

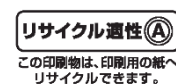
平成 27 年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設
内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業
事業報告書

平成 28 年 3 月

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が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平成27年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業の成果を取りまとめたものです。

この印刷物は再生紙を使用しています



目 次

目 次

表リスト

図リスト

1. まえがき	1
1.1 委託事業の目的	1
1.2 委託事業の内容	1
1.3 参考文献	2
2. 気相中における気体状ルテニウムの化学形変化挙動の把握	3
2.1 概要	3
2.2 試験	4
2.2.1 試験装置	4
2.2.2 試験条件	9
2.2.3 試験手順	11
2.3 試験結果	12
2.3.1 予備試験	12
2.3.2 Ru 気相反応試験（想定廃液温度 130-150 °C 試験条件）	16
2.3.3 Ru 気相反応試験（想定廃液温度 110 °C 試験条件）	22
2.3.4 セル中 RuO ₄ 分解生成物の回収	28
2.3.5 NO ₂ と RuO ₄ のピーク分離による RuO ₄ 減少速度の評価	29
2.4 硝酸含有水蒸気中における RuO ₄ と硝酸の反応に関する考察	31
2.5 本章のまとめ	33
2.6 参考文献	33
3. 気相中における気体状 Ru 及び難揮発性元素の蒸気凝縮等に伴う移行挙動の把握	36
3.1 概要	36
3.2 気体状 Ru 等の蒸気凝縮に伴う移行挙動の把握	36
3.2.1 実験方法	36
3.2.1.1 Ru 気相部移行試験装置	36
3.2.1.2 試験条件の設定	39
3.2.1.3 試験手順	40
3.2.2 試験結果	41
3.2.2.1 予備試験（経路内温度分布）	41
3.2.2.2 想定廃液温度 130-150 °C（蒸気非凝縮条件）試験結果	44

3.2.2.3 想定廃液温度 130-150 °C (蒸気凝縮条件) 試験結果	45
3.2.2.4 想定廃液温度 110 °C (蒸気凝縮条件)	50
3.2.3 考察	53
3.3 模擬廃液から発生する Ru 等元素の蒸気凝縮等に伴う移行挙動の把握	55
3.3.1 Ru 等元素の蒸気凝縮試験	55
3.3.1.1 試験方法	55
3.3.1.2 試験結果	60
3.3.1.3 考察	84
3.3.2 スプレー効果試験	92
3.3.2.1 試験方法	92
3.3.2.2 試験結果及び考察	97
3.4 本章のまとめ	98
3.5 参考文献	99
4. 外部専門家のレビュー	100
5. まとめ	102

表リスト

表 2-1 Ru 化合物の気相中における化学変化挙動試験において目標とする試験条件	9
表 2-2 目標試験条件および実際の試験条件の比較	11
表 3-1 蒸気凝縮に伴う Ru 移行挙動評価における目標とする試験条件の設定	39
表 3-2 目標試験条件および実試験条件一覧表	40
表 3-3 想定廃液温度 130-150 °C (蒸気非凝縮条件)試験結果	44
表 3-4 想定廃液温度 130-150 °C (蒸気非凝縮条件)試験結果まとめ	44
表 3-5 配管温度 20 °C 条件における装置各部位での Ru 回収量	46
表 3-6 配管温度 20 °C 条件結果まとめ	46
表 3-7 配管温度 60 °C 条件における装置各部位での Ru 回収量 (想定廃液温度 130-150 °C)	48
表 3-8 配管温度 60 °C 条件結果まとめ	48
表 3-9 配管温度 90 °C 条件における装置各部位での Ru 回収量 (想定廃液温度 130-150 °C)	50
表 3-10 配管温度 90 °C 条件結果まとめ	50
表 3-11 配管温度 60 °C 条件における装置各部位での Ru 回収量 (想定廃液温度 110 °C)	52
表 3-12 配管温度 60 °C -(想定廃液温度 110 °C) 条件結果まとめ	53
表 3-13 模擬廃液の組成	56

表 3-14	試験条件一覧	59
表 3-15	管内の各元素の回収量（試験終了温度 120 °C、管体内壁温度 20 °C）	60
表 3-16	試料温度最大値の一覧	65
表 3-17	発生蒸気の回収割合の一覧	80
表 3-18	硝酸量の一覧	80
表 3-19	各管体の滞留時間及び気体状 Ru の捕集率	85
表 3-20	各反応管の滞留時間及び気体状 Ru の捕集率	86
表 3-21	Ru/H ₂ O/HNO ₃ モル比	86
表 3-22	凝縮水量の比較	90
表 3-23	エアロゾル移行量の比較	92
表 3-24	スプレー効果試験条件一覧	97
表 3-25	スプレー効果試験結果	98
表 4-1	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	100

図リスト

図 2-1	Ru 気相反応試験装置の概略図	4
図 2-2	蒸気発生器の概要	5
図 2-3	ガス混合部の概要	6
図 2-4	ガスセルの概要	7
図 2-5	遠隔操作バルブ部の構造	7
図 2-6	フローセル及び UV 分光器の構成	8
図 2-7	事象進展に伴う発生ガスの HNO ₃ /Ru モル比及び H ₂ O/Ru モル比に関する解析例	10
図 2-8	事象進展に伴う廃液温度と Ru の移行割合に関する解析例	10
図 2-9	事象進展に伴う各気体の発生速度に関する解析例	11
図 2-10	既報の RuO ₄ の UV 吸収スペクトル	12
図 2-11	RuO ₄ 掃気ガス量に対する 306 nm の吸光度及び Ru 供給速度の関係	13
図 2-12	RuO ₄ 掃気ガス量と UV 吸収スペクトルの関係	13
図 2-13	試験装置リークテストにおける NO ₂ 吸光度変化	14
図 2-14	試験装置リークテストにおける NO ₂ のスペクトル変化	15
図 2-15	恒温槽内温度分布（150 °C）	15
図 2-16	130 °C 10 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化	17
図 2-17	130 °C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化	17
図 2-18	150 °C 10 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化	18
図 2-19	150 °C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化	18

図 2-20	180 °C 10 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化	19
図 2-21	180 °C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化	19
図 2-22	硝酸含有水蒸気 UV スペクトル経時変化 (150 °C)	20
図 2-23	NO ₂ ガス(700 ppm) の吸収スペクトル	20
図 2-24	RuO ₄ の有無による 400 nm 吸光度経時変化への影響 (150 °C)	21
図 2-25	RuO ₄ の有無による 400 nm 吸光度経時変化への影響 (180 °C)	21
図 2-26	130 °C 1 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化	23
図 2-27	130 °C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化	24
図 2-28	150 °C 1 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化	24
図 2-29	150 °C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化	25
図 2-30	180 °C 1 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化	25
図 2-31	180 °C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化	26
図 2-32	130 °C 条件における 1M HNO ₃ 蒸気のスぺクトル変化	26
図 2-33	150 °C 条件における 1M HNO ₃ 蒸気のスぺクトル変化	27
図 2-34	180 °C 条件における 1M HNO ₃ 蒸気のスぺクトル変化	27
図 2-35	長時間試験 UV スペクトル変化	28
図 2-36	合成スペクトルと試験結果スペクトルの比較例	30
図 2-37	スペクトル分離プログラムを用いた RuO ₄ と NO ₂ の挙動評価 (硝酸濃度 : 10 mol/L)	31
図 2-38	硝酸による RuO ₄ 還元生成物の再酸化	32
図 2-39	Ru-HNO ₃ 反応由来 NO ₂ の生成速度の比較	33
図 3-1	Ru 気相部移行試験装置の概略図	37
図 3-2	ガス導入部及びガス排出部の概略図	38
図 3-3	反応管写真および熱電対設置の様子	38
図 3-4	反応管熱電対指示値の経時変化	41
図 3-5	反応管熱電対指示値の経時変化 (移動平均)	42
図 3-6	供給部からの距離と配管内温度の関係 (90 min)	42
図 3-7	配管内温度測定の様子	43
図 3-8	配管加熱部出口からの距離と気相温度の関係	43
図 3-9	試験実施温度 20 °C における Ru 沈着分布	45
図 3-10	試験実施温度 20 °C における凝縮液分布及び酸濃度	45
図 3-11	試験実施温度 60 °C における Ru 沈着分布(想定廃液温度 130-150 °C)	47
図 3-12	試験実施温度 60 °C における凝縮液分布及び酸濃度(想定廃液温度 130-150 °C)	47
図 3-13	試験実施温度 90 °C における Ru 沈着分布(想定廃液温度 130-150 °C)	49
図 3-14	試験実施温度 90 °C における凝縮液分布及び酸濃度(想定廃液温度 130-150 °C)	49
図 3-15	想定廃液温度 110 °C 条件における移行の様子	51
図 3-16	試験実施温度 60 °C における Ru 沈着分布(想定廃液温度 110 °C)	51

図 3-17	試験実施温度 60 °C における凝縮液分布及び酸濃度(想定廃液温度 110 °C) ..	52
図 3-18	経路温度と LPF の関係	54
図 3-19	模擬廃液調製のフロー	57
図 3-20	Ru 等元素放出挙動試験装置の概要	58
図 3-21	各元素及び気体状 Ru の移行割合 (管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 120 °C)	61
図 3-22	各元素及び気体状 Ru の移行割合 (管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 150 °C)	61
図 3-23	各元素及び気体状 Ru の移行割合 (管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 200 °C)	62
図 3-24	各元素及び気体状 Ru の移行割合 (管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 120 °C)	62
図 3-25	各元素及び気体状 Ru の移行割合 (管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 150 °C)	63
図 3-26	各元素及び気体状 Ru の移行割合 (管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 200 °C)	63
図 3-27	各元素及び気体状 Ru の移行割合 (管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 120 °C)	64
図 3-28	各元素及び気体状 Ru の移行割合 (管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 150 °C)	64
図 3-29	各元素及び気体状 Ru の移行割合 (管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 200 °C)	65
図 3-30	試料温度及び管体内壁温度の履歴 (管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 120 °C)	66
図 3-31	試料温度及び管体内壁温度の履歴 (管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 150 °C)	66
図 3-32	試料温度及び管体内壁温度の履歴 (管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 200 °C)	67
図 3-33	試料温度及び管体内壁温度の履歴 (管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 120 °C)	67
図 3-34	試料温度及び管体内壁温度の履歴 (管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 150 °C)	68
図 3-35	試料温度及び管体内壁温度の履歴 (管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 200 °C)	68
図 3-36	試料温度及び管体内壁温度の履歴 (管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 120 °C)	69
図 3-37	試料温度及び管体内壁温度の履歴	

	(管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 150 °C)	69
図 3-38	試料温度及び管体内壁温度の履歴	
	(管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 200 °C)	70
図 3-39	試料温度及び管体内気相温度の履歴	
	(管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 120 °C)	70
図 3-40	試料温度及び管体内気相温度の履歴	
	(管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 150 °C)	71
図 3-41	試料温度及び管体内気相温度の履歴	
	(管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 200 °C)	71
図 3-42	試料温度及び管体内気相温度の履歴	
	(管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 120 °C)	72
図 3-43	試料温度及び管体内気相温度の履歴	
	(管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 150 °C)	72
図 3-44	試料温度及び管体内気相温度の履歴	
	(管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 200 °C)	73
図 3-45	試料温度及び管体内気相温度の履歴	
	(管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 120 °C)	73
図 3-46	試料温度及び管体内気相温度の履歴	
	(管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 150 °C)	74
図 3-47	試料温度及び管体内気相温度の履歴	
	(管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 200 °C)	74
図 3-48	Cs 及び気体状 Ru の分布 (管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 120 °C)	75
図 3-49	Cs 及び気体状 Ru の分布 (管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 120 °C)	76
図 3-50	Cs 及び気体状 Ru の分布 (管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 120 °C)	76
図 3-51	Cs 及び気体状 Ru の分布 (管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 150 °C)	77
図 3-52	Cs 及び気体状 Ru の分布 (管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 150 °C)	77
図 3-53	Cs 及び気体状 Ru の分布 (管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 150 °C)	78
図 3-54	Cs 及び気体状 Ru の分布 (管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 200 °C)	78
図 3-55	Cs 及び気体状 Ru の分布 (管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 200 °C)	79
図 3-56	Cs 及び気体状 Ru の分布 (管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 200 °C)	79
図 3-57	凝縮液の酸濃度 (試験終了温度 120 °C)	81
図 3-58	凝縮液の酸濃度 (試験終了温度 150 °C)	81
図 3-59	凝縮液の酸濃度 (試験終了温度 200 °C)	82
図 3-60	凝縮液の分布 (試験終了温度 120 °C)	82
図 3-61	凝縮液の分布 (試験終了温度 150 °C)	83
図 3-62	凝縮液の分布 (試験終了温度 200 °C)	83
図 3-63	気体状 Ru の積算捕集率の比較	86

