜硝酸濃度: 0、2、5、10 mmol/L

温度: 5、10、15、20、25、30、35、40 °C

上述の条件で 1~3 回の試験を実施した。また、高硝酸濃度、高亜硝酸濃度の条件として、硝酸濃度 2000 mmol/L、亜硝酸濃度 100 mmol/L、温度 55°C の試験を行った。高レベル廃液の硝酸濃度が 2 mol/L であることと、2017 年に実施した模擬廃液加熱試験において、Ru に対する  $\text{NO}_x$  の化学当量が 150 °C 付近で  $1 \times 10^4$  であったことから、本試験で化学当量が数百～数千となるよう上述の組成を採用した(図 4.6)。<sup>3)</sup>

試験番号の命名法は次の通りである。A-B-C で示される試験番号のうち、A は試験温度、B は液相の条件 (W は水、N は硝酸水溶液、数字の場合は亜硝酸濃度)、C が同一条件での実験回数を示している。 $\text{RuO}_4$  の供給速度、吸収液流速、攪拌速度は、それぞれ  $1.5 \times 10^{-7}$  mol/min、30 ml/min、約 400 rpm (スターラーのモーター電圧 1.00 V) の同一条件を目標値とする。

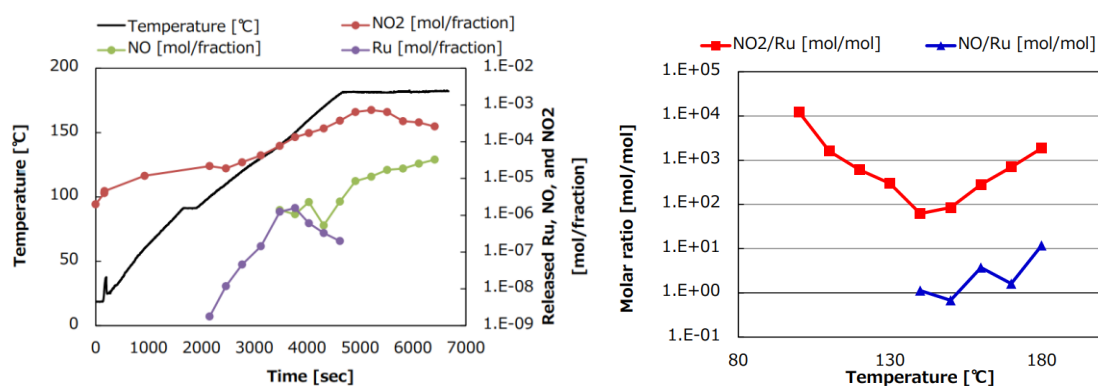


図 4.6 モル比評価試験結果 (右  $\text{NO}_x$  と Ru のモル比, 左 各成分の発生速度<sup>3)</sup>)

表 4.3 試験条件 (試験温度 5 °C)

試験パラメータ		単位	備考	5-W-1	5-N-1	5-O-1	5-2-1	5-2-2	5-2-3	5-5-1	5-5-2	5-10-1	5-10-2
温度制御	恒温槽温度	°C		5	5	5		5			5		5
	吸収液温度	°C		5	5	5		5			5		5
ガス制御	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.27	0.27	0.27		0.27			0.27		0.27
	RuO <sub>4</sub> キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01		0.01			0.01		0.01
検体ガス供給パラメータ	キャリアガス(Air)体積流量	NL/min		0.27	0.27	0.27		0.27			0.27		0.27
	検体ガス合計体積流量	L/min		0.275	0.275	0.275		0.275			0.275		0.275
吸収液条件	供給 HNO <sub>3</sub> 濃度	mmol/L		0	1000	100		100			100		100
	供給 NaNO <sub>2</sub> 濃度	mmol/L		0	0	0		2			5		10
時間	吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10		10			10		10

表 4.4 試験条件 (試験温度 10 °C)

試験パラメータ		単位	備考	10-W-1	10-N-1	10-O-1	10-2-1	10-2-2	10-5-1	10-5-2	10-10-1	10-10-2	
温度制御	恒温槽温度	°C		10	10	10		10			10		10
	吸収液温度	°C		10	10	10		10			10		10
ガス制御	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.27	0.27	0.27		0.27			0.27		0.27
	RuO <sub>4</sub> キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01		0.01			0.01		0.01
検体ガス供給パラメータ	キャリアガス(Air)体積流量	NL/min		0.27	0.27	0.27		0.27			0.27		0.27
	検体ガス合計体積流量	L/min		0.280	0.280	0.280		0.280			0.280		0.280
吸収液条件	供給 HNO <sub>3</sub> 濃度	mmol/L		0	1000	100		100			100		100
	供給 NaNO <sub>2</sub> 濃度	mmol/L		0	0	0		2			5		10
時間	吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10		10			10		10

表 4.5 試験条件 (試験温度 15 °C)

試験パラメータ		単位	備考	15-W-1	15-N-1	15-O-1	15-2-1	15-2-2	15-2-3	15-5-1	15-5-2	15-10-1	15-10-2
温度制御	恒温槽温度	°C		15	15	15		15			15		15
	吸収液温度	°C		15	15	15		15			15		15
ガス制御	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.27	0.27	0.27		0.27			0.27		0.27
	RuO <sub>4</sub> キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01		0.01			0.01		0.01
検体ガス供給パラメータ	キャリアガス(Air)体積流量	NL/min		0.27	0.27	0.27		0.27			0.27		0.27
	検体ガス合計体積流量	L/min		0.285	0.285	0.285		0.285			0.285		0.285
吸収液条件	供給 HNO <sub>3</sub> 濃度	mmol/L		0	1000	100		100			100		100
	供給 NaNO <sub>2</sub> 濃度	mmol/L		0	0	0		2			5		10
時間	吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10		10			10		10

表 4.6 試験条件 (試験温度 20 °C)

試験パラメータ		単位	備考	20-W-1	20-N-1	20-O-1	20-2-1	20-2-2	20-2-3	20-5-1	20-5-2	20-10-1	20-10-2
温度制御	恒温槽温度	°C		20	20	20		20			20		20
	吸収液温度	°C		20	20	20		20			20		20
ガス制御	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.27	0.27	0.27		0.27			0.27		0.27
	RuO <sub>4</sub> キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01		0.01			0.01		0.01
検体ガス供給パラメータ	キャリアガス(Air)体積流量	NL/min		0.27	0.27	0.27		0.27			0.27		0.27
	検体ガス合計体積流量	L/min		0.290	0.290	0.290		0.290			0.290		0.290
吸収液条件	供給 HNO <sub>3</sub> 濃度	mmol/L		0	1000	100		100			100		100
	供給 NaNO <sub>2</sub> 濃度	mmol/L		0	0	0		2			5		10
時間	吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10		10			10		10

表 4.7 試験条件 (試験温度 25 °C)

試験パラメータ		単位	備考	25-W-1	25-N-1	25-O-1	25-2-1	25-2-2	25-2-3	25-5-1	25-5-2	25-10-1	25-10-2
温度制御	恒温槽温度	°C		25	25	25		25			25		25
	吸収液温度	°C		25	25	25		25			25		25
ガス制御	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.26	0.26	0.26		0.26			0.26		0.26
	RuO <sub>4</sub> キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01		0.01			0.01		0.01
検体ガス供給パラメータ	キャリアガス(Air)体積流量	NL/min		0.26	0.26	0.26		0.26			0.26		0.26
	検体ガス合計体積流量	L/min		0.284	0.284	0.284		0.284			0.284		0.284
吸収液条件	供給 HNO <sub>3</sub> 濃度	mmol/L		0	1000	100		100			100		100
	供給 NaNO <sub>2</sub> 濃度	mmol/L		0	0	0		2			5		10
時間	吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10		10			10		10

表 4.8 試験条件 (試験温度 30 °C)

試験パラメータ		単位	備考	30-W-1	30-N-1	30-O-1	30-2-1	30-2-2	30-2-3	30-5-1	30-5-2	30-10-1	30-10-2
温度制御	恒温槽温度	°C		30	30	30		30		30		30	
	吸収液温度	°C		30	30	30		30		30		30	
ガス制御	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.26	0.26	0.26		0.26		0.26		0.26	
	RuO <sub>4</sub> キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01		0.01		0.01		0.01	
検体ガス供給パラメータ	キャリアガス(Air)体積流量	NL/min		0.26	0.26	0.26		0.26		0.26		0.26	
	検体ガス合計体積流量	L/min		0.289	0.289	0.289		0.289		0.289		0.289	
吸収液条件	供給 HNO <sub>3</sub> 濃度	mmol/L		0	1000	100		100		100		100	
	供給 NaNO <sub>2</sub> 濃度	mmol/L		0	0	0		2		5		10	
時間	吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10		10		10		10	

表 4.9 試験条件 (試験温度 35 °C)

試験パラメータ		単位	備考	35-W-1	35-N-1	35-O-1	35-O-2	35-2-1	35-2-2	35-5-1	35-5-2	35-10-1	35-10-2
温度制御	恒温槽温度	°C		35	35	35		35		35		35	
	吸収液温度	°C		35	35	35		35		35		35	
ガス制御	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.25	0.25	0.25		0.25		0.25		0.25	
	RuO <sub>4</sub> キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01		0.01		0.01		0.01	
検体ガス供給パラメータ	キャリアガス(Air)体積流量	NL/min		0.25	0.25	0.25		0.25		0.25		0.25	
	検体ガス合計体積流量	L/min		0.282	0.282	0.282		0.282		0.282		0.282	
吸収液条件	供給 HNO <sub>3</sub> 濃度	mmol/L		0	1000	100		100		100		100	
	供給 NaNO <sub>2</sub> 濃度	mmol/L		0	0	0		2		5		10	
時間	吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10		10		10		10	

表 4.10 試験条件 (試験温度 40 °C)

試験パラメータ		単位	備考	40-W-1	40-N-1	40-O-1	40-2-1	40-2-2	40-2-3	40-5-1	40-5-2	40-10-1	40-10-2
温度制御	恒温槽温度	°C		40	40	40		40		40		40	
	吸収液温度	°C		40	40	40		40		40		40	
ガス制御	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値	0.25	0.25	0.25		0.25		0.25		0.25	
	RuO <sub>4</sub> キャリアガス流速	NL/min	MFC 値	0.01	0.01	0.01		0.01		0.01		0.01	
検体ガス供給パラメータ	キャリアガス(Air)体積流量	NL/min		0.25	0.25	0.25		0.25		0.25		0.25	
	検体ガス合計体積流量	L/min		0.287	0.287	0.287		0.287		0.287		0.287	
吸収液条件	供給 HNO <sub>3</sub> 濃度	mmol/L		0	1000	100		100		100		100	
	供給 NaNO <sub>2</sub> 濃度	mmol/L		0	0	0		2		5		10	
時間	吸収液供給時間(試験時間)	min		10	10	10		10		10		10	

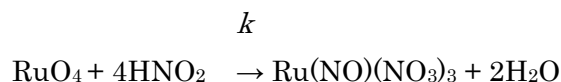
表 4.11 試験条件 (試験温度 55 °C 高硝酸・亜硝酸濃度)

試験パラメータ		単位	備考	55-W-1-2	55-N2000-1	55-100-1	55-100-2	55-N2000-2
温度制御	恒温槽温度	°C			55	55	55	55
	吸収液温度	°C			55	55	55	55
ガス制御	検体ガス吸引速度	NL/min	MFC 値		0.24	0.24	0.24	0.24
	RuO <sub>4</sub> キャリアガス流速	NL/min	MFC 値		0.01	0.01	0.01	0.01
検体ガス供給パラメータ	キャリアガス(Air)体積流量	NL/min			0.24	0.24	0.24	0.24
	検体ガス合計体積流量	L/min			0.288	0.288	0.288	0.288
吸収液条件	供給 HNO <sub>3</sub> 濃度	mmol/L			0	2000	2000	2000
	供給 NaNO <sub>2</sub> 濃度	mmol/L			0	0	100	100
時間	吸収液供給時間(試験時間)	min			10	10	10	10

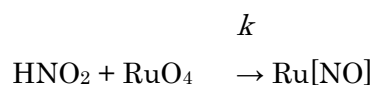
#### 4.2.2.2. RuO<sub>4</sub> 反応挙動試験

RuO<sub>4</sub> と亜硝酸が接触した際の生成物はニトロシルルテニウムと考えられているが、その生成物の構造は一部が知られているのみであり、反応経路についても複雑なもので不明な点が多い状況にある。

代表的な反応としては Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> が生成する以下の反応が考えられる。



しかしながら、この反応が 5 次反応であるか、律速段階がより少ない反応次数の素反応で構成されるような逐次反応であるかは不明である。また、生成物であるニトロシルルテニウムには特徴的な UV 吸光スペクトルは無く、かつ亜硝酸と RuO<sub>4</sub> の吸光スペクトルは重複するため、条件によっては測定妨害が大きく、反応の様子を正確に観測することが難しいため、現状の試験系では上述の反応を考慮した試験は難しい。一方で、本研究は RuO<sub>4</sub> の減少に着目したものであるから、次の反応式



(Ru[NO] : ニトロシルルテニウム等の RuO<sub>4</sub> 分解生成物)

を考慮して、RuO<sub>4</sub> を過剰量とした擬一次反応となる試験条件を設定した (表 4.12)。

表 4.12 RuO<sub>4</sub> 反応挙動試験条件

試験	Temp. (°C)	HNO <sub>2</sub> (μmol/L)	HNO <sub>3</sub> (mmol/L)	RuO <sub>4</sub> (μmol/L)
1				0
2	4	100	100	120*
3				640
4				1244

\* 大過剰 RuO<sub>4</sub> の添加を目的としない参考値を得るための試験

### 4.2.3. 試験方法

本章中での「捕集」は、吸収、吸収セル内壁への沈着の如何を問わず、Ru が気相から液相、固相へ移行することを意味する。「回収」は、吸収液、Trap absorbent、Washing solution へ、Ru を吸収させて得ることを意味する。「吸収」は、上述の3種の液に対して Ru が移行することを意味する。

#### 4.2.3.1. Ru 気液接触試験

RuO<sub>4</sub> の供給速度を測定するため、所定のキャリアガス流速で気体状 RuO<sub>4</sub> を分光セルへ供給した。検体ガス中の RuO<sub>4</sub> の吸光度を観測し、所定の値 (306 nm で約 0.03) で安定したことを確認した後に、吸収セルへ吸収液を供給した。吸収液が吸収セル内のおよそ半分の容積を占めるように供給系と回収系の送液ポンプの流速を制御した。吸収液の液面が安定した後、バルブ操作により吸収セルへ検体ガスを供給した。供給する吸収液の温度と恒温槽の温度は常時モニタリングし、目的の温度になっていることを確認した。吸収液を回収する容器には予め 50 mL (1000 mmol/L HNO<sub>3</sub> の場合は 150 mL、2000 mmol/L HNO<sub>3</sub> の場合は 300 mL) の 3 mol/L の NaOH 水溶液を添加しており、攪拌しながら吸収液を滴下することで、RuO<sub>4</sub> の再揮発を抑制しながら吸収液の回収を行った。吸収液は、試験開始後、2、4、6、8、10 分の時刻でサンプリングし、これに加えて全量回収した吸収液も検体とした。セルを通過した検体ガスは RuO<sub>4</sub> trap absorbent へ送られ、吸収液で捕集されなかった Ru が回収される。この際、Ru の流路沈着を防ぐため、Tube washing solution (RuO<sub>4</sub> trap absorbent と同じ濃度の水酸化ナトリウム水溶液) を微量ずつ供給し、流路を洗浄しながら検体ガスを供給した。試験後の吸収セルをペルオキシ二硫酸カリウム溶液で洗浄し、セル内壁に沈着した Ru 量についても分析を行った。各検体中に含まれる Ru 量の分析は、ICP-MS (Perkin-Elmer ELAN DRC-e) を用いて行った。

#### 4.2.3.2. RuO<sub>4</sub> 反応挙動試験

所定の温度にした超純水を UV セルへ 2 mL 供し、分光光度計のゼロ合わせを行った。RuO<sub>4</sub> を溶解させた硝酸水溶液 (2.5 mol/L) を添加し、吸光スペクトルが概ね一定になったことを確認した。その後、亜硝酸ナトリウム水溶液 (200 mmol/L) を 1 μL 添加し、UV スペクトルの経時変化を記録した。温度変化および RuO<sub>4</sub> の揮発を最小限に抑えるため、一連の実験操作を速やかに実施した。

### 4.3. 試験結果

#### 4.3.1. Ru 気液接触試験

試験で得られた各結果について、物質移動係数と温度・亜硝酸濃度の関係を1つのグラフにまとめたものを図 4.7 に示す。HNO<sub>2</sub>の濃度が上昇するに伴い、物質移動係数は増大する傾向がみられる一方で、HNO<sub>2</sub>を無添加の系では、温度上昇に伴い物質移動係数は低下する傾向がみられた。また、一定濃度以上の HNO<sub>2</sub> を添加した場合には、温度上昇に伴い物質移動係数は増加か横ばいの傾向がみられた。

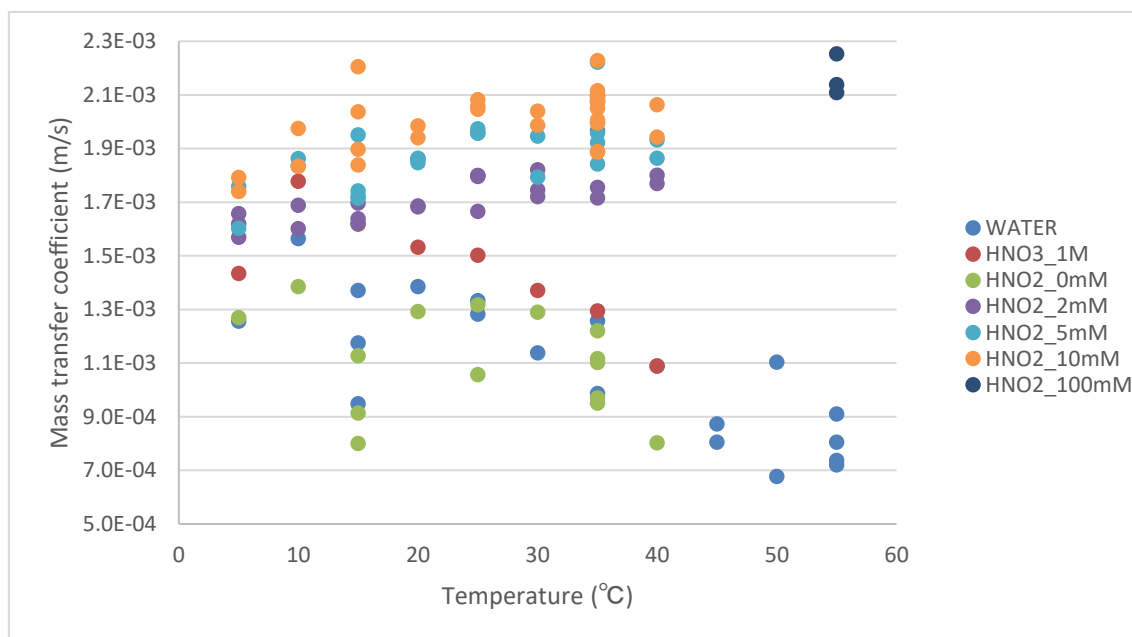


図 4.7 物質移動係数と温度・亜硝酸濃度の関係

4.3.1.1~4.3.1.9 には試験結果の詳細として、各値を温度毎に整理したものを、表 4.13 ~表 4.21 にまとめた。また、吸収液の全量と吸収セル内沈着 Ru の合計値から計算した Ru 液相物質移動係数と液相亜硝酸濃度との関係を、図 4.8、図 4.12、図 4.16、図 4.20、図 4.24、図 4.28、図 4.32 および図 4.36 に示した。加えて 2~10 分間にサンプリングした吸収液の Ru 濃度と、吸収セル内沈着 Ru 量の値を用いて計算した Ru 液相物質移動係数と液相亜硝酸濃度との関係を、図 4.9、図 4.13、図 4.17、図 4.21、図 4.25、図 4.29、図 4.33 および図 4.37 に示した。値にある程度のバラツキは生じているものの、亜硝酸濃度が高い場合には高い物質移動係数を示した。亜硝酸濃度が 2~5 mM で物質移動係数の増加率が下がる傾向がみられた。試験結果を理解・整理するための補足情報として、Ru の液相移行の割合を図 4.10、図 4.14、図 4.18、図 4.22、図 4.26、図 4.30、図 4.34 および図 4.38 に示す。また、各試験の Ru の供給量（回収量）を、図 4.11、図 4.15、図 4.19、図 4.23、図 4.27、図 4.31、図 4.35 および図 4.39 に示した。

### 4.3.1.1. 試験結果 (5 °C)

表 4.13 試験結果まとめ (試験温度 5 °C, 10 Run)

試験パラメータ		単位	備考	5-W-1	5-N-1	5-O-1	5-2-1	5-2-2	5-2-3	5-5-1	5-5-2	5-10-1	5-10-2
吸収液 内 Ru	セル内吸収液中 Ru 濃度	mol/L	10min で全回収	1.11E-06	1.17E-06	1.36E-06	1.68E-06	1.79E-06	2.37E-06	2.02E-06	2.02E-06	2.24E-06	2.37E-06
	吸収液分取①中 Ru 濃度	mol/L	2min 分取	8.01E-07	1.23E-06	1.62E-06	1.96E-06	2.48E-06	2.04E-06	2.41E-06	2.08E-06	2.33E-06	2.35E-06
	吸収液分取②中 Ru 濃度	mol/L	4min 分取	1.15E-06	1.52E-06	1.86E-06	2.16E-06	2.63E-06	2.24E-06	2.35E-06	2.30E-06	2.40E-06	2.68E-06
	吸収液分取③中 Ru 濃度	mol/L	6min 分取	1.28E-06	1.52E-06	1.90E-06	2.14E-06	2.22E-06	2.18E-06	2.93E-06	2.58E-06	2.69E-06	2.38E-06
	吸収液分取④中 Ru 濃度	mol/L	8min 分取	1.37E-06	1.55E-06	1.98E-06	2.32E-06	2.36E-06	2.23E-06	2.49E-06	2.34E-06	2.76E-06	3.09E-06
	吸収液分取⑤中 Ru 濃度	mol/L	10min 分取	1.46E-06	1.60E-06	1.85E-06	2.34E-06	2.59E-06	2.23E-06	2.45E-06	2.22E-06	2.53E-06	2.75E-06
	セル内吸収液中 Ru 量	mol		3.88E-07	5.45E-07	4.87E-07	6.01E-07	6.37E-07	8.57E-07	7.26E-07	7.28E-07	8.15E-07	8.64E-07
	分取①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		2.80E-07	5.73E-07	5.81E-07	7.02E-07	8.82E-07	7.39E-07	8.69E-07	7.50E-07	8.44E-07	8.58E-07
	分取②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量(比較計算用)	4.03E-07	7.10E-07	6.65E-07	7.74E-07	9.32E-07	8.10E-07	8.46E-07	8.28E-07	8.70E-07	9.78E-07
	分取③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.48E-07	7.11E-07	6.80E-07	7.65E-07	7.89E-07	7.89E-07	1.06E-06	9.28E-07	9.75E-07	8.67E-07
分取④見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.78E-07	7.25E-07	7.10E-07	8.29E-07	8.37E-07	8.07E-07	8.96E-07	8.42E-07	1.00E-06	1.13E-06	
分取⑤見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		5.10E-07	7.44E-07	6.63E-07	8.39E-07	9.21E-07	8.09E-07	8.81E-07	7.99E-07	9.17E-07	1.00E-06	
セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		3.88E-08	5.45E-08	4.87E-08	6.01E-08	6.37E-08	8.57E-08	7.26E-08	7.28E-08	8.15E-08	8.64E-08	
セル沈着 Ru	セル洗浄液容量	ml		33.2	32.2	31.4	32.8	31.7	34.6	31.2	32.2	33.5	32.3
	セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		6.04E-07	5.87E-07	6.63E-07	2.82E-06	2.41E-06	2.96E-06	2.59E-06	1.86E-06	2.34E-06	1.48E-06
	セル洗浄液中 Ru 量	mol		2.00E-08	1.89E-08	2.08E-08	9.26E-08	7.64E-08	1.03E-07	8.08E-08	5.98E-08	7.84E-08	4.79E-08
	セル内沈着 Ru 割合	%		2.49	1.94	2.10	8.72	6.78	7.14	7.10	4.91	6.35	3.68
セル内 Ru 捕集速度	mol/min		4.08E-08	5.64E-08	5.08E-08	6.93E-08	7.13E-08	9.60E-08	8.07E-08	7.87E-08	8.93E-08	9.12E-08	
通過 Ru	出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	ml	配管洗浄液のため試験毎に変化	240	235	240	243	243	240	240	243	243	240
	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		1.65E-06	1.75E-06	2.02E-06	1.52E-06	1.70E-06	1.98E-06	1.38E-06	1.77E-06	1.41E-06	1.62E-06
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		3.97E-07	4.11E-07	4.84E-07	3.68E-07	4.14E-07	4.76E-07	3.31E-07	4.31E-07	3.43E-07	3.88E-07
総合	合計 Ru 回収量	mol		8.05E-07	9.74E-07	9.92E-07	1.06E-06	1.13E-06	1.44E-06	1.14E-06	1.22E-06	1.24E-06	1.30E-06
	捕集 Ru 量	%		50.7	57.8	51.2	65.3	63.3	66.8	70.9	64.6	72.3	70.2
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		49.3	42.2	48.8	34.7	36.7	33.2	29.1	35.4	27.7	29.8
	試験中 Ru 供給速度	mol/min		8.05E-08	9.74E-08	9.92E-08	1.06E-07	1.13E-07	1.44E-07	1.14E-07	1.22E-07	1.24E-07	1.30E-07
	Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m <sup>3</sup>		2.93E-04	3.54E-04	3.61E-04	3.86E-04	4.10E-04	5.22E-04	4.14E-04	4.43E-04	4.49E-04	4.73E-04
	亜硝酸イオンモル数	mol		0	0	0	7.160E-04	7.100E-04	7.240E-04	1.800E-03	1.800E-03	3.630E-03	3.650E-03
	物質移動流束 吸収液+セル	mol/m <sup>2</sup> min		2.21E-05	3.05E-05	2.75E-05	3.75E-05	3.86E-05	5.19E-05	4.37E-05	4.26E-05	4.83E-05	4.94E-05
	物質移動係数 吸収液+セル	m/min	こちらの結果を正のものとして使用	0.075	0.086	0.076	0.097	0.094	0.099	0.106	0.096	0.108	0.104
	分取①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.064	0.088	0.083	0.102	0.104	0.095	0.110	0.097	0.109	0.104
	分取②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.077	0.095	0.087	0.104	0.105	0.098	0.110	0.100	0.109	0.108
分取③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.081	0.095	0.088	0.104	0.101	0.097	0.115	0.104	0.112	0.105	
分取④見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.083	0.096	0.090	0.106	0.102	0.098	0.111	0.101	0.113	0.112	
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.085	0.097	0.087	0.107	0.105	0.098	0.111	0.099	0.111	0.109	
分取①～⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル 平均値	m/min		0.078	0.094	0.087	0.105	0.104	0.097	0.111	0.100	0.111	0.107	
Ru:HNO <sub>2</sub> モル比	-		0	0	0	674	630	504	1581	1478	2937	2807	
物質移動流束 吸収液のみ	mol/m <sup>2</sup> min		2.10E-05	2.95E-05	2.64E-05	3.25E-05	3.45E-05	4.64E-05	3.93E-05	3.94E-05	4.41E-05	4.68E-05	
物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.072	0.083	0.073	0.084	0.084	0.089	0.095	0.089	0.098	0.099	
分取①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.060	0.085	0.080	0.090	0.096	0.083	0.101	0.090	0.099	0.099	
分取②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視, 通過 Ru は共通の値を使用	0.073	0.093	0.085	0.093	0.098	0.087	0.100	0.093	0.100	0.103	
分取③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.077	0.093	0.085	0.093	0.092	0.086	0.107	0.097	0.104	0.099	
分取④見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.079	0.093	0.087	0.096	0.094	0.087	0.102	0.094	0.105	0.107	
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.082	0.094	0.085	0.096	0.097	0.087	0.101	0.092	0.102	0.104	
分取①～⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ 平均値	m/min		0.074	0.092	0.084	0.094	0.095	0.086	0.102	0.093	0.102	0.102	



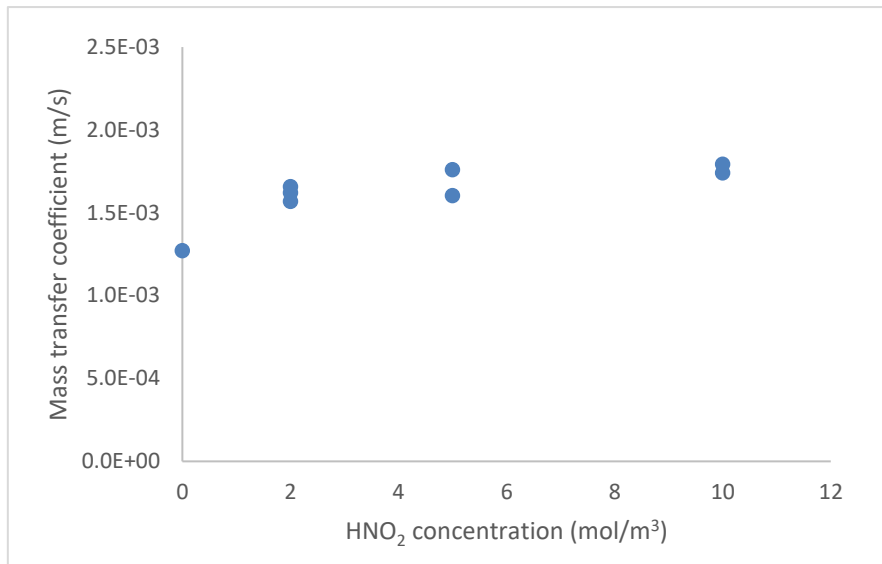


図 4.8 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 5 °C)

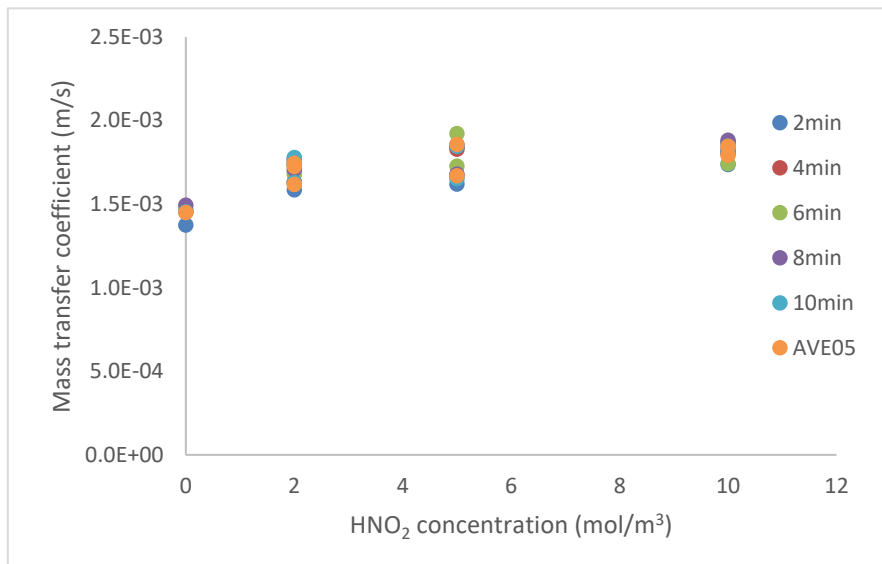


図 4.9 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 5 °C)

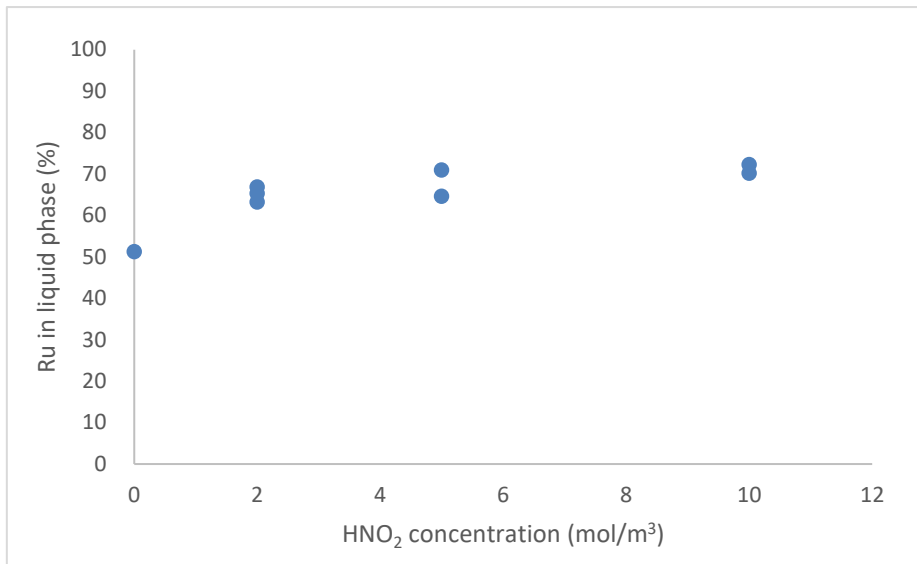


図 4.10 Ru の液相への移行割合 (5 °C)

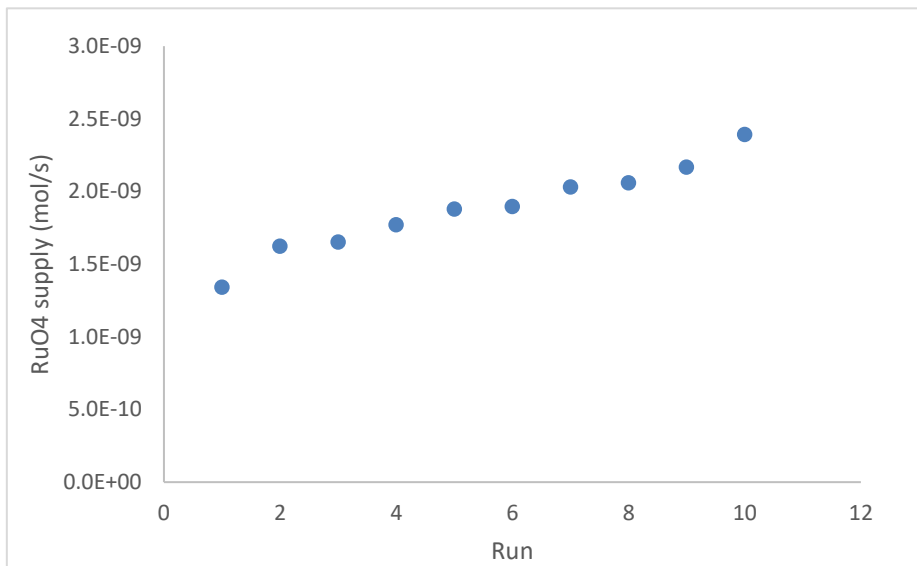


図 4.11 RuO<sub>4</sub> 供給速度 (5 °C)

### 4.3.1.2. 試験結果 (10 °C)

表 4.14 試験結果まとめ (試験温度 10 °C, 9 Run)

試験パラメータ	単位	備考	10-W-1	10-N-1	10-O-1	10-2-1	10-2-2	10-5-1	10-5-2	10-10-1	10-10-2
セル内吸収液中 Ru 濃度	mol/L	10min で全回収	1.58E-06	2.05E-06	1.56E-06	1.68E-06	1.86E-06	2.18E-06	2.23E-06	2.28E-06	2.58E-06
吸収液分取①中 Ru 濃度	mol/L	2min 分取	1.53E-06	2.19E-06	1.87E-06	2.25E-06	2.49E-06	2.44E-06	2.61E-06	2.13E-06	2.86E-06
吸収液分取②中 Ru 濃度	mol/L	4min 分取	1.72E-06	2.28E-06	1.93E-06	2.21E-06	2.24E-06	2.49E-06	2.64E-06	2.48E-06	2.87E-06
吸収液分取③中 Ru 濃度	mol/L	6min 分取	1.85E-06	2.44E-06	2.05E-06	2.25E-06	2.33E-06	2.42E-06	2.58E-06	2.33E-06	3.07E-06
吸収液分取④中 Ru 濃度	mol/L	8min 分取	1.85E-06	2.28E-06	2.06E-06	2.12E-06	2.43E-06	2.81E-06	2.69E-06	2.80E-06	3.10E-06
吸収液分取⑤中 Ru 濃度	mol/L	10min 分取	1.92E-06	2.33E-06	2.17E-06	2.19E-06	2.38E-06	2.64E-06	2.90E-06	2.64E-06	3.22E-06
セル内吸収液中 Ru 量	mol		5.77E-07	9.62E-07	5.69E-07	6.15E-07	6.75E-07	7.93E-07	8.13E-07	8.27E-07	9.33E-07
分取①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		5.57E-07	1.03E-06	6.82E-07	8.22E-07	9.06E-07	8.88E-07	9.51E-07	7.72E-07	1.04E-06
分取②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量(比較計算用)	6.28E-07	1.07E-06	7.05E-07	8.07E-07	8.13E-07	9.05E-07	9.65E-07	9.00E-07	1.04E-06
分取③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		6.75E-07	1.14E-06	7.47E-07	8.20E-07	8.44E-07	8.83E-07	9.43E-07	8.46E-07	1.11E-06
分取④見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		6.76E-07	1.07E-06	7.52E-07	7.73E-07	8.83E-07	1.02E-06	9.81E-07	1.02E-06	1.12E-06
分取⑤見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		7.00E-07	1.09E-06	7.93E-07	8.00E-07	8.65E-07	9.62E-07	1.06E-06	9.59E-07	1.17E-06
セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		5.77E-08	9.62E-08	5.69E-08	6.15E-08	6.75E-08	7.93E-08	8.13E-08	8.27E-08	9.33E-08
セル洗浄液容量	ml		33.6	33.2	33	31.2	31.6	33.2	34.2	32.6	35.4
セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		8.53E-07	7.39E-07	4.74E-07	2.96E-06	3.63E-06	2.33E-06	2.21E-06	1.16E-06	1.64E-06
セル洗浄液中 Ru 量	mol		2.86E-08	2.45E-08	1.56E-08	9.24E-08	1.15E-07	7.75E-08	7.55E-08	3.78E-08	5.82E-08
セル内沈着 Ru 割合	%		2.93	1.75	1.47	8.29	9.70	6.47	6.27	3.17	4.59
セル内 Ru 捕集速度	mol/min		6.06E-08	9.87E-08	5.85E-08	7.07E-08	7.90E-08	8.70E-08	8.89E-08	8.65E-08	9.91E-08
出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	ml	配管洗浄液のため試験毎に変化	230	235	238	238	240	240	240	240	240
通過 Ru 出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		1.62E-06	1.76E-06	2.02E-06	1.71E-06	1.63E-06	1.37E-06	1.31E-06	1.36E-06	1.15E-06
通過 Ru 出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		3.72E-07	4.15E-07	4.81E-07	4.07E-07	3.91E-07	3.28E-07	3.15E-07	3.26E-07	2.76E-07
合計 Ru 回収量	mol		9.78E-07	1.40E-06	1.07E-06	1.11E-06	1.18E-06	1.20E-06	1.20E-06	1.19E-06	1.27E-06
捕集 Ru 量	%		62.0	70.4	54.9	63.4	66.9	72.6	73.8	72.6	78.2
出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		38.0	29.6	45.1	36.6	33.1	27.4	26.2	27.4	21.8
試験中 Ru 供給速度	mol/min		9.78E-08	1.40E-07	1.07E-07	1.11E-07	1.18E-07	1.20E-07	1.20E-07	1.19E-07	1.27E-07
Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m <sup>3</sup>		3.49E-04	5.01E-04	3.81E-04	3.98E-04	4.22E-04	4.28E-04	4.30E-04	4.26E-04	4.53E-04
亜硝酸イオンモル数	mol		0	0	0	7.300E-04	7.260E-04	1.820E-03	1.825E-03	3.630E-03	3.620E-03
物質移動流束 吸収液+セル	mol/m <sup>2</sup> /min		3.28E-05	5.34E-05	3.17E-05	3.83E-05	4.27E-05	4.71E-05	4.81E-05	4.68E-05	5.37E-05
物質移動係数 吸収液+セル	m/min	こちらの結果を正のものとして使用	0.094	0.107	0.083	0.096	0.101	0.110	0.112	0.110	0.118
分取①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.093	0.109	0.090	0.105	0.110	0.113	0.116	0.108	0.121
分取②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.097	0.110	0.091	0.104	0.107	0.114	0.116	0.112	0.121
分取③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.099	0.112	0.093	0.105	0.108	0.113	0.116	0.111	0.123
分取④見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.099	0.110	0.093	0.103	0.109	0.117	0.117	0.116	0.123
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.100	0.111	0.095	0.104	0.108	0.115	0.119	0.114	0.124
分取①~⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル 平均値	m/min		0.098	0.110	0.092	0.104	0.108	0.114	0.117	0.112	0.122
Ru:HNO <sub>3</sub> モル比	-		0	0	0	655	615	1519	1516	3047	2856
物質移動流束 吸収液のみ	mol/m <sup>2</sup> /min		3.13E-05	5.21E-05	3.08E-05	3.33E-05	3.65E-05	4.29E-05	4.40E-05	4.48E-05	5.05E-05
物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.089	0.104	0.081	0.084	0.087	0.100	0.102	0.105	0.112
分取①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.088	0.106	0.088	0.094	0.097	0.104	0.107	0.103	0.115
分取②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視, 通過 Ru は共通の値を使用	0.092	0.107	0.089	0.094	0.093	0.105	0.108	0.108	0.115
分取③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.095	0.110	0.091	0.094	0.095	0.104	0.107	0.106	0.116
分取④見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.095	0.108	0.091	0.092	0.096	0.108	0.108	0.112	0.117
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.096	0.108	0.093	0.093	0.096	0.107	0.111	0.110	0.118
分取①~⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ 平均値	m/min		0.093	0.108	0.090	0.093	0.095	0.106	0.108	0.108	0.116

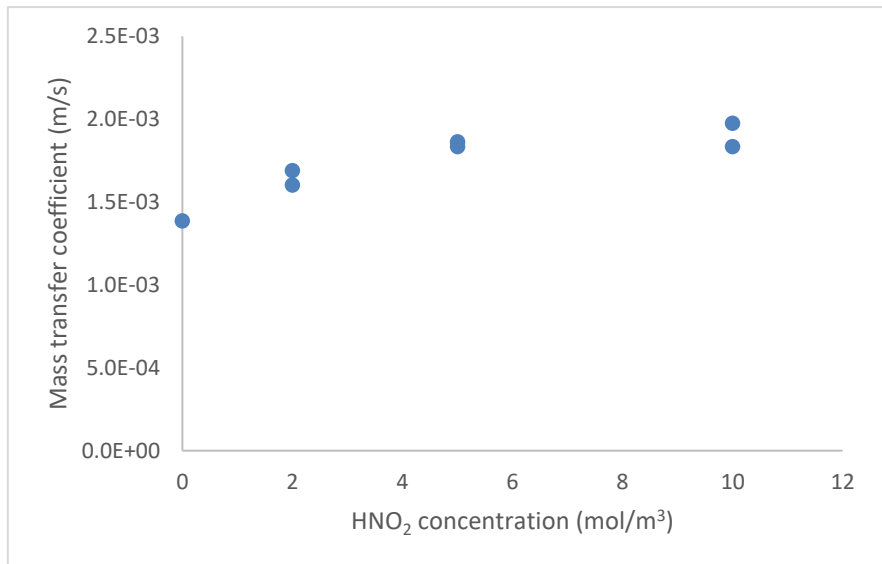


図 4.12 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 10 °C)

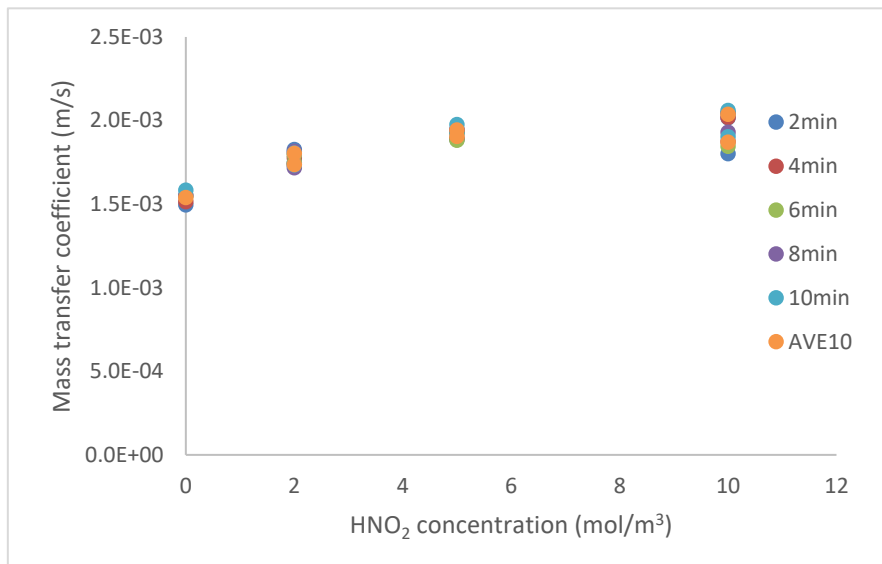


図 4.13 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 10 °C)

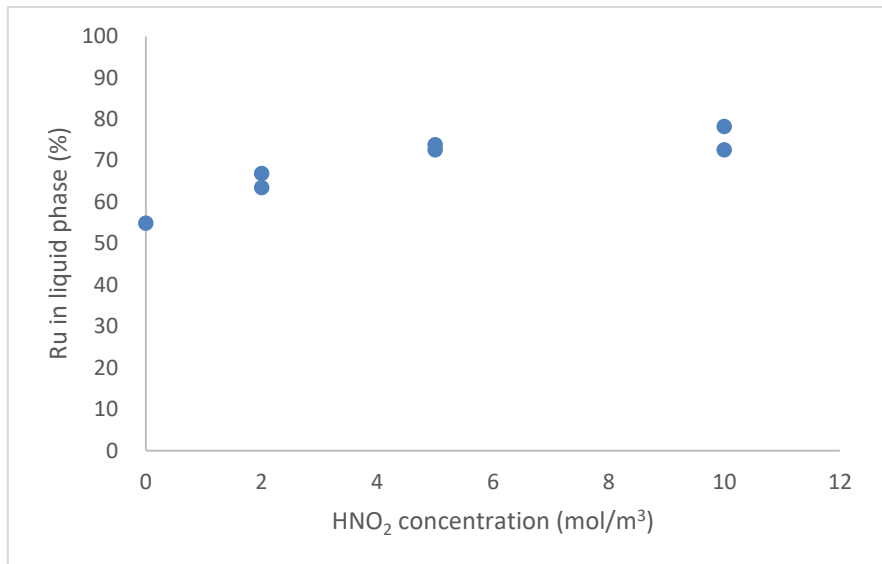


図 4.14 Ru の液相への移行割合 (10 °C)

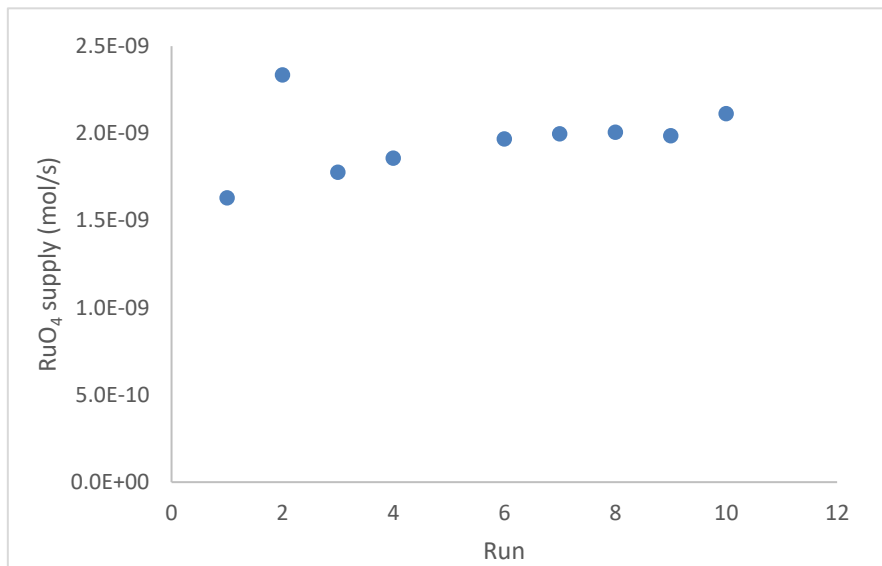


図 4.15 RuO<sub>4</sub> 供給速度 (10 °C)

### 4.3.1.3. 試験結果 (15 °C)

表 4.15 試験結果まとめ (試験温度 15 °C, 10 Run)

試験パラメータ	単位	備考	15-W-1	15-N-1	15-O-1	15-2-1	15-2-2	15-2-3	15-5-1	15-5-2	15-10-1	15-10-2
セル内吸収液中 Ru 濃度	mol/L	10min で全回収	1.46E-06	1.74E-06	1.23E-06	1.90E-06	1.92E-06	1.93E-06	2.17E-06	2.24E-06	2.70E-06	2.67E-06
吸収液分取①中 Ru 濃度	mol/L	2min 分取	1.35E-06	1.79E-06	1.62E-06	2.14E-06	2.57E-06	2.55E-06	2.40E-06	2.74E-06	2.64E-06	2.78E-06
吸収液分取②中 Ru 濃度	mol/L	4min 分取	1.82E-06	1.91E-06	1.68E-06	2.47E-06	2.71E-06	2.46E-06	2.56E-06	2.89E-06	2.94E-06	3.08E-06
吸収液分取③中 Ru 濃度	mol/L	6min 分取	1.83E-06	1.94E-06	1.77E-06	2.14E-06	2.59E-06	2.39E-06	2.48E-06	2.81E-06	3.01E-06	2.96E-06
吸収液分取④中 Ru 濃度	mol/L	8min 分取	1.95E-06	2.06E-06	1.83E-06	2.55E-06	2.35E-06	2.37E-06	2.57E-06	2.58E-06	3.02E-06	2.97E-06
吸収液分取⑤中 Ru 濃度	mol/L	10min 分取	1.99E-06	2.14E-06	1.90E-06	2.40E-06	2.28E-06	2.31E-06	2.84E-06	2.48E-06	3.13E-06	3.05E-06
セル内吸収液中 Ru 量	mol		5.34E-07	8.25E-07	4.49E-07	6.92E-07	7.06E-07	7.15E-07	7.89E-07	8.17E-07	9.99E-07	9.87E-07
分取①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.93E-07	8.52E-07	5.94E-07	7.83E-07	9.42E-07	9.44E-07	8.72E-07	9.99E-07	9.77E-07	1.03E-06
分取②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量(比較計算用)	6.64E-07	9.06E-07	6.16E-07	9.01E-07	9.95E-07	9.10E-07	9.33E-07	1.05E-06	1.09E-06	1.14E-06
分取③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		6.69E-07	9.22E-07	6.47E-07	7.82E-07	9.51E-07	8.84E-07	9.04E-07	1.03E-06	1.11E-06	1.10E-06
分取④見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		7.10E-07	9.77E-07	6.68E-07	9.30E-07	8.62E-07	8.77E-07	9.35E-07	9.43E-07	1.12E-06	1.10E-06
分取⑤見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		7.26E-07	1.02E-06	6.95E-07	8.75E-07	8.38E-07	8.54E-07	1.03E-06	9.04E-07	1.16E-06	1.13E-06
セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		5.34E-08	8.25E-08	4.49E-08	6.92E-08	7.06E-08	7.15E-08	7.89E-08	8.17E-08	9.99E-08	9.87E-08
セル洗浄液容量	ml		32.4	32	32.6	33.2	32.2	34	30.8	32.4	34.1	31.4
セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		2.94E-07	3.60E-07	3.54E-07	2.70E-06	2.55E-06	3.52E-06	1.73E-06	1.89E-06	1.36E-06	5.95E-07
セル洗浄液中 Ru 量	mol		9.54E-09	1.15E-08	1.15E-08	8.96E-08	8.21E-08	1.20E-07	5.32E-08	6.13E-08	4.62E-08	1.87E-08
セル内沈着 Ru 割合	%		0.94	0.87	1.10	7.57	6.57	9.13	4.24	4.66	3.27	1.33
セル内 Ru 捕集速度	mol/min		5.43E-08	8.36E-08	4.61E-08	7.82E-08	7.88E-08	8.35E-08	8.42E-08	8.78E-08	1.05E-07	1.01E-07
出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	ml	配管洗浄液のため試験毎に変化	235	240	240	240	240	240	240	240	240	240
出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		2.02E-06	2.05E-06	2.46E-06	1.67E-06	1.92E-06	1.98E-06	1.72E-06	1.82E-06	1.54E-06	1.66E-06
出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		4.74E-07	4.91E-07	5.90E-07	4.02E-07	4.61E-07	4.74E-07	4.13E-07	4.37E-07	3.70E-07	3.99E-07
合計 Ru 回収量	mol		1.02E-06	1.33E-06	1.05E-06	1.18E-06	1.25E-06	1.31E-06	1.26E-06	1.32E-06	1.42E-06	1.41E-06
捕集 Ru 量	%		53.4	63.0	43.9	66.1	63.1	63.8	67.1	66.8	73.9	71.6
出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		46.6	37.0	56.1	33.9	36.9	36.2	32.9	33.2	26.1	28.4
試験中 Ru 供給速度	mol/min		1.02E-07	1.33E-07	1.05E-07	1.18E-07	1.25E-07	1.31E-07	1.26E-07	1.32E-07	1.42E-07	1.41E-07
Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m <sup>3</sup>		3.57E-04	4.66E-04	3.69E-04	4.16E-04	4.39E-04	4.60E-04	4.41E-04	4.62E-04	4.97E-04	4.93E-04
亜硝酸イオンモル数	mol		0	0	0	7.300E-04	7.340E-04	7.400E-04	1.820E-03	1.825E-03	3.700E-03	3.700E-03
物質移動流束 吸収液+セル	mol/m <sup>2</sup> /min		2.94E-05	4.53E-05	2.50E-05	4.23E-05	4.27E-05	4.52E-05	4.56E-05	4.75E-05	5.66E-05	5.45E-05
物質移動係数 吸収液+セル	m/min	こちらの結果を正のものとして使用	0.082	0.097	0.068	0.102	0.097	0.098	0.103	0.103	0.114	0.110
分取①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.079	0.098	0.078	0.106	0.106	0.107	0.107	0.109	0.113	0.112
分取②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.090	0.100	0.079	0.110	0.108	0.106	0.109	0.111	0.116	0.115
分取③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.091	0.101	0.081	0.106	0.107	0.105	0.108	0.110	0.117	0.113
分取④見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.093	0.103	0.083	0.111	0.104	0.104	0.109	0.107	0.117	0.114
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.094	0.104	0.084	0.109	0.103	0.104	0.112	0.106	0.118	0.114
分取①~⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル 平均値	m/min		0.089	0.101	0.081	0.108	0.105	0.105	0.109	0.109	0.116	0.114
Ru:HNO <sub>2</sub> モル比	-		0	0	0	617	588	565	1450	1387	2614	2632
物質移動流束 吸収液のみ	mol/m <sup>2</sup> /min		2.89E-05	4.46E-05	2.43E-05	3.75E-05	3.82E-05	3.87E-05	4.27E-05	4.42E-05	5.41E-05	5.34E-05
物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.081	0.096	0.066	0.090	0.087	0.084	0.097	0.096	0.109	0.108
分取①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.078	0.097	0.077	0.095	0.098	0.095	0.100	0.103	0.108	0.110
分取②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視、通過 Ru は共通の値を使用	0.089	0.099	0.078	0.100	0.100	0.093	0.103	0.105	0.111	0.113
分取③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.089	0.100	0.080	0.095	0.098	0.092	0.102	0.104	0.112	0.112
分取④見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.092	0.102	0.081	0.101	0.095	0.092	0.103	0.101	0.112	0.112
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.092	0.103	0.083	0.099	0.094	0.091	0.106	0.099	0.113	0.113
分取①~⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ 平均値	m/min		0.088	0.100	0.080	0.098	0.097	0.093	0.103	0.102	0.111	0.112

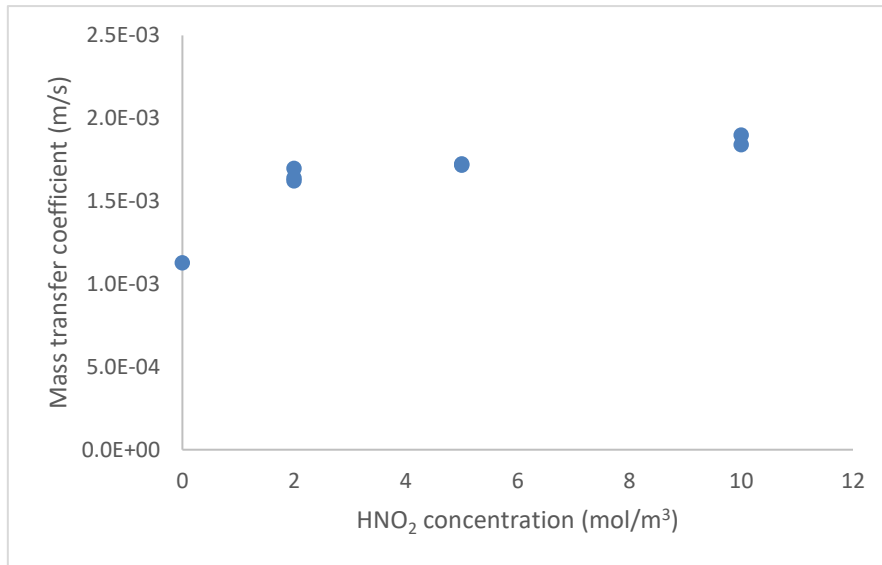


図 4.16 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 15 °C)

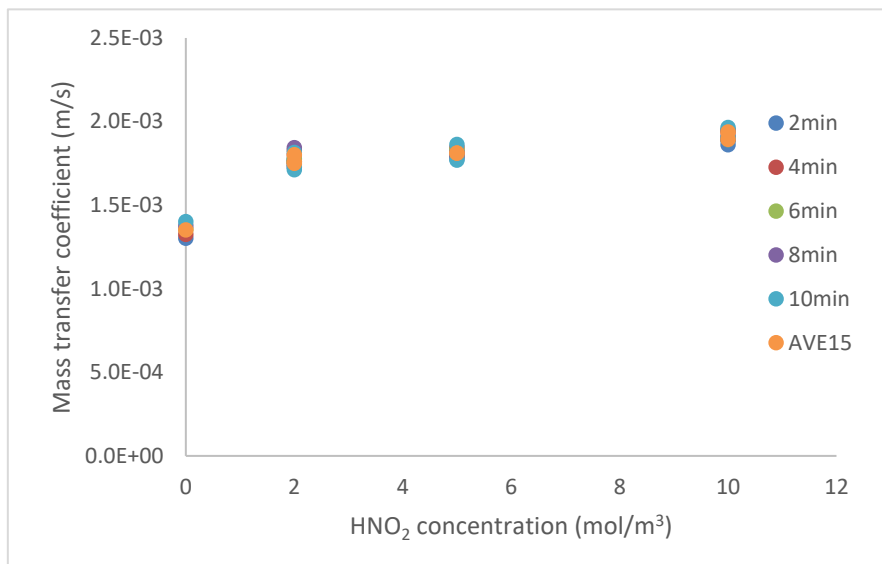


図 4.17 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 15 °C)

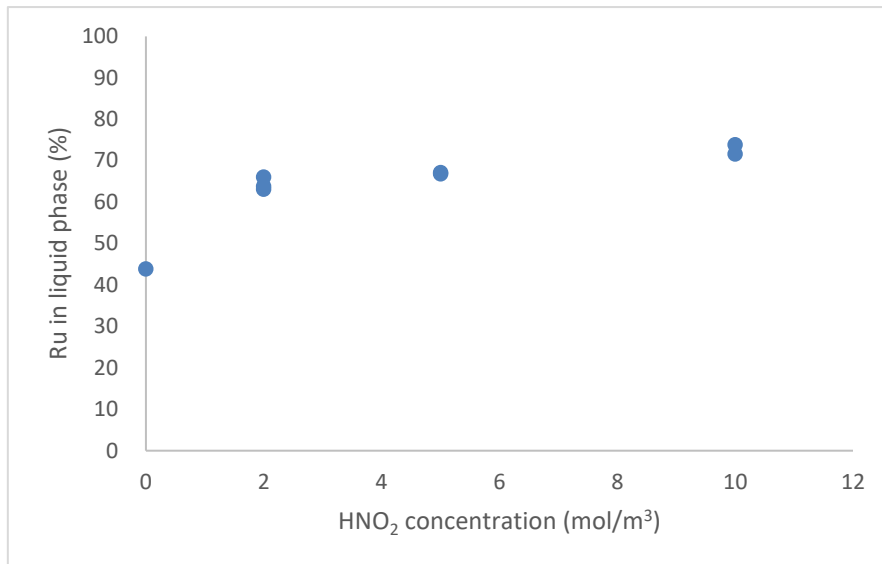


図 4.18 Ru の液相への移行割合 (15 °C)

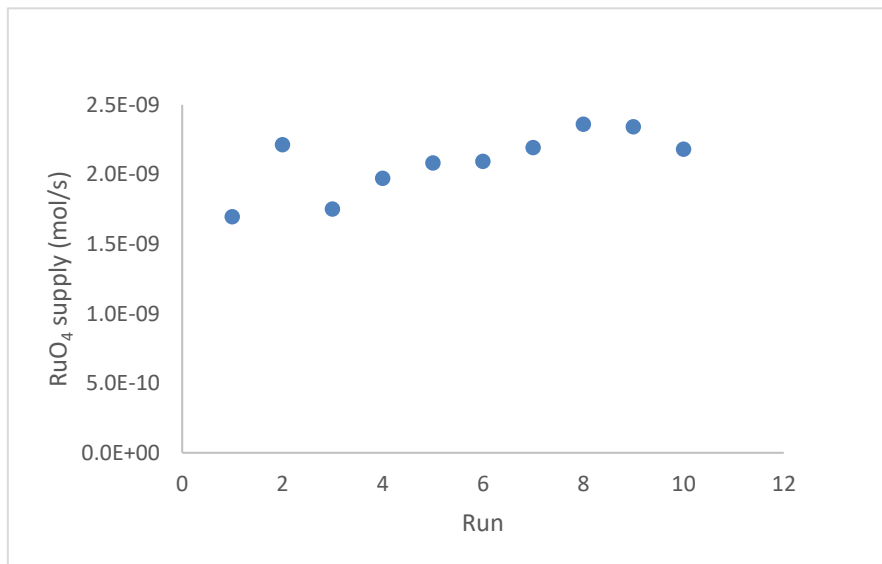


図 4.19 RuO<sub>4</sub> 供給速度 (15 °C)



### 4.3.1.4. 試験結果 (20 °C)

表 4.16 試験結果まとめ (試験温度 20 °C, 10 Run)

試験パラメータ	単位	備考	20-W-1	20-N-1	20-O-1	20-2-1	20-2-2	20-2-3	20-5-1	20-5-2	20-10-1	20-10-2
セル内吸収液中 Ru 濃度	mol/L	10min で全回収	1.50E-06	1.55E-06	1.59E-06	2.01E-06	2.13E-06	2.45E-06	2.56E-06	2.61E-06	2.87E-06	3.15E-06
吸収液分取①中 Ru 濃度	mol/L	2min 分取	1.55E-06	1.53E-06	1.75E-06	2.54E-06	2.63E-06	2.86E-06	2.92E-06	3.16E-06	2.99E-06	3.05E-06
吸収液分取②中 Ru 濃度	mol/L	4min 分取	1.61E-06	1.61E-06	1.81E-06	2.70E-06	2.74E-06	2.92E-06	3.46E-06	3.09E-06	3.08E-06	3.30E-06
吸収液分取③中 Ru 濃度	mol/L	6min 分取	1.64E-06	1.64E-06	1.80E-06	2.67E-06	2.71E-06	2.94E-06	2.66E-06	3.03E-06	3.20E-06	3.45E-06
吸収液分取④中 Ru 濃度	mol/L	8min 分取	1.75E-06	1.69E-06	1.76E-06	2.39E-06	2.48E-06	2.91E-06	2.45E-06	3.22E-06	3.18E-06	3.42E-06
吸収液分取⑤中 Ru 濃度	mol/L	10min 分取	1.80E-06	1.74E-06	1.86E-06	2.41E-06	2.51E-06	2.96E-06	3.00E-06	2.84E-06	3.36E-06	3.75E-06
セル内吸収液中 Ru 量	mol		5.55E-07	7.44E-07	5.87E-07	7.04E-07	7.45E-07	8.69E-07	9.00E-07	9.30E-07	1.02E-06	1.12E-06
分取①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		5.74E-07	7.36E-07	6.46E-07	8.90E-07	9.22E-07	1.02E-06	1.03E-06	1.13E-06	1.06E-06	1.08E-06
分取②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量(比較計算用)	5.99E-07	7.73E-07	6.68E-07	9.45E-07	9.58E-07	1.04E-06	1.22E-06	1.10E-06	1.10E-06	1.17E-06
分取③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		6.09E-07	7.87E-07	6.67E-07	9.36E-07	9.49E-07	1.04E-06	9.36E-07	1.08E-06	1.14E-06	1.23E-06
分取④見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		6.50E-07	8.13E-07	6.50E-07	8.37E-07	8.69E-07	1.03E-06	8.63E-07	1.15E-06	1.13E-06	1.21E-06
分取⑤見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		6.68E-07	8.37E-07	6.88E-07	8.42E-07	8.80E-07	1.05E-06	1.06E-06	1.01E-06	1.20E-06	1.33E-06
セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		5.55E-08	7.44E-08	5.87E-08	7.04E-08	7.45E-08	8.69E-08	9.00E-08	9.30E-08	1.02E-07	1.12E-07
セル洗浄液容量	ml		34	33	31.2	33.3	33.4	34.2	32.4	33.8	32.2	33.2
セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		3.73E-07	4.61E-07	4.19E-07	3.06E-06	3.06E-06	4.39E-06	2.89E-06	1.99E-06	1.73E-06	1.01E-06
セル洗浄液中 Ru 量	mol		1.27E-08	1.52E-08	1.31E-08	1.02E-07	1.02E-07	1.50E-07	9.37E-08	6.74E-08	5.56E-08	3.35E-08
セル内沈着 Ru 割合	%		1.18	1.18	1.08	8.15	7.76	10.49	6.72	4.77	3.82	2.21
セル内 Ru 捕集速度	mol/min		5.68E-08	7.59E-08	6.00E-08	8.06E-08	8.47E-08	1.02E-07	9.94E-08	9.98E-08	1.08E-07	1.15E-07
出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	ml	配管洗浄液のため試験毎に変化	230	233	240	230	240	240	240	240	240	240
出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		2.19E-06	2.30E-06	2.56E-06	1.93E-06	1.95E-06	1.72E-06	1.67E-06	1.72E-06	1.56E-06	1.52E-06
出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		5.04E-07	5.35E-07	6.14E-07	4.43E-07	4.69E-07	4.12E-07	4.00E-07	4.14E-07	3.75E-07	3.65E-07
合計 Ru 回収量	mol		1.07E-06	1.29E-06	1.21E-06	1.25E-06	1.32E-06	1.43E-06	1.39E-06	1.41E-06	1.45E-06	1.52E-06
捕集 Ru 量	%		53.0	58.6	49.4	64.5	64.4	71.2	71.3	70.7	74.2	75.9
出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		47.0	41.4	50.6	35.5	35.6	28.8	28.7	29.3	25.8	24.1
試験中 Ru 供給速度	mol/min		1.07E-07	1.29E-07	1.21E-07	1.25E-07	1.32E-07	1.43E-07	1.39E-07	1.41E-07	1.45E-07	1.52E-07
Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m <sup>3</sup>		3.70E-04	4.47E-04	4.19E-04	4.31E-04	4.54E-04	4.94E-04	4.81E-04	4.87E-04	5.01E-04	5.23E-04
亜硝酸イオンモル数	mol		0	0	0	7.000E-04	7.000E-04	7.100E-04	1.760E-03	1.780E-03	3.560E-03	3.550E-03
物質移動流束 吸収液+セル	mol/m <sup>2</sup> /min		3.07E-05	4.11E-05	3.25E-05	4.36E-05	4.58E-05	5.52E-05	5.38E-05	5.40E-05	5.84E-05	6.23E-05
物質移動係数 吸収液+セル	m/min	こちらの結果を正のものとして使用	0.083	0.092	0.078	0.101	0.101	0.112	0.112	0.111	0.116	0.119
分取①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.084	0.092	0.081	0.108	0.108	0.116	0.116	0.116	0.118	0.118
分取②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.086	0.093	0.083	0.110	0.109	0.116	0.120	0.116	0.118	0.120
分取③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.087	0.094	0.082	0.110	0.108	0.117	0.113	0.115	0.119	0.122
分取④見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.089	0.095	0.081	0.107	0.106	0.116	0.111	0.117	0.119	0.121
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.090	0.096	0.084	0.107	0.106	0.117	0.116	0.113	0.121	0.124
分取①~⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル 平均値	m/min		0.087	0.094	0.082	0.108	0.107	0.116	0.115	0.116	0.119	0.121
Ru:HNO <sub>2</sub> モル比	-		0	0	0	560	532	496	1263	1261	2450	2341
物質移動流束 吸収液のみ	mol/m <sup>2</sup> /min		3.01E-05	4.02E-05	3.18E-05	3.81E-05	4.03E-05	4.71E-05	4.87E-05	5.03E-05	5.54E-05	6.05E-05
物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.081	0.090	0.076	0.088	0.089	0.095	0.101	0.103	0.110	0.116
分取①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.083	0.090	0.080	0.097	0.097	0.101	0.106	0.110	0.112	0.115
分取②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視、通過 Ru は共通の値を使用	0.084	0.092	0.081	0.099	0.098	0.102	0.112	0.109	0.113	0.117
分取③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.085	0.092	0.081	0.099	0.098	0.102	0.103	0.108	0.114	0.118
分取④見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.087	0.094	0.080	0.095	0.095	0.102	0.100	0.111	0.114	0.118
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.088	0.095	0.082	0.095	0.095	0.102	0.107	0.106	0.115	0.121
分取①~⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ 平均値	m/min		0.085	0.092	0.081	0.097	0.097	0.102	0.105	0.109	0.113	0.118

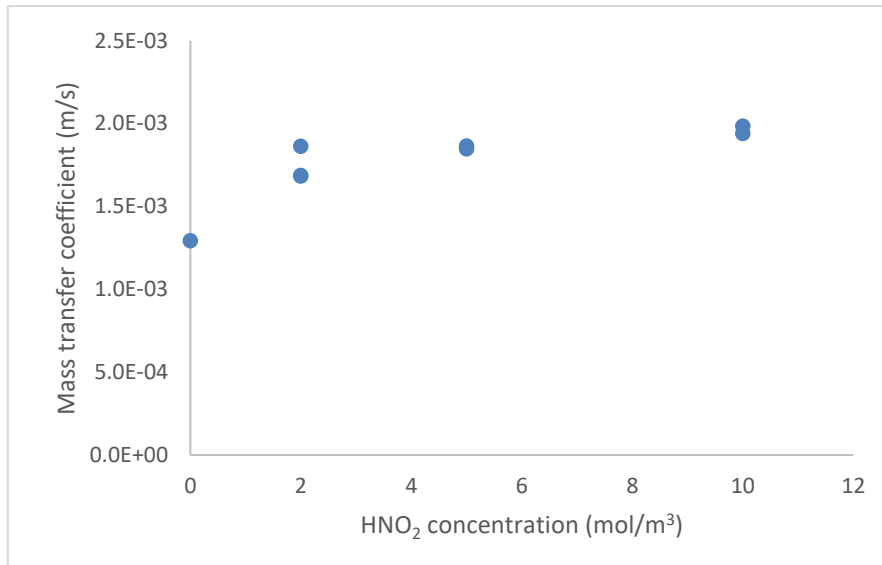


図 4.20 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 20 °C)

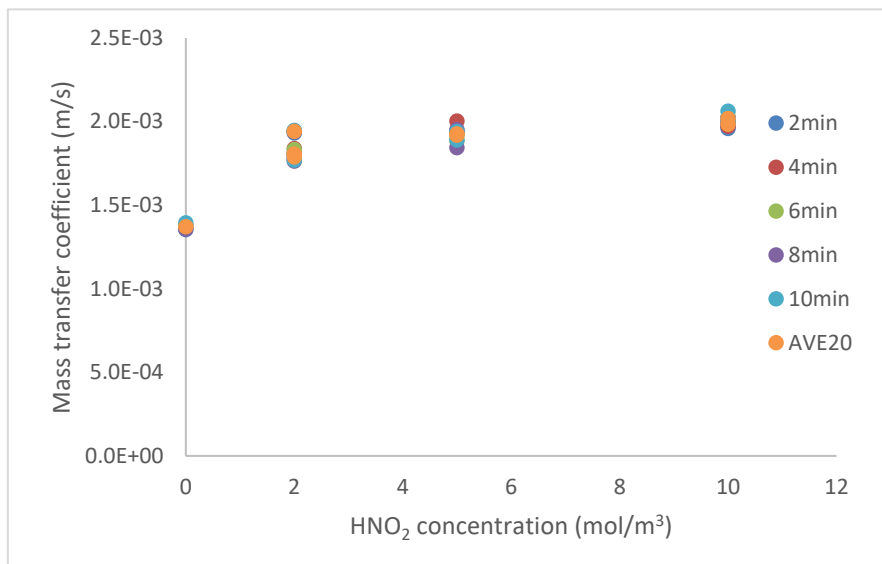


図 4.21 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 20 °C)

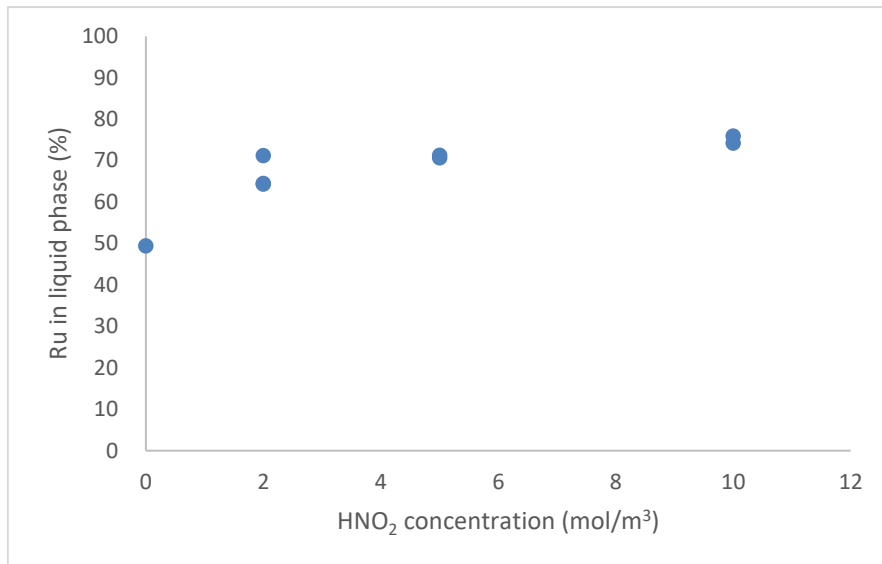


図 4.22 Ru の液相への移行割合 (20 °C)

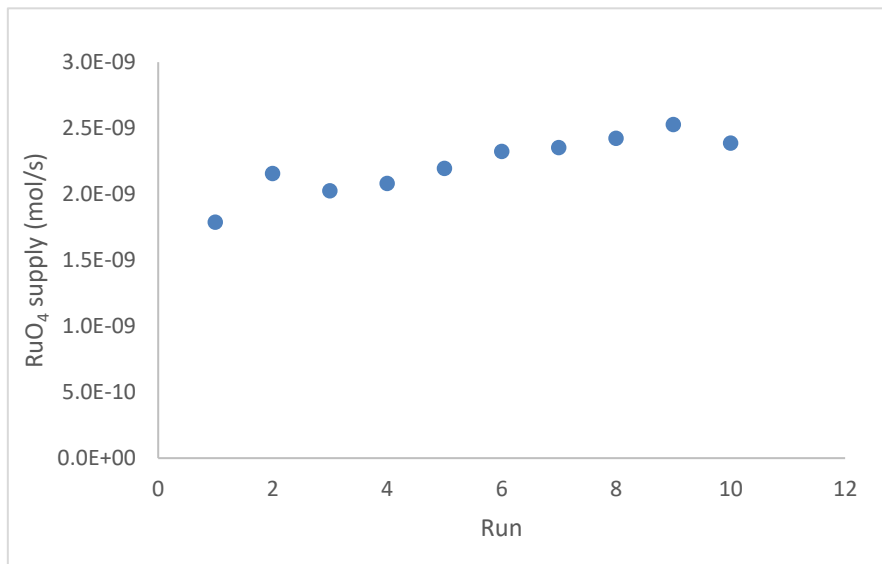


図 4.23 RuO<sub>4</sub> 供給速度 (20 °C)

### 4.3.1.5. 試験結果 (25 °C)

表 4.17 試験結果まとめ (試験温度 25 °C, 10 Run)

試験パラメータ	単位	備考	25-W-1	25-N-1	25-0-1	25-2-1	25-2-2	25-2-3	25-5-1	25-5-2	25-10-1	25-10-2
セル内吸収液中 Ru 濃度	mol/L	10min で全回収	1.71E-06	1.82E-06	1.80E-06	2.15E-06	2.27E-06	2.12E-06	2.36E-06	2.64E-06	2.96E-06	2.97E-06
吸収液分取①中 Ru 濃度	mol/L	2min 分取	1.64E-06	1.94E-06	1.92E-06	2.71E-06	2.96E-06	2.78E-06	2.60E-06	3.15E-06	3.34E-06	3.11E-06
吸収液分取②中 Ru 濃度	mol/L	4min 分取	1.87E-06	2.06E-06	2.05E-06	2.58E-06	2.89E-06	2.78E-06	2.68E-06	3.17E-06	3.23E-06	3.21E-06
吸収液分取③中 Ru 濃度	mol/L	6min 分取	1.97E-06	2.14E-06	2.15E-06	2.53E-06	2.79E-06	2.48E-06	2.61E-06	2.93E-06	3.31E-06	3.45E-06
吸収液分取④中 Ru 濃度	mol/L	8min 分取	2.17E-06	2.21E-06	2.13E-06	2.48E-06	2.73E-06	2.39E-06	2.64E-06	3.02E-06	3.39E-06	3.51E-06
吸収液分取⑤中 Ru 濃度	mol/L	10min 分取	2.18E-06	2.44E-06	2.10E-06	2.63E-06	2.85E-06	2.64E-06	2.57E-06	2.94E-06	3.19E-06	3.47E-06
セル内吸収液中 Ru 量	mol		6.08E-07	8.38E-07	6.36E-07	7.63E-07	8.06E-07	7.54E-07	8.37E-07	9.37E-07	1.06E-06	1.06E-06
分取①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		5.82E-07	8.91E-07	6.78E-07	9.61E-07	1.05E-06	9.87E-07	9.23E-07	1.12E-06	1.20E-06	1.11E-06
分取②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量 (比較計算用)	6.65E-07	9.46E-07	7.25E-07	9.16E-07	1.03E-06	9.85E-07	9.51E-07	1.13E-06	1.16E-06	1.15E-06
分取③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		6.99E-07	9.86E-07	7.60E-07	9.00E-07	9.90E-07	8.82E-07	9.27E-07	1.04E-06	1.19E-06	1.23E-06
分取④見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		7.69E-07	1.02E-06	7.55E-07	8.80E-07	9.71E-07	8.50E-07	9.38E-07	1.07E-06	1.22E-06	1.26E-06
分取⑤見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		7.75E-07	1.12E-06	7.43E-07	9.33E-07	1.01E-06	9.36E-07	9.11E-07	1.04E-06	1.14E-06	1.24E-06
セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		6.08E-08	8.38E-08	6.36E-08	7.63E-08	8.06E-08	7.54E-08	8.37E-08	9.37E-08	1.06E-07	1.06E-07
セル洗浄液容量	ml		33.4	32.3	31	33	32.6	33	31.8	33.2	34.5	33
セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		3.72E-07	4.42E-07	6.27E-07	4.22E-06	4.10E-06	3.96E-06	3.81E-06	1.87E-06	1.12E-06	1.06E-06
セル洗浄液中 Ru 量	mol		1.24E-08	1.43E-08	1.94E-08	1.39E-07	1.34E-07	1.31E-07	1.21E-07	6.21E-08	3.87E-08	3.50E-08
セル内沈着 Ru 割合	%		1.04	0.98	1.53	10.84	9.99	10.37	9.74	4.75	2.81	2.59
セル内 Ru 捕集速度	mol/min		6.20E-08	8.52E-08	6.56E-08	9.03E-08	9.40E-08	8.84E-08	9.58E-08	9.99E-08	1.10E-07	1.10E-07
出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	ml	配管洗浄液のため試験毎に変化	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		2.38E-06	2.50E-06	2.57E-06	1.59E-06	1.65E-06	1.57E-06	1.19E-06	1.28E-06	1.15E-06	1.05E-06
出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		5.71E-07	6.00E-07	6.18E-07	3.82E-07	3.97E-07	3.76E-07	2.84E-07	3.07E-07	2.76E-07	2.52E-07
合計 Ru 回収量	mol		1.19E-06	1.45E-06	1.27E-06	1.28E-06	1.34E-06	1.26E-06	1.24E-06	1.31E-06	1.38E-06	1.35E-06
捕集 Ru 量	%		52.1	58.7	51.5	70.3	70.3	70.1	77.1	76.5	80.0	81.3
出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		47.9	41.3	48.5	29.7	29.7	29.9	22.9	23.5	20.0	18.7
試験中 Ru 供給速度	mol/min		1.19E-07	1.45E-07	1.27E-07	1.28E-07	1.34E-07	1.26E-07	1.24E-07	1.31E-07	1.38E-07	1.35E-07
Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m <sup>3</sup>		4.20E-04	5.12E-04	4.49E-04	4.53E-04	4.71E-04	4.44E-04	4.38E-04	4.60E-04	4.84E-04	4.75E-04
亜硝酸イオンモル数	mol		0	0	0	7.100E-04	7.100E-04	7.100E-04	1.775E-03	1.775E-03	3.580E-03	3.580E-03
物質移動流速 吸収液+セル	mol/m <sup>2</sup> /min		3.36E-05	4.61E-05	3.55E-05	4.89E-05	5.09E-05	4.79E-05	5.19E-05	5.41E-05	5.95E-05	5.94E-05
物質移動係数 吸収液+セル	m/min	こちらの結果を正のものとして使用	0.080	0.090	0.079	0.108	0.108	0.108	0.118	0.118	0.123	0.125
分取①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.078	0.092	0.081	0.114	0.115	0.115	0.121	0.122	0.126	0.126
分取②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.083	0.095	0.084	0.113	0.114	0.115	0.121	0.122	0.125	0.127
分取③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.085	0.096	0.086	0.112	0.114	0.112	0.121	0.120	0.125	0.128
分取④見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.089	0.097	0.085	0.112	0.113	0.111	0.121	0.121	0.126	0.129
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.089	0.100	0.085	0.113	0.114	0.114	0.120	0.120	0.125	0.128
分取①~⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル 平均値	m/min		0.085	0.096	0.084	0.113	0.114	0.113	0.121	0.121	0.125	0.128
Ru:HNO <sub>2</sub> モル比	-		0	0	0	553	531	563	1428	1359	2604	2655
物質移動流速 吸収液のみ	mol/m <sup>2</sup> /min		3.29E-05	4.53E-05	3.44E-05	4.13E-05	4.36E-05	4.08E-05	4.53E-05	5.07E-05	5.74E-05	5.75E-05
物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.078	0.089	0.077	0.091	0.093	0.092	0.103	0.110	0.119	0.121
分取①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.077	0.091	0.079	0.100	0.102	0.101	0.107	0.115	0.122	0.122
分取②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視、通過 Ru は共通の値を使用	0.082	0.093	0.082	0.098	0.101	0.101	0.108	0.116	0.121	0.123
分取③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.084	0.095	0.084	0.097	0.100	0.098	0.107	0.113	0.121	0.125
分取④見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.087	0.096	0.083	0.097	0.099	0.096	0.107	0.114	0.122	0.125
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.088	0.099	0.083	0.099	0.101	0.100	0.106	0.113	0.120	0.125
分取①~⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ 平均値	m/min		0.083	0.095	0.082	0.098	0.101	0.099	0.107	0.114	0.121	0.124