図 3-64	解析モデル	87
図 3-65	飛沫由来のエアロゾル粒径分布	88
図 3-66	管内気相部温度	89
図 3-67	管内内面温度	89
図 3-68	管内凝縮水量	90
図 3-69	凝縮液中のエアロゾル量	91
図 3-70	管内内面に付着したエアロゾル量	91
図 3-71	スプレー効果試験装置の概要	93
図 3-72	スプレーブースの概要図	94
図 3-73	粒子径分布データ（鉛直方向 305 mm、水平方向 0 mm）	94
図 3-74	粒子径分布データ（鉛直方向 305 mm、水平方向 30 mm）	94
図 3-75	粒子径分布データ（鉛直方向 305 mm、水平方向 60 mm）	95
図 3-76	粒子径分布データ（鉛直方向 355 mm、水平方向 0 mm）	95
図 3-77	粒子径分布データ（鉛直方向 355 mm、水平方向 30 mm）	95
図 3-78	粒子径分布データ（鉛直方向 355 mm、水平方向 60 mm）	95
図 3-79	粒子径分布データ（鉛直方向 455 mm、水平方向 0 mm）	95
図 3-80	粒子径分布データ（鉛直方向 455 mm、水平方向 30 mm）	95
図 3-81	粒子径分布データ（鉛直方向 455 mm、水平方向 60 mm）	96
図 3-82	粒子径分布データ（鉛直方向 455 mm、水平方向 90 mm）	96
図 3-83	DF に及ぼす液ガス比の影響	98

1. まえがき

本事業報告書は、「平成27年度原子力施設等防災対策等委託費（再処理施設内での放射性物質の移行挙動に係る試験等）事業」の成果をまとめたものである。

1.1 委託事業の目的

改正された核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律では、再処理事業者に対し当該再処理施設の安全性について自ら評価すること（以下「安全性向上評価」という。）を要求している。また、原子力規制委員会が定めた加工施設及び再処理施設の安全性向上評価に関する運用ガイドでは、安全性向上評価のための調査及び分析の方法の例として、PRA手法によるリスク評価を挙げている。

一方、同運用ガイドではリスク評価に関する原子力規制委員会の確認項目として、事業者が採用した評価手法及びその技術的根拠等を確認するとしており、規制当局はこれらの確認の際に必要なと考えられるリスク評価に係る技術的知見を整備しておく必要がある。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、高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでの過程で発生が想定される気体状ルテニウム(Ru)等の移行挙動に係る試験データを取得し、再処理施設のリスク評価に係る技術的知見を整備することを目的とする。

本年度は、気体状 Ru の化学形変化挙動の把握を目的とした Ru 気相反応試験及び蒸気凝縮に伴う模擬放射性物質の移行挙動の把握を目的とした凝縮試験等を実施した。

1.2 委託事業の内容

(1) 気相中における気体状 Ru の化学形変化挙動の把握

高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでに生成される気体状 Ru は、一般的には RuO_4 と想定されている。しかしながら、既往の研究¹⁾によると、 RuO_4 は硝酸含有水蒸気の共存下では RuO_4 とは別の気体状 Ru に変化する可能性が示唆されている。したがって、本試験では RuO_4 の気相中での化学形変化挙動を把握するため、 RuO_4 試料を用いて、気相中における気体状 Ru の化学形の推定及び化学形変化に係る反応速度定数の導出を行った。

具体的には、気相雰囲気組成及び装置内温度を一定条件下で制御可能な回分式反応装置又は流通式反応装置を用いて、気相雰囲気組成、装置内温度、装置内滞留時間等を変化させることで、気相中での気体状 Ru の化学形変化に関する試験データを取得した。気相雰囲気組成は、廃液の沸騰晩期（硝酸塩の熱分解に伴い NO_x が発生するような温度領域）から蒸発乾固に至るまでに想定される組成を中心とし、水蒸気量及び硝酸蒸気量を多くした条件を含むものとした。

(2) 気相中における気体状 Ru 及び難揮発性元素の蒸気凝縮等に伴う移行挙動の把握

高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでに廃液から気相へ移行する気体状 Ru 及び難揮発性元素（以下「Ru 等元素」という。）は移行経路中での蒸気の凝縮に伴い、その一定量が経路内へ沈着するものと考えられる。このような蒸気凝縮に伴う移行挙動に関するデータを取得するため、以下の試験を実施した。

a. 気体状 Ru の蒸気凝縮に伴う移行挙動の把握

流通式反応装置を用い、気体状 Ru の移行経路を蒸気凝縮が生じる温度に設定するとともに、気相雰囲気組成等を変化させることで、移行経路中での気体状 Ru の凝縮データを取得した。試料は RuO₄ とし、気相雰囲気組成は、1.2 (1) と同様に廃液の沸騰晩期から蒸発乾固に至るまでに想定される組成を中心として広く設定した。

b. 模擬廃液から発生する Ru 等元素の蒸気凝縮等に伴う移行挙動の把握

本項では、高レベル濃縮廃液を想定した模擬廃液を試料とする。模擬廃液を加熱し、沸騰させることで気相中に移行する Ru 等元素に対し、その気相中の蒸気を凝縮させることで、凝縮に関するデータ（Ru 以外の Cs 等の代表的な難揮発性元素を含む）を取得した。ここでは模擬廃液の加熱終了温度をパラメータとして試験を行い、各試験での凝縮に関するデータを取得した。なお、模擬廃液の組成は公開文献等を参考に設定した。

また、廃液の沸騰・蒸発乾固時における影響緩和対策の一つとして想定されるスプレーによる放出抑制効果を定性的に確認するため、気相中に存在する Ru 等元素に対して直接スプレー液を噴き付け、どの程度の放出抑制効果が得られるかを確認した。スプレー液の種類、供給量、温度等は公開文献等を参考に設定した。

1.3 参考文献

- 1-1) 再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究運営管理 Gr. 「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」平成 26 年 2 月（国会図書館蔵）

2. 気相中における気体状ルテニウムの化学形変化挙動の把握

2.1. 概要

使用済核燃料の再処理施設内には使用済核燃料に由来する様々な放射性物質が存在し、特に溶液状の放射性物質は高レベル濃縮廃液貯槽内の廃液（High Active Liquid Waste：以下「HALW」という。）中に集中して存在している²⁻¹⁾。HALW中に含まれる放射性物質から崩壊熱が生じるため、再処理施設では昇温防止のために貯槽内のHALWを常に冷却しているが、何らかの原因によってこの冷却機能が長期間に渡って喪失した場合には、HALWの蒸発・乾固が生じ、廃液中の放射性物質の放出が引き起こされる恐れがある^{2-2)、2-3)}。このような事故事象は、2013年に定められた「使用済燃料の再処理の事業に関する規則」において、「使用済燃料から分離された物であって液体状のもの又は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セル内において発生する蒸発乾固」（以下、「蒸発乾固事故」という。）として重大事故の1つに定義されている。Philippeらをはじめとして²⁻⁴⁾、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、「原子力機構」という。）においても本事象を想定した実廃液の加熱試験を行い、HALWの蒸発と乾固に伴う放射性物質の気相への移行割合を評価している²⁻⁵⁾。これらの試験結果において、ルテニウム（Ru）は他の元素よりも高い割合で放出されているが、この原因はHALW中のRuが揮発性の化合物を形成するためであると考察されている。原子炉のシビアアクシデント研究においても、Ruは燃料が過加熱された際に生じる準揮発性物質として知られている²⁻⁶⁾。既知の揮発性Ru化合物としては四酸化ルテニウム（RuO₄）が知られており、金属Ruが空気中で加熱されて生じる主な揮発性Ru化合物はRuO₄であるとの報告がある²⁻⁷⁾。一方で、RuO₄は熱に対し不安定な物質であることから、ガラス固化での焼プロセスに関する研究^{2-8)、2-9)}や、既往の蒸発乾固事故に関する研究^{2-5)、2-10)}では、RuO₄の他に気体状ニトロシルルテニウム化合物（RuNO）が生じているとの考察もある。原子力機構では、蒸発乾固事故における揮発性Ru化合物の移行挙動に関する試験として、Ru気相部移行試験を行ってきた¹⁻¹⁾。これは施設内移行経路を模擬したガラス配管へ揮発性Ru化合物としてRuO₄を供給し、窒素雰囲気、水蒸気雰囲気、硝酸含有水蒸気雰囲気下でのRuの移行挙動を評価したものである。この報告では、150℃条件では窒素雰囲気下や水蒸気雰囲気下では気体状のRuO₄は速やかに固体状のRuO₂まで分解されるが、硝酸含有水蒸気雰囲気下においては気体状のまま配管内を移行することから、硝酸若しくはNO_xとRuO₄が反応することでRuNOが生成し移行している可能性を指摘している。しかしながら、既往の報告では硝酸含有水蒸気中の気体状Ru化合物を同定したものは無く、あくまでも存在の可能性を示唆するに留めているに過ぎない。このような状況を踏まえ、蒸発乾固事故で生じる放射性物質の移行挙動を評価する上では、これまで未評価であった気体状Ru化合物の化学形の評価とその化学形変化挙動を明らかにすることが重要であると考えられる。そこで本研究では、RuO₄の気相中での化学形変化挙動を把握するため、RuO₄試料を用いて、気相中における気体状Ru化合物の化学形の推定及び化学形変化に係る反応速度定数の導出を行った。気相雰囲気組成及び装置内温度を

一定条件下で制御可能な回分式反応装置を用いて、気相雰囲気組成、装置内温度、装置内滞留時間等を変化させることで、気相中での気体状 Ru 化合物の化学形変化に関する試験データを得た。気相雰囲気組成は、廃液の沸騰晩期（硝酸塩の熱分解に伴い NO_x が発生するような温度領域）から蒸発乾固に至るまでに想定される組成を中心に設定した。

2.2. 試験

2.2.1. 試験装置

様々な気相条件における RuO₄ の化学形変化挙動を観察するため、「Ru 気相反応試験装置」を作製した（図 2-1）。本装置は主に次の 7 部から構成される回分式反応器である：①気体 RuO₄ 発生器、②蒸気発生器、③ガス混合器、④フローセル、⑤UV 分光器、⑥恒温槽、⑦ Ru 回収部。気体 RuO₄ 発生器及び蒸気発生器から供給された各々のガスはガス混合部で混合された後に、恒温槽内にあるフローセルへ供給される。バルブ操作によりフローセル内の混合ガスを閉じ込めた後、UV 分光器による分析を行う。下記に各部位の仕様を示す。

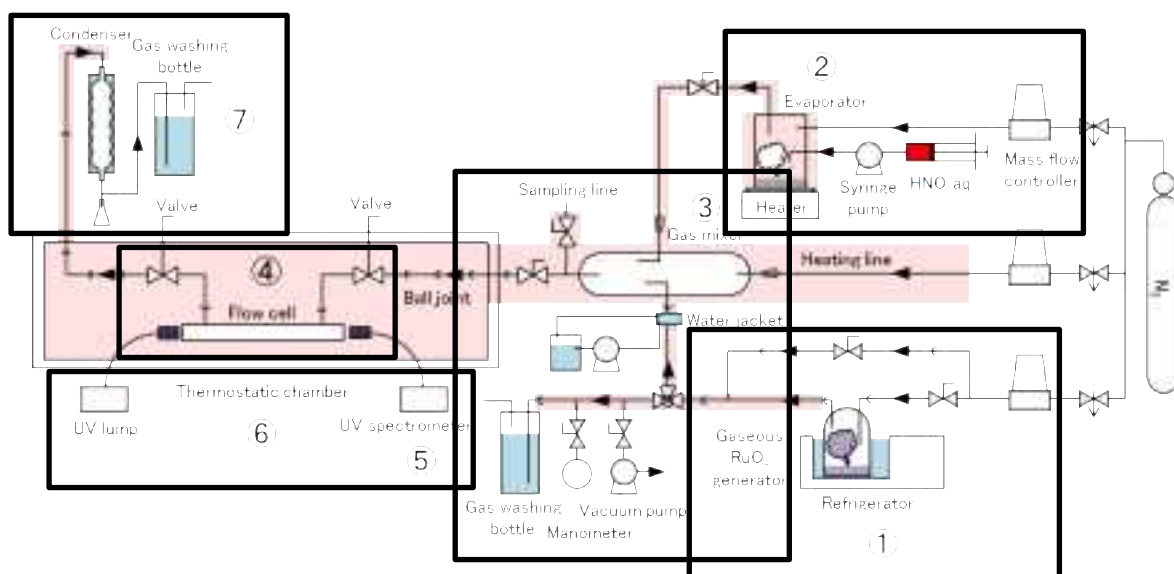


図 2-1 Ru 気相反応試験装置の概略図

(1) 気体 RuO₄ 発生器

本試フローセル験では、気体状 Ru 化合物を一定速度で供給することが求められる。代表的な気体状 Ru 化合物として RuO₄ を用い、既往の研究²⁻⁷⁾を参考に気体 RuO₄ 発生器を製作した。本装置は冷却器、マスフローコントローラー、N₂ ガスボンベ、ガラス製 RuO₄ 容器から構成される。気体 RuO₄ の発生は、Mun らの報告²⁻⁷⁾を参考に、固体 RuO₄ (RARE METALLIC 社製) を -10~+15 °C で保温することで行った。発生した気体 RuO₄ は掃気ガス (N₂) にてガス混合器へ供給される。気体 RuO₄ の発生を安定化させるため、Ru 気相反応試験装置の内圧はゲージ圧がゼロとなるように吸引ポンプを用いて制御した。

(2) 蒸気発生器

蒸発乾固事故時には、気体状 Ru 化合物と共に硝酸含有水蒸気はその組成を変化させながら発生する。それ故、事故時に想定される気相条件を模擬するためには、任意の組成の硝酸含有水蒸気を試験装置へ供給する必要がある。そこで本試験では、シリンジポンプと蒸発缶からなる蒸気発生器を製作し試験に用いた（図 2-2）。シリンジに任意の濃度の硝酸水溶液を入れ、シリンジポンプを用いて 250 °C 以上に加熱された蒸発缶へ供給する。供給された硝酸水溶液は瞬時に蒸発することから、液相中と同じ濃度の硝酸含有水蒸気がガス混合器へ供給される。硝酸水溶液が瞬時に蒸発するに十分な固液接触面積を得るため、蒸発缶の内部には充填剤としてステンレス製のナットと釘が敷かれている。硝酸水溶液の供給配管の先端を蒸発缶の内壁に接触させ、脈流を抑制する構造としている。

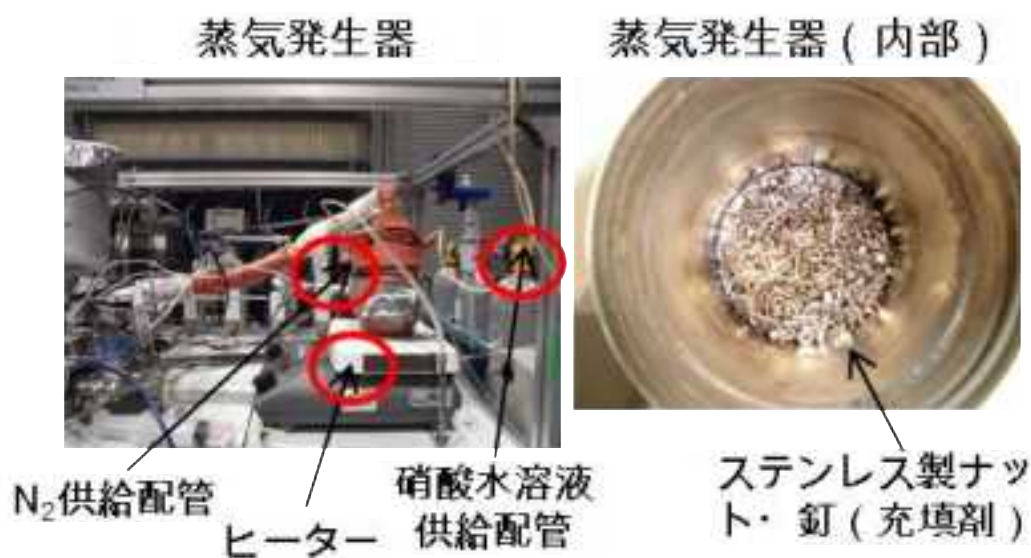


図 2-2 蒸気発生器の概要

(3) ガス混合器

(1)と(2)で得られた気体 RuO₄ と硝酸含有水蒸気は、ガラス製のガス混合器で混合された後に、恒温槽内にあるフローセルへ供給される（図 2-3）。なお、気体 RuO₄ 発生器からガス混合器に至る途中から気体 RuO₄ のみをサンプリングするための配管を設けており、ここから気体 RuO₄ をガス吸収液（1.0 mol/L NaOH 水溶液）中にサンプリングし濃度変化を測定することで、RuO₄ ガスの発生速度を評価した。なお全試験について、サンプリング配管および気体 RuO₄ 発生器からガス混合器に至る配管は 50 °C に保温している。

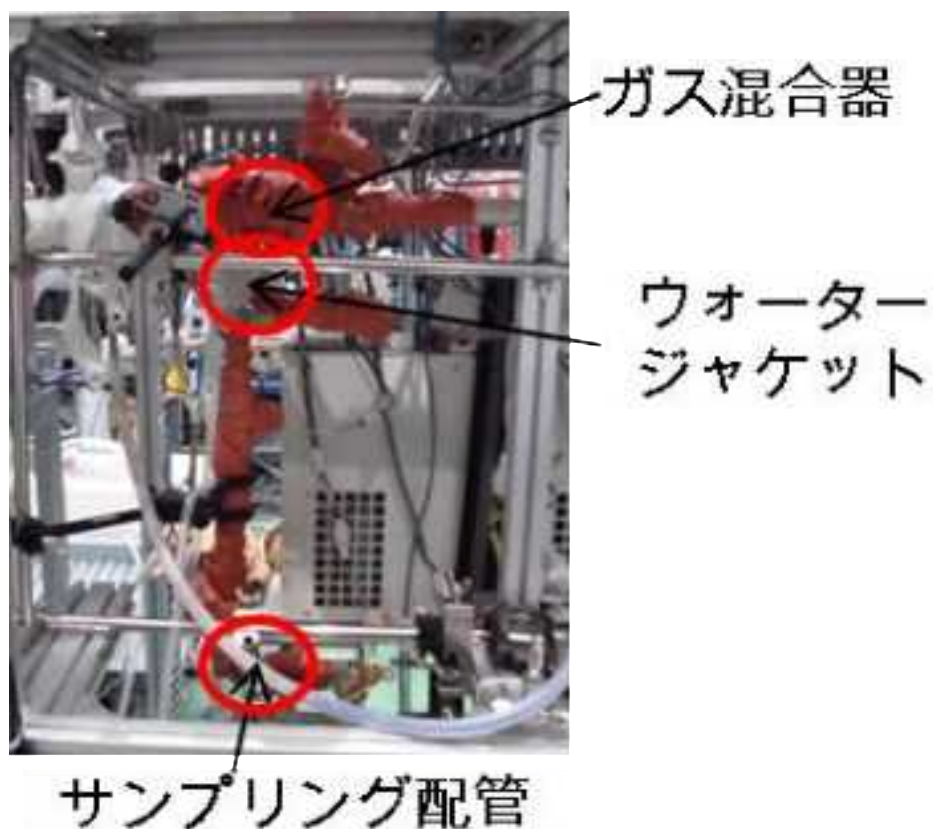


図 2-3 ガス混合部の概要

(4) ガスセル

本試験では UV 分光器を用いて気相中の化学反応を評価することから、石英窓を有する光路長 20 cm のガラス配管を作成しフローセルとして用いた。各配管の外観を図 2-4 に示す。フローセルの前後にはガラスコックが設置されており、試験時にはこれを操作することでセル内の気体を閉じ込める。T 字型の治具を用いて、恒温槽外からガラスコックを操作することが可能である(図 2-5)。フローセルを固定する治具は THORLABS 社製の光学レーンとアクセサリ類を用い、高温に耐えない樹脂製の部品を金属製のものに変更して試験に使用した。系内に有機物が存在する場合 RuO_4 との反応が予想されることから、配管類の接続はテーパジョイント及びボールジョイントを用い、グリス類を使用せずガラス面の圧着のみで気密を確保する仕様とした。

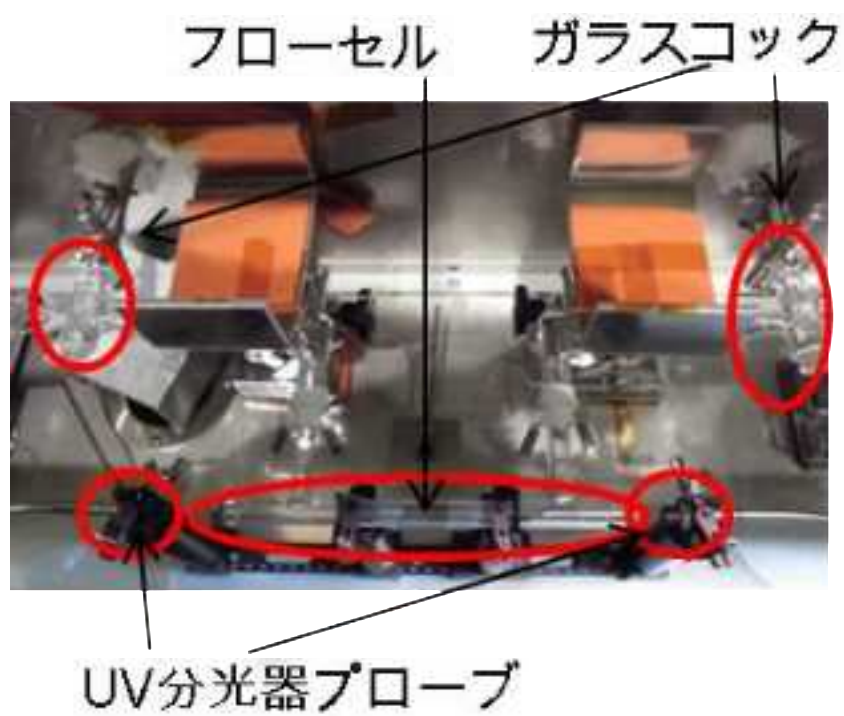


図 2-4 フローセルの概要



図 2-5 遠隔操作バルブ部の構造

(5) UV 分光器

UV 分光器としては Ocean Optics USB2000+（光源：Ocean Optics DH-2000）を用いた。投光分/受光部のプローブとセルの距離が変化しないよう、コリメートレンズ部を光学レールに固定する仕様とした（図 2-6）。プローブには 150 °C 以上の高温に耐えるものを使用した。

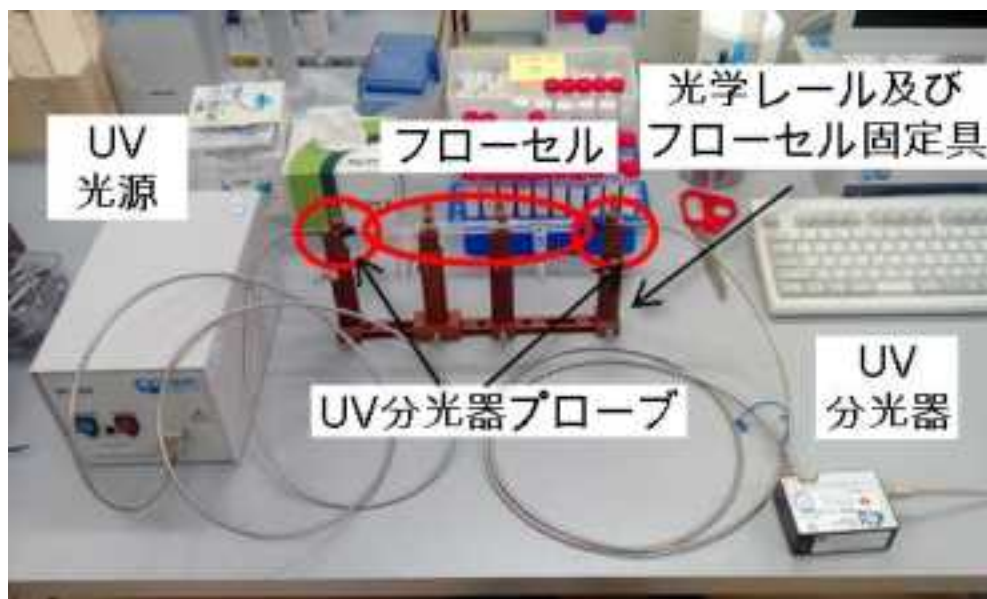


図 2-6 フローセル及び UV 分光器の構成

(6) 恒温槽

本試験では様々な温度条件での気相中の RuO_4 の化学反応を評価することから、フローセル内での温度分布が生じないように制御することが求められる。そこで本試験では強制循環式のヒーターを有する恒温槽を用い、一連の試験を行った。恒温槽には穴が 2 箇所開けられており、ここに治具を通してガラスコックを操作することができる（図 2-5）。恒温槽内には 5 つの熱電対が設けられており、これを用いて内部温度の分布を測定し、目的温度で安定するまでヒーター出力を調整した。

(7) Ru 回収部

恒温槽内の配管を経た混合ガスは、コンデンサ（リービッヒ冷却管）にて冷却され、凝縮液として水・硝酸、一部の Ru の除去がなされた後、300 ml の 1.0 mol/L NaOH 水溶液が入ったガス吸収瓶を経由する仕様とし、Ru 回収部で供給 Ru の全量を回収することが可能である。

2.2.2. 試験条件

反応管内のガスを分析可能な UV 分光器等を設けた回分式反応装置（気相 Ru 化学反応試験装置、図 2-1）を用い、事故時に発生しうる様々な気相条件での RuO_4 の化学形変化についてデータを取得した。 $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 混合気体のモル比は、沸騰晩期から蒸発乾固に至る廃液の温度領域（130~150 °C）を想定して設定した（表 2-1）。これに加えて、沸騰初期の条件（110 °C）についても試験を行った。試験条件として設定した $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比は、過去の試験において得られた試験データや解析モデル等の技術的知見¹⁻¹⁾を用いて決定した（図 2-7、図 2-8、図 2-9）。事象進展に伴う発生ガスの HNO_3/Ru モル比及び $\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}$ モル比を解析により求め、Ru の放出速度が大である領域のガス組成を模擬するような試験条件と、沸騰初期条件におけるガス組成を模擬するような試験条件を設定した。各々の条件における RuO_4 の化学変化の反応速度定数を評価するため、試験実施温度は 3 点設定した。本試験では、 $\text{RuO}_4 \rightarrow \text{RuO}_2 + \text{O}_2$ の熱分解反応を主な対象とし、 RuO_4 の減少を一次反応として評価した。3 点の試験実施温度は以下のように設定した。すなわち、ガスの凝集が発生しない温度である 130 °C と、蒸発乾固事故時に発生しうる気相部最高温度（約 170 °C）に余裕を考慮して 180 °C の 2 点の温度をまず設定し、その中間の 150 °C を 3 点目の温度として設定した。

表 2-1 Ru 化合物の気相中における化学変化挙動試験において目標とする試験条件

$\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 [-]	試験時投入硝酸濃度 [mol/L]	想定廃液温度*1 [°C]	試験実施温度*2 [°C]
$1/2.5 \times 10^5/1.5 \times 10^7$ *3	1	110	130、150、180
$1/4.2 \times 10^2/1.5 \times 10^3$ *4	10	130-150	130、150、180