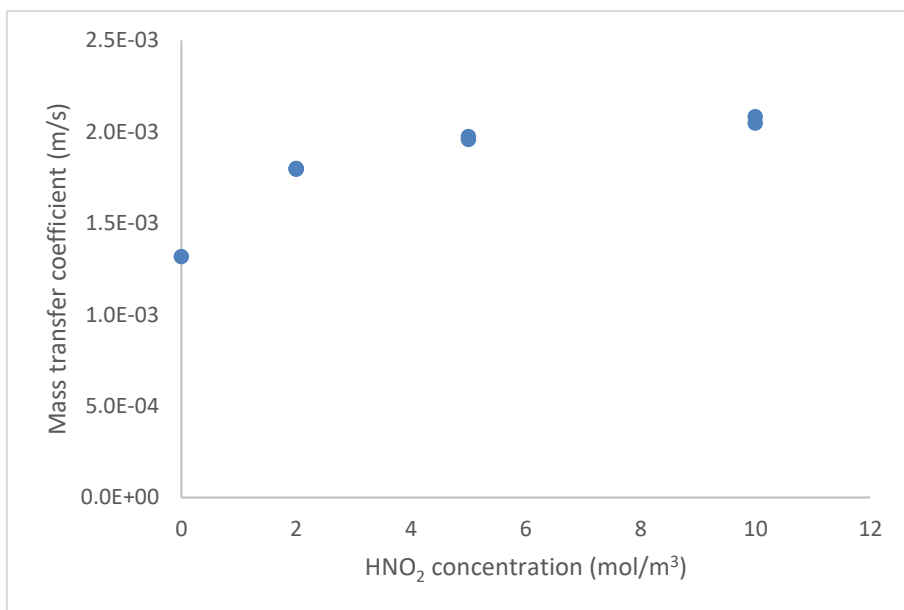


図 4.24 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 25 °C)

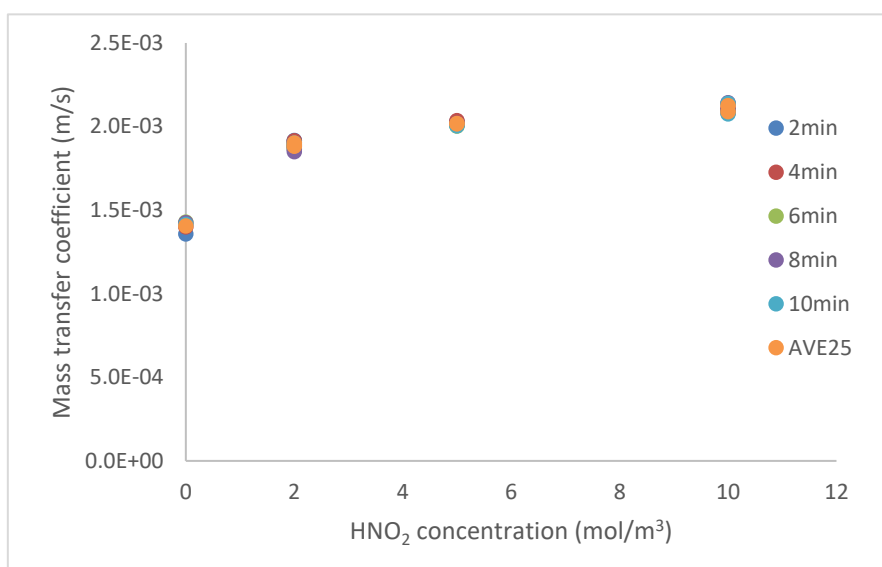


図 4.25 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 25 °C)

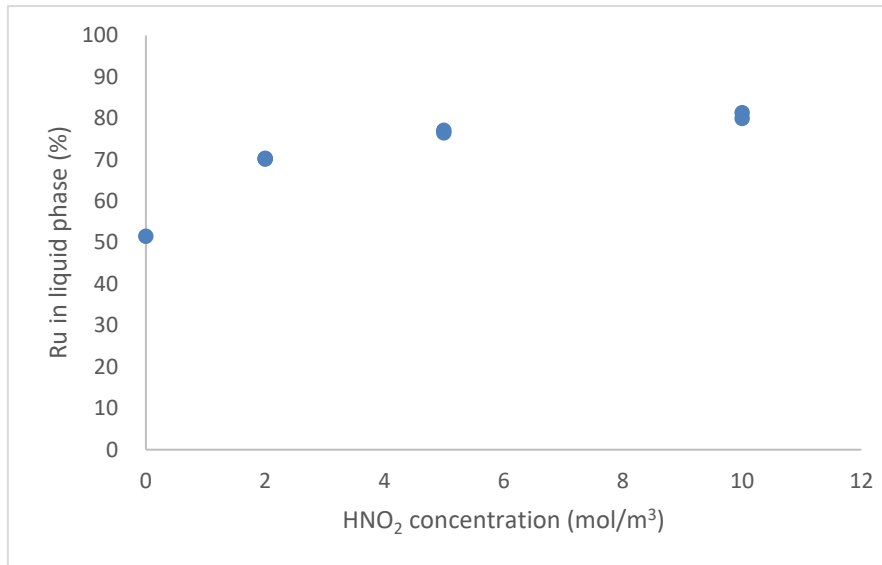


図 4.26 Ru の液相への移行割合 (25 °C)

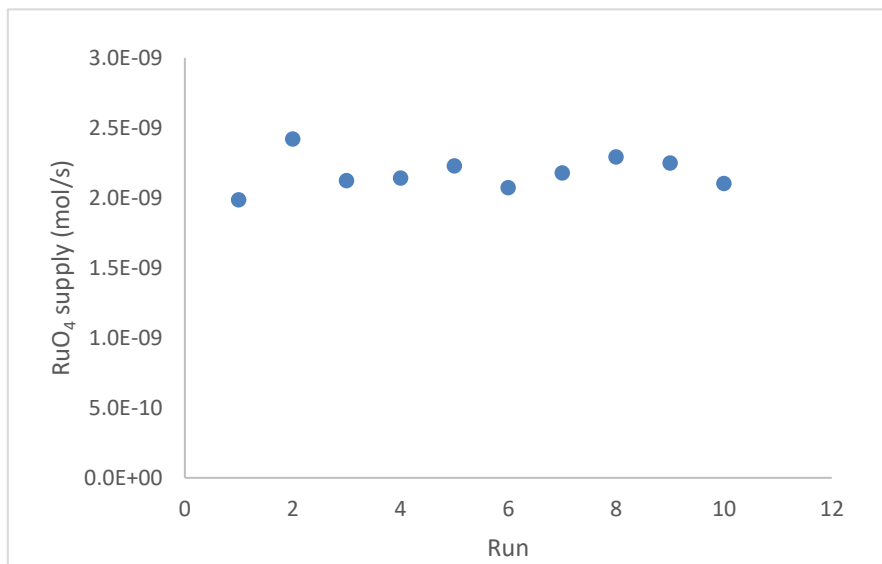


図 4.27 RuO<sub>4</sub> 供給速度 (25 °C)

#### 4.3.1.6. 試験結果 (30 °C)

表 4.18 試験結果まとめ (試験温度 30 °C, 10 Run)

試験パラメータ		単位	備考	30-W-1	30-N-1	30-O-1	30-2-1	30-2-2	30-2-3	30-5-1	30-5-2	30-10-1	30-10-2
吸収液内 Ru	セル内吸収液中 Ru 濃度	mol/L	10min で全回収	1.21E-06	1.49E-06	1.59E-06	2.10E-06	2.14E-06	2.06E-06	2.50E-06	2.36E-06	2.84E-06	2.74E-06
	吸収液分取①中 Ru 濃度	mol/L	2min 分取	1.16E-06	1.52E-06	1.71E-06	2.85E-06	2.79E-06	2.69E-06	2.90E-06	2.71E-06	3.21E-06	2.93E-06
	吸収液分取②中 Ru 濃度	mol/L	4min 分取	1.33E-06	1.54E-06	1.73E-06	2.62E-06	2.71E-06	2.52E-06	3.07E-06	2.86E-06	3.13E-06	2.96E-06
	吸収液分取③中 Ru 濃度	mol/L	6min 分取	1.39E-06	1.65E-06	1.67E-06	2.56E-06	2.65E-06	2.33E-06	2.94E-06	2.60E-06	3.01E-06	3.04E-06
	吸収液分取④中 Ru 濃度	mol/L	8min 分取	1.48E-06	1.64E-06	1.77E-06	2.55E-06	2.29E-06	2.35E-06	2.88E-06	2.59E-06	3.02E-06	3.02E-06
	吸収液分取⑤中 Ru 濃度	mol/L	10min 分取	1.39E-06	1.85E-06	1.85E-06	2.42E-06	2.45E-06	2.22E-06	2.93E-06	2.60E-06	3.12E-06	2.90E-06
	セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.27E-07	6.75E-07	5.67E-07	7.46E-07	7.59E-07	7.34E-07	8.91E-07	8.51E-07	1.01E-06	9.86E-07
	分取①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.10E-07	6.89E-07	6.09E-07	1.01E-06	9.90E-07	9.61E-07	1.03E-06	9.77E-07	1.14E-06	1.06E-06
	分取②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量 (比較計算用)	4.70E-07	6.96E-07	6.16E-07	9.31E-07	9.63E-07	8.99E-07	1.09E-06	1.03E-06	1.11E-06	1.07E-06
	分取③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.93E-07	7.46E-07	5.93E-07	9.12E-07	9.40E-07	8.30E-07	1.05E-06	9.36E-07	1.07E-06	1.09E-06
分取④見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		5.23E-07	7.43E-07	6.32E-07	9.09E-07	8.12E-07	8.40E-07	1.03E-06	9.33E-07	1.07E-06	1.09E-06	
分取⑤見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.92E-07	8.36E-07	6.59E-07	8.61E-07	8.70E-07	7.94E-07	1.04E-06	9.36E-07	1.11E-06	1.04E-06	
セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		4.27E-08	6.75E-08	5.67E-08	7.46E-08	7.59E-08	7.34E-08	8.91E-08	8.51E-08	1.01E-07	9.86E-08	
セル沈着 Ru	セル洗浄液容量	ml		32.6	31.3	32.3	33	32.4	35.4	31.2	30	34	32.4
	セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		3.33E-07	3.77E-07	3.93E-07	2.74E-06	3.21E-06	3.99E-06	1.35E-06	1.06E-06	5.77E-07	6.85E-07
	セル洗浄液中 Ru 量	mol		1.08E-08	1.18E-08	1.27E-08	9.04E-08	1.04E-07	1.41E-07	4.20E-08	3.17E-08	1.96E-08	2.22E-08
	セル内沈着 Ru 割合	%		1.08	0.90	1.09	7.14	8.07	11.30	3.37	2.47	1.49	1.68
セル内 Ru 捕集速度	mol/min		4.37E-08	6.87E-08	5.80E-08	8.37E-08	8.63E-08	8.75E-08	9.33E-08	8.82E-08	1.03E-07	1.01E-07	
通過 Ru	出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	ml	配管洗浄液のため試験毎に変化	240	240	240	240	239	240	240	240	239	240
	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		2.34E-06	2.57E-06	2.46E-06	1.79E-06	1.77E-06	1.56E-06	1.31E-06	1.66E-06	1.19E-06	1.30E-06
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		5.63E-07	6.17E-07	5.90E-07	4.29E-07	4.23E-07	3.75E-07	3.15E-07	3.98E-07	2.85E-07	3.13E-07
総合	合計 Ru 回収量	mol		1.00E-06	1.30E-06	1.17E-06	1.27E-06	1.29E-06	1.25E-06	1.25E-06	1.28E-06	1.32E-06	1.32E-06
	捕集 Ru 量	%		43.7	52.7	49.6	66.1	67.1	70.0	74.8	68.9	78.3	76.3
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		56.3	47.3	50.4	33.9	32.9	30.0	25.2	31.1	21.7	23.7
	試験中 Ru 供給速度	mol/min		1.00E-07	1.30E-07	1.17E-07	1.27E-07	1.29E-07	1.25E-07	1.25E-07	1.28E-07	1.32E-07	1.32E-07
	Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m <sup>3</sup>		3.47E-04	4.52E-04	4.05E-04	4.38E-04	4.46E-04	4.33E-04	4.33E-04	4.44E-04	4.56E-04	4.58E-04
	亜硝酸イオンモル数	mol		0	0	0	7.120E-04	7.100E-04	7.140E-04	1.780E-03	1.800E-03	3.560E-03	3.600E-03
	物質移動流速 吸収液+セル	mol/m <sup>2</sup> /min		2.37E-05	3.72E-05	3.14E-05	4.53E-05	4.67E-05	4.74E-05	5.05E-05	4.78E-05	5.58E-05	5.46E-05
	物質移動係数 吸収液+セル	m/min	こちらの結果を正のものとして使用	0.068	0.082	0.077	0.103	0.105	0.109	0.117	0.108	0.122	0.119
	分取①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.067	0.083	0.080	0.113	0.113	0.117	0.121	0.112	0.125	0.121
	分取②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.072	0.083	0.081	0.110	0.112	0.115	0.122	0.114	0.125	0.121
	分取③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.074	0.086	0.079	0.109	0.111	0.113	0.121	0.111	0.124	0.122
	分取④見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.076	0.086	0.082	0.109	0.107	0.113	0.121	0.111	0.124	0.122
	分取⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.074	0.090	0.083	0.108	0.109	0.111	0.121	0.111	0.125	0.121
	分取①～⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル 平均値	m/min		0.072	0.086	0.081	0.110	0.110	0.114	0.121	0.111	0.125	0.121
	Ru:HNO <sub>2</sub> モル比	-		0	0	0	563	552	571	1426	1406	2706	2725
	物質移動流速 吸収液のみ	mol/m <sup>2</sup> /min		2.31E-05	3.65E-05	3.07E-05	4.04E-05	4.11E-05	3.97E-05	4.82E-05	4.60E-05	5.47E-05	5.34E-05
	物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.067	0.081	0.076	0.092	0.092	0.092	0.112	0.104	0.120	0.117
	分取①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.065	0.082	0.079	0.103	0.102	0.102	0.116	0.108	0.123	0.119
	分取②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視、通過 Ru は共通の値を使用	0.070	0.082	0.079	0.100	0.101	0.099	0.118	0.110	0.123	0.119
分取③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.072	0.085	0.077	0.100	0.100	0.096	0.117	0.107	0.122	0.120	
分取④見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.074	0.085	0.080	0.099	0.095	0.097	0.116	0.107	0.122	0.119	
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.072	0.089	0.082	0.097	0.097	0.095	0.116	0.107	0.123	0.118	
分取①～⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ 平均値	m/min		0.071	0.084	0.079	0.100	0.099	0.098	0.117	0.108	0.122	0.119	

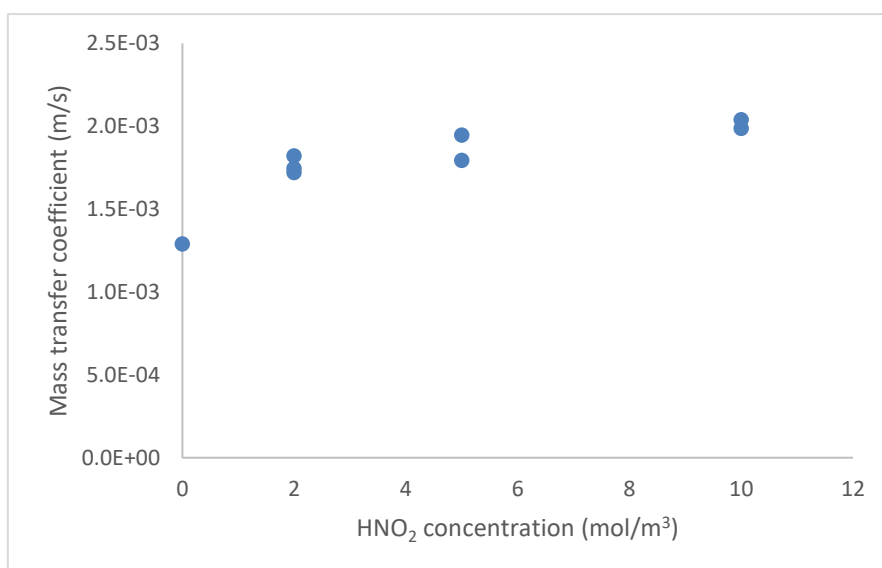


図 4.28 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 30 °C)

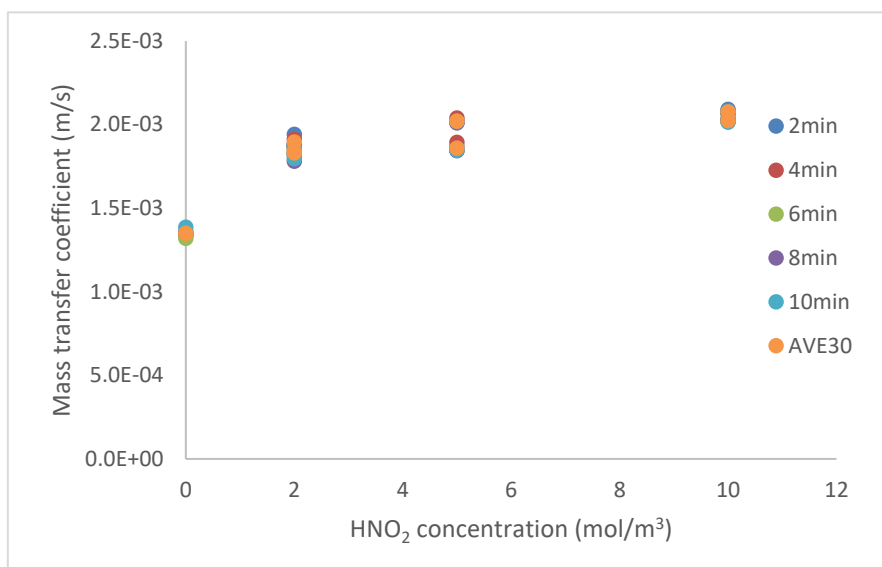


図 4.29 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 30 °C)



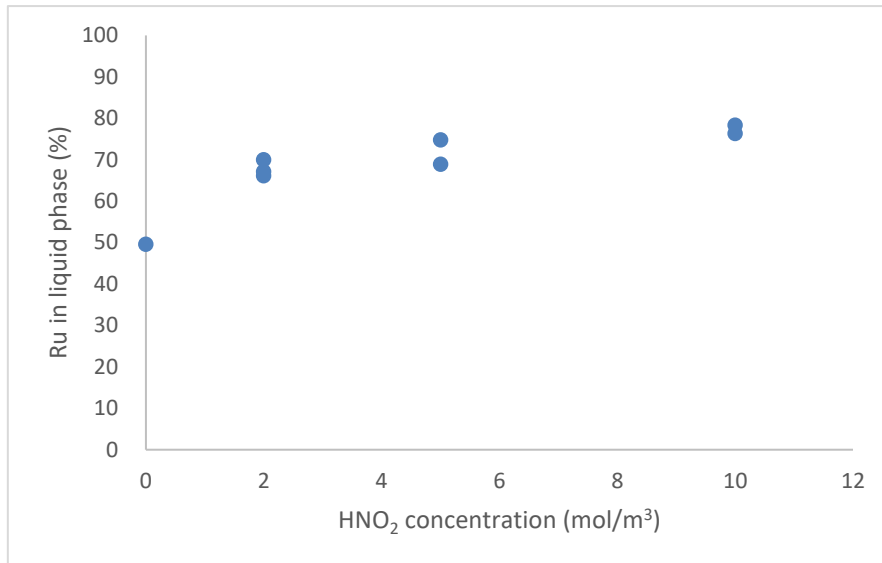


図 4.30 Ru の液相への移行割合 (30 °C)

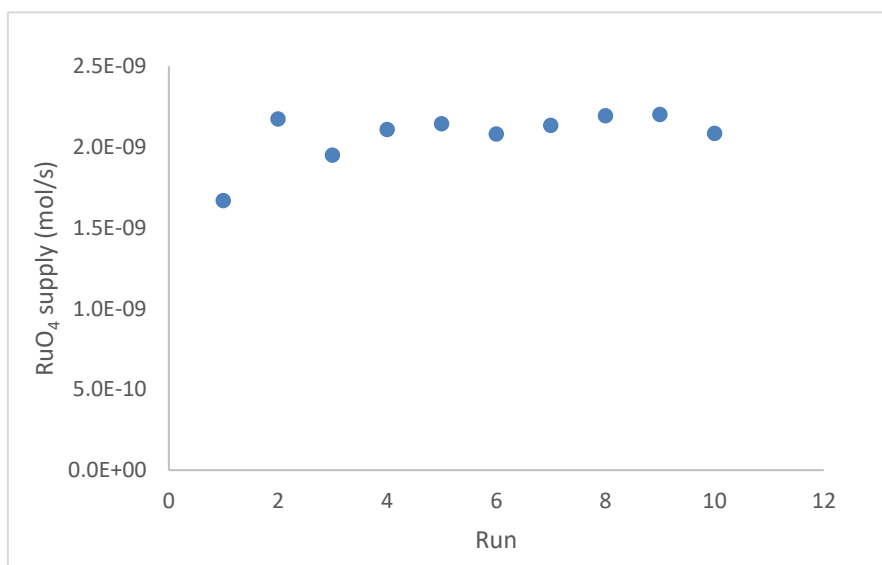


図 4.31 RuO<sub>4</sub> 供給速度 (30 °C)

4.3.1.7. 試験結果 (35 °C)

表 4.19 試験結果まとめ (試験温度 35 °C, 10 Run)

試験パラメータ		単位	備考	35-W-1	35-N-1	35-O-1	35-O-2	35-2-1	35-2-2	35-5-1	35-5-2	35-10-1	35-10-2
吸収液内 Ru	セル内吸収液中 Ru 濃度	mol/L	10min で全回収	1.15E-06	1.29E-06	1.12E-06	8.73E-07	1.99E-06	1.88E-06	2.32E-06	2.50E-06	2.43E-06	2.50E-06
	吸収液分取①中 Ru 濃度	mol/L	2min 分取	1.18E-06	1.59E-06	1.22E-06	1.26E-06	2.38E-06	2.27E-06	2.45E-06	2.97E-06	2.65E-06	2.88E-06
	吸収液分取②中 Ru 濃度	mol/L	4min 分取	1.24E-06	1.57E-06	1.25E-06	1.01E-06	2.34E-06	2.20E-06	2.33E-06	2.71E-06	2.55E-06	2.72E-06
	吸収液分取③中 Ru 濃度	mol/L	6min 分取	1.37E-06	1.60E-06	1.22E-06	9.13E-07	2.45E-06	2.20E-06	2.56E-06	2.79E-06	2.78E-06	2.86E-06
	吸収液分取④中 Ru 濃度	mol/L	8min 分取	1.37E-06	1.73E-06	1.23E-06	9.71E-07	2.21E-06	2.01E-06	2.41E-06	2.80E-06	2.83E-06	2.72E-06
	吸収液分取⑤中 Ru 濃度	mol/L	10min 分取	2.79E-06	1.65E-06	1.18E-06	7.22E-07	2.21E-06	1.90E-06	2.55E-06	2.64E-06	2.71E-06	2.83E-06
	セル内吸収液中 Ru 量	mol		3.98E-07	6.04E-07	3.97E-07	3.19E-07	7.27E-07	6.81E-07	8.48E-07	9.12E-07	8.91E-07	9.14E-07
	分取①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.07E-07	7.49E-07	4.31E-07	4.59E-07	8.70E-07	8.23E-07	8.94E-07	1.08E-06	9.69E-07	1.05E-06
	分取②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量 (比較計算用)	4.29E-07	7.39E-07	4.42E-07	3.69E-07	8.52E-07	7.96E-07	8.50E-07	9.90E-07	9.32E-07	9.91E-07
	分取③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.73E-07	7.50E-07	4.31E-07	3.33E-07	8.96E-07	7.97E-07	9.33E-07	1.02E-06	1.02E-06	1.04E-06
分取④見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.74E-07	8.14E-07	4.37E-07	3.55E-07	8.06E-07	7.26E-07	8.79E-07	1.02E-06	1.04E-06	9.91E-07	
分取⑤見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		9.62E-07	7.75E-07	4.17E-07	2.63E-07	8.06E-07	6.89E-07	9.30E-07	9.64E-07	9.91E-07	1.03E-06	
セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		3.98E-08	6.04E-08	3.97E-08	3.19E-08	7.27E-08	6.81E-08	8.48E-08	9.12E-08	8.91E-08	9.14E-08	
セル沈着 Ru	セル洗浄液容量	ml		32.4	32.3	32.6	34.9	33.2	33.6	31.2	33	35.2	34.1
	セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		3.54E-07	3.15E-07	4.06E-07	3.34E-06	2.89E-06	3.82E-06	1.26E-06	1.14E-06	1.14E-06	6.89E-07
	セル洗浄液中 Ru 量	mol		1.15E-08	1.02E-08	1.32E-08	1.16E-07	9.58E-08	1.28E-07	3.94E-08	3.77E-08	4.00E-08	2.35E-08
	セル内沈着 Ru 割合	%		1.22	0.84	1.21	10.37	8.03	10.70	3.22	3.00	3.19	1.86
セル内 Ru 捕集速度	mol/min		4.09E-08	6.14E-08	4.10E-08	4.35E-08	8.23E-08	8.10E-08	8.87E-08	9.49E-08	9.31E-08	9.37E-08	
通過 Ru	出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	ml	配管洗浄液のため試験毎に変化	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		2.22E-06	2.47E-06	2.86E-06	2.86E-06	1.54E-06	1.63E-06	1.41E-06	1.28E-06	1.35E-06	1.35E-06
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		5.33E-07	5.93E-07	6.87E-07	6.87E-07	3.70E-07	3.90E-07	3.38E-07	3.07E-07	3.24E-07	3.25E-07
総合	合計 Ru 回収量	mol		9.42E-07	1.21E-06	1.10E-06	1.12E-06	1.19E-06	1.20E-06	1.23E-06	1.26E-06	1.26E-06	1.26E-06
	捕集 Ru 量	%		43.5	50.9	37.4	38.8	69.0	67.5	72.4	75.6	74.2	74.3
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		56.5	49.1	62.6	61.2	31.0	32.5	27.6	24.4	25.8	25.7
	試験中 Ru 供給速度	mol/min		9.42E-08	1.21E-07	1.10E-07	1.12E-07	1.19E-07	1.20E-07	1.23E-07	1.26E-07	1.26E-07	1.26E-07
	Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m <sup>3</sup>		3.34E-04	4.28E-04	3.89E-04	3.98E-04	4.23E-04	4.25E-04	4.34E-04	4.45E-04	4.45E-04	4.48E-04
	亜硝酸イオンモル数	mol		0	0	0	0	7.300E-04	7.240E-04	1.825E-03	1.825E-03	3.660E-03	3.650E-03
	物質移動流束 吸収液+セル	mol/m <sup>2</sup> /min		2.22E-05	3.32E-05	2.22E-05	2.36E-05	4.45E-05	4.38E-05	4.80E-05	5.14E-05	5.04E-05	5.07E-05
	物質移動係数 吸収液+セル	m/min	こちらの結果を正のものとして使用	0.066	0.078	0.057	0.059	0.105	0.103	0.111	0.115	0.113	0.113
	分取①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.067	0.086	0.060	0.070	0.110	0.108	0.112	0.120	0.116	0.117
	分取②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.069	0.085	0.061	0.063	0.110	0.107	0.111	0.118	0.114	0.116
	分取③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.073	0.086	0.060	0.060	0.111	0.107	0.113	0.118	0.117	0.117
	分取④見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.073	0.089	0.060	0.062	0.108	0.105	0.112	0.118	0.117	0.116
	分取⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.099	0.087	0.059	0.054	0.108	0.103	0.113	0.117	0.116	0.117
	分取①~⑤見掛物質移動係数 吸収液+セル 平均値	m/min		0.076	0.087	0.060	0.062	0.110	0.106	0.112	0.118	0.116	0.116
Ru:HNO <sub>2</sub> モル比	-		0	0	0	0	612	603	1489	1453	2915	2892	
物質移動流束 吸収液のみ	mol/m <sup>2</sup> /min		2.15E-05	3.27E-05	2.15E-05	1.73E-05	3.94E-05	3.69E-05	4.59E-05	4.93E-05	4.82E-05	4.95E-05	
物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.064	0.076	0.055	0.043	0.093	0.087	0.106	0.111	0.108	0.111	
分取①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.065	0.085	0.058	0.055	0.099	0.094	0.107	0.116	0.111	0.115	
分取②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視、通過 Ru は共通の値を使用	0.067	0.084	0.059	0.048	0.099	0.092	0.106	0.113	0.110	0.113	
分取③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.071	0.085	0.058	0.045	0.100	0.092	0.109	0.114	0.112	0.114	
分取④見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.071	0.088	0.059	0.047	0.097	0.089	0.107	0.114	0.113	0.113	
分取⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.098	0.086	0.057	0.038	0.097	0.087	0.109	0.112	0.112	0.114	
分取①~⑤見掛物質移動係数 吸収液のみ 平均値	m/min		0.074	0.085	0.058	0.047	0.098	0.091	0.107	0.114	0.112	0.114	

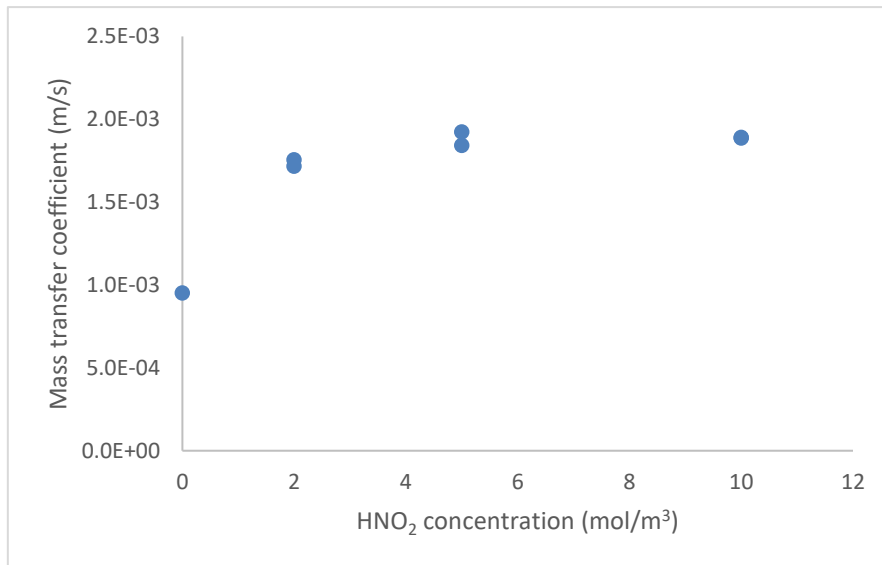


図 4.32 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 35 °C)

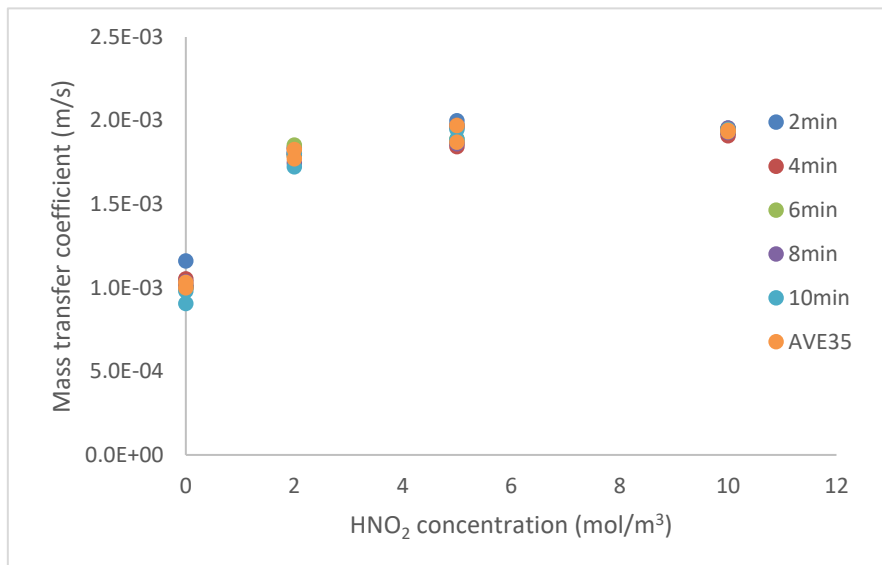


図 4.33 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 35 °C)

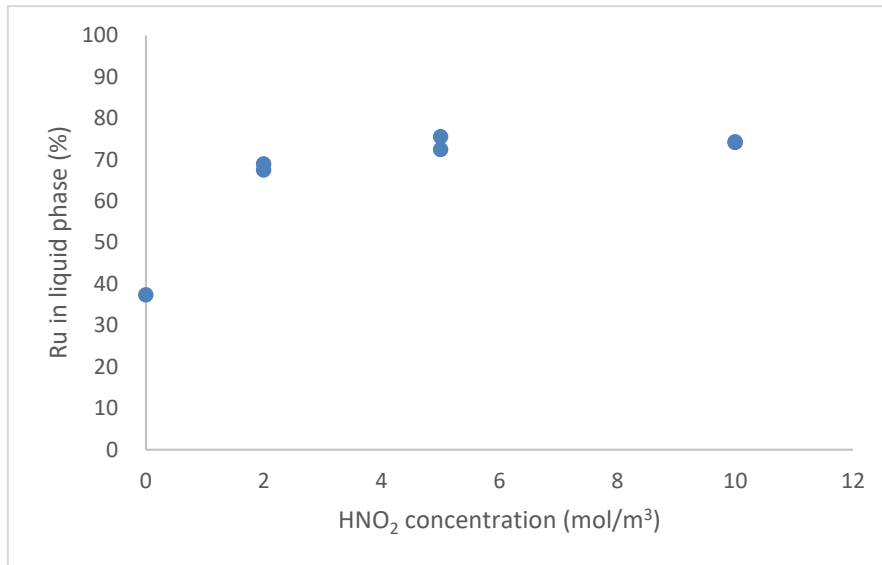


図 4.34 Ru の液相への移行割合 (35 °C)

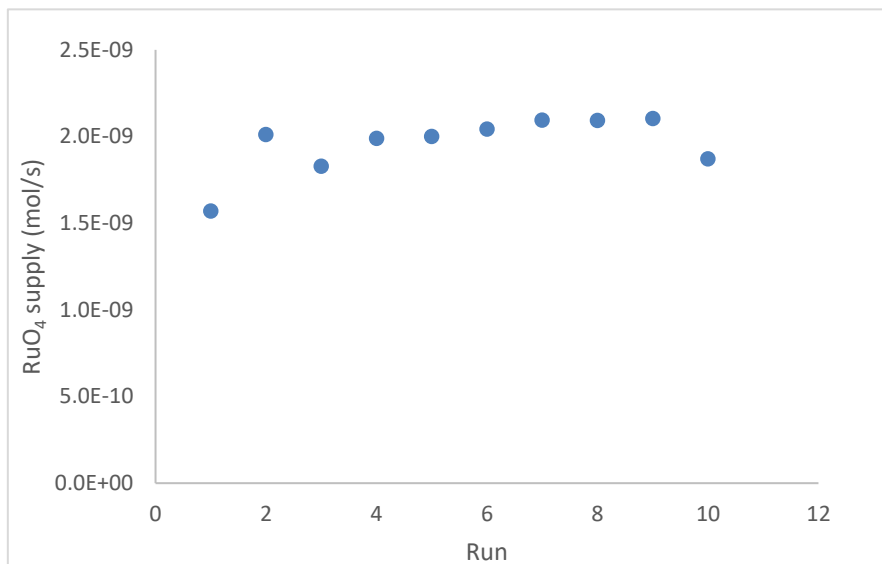


図 4.35 RuO<sub>4</sub> 供給速度 (35 °C)

### 4.3.1.8. 試験結果 (40 °C)

表 4.20 試験結果まとめ (試験温度 40 °C, 10 Run)

試験パラメータ	単位	備考	40-W-1	40-N-1	40-O-1	40-2-1	40-2-2	40-2-3	40-5-1	40-5-2	40-10-1	40-10-2
セル内吸収液中 Ru 濃度	mol/L	10min で全回収	9.85E-07	8.85E-07	7.25E-07	1.95E-06	1.90E-06	1.23E-06	2.27E-06	2.41E-06	2.57E-06	2.59E-06
吸収液分取③中 Ru 濃度	mol/L	6min 分取	7.22E-07	1.12E-06	1.09E-06	2.24E-06	2.45E-06	1.87E-06	2.50E-06	2.57E-06	2.67E-06	2.95E-06
吸収液分取④中 Ru 濃度	mol/L	8min 分取	1.13E-06	1.65E-06	1.29E-06	2.24E-06	2.35E-06	1.37E-06	2.58E-06	2.65E-06	2.70E-06	2.80E-06
吸収液分取⑤中 Ru 濃度	mol/L	10min 分取	1.38E-06	1.90E-06	1.33E-06	2.29E-06	2.23E-06	1.15E-06	2.53E-06	2.85E-06	2.81E-06	2.92E-06
セル内吸収液中 Ru 量	mol		3.55E-07	4.19E-07	2.68E-07	7.20E-07	7.08E-07	4.62E-07	8.41E-07	9.03E-07	9.63E-07	9.72E-07
分取③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量(比較計算用)	2.60E-07	5.29E-07	4.03E-07	8.29E-07	9.16E-07	7.00E-07	9.24E-07	9.65E-07	1.00E-06	1.11E-06
分取④見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.06E-07	7.83E-07	4.77E-07	8.27E-07	8.78E-07	5.15E-07	9.55E-07	9.93E-07	1.01E-06	1.05E-06
分取⑤見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		4.97E-07	9.00E-07	4.93E-07	8.47E-07	8.32E-07	4.31E-07	9.37E-07	1.07E-06	1.05E-06	1.10E-06
セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		3.55E-08	4.19E-08	2.68E-08	7.20E-08	7.08E-08	4.62E-08	8.41E-08	9.03E-08	9.63E-08	9.72E-08
セル洗浄液容量	ml		33.5	33	33.7	32.3	28.6	34.8	28.2	32.2	34.7	32.6
セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		3.83E-07	2.46E-07	6.84E-07	2.53E-06	3.74E-06	4.59E-06	7.61E-07	1.27E-06	6.81E-07	4.46E-07
セル洗浄液中 Ru 量	mol		1.28E-08	8.11E-09	2.31E-08	8.18E-08	1.07E-07	1.60E-07	2.14E-08	4.10E-08	2.36E-08	1.45E-08
セル内沈着 Ru 割合	%		1.47	0.80	2.46	7.10	8.97	13.69	1.79	3.25	1.80	1.18
セル内 Ru 捕集速度	mol/min		3.67E-08	4.27E-08	2.91E-08	8.02E-08	8.15E-08	6.21E-08	8.62E-08	9.44E-08	9.86E-08	9.87E-08
出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	ml	配管洗浄液のため試験毎に変化	238	235	239	238	238	238	238	239	238	240
出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		2.12E-06	2.50E-06	2.71E-06	1.47E-06	1.58E-06	2.29E-06	1.40E-06	1.34E-06	1.37E-06	1.04E-06
出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		5.04E-07	5.86E-07	6.47E-07	3.49E-07	3.76E-07	5.45E-07	3.33E-07	3.19E-07	3.26E-07	2.50E-07
合計 Ru 回収量	mol		8.72E-07	1.01E-06	9.38E-07	1.15E-06	1.19E-06	1.17E-06	1.20E-06	1.26E-06	1.31E-06	1.24E-06
捕集 Ru 量	%		42.1	42.2	31.0	69.7	68.4	53.3	72.1	74.7	75.2	79.8
出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		57.9	57.8	69.0	30.3	31.6	46.7	27.9	25.3	24.8	20.2
試験中 Ru 供給速度	mol/min		8.72E-08	1.01E-07	9.38E-08	1.15E-07	1.19E-07	1.17E-07	1.20E-07	1.26E-07	1.31E-07	1.24E-07
Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m <sup>3</sup>		3.04E-04	3.54E-04	3.27E-04	4.02E-04	4.16E-04	4.07E-04	4.17E-04	4.41E-04	4.58E-04	4.32E-04
亜硝酸イオンモル数	mol		0	0	0	7.400E-04	7.460E-04	7.500E-04	1.850E-03	1.875E-03	3.750E-03	3.750E-03
物質移動流束 吸収液+セル	mol/m <sup>2</sup> /min		1.99E-05	2.31E-05	1.58E-05	4.34E-05	4.41E-05	3.36E-05	4.67E-05	5.11E-05	5.34E-05	5.34E-05
物質移動係数 吸収液+セル	m/min	こちらの結果を正のものとして使用	0.065	0.065	0.048	0.108	0.106	0.083	0.112	0.116	0.117	0.124
分取①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.054	0.074	0.062	0.112	0.113	0.095	0.115	0.118	0.118	0.127
分取②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.070	0.089	0.068	0.112	0.112	0.086	0.116	0.119	0.118	0.126
分取③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.078	0.094	0.069	0.113	0.111	0.081	0.115	0.121	0.119	0.127
分取①～③見掛物質移動係数 吸収液+セル 平均値	m/min		0.068	0.086	0.066	0.112	0.112	0.087	0.115	0.119	0.118	0.126
Ru:HNO <sub>2</sub> モル比	-			0	0	0	643	626	643	1547	1484	2858
物質移動流束 吸収液のみ	mol/m <sup>2</sup> /min		1.92E-05	2.27E-05	1.45E-05	3.90E-05	3.83E-05	2.50E-05	4.55E-05	4.89E-05	5.21E-05	5.26E-05
物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.063	0.064	0.044	0.097	0.092	0.061	0.109	0.111	0.114	0.122
分取①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視、通過 Ru は共通の値を使用	0.052	0.073	0.058	0.102	0.102	0.077	0.112	0.113	0.115	0.125
分取②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.068	0.088	0.065	0.102	0.100	0.066	0.113	0.114	0.115	0.124
分取③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.076	0.093	0.066	0.103	0.098	0.059	0.113	0.116	0.117	0.125
分取①～③見掛物質移動係数 吸収液のみ 平均値	m/min		0.065	0.085	0.063	0.102	0.100	0.067	0.113	0.114	0.116	0.125

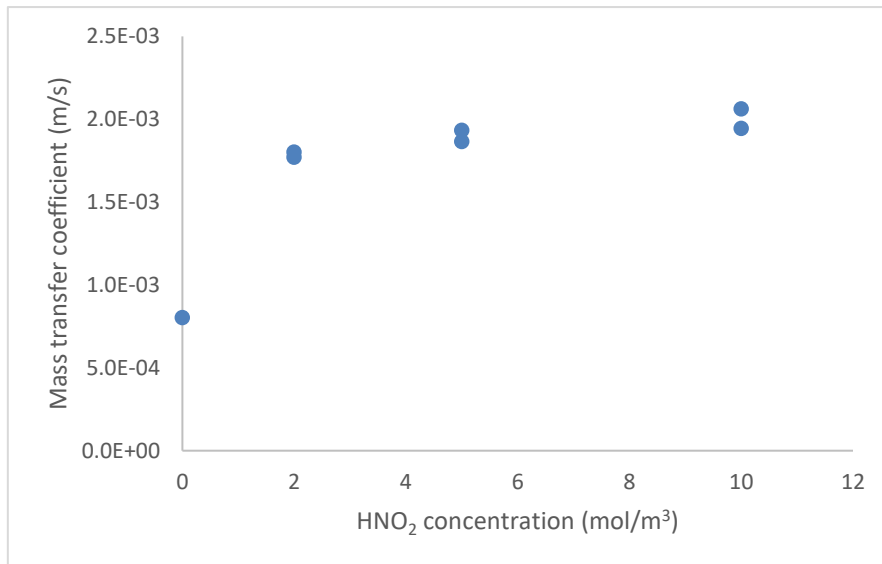


図 4.36 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (吸収液全量回収, 40 °C)

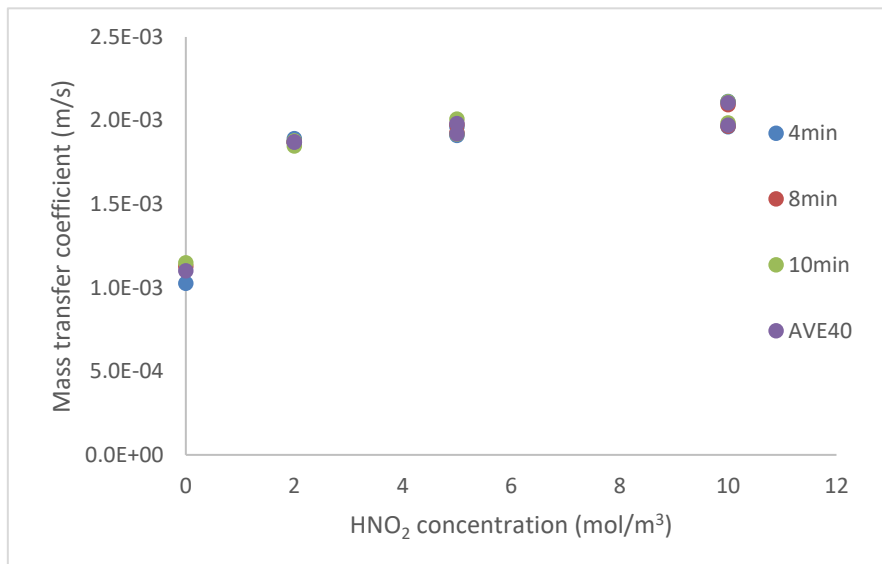


図 4.37 液相亜硝酸濃度と Ru 液相物質移動係数の関係 (試験中サンプリング, 40 °C)

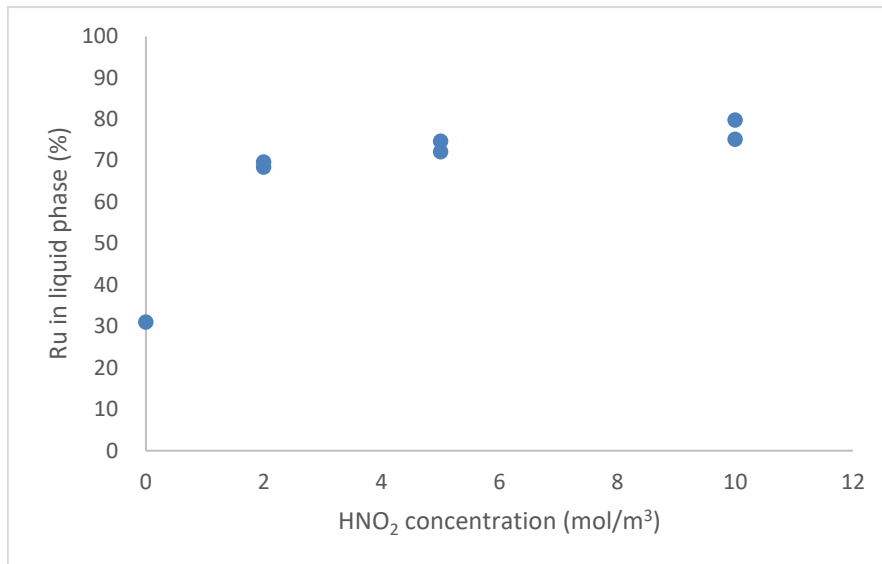


図 4.38 Ru の液相への移行割合 (40 °C)

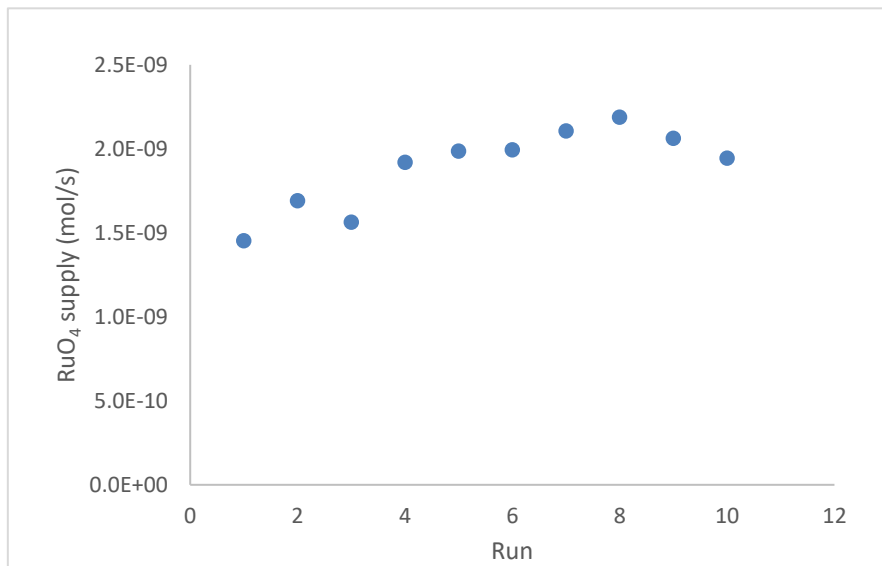


図 4.39 RuO<sub>4</sub> 供給速度 (40 °C)

4.3.1.9. 試験結果 (55 °C 高硝酸・亜硝酸濃度)

表 4.21 試験結果まとめ (試験温度 55 °C 高硝酸・亜硝酸濃度, 5 Run)

試験パラメータ		単位	備考	55-W-1-2	55-N2000-1	55-100-1	55-100-2	55-N2000-2	
吸収液内 Ru	セル内吸収液中 Ru 濃度	mol/L	10min で全回収	6.04E-07	2.78E-06	2.75E-06	2.41E-06	1.65E-06	
	吸収液分取①中 Ru 濃度	mol/L	2min 分取	2.37E-07	3.05E-06	2.66E-06	2.52E-06	2.18E-06	
	吸収液分取②中 Ru 濃度	mol/L	4min 分取	8.51E-07	2.84E-06	3.15E-06	2.72E-06	2.01E-06	
	吸収液分取③中 Ru 濃度	mol/L	6min 分取	1.03E-06	3.45E-06	2.81E-06	2.77E-06	1.82E-06	
	セル内吸収液中 Ru 量	mol		1.99E-07	1.22E-06	1.22E-06	1.07E-06	7.60E-07	
	分取①見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol	試験後の吸収液の Ru 濃度が分取の濃度と等しかったと過程した場合の Ru 量(比較計算用)	7.84E-08	1.34E-06	1.18E-06	1.12E-06	1.00E-06	
	分取②見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		2.81E-07	1.25E-06	1.40E-06	1.21E-06	9.24E-07	
	分取③見掛セル内吸収液中 Ru 量	mol		3.40E-07	1.52E-06	1.25E-06	1.23E-06	8.37E-07	
	セル内吸収液中 Ru 吸収速度	mol/min		1.99E-08	1.22E-07	1.22E-07	1.07E-07	7.60E-08	
セル沈着 Ru	セル洗浄液容量	ml		32	31.4	29.8	32	33.4	
	セル洗浄液中 Ru 濃度	mol/L		4.06E-07	2.63E-06	3.26E-06	3.28E-06	3.73E-07	
	セル洗浄液中 Ru 量	mol		1.30E-08	8.25E-08	9.71E-08	1.05E-07	1.24E-08	
	セル内沈着 Ru 割合	%		1.73	5.47	5.96	7.31	0.88	
	セル内 Ru 捕集速度	mol/min		2.12E-08	1.31E-07	1.32E-07	1.18E-07	7.73E-08	
通過 Ru	出口ガス吸収瓶 NaOHaq. 量	ml	配管洗浄液のため試験毎に変化	240	240	243	243	240	
	出口ガス吸収瓶 Ru 濃度	mol/L		2.23E-06	8.40E-07	1.27E-06	1.05E-06	2.67E-06	
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	mol		5.36E-07	2.02E-07	3.08E-07	2.55E-07	6.41E-07	
総合	合計 Ru 回収量	mol		7.48E-07	1.51E-06	1.63E-06	1.43E-06	1.41E-06	
	捕集 Ru 量	%		28.3	86.6	81.1	82.2	54.7	
	出口ガス吸収瓶 Ru 量	%		71.7	13.4	18.9	17.8	45.3	
	試験中 Ru 供給速度	mol/min		7.48E-08	1.51E-07	1.63E-07	1.43E-07	1.41E-07	
	Ru 気相中濃度(回収量ベース)	mol/m <sup>3</sup>		2.60E-04	5.23E-04	5.65E-04	4.97E-04	4.90E-04	
	亜硝酸イオンモル数	mol		0	4.400E-02	4.450E-02	4.450E-02	0	
	物質移動流束 吸収液+セル	mol/m <sup>2</sup> /min		1.15E-05	7.07E-05	7.15E-05	6.38E-05	4.18E-05	
	物質移動係数 吸収液+セル	m/min	こちらの結果を正のものとして使用	0.044	0.135	0.127	0.128	0.085	
	分取①見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min	セル沈着 Ru と通過 Ru は共通の値を使用	0.023	0.137	0.126	0.129	0.096	
	分取②見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.055	0.136	0.129	0.131	0.093	
	分取③見掛物質移動係数 吸収液+セル	m/min		0.062	0.139	0.127	0.131	0.089	
	分取①~③見掛物質移動係数 吸収液+セル 平均値	m/min		0.047	0.137	0.127	0.130	0.092	
	Ru:HNO <sub>2</sub> モル比	-			0	29188	27310	31020	0
	物質移動流束 吸収液のみ	mol/m <sup>2</sup> /min			1.08E-05	6.62E-05	6.63E-05	5.82E-05	4.11E-05
	物質移動係数 吸収液のみ	m/min			0.042	0.127	0.117	0.117	0.084
	分取①見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	セル沈着 Ru は無視, 通過 Ru は共通の値を使用	0.019	0.129	0.116	0.118	0.094	
	分取②見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min		0.053	0.127	0.121	0.120	0.091	
分取③見掛物質移動係数 吸収液のみ	m/min	0.060		0.131	0.118	0.121	0.088		
分取①~③見掛物質移動係数 吸収液のみ 平均値	m/min	0.044		0.129	0.118	0.120	0.091		



### 4.3.2. RuO<sub>4</sub> 反応挙動試験

RuO<sub>4</sub> の極大吸収波長である 306nm の吸光度経時変化を図 4.40 に示す。また、試験開始時からの吸光度の変化量を図 4.41 に示す。反応は数秒で完結する程度に早いものであった。 $[\text{HNO}_2]/[\text{HNO}_2]_0 = 0.5$  (投入 HNO<sub>2</sub> の半分が消費された状態, 半減期) となる時間のおおよその値をグラフから読み取り、これを元に  $-\ln([\text{HNO}_2]/[\text{HNO}_2]_0)$  と反応時間の関係から擬一次反応の反応速度定数を求めた (図 4.42)。この値を用いて RuO<sub>4</sub> 濃度と擬一次反応の反応速度定数の関係をプロットし、グラフの傾きから  $k_2$  を算出した (図 4.43)。最終的に 4 °C における  $k_2 = 0.56 \text{ (L mmol}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$  を得た。反応速度が大きく測定が難しいことや、試験上の制限から原点との 2 点プロットのみで値を得ていることから、ある程度の誤差を含んだ値であると推察される。

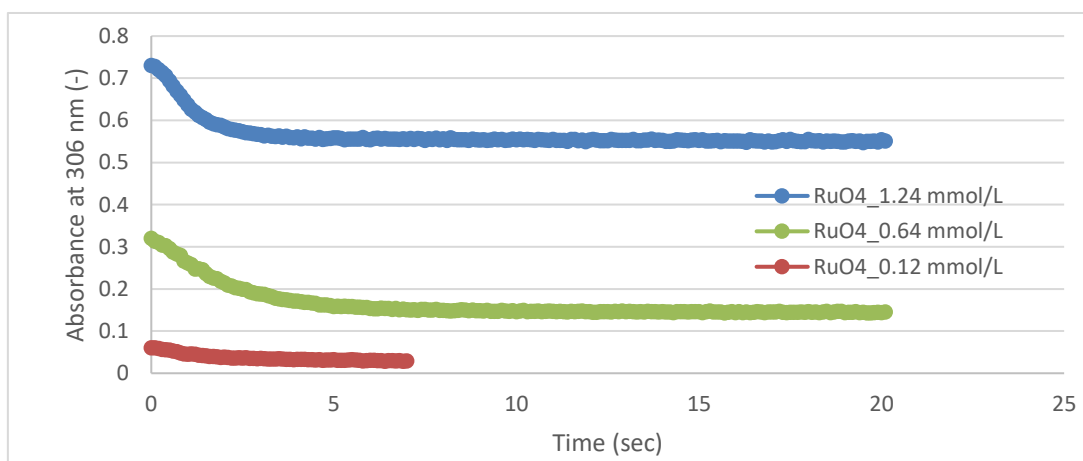


図 4.40 RuO<sub>4</sub> 反応挙動試験吸光度経時変化

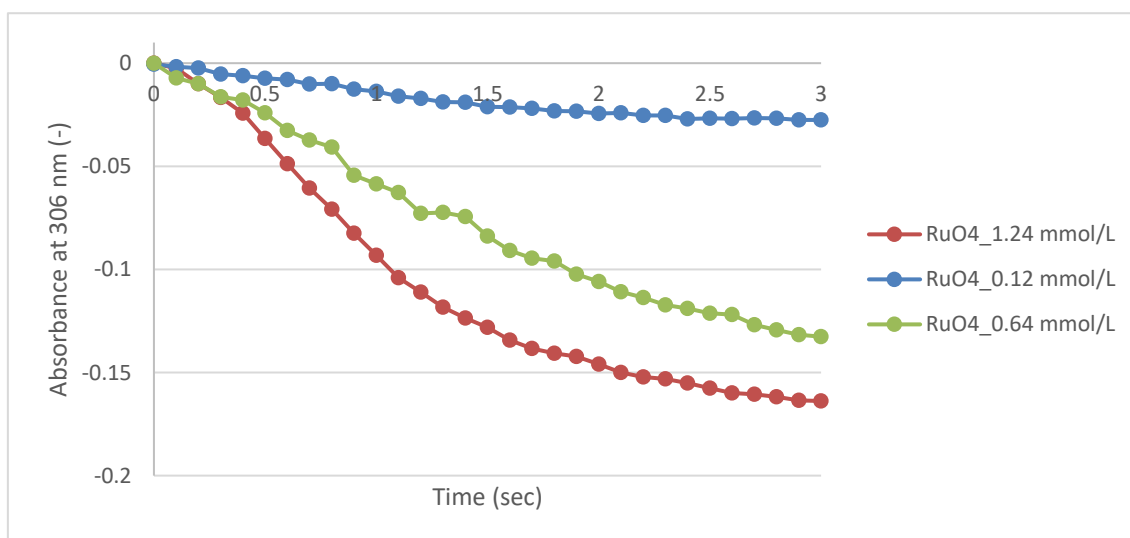


図 4.41 試験開始時からの吸光度の変化量

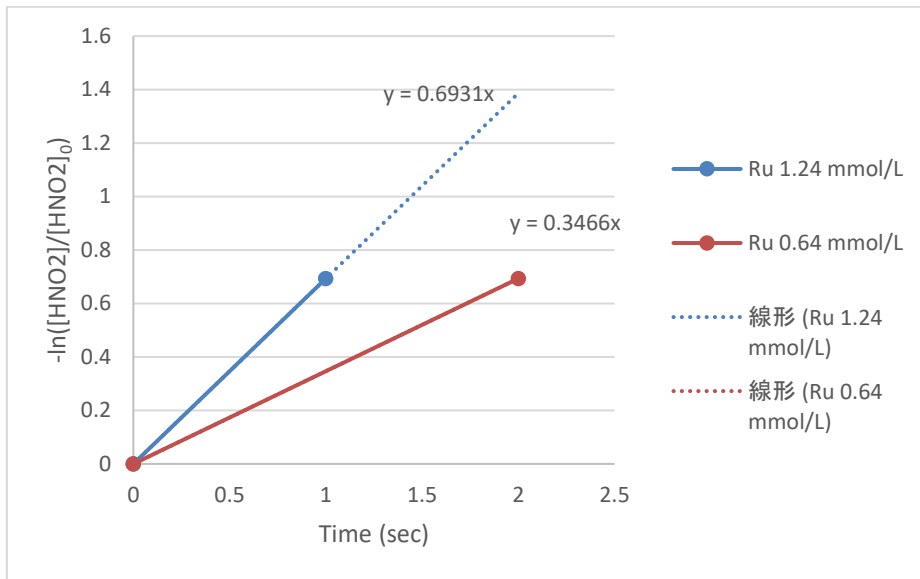


図 4.42 擬一次反応の反応速度定数

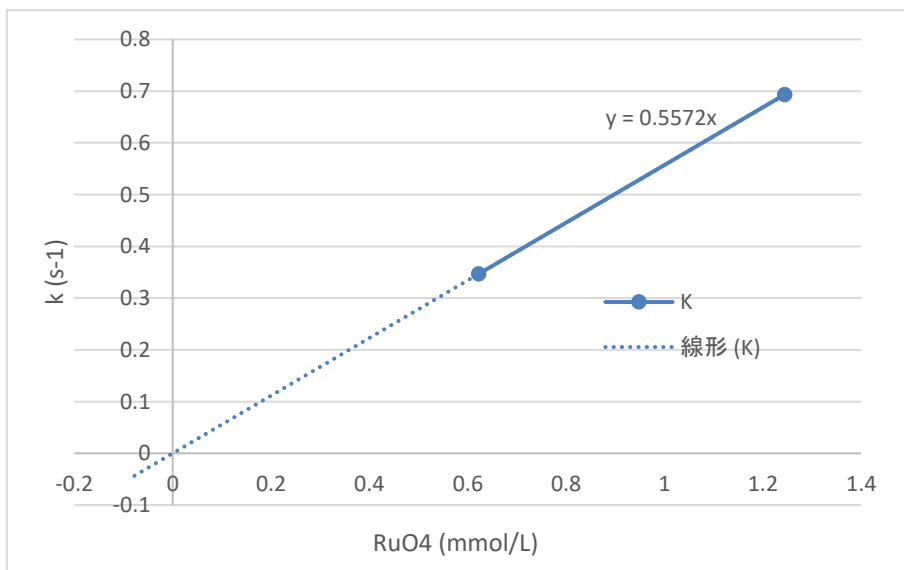


図 4.43 Ostwald 分離による二次反応の反応速度定数の算出

#### 4.4. 考察

##### 4.4.1. 試験データの整理方法：ガス吸収のモデル化

$\text{RuO}_4$  の  $\text{HNO}_2$  水溶液への吸収について、以下の 3 点を仮定し迅速擬 1 次反応としてモデル化を試みた。

- ・ 化学反応を伴う反応吸収である
- ・ 液相には  $\text{RuO}_4$  に対して  $\text{HNO}_2$  が大過剰に存在する。
- ・ 反応吸収に関与する化学反応の速度は早い。

なお、式の整理は化学工学便覧 8 章の「ガス吸収・気液接触操作」を元に行った。<sup>19)</sup>

##### 4.4.1.1. 二重境膜説による $\text{RuO}_4$ の $\text{HNO}_2$ 水溶液への反応吸収の理論的解釈

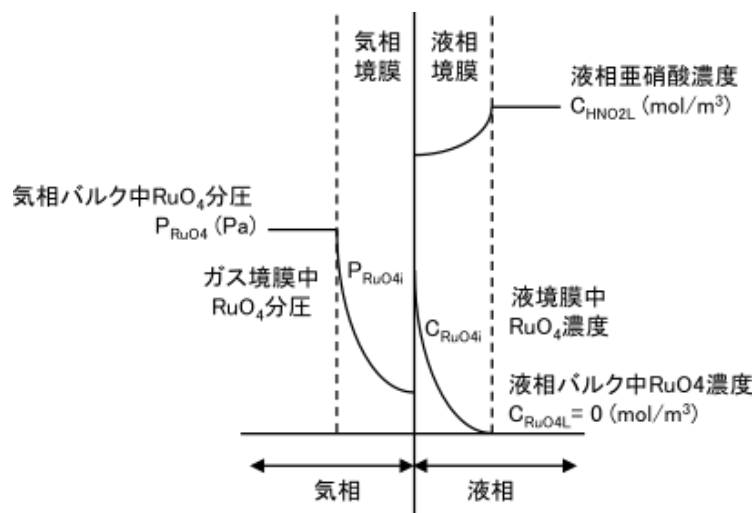


図 4.44 迅速擬 1 次反応を伴う反応吸収の濃度分布（二重境膜説）

図 4.44 は二重境膜説による  $\text{RuO}_4$  の液相への物質移行の模式図である。化学吸収の反応が迅速であり、 $\text{RuO}_4$  は境膜内で消費され  $C_{\text{RuO}_4\text{L}} = 0$  とみなせ、液相反応物  $\text{HNO}_2$  の濃度が  $C_{\text{RuO}_4\text{i}}$  と比較して十分に高いとき、液相全体の  $\text{HNO}_2$  の濃度は、液相バルク中の濃度  $C_{\text{HNO}_2\text{L}}$  に等しいとみなせる。この場合、反応速度  $-r_{\text{RuO}_4}$  ( $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ) は、

$$-r_{\text{RuO}_4} = k_2 C_{\text{HNO}_2\text{L}} C_{\text{RuO}_4} \quad (1)$$

$k_2$ : 反応速度定数(2 次) ( $\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$ )

であり、 $\text{RuO}_4$  に関する擬 1 次反応として取り扱うことができる。

化学工学便覧<sup>19)</sup>によれば、このような系の場合、気液単位接触面積あたりの吸収速度  $N$  ( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ) は、

$$N = C_{RuO_4i} \sqrt{k_2 C_{HNO_2L} D_{RuO_4}} = \frac{P_{RuO_4}}{k_G + \sqrt{k_2 C_{HNO_2L} D_{RuO_4}}} \quad (2)$$

$H$ : ヘンリー定数 (Pa・m<sup>3</sup>/mol)

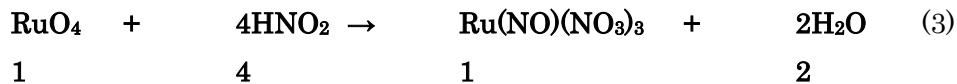
$k_G$ : 気相物質移動係数 (mol/m<sup>2</sup>・s・Pa)

となり、 $N$  は液相物質移動係数に依存しない値となる。すなわち  $N$  は液の流動状態とは無関係になる。R3 年度の試験で吸収液の流速や攪拌速度が  $N$  や  $k_L$  に影響しない結果が得られたことは、この式から支持される。

#### 4.4.1.2. 迅速擬 1 次反応によるガス吸収モデルの本研究への適用

##### 4.4.1.2.1. 量論係数

迅速擬 1 次反応の成立条件の判別式に用いる、量論係数  $b$  (-) を計算する。Ru のニトロシルルテニウム錯体が生じるものと想定する。ここでは多核錯体は考慮しない。



RuO<sub>4</sub> が 1 分子に対して 1 分子のニトロシルルテニウム錯体が生じるので、 $b = 1$  となる。

##### 4.4.1.2.2. 反応係数

反応吸収の場合の液相物質移動係数( $k_L'$ )と、物理吸収の場合の液相物質移動係数( $k_L$ )の比である反応係数  $\beta$  (-) は、次式で与えられる。

$$\beta = \frac{k_L'}{k_L} \quad (4)$$

R3 年度の試験データについて、 $k_L'$  を HNO<sub>2</sub> を添加した際の液相物質移動係数、 $k_L$  を HNO<sub>2</sub> を添加しない硝酸水溶液の場合の液相物質移動係数として計算した。結果として、 $\beta$  は約 1 ~ 4.2 の範囲にあった。温度と HNO<sub>2</sub> 濃度 ( $C_{HNO_2L}$ ) が高い場合に  $\beta$  が大きくなる傾向にあった。 $\beta$  が 3 以上になったのは 55 °C の際であったが、他の温度でも HNO<sub>2</sub> 濃度が高い条件では  $\beta = 2.5$  以上を示した。実事象では遥かに高い HNO<sub>2</sub> 濃度になるであろうことを考慮すれば、現状では迅速擬一時反応による吸収で整理をするのが妥当と考えられる。

#### 4.4.1.2.3. 八田数

反応速度と拡散速度の比を表す八田数  $\gamma$  は、以下の式で定義される。

$$\gamma = \frac{\sqrt{k_2 C_{HNO_2 L} D_{RuO_4}}}{k_L} \quad (5)$$

$\gamma$  : 八田数 (-) ,

$D_{RuO_4}$  :  $RuO_4$  の拡散係数 ( $m^2/s$ ) ,

$k_L$  : 物理吸収の場合の液相物質移動係数 ( $m/s$ )

迅速擬 1 次反応の場合、反応係数  $\beta$  は八田数を用いた以下の式で与えられる。

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh \gamma} \quad (6)$$

$\gamma > 3$  の場合  $\beta = \gamma$  と近似できる。 $\gamma < 0.1$  の場合には  $\beta = 1$  となり、物理吸収速度と等しくなる (図 4.45、表 4.22)。

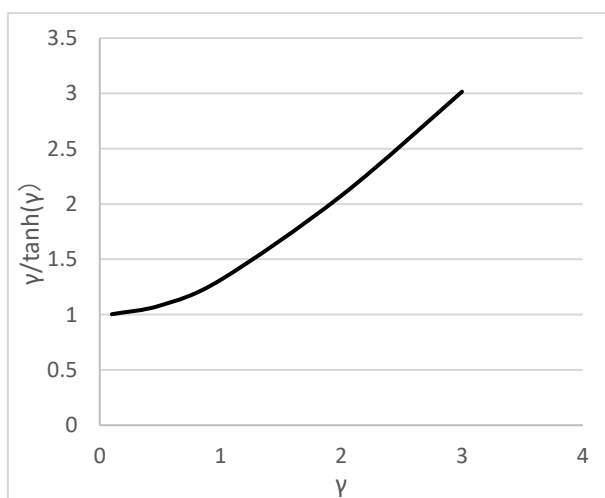


表 4.22  $\gamma$  と  $\gamma/\tanh(\gamma)$  の関係

$\gamma$	$\gamma/\tanh(\gamma)$
0.1	1.003331113
0.5	1.081976707
1	1.313035285
2	2.074629441
3	3.01490947

図 4.45  $\gamma$  と  $\gamma/\tanh(\gamma)$  の関係

#### 4.4.1.2.4. 既存の知見による気液単位接触面積あたりの吸収速度の式(2)の成立条件の検証

化学工学便覧<sup>19)</sup>によれば、 $\gamma > 3$  と、後述の  $q$  について  $q > 5\gamma$  の関係が迅速擬 1 次反応によるガス吸収の成立条件となる。実験データから得られた数値を元に、これを検証する。

$q$  は無次元数であり、以下の式で与えられる。

$$q = \left( \frac{D_{HNO_2}}{D_{RuO_4}} \right) \left( \frac{C_{HNO_2L}}{bC_{RuO_4i}} \right) \quad (7)$$

$D_{HNO_2}$  :  $HNO_2$  の拡散係数 ( $m^2/s$ )

拡散係数の比は、現状の試験データでは未知数である。しかし、種々の成分の拡散係数が化学便覧に記載されているが、その差は 4 倍程度である。また  $b = 1$  である。 $C_{HNO_2L}$  と  $C_{RuO_4i}$  の比は、 $RuO_4$  の供給速度を考慮すると 3~4 桁以上大きくなる。よって  $q$  は  $5\gamma$  よりも相当に大きな値となることが予想される。上述より、 $q > 5\gamma$  が成立することが予想され、 $\gamma > 3$  であれば迅速擬 1 次反応によるガス吸収として本事象を取り扱うのが適切であると分かる。

#### 4.4.1.2.5. 迅速擬 1 次反応モデルによるガス吸収のモデル化と取得パラメータの整理

$Ru$  の凝縮液へのガス吸収のモデル化は、式 (2) より気液単位接触面積あたりの吸収速度  $N$  を算出することが主な作業となる。式中の個々のパラメータを取得することで、 $N$  を算出する。

$$N = \frac{P_{RuO_4}}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{\sqrt{k_2 C_{HNO_2L} D_{RuO_4}}}} \quad (2)$$

$P_{RuO_4}$  :  $RuO_4$  分圧。所与の条件として与えられる。

$C_{HNO_2L}$  :  $HNO_2$  濃度。所与の条件として与えられる。

$H$  : ヘンリー定数。Sasahira らの試験結果から相関式を得てそれを用いる。

$k_G$  : 気相物質移動係数 ( $mol/m^2 \cdot s \cdot Pa$ ) 二重境膜モデルの式より算出 (後述)。

$D_{RuO_4}$  : 液相中での  $RuO_4$  の拡散係数。原子力学会発表スライド<sup>13)</sup>にデータ記載あり。

$k_2$  :  $RuO_4$  が液相で化学変化する際の反応速度定数。未知数なので測定する必要がある。

$D_{RuO_4}$  に既存の値あるいは推算値を用いるのであれば、算出可能。

#### 4.4.1.2.6. ヘンリー一定数 H

Sasahira らの論文<sup>20)</sup>にあるヘンリー一定数の値を単位換算し、式 (2) に適用可能なヘンリー一定数の計算式を作成した。

$$H = 0.8863e^{0.0747t} \quad (8)$$

t: 温度 (°C)

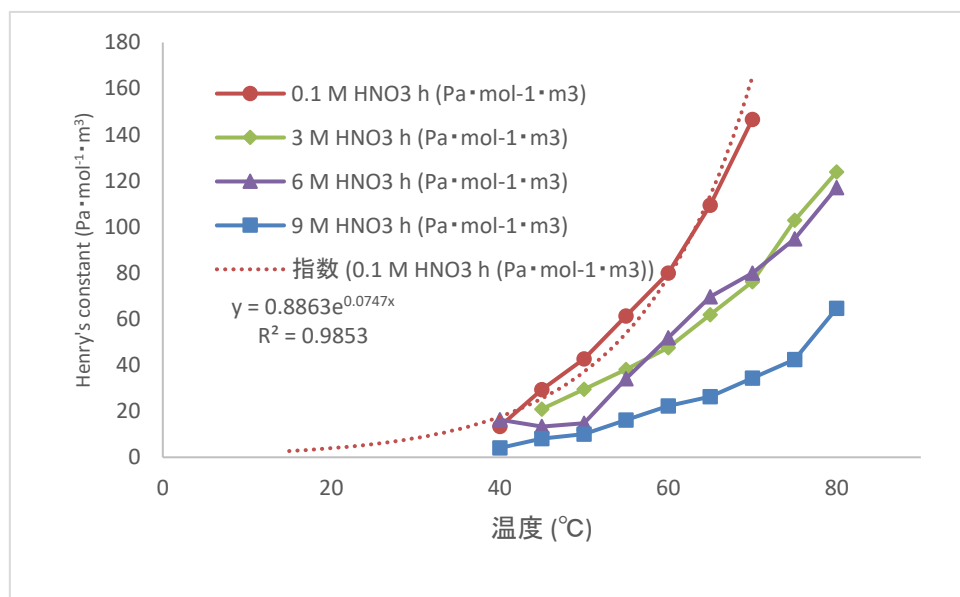


図 4.46 ヘンリー一定数と回帰式

上記の外挿の他、SCHERN<sup>15,16)</sup>コード内のヘンリー一定数の式として式 (9) がある。

$$H_{\text{RuO}_4} = 0.143 \exp \left( 6420 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + 0.158 \left( C_{\text{HNO}_3} - 1.0 \right) \right) \quad (9)$$

#### 4.4.1.2.7. 気相物質移動係数 $k_G$

二重境膜モデルの式 (10)

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (10)$$

$K_G$  : 総括物質移動係数

について、 $k_L$ は測定値、 $H$ は3.1項の式から算出できる。 $K_G$ はその定義式 (11)

$$N = K_G(P_{RuO_4} - P_{RuO_4}^*) \quad (11)$$

$P_{RuO_4}^*$  : 平衡状態での  $RuO_4$  の分圧。今回の場合は定常状態の値を採用。

より、実験中の供給  $RuO_4$  の分圧と、セル通過後の  $RuO_4$  の分圧の差と考えれば、 $N$ は測定しているから、 $K_G$ を算出することができる。よって、式 (10) での未知の値は  $k_G$ のみとなるため、値を算出できる。

#### 4.4.1.2.8. 反応速度定数 $k_2$

(2) 式を  $k_2$ について解くと式 (12) となる。式 (12) に上述の各パラメータを代入することで、各試験における  $k_2$ を得ることができる。

$$k_2 = \frac{H^2 k_G^2 N^2}{C_{HNO_2} L D_{RuO_4} (N - k_G P_{RuO_4})^2} \quad (12)$$



#### 4.4.1.2.9. RuO<sub>4</sub>の液相拡散係数 D<sub>RuO<sub>4</sub></sub>

RuO<sub>4</sub>の液相拡散係数は、Wilke-Chang 式(13)を用いて推算することが可能である。

$$D_{RuO_4} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_2)^{0.5} T}{\eta_2 V_1^{0.6}} \quad (13)$$

式(13)中の各パラメータは以下の通りに与えられる。

- D<sub>RuO<sub>4</sub></sub> : 相互拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s)  
M<sub>2</sub> : 第2成分(水)の分子量(g/mol)  
T : 温度(K)  
η<sub>2</sub> : 第2成分の粘度(cp)  
V<sub>1</sub> : 標準沸点における第1成分(RuO<sub>4</sub>)の分子体積 (cm<sup>3</sup>/mol)  
φ : 会合定数 (-)

第一成分を RuO<sub>4</sub>、第二成分を H<sub>2</sub>O とした各パラメータは以下の通りである。

- 第1成分 : RuO<sub>4</sub>  
分子量 : 165 (g/mol)  
密度 : 3.29 (g/cm<sup>3</sup>)  
分子体積 V<sub>1</sub> : 50.15 (cm<sup>3</sup>/mol)  
第2成分 : H<sub>2</sub>O  
分子量 : 18 (g/mol)  
粘度 η<sub>2</sub> : 1.0 (cp) (20 °C)  
会合定数 φ : 2.6 (-)

第二成分 (溶媒) の粘度 η<sub>2</sub> は以下の式(14)で与えられる。

$$\eta_2 = \frac{100}{2.1482 \times (t - 8.435 + \sqrt{8078.4 + (t - 8.435)^2}) - 120} \quad (14)$$

- t: 温度 (°C)

式(13)、(14)より、20°Cでの D<sub>RuO<sub>4</sub></sub>を計算すると、D<sub>RuO<sub>4</sub></sub>=1.42×10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s であった。これは、JNFLの発表 D = 7.3×10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s とは倍程度の差がある (図 4.47)。また、硝酸水溶液の場合には温度-粘度のデータの他、各硝酸濃度での会合定数を得る必要があることから、推算に必要なデータが不足している。本研究では便宜的に水中での拡散係数を適用した。