*1. 想定廃液温度：想定する高レベル廃液の温度。沸騰模擬ツール²⁻¹¹⁾の計算結果を用い、ある想定廃液温度において発生する $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比を試験条件として設定する。

*2. 試験実施温度：強制循環式恒温槽の設定温度。この温度にて試験を行い、分解挙動等を評価する。

*3. 沸騰模擬ツールの計算結果において、廃液温度 110 °C で発生する $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比の値。

*4. 沸騰模擬ツールの計算結果において、廃液温度 130~150 °C で発生する $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比の平均値。

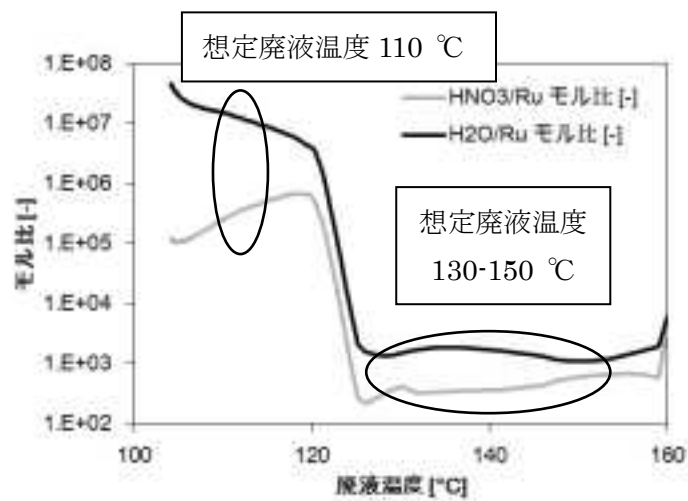


図 2-7 事象進展に伴う発生ガスの HNO_3/Ru モル比及び $\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}$ モル比に関する解析例

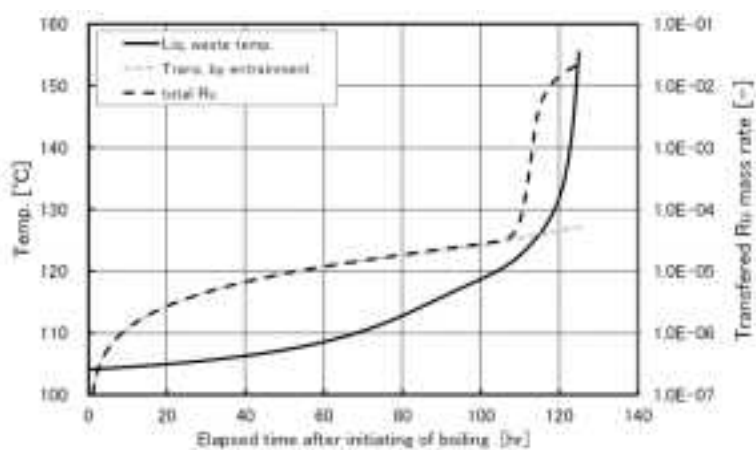


図 2-8 事象進展に伴う廃液温度と Ru の移行割合に関する解析例

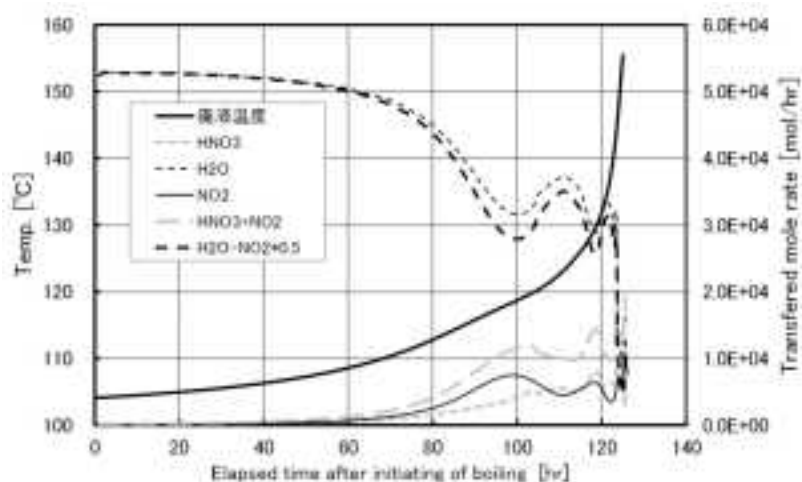


図 2-9 事象進展に伴う各気体の発生速度に関する解析例

2.2.3. 試験手順

恒温槽の温度が設定温度になったことを熱電対の読み値から確認し、UV 分光器の指示値が一定値を示していることを確認した後に、0.3 NL/min の N_2 を掃気ガスとして硝酸含有水蒸気を供給した。硝酸含有水蒸気を 10 分以上通気し、装置内が定常状態となった事を UV スペクトルの安定から確認した。その後、硝酸含有水蒸気の掃気ガス体積流量を 0.2 NL/min とし、 RuO_4 ガスを掃気ガス体積流量 0.1 NL/min で供給した。装置内外の圧力差が 0 kPa を指すように排気ポンプ体積流量を制御しながら 5 分程度検体ガスを供給し、UV スペクトルから検体ガスが安定に供給されていることを確認した。排気ポンプの停止及びバルブ操作により検体ガスの供給を停止し、フローセルの入口・出口ガラスコックを閉じることによってセル内を閉鎖系とした。この時点を試験開始として UV スペクトルの変化を測定した。所定時間 UV スペクトルの変化を記録した後に、フローセルのガラスコックを開放し、硝酸含有水蒸気を供給することで系内のパージを行った。試験後のガラス配管類は全て Ru 溶出液 (5 g/L ペルオキシ二硫酸カリウム in 0.2 mol/L KOH 水溶液) に 2 日間以上浸漬し洗浄を行った。

表 2-2 目標試験条件および実際の試験条件の比較

想定廃液温度 [°C]	目標 $Ru/HNO_3/H_2O$ モル比 [-]	試験 $Ru/HNO_3/H_2O$ モル比 [-]	Ru 供給速度 [mol/min]
110	$1/2.5 \times 10^5 / 1.5 \times 10^7$	$1/1.0 \times 10^2 / 5.2 \times 10^3$	1.7×10^{-6}
130-150	$1/4.2 \times 10^2 / 1.5 \times 10^3$	$1/4.9 \times 10^2 / 1.8 \times 10^3$	1.6×10^{-6}

2.3. 試験結果

2.3.1. 予備試験

(1) Ru 供給系及びフローセル-UV 分光器系の性能評価

Ru 気相反応試験装置では、発生した気体 RuO_4 は掃気ガス (N_2) にてガス混合器へ供給される。気体 RuO_4 の供給量は掃気ガス体積流量の制御により行うこととしていることから、両者の相関を評価した。掃気ガス体積流量と RuO_4 の発生速度の関係を図 2-11 に示す。試験条件を含む掃気ガス体積流量 0.05~0.2 NL/min の範囲において、両者の間にほぼ一次の相関が確認できた。

また、掃気ガス体積流量（すなわち気体 RuO_4 の気相中の濃度）を変化させた場合（ただし総体積流量は一定としている）の RuO_4 の UV 吸収スペクトルの測定結果を図 2-12 に示す。測定された吸収スペクトル形状は、図 2-10 に示した既報告の RuO_4 の UV 吸収スペクトル形状²⁻¹²⁾と一致した。図 2-12 では、掃気ガス体積流量の増加によって吸収スペクトルの強度も、相似形を保ちながら大きくなることがわかる。

これらの結果から、本試験で使用する Ru 供給系及びフローセル-UV 分光器系を用いることで、気体 RuO_4 の供給量の制御並びに気相中の気体 RuO_4 量の経時的な変化の測定が可能であることが確認できた。これを踏まえて、2.3.2 以降で言及する試験を行った。

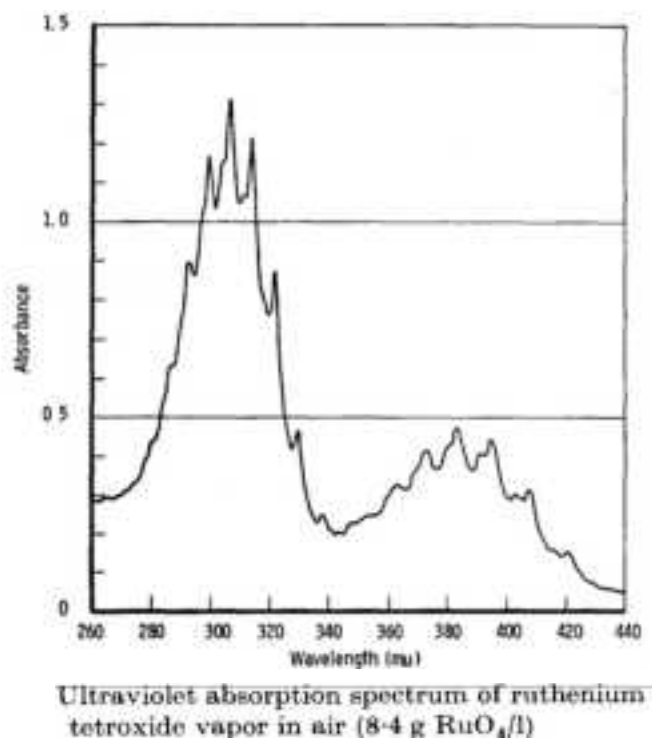


図 2-10 既報の RuO_4 の UV 吸収スペクトル²⁻¹²⁾

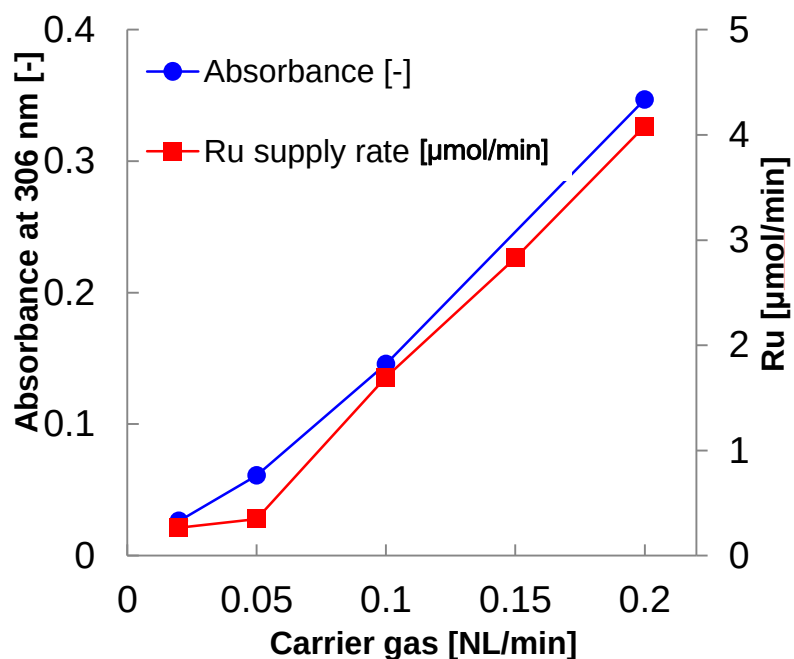


図 2-11 RuO₄ 掃気ガス量に対する 306 nm の吸光度及び Ru 供給速度の関係

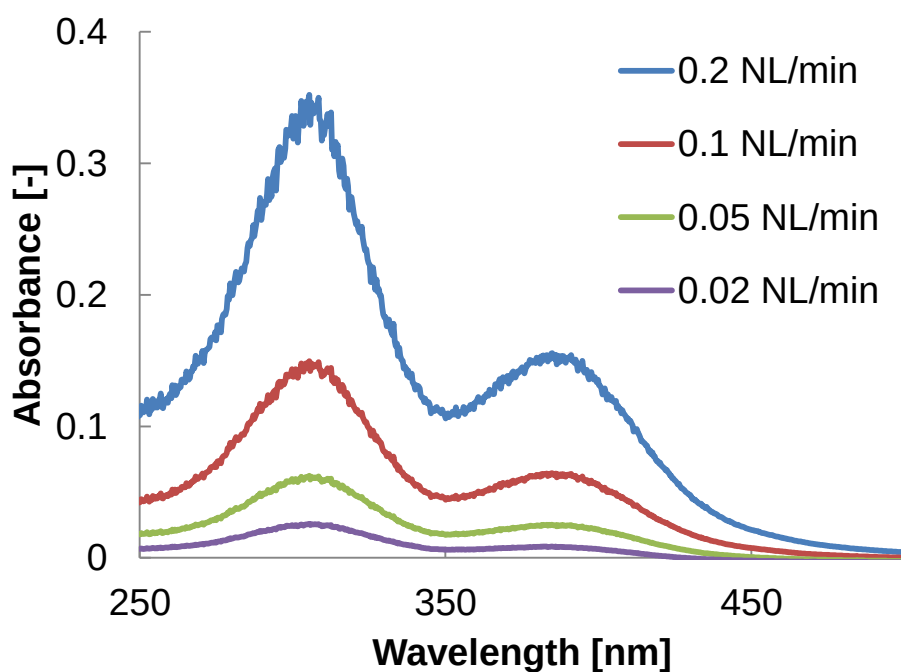


図 2-12 RuO₄ 掃気ガス量と UV 吸収スペクトルの関係

(2) ガラス接続部からのリークが試験結果に与える影響の評価

RuO₄ は有機化合物に対し反応性の高い化合物であることから、Ru 気相反応試験装置においてガラス配管の接続部にグリス等を使用した場合には、それらと RuO₄ が反応し RuO₄ の化学形変化挙動に影響を与えてしまう恐れがある²⁻¹³⁾。そのため本試験ではガラス配管の