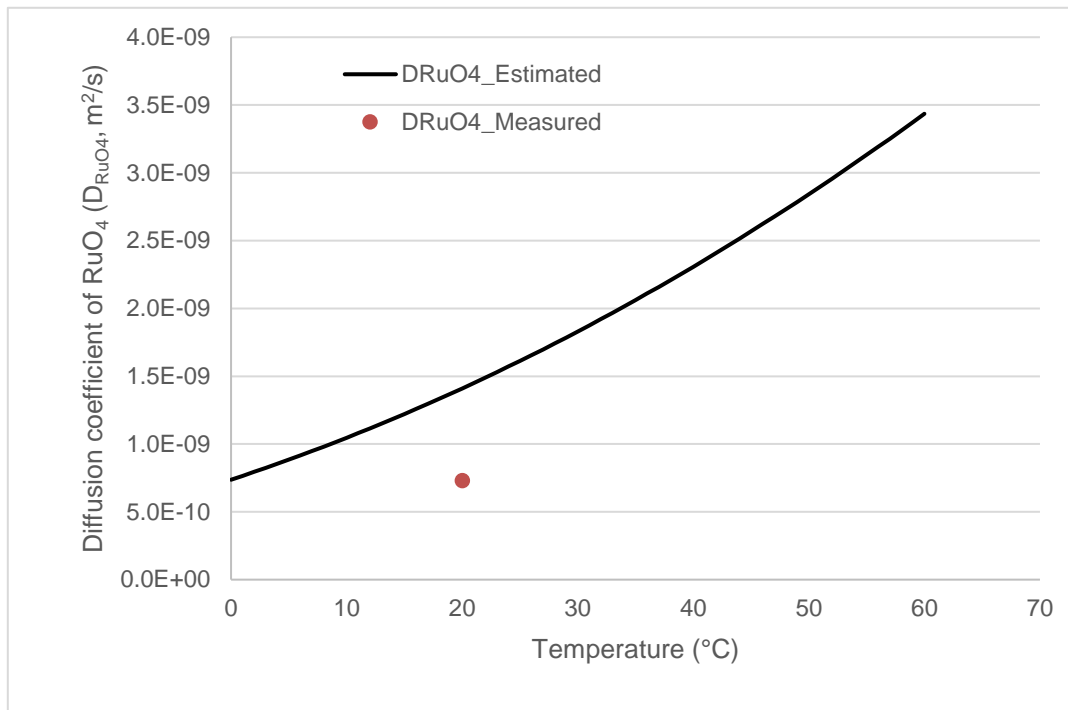


図 4.47 RuO<sub>4</sub> の水中での拡散係数の推算値  $D_{RuO_4}$  と実測値の比較

#### 4.4.2. 試験データの整理

##### 4.4.2.1. 迅速擬一次反応モデルを用いた試験データの解析

試験結果にて得られた物質移動係数の値と、上述の迅速擬一次反応によるモデル式を元に、試験結果を整理した（表 4.23～表 4.31）。

表 4.23 ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (5 °C)

試験パラメータ	単位	備考	5-W-1	5-N-1	5-O-1	5-2-1	5-2-2	5-2-3	5-5-1	5-5-2	5-10-1	5-10-2
空気の平均分子量	g/mol		28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
理想気体の標準状態のモル体積	L/mol		22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
理想気体のモル密度	mol/L		4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02
空気のモル供給速度	mol/min		1.23E-02	1.23E-02	1.23E-02	1.23E-02	1.23E-02	1.23E-02	1.23E-02	1.23E-02	1.23E-02	1.23E-02
Ru のモル供給速度	mol/min		8.05E-08	9.74E-08	9.92E-08	1.06E-07	1.13E-07	1.14E-07	1.22E-07	1.24E-07	1.30E-07	1.44E-07
全圧	Pa	大気圧, 固定値	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
供給ガスの Ru のモル分率	-		6.56E-06	7.94E-06	8.08E-06	8.65E-06	9.18E-06	9.27E-06	9.92E-06	1.01E-05	1.06E-05	1.17E-05
供給ガスの空気のモル分率	-		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ru の分圧(供給時)	Pa		0.66	0.80	0.82	0.88	0.93	0.94	1.01	1.02	1.07	1.19
空気の分圧	Pa		101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324
セル通過後ガスの Ru のモル分率	-	供給ガスの Ru のモル分率×出口ガス吸収瓶 Ru 量(%)/100	3.23E-06	3.35E-06	3.94E-06	3.00E-06	3.37E-06	2.70E-06	3.51E-06	2.79E-06	3.16E-06	3.88E-06
Ru の分圧(セル通過後)	Pa		0.328	0.339	0.399	0.304	0.342	0.273	0.356	0.283	0.320	0.393
気液単位接触面積あたりの吸収速度 N	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>		3.68E-07	5.08E-07	4.58E-07	6.26E-07	6.43E-07	7.28E-07	7.10E-07	8.06E-07	8.23E-07	8.66E-07
Ru 分圧差	Pa		0.3367	0.4652	0.4192	0.5724	0.5887	0.6663	0.6499	0.7372	0.7530	0.7923
気相基準総括物質移動係数 K <sub>g</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Sasahira 論文を単位換算して得た回帰式より算出, こちらを使用	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Kazuo Yoshida 式より計算	1.76	1.50	1.73	1.73	1.73	1.73	1.73	1.73	1.73	1.73
1/K <sub>g</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		9.15E+05	9.15E+05	9.15E+05	9.15E+05	9.15E+05	9.15E+05	9.15E+05	9.15E+05	9.15E+05	9.15E+05
液相物質移動係数 k <sub>L</sub>	m/s		1.26E-03	1.43E-03	1.27E-03	1.62E-03	1.57E-03	1.76E-03	1.60E-03	1.79E-03	1.74E-03	1.66E-03
H/k <sub>L</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		1.02E+03	8.98E+02	1.01E+03	7.95E+02	8.21E+02	7.32E+02	8.03E+02	7.18E+02	7.40E+02	7.77E+02
1/k <sub>G</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		9.14E+05	9.14E+05	9.14E+05	9.14E+05	9.14E+05	9.14E+05	9.14E+05	9.14E+05	9.14E+05	9.14E+05
気相物質移動係数 k <sub>G</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06	1.09E-06
反応係数 β	-		1.00	1.14	1.01	1.29	1.25	1.40	1.28	1.43	1.38	1.32
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	JNFL <sup>13</sup>	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10
液相粘度	cP, mPa s	水として計算, 硝酸濃度が高い場合には真値との乖離大	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	8.85E-10	8.85E-10	8.85E-10	8.85E-10	8.85E-10	8.85E-10	8.85E-10	8.85E-10	8.85E-10	8.85E-10
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	JNFL <sup>13</sup> の D を利用	-	-	-	4.79E-03	4.01E-03	3.21E-03	1.81E-03	1.83E-03	1.49E-03	5.49E-03
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	拡散係数を Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	-	-	-	3.95E-03	3.31E-03	2.65E-03	1.49E-03	1.51E-03	1.23E-03	4.53E-03

表 4.24 ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (10 °C)

試験パラメータ	単位	備考	10-W-1	10-N-1	10-O-1	10-2-1	10-2-2	10-5-1	10-5-2	10-10-1	10-10-2
空気の平均分子量	g/mol		28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
理想気体の標準状態のモル体積	L/mol		22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
理想気体のモル密度	mol/L		4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02
空気のモル供給速度	mol/min		1.25E-02	1.25E-02	1.25E-02	1.25E-02	1.25E-02	1.25E-02	1.25E-02	1.25E-02	1.25E-02
Ru のモル供給速度	mol/min		9.78E-08	1.40E-07	1.07E-07	1.11E-07	1.18E-07	1.20E-07	1.20E-07	1.19E-07	1.27E-07
全圧	Pa	大気圧, 固定値	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
供給ガスの Ru のモル分率	-		7.83E-06	1.12E-05	8.53E-06	8.92E-06	9.45E-06	9.59E-06	9.64E-06	9.53E-06	1.01E-05
供給ガスの空気のモル分率	-		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ru の分圧(供給時)	Pa		0.79	1.14	0.86	0.90	0.96	0.97	0.98	0.97	1.03
空気の分圧	Pa		101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324
セル通過後ガスの Ru のモル分率	-	供給ガスの Ru のモル分率×出口ガス吸収量 Ru 量(%)/100	2.98E-06	3.32E-06	3.85E-06	3.26E-06	3.13E-06	2.62E-06	2.52E-06	2.61E-06	2.21E-06
Ru の分圧(セル通過後)	Pa		0.302	0.336	0.390	0.330	0.317	0.266	0.256	0.264	0.224
気液単位接触面積あたりの吸収速度 N	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>		5.47E-07	8.90E-07	5.28E-07	6.38E-07	7.12E-07	7.85E-07	8.02E-07	7.80E-07	8.94E-07
Ru 分圧差	Pa		0.4914	0.8001	0.4743	0.5732	0.6404	0.7057	0.7206	0.7015	0.8038
気相基準総括物質移動係数 K <sub>g</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Sasahira 論文を単位換算して得た回帰式より算出, こちらを使用	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Kazuo Yoshida 式より計算	2.65	2.26	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61	2.61
1/K <sub>g</sub>	Pa s m <sup>2</sup> mol		8.99E+05	8.99E+05	8.99E+05	8.99E+05	8.99E+05	8.99E+05	8.99E+05	8.99E+05	8.99E+05
液相物質移動係数 k <sub>L</sub>	m/s		1.56E-03	1.78E-03	1.39E-03	1.60E-03	1.69E-03	1.83E-03	1.86E-03	1.83E-03	1.97E-03
H/k <sub>L</sub>	Pa s m <sup>2</sup> mol		1.20E+03	1.05E+03	1.35E+03	1.17E+03	1.11E+03	1.02E+03	1.00E+03	1.02E+03	9.47E+02
1/k <sub>G</sub>	Pa s m <sup>2</sup> mol		8.98E+05	8.98E+05	8.98E+05	8.98E+05	8.98E+05	8.98E+05	8.98E+05	8.98E+05	8.98E+05
気相物質移動係数 k <sub>G</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06	1.11E-06
反応係数 β	-		1.00	1.14	0.89	1.02	1.08	1.17	1.19	1.17	1.26
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	JNFL <sup>13</sup>	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10
液相粘度	cP, mPa s	水として計算, 硝酸濃度が高い場合には真値との乖離大	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	1.05E-09	1.05E-09	1.05E-09	1.05E-09	1.05E-09	1.05E-09	1.05E-09	1.05E-09	1.05E-09
反応速度定数 k <sub>2</sub>	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	JNFL <sup>13</sup> の D を利用	-	-	-	8.90E-03	1.20E-02	8.31E-03	9.35E-03	4.15E-03	7.59E-03
反応速度定数 k <sub>2</sub>	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	拡散係数を Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	-	-	-	6.21E-03	8.40E-03	5.80E-03	6.53E-03	2.90E-03	5.29E-03

表 4.25 ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (15 °C)

試験パラメータ	単位	備考	15-W-1	15-N-1	15-O-1	15-2-1	15-2-2	15-2-3	15-5-1	15-5-2	15-10-1	15-10-2
空気の平均分子量	g/mol		28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
理想気体の標準状態のモル体積	L/mol		22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
理想気体のモル密度	mol/L		4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02
空気のモル供給速度	mol/min		1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02
Ru のモル供給速度	mol/min		1.02E-07	1.33E-07	1.05E-07	1.18E-07	1.25E-07	1.31E-07	1.26E-07	1.32E-07	1.42E-07	1.41E-07
全圧	Pa	大気圧, 固定値	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
供給ガスの Ru のモル分率	-		8.00E-06	1.04E-05	8.26E-06	9.31E-06	9.82E-06	1.03E-05	9.87E-06	1.03E-05	1.11E-05	1.11E-05
供給ガスの空気のモル分率	-		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ru の分圧(供給時)	Pa		0.81	1.06	0.84	0.94	1.00	1.04	1.00	1.05	1.13	1.12
空気の分圧	Pa		101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324
セル通過後ガスの Ru のモル分率	-	供給ガスの Ru のモル分率×出口ガス吸収率 Ru 量(%)/100	3.73E-06	3.86E-06	4.64E-06	3.16E-06	3.63E-06	3.73E-06	3.25E-06	3.44E-06	2.91E-06	3.14E-06
Ru の分圧(セル通過後)	Pa		0.378	0.392	0.470	0.320	0.367	0.378	0.329	0.348	0.295	0.318
気液単位接触面積あたりの吸収速度 N	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>		4.90E-07	7.55E-07	4.16E-07	7.05E-07	7.11E-07	7.53E-07	7.60E-07	7.92E-07	9.43E-07	9.08E-07
Ru 分圧差	Pa		0.4328	0.6664	0.3674	0.6230	0.6280	0.6653	0.6711	0.6998	0.8331	0.8017
気相基準総括物質移動係数 K <sub>g</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Sasahira 論文を単位換算して得た回帰式より算出, こちらを使用	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Kazuo Yoshida 式より計算	3.93	3.35	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86
1/K <sub>g</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.83E+05	8.83E+05	8.83E+05	8.83E+05	8.83E+05	8.83E+05	8.83E+05	8.83E+05	8.83E+05	8.83E+05
液相物質移動係数 k <sub>L</sub>	m/s		1.37E-03	1.62E-03	1.13E-03	1.70E-03	1.62E-03	1.64E-03	1.72E-03	1.72E-03	1.90E-03	1.84E-03
H/k <sub>L</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		1.98E+03	1.68E+03	2.41E+03	1.60E+03	1.68E+03	1.66E+03	1.58E+03	1.58E+03	1.43E+03	1.48E+03
1/k <sub>G</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.81E+05	8.82E+05	8.81E+05	8.82E+05	8.82E+05	8.82E+05	8.82E+05	8.82E+05	8.82E+05	8.82E+05
気相物質移動係数 k <sub>G</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.13E-06	1.13E-06	1.14E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06
反応係数 β	-		1.00	1.18	0.82	1.24	1.18	1.19	1.26	1.25	1.38	1.34
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	JNFL <sup>13</sup>	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10
液相粘度	cP, mPa s	水として計算, 硝酸濃度が高い場合には真値との乖離大	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	1.22E-09	1.22E-09	1.22E-09	1.22E-09	1.22E-09	1.22E-09	1.22E-09	1.22E-09	1.22E-09	1.22E-09
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	JNFL <sup>13</sup> の D を利用	-	-	-	2.44E-02	1.88E-02	2.00E-02	1.07E-02	1.04E-02	1.03E-02	8.16E-03
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	拡散係数を Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	-	-	-	1.46E-02	1.13E-02	1.19E-02	6.40E-03	6.21E-03	6.13E-03	4.88E-03

表 4.26 ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (20 °C)

試験パラメータ	単位	備考	20-W-1	20-N-1	20-O-1	20-2-1	20-2-2	20-2-3	20-5-1	20-5-2	20-10-1	20-10-2
空気の平均分子量	g/mol		28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
理想気体の標準状態のモル体積	L/mol		22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
理想気体のモル密度	mol/L		4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02
空気のモル供給速度	mol/min		1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02
Ru のモル供給速度	mol/min		1.07E-07	1.29E-07	1.21E-07	1.25E-07	1.32E-07	1.43E-07	1.39E-07	1.41E-07	1.45E-07	1.52E-07
全圧	Pa	大気圧, 固定値	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
供給ガスの Ru のモル分率	-		8.28E-06	1.00E-05	9.39E-06	9.66E-06	1.02E-05	1.11E-05	1.08E-05	1.09E-05	1.12E-05	1.17E-05
供給ガスの空気のモル分率	-		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ru の分圧(供給時)	Pa		0.84	1.01	0.95	0.98	1.03	1.12	1.09	1.11	1.14	1.19
空気の分圧	Pa		101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324
セル通過後ガスの Ru のモル分率	-	供給ガスの Ru のモル分率×出口ガス吸収瓶 Ru 量(%)/100	3.89E-06	4.14E-06	4.75E-06	3.43E-06	3.63E-06	3.18E-06	3.09E-06	3.20E-06	2.90E-06	2.82E-06
Ru の分圧(セル通過後)	Pa		0.395	0.419	0.481	0.347	0.367	0.323	0.313	0.324	0.293	0.286
液相単位接触面積あたりの吸収速度 N	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>		5.12E-07	6.85E-07	5.42E-07	7.27E-07	7.64E-07	9.20E-07	8.96E-07	9.00E-07	9.73E-07	1.04E-06
Ru 分圧差	Pa		0.4448	0.5943	0.4702	0.6311	0.6634	0.7986	0.7782	0.7813	0.8448	0.9016
気相基準総括物質移動係数 K <sub>g</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Sasahira 論文を単位換算して得た回帰式より算出, こちらを使用	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95	3.95
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Kazuo Yoshida 式より計算	5.74	4.90	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65	5.65
1/K <sub>g</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.68E+05	8.68E+05	8.68E+05	8.68E+05	8.68E+05	8.68E+05	8.68E+05	8.68E+05	8.68E+05	8.68E+05
液相物質移動係数 k <sub>L</sub>	m/s		1.39E-03	1.53E-03	1.29E-03	1.69E-03	1.68E-03	1.86E-03	1.86E-03	1.85E-03	1.94E-03	1.98E-03
H/k <sub>L</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		2.85E+03	2.58E+03	3.05E+03	2.34E+03	2.35E+03	2.12E+03	2.12E+03	2.14E+03	2.03E+03	1.99E+03
1/k <sub>G</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.65E+05	8.66E+05	8.65E+05	8.66E+05	8.66E+05	8.66E+05	8.66E+05	8.66E+05	8.66E+05	8.66E+05
気相物質移動係数 k <sub>G</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.16E-06	1.16E-06	1.16E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06
反応係数 β	-		1.00	1.11	0.93	1.22	1.21	1.34	1.35	1.33	1.40	1.43
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	JNFL <sup>13</sup>	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10
液相粘度	cP, mPa s	水として計算, 硝酸濃度が高い場合には真値との乖離大	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	1.41E-09	1.41E-09	1.41E-09	1.41E-09	1.41E-09	1.41E-09	1.41E-09	1.41E-09	1.41E-09	1.41E-09
反応速度定数 k <sub>2</sub>	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	JNFL <sup>13</sup> の D を利用	-	-	-	4.64E-02	4.57E-02	8.58E-02	3.45E-02	3.26E-02	2.32E-02	2.77E-02
反応速度定数 k <sub>2</sub>	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	拡散係数を Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	-	-	-	2.40E-02	2.37E-02	4.44E-02	1.79E-02	1.69E-02	1.20E-02	1.44E-02

表 4.27 ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (25 °C)

試験パラメータ	単位	備考	25-W-1	25-N-1	25-0-1	25-2-1	25-2-2	25-2-3	25-5-1	25-5-2	25-10-1	25-10-2
空気の平均分子量	g/mol		28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
理想気体の標準状態のモル体積	L/mol		22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
理想気体のモル密度	mol/L		4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02
空気のモル供給速度	mol/min		1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02	1.27E-02
Ru のモル供給速度	mol/min		1.19E-07	1.45E-07	1.27E-07	1.28E-07	1.34E-07	1.26E-07	1.24E-07	1.31E-07	1.38E-07	1.35E-07
全圧	Pa	大気圧, 固定値	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
供給ガスの Ru のモル分率	-		9.40E-06	1.15E-05	1.01E-05	1.01E-05	1.06E-05	9.95E-06	9.81E-06	1.03E-05	1.09E-05	1.06E-05
供給ガスの空気のモル分率	-		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ru の分圧(供給時)	Pa		0.95	1.16	1.02	1.03	1.07	1.01	0.99	1.04	1.10	1.08
空気の分圧	Pa		101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324
セル通過後ガスの Ru のモル分率	-	供給ガスの Ru のモル分率×出口ガス吸収瓶 Ru 量(%)/100	4.51E-06	4.74E-06	4.88E-06	3.01E-06	3.13E-06	2.97E-06	2.25E-06	2.42E-06	2.17E-06	1.99E-06
Ru の分圧(セル通過後)	Pa		0.457	0.480	0.494	0.305	0.318	0.301	0.227	0.246	0.220	0.201
液相単位接触面積あたりの吸収速度 N	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>		5.60E-07	7.69E-07	5.91E-07	8.14E-07	8.48E-07	7.98E-07	8.64E-07	9.01E-07	9.92E-07	9.89E-07
Ru 分圧差	Pa		0.4961	0.6814	0.5243	0.7218	0.7515	0.7073	0.7663	0.7989	0.8793	0.8771
気相基準総括物質移動係数 K <sub>g</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Sasahira 論文を単位換算して得た回帰式より算出, こちらを使用	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Kazuo Yoshida 式より計算	8.29	7.08	8.16	8.16	8.16	8.16	8.16	8.16	8.16	8.16
1/K <sub>g</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.86E+05	8.86E+05	8.86E+05	8.86E+05	8.86E+05	8.86E+05	8.86E+05	8.86E+05	8.86E+05	8.86E+05
液相物質移動係数 k <sub>L</sub>	m/s		1.33E-03	1.50E-03	1.32E-03	1.80E-03	1.80E-03	1.80E-03	1.97E-03	1.96E-03	2.05E-03	2.08E-03
H/k <sub>L</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		4.30E+03	3.82E+03	4.35E+03	3.19E+03	3.19E+03	3.19E+03	2.91E+03	2.93E+03	2.80E+03	2.75E+03
1/k <sub>G</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.82E+05	8.83E+05	8.82E+05	8.83E+05	8.83E+05	8.83E+05	8.84E+05	8.84E+05	8.84E+05	8.84E+05
気相物質移動係数 k <sub>G</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06
反応係数 β	-		1.00	1.13	0.99	1.35	1.35	1.35	1.48	1.47	1.54	1.56
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	JNFL <sup>13</sup>	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10
液相粘度	cP, mPa s	水として計算, 硝酸濃度が高い場合には真値との乖離大	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	1.61E-09	1.61E-09	1.61E-09	1.61E-09	1.61E-09	1.61E-09	1.61E-09	1.61E-09	1.61E-09	1.61E-09
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	JNFL <sup>13</sup> の D を利用	-	-	-	1.58E-01	1.58E-01	1.56E-01	1.27E-01	1.19E-01	8.91E-02	1.06E-01
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	拡散係数を Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	-	-	-	7.13E-02	7.15E-02	7.04E-02	5.77E-02	5.38E-02	4.03E-02	4.79E-02

表 4.28 ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (30 °C)

試験パラメータ	単位	備考	30-W-1	30-N-1	30-O-1	30-2-1	30-2-2	30-2-3	30-5-1	30-5-2	30-10-1	30-10-2
空気の平均分子量	g/mol		28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
理想気体の標準状態のモル体積	L/mol		22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
理想気体のモル密度	mol/L		4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02
空気のモル供給速度	mol/min		1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02
Ru のモル供給速度	mol/min		1.00E-07	1.30E-07	1.17E-07	1.27E-07	1.29E-07	1.25E-07	1.25E-07	1.28E-07	1.32E-07	1.32E-07
全圧	Pa	大気圧, 固定値	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
供給ガスの Ru のモル分率	-		7.76E-06	1.01E-05	9.08E-06	9.82E-06	9.99E-06	9.71E-06	9.69E-06	9.94E-06	1.02E-05	1.03E-05
供給ガスの空気のモル分率	-		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ru の分圧(供給時)	Pa		0.79	1.03	0.92	1.00	1.01	0.98	0.98	1.01	1.03	1.04
空気の分圧	Pa		101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324
セル通過後ガスの Ru のモル分率	-	供給ガスの Ru のモル分率×出口ガス吸収率 Ru 量(%)/100	4.37E-06	4.79E-06	4.58E-06	3.33E-06	3.29E-06	2.91E-06	2.44E-06	3.09E-06	2.21E-06	2.43E-06
Ru の分圧(セル通過後)	Pa		0.443	0.485	0.464	0.337	0.333	0.295	0.248	0.313	0.224	0.246
気液単位接触面積あたりの吸収速度 N	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>		3.95E-07	6.19E-07	5.23E-07	7.55E-07	7.79E-07	7.89E-07	8.42E-07	7.96E-07	9.30E-07	9.09E-07
Ru 分圧差	Pa		0.3441	0.5401	0.4558	0.6579	0.6788	0.6883	0.7341	0.6940	0.8107	0.7929
気相基準総括物質移動係数 K <sub>g</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Sasahira 論文を単位換算して得た回帰式より算出, こちらを使用	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Kazuo Yoshida 式より計算	11.82	10.09	11.64	11.64	11.64	11.64	11.64	11.64	11.64	11.64
1/K <sub>g</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.72E+05	8.72E+05	8.72E+05	8.72E+05	8.72E+05	8.72E+05	8.72E+05	8.72E+05	8.72E+05	8.72E+05
液相物質移動係数 k <sub>L</sub>	m/s		1.14E-03	1.37E-03	1.29E-03	1.72E-03	1.75E-03	1.82E-03	1.95E-03	1.79E-03	2.04E-03	1.99E-03
H/k <sub>L</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		7.32E+03	6.08E+03	6.46E+03	4.84E+03	4.77E+03	4.57E+03	4.28E+03	4.64E+03	4.09E+03	4.19E+03
1/k <sub>G</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.65E+05	8.66E+05	8.65E+05	8.67E+05	8.67E+05	8.67E+05	8.68E+05	8.67E+05	8.68E+05	8.68E+05
気相物質移動係数 k <sub>G</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.16E-06	1.16E-06	1.16E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06
反応係数 β	-		1.00	1.20	1.13	1.51	1.53	1.60	1.71	1.58	1.79	1.74
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	JNFL	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10
液相粘度	cP, mPa s	水として計算, 硝酸濃度が高い場合には真値との乖離大	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	Wilke-Chang 式を用い, 溶媒を水として推算	1.83E-09	1.83E-09	1.83E-09	1.83E-09	1.83E-09	1.83E-09	1.83E-09	1.83E-09	1.83E-09	1.83E-09
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	JNFL <sup>13</sup> の D を利用	-	-	-	2.33E-01	2.54E-01	3.32E-01	2.14E-01	1.20E-01	1.58E-01	1.26E-01
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	拡散係数を Wilke-Chang 式を用い, 溶媒を水として推算	-	-	-	9.31E-02	1.01E-01	1.32E-01	8.53E-02	4.80E-02	6.32E-02	5.03E-02



表 4.29 ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (35 °C)

試験パラメータ	単位	備考	35-W-1	35-N-1	35-O-1	35-O-2	35-2-1	35-2-2	35-5-1	35-5-2	35-10-1	35-10-2
空気の平均分子量	g/mol		28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
理想気体の標準状態のモル体積	L/mol		22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
理想気体のモル密度	mol/L		4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02
空気のモル供給速度	mol/min		1.26E-02	1.26E-02	1.26E-02	1.26E-02	1.26E-02	1.26E-02	1.26E-02	1.26E-02	1.26E-02	1.26E-02
Ru のモル供給速度	mol/min		9.42E-08	1.21E-07	1.10E-07	1.12E-07	1.19E-07	1.20E-07	1.23E-07	1.26E-07	1.26E-07	1.26E-07
全圧	Pa	大気圧, 固定値	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
供給ガスの Ru のモル分率	-		7.48E-06	9.58E-06	8.71E-06	8.91E-06	9.47E-06	9.53E-06	9.73E-06	9.98E-06	9.97E-06	1.00E-05
供給ガスの空気のモル分率	-		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ru の分圧(供給時)	Pa		0.76	0.97	0.88	0.90	0.96	0.97	0.99	1.01	1.01	1.02
空気の分圧	Pa		101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324
セル通過後ガスの Ru のモル分率	-	供給ガスの Ru のモル分率×出口ガス吸収瓶 Ru 量(%)/100	4.23E-06	4.71E-06	5.46E-06	5.46E-06	2.94E-06	3.10E-06	2.68E-06	2.44E-06	2.58E-06	2.58E-06
Ru の分圧(セル通過後)	Pa		0.429	0.477	0.553	0.553	0.298	0.314	0.272	0.247	0.261	0.261
液相単位接触面積あたりの吸収速度 N	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>		3.69E-07	5.54E-07	3.70E-07	3.93E-07	7.42E-07	7.30E-07	8.01E-07	8.56E-07	8.40E-07	8.46E-07
Ru 分圧差	Pa		0.3295	0.4943	0.3300	0.3502	0.6622	0.6515	0.7141	0.7640	0.7493	0.7544
気相基準総括物質移動係数 K <sub>g</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.12E-06	1.12E-06	1.12E-06	1.12E-06	1.12E-06	1.12E-06	1.12E-06	1.12E-06	1.12E-06	1.12E-06
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Sasahira 論文を単位換算して得た回帰式より算出, こちらを使用	12.11	12.11	12.11	12.11	12.11	12.11	12.11	12.11	12.11	12.11
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Kazuo Yoshida 式より計算	16.67	14.23	16.41	16.67	16.41	16.41	16.41	16.41	16.41	16.41
1/K <sub>g</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.92E+05	8.92E+05	8.92E+05	8.92E+05	8.92E+05	8.92E+05	8.92E+05	8.92E+05	8.92E+05	8.92E+05
液相物質移動係数 k <sub>L</sub>	m/s		1.11E-03	1.29E-03	9.51E-04	9.87E-04	1.76E-03	1.72E-03	1.84E-03	1.92E-03	1.89E-03	1.89E-03
H/k <sub>L</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		1.09E+04	9.35E+03	1.27E+04	1.23E+04	6.90E+03	7.05E+03	6.57E+03	6.30E+03	6.42E+03	6.41E+03
1/k <sub>G</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.81E+05	8.83E+05	8.79E+05	8.80E+05	8.85E+05	8.85E+05	8.85E+05	8.86E+05	8.86E+05	8.86E+05
気相物質移動係数 k <sub>G</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.14E-06	1.13E-06	1.14E-06	1.14E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06	1.13E-06
反応係数 β	-		1.12	1.31	0.96	1.00	1.78	1.74	1.87	1.95	1.91	1.92
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	JNFL <sup>13</sup>	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10
液相粘度	cP, mPa s	水として計算, 硝酸濃度が高い場合には真値との乖離大	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	Wilke-Chang 式を用い, 溶媒を水として推算	2.06E-09	2.06E-09	2.06E-09	2.06E-09	2.06E-09	2.06E-09	2.06E-09	2.06E-09	2.06E-09	2.06E-09
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	JNFL <sup>13</sup> の D を利用	-	-	-	-	6.04E-01	5.25E-01	3.35E-01	4.62E-01	2.00E-01	2.02E-01
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	拡散係数を Wilke-Chang 式を用い, 溶媒を水として推算	-	-	-	-	2.14E-01	1.86E-01	1.19E-01	1.64E-01	7.07E-02	7.15E-02

表 4.30 ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (40 °C)

試験パラメータ	単位	備考	40-W-1	40-N-1	40-O-1	40-2-1	40-2-2	40-2-3	40-5-1	40-5-2	40-10-1	40-10-2
空気の平均分子量	g/mol		28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
理想気体の標準状態のモル体積	L/mol		22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
理想気体のモル密度	mol/L		4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02
空気のモル供給速度	mol/min		1.28E-02	1.28E-02	1.28E-02	1.28E-02	1.28E-02	1.28E-02	1.28E-02	1.28E-02	1.28E-02	1.28E-02
Ru のモル供給速度	mol/min		8.72E-08	1.01E-07	9.38E-08	1.15E-07	1.19E-07	1.17E-07	1.20E-07	1.26E-07	1.31E-07	1.24E-07
全圧	Pa	大気圧, 固定値	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325	101325
供給ガスの Ru のモル分率	-		6.81E-06	7.92E-06	7.33E-06	9.00E-06	9.31E-06	9.12E-06	9.34E-06	9.88E-06	1.03E-05	9.67E-06
供給ガスの空気のモル分率	-		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ru の分圧(供給時)	Pa		0.69	0.80	0.74	0.91	0.94	0.92	0.95	1.00	1.04	0.98
空気の分圧	Pa		101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324	101324
セル通過後ガスの Ru のモル分率	-	供給ガスの Ru のモル分率×出口ガス吸収瓶 Ru 量(%)/100	3.94E-06	4.58E-06	5.06E-06	2.73E-06	2.94E-06	4.26E-06	2.61E-06	2.50E-06	2.55E-06	1.95E-06
Ru の分圧(セル通過後)	Pa		0.399	0.464	0.512	0.277	0.298	0.432	0.264	0.253	0.258	0.198
気液単位接触面積あたりの吸収速度 N	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>		3.31E-07	3.86E-07	2.63E-07	7.23E-07	7.35E-07	5.61E-07	7.78E-07	8.52E-07	8.90E-07	8.90E-07
Ru 分圧差	Pa		0.2909	0.3384	0.2305	0.6350	0.6456	0.4921	0.6827	0.7478	0.7811	0.7815
気相基準総括物質移動係数 K <sub>g</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.14E-06	1.14E-06	1.14E-06	1.14E-06	1.14E-06	1.14E-06	1.14E-06	1.14E-06	1.14E-06	1.14E-06
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Sasahira 論文を単位換算して得た回帰式より算出, こちらを使用	17.59	17.59	17.59	17.59	17.59	17.59	17.59	17.59	17.59	17.59
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Kazuo Yoshida 式より計算	23.25	19.85	22.88	22.88	22.88	22.88	22.88	22.88	22.88	22.88
1/K <sub>g</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.78E+05	8.78E+05	8.78E+05	8.78E+05	8.78E+05	8.78E+05	8.78E+05	8.78E+05	8.78E+05	8.78E+05
液相物質移動係数 k <sub>L</sub>	m/s		1.09E-03	1.09E-03	8.03E-04	1.80E-03	1.77E-03	1.38E-03	1.86E-03	1.93E-03	1.94E-03	2.06E-03
H/k <sub>L</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		1.61E+04	1.61E+04	2.19E+04	9.77E+03	9.94E+03	1.28E+04	9.43E+03	9.10E+03	9.05E+03	8.53E+03
1/k <sub>G</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.62E+05	8.62E+05	8.56E+05	8.68E+05	8.68E+05	8.65E+05	8.68E+05	8.69E+05	8.69E+05	8.69E+05
気相物質移動係数 k <sub>G</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.16E-06	1.16E-06	1.17E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.16E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06	1.15E-06
反応係数 β	-		1.00	1.00	0.74	1.65	1.62	1.26	1.71	1.77	1.78	1.89
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	JNFL <sup>13</sup>	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10
液相粘度	cP, mPa s	水として計算, 硝酸濃度が高い場合には真値との乖離大	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	2.31E-09	2.31E-09	2.31E-09	2.31E-09	2.31E-09	2.31E-09	2.31E-09	2.31E-09	2.31E-09	2.31E-09
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	JNFL <sup>13</sup> の D を利用	-	-	-	1.38E+00	1.23E+00	3.46E-01	6.96E-01	9.05E-01	4.74E-01	7.95E-01
反応速度定数 k2	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	拡散係数を Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	-	-	-	4.36E-01	3.90E-01	1.09E-01	2.20E-01	2.86E-01	1.50E-01	2.52E-01

表 4.31 ガス吸収モデル化のための試験結果整理 (55 °C)

試験パラメータ	単位	備考	55-W-1-2	55-N2000-1	55-100-1	55-100-2	55-N2000-2
空気の平均分子量	g/mol		28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
理想気体の標準状態のモル体積	L/mol		22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
理想気体のモル密度	mol/L		4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02	4.46E-02
空気のモル供給速度	mol/min		1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02	1.29E-02
Ru のモル供給速度	mol/min		7.48E-08	1.51E-07	1.63E-07	1.43E-07	1.41E-07
全圧	Pa	大気圧, 固定値	101325	101325	101325	101325	101325
供給ガスの Ru のモル分率	-		5.81E-06	1.17E-05	1.27E-05	1.11E-05	1.10E-05
供給ガスの空気のモル分率	-		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ru の分圧(供給時)	Pa		0.59	1.19	1.28	1.13	1.11
空気の分圧	Pa		101324	101324	101324	101324	101324
セル通過後ガスの Ru のモル分率	-	供給ガスの Ru のモル分率×出口ガス吸収瓶 Ru 量(%)/100	4.17E-06	1.57E-06	2.39E-06	1.98E-06	4.98E-06
Ru の分圧(セル通過後)	Pa		0.422	0.159	0.243	0.201	0.504
気液単位接触面積あたりの吸収速度 N	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>		1.91E-07	1.18E-06	1.19E-06	1.06E-06	6.97E-07
Ru 分圧差	Pa		0.1670	1.0278	1.0399	0.9282	0.6081
気相基準総括物質移動係数 K <sub>g</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.146E-06	1.146E-06	1.146E-06	1.146E-06	1.146E-06
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Sasahira 論文を単位換算して得た回帰式より算出, こちらを使用	53.94	53.94	53.94	53.94	53.94
ヘンリー定数 H	Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	Kazuo Yoshida 式より計算	59.34	43.26	43.26	43.26	43.26
1/K <sub>g</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		8.73E+05	8.72E+05	8.72E+05	8.72E+05	8.72E+05
液相物質移動係数 k <sub>L</sub>	m/s		7.37E-04	2.25E-03	2.11E-03	2.14E-03	1.42E-03
H/k <sub>L</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		7.32E+04	2.39E+04	2.56E+04	2.52E+04	3.79E+04
1/k <sub>G</sub>	Pa s m <sup>2</sup> /mol		7.99E+05	8.49E+05	8.47E+05	8.47E+05	8.35E+05
気相物質移動係数 k <sub>G</sub>	mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>		1.25E-06	1.18E-06	1.18E-06	1.18E-06	1.20E-06
反応係数 β	-		1.00	3.06	2.86	2.90	1.93
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	JNFL	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10	7.30E-10
液相粘度	cP, mPa s	水として計算, 硝酸濃度が高い場合には真値との乖離大	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
RuO <sub>4</sub> 拡散係数 D <sub>RuO4</sub>	m <sup>2</sup> /s	Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	3.13E-09	3.13E-09	3.13E-09	3.13E-09	3.13E-09
反応速度定数 k <sub>2</sub>	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	JNFL <sup>13</sup> の D を利用	-	1.58E+00	7.59E-01	8.69E-01	-
反応速度定数 k <sub>2</sub>	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	拡散係数を Wilke-Chang 式を用い溶媒を水として推算	-	3.69E-01	1.77E-01	2.03E-01	-

#### 4.4.2.2. 反応係数 $\beta$ の評価

試験結果を元に得られた物質移動係数について、水を用いた試験の結果を比較対象として式(4)より反応係数  $\beta$  の値を計算した。液相組成毎の温度と  $\beta$  の関係を図 4.48 に示す。亜硝酸を添加した系では温度の上昇に伴って  $\beta$  が大となる傾向が観察された。一方、亜硝酸を添加していない系（100 mM, 1000 mM 硝酸水溶液）では、バラツキはあるものの概ね一定の値を示した。迅速擬一次反応によるモデル化において、八田数  $\gamma = \beta$  となる条件は  $\beta > 3$  以上の場合であるから、今回の試験結果では 55°Cでの試験結果のみが明確にこの条件を満たした。

硝酸水溶液中に溶解した亜硝酸は一定量が揮発してしまうため、吸収セルへ供給される吸収液が仕込み濃度での亜硝酸溶液になっているかは不明である。吸収液は用事調整し、リードタイムをなるべく短く済ませるよう実験操作を行ったが、亜硝酸濃度にある程度のバラツキが生じるのは本試験系では避けられないと考える。亜硝酸濃度を高くしても物質移動係数の値が大きく変化せず頭打ちしてしまうことや、値のバラツキの大きさについて、亜硝酸濃度が不安定であることを原因とすればある程度の説明が可能である。（ただし、バラツキについては亜硝酸を含まない系でも生じているので、他にも原因があるものと考察される。）