接続部にグリス等を塗布せず、接続部の圧着のみで気密を保持している。品質の高い接続部を用いるなどリークを抑える措置は講じているものの、精密な分析が求められる際には接続部からのリーク量が結果に影響を与えうる。この影響の程度を評価するため、UV 吸収を有する揮発性化合物として NO_2 を用いて装置のリーク試験を行った。1000 ppm の NO_2 標準ガスを試験装置に供給し、ガラスコックを用いてセル中に検体ガスを封入した後、室温下で UV スペクトルの経時変化を観測した。結果を図 2-13 及び図 2-14 に示す。UV スペクトルの減少が観測され、400 nm における吸光度の減少速度定数は $1.28 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 程度であった。これは 1 時間で 3.7% 程度の NO_2 がリーク等の原因で失われた計算となる。短時間で試験が終了する、吸光度の変化量が大きい試験であればリークが結果に与える影響は無視できる範囲であるが、反応に数時間を要する場合にはリークの影響も考慮した評価が必要であると分かった。

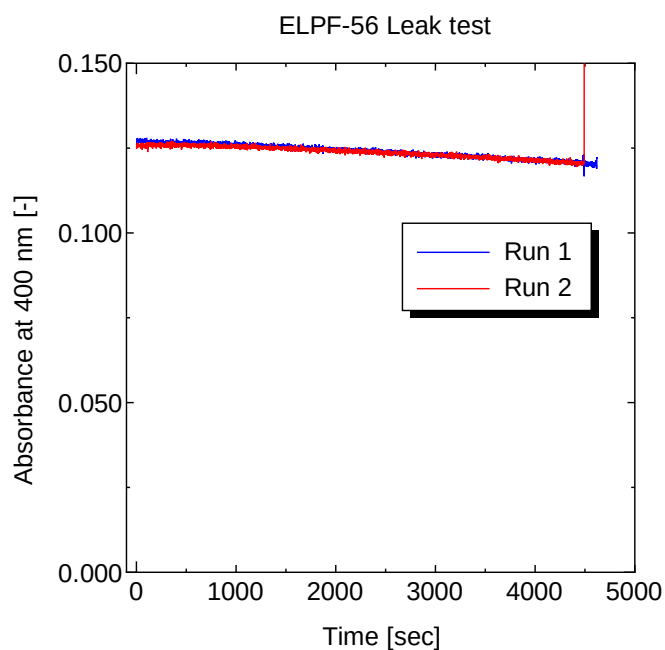


図 2-13 試験装置リークテストにおける NO_2 吸光度変化

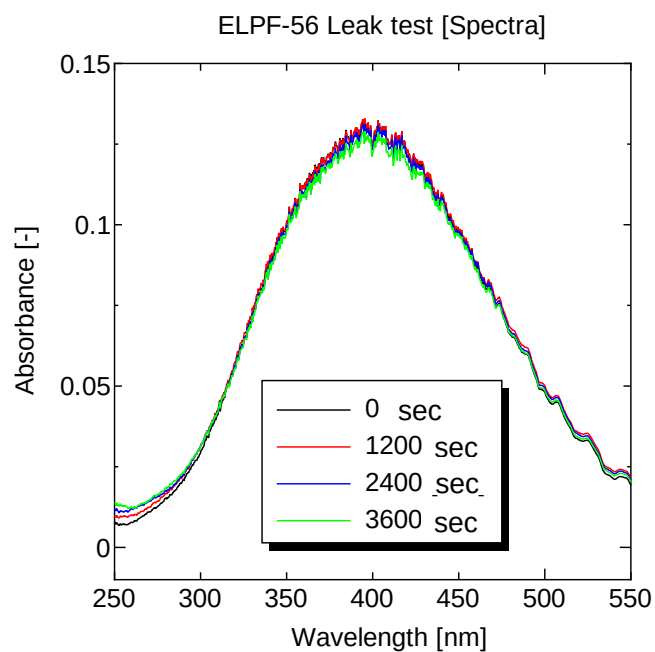


図 2-14 試験装置リークテストにおける NO₂ のスペクトル変化

(3) 恒温槽内温度

試験に使用した恒温槽内の温度分布を図 2-15 に示す。ヒーター温度は 150 °C に設定している。恒温槽内の温度は概ね均一であることが分かる。

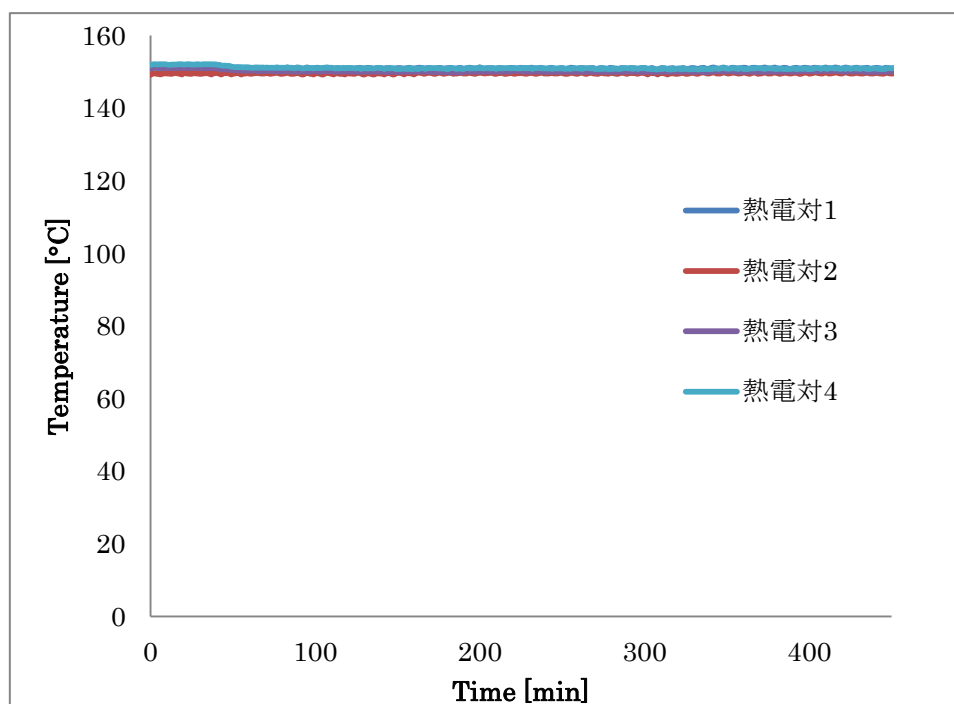


図 2-15 恒温槽内温度分布 (150 °C)

2.3.2. Ru 気相反応試験（想定廃液温度 130-150 °C 試験条件）

想定廃液温度 130-150 °C 試験条件（10.0 mol/L 硝酸使用）における Ru/HNO₃/H₂O モル比等の試験条件は、表 2-1 に示した目標値（Ru/HNO₃/H₂O = 1/4.2×10²/1.5×10³）に対し（0.85/4.2×10²/1.5×10³）であり、概ね試験計画の目的値に近い値となった。試験温度 130、150、180 °C 条件における UV スペクトルの経時変化を以下に示す(図 2-16 ~ 図 2-21)。各結果ともに、RuO₄の極大吸収波長である 306 nm における吸光度の経時変化はほぼ観測されなかった。このことから、本試験条件における硝酸含有水蒸気中では、殆どの RuO₄がその化学形を変化させずに系中に存在することが示唆される結果が得られた。

一方で、400 nm 付近には経時的に増大する未知の UV 吸収スペクトルが観測された。図 2-12 及び図 2-14 に示したように、この波長においては、RuO₄ 自身に加え NO₂ も吸光度を示す。306 nm における吸光度の経時変化から RuO₄ 量の顕著な変化はないことが示唆されたことを考慮すると、400 nm 付近における吸光度の増大は、NO₂ の存在量と何らかの関係があるものとも考えられる。2.2.3 で述べたように、本試験では、RuO₄ と硝酸含有水蒸気を掃気ガス（N₂）とともに検体ガスとしてフローセルへ供給しており、検体ガス中に積極的に NO₂ を含有させているわけではない。それにもかかわらず、400 nm における吸光度が時間と共に増大したことは、フローセル内の検体ガス中で NO₂ が生じている可能性がある。この可能性を検討するために、RuO₄ を含まない硝酸含有水蒸気のみを用いて同様の試験を行い、NO₂ が生成されるのかを確認することとした。測定された吸光度スペクトルの経時変化を図 2-22 に示す。Ru を含む場合と同様に、硝酸含有水蒸気からも 400 nm に極大吸収波長を持つ成分が観測された。これは NO₂ の UV 吸収スペクトル（図 2-23）と一致した。このことから、硝酸含有水蒸気中に含まれる硝酸が一部分解して NO₂ が生じているものと考えられる。硝酸由来の NO₂ の UV 吸収の影響から、(図 2-16 ~ 図 2-21)に示す一連の試験結果において 306 nm の吸収に大きな変化が観測されない一方で、400 nm 付近の吸収が増大しているものと考えられる。一方、Ru を含む検体ガスと硝酸含有水蒸気のみを試験した場合の 400 nm の経時変化を比較すると、Ru を含む場合の方が増加速度は大であった（図 2-24、図 2-25）。

RuO₄ を含む系における吸光度の経時変化は、RuO₄ および NO₂ の UV 吸収スペクトルが重複するため定量的な議論をすることは困難である。しかしながら、RuO₄ が系中に存在することで、硝酸からの NO₂ の生成挙動に対し何らかの影響を与えていることが示唆される結果となった。