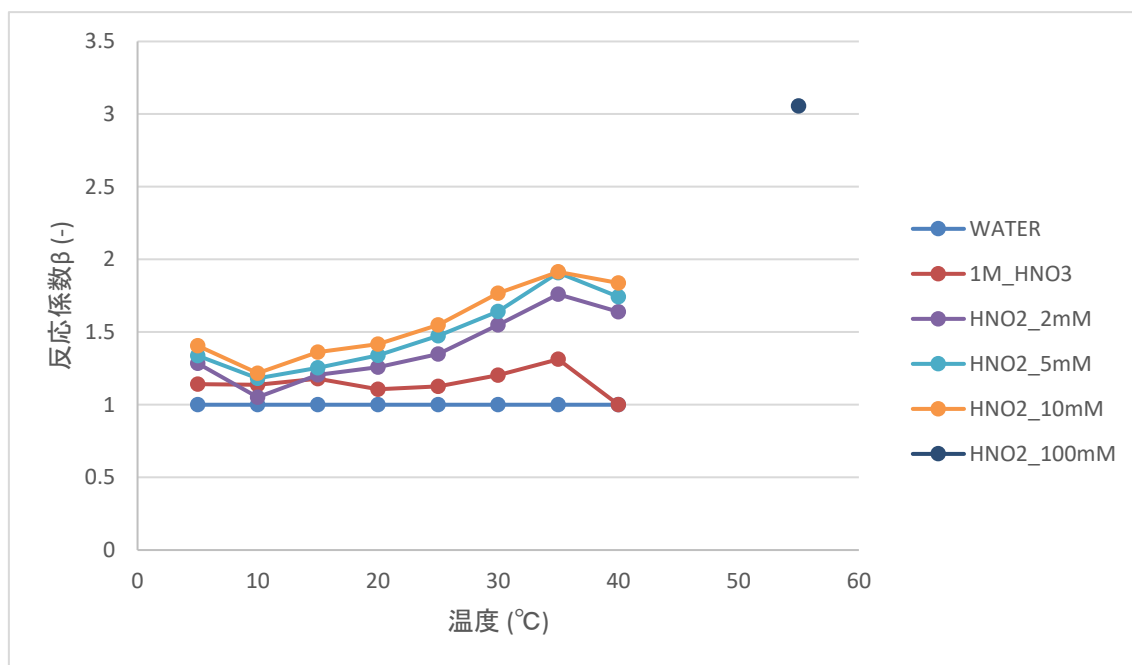


図 4.48 反応係数  $\beta$  と温度・亜硝酸濃度の関係

#### 4.4.2.3. 迅速擬1次反応モデルの妥当性の検討

化学工学便覧<sup>19</sup>に記載のある6種の化学吸収モデルを表4.32に示す。既存のデータを元に本試験系への適用できるか検証する。4.4.1.2項に示す $q$ と $\gamma$ の予想される値の範囲から、 $\gamma < q$ であることが想定されるため、不可逆瞬間反応のモデルは適用できない。また、式(6)より、各実験で得られた反応係数から $\gamma$ を計算すると、亜硝酸を添加した系では明らかに $\gamma < 0.1$ であるから、遅い反応、非常に遅い反応のモデルは適用できない。適用可能なモデルは迅速擬1次反応と迅速2次反応であり、判別条件の中で $q$ が $\gamma$ に対して5倍以上大きい場合には両者の条件を満たす。しかしながら、蒸発乾固事故で想定される条件では、Ruに対して大過剰量の $\text{NO}_x$ が発生し、 $\text{NO}_x$ は水中で亜硝酸となるから、凝縮液ではRuに対して大過剰量の亜硝酸が存在することが予想される。このことから、蒸発乾固事故を考慮したガス吸収系においては、迅速2次反応よりも迅速擬1次反応が既存モデルの中で最も適切なものであると考察される。

一方で、既存モデルの中では、 $0.1 < \gamma < 3$ の範囲にあり、かつ $q \ll \gamma$ となる系でNを取り扱えるものは無い。Nの推算については、今回の試験で得られた結果のうち、比較的低温の系では $\beta = 2$ 程度のものが多かったことから、誤差を許容して $\gamma = \beta$ として取り扱い、迅速擬一時反応として扱うことも1つの選択肢である。また、保守的に判断して、今回得られた亜硝酸を含まない試験系での結果を元に、得られたNに関する回帰式を用いることも1つの選択肢となる。低温の場合では亜硝酸を含む系と含まない系での物質移動係数の乖離が少ないため、有効な手法たり得る(図4.49)。

表 4.32 既存液相移行モデルの亜硝酸水溶液-RuO<sub>4</sub>系への適用可能性

モデル	不可逆瞬間反応 (反応は液境膜内)	不可逆瞬間反応 (反応は気液界面)	迅速擬1次反応	迅速2次反応	遅い反応	非常に遅い反応
条件式	$\gamma > 3$ $\gamma > 10q$ $c_{BL} < (c_{BL})_c$	$\gamma > 3$ $\gamma > 10q$ $c_{BL} > (c_{BL})_c$	$\gamma > 3$ $q > 5\gamma$	$\gamma > 3$ $\gamma < 10q$	$\gamma < 0.1$ $X\gamma^2 > 10^2$	$\gamma < 0.1$ $X\gamma^2 < 10^2$
RuO <sub>4</sub> 液相移行への適用	$\gamma < q$ のため適用不可	$\gamma < q$ のため適用不可	条件式を満たすため適用可能	条件式は満たすがHNO <sub>2</sub> 大過剰条件のため適用せず	$\gamma > 3$ のため適用不可	$\gamma > 3$ のため適用不可

$\gamma > 10q$ の条件を満たさないと考えられるので適応条件の検討は必須であるが、仮に $q$ が $\gamma$ よりも十分に小さい場合、RuO<sub>4</sub>反応挙動試験における結果から、吸収に関与する反応が極めて早いことを考慮すると、不可逆瞬間反応として扱い、気相側の拡散が物質移動における律速段階であるとして、気相での拡散係数 $k_G$ と分圧 $P_{\text{RuO}_4(g)}$ の積でNを計算することができる。

$$N = k_G \times P_{\text{RuO}_4(g)} \quad (15)$$

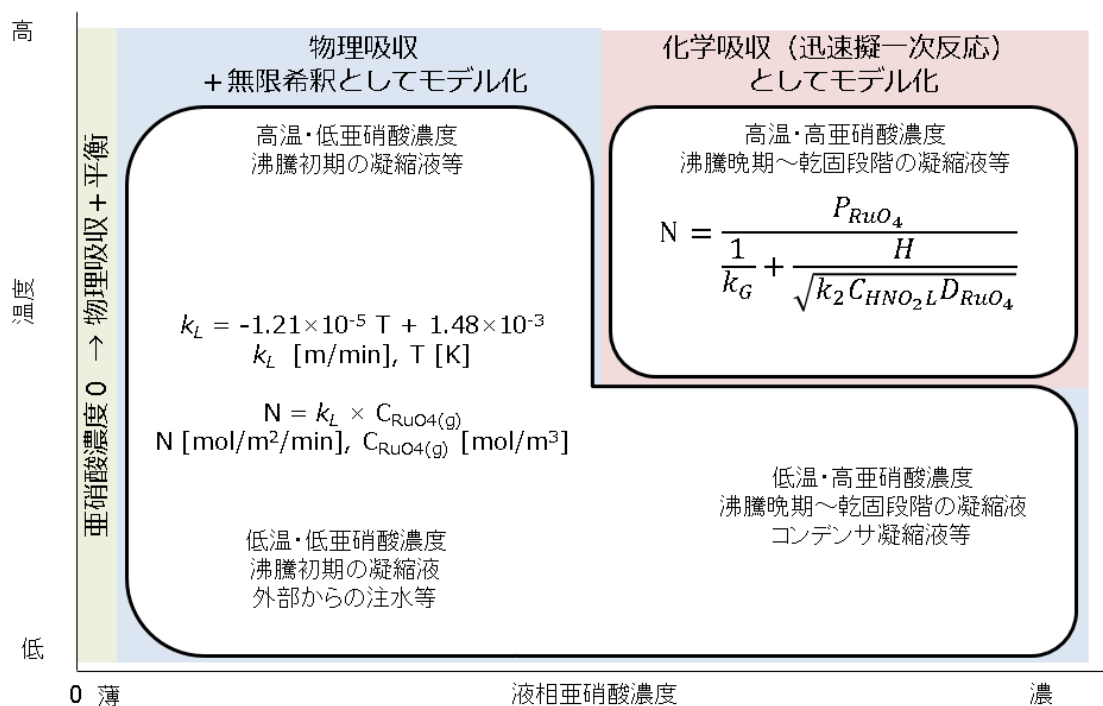


図 4.49 モデル式の適応範囲

#### 4.5. 本章の総括

本研究の一連の試みにより、凝縮液へのガス状 Ru 化合物 ( $\text{RuO}_4$ ) の化学吸収効果をより詳細に把握するために必要な試験条件を検討した。移行速度が比較的大きい系でも物質移動係数を測定できる試験装置を作成し、温度や硝酸・亜硝酸濃度などの試験パラメータの調整を行った。結果として、亜硝酸の存在が  $\text{RuO}_4$  の凝縮液への物質移動に対して大きく影響することを示唆する結果を得た。以上の検討を通じて、Ru のガス吸収に係る試験の実現性を確認した。

#### 4.6. 参考文献

1. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 27 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験）事業 事業報告書. (2016).
2. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 28 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書. (2017).
3. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 29 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る研究）事業 事業報告書. (2018).

4. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 30 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書. (2019).
5. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 平成 31 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業 事業報告書. (2020).
6. 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構. 令和 3 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での蒸発乾固事象に関する試験等）事業 事業報告書. (2022).
7. Yoshida, N., Ono, T., Yoshida, R., Amano, Y. & Abe, H. Effect of nitrous acid on migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide into liquid phase. 1–12 (2022).
8. 山口晃範 et al. 再処理施設における高レベル濃縮廃液の蒸発乾固時の事象進展の整理. 日本原子力学会和文論文誌 21, 173-182 (2022).
9. Cains, P. W., Barnes, S. J., Frankish, P., Delaney, M. & Waring, S. Absorption of volatile ruthenium. (1988).
10. Igarashi, H., Kato, K. & Takahashi, T. Absorption Behaviour of Gaseous Ruthenium into Water. *Radiochimica Acta* 57, 51–55 (1992).
11. Yoshida, N., Ono, T., Yoshida, R., Amano, Y. & Abe, H. Effect of nitrous acid on migration behavior of gaseous ruthenium tetroxide into liquid phase. *JAEA Research* 1–12 (2022).
12. 衣旗広志 et al. 高レベル濃縮廃液の沸騰乾固事故の研究(6) 凝縮液への揮発性 Ru 吸収速度係数の測定実験. in 日本原子力学会春の年会予稿集(CD-ROM) vol. 2020 9 (2020).
13. 柴田勇木, 小玉貴司, 大柿一史, 鈴木和則 & 熊谷幹郎. 純水中への四酸化ルテニウムの吸収評価. in 日本原子力学会春の年会予稿集(CD-ROM) vol. 2016s 11 (2016).
14. 堂野前 寧, 菅谷 敏克, 菊地 豊, & 宮崎 仁. 洗浄塔によるルテニウム除去特性試験. 1-120 (2002).
15. 桧山美奈, 玉置等史 & 吉田一雄. SCHERN: 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での NO<sub>x</sub> の化学的挙動解析プログラム. 1-17 (2019).
16. 吉田一雄, 玉置等史 & 桧山美奈. SCHERN-V2: 再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故での化学的挙動解析プログラム解説書. 1-35 (2021).
17. 小玉貴司 et al. 高レベル濃縮廃液の沸騰乾固事故の研究(5) 凝縮液への NO<sub>2</sub> 吸収速度係数の測定実験. in 日本原子力学会春の年会予稿集(CD-ROM) vol. 2020 8 (2020).
18. 衣旗広志 et al. 高レベル濃縮廃液の沸騰乾固事故の研究(7) 凝縮液への NO<sub>2</sub> およ

び揮発 Ru 吸収速度係数の測定実験. in 日本原子力学会秋の大会予稿集(CD-ROM)  
vol. 2020 7 (2020).

19. 化学工学便覧. (丸善出版, 2011).

20. Sasahira, A. & Kawamura, F. Formation rate and gas-liquid equilibrium of  
RuO<sub>4</sub>. *Journal of Nuclear Science and Technology* 25, 472–478 (1988).



## 5. Cs等の準揮発性物質の移行挙動の把握

### 5.1. 概要

既往の報告<sup>1)</sup>によると、蒸発乾固の事象進展は、溶液・物質の状態・温度上昇速度の観点から、沸騰初期段階、沸騰晩期段階、乾固段階、乾固後の温度上昇段階という4つの段階で整理されている。既往の研究では準揮発性物質の移行挙動として、主に沸騰晩期段階から急激な気相移行が想定される揮発性Ruに関する科学的・技術的知見を収集・蓄積した。一方で、仮に蒸発乾固事象が進展して乾固後の温度上昇段階まで達した場合には、Cs化合物等が揮発し、気相へ移行する可能性が考えられる。<sup>1)</sup> 乾固後の温度上昇段階を想定すると、高温条件下におけるCs化合物等の移行挙動を把握する必要がある。また、実施設でのCs化合物等の気相移行挙動を把握するためには、実廃液の乾固物で想定される温度挙動を把握する必要がある。

以上を踏まえ、Cs化合物等の移行挙動を把握するための試験を実施した（以下、「Cs化合物等の移行挙動の把握」という。）（5.2節）。

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

### 5.2. Cs化合物等の移行挙動の把握

#### 5.2.1 概要

Ruが揮発する温度範囲よりも高温の条件下では、廃液中に存在するCs及びRbはMoあるいはTcと複酸化物（ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{CsTcO}_4$ 、 $\text{RbTcO}_4$ ）を形成する可能性がある。<sup>2,3)</sup> そこで、令和3年度にTcの代替物質としてReを使用して試験を行ったところ、MoあるいはReの共存がCs及びRbの揮発性に影響を及ぼす可能性が示唆された。<sup>4)</sup> さらに、加熱により発生したCs化合物等の移行挙動を把握するために必要な試験条件を検討した。<sup>4)</sup> 比較的低融点の化合物である $\text{CsReO}_4$ 及び $\text{RbReO}_4$ は400°C条件においてガスとして残存する可能性があるとの結果を得た<sup>4)</sup>ため、より低温条件下での移行挙動を調査することにした。また、滞留時間が長くなることでこれらの化合物のガスのエアロゾル化が進む可能性があるため、移行挙動に対する滞留時間の影響も調査した。さらに、示差熱重量分析（TG-DTA）により $\text{CsReO}_4$ 及び $\text{RbReO}_4$ の放出速度を導出した。

Moが高レベル濃縮廃液中に十分存在する場合、乾固時に比較的高融点の $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ 及び $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ が生成される可能性が示唆されている。<sup>3,4)</sup> 実際の高レベル濃縮廃液中のMo濃度はある程度変動すると考えられる。仮に高レベル濃縮廃液中のMo濃度が低い場合、Moの不足により、モリブデン酸塩でも過テクネチウム酸塩でもないCs及びRbが存在する可能性がある。このCs及びRbの揮発性が過テクネチウム酸塩と同程度以上の場合、影響評価上重要な化合物が生成されることになる。そこで、モリブデン酸塩等の生成が期待できない場合のCsの放出挙動についてもTG-DTAにより調査することにした。

## 5.2.2 試料

試料として Re 添加模擬廃液及び低 Mo 模擬廃液を使用した。Re 添加模擬廃液及び Mo 無添加模擬廃液の組成を表 5.1 に示す。模擬廃液<sup>47)</sup>に Re を添加することで Re の濃度を 0.030 mol/L とし、Re 添加模擬廃液を調製した。この Re 濃度は文献<sup>2)</sup>での Cs と Tc のモル比約 2.3 : 1 を参考に設定した。一方、Mo による影響を調査するため、試料として Mo 無添加模擬廃液を調製して使用した。Re 添加模擬廃液と Mo 無添加模擬廃液の差異は、Mo の有無のみである。

各廃液は加熱して乾固物試料とし、乾固物試料を試験に使用した。昇温速度 5°C/min で 550°Cまで加熱し、550°Cを 1 h 保持した。

表 5.1 Re 添加模擬廃液及び Mo 無添加模擬廃液の組成

元素	Re 添加模擬廃液	Mo 無添加模擬廃液
	濃度 [mol/L]	
H	2.0	2.0
P	$3.5 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$
Cr	$6.8 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-3}$
Mn	$5.1 \times 10^{-2}$	$5.1 \times 10^{-2}$
Fe	$2.5 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$
Ni	$3.3 \times 10^{-3}$	$3.3 \times 10^{-3}$
Rb	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$
Sr	$3.3 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-2}$
Y	$1.8 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$
Zr	0.18	0.18
Mo	0.12	-
Ru	$9.1 \times 10^{-2}$	$9.1 \times 10^{-2}$
Rh	$1.4 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-2}$
Pd	$4.5 \times 10^{-2}$	$4.5 \times 10^{-2}$
Ag	$2.2 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$
Cd	$3.5 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$
Sn	$2.4 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-3}$
Sb	$6.3 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-4}$
Te	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$
Cs	$6.8 \times 10^{-2}$	$6.8 \times 10^{-2}$
Ba	$4.0 \times 10^{-2}$	$4.0 \times 10^{-2}$
La	$3.0 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$
Ce	0.10	0.10
Pr	$2.7 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$
Nd	$9.6 \times 10^{-2}$	$9.6 \times 10^{-2}$
Sm	$1.7 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2}$
Eu	$3.4 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$
Gd	$9.0 \times 10^{-2}$	$9.0 \times 10^{-2}$
Re	$3.0 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-2}$

### 5.2.3 試験装置

図 5.1 に Cs 等移行挙動試験装置の概要図、図 5.2 に Cs 等移行挙動試験装置の写真を示す。Cs 等移行挙動試験装置は Re 添加模擬乾固物を電気炉で加熱し放出された Cs 等元素の量を把握するとともに Cs 等元素の移行挙動を調査する装置である。石英管(内径 36 mm)、電気炉、冷却管、リボンヒーター、石英フィルター(東京ダイレック製 2500QAT-UP)、ガス吸収液及び掃排気部から成る。

電気炉で加熱される石英管部分に廃液乾固物試料を設置する。加熱された廃液乾固物試料からガス状となった Cs 等の化合物が放出され、ガス状の化合物を掃気 N<sub>2</sub> により下流へ運ぶ。移行挙動を調査する区間(以下、温度一定区間という。)を低温で温度一定に設定するため、冷却管によって冷却される区間を設けた。冷却管後のリボンヒーターによる加熱により温度一定区間の温度を一定にする。リボンヒーターで加熱される区間に石英フィルターを設置し、エアロゾル状物質を回収する。石英フィルターの配置位置を変更可能にすることで、温度一定区間内の滞留時間を変更可能にした。石英フィルターを通過した物質はガス吸収液で捕集する構成としている。

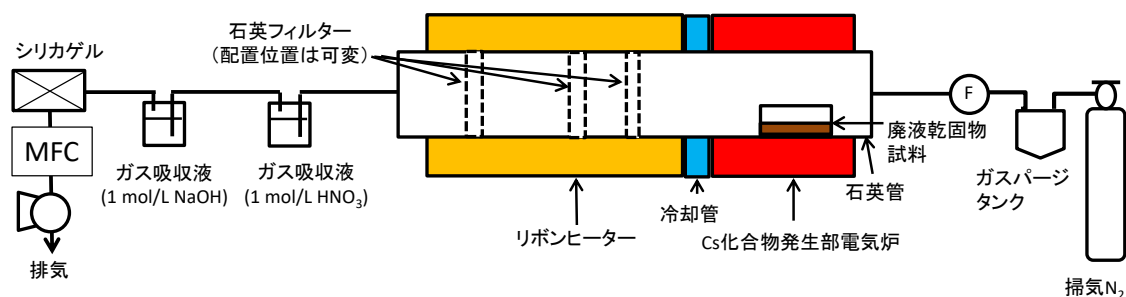


図 5.1 Cs 等移行挙動試験装置の概要図

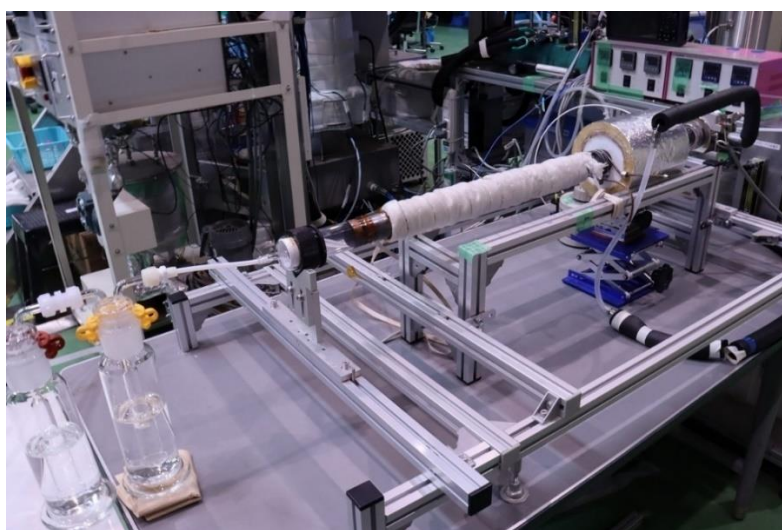


図 5.2 Cs 等移行挙動試験装置の写真

図 5.3 に石英管内の配置図を示す。試料を加熱して Cs 等元素をガスとして発生させて発生したガスの移行挙動を調べるため、温度一定区間の温度は試料温度よりも低下させた。このため、温度勾配がある区間（以下、温度勾配区間という。）及び温度一定区間ができ、温度一定区間での Cs 等元素の挙動を主に調査した。石英管内は、試料上流、温度勾配区間、温度一定区間及び石英フィルター下流の 4 区間とした。

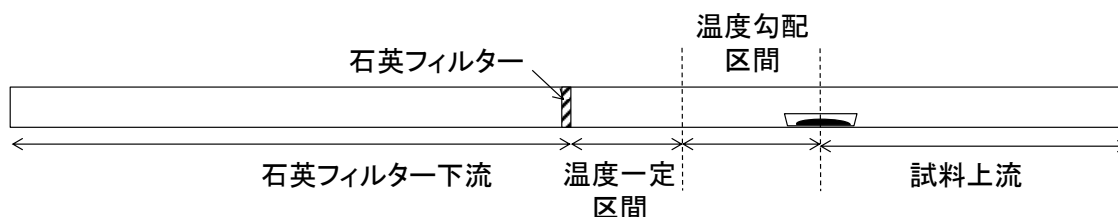


図 5.3 石英管内の配置図

TG-DTA 試験では、リガク製差動型示差熱天秤 TG8120 を使用した。

## 5.2.4 試験方法

### (1) Cs 等移行挙動試験

Re 添加模擬乾固物約 0.1 g を入れた石英試料容器を石英管内に配置した。掃気ガスとして N<sub>2</sub> を使用した。掃気流量は温度一定区間での流速が 1 cm/s となるように設定した。リボンヒーターの温度が所定の温度に到達した後、電気炉の加熱を開始した。電気炉の温度が 800°C に到達してから 1 h その温度を保持し、ガス状の Cs 等の発生及び移行をさせた。その後、加熱を終了し常温まで装置を冷却した。装置の冷却後、石英管、配管及び石英フィルターは 1 mol/L 硝酸で洗浄した。なお、石英管は石英フィルター下流、温度一定区間、温度勾配区間及び試料上流の各区間で洗浄を行った。ガス吸収液及び硝酸洗浄液を ICP-MS で分析した。

分析結果を基に元素ごとに LPF として評価した。LPF は式(1)で算出した。本試験では、ガス状で発生した各化合物のうち、温度勾配区間及び温度一定区間内を移行する過程で粒子化したものは石英フィルターで捕集され、ガス状のまま存在したものは同フィルターを通過するものと仮定した。したがって、式(1)で求めた LPF は、それぞれの滞留時間条件において石英フィルターに到達した量に対してガス状として残存する割合を意味する。

$$(LPF) = \frac{\text{(石英フィルター下流及びガス吸収液での回収量)}}{\text{(温度勾配区間、温度一定区間、石英フィルター、石英フィルター下流及びガス吸収液での回収量)}} \quad (1)$$

## (2) TG-DTA 試験

TG-DTA 試験では、約 2 mg の廃液乾固物試料をアルミナ製試料容器（内径 4 mm）に入れ、その試料容器を試験装置に装填した。参照試料として、廃液乾固物試料と同量のアルミナ粉末を使用した。試料装填後、掃気ガス  $N_2$  を 0.30 L/min で装置に導入してから加熱を開始した。

$CsReO_4$  及び  $RbReO_4$  の放出速度を得る試験では、 $5^\circ C/min$  で目的の温度まで昇温し、その温度を一定時間保持した。一方、Mo の有無による影響を調査する試験では、 $5^\circ C/min$  で  $1350^\circ C$  まで昇温した。

乾固物中の化合物を推定するための情報として TG-DTA 試験で重量変化という情報が得られている。化合物を推定するのに必要な情報を得るため、乾固物の溶解処理により化合物の情報取得を試みた。図 5.4 に乾固物溶解処理のフローを示す。まず、約 2 mg の Re 添加模擬乾固物試料を途中の  $800^\circ C$  まで TG-DTA で昇温した。昇温終了後、Re 添加模擬乾固物試料を水 25 mL 中に投入し、超音波洗浄機により 1 時間振とうした。振とう後、孔径  $0.2 \mu m$  メンブレンフィルターでフィルタリングした。次に、残渣を  $1 \text{ mol/L HNO}_3$  25 mL に投入し、水の場合と同様に超音波洗浄機により 1 時間振とうした。振とう後、孔径  $0.2 \mu m$  メンブレンフィルターでフィルタリングした。さらに、残渣を  $5 \text{ g/L K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.2 \text{ mol/L KOH}$  溶液 25 mL に投入し 2 日浸漬した。浸漬後、孔径  $0.2 \mu m$  メンブレンフィルターでフィルタリングした。各ろ液は ICP-MS で分析した。

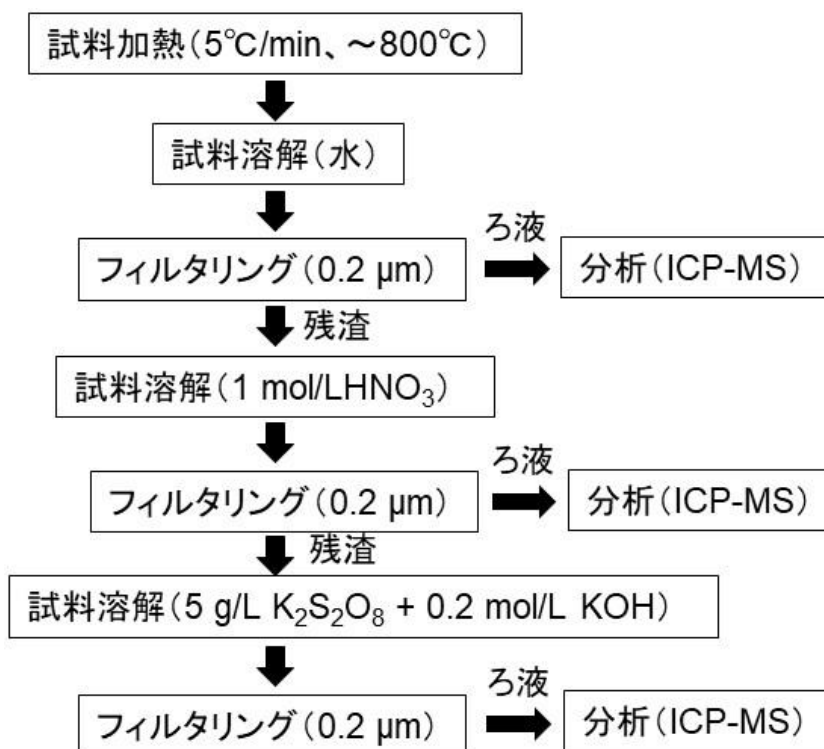


図 5.4 乾固物溶解処理のフロー

## 5.2.5 試験条件

### (1) Cs 等移行挙動試験

表 5.2 に Cs 等移行挙動試験の試験条件を示す。試料温度は、Cs 等のガス発生源である乾固物試料の温度であり、Cs 化合物等のガスを発生させるために 800°C に設定した。温度一定区間の壁面温度、温度一定区間長さをパラメータとして試験を行った。温度一定区間の壁面温度は 400°C 以下に設定し、低温条件における CsReO<sub>4</sub> 等の移行挙動を調査した。加えて、温度一定区間の長さを増す試験も行い、移行挙動に対する滞留時間の影響を把握することにした。

表 5.2 Cs 等移行挙動試験の試験条件

試験 No.	試料	試料温度 (°C)	温度一定区間の壁面温度 (°C)	温度一定区間の長さ (cm)	温度一定区間のガス流速 (cm/s)	滞留時間 (s)	試験時間 (h)
Cs-1				10		10	
Cs-2			400	20		20	
Cs-3				40		40	
Cs-4				10		10	
Cs-5			300	20		20	
Cs-6	Re 添加	800		40	1	40	1
Cs-7	模擬乾固物			10		10	
Cs-8			200	20		20	
Cs-9				40		40	
Cs-10				10		10	
Cs-11			100	20		20	
Cs-12				40		40	

### (2) TG-DTA 試験

表 5.3 及び表 5.4 に TG-DTA (放出速度導出) 及び TG-DTA (Mo の影響把握) の試験条件をそれぞれ示す。表 5.3 の温度は、CsReO<sub>4</sub> 及び RbReO<sub>4</sub> の揮発によるものと推定される重量減少が起こる温度範囲<sup>4)</sup>を参考として設定した。

表 5.3 TG-DTA (放出速度導出) の試験条件

試験 No.	試料	温度 (°C)	保持時間 (h)	掃気 N <sub>2</sub> ガス流量 (L/min)
TG-1		620	14	
TG-2	Re 添加模擬乾固物	630	17	0.30
TG-3		640	13	
TG-4		650	17	

表 5.4 TG-DTA (Mo の影響把握) の試験条件

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

### 5.2.6 試験結果及び考察

#### (1) Cs 等元素移行挙動試験

各試験の Cs 等元素の内訳及び LPF を表 5.5～表 5.16 に示す。ARF は式(2)で算出した。

$$(\text{ARF}) = \frac{(\text{試料上流からガス吸収液までの回収量})}{(\text{乾固物試料中の量})} \quad (2)$$

表 5.5 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-1、温度一定区間 400°C、滞留時間 10 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.3 \times 10^{-5}$	$9.6 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$8.9 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$6.3 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$5.9 \times 10^{-7}$	$5.2 \times 10^{-8}$	$4.3 \times 10^{-7}$
石英フィルター [mol]	$4.5 \times 10^{-6}$	$4.6 \times 10^{-7}$	$3.7 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$2.9 \times 10^{-7}$	$3.1 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-7}$
ガス吸収液 [mol]	$1.2 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-8}$
全放出量 [mol]	$2.3 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.52	0.26	0.90
LPF [-]	0.014	0.014	0.016

表 5.6 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-2、温度一定区間 400℃、滞留時間 20 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.5 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$3.8 \times 10^{-7}$	$4.6 \times 10^{-8}$	$2.6 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$5.6 \times 10^{-7}$	$4.3 \times 10^{-8}$	$4.1 \times 10^{-7}$
石英フィルター [mol]	$7.2 \times 10^{-6}$	$7.1 \times 10^{-7}$	$6.4 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$4.7 \times 10^{-7}$	$4.9 \times 10^{-8}$	$4.2 \times 10^{-7}$
ガス吸収液 [mol]	$2.8 \times 10^{-8}$	$2.1 \times 10^{-9}$	$2.9 \times 10^{-8}$
全放出量 [mol]	$2.4 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.53	0.25	0.99
LPF [-]	0.021	0.021	0.022

表 5.7 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-3、温度一定区間 400℃、滞留時間 40 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.3 \times 10^{-5}$	$9.6 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$8.6 \times 10^{-7}$	$8.8 \times 10^{-8}$	$6.8 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$1.4 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-6}$
石英フィルター [mol]	$6.5 \times 10^{-6}$	$6.8 \times 10^{-7}$	$5.8 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$1.1 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-7}$
ガス吸収液 [mol]	$3.5 \times 10^{-8}$	$2.7 \times 10^{-9}$	$3.2 \times 10^{-8}$
全放出量 [mol]	$2.2 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.51	0.24	0.97
LPF [-]	$7.0 \times 10^{-3}$	$6.5 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-3}$

表 5.8 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-4、温度一定区間 300℃、滞留時間 10 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.4 \times 10^{-5}$	$9.6 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$2.8 \times 10^{-7}$	$3.0 \times 10^{-8}$	$2.1 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-6}$
石英フィルター [mol]	$5.9 \times 10^{-6}$	$6.6 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$1.5 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-7}$
ガス吸収液 [mol]	$4.9 \times 10^{-8}$	$5.2 \times 10^{-9}$	$5.0 \times 10^{-8}$
全放出量 [mol]	$2.2 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.51	0.25	0.99
LPF [-]	$8.9 \times 10^{-3}$	$8.7 \times 10^{-3}$	$9.2 \times 10^{-3}$



表 5.9 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-5、温度一定区間 300°C、滞留時間 20 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.2 \times 10^{-5}$	$9.4 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$3.7 \times 10^{-7}$	$4.3 \times 10^{-8}$	$2.6 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$1.7 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-6}$
石英フィルター [mol]	$6.9 \times 10^{-6}$	$7.6 \times 10^{-7}$	$5.9 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$5.9 \times 10^{-8}$	$6.0 \times 10^{-9}$	$5.3 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$1.4 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-9}$	$1.4 \times 10^{-8}$
全放出量 [mol]	$2.2 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.51	0.25	0.94
LPF [-]	$3.4 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-3}$

表 5.10 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-6、温度一定区間 300°C、滞留時間 40 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.4 \times 10^{-5}$	$9.8 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$6.5 \times 10^{-8}$	$7.0 \times 10^{-9}$	$4.8 \times 10^{-8}$
温度勾配区間 [mol]	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$1.6 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-7}$	$9.7 \times 10^{-7}$
石英フィルター [mol]	$8.2 \times 10^{-6}$	$8.7 \times 10^{-7}$	$6.9 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$7.1 \times 10^{-8}$	$7.3 \times 10^{-9}$	$6.2 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$2.4 \times 10^{-8}$	$1.8 \times 10^{-9}$	$2.2 \times 10^{-8}$
全放出量 [mol]	$2.3 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.51	0.25	0.95
LPF [-]	$4.2 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$	$4.4 \times 10^{-3}$

表 5.11 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-7、温度一定区間 200°C、滞留時間 10 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.4 \times 10^{-5}$	$9.6 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$3.9 \times 10^{-7}$	$4.3 \times 10^{-8}$	$2.8 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$5.3 \times 10^{-7}$	$5.7 \times 10^{-8}$	$4.4 \times 10^{-7}$
石英フィルター [mol]	$6.3 \times 10^{-6}$	$6.9 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$6.8 \times 10^{-8}$	$6.8 \times 10^{-9}$	$6.2 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$4.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-9}$	$3.8 \times 10^{-8}$
全放出量 [mol]	$2.3 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.53	0.26	0.96
LPF [-]	$4.7 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$	$5.3 \times 10^{-3}$

表 5.12 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-8、温度一定区間 200°C、滞留時間 20 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.2 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$6.8 \times 10^{-7}$	$7.8 \times 10^{-8}$	$4.6 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.7 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$4.4 \times 10^{-7}$	$4.8 \times 10^{-8}$	$3.6 \times 10^{-7}$
石英フィルター [mol]	$4.1 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^{-7}$	$3.4 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$2.0 \times 10^{-8}$	$2.2 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$4.3 \times 10^{-9}$	$5.4 \times 10^{-10}$	$6.0 \times 10^{-9}$
全放出量 [mol]	$2.2 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.54	0.27	0.96
LPF [-]	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$

表 5.13 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-9、温度一定区間 200°C、滞留時間 40 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.2 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$7.1 \times 10^{-7}$	$8.7 \times 10^{-8}$	$4.8 \times 10^{-7}$
温度勾配区間 [mol]	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$8.0 \times 10^{-7}$	$9.0 \times 10^{-8}$	$6.6 \times 10^{-7}$
石英フィルター [mol]	$4.7 \times 10^{-6}$	$5.3 \times 10^{-7}$	$3.9 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$4.8 \times 10^{-8}$	$5.3 \times 10^{-9}$	$4.1 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$1.4 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-9}$	$1.5 \times 10^{-8}$
全放出量 [mol]	$2.2 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.52	0.27	0.94
LPF [-]	$2.9 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-3}$	$3.3 \times 10^{-3}$

表 5.14 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-10、温度一定区間 100°C、滞留時間 10 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.5 \times 10^{-5}$	$9.9 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$3.1 \times 10^{-8}$	$3.9 \times 10^{-9}$	$1.9 \times 10^{-8}$
温度勾配区間 [mol]	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$1.1 \times 10^{-6}$	$9.7 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-6}$
石英フィルター [mol]	$7.5 \times 10^{-6}$	$7.9 \times 10^{-7}$	$6.9 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$1.7 \times 10^{-8}$	$1.7 \times 10^{-9}$	$1.5 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$4.6 \times 10^{-8}$	$3.4 \times 10^{-9}$	$4.2 \times 10^{-8}$
全放出量 [mol]	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.48	0.23	0.94
LPF [-]	$3.0 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$

表 5.15 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-11、温度一定区間 100℃、滞留時間 20 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.3 \times 10^{-5}$	$9.5 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$9.2 \times 10^{-8}$	$6.9 \times 10^{-9}$	$6.8 \times 10^{-8}$
温度勾配区間 [mol]	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$8.1 \times 10^{-7}$	$8.9 \times 10^{-8}$	$7.2 \times 10^{-7}$
石英フィルター [mol]	$5.3 \times 10^{-6}$	$5.4 \times 10^{-7}$	$4.7 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$1.7 \times 10^{-8}$	$1.7 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$1.8 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-8}$
全放出量 [mol]	$2.0 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.47	0.22	0.92
LPF [-]	$1.7 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-3}$

表 5.16 Cs 等元素の内訳及び LPF (Cs-12、温度一定区間 100℃、滞留時間 40 s)

	Cs	Rb	Re
乾固物試料中 [mol]	$4.5 \times 10^{-5}$	$9.8 \times 10^{-6}$	$2.0 \times 10^{-5}$
試料上流 [mol]	$7.1 \times 10^{-8}$	$8.7 \times 10^{-9}$	$4.5 \times 10^{-8}$
温度勾配区間 [mol]	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-5}$
温度一定区間 [mol]	$1.0 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-7}$	$8.8 \times 10^{-7}$
石英フィルター [mol]	$6.0 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^{-6}$
石英フィルター下流 [mol]	$1.8 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-8}$
ガス吸収液 [mol]	$2.2 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-9}$	$2.0 \times 10^{-8}$
全放出量 [mol]	$2.2 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-5}$
ARF [-]	0.49	0.25	0.90
LPF [-]	$1.9 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$

Cs、Rb、Re の ARF を 12 試験の平均値として算出すると、それぞれ 0.52、0.25、0.95 であった。800℃で Re の全量近くが放出され、同時に Re とほぼ同量の Cs が放出された。加えて一部の Rb も放出され、放出された Cs と Rb のモル比 Cs/Rb は約 10 であった。800℃で大半の Re が放出されたこと及び放出された物質の内訳から、放出物の大半が CsReO<sub>4</sub>、放出物の一部が RbReO<sub>4</sub> であって、これらの化合物が揮発して乾固物から放出されたと考えられる。放出後の CsReO<sub>4</sub> 及び RbReO<sub>4</sub> は温度勾配区間で冷却されこれらの化合物のエアロゾル生成が進み、その後、これらの化合物のエアロゾル等が温度一定区間に導入されたと考えられる。

各元素の LPF を、LPF に対する滞留時間の影響として整理し、図 5.5～図 5.8 に示す。Cs、Rb、Re すべて同様の挙動を示したことから、CsReO<sub>4</sub> 及び RbReO<sub>4</sub> がほぼ同様の挙動を示したと考えられる。温度一定区間 400℃及び 300℃の場合、滞留時間を 40 s まで延長させると LPF が約 10<sup>-2</sup> まで低下する傾向が見られた。200℃の場合、LPF は約 10<sup>-2</sup> 前後であった。100℃の場合、LPF が約 7×10<sup>-3</sup> から約 5×10<sup>-3</sup> までわずかに減少する傾向であっ

た。

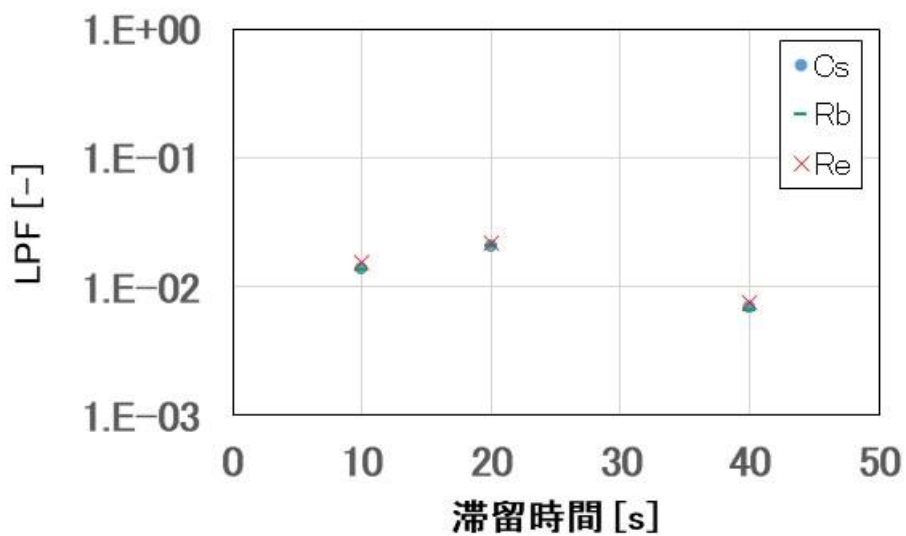


図 5.5 LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 400°C)

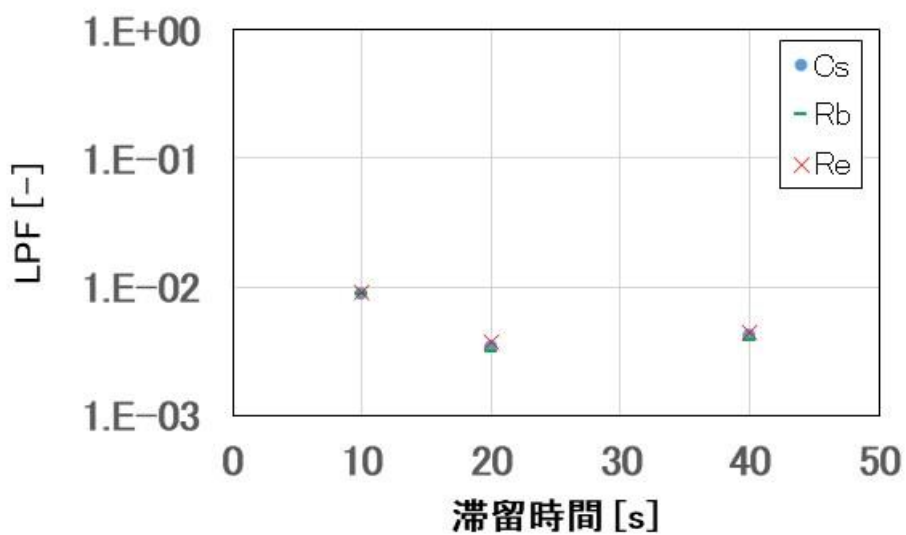


図 5.6 LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 300°C)

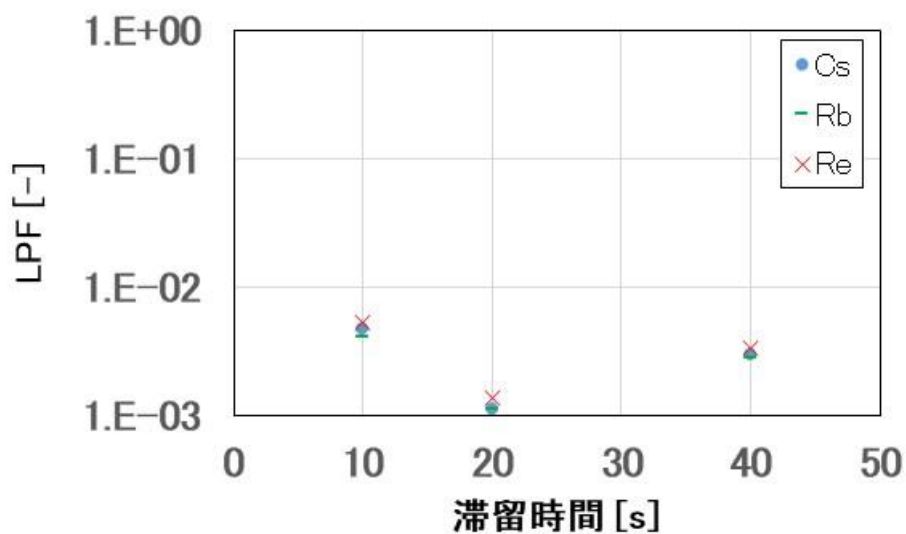


図 5.7 LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 200°C)

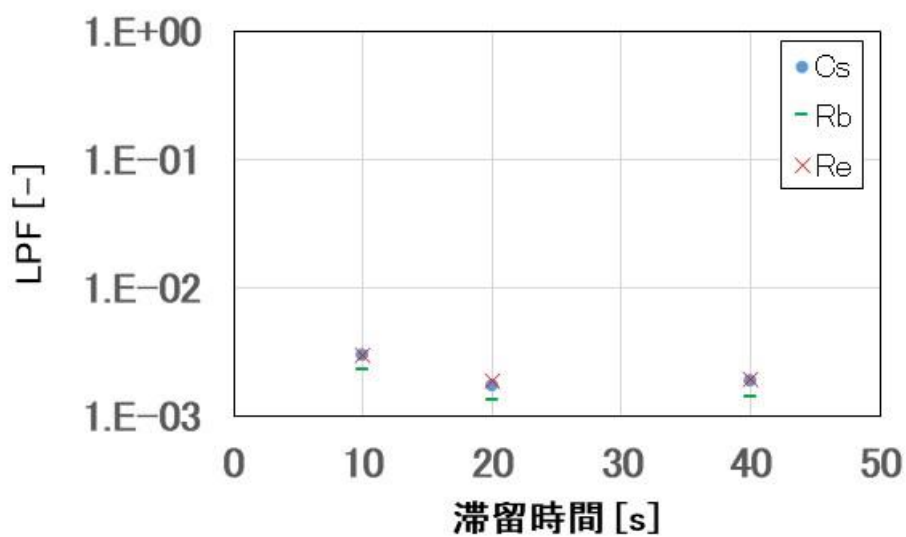


図 5.8 LPF に対する滞留時間の影響 (温度一定区間 100°C)

図 5.9 には図 5.5～図 5.8 を集約した図を示す。温度が高い場合においては、残存するガス状の過レニウム酸塩のエアロゾル化が進行したため、滞留時間が長くなるにつれて LPF が低下したと考えられる。

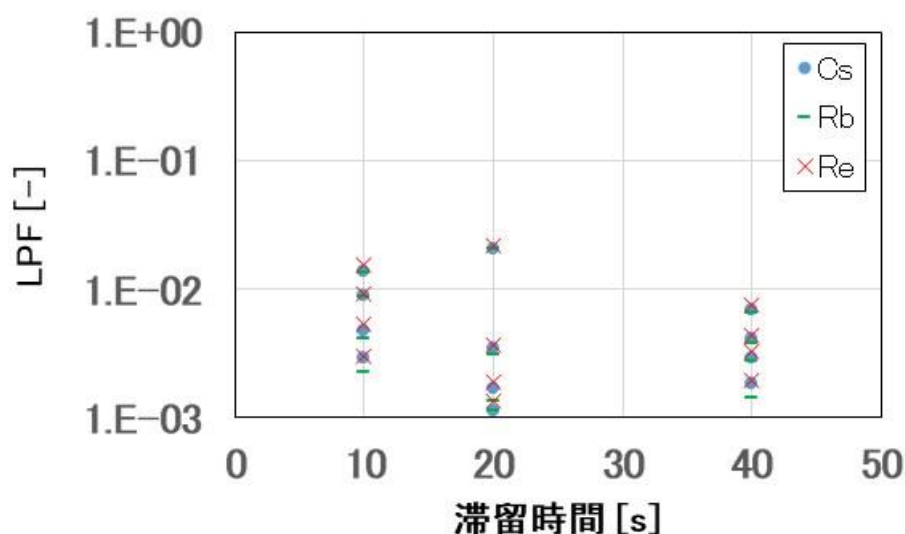


図 5.9 LPF に対する滞留時間の影響

本試験に使用した石英フィルターの捕集効率については、流速 5 cm/s 条件で 99.9% (透過率: 0.1%) との報告がある<sup>8)</sup>。表 5.5~5.16 の各試験結果から石英フィルターでの Cs の透過率を、石英フィルター及び同フィルター下流での合計回収量に対する同フィルター下流での回収量の割合として計算すると、最も粒子化が進むと考えられる 100°C、40 秒 (温度一定区間温度、滞留時間、以下同じ。) の条件で約 0.7%、最もガス状の割合が高いと考えられる 400°C、10 秒の条件で 6.4% となり、報告されている 0.1% よりも高い。一般的に石英フィルターにおける粒子の透過率は流速が遅い方が低くなる (捕集効率は高くなる)。本試験での流速は、1 cm/s であり、既往の報告での流速より低かった。また、この捕集効率は最も透過率が高い粒子径に対して定義されている。本試験では、ガス状の化合物が温度勾配及び一定区間内で短時間に粒子化したものが石英フィルターに捕集されることを考えると、その粒子径は、0.3 μm よりもさらに小さいことが予想される。これらを考慮すると、本試験での石英フィルターにおける粒子の透過率は 0.1% よりもさらに低いと考えられる。これらを踏まえると、本試験において、石英フィルターを透過した化合物の性状をガス状とみなすことは妥当であると考えている。

## (2) TG-DTA 試験

### 1) CsReO<sub>4</sub> 及び RbReO<sub>4</sub> 放出速度導出

620°C 一定、630°C 一定、640°C 一定及び 650°C 一定の熱重量曲線 (以下、TG 曲線という。) をそれぞれ図 5.10、図 5.11、図 5.12 及び図 5.13 に示す。どの TG 曲線も、目的温度到達後、急激に重量が減少し時間経過に伴いほぼ一定の重量を示す結果となった。

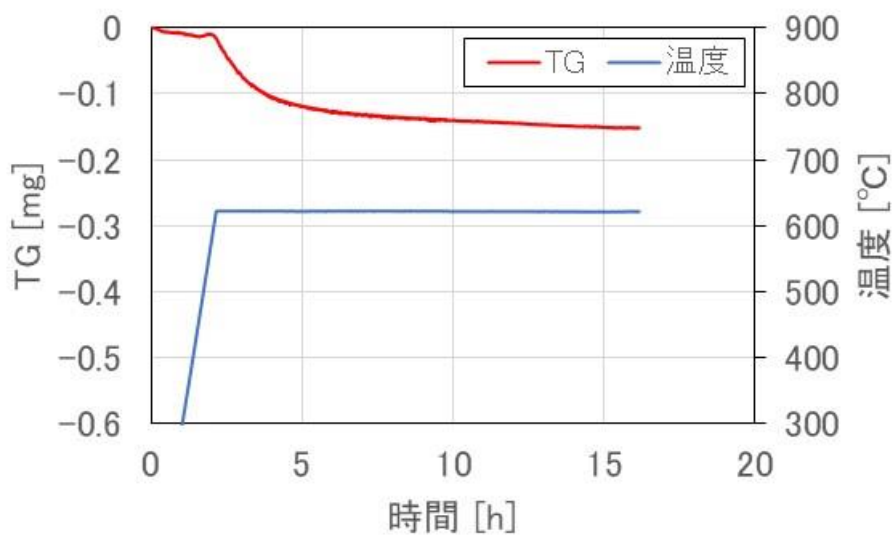


図 5.10 620°C一定での TG 曲線

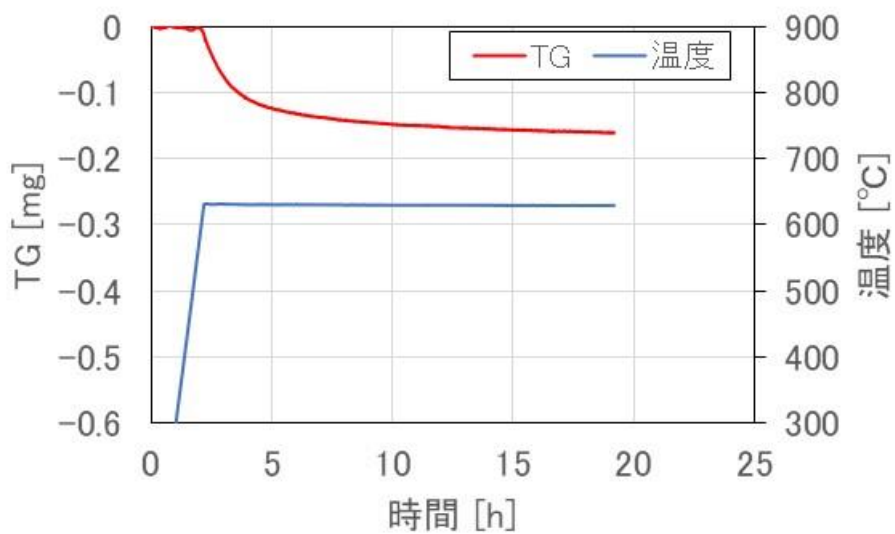


図 5.11 630°C一定での TG 曲線

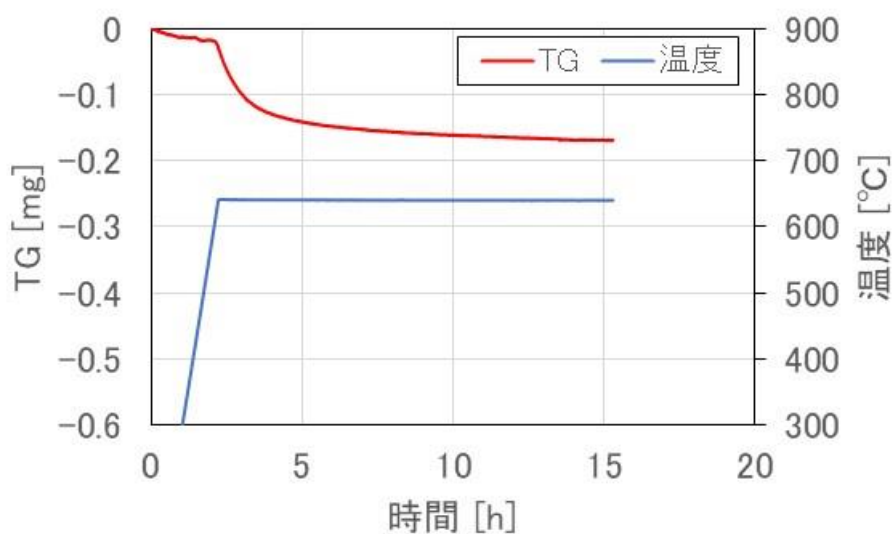


図 5.12 640°C一定での TG 曲線

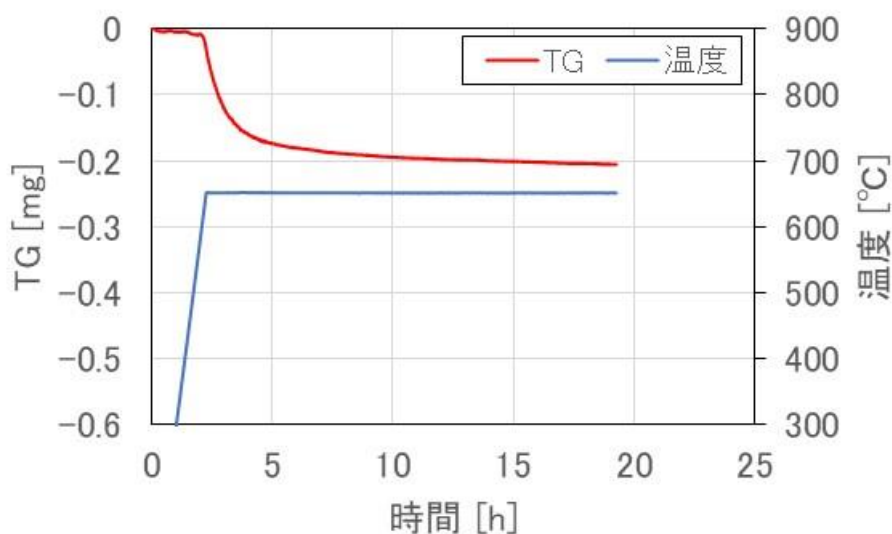


図 5.13 650°C一定での TG 曲線

重量減少量の内訳は、Cs と Rb の放出量のモル比が約 10 であったことから、CsReO<sub>4</sub> と RbReO<sub>4</sub> のモル比も 10 と仮定して算出した。換算すると、CsReO<sub>4</sub> と RbReO<sub>4</sub> の重量比は約 11.4 となり、重量減少の約 92%は CsReO<sub>4</sub> の揮発と考えられる。重量減少量の大半が CsReO<sub>4</sub> によるものであり、且つ CsReO<sub>4</sub> と RbReO<sub>4</sub> の融点が近い<sup>4)</sup>ことから、CsReO<sub>4</sub> と RbReO<sub>4</sub> の重量減少速度が等しいと仮定して CsReO<sub>4</sub> 及び RbReO<sub>4</sub> の重量減少速度を導出することにした。各温度の TG 曲線のうち、目的温度到達後の箇所を微分し、試料容器断面



積で除して重量減少速度を得た。得られた重量減少速度のうち、重量減少速度の最大値を温度に対して整理した。表 5.17 及び図 5.14 に CsReO<sub>4</sub> 及び RbReO<sub>4</sub> の重量減少速度を示す。温度上昇に伴い重量減少速度が増加する結果となった。

表 5.17 CsReO<sub>4</sub> 及び RbReO<sub>4</sub> の重量減少速度

温度 [°C]	重量減少速度 [kg/(m <sup>2</sup> ·s)]
620	2.8 × 10 <sup>-6</sup>
630	3.4 × 10 <sup>-6</sup>
640	3.6 × 10 <sup>-6</sup>
650	5.6 × 10 <sup>-6</sup>

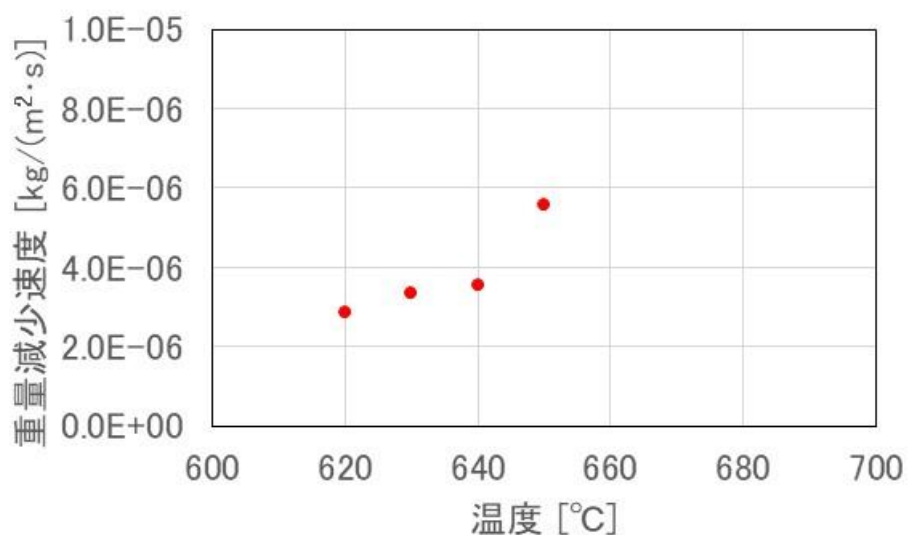


図 5.14 CsReO<sub>4</sub> 及び RbReO<sub>4</sub> の重量減少速度

## 2) Mo の有無による影響

Mo 無添加模擬乾固物および Re 添加模擬乾固物の TG 曲線を図 5.15 に示す。両方とも 600°C~800°C の温度範囲で重量減少が見られた。その後、Re 添加模擬乾固物では 1000°C 近傍から 1300°C にかけて重量減少が発生した。一方で、Mo 無添加模擬乾固物では重量減少が約 900°C から開始する結果となった。

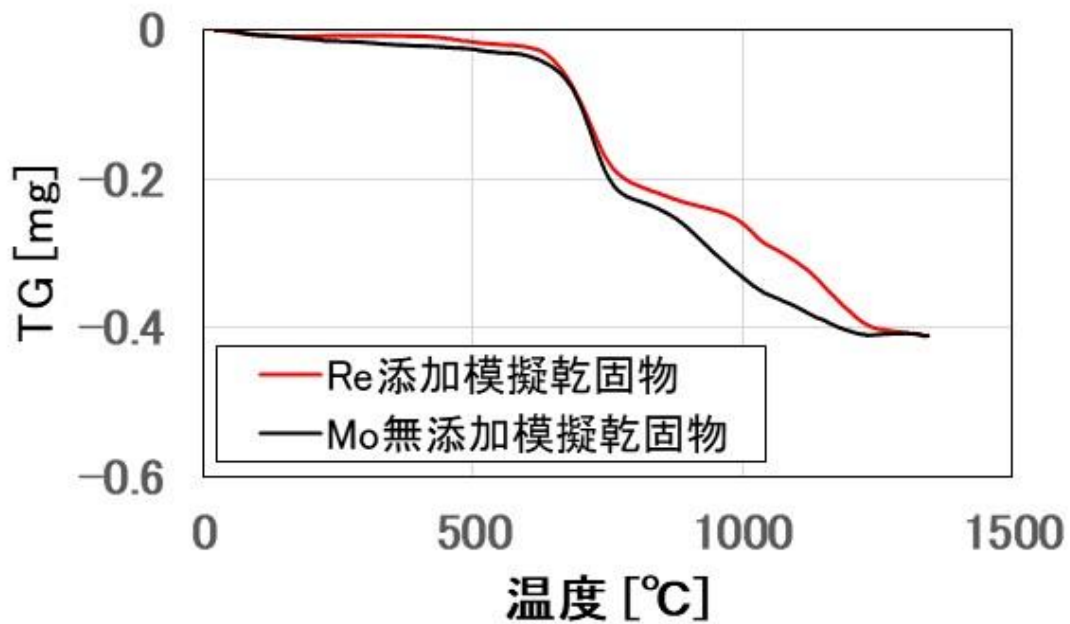


図 5.15 Mo 無添加模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の TG 曲線 (5°C/min)

比較のため、CsNO<sub>3</sub> の TG 曲線を図 5.16 に示す。CsNO<sub>3</sub> 0.25 mg を試料として行い、乾固物と同様に昇温速度 5°C/min、掃気ガス流量 N<sub>2</sub> 300 mL/min とした。この CsNO<sub>3</sub> 試料重量は、廃液乾固物中の Cs が全量 CsNO<sub>3</sub> であると仮定した重量 0.18 mg を目標とした。

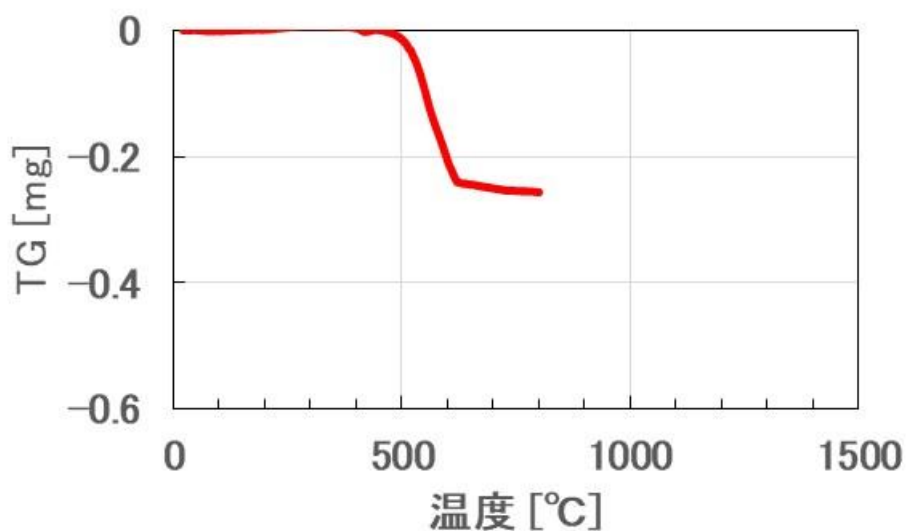


図 5.16 CsNO<sub>3</sub> の TG 曲線 (試料量 0.25 mg、5°C/min、N<sub>2</sub> 300 mL/min)

共存元素が存在しない場合、CsNO<sub>3</sub> は約 500°C から揮発開始し 600°C 前後で全量揮発す

ることを確認した。この CsNO<sub>3</sub> の揮発と思われる重量減少は 0.18 mg 発生すると考えられるものの、Mo 無添加模擬乾固物、Re 添加模擬乾固物の両方ともこの重量減少は発生しなかった。よって、これら乾固物試料からの CsNO<sub>3</sub> の揮発は起きず、乾固物中の Cs の全量は CsNO<sub>3</sub> よりも揮発しにくい化合物として存在すると考えられる。

Mo 無添加模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の結果を比較すると、600℃～800℃の重量減少の傾向はほぼ一致しており、CsReO<sub>4</sub> 及び RbReO<sub>4</sub> の揮発は Mo の有無に関係なく発生したと考えられる。次に、800℃以上の温度範囲に着目すると、Re 添加模擬乾固物では 1000℃付近から Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 及び Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> の揮発を含むと思われる重量減少が発生した。一方、Mo 無添加模擬乾固物は Re 添加模擬乾固物よりも低い温度で Cs を含む化合物等の揮発によると思われる重量減少が発生した。この重量減少の挙動の差が、Mo の有無によって発生したと考えられる。Mo が存在しないことで重量減少が低温側に遷移したということは、Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 及び Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> よりも低温で揮発する化合物が生成されたと考えられる。その候補として、Cs<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> および Cs<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> が考えられる。文献<sup>9)</sup>では Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> および Cs<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の蒸気圧を報告しており、同一の温度での Cs<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の蒸気圧は Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> よりも高い。また、Cs<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> の融点は 810.5℃<sup>10)</sup>であり、Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> の 956℃<sup>11)</sup>よりも約 150℃低い。したがって、Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> より揮発しやすいこれらの化合物が生成したために、重量減少が低温側に遷移したと考えられる。

### 3) 乾固物溶解による化学形の推定

Re 添加模擬乾固物の溶解処理の結果を表 5.18 に示す。

表 5.18 Re 添加模擬乾固物の溶解処理の結果

	溶解量 [mol]		
	水	1 mol/L HNO <sub>3</sub>	5 g/L K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + 0.2 mol/L KOH 溶液
Cs	3.7×10 <sup>-7</sup>	7.6×10 <sup>-9</sup>	0
Rb	1.1×10 <sup>-7</sup>	1.3×10 <sup>-8</sup>	0
Ba	8.6×10 <sup>-8</sup>	1.7×10 <sup>-7</sup>	0
Sr	0	1.5×10 <sup>-7</sup>	0
Zr	0	3.9×10 <sup>-8</sup>	0
Mo	4.0×10 <sup>-7</sup>	4.4×10 <sup>-7</sup>	2.1×10 <sup>-8</sup>

Re 添加模擬乾固物の溶解処理の結果から、800℃時点での化合物を推定した。まず、過レニウム酸塩の大半は揮発したと考えられる。過レニウム酸塩ではない Cs 及び Rb が残り、その化学形は Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 及び Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> と予想<sup>4)</sup>される。これらの塩は水溶性<sup>12)</sup>であるから、Mo の挙動が指標になると考えられる。Mo は Cs 及び Rb よりも濃度が高いため、Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 及び Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> を生成しても余剰があると考えられる。Cs 及び Rb と同様に BaMoO<sub>4</sub> 及び SrMoO<sub>4</sub> も生成された可能性を考え、以下の式(3)で整理することにした。

$$(DR_{Mo}) = \frac{(\frac{1}{2} \times \text{金属イオン A の価数} \times \text{金属 A の溶解量})}{(\text{Mo の溶解量})} \quad (3)$$

DR<sub>Mo</sub>を図 5.17 に整理した。DR<sub>Mo</sub>は、モリブデン酸塩を形成した可能性のある元素を対象に、ある元素の溶解量がすべてモリブデン酸塩由来と仮定した Mo の溶解量との比である。候補をすべて足し合わせて 1 であれば、それらの元素はモリブデン酸塩であったといえる。Cs、Rb、Ba、Sr 及び Zr の DR<sub>Mo</sub> を足し合わせたところ、水では 0.93、1 mol/L HNO<sub>3</sub> では 0.95 となり、1 に近い値が得られた。水の場合の内訳に着目すると、Cs による寄与が約半分である。残りは Ba、Rb 及び Sr であった。1 mol/L HNO<sub>3</sub> では、Cs 及び Rb の寄与は非常に小さく、Ba、Sr 及び Zr の寄与が大半であった。これは、Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 及び Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> だけでなく、BaMoO<sub>4</sub> 及び SrMoO<sub>4</sub> も生成された可能性を示している。まず、Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 及び Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> は水溶性であるから、Cs 及び Rb は水に多く溶解すると予想される。これは、水で Cs 及び Rb の大半が溶解し 1 mol/L HNO<sub>3</sub> でのこれらの溶解量が非常に少ない結果と整合する。次に、BaMoO<sub>4</sub> 及び SrMoO<sub>4</sub> に着目すると、これらは水に対して難溶性であるが、HNO<sub>3</sub> に対しては溶解する。この性質は、Ba 及び Sr が水であまり溶解せず、1 mol/L HNO<sub>3</sub> での溶解量が大半である結果と整合する。また、既往の研究<sup>5)</sup>で、加熱した模擬乾固物に注水した後の水溶液を分析した報告がある。600℃まで加熱した乾固物の場合は Ba が溶解しない一方、400℃まで加熱した乾固物の場合は Ba が溶解していることも報告しており<sup>5)</sup>、400℃以上で水に難溶性の BaMoO<sub>4</sub> が生成される反応が進行したと考えると整合する。したがって、800℃となった Re 添加模擬乾固物中に存在する化合物として、Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、BaMoO<sub>4</sub>、SrMoO<sub>4</sub> 及び ZrMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub> が考えられる。

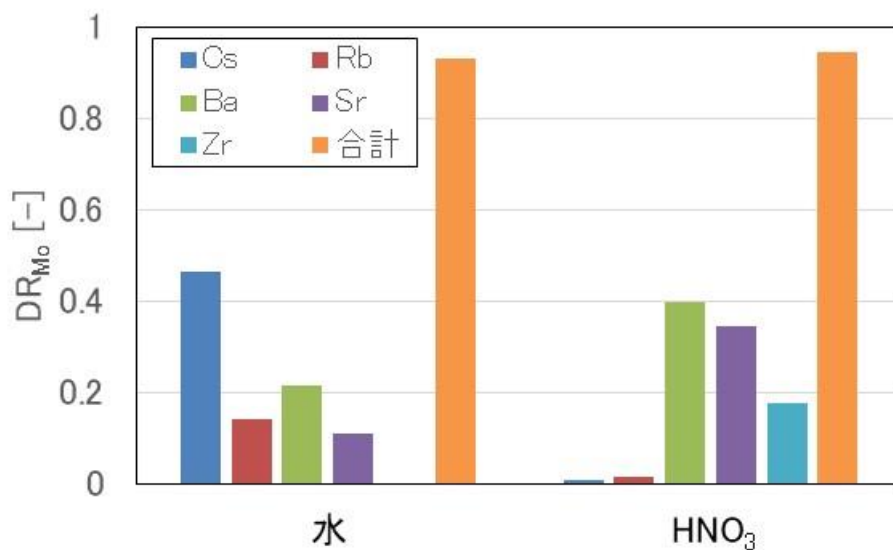


図 5.17 各元素の DR<sub>Mo</sub>

### 5.3. 乾固物温度解析モデルの整備

#### 5.3.1 概要

既往の研究で整備した乾固物温度挙動解析モデルの精度向上に加え、乾固物の温度変化挙動をより定量的に評価するために必要な事項を整理するとともに、適用可能な解析モデルの調査・検討を行うことが重要となる。令和 3 年度に乾固物の温度変化挙動をより定量的に評価するために必要な事項の整理と適用可能な解析モデルの調査・検討を実施した。<sup>4)</sup> 課題として、報告されている乾固物物性値は 400°C までのものであり、より高い温度まで加熱した場合の物性値が必要となること、解析モデル体系が乾固物及び乾固物に接する貯槽壁面のみで簡易的なモデルであることが挙げられている。この報告を踏まえ、以下の項目について整備を進めた。

- ・ 乾固物の物性値の取得
- ・ 解析モデル体系の改良及び予備解析

#### 5.3.2 乾固物の物性値の取得

乾固物温度解析モデルの適用温度範囲をより高温側に拡張するため、既往の 400°C よりも高温の 550°C まで加熱した乾固物の物性値（真密度、比熱容量、熱拡散率）を取得することにした。

##### 5.3.2.1 試料

測定試料として、模擬廃液及び Re 添加模擬廃液を使用した。模擬廃液は、Re が添加されていない点を除き、Re 添加模擬廃液と同様の組成である。これらの廃液を電気炉で加熱処理し乾固物試料とした。この際、Cs 等の揮発が起きず硝酸塩の脱硝反応が概ね完了したと報告<sup>4)</sup>されている 550°C まで 5°C/min で加熱し、550°C を 1 時間保持した。加熱終了後、乾固物試料はアルミナ乳鉢で粉碎し均一に攪拌し粉末試料とした。

なお、比熱容量及び熱拡散率の測定では測定中に試料温度を上昇させるため、加熱による重量変化が発生しない温度範囲を確認する必要がある。この確認のため、粉末試料の TG-DTA を 550°C まで行ったところ、重量変化は初期重量の 1% 以内に収まった。よって、比熱容量及び熱拡散率の測定は 550°C まで行うことにした。

真密度及び比熱容量の測定では粉末試料を使用した。一方、熱拡散率の測定には粉末試料を成形した円板試料（直径 10 mm、厚み 2 mm）を使用した。測定試料の成形には、International Crystal Laboratories 社製の 10mm φ の KBr 錠剤成形器及び油圧プレスを用いた。粉末試料を約 0.5g 分取し、錠剤成形器のベースダイアメータで挟み、錠剤成形器内の空気を真空ポンプで吸引しながら、荷重をかけ 5 分間プレスした。

##### 5.3.2.2 測定装置

真密度は島津製作所・マイクロメリテック社製乾式密度計アキュピック II 1340、比熱容

量は真空理工製断熱型比熱測定装置 SH-3000M、熱拡散率は真空理工製レーザーフラッシュ熱定数測定装置 TC-3000 を使用した。

### 5.3.2.3 測定方法

真密度は He 雰囲気下での定容積膨張法<sup>7)</sup>により取得した。まず、重量を測定した試料を測定装置に装填し、乾固物試料の体積を測定した。測定重量と測定体積の商として真密度を得た。

比熱容量は Ar 雰囲気下において断熱法<sup>5)</sup>で取得した。重量を測定した試料を測定装置に装填し、測定を開始した。

熱拡散率は Ar 雰囲気下でレーザーフラッシュ法<sup>5)</sup>により取得した。測定温度まで加熱し、測定温度を 30 分間維持してから測定を行った。

### 5.3.2.4 測定条件

各物性値の測定条件を表 5.19 に示す。

表 5.19 各物性値の測定条件

物性値	試料	測定時試料温度 [°C]	測定雰囲気
真密度	模擬乾固物	20	He
	Re 添加模擬乾固物		
比熱容量	模擬乾固物	30~550	Ar
	Re 添加模擬乾固物	30~550	
熱拡散率	模擬乾固物	150	Ar
		270	
		400	
		550	
	Re 添加模擬乾固物	150	
		270	
		400	
		550	

### 5.3.2.5 測定結果

#### (1) 真密度

真密度の測定結果を表 5.20 および図 5.18 に示す。模擬乾固物の真密度は  $5.36 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、Re 添加模擬乾固物の真密度は  $5.59 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  であった。Re 添加模擬乾固物の方がわずかに大きい結果となった理由は、Re を添加することで過レニウム酸塩が生成しその全量が残存したためと考えられる。

この測定で得られた真密度を既往の結果<sup>5)</sup>と比較すると、図 5.18 に示すように 400°C~

550℃での真密度の増加は比較的小さい。増加量が小さい原因として、ランタノイド元素硝酸塩の残存分が完全に分解したことが考えられる。したがって、密度の変化も270℃～400℃での変化に比べると小さくなったと考えられる。

表 5.20 乾固物の真密度<sup>5)</sup>

測定温度 [°C]	真密度 $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	
	模擬乾固物	Re 添加模擬乾固物
150	$3.25 \times 10^3$	-
270	$3.60 \times 10^3$	-
400	$4.97 \times 10^3$	-
550	$5.36 \times 10^3$	$5.59 \times 10^3$

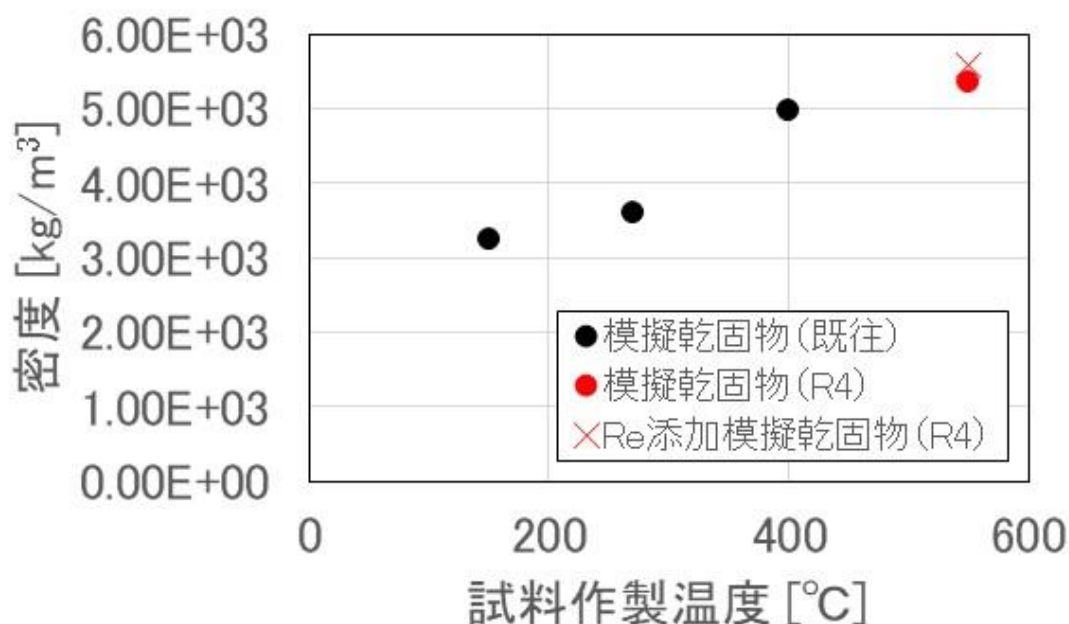


図 5.18 模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の真密度<sup>5)</sup>

(2) 比熱容量

模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の比熱容量を表 5.21 及び図 5.19 に示す。Re の添加の有無による比熱容量の増減の幅は、模擬乾固物の値を基準として±3%であった。5.3.3 の乾固物温度解析には 550℃での模擬乾固物の測定値を使用した。

表 5.21 模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の比熱容量

測定温度 [°C]	比熱容量 $C_p$ [J/(kg·K)]	
	模擬乾固物	Re 添加模擬乾固物
30	410	424
80	440	447
150	480	485
210	518	520
270	548	539
300	551	539
350	554	539
400	556	539
450	557	539
500	558	540
550	559	540



図 5.19 模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の比熱容量

### 3) 熱拡散率

模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の熱拡散率を表 5.22 及び図 5.20 に示す。Re の添加により熱拡散率は減少する傾向を示し、最大で-19%であった。5.3.3 の乾固物温度解析には模擬乾固物の 550°C の測定値を使用した。



表 5.22 模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の熱拡散率

測定温度 [°C]	熱拡散率 $\alpha$ [m <sup>2</sup> /s]	
	模擬乾固物	Re 添加模擬乾固物
150	$1.34 \times 10^{-7}$	$1.14 \times 10^{-7}$
270	$1.33 \times 10^{-7}$	$1.10 \times 10^{-7}$
400	$1.38 \times 10^{-7}$	$1.12 \times 10^{-7}$
550	$1.48 \times 10^{-7}$	$1.25 \times 10^{-7}$

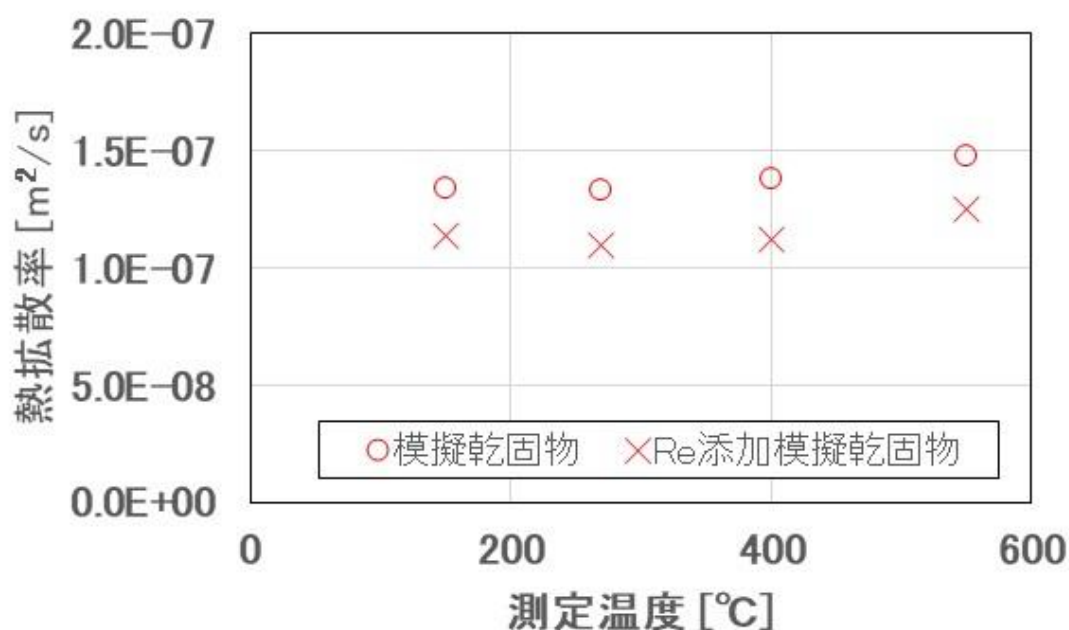


図 5.20 模擬乾固物及び Re 添加模擬乾固物の熱拡散率

### 5.3.3 乾固物温度解析モデルの改良

#### 5.3.3.1 物性値の更新

5.3.2 で得られた物性値を解析モデルに反映するため、これらを温度の関数として整理した。

##### (1) 密度及び比熱容量

実廃液乾固物の温度上昇時においても、乾固物に含まれる硝酸塩の熱分解が起こると予想される。この熱分解に伴い乾固物内に空隙が生成すると考えられる。空隙が存在する場合、見かけの熱容量( $C_{p\rho}$ )<sub>e</sub> は固体部分及び気体部分の熱容量  $C_{p\rho}$  を使用して以下のように表される。<sup>13)</sup>

$$(C_p\rho)_e = (1 - \varepsilon)(C_p\rho)_s + \varepsilon(C_p\rho)_g \quad (4)$$