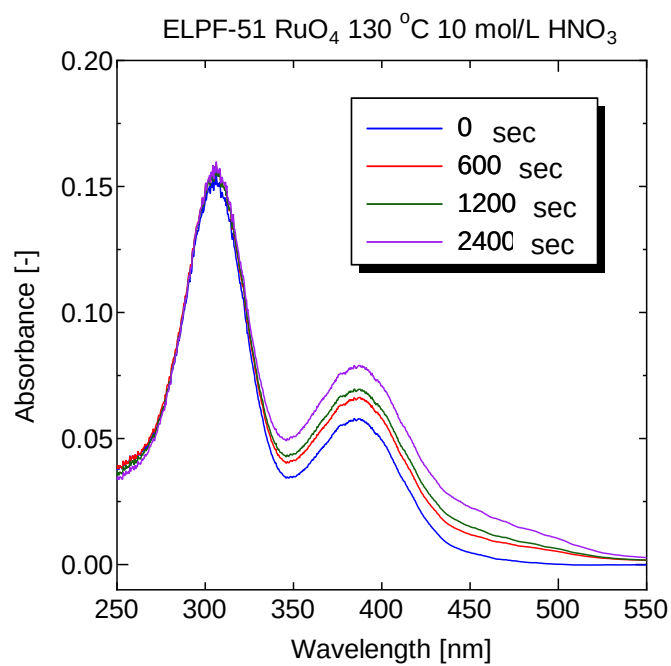


図 2-16 130°C 10 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化

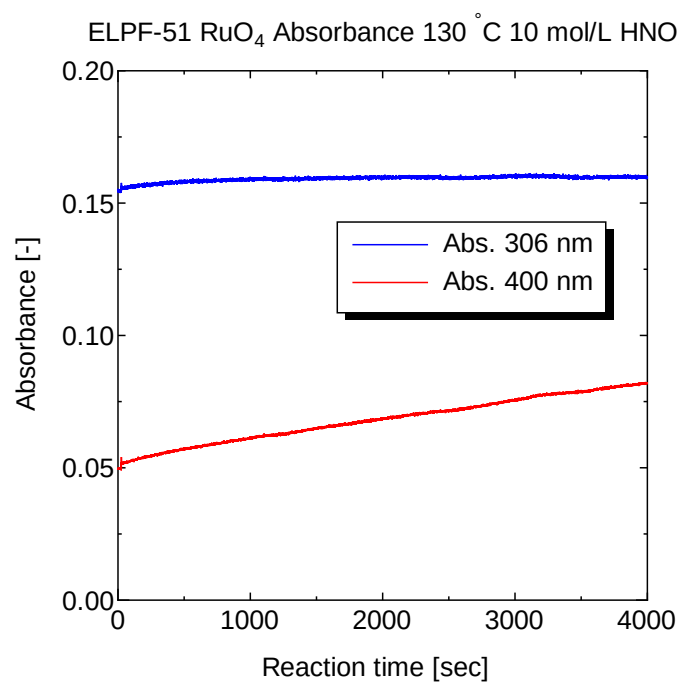


図 2-17 130°C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化

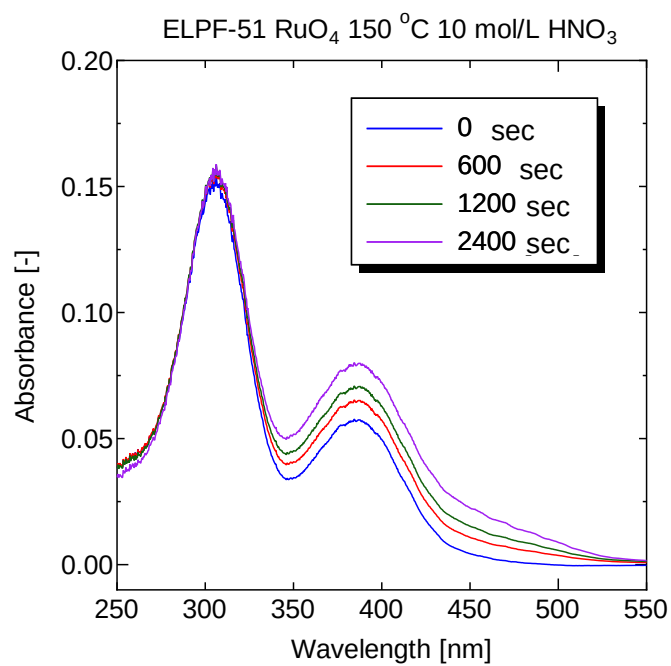


図 2-18 150°C 10 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化

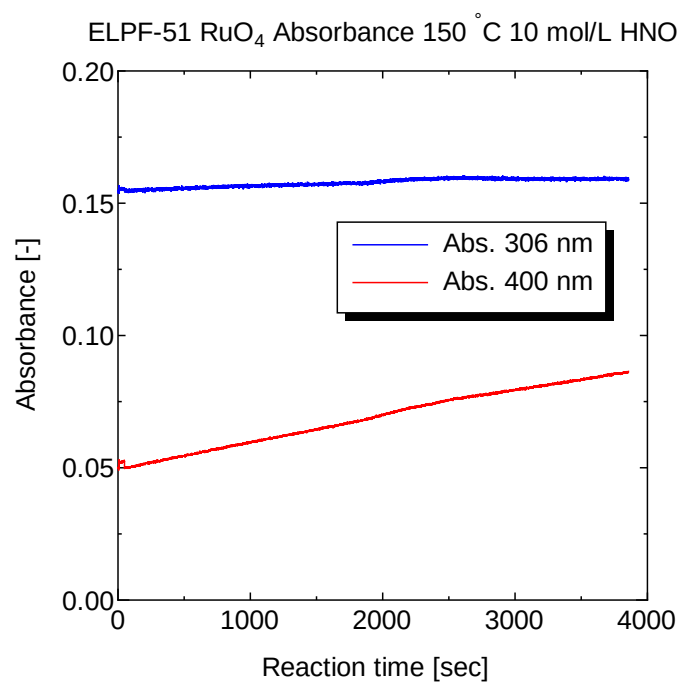


図 2-19 150°C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化

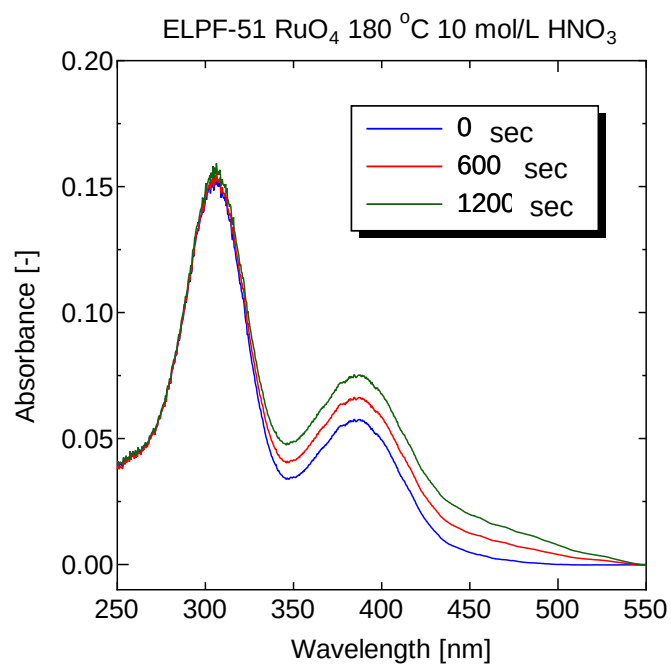


図 2-20 180°C 10 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化

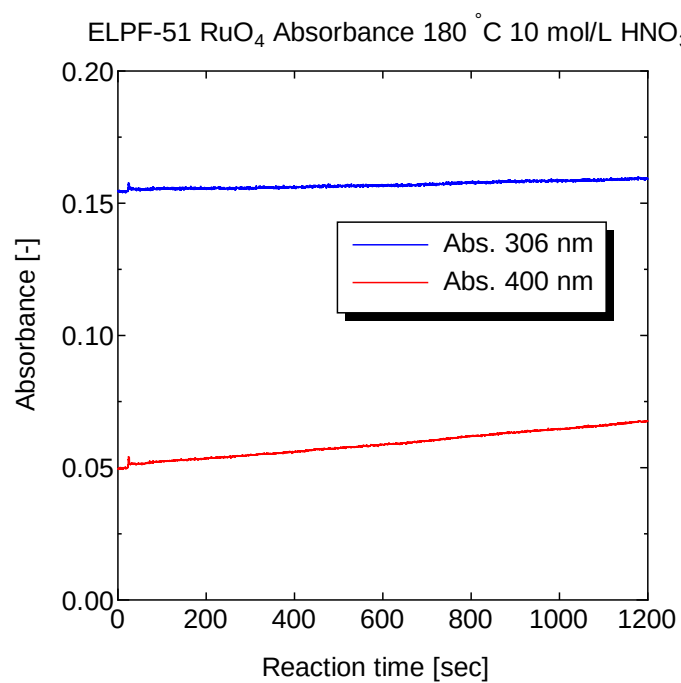


図 2-21 180°C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化

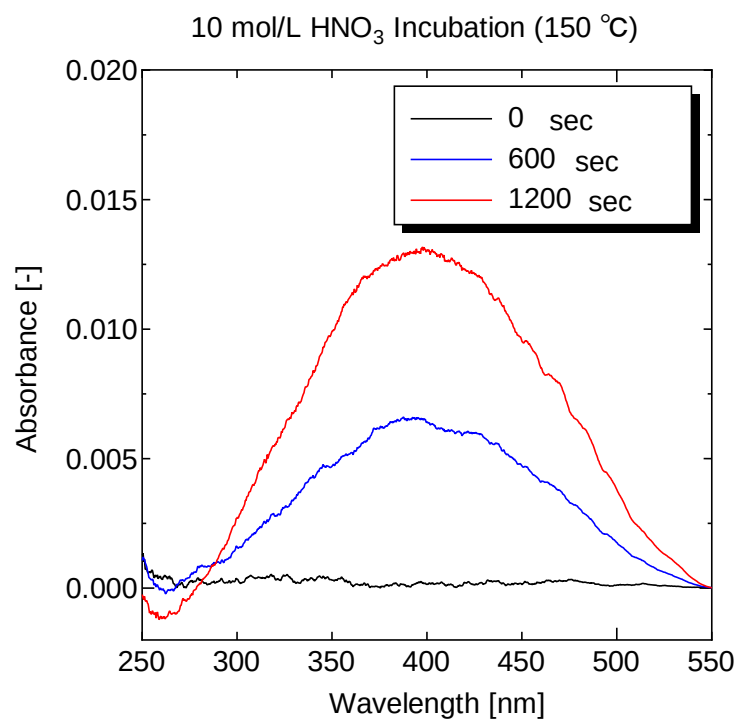


図 2-22 硝酸含有水蒸気 UV スペクトル経時変化 (150 °C)

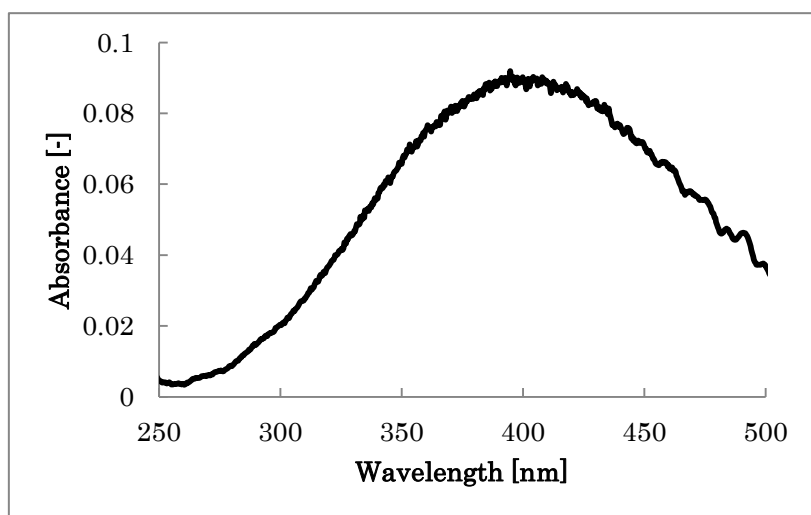


図 2-23 NO₂ ガス(700 ppm) の吸収スペクトル

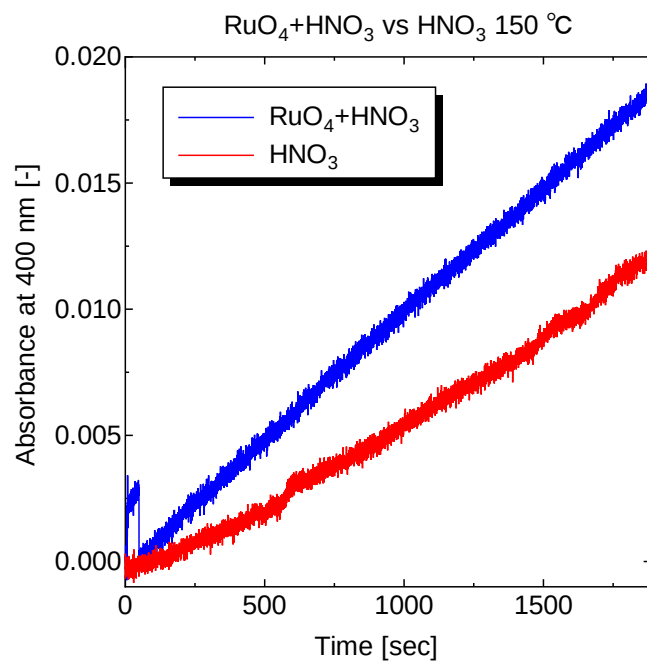


図 2-24 RuO₄の有無による 400 nm 吸光度経時変化への影響 (150 °C)

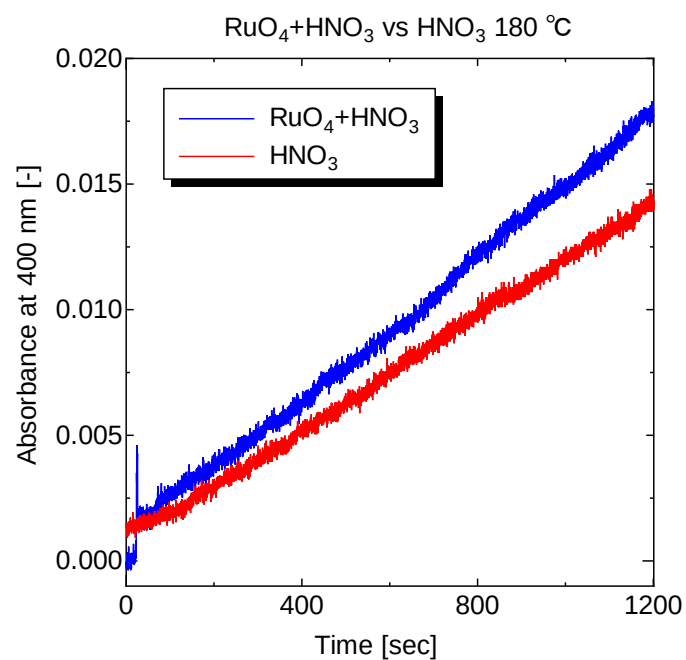


図 2-25 RuO₄の有無による 400 nm 吸光度経時変化への影響 (180 °C)

2.3.3. Ru 気相反応試験（想定廃液温度 110 °C 試験条件）

沸騰初期段階における蒸気組成を想定した、2.3.2 の試験より水蒸気量の多い条件における RuO₄ の化学形変化挙動を評価した。各試験温度での結果を図 2-26～図 2-31 に示す。2.3.2 における 10 mol/L の硝酸水溶液を用いた場合の試験結果と同様に、RuO₄ の顕著な減少は観察されなかった。1 時間でおおよそ 4～6% 程度の 306 nm の吸光度減少が観測された。この減少速度は 2.3.1 のリーク試験の結果と同程度のものであることから、リークの影響を考慮した場合、RuO₄ のスペクトルにはほとんど変化が無いものと考えられる。130、150、180 °C のいずれの温度条件においても、経時後の UV 吸収スペクトルは大きく変化せず、多くの RuO₄ がそのまま系中に残存することを示唆する結果となった。本試験においても、2.3.2 の試験結果と同様に、NO₂ に由来する 400 nm 付近の UV 吸収の増加が観測された。しかしながら、その程度は 2.3.2 よりも小さかったことから、この現象が RuO₄ と硝酸の反応に由来するものなのか、硝酸の分解に由来するものなのかを評価するため、Ru を含まない硝酸含有水蒸気のみを用いた試験を実施した。結果を図 2-32～図 2-34 に示す。1 mol/L 硝酸蒸気のみを用いて試験を行った場合には、いずれの温度条件においても 400 nm の吸光度の増加はほとんど無く、NO₂ の生成は少量であった。これは硝酸濃度が 2.3.2 項の試験条件よりも希薄であったためであると考えられる。2.3.2 の 10 mol/L 硝酸を用いた試験と同様に、RuO₄ を含む系では NO₂ の生成速度が Ru を含まない系よりも大きい結果となった。このことから、本試験で観測された NO₂ の増加は Ru と硝酸の反応に由来しているものと考えられる。