空隙率が極端に高くはなく、且つ気体部分の  $C_p\rho$ が固体部分に比べて無視できるほど小さい場合、以下のように簡略化できる。

$$(C_p\rho)_e = (1 - \varepsilon)(C_p\rho)_s \quad (5)$$

見かけ密度 $\rho_a$ は以下の式で表される。

$$\rho_a = (1 - \varepsilon)\rho_s \quad (6)$$

整理すると、

$$(C_p\rho)_e = \rho_a(C_p)_s \quad (7)$$

となり、必要な物性値は、 $\rho_a$ 及び固体部分の比熱容量であることがわかる。したがって、乾固物の $\rho_a$ 及び乾固物の比熱容量を温度の関数として整理することにした。

見かけ密度 $\rho_a$ を乾固物に関する測定値を基に得ることにした。まず、単位体積当りの模擬廃液から生成される模擬乾固物の重量  $m_w$  [kg/m<sup>3</sup>HLLW] を計算した。なお、この  $m_w$  は、物性値測定用の試料を作製した際の初期模擬廃液体積及び作製後の乾固物重量から計算した。表 5.23 及び図 5.21 に模擬乾固物の  $m_w$  を示す。次に、真密度と  $m_w$  から、単位体積当りの模擬廃液から生成される模擬乾固物の体積  $v_w$  [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>HLLW] を計算した。 $v_w$  も表 5.23 に示す。

表 5.23 模擬乾固物の真密度、 $m_w$  及び  $v_w$

	試料作製温度 [°C]			
	150	270	400	550
真密度 $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	3.25×10 <sup>3</sup>	3.60×10 <sup>3</sup>	4.97×10 <sup>3</sup>	5.36×10 <sup>3</sup>
$m_w$ [kg/m <sup>3</sup> HLLW]	223	203	152	149
$v_w$ [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> HLLW]	6.86×10 <sup>-2</sup>	5.64×10 <sup>-2</sup>	3.05×10 <sup>-2</sup>	2.78×10 <sup>-2</sup>

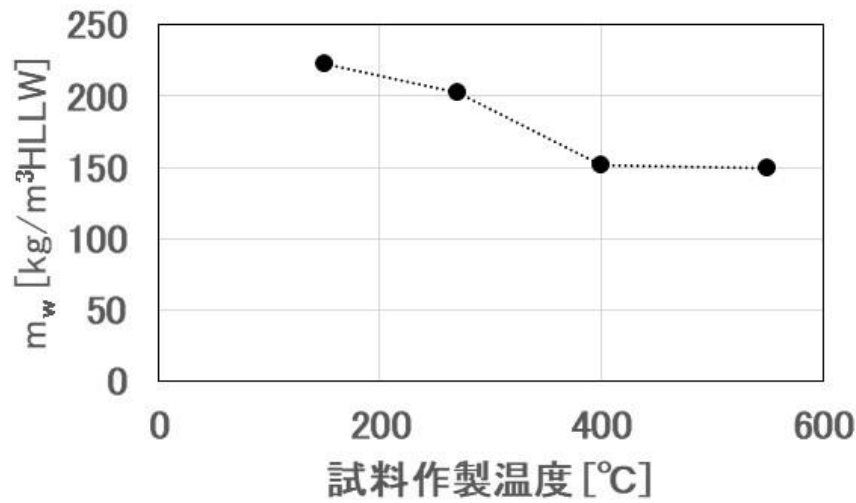


図 5.21 模擬乾固物の  $m_w$

次に、150°Cの乾固物を初期状態とし、初期状態は空隙を含まないと仮定した。温度上昇に伴い硝酸塩の熱分解が発生すると予想される。この時、乾固物内に空隙が生成されると考えられる。そこで、温度上昇に伴う体積の減少分は乾固物内の空隙になったと仮定した。言い換えると、乾固物全体の体積は変動しないと仮定した。空隙率 $\varepsilon(T)$ で表すと、

$$\varepsilon(T) = \frac{V_{ini} - V(T)}{V_{ini}} \quad (8)$$

となる。初期体積  $V_{ini}$  から温度  $T$  における固体部分の体積  $V(T)$  を差し引くと空隙の体積となり、空隙の体積と  $V_{ini}$  の商が $\varepsilon(T)$ である。 $V_{ini}$  とは、150°Cでの乾固物体積であるから、貯槽中の廃液体積を 120 m<sup>3</sup> と仮定するなら、 $v_w$  の定義から、

$$V_{ini} = 120v_{w150} = 120 \frac{m_w(150)}{\rho(150)} \quad (9)$$

と表せる。 $V(T)$  も同様に、

$$V(T) = 120v_w(T) = 120 \frac{m_w(T)}{\rho(T)} \quad (10)$$

となる。(6)式、(8)式～(10)式を整理して、

$$\rho_a(T) = \frac{\rho(150)}{m_w(150)} m_w(T) \quad (5.11)$$

が得られる。 $m_w(T)$ は図 5.21 の点線であり、各点の間を線形近似して得られた式とした。

比熱容量を温度の関数として整理し、 $C_p(T)$ を得ることとした。図 5.22 に既往の比熱容量の測定値<sup>5)</sup>及び 550°C 作製乾固物の比熱容量を示す。既往の比熱容量の測定値を以下の式<sup>14)</sup>で近似し、各乾固物の作製温度まで外挿して 150°C、270°C 及び 400°C での比熱容量を計算した。

$$C_p = A + BT + C/T^2 \quad (12)$$

150°C、270°C、400°C 及び 550°C での比熱容量の値を使い、各点の間を直線近似し、 $C_p(T)$ を得た。

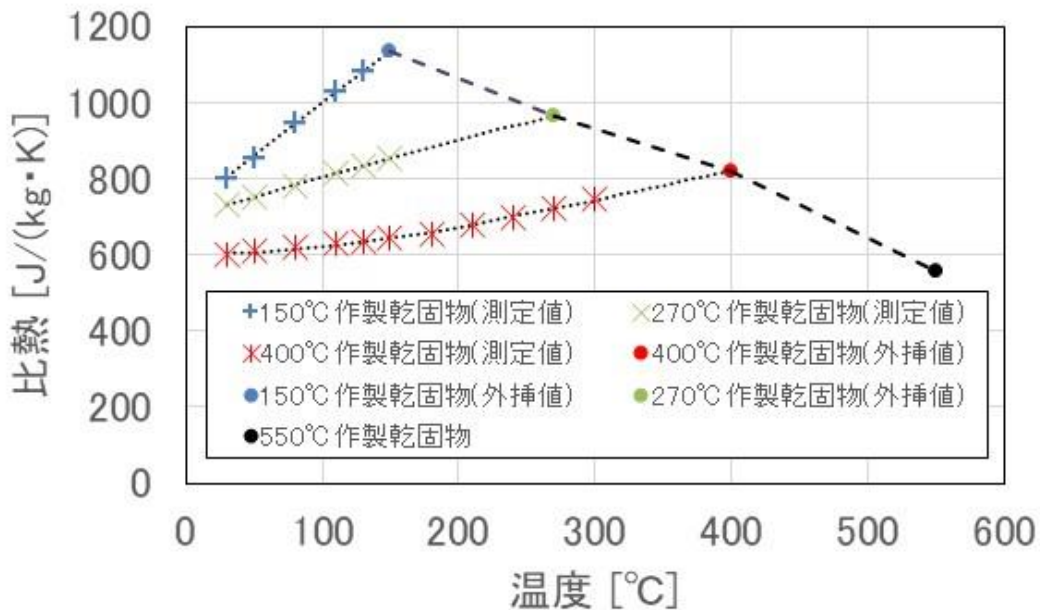


図 5.22 模擬乾固物の比熱容量<sup>5)</sup>

## (2) 熱伝導率

(1)で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熱伝導率を以下の式<sup>11)</sup>で導出した。

$$\lambda = \alpha \rho_a C_p \quad (13)$$

導出した模擬乾固物の熱伝導率を表 5.24 及び図 5.23 に示す。図 5.23 に模擬乾固物の熱伝導率の文献値<sup>15)</sup>も示す。導出した熱伝導率は仮定を含む計算値であるものの、文献値の 150℃～600℃の減少傾向と似た傾向を示しており、実測値に近い値が得られたものと考えられる。

表 5.24 模擬乾固物の熱伝導率

温度 [°C]	熱伝導率 $\lambda$ [W/(m·K)]
150	0.458
270	0.374
400	0.267
550	0.181

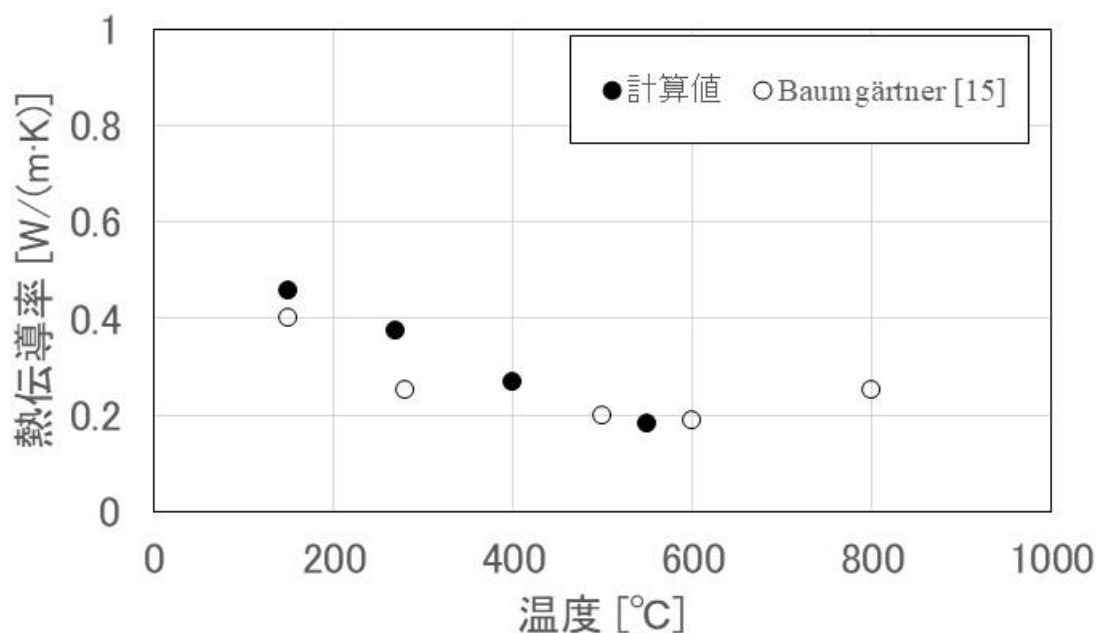


図 5.23 模擬乾固物の熱伝導率<sup>15)</sup>

### 5.3.3.2 解析モデル体系の改良

図 5.24 に既往の解析モデルの体系を示す。高レベル濃縮廃液乾固物及び乾固物に接する貯槽壁面 (SUS304) で構成された体系である。実貯槽の高さは数 m であるから、貯槽壁面及び貯槽内の空間を考慮する必要がある。加えて、貯槽はコンクリート製のセル (貯槽セル) 内に設置されているから、貯槽から貯槽セル壁までの空間及び貯槽セル壁内部まで伝熱解析には必要と考えられる。したがって、解析モデルの体系に構造物を追加することにした。改良後の体系の概要図を図 5.25 に示す。まず、貯槽高さは 4 m とした。貯槽セル内部の空

間は 9.0 m×9.0 m×7.5 m とした。貯槽セル壁は厚み 2 m とした。

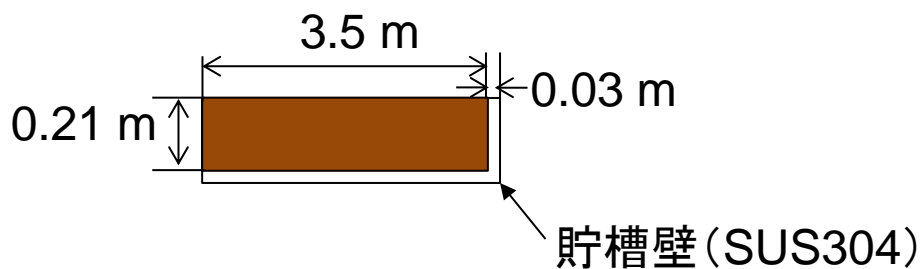


図 5.24 既往の解析モデルの体系

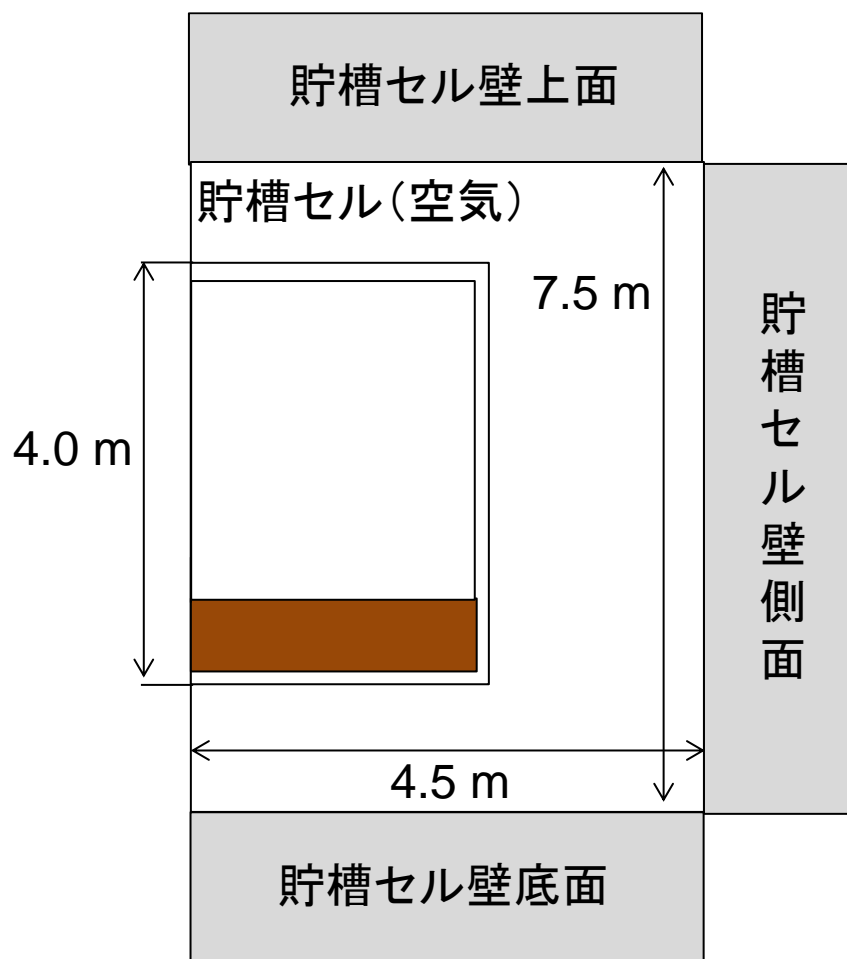


図 5.25 改良後の解析モデル体系の概要図

### 5.3.3.3 解析モデルの設定

平成 31 年度事業<sup>5)</sup>で行った伝熱解析では、鉛直方向 2 次元円筒座標系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。このモデルは、乾固物及び乾固物周囲の貯槽のモデルであって、その概要を図 5.26 に示す。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 軸は貯槽底面に設定した。

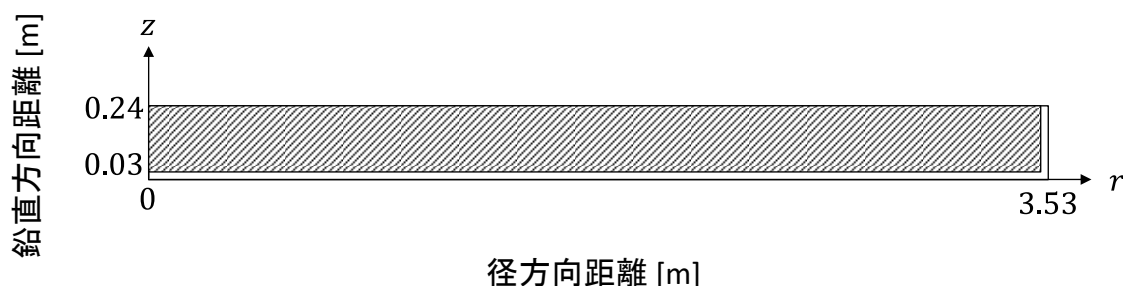


図 5.26 乾固物及び乾固物近傍の貯槽の概要  
(斜線部は乾固物、白色部は SUS304 製貯槽を示す)

乾固物部分の形状は以下の考え方から決定した。廃液 120 m<sup>3</sup> が内径 7.0 m の貯槽に保管されているものと仮定した。体積 120 m<sup>3</sup> の模擬廃液が 150°C で乾固した場合には、乾固物体積は  $v_w$  を用いて 8.2 m<sup>3</sup> となる。よって、乾固物高さは 0.21 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 製貯槽壁を想定した。廃液の発熱密度 5.0 W/L とした場合、廃液の発熱量が  $6.0 \times 10^5$  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  $7.3 \times 10^4$  W/m<sup>3</sup> となる。  $\Delta z = \Delta r = 0.01$  m とし、鉛直方向を 24 分割、径方向を 353 分割した。

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。

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q_{decay} + Q_{react} \quad (14)$$

$C_p$  [J/(kg·K)] : 比熱

$Q_{decay}$  [W/m<sup>3</sup>] : 乾固物の発熱密度

$Q_{react}$  [W/m<sup>3</sup>] : 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

$\lambda$  [W/(m·K)] : 熱伝導率

$\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] : 密度

なお、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<sup>6)</sup>で使用した方法と同様とした。

貯槽セル壁は上面、側面、底面すべて 1 次元の熱伝導とし、計算を行った。貯槽セル壁は  $\Delta x = 0.1 \text{ m}$  とし、20 分割した。

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (15)$$

貯槽上面、乾固物に接していない貯槽側面、貯槽内ガス、貯槽セル内ガスは熱構造体としてそれぞれの内部での熱伝導は考慮しないものとした。よって、貯槽上面及び乾固物に接していない貯槽側面は、以下の式のとおり、自然対流熱伝達及び輻射によって発生した熱収支から温度変化  $\Delta T$  を計算した。

$$C_p \rho V \Delta T = (Q_{conv} + Q_{rad}) \Delta t \quad (16)$$

$V[\text{m}^3]$ ：体積

$Q_{conv} [\text{W}]$ ：自然対流熱伝達により受け取った熱量

$Q_{rad} [\text{W}]$ ：輻射により受け取った熱量

貯槽内ガス、貯槽セル内ガスは(16)式のうち、自然対流熱伝達の熱収支のみとなる。温度上昇に伴いガス体積は増加すると予想されるが、それぞれ排気系と接続していることから、体積増加分は排気系に向かうと仮定した。言い換えると、貯槽内ガス及び貯槽セル内ガスの体積は一定、圧力は 1 atm 一定と仮定した。

SUS304 の物性値は平成 31 年度事業<sup>5)</sup>で使用した値を使用した。

コンクリートの物性値は温度依存性がないものと仮定し、密度  $2300 \text{ kg/m}^3$ 、比熱容量  $8.8 \times 10^2 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ 、熱伝導率  $1.6 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ を使用した<sup>16)</sup>。

空気の物性値は常圧における空気の物性値を使用した<sup>17)</sup>。

#### 5.3.3.4 初期条件

乾固物温度及び乾固物近傍の貯槽の温度を  $150^\circ\text{C}$  に設定した。

既往の研究<sup>18)</sup>において乾固前後での廃液貯槽セル気相部温度が約  $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  と計算されており、この温度を参考にして、最外部を除く貯槽セル壁、貯槽上面、貯槽側面、貯槽内部ガス及び貯槽セル内部ガスの温度を  $100^\circ\text{C}$  に設定した。貯槽セル壁最外部は  $30^\circ\text{C}$  一定とした。



### 5.3.3.5 境界条件

貯槽セル壁最外部を除き、物体表面では自然対流熱伝達及び輻射を考慮した。図 5.27 に考慮する伝熱機構の概要を示す。

自然対流は空気によるものとし、貯槽内部は貯槽内ガスと乾固物上面、貯槽側面及び貯槽上面との間で考慮した。貯槽セル内部は貯槽セル内ガスと貯槽セル上面、貯槽セル側面、貯槽セル底面、貯槽上面、貯槽側面及び貯槽底面との間で考慮した。

輻射については、固体の面の間で行われるものとし、気体は関わらないと仮定した。よって、貯槽内部は乾固物上面、貯槽側面及び貯槽上面の間で行われるものとした。貯槽内は内径 7.0 m、内高 3.73 m の円筒と仮定し、形態係数を計算した。 $F_{ij}$  は面  $i$  から面  $j$  への輻射の場合の形態係数である。ここでは、乾固物上面を面 1、貯槽上面の内側を面 2、貯槽側面の内側を面 3 とした。 $F_{12} = F_{21} = 0.360$ 、 $F_{13} = F_{23} = 0.640$ 、 $F_{31} = F_{32} = 0.267$ 、 $F_{33} = 0.466$  であった。

一方、貯槽セル内部は、貯槽セル上面と貯槽上面、貯槽セル側面と貯槽側面、貯槽セル底面と貯槽底面との間で行われるものと簡略化した。

なお、乾固物、貯槽壁面及び貯槽セル壁面の輻射率が不明であることを踏まえ、すべて黒体（輻射率 $\epsilon_{\text{rad}} = 1$ ）と仮定した。

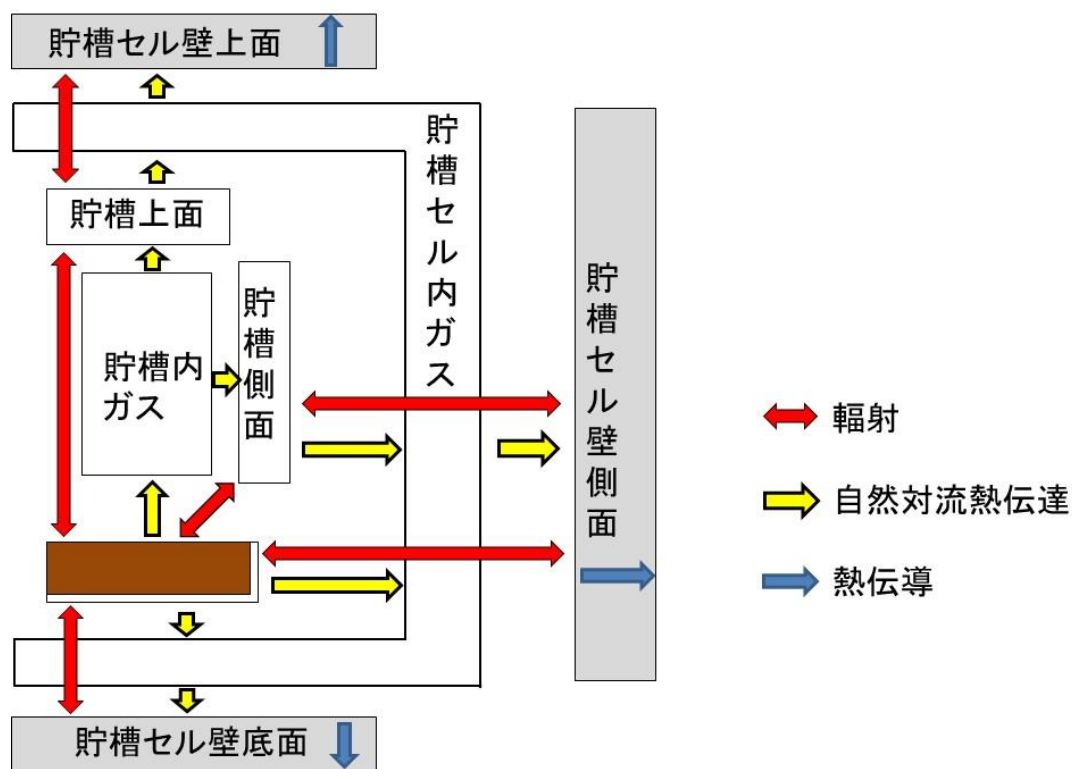


図 5.27 考慮する伝熱機構の概要

(1) 乾固物及び乾固物近傍の貯槽壁

各箇所での境界条件を示す。

$\phi$  方向の温度変化なし

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} = 0 \quad (17)$$

径方向中心( $i = 0$ )

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (18)$$

異種固体境界<sup>5)</sup> ( $0 \leq i \leq 350, k = 3$ )

$$-\lambda_A \left( \frac{\partial T_A}{\partial z} \right)_{z=3\Delta z} = -\lambda_B \left( \frac{\partial T_B}{\partial z} \right)_{z=3\Delta z} \quad (19)$$

$$T_{A_{z=3\Delta z}} = T_{B_{z=3\Delta z}} \quad (20)$$

異種固体境界( $i = 350, 3 \leq k \leq 24$ )

$$-\lambda_A \left( \frac{\partial T_A}{\partial r} \right)_{r=350\Delta r} = -\lambda_B \left( \frac{\partial T_B}{\partial r} \right)_{r=350\Delta r} \quad (21)$$

$$T_{A_{r=350\Delta r}} = T_{B_{r=350\Delta r}} \quad (22)$$

側面(鉛直円柱<sup>5)</sup>) ( $i = 353$ )

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=353\Delta r} = h_{z,k} (T_\infty - T_{353,k}) + \sigma \varepsilon F (T_s^4 - T_{353,k}^4) \quad (23)$$

$$h_{z,k} = \lambda_f \frac{(Nu_{z,k})_c}{Z_{353,k}} \quad (24)$$

$$\frac{(Nu_{z,k})_c}{(Nu_{z,k})_p} = 1 + K \left[ \frac{2Z_{353,k}/D}{(Nu_{z,k})_p} \right]^{5/6}, K = 0.43 \quad (25)$$

$$(Nu_{z,k})_p = 1.03C_T Ra_{z,k}^{1/4}; (5 \times 10^6 \leq Ra_{z,k} \leq 10^9) \quad (26)$$

$$C_T = \frac{3}{4} \left\{ \frac{Pr}{(2.4 + 4.9\sqrt{Pr} + 5Pr)} \right\}^{1/4} \quad (27)$$

$$Ra_{z,k} = Gr_{z,k} \cdot Pr = \frac{g\beta}{\nu\alpha} (T_{353,k} - T_\infty) z_{353,k}^3 \quad (28)$$

底面（下向き熱面<sup>5)</sup>）（ $k = 0$ ）

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = h_{r,d} (T_\infty - T_{i,0}) + \sigma \varepsilon F (T_s^4 - T_{i,0}^4) \quad (29)$$

$$h_{r,d} = \lambda_f \frac{Nu_{r,d}}{D} \quad (30)$$

$$Nu_{r,d} = 0.60 Ra_{r,d}^{1/5}, Pr = 0.7 \quad (31)$$

$$Ra_{r,d} = Gr_{r,d} \cdot Pr = \frac{g\beta}{\nu\alpha} D^3 \Delta T_{r,d} \quad (32)$$

$$\Delta T_{r,d} = \frac{2}{D^2} \int_0^{D/2} (T_{i,0} - T_\infty) r dr \quad (33)$$

上面（上向き熱面<sup>5)</sup>）（ $k = 24$ ）

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=24\Delta z} = h_{r,u} (T_\infty - T_{i,24}) + \sigma \varepsilon F (T_s^4 - T_{i,24}^4) \quad (34)$$

$$h_{r,u} = \lambda_f \frac{Nu_{r,u}}{D} \quad (35)$$

$$Nu_{r,u} = 0.71 Ra_{r,u}^{1/4}; (2 \times 10^5 < Ra_{r,u} < 4 \times 10^7) \quad (36)$$

$$Nu_{r,u} = 0.16 Ra_{r,u}^{1/3}; (4 \times 10^7 < Ra_{r,u} < 3 \times 10^{10}) \quad (37)$$

$$Ra_{r,u} = Gr_{r,u} \cdot Pr = \frac{g\beta}{\nu\alpha} D^3 \Delta T_{r,u} \quad (38)$$

$$\Delta T_{r,u} = \frac{2}{D^2} \int_0^{D/2} (T_{i,24} - T_\infty) r dr \quad (39)$$

空気の場合<sup>5)</sup>、

$$\frac{g\beta}{\nu\alpha} = \frac{10^6}{[6.8568 \times 10^{-3} - 1.5079 \times 10^{-4} T_f + 1.5715 \times 10^{-6} T_f^2]^2} \quad (40)$$

$$\lambda_f = 0.024 \times (T_f/273)^{0.82} \quad (41)$$

$$T_f = (T_{i,k} + T_\infty)/2 \quad (42)$$

なお、側面の場合、

$$T_f = (T_{353,k} + T_\infty)/2 \quad (43)$$

底面の場合、

$$T_f = \Delta T_{r,d}/2 + T_\infty \quad (44)$$

上面の場合、

$$T_f = \Delta T_{r,u}/2 + T_\infty \quad (45)$$

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。

$$Q_{react\ i,k} = \sum_l Q_{react\ i,k,l} \quad (46)$$

$$Q_{react\ i,k,l} = \Delta H_l \times \frac{dC_{i,k,l}}{dt} \quad (47)$$

$$\frac{dC_{i,k,l}}{dt} = -\kappa_{i,k,l} \times C_{i,k,l} = -A_l \times \exp\left(-\frac{E_{a,l}}{RT_{i,k}}\right) \times C_{i,k,l} \quad (48)$$

(2) 貯槽セル

貯槽セル上面の内壁面 ( $j_u = 0$ )

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{j_u=0} = h_{r_d}(T_{c_g} - T_0) + \sigma \varepsilon F (T_{t_u}^4 - T_0^4) \quad (49)$$

貯槽セル側面の内壁面 ( $j_s = 0$ )

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{j_s=0} = h_{r_s}(T_{c_g} - T_0) + \sigma \varepsilon F (T_{t_s}^4 - T_0^4) \quad (50)$$

貯槽セル底面の内壁面 ( $j_d = 0$ )

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{j_d=0} = h_{r_u}(T_{c_g} - T_0) + \sigma \varepsilon F (T_{t_d}^4 - T_0^4) \quad (51)$$

貯槽セル壁の各最外面( $j = 20$ )は 30°C とする。

$A$  [s<sup>-1</sup>]: 頻度因子

$C$  [mol/m<sup>3</sup>]: 濃度

$C_T$  [-]: プラントル数の関数(27)式

$D$  [m]: 直径 (7 m)

$E_a$  [J/mol]: 活性化エネルギー

$F$  [-]: 形態係数

$g$  [m/s<sup>2</sup>]: 重力加速度

$Gr$  [-]: グラスホフ数

$h$  [W/(m<sup>2</sup>·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

$T_\infty$  [K]: 流体温度 (373.15 K)

$\alpha$  [m<sup>2</sup>/s]: 熱拡散率

$\beta$  [1/K]: 体膨張係数

$\Delta H$  [J/mol]: 硝酸塩の熱分解反応の吸熱量

$\Delta T$  [K]: 面積平均温度差

$\epsilon_{\text{rad}}$  [-]: 輻射率 (1 に設定)

$\kappa$  [ $\text{s}^{-1}$ ]: 反応速度定数

$\lambda$  [ $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]: 熱伝導率

$\nu$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]: 動粘性係数

$\sigma$  [ $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K}^4)$ ]: ステファン-ボルツマン定数 ( $5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K}^4)$ )

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 c\_g: 貯槽セル内ガスの値

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 t\_d: 貯槽底面の値

添字 t\_s: 貯槽側面の値

添字 t\_u: 貯槽上面の値

添字 z,k: 側面での値 ( $z = k \Delta z$ )

### 5.3.3.6 解析結果

$\Delta t = 1.0 \text{ s}$  で乾固物の最高温度が  $550^\circ\text{C}$  に到達するまで計算したところ、 $13.7 \text{ h}$  で到達した。乾固物中心 ( $r=0$ ) における温度の経時変化を図 5.28 に示す。 $13.7 \text{ h}$  での乾固物の温度分布計算結果を図 5.29 に示す。鉛直方向の温度分布は中心底面から  $0.14 \text{ m}$  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。

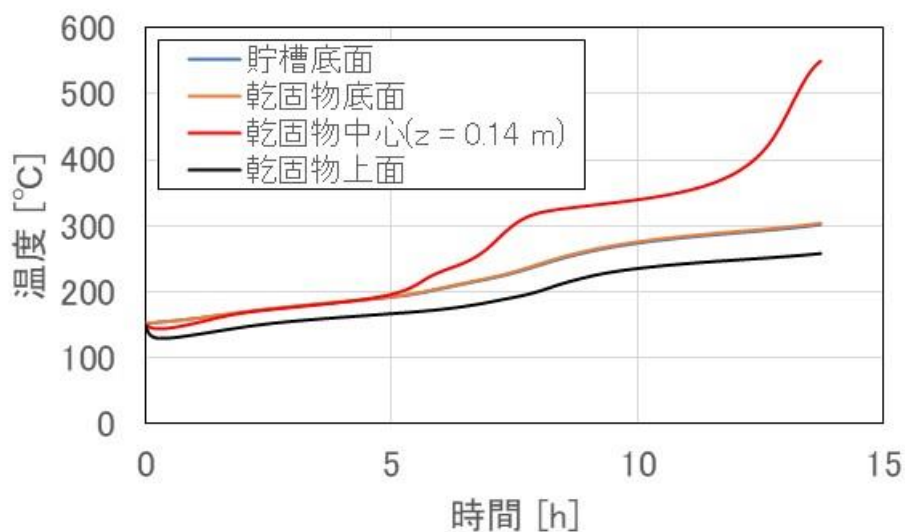


図 5.28 中心( $r = 0$ )における温度の経時変化

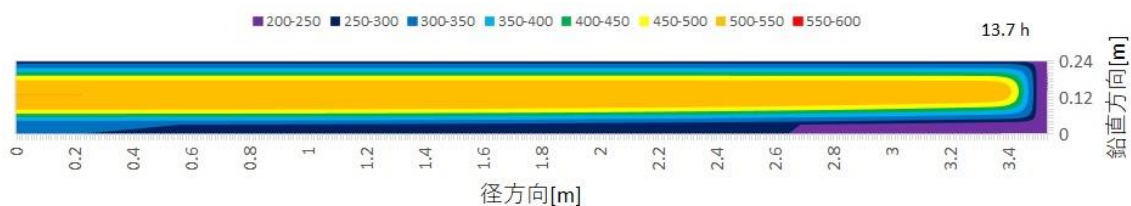


図 5.29 乾固物中心 550°C到達時の温度分布( $t = 13.7$  h)

#### 5.4. 本章の総括

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

- Cs 化合物等の LPF は、移行経路内壁温度が高い場合、滞留時間の増加に伴い減少する結果となった。これは、移行経路内での滞留時間が延び、経路内でのガス状 Cs 化合物等のエアロゾル化が進行したためと考えられる。
- Re 添加模擬乾固物を加熱して得られた TG 曲線から、 $\text{CsReO}_4$  及び  $\text{RbReO}_4$  の重量減少速度を推定した。この重量減少速度を温度に対して整理し、温度上昇に伴い増加する結果が得られた。
- Mo 無添加模擬乾固物の場合、 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  だけでなく  $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  でも重量減少が発生することを確認し、 $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  の重量減少が  $\text{Cs}_2\text{RuO}_4$  等の揮発であることを示唆する結果が得られた。

乾固物の温度挙動を把握するために、既往の研究における解析モデルの改良を進めた。改

良内容を以下に示す。

- ・550°Cまで加熱した乾固物の物性値を測定した。
- ・乾固物温度分布解析モデルの体系をより詳細な体系に更新するとともに、上述の乾固物の物性値を取り入れ、乾固物の物性値も更新した。

## 5.5. 参考文献

- 1) 山口 晃範他, 再処理施設における高レベル濃縮廃液の蒸発乾固時の事象進展の整理, 日本原子力学会和文論文誌, **21**(4), 173-182 (2022).
- 2) F. Baumgärtner, J. Heitz, K. Krebs, et al. "Investigation of the volatilisation behaviour of fission products from high level waste at temperature up to 1100°C," Nukleare Entsorgung, 3, pp.291-321 [GERMAN] (1986).
- 3) Cains PW, Yewer KC, Waring S. Volatilization of Ruthenium, Caesium and Technetium from Nitrate Systems in Nuclear Fuel Processing and Waste Solidification. Radiochimica Acta. 1992;56:99-104.
- 4) 日本原子力研究開発機構, 「令和 3 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」 (2022).
- 5) 日本原子力研究開発機構, 「平成 31 年度原子力規制庁委託成果報告書 再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等」 (2020).
- 6) 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).
- 7) 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).
- 8) 斎藤 育江他, 石英繊維フィルターの粒子捕集効率とフタル酸エステル類の粒径分布, 東京都健康安全研究センター 研究年報, **69**, 205-211 (2018).
- 9) E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings and S. R. M. Meyssen, "Vapour pressures of some caesium compounds II. Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> and Cs<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>," J. Chem. Thermodynamics, **24**, pp.725-728 (1992).
- 10) E. H. P. Cordfunke and V. M. Smit-Groen, "A DSC study of the phase diagram of the system TeO<sub>2</sub>-Cs<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>," Thermochemica Acta, **80**, pp.181-183 (1984).
- 11) Yamawaki M, Oka T, Yasumoto M, et al. Thermodynamics of vaporization of cesium molybdate by means of mass spectrometry. J Nucl Mater. 1993;201:257-260.
- 12) 井元 純平他, ヨウ化セシウムおよびモリブデン酸セシウムの室温近傍における水への溶解度に関する研究, 日本原子力学会和文論文誌, **20**(4), 179-187 (2021)
- 13) 張 貴林他, 多孔質材料の有効熱拡散率の推算, 化学工学論文集, **24**(4), 699-703 (1998).



- 14) C. H. Shomate, "High-temperature Heat Contents of Magnesium Nitrate, Calcium Nitrate and Barium Nitrate," J. Am. Chem. Soc., 66, pp.928-929 (1944).
- 15) F. Baumgärtner, F. Heil. "The thermal conductivity of a HAW-salt-cake in the temperature range from 150 to 800°C," Nukleare Entsorgung, 1, pp.309-315 [GERMAN] (1981).
- 16) 空気調和・衛生工学会, 試して学ぶ熱負荷 HASPEE～新最大熱負荷計算法～, 2012, 189p.
- 17) 日本熱物性学会, 新編熱物性ハンドブック, 養賢堂, 2008, 776p.
- 18) 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).

## 6. 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委員会を設置し、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 6.1 に委員会の委員構成を示す。

表 6.1 再処理施設放射性物質移行挙動研究委員会の委員構成

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

今年度は同研究委員会を 3 回開催し、それぞれ以下のような講評を得た。

### ① 第 1 回再処理施設放射性物質移行挙動研究委員会

- ・開催日時：令和 4 年 7 月 15 日 (木) 10:00～12:00
- ・場所：zoom 会議にて実施
- ・講評：
  - ・実験結果が合えば、仮定が正しいことを示している。実験結果が合わない場合にガス吸収機構を再検討してはどうか。
  - ・フィルタでエアロゾルが捕集されているか、フィルタの写真を撮影して確認してはどうか。

### ② 第 2 回再処理施設放射性物質移行挙動研究委員会

- ・開催日時：令和 4 年 12 月 29 日 (月) 13:00～15:00
- ・場所：zoom 会議にて実施
- ・講評：

- ・濃縮操作で硝酸濃度が上昇するが、途中で硝酸濃度の上昇が止まるのは硝酸が分解しているためではないか。起きている現象を明らかにして把握した方がよい。
- ・ガス吸収において、 $\text{RuO}_4$ の拡散係数は妥当な値が出ていると思われる。
- ・乾固物温度解析モデルに自然対流熱伝達を入れるということだが、自然対流の速度は把握した方がよい。

③ 第3回再処理施設放射性物質移行挙動研究委員会

- ・開催日時：令和5年3月1日（水）10:00～12:10
- ・場所：zoom 会議にて実施
- ・講評：
  - ・今後ガス吸収について実験結果から反応速度定数を出すということなので、近似式を使って導出した値と比較して検討するとよい。
  - ・乾固物温度解析モデルで空隙を考慮したということであれば、比熱容量についても補正する必要があると思われるので、確認されたい。