目標とした投入検体ガスのモル比は Ru/HNO₃/H₂O = 1/2.5×10⁵/1.5×10⁷（硝酸濃度約 1 mol/L）であるが、実際には Ru/HNO₃/H₂O = 1/1.0×10²/5.2×10³ のモル比で試験を行った。これは UV 検出器の検出限界と蒸気発生装置の性能の上限、気体 RuO₄ 発生器の制御範囲の制限に由来したものである。本試験の趣旨は以下の 3 点に要約される。①気相中に存在する RuO₄ は、水蒸気が系中に存在することで分解が促進されるという報告²⁻⁷⁾がある（水による分解促進効果）。②一方で、硝酸含有水蒸気中では気体状 Ru 化合物が安定に気相中に留まるとの報告¹⁻¹⁾もある（硝酸による安定化効果）。③これらの効果は相反する関係にあるため、RuO₄ の化学形変化挙動を評価する場合には、RuO₄ と共存する硝酸含有水蒸気中の硝酸蒸気と水蒸気の比率が重要なファクタとなるものと考えられる。目標及び実際の条件ともに、RuO₄ に対して硝酸含有水蒸気が大過剰に存在することは同じであり、なおかつ、実際の試験条件の方が、硝酸含有水蒸気に対する RuO₄ の存在比が高かった（HNO₃/H₂O のモル比は目標及び実際の条件でほぼ同一であった。）。それにもかかわらず、殆どの RuO₄ が残存していた事を考えると、今回の試験で採用した Ru/HNO₃/H₂O モル比よりも RuO₄ に対する硝酸や水のモル比が大きくなったとしても（すなわち目標とした条件に近づいても）、RuO₄ の化学形変化挙動には大きな影響は無いものと考えられる。気相中において硝酸及び水が RuO₄ の化学系変化挙動に与える影響を定量的に評価するには、2.3.1 項に挙げたようなリークの影響を低減した上で、今回の試験で用いたモル比よりも硝酸や水の割合

を下げた試験条件での試験が必要となるものと考えられる。

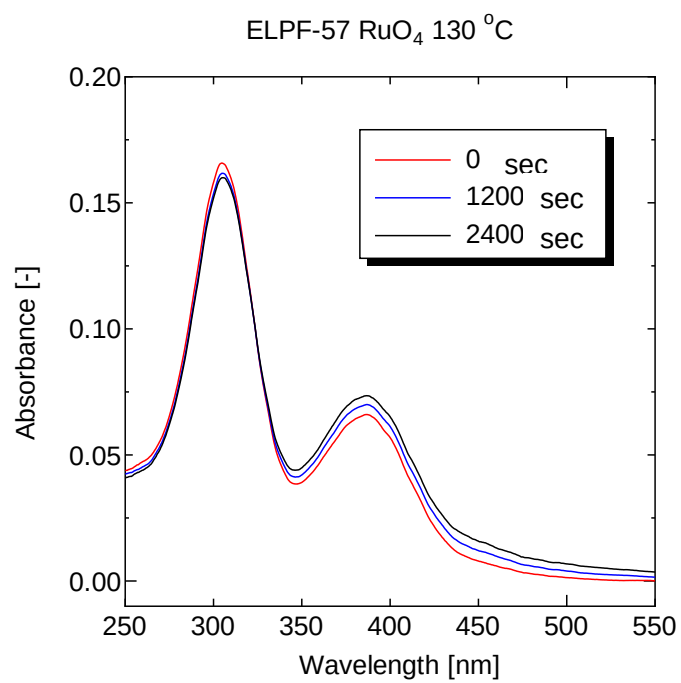


図 2-26 130°C 1 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化

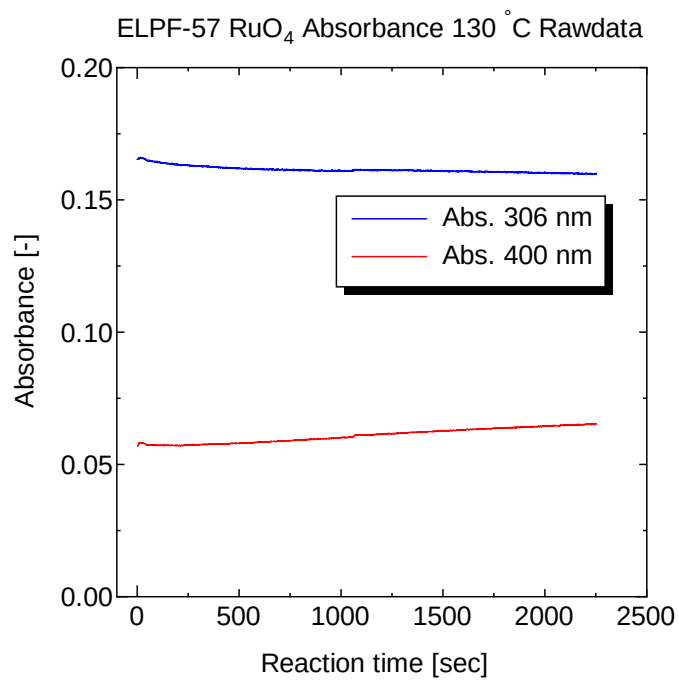


図 2-27 130°C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化

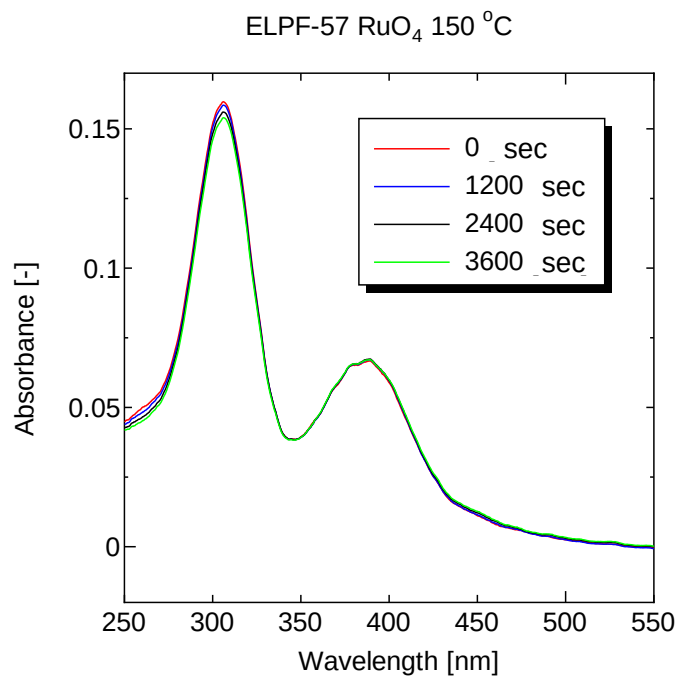


図 2-28 150°C 1 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化

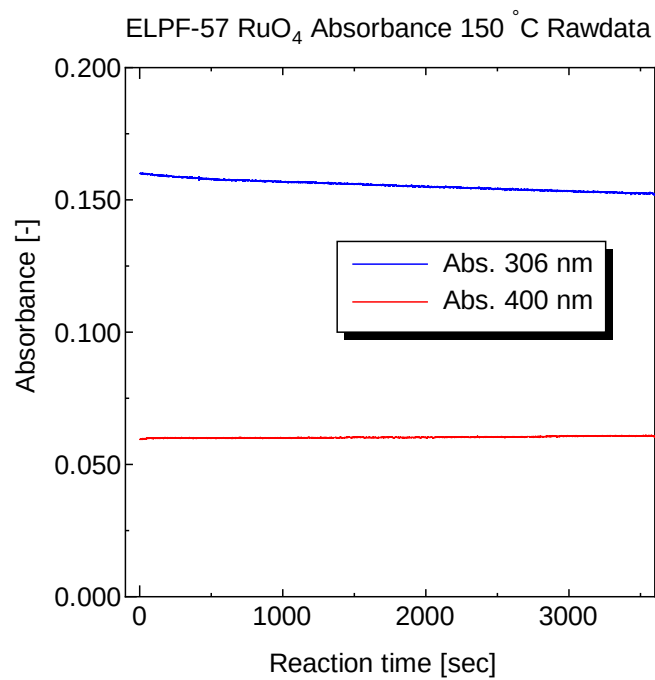


図 2-29 150°C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化

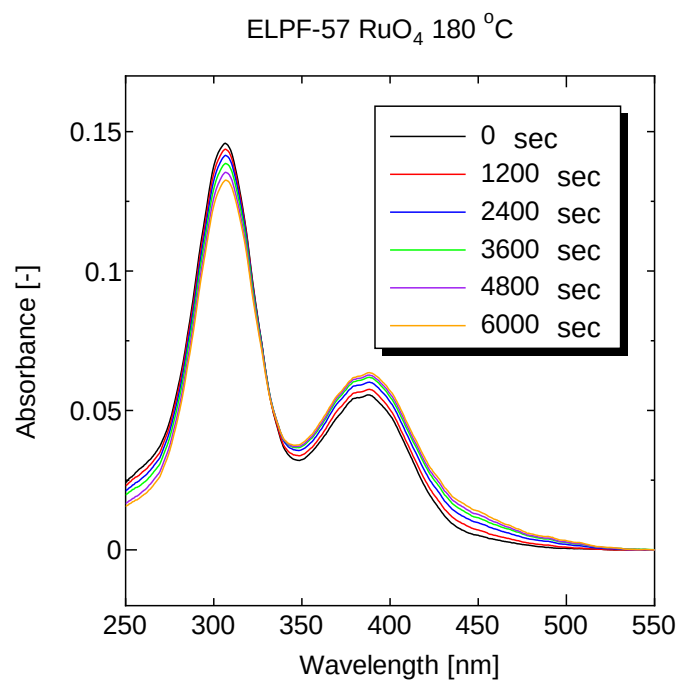


図 2-30 180 °C 1 mol/L 硝酸条件での Ru スペクトル経時変化

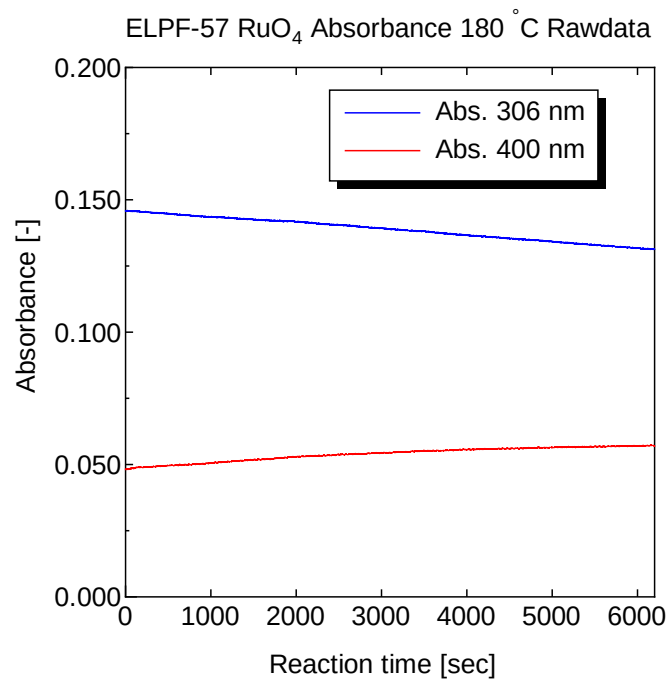


図 2-31 180 °C 条件における 306 nm と 400 nm の吸光度変化

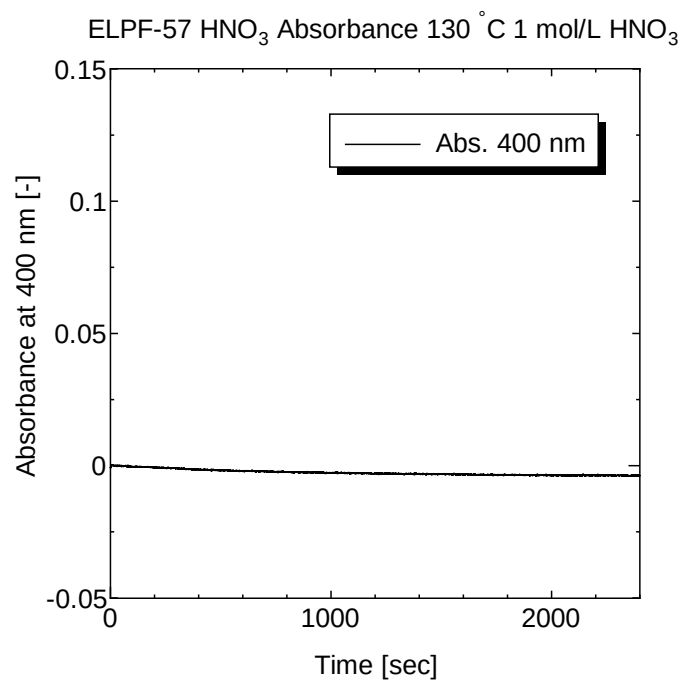


図 2-32 130 °C 条件における 1M HNO₃ 蒸気のスペクトル変化

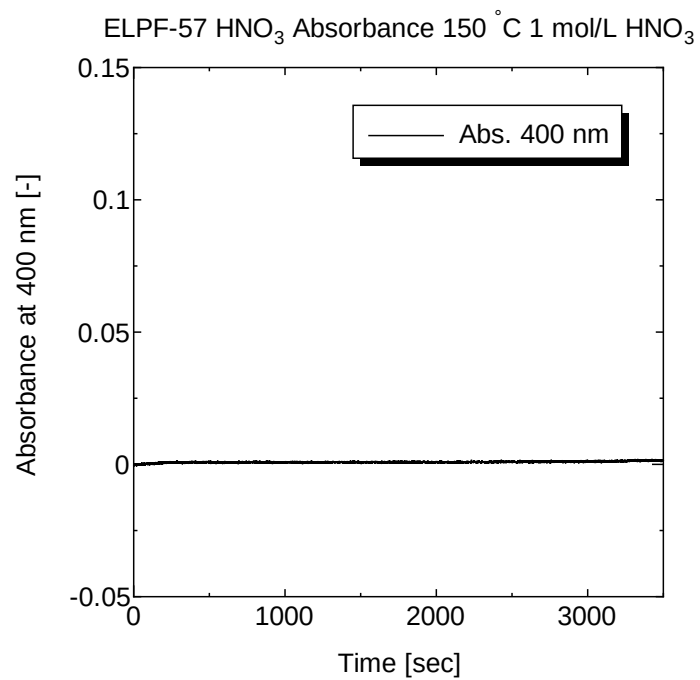


図 2-33 150 °C条件における 1M HNO₃ 蒸気のスペクトル変化

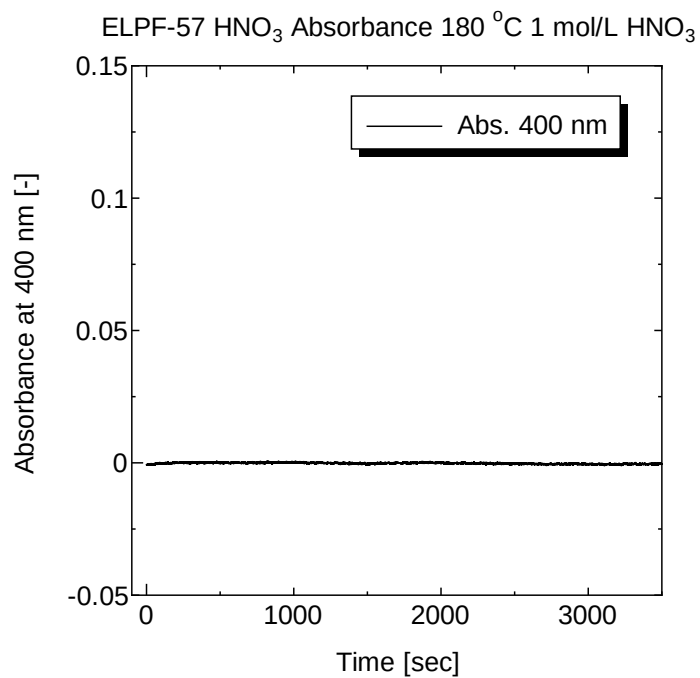


図 2-34 180 °C条件における 1M HNO₃ 蒸気のスペクトル変化

2.3.4. セル中 RuO₄ 分解生成物の回収

2.3.2 及び 2.3.3 の試験における RuO₄ の減少挙動については、1 時間で 4~6% 程度の吸光度減少が観測されている。これが RuO₄ の分解に由来するものなのか、ガラス配管の接続部からのリークによるものなのかを評価するため、ガラスセル表面の Ru の回収試験を行った。試験時間は 10 時間とした。

セル中の Ru 濃度は以下の式で表される

$$C_{Ru} = \frac{101.07 M_{Ru}}{F_c + F_s} \quad (1)$$

C_{Ru} : Ru 濃度 [g/L]、 M_{Ru} : Ru 投入速度[mol/min]、 F_c : 掃気ガス投入速度[L/min]、 F_s : 蒸気量[L/min]、101.07: Ru 原子量[g/mol]

として計算すると、

$$1.6 \times 10^{-6} \text{ mol/min} \div (0.3 + 0.12 \text{ L/min}) \times 101.07 \text{ g/mol} = 1.08 \times 10^{-4} \text{ g/L} = 108 \text{ ppb}$$

となる。ICP-MS を用いた場合の Ru の検出限界は 0.1 ppb 程度であるため、全量を回収せずとも、一部の RuO₄ 分解生成物がセル中に存在すれば検出が可能であると判断し、試験を行った。

結果を図 2-35 に示す。10 時間で 306 nm の吸光度は 40% 程度減少した。試験終了後、セルに Ru 溶出液²⁻⁷⁾ (5 g/L ペルオキソ二硫酸カリウム in 0.1 mol/L KOH) を入れ 4 日間溶出させた。ICP-MS により分析を行った結果、溶出液中の Ru 濃度は 1.7 ppb であった。減少した RuO₄ の全量がセル表面に沈着していた場合にはおよそ 40 ppb 程度の Ru が検出されるはずであるから、単純計算では RuO₄ の減少の 95.75% はリークに由来しているという結果となった。

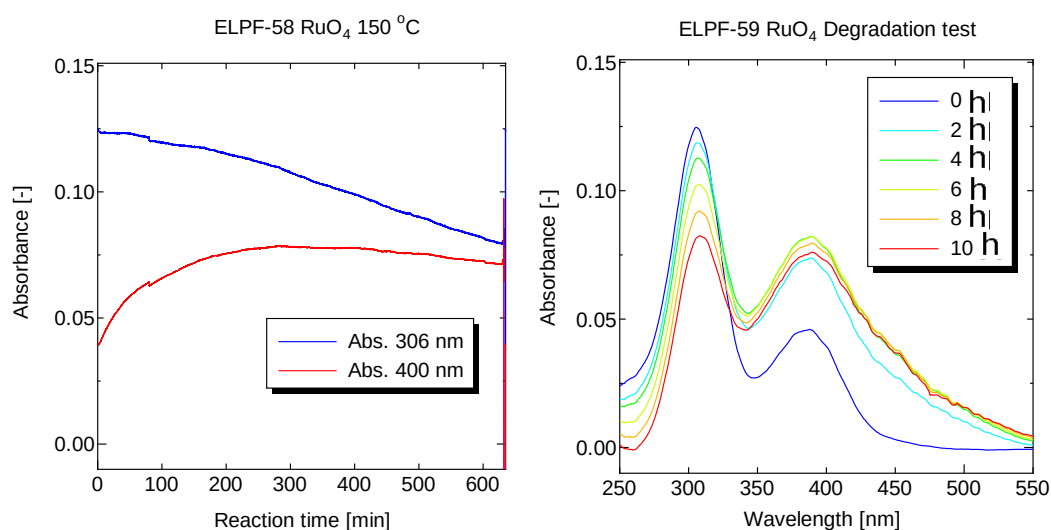


図 2-35 長時間試験 UV スペクトル変化

2.3.5. NO₂ と RuO₄ のピーク分離による RuO₄ 減少速度の評価

RuO₄ を硝酸含有水蒸気中で保持する場合には、NO₂ 量も増加するという結果が得られた (2.3.3 参照。)。RuO₄ は 306 nm と 400 nm 付近にピークをもつ二山の UV 吸収スペクトルを示す (図 2-12 参照)。一方、NO₂ もまた 400 nm 付近をピークとする UV 吸収スペクトルを示す (図 2-23 参照)。このように 400 nm における UV 吸収は両者で重なるため、本研究では、RuO₄ に特有の 306 nm の吸光度の経時変化を計測することで、硝酸含有水蒸気中の RuO₄ 量の経時的な減衰を観察している。しかしながら、NO₂ の UV 吸収スペクトルはブロードであるために、RuO₄ に特有な 306 nm の吸光度ピークに対してリーディングの影響を与えることになる。したがって、306 nm の吸光度の経時変化から RuO₄ 量の変化を評価する場合でも、RuO₄ と NO₂ の共存系が示す吸光度スペクトル (2.3.3 で得られた試験結果スペクトル) から NO₂ が示すスペクトルを除去し、RuO₄ 単独が示すスペクトルを求めることが必要となる。本章では、以下に示す方法で、RuO₄ と NO₂ の吸光度スペクトルの分離を行った。

- ① RuO₄ の吸光度スペクトルは、図 2-10 に示した吸光度スペクトルと相似の関係で拡張するものと仮定し、試験結果スペクトル (A) の 306 nm の吸光度と同じ吸光度を示す RuO₄ のスペクトル (B) を求める。
- ② B に対し NO₂ 単体のスペクトル (C) を加算し、合成スペクトル (D) を得る。
- ③ D と A の差分を取り、その標準偏差を計算する。標準偏差が収束判定値未満となるか、標準偏差が極小値 (標準偏差が減少から増加に転じた点) となれば (以下、「収束判定条件」という。) 計算を終了し D (及び B と C) を計算結果とする。
- ④ 収束判定条件を満たさない場合には、C の吸光度スペクトル強度を上げて再度②及び③を行う。なお、C についても、RuO₄ と同様に、図 2-12 に示した吸光度スペクトルと相似の関係で拡張するものと仮定した。C の 400 nm における吸光度が A の値にまで増加させても収束判定条件を満たさない場合には、B のスペクトル強度を下げ、②以降の計算を繰り返す。

このように求めた合成スペクトルと試験結果スペクトルの比較例を図 2-36 に示す。両者を比較すると、300~400 nm 付近では、両スペクトルにおける吸光度の差は 0.0001 程度、強度差が最も大きい所でも 0.003 程度であった。このことから、本プログラムで得られた RuO₄ スペクトルの推移は、実試験におけるそれを十分に模擬できているものと考えられる。硝酸濃度 10 mol/L 各条件における、計算結果から得られた単体 RuO₄ スペクトル及び単体 NO₂ スペクトルの 306 nm 及び 400 nm の吸光度の推移を図 2-37 に示す。

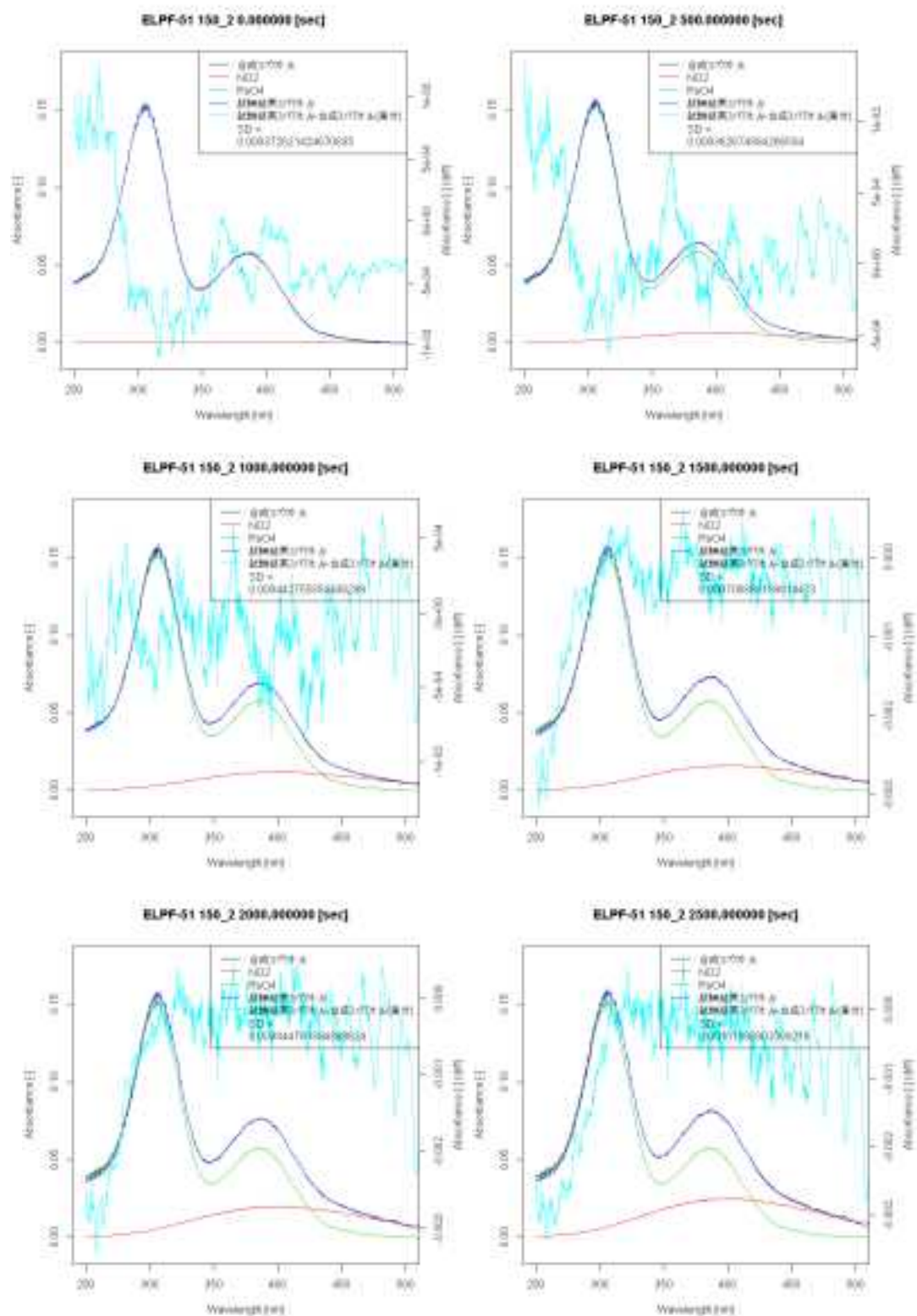


図 2-36 合成スペクトルと試験結果スペクトルの比較例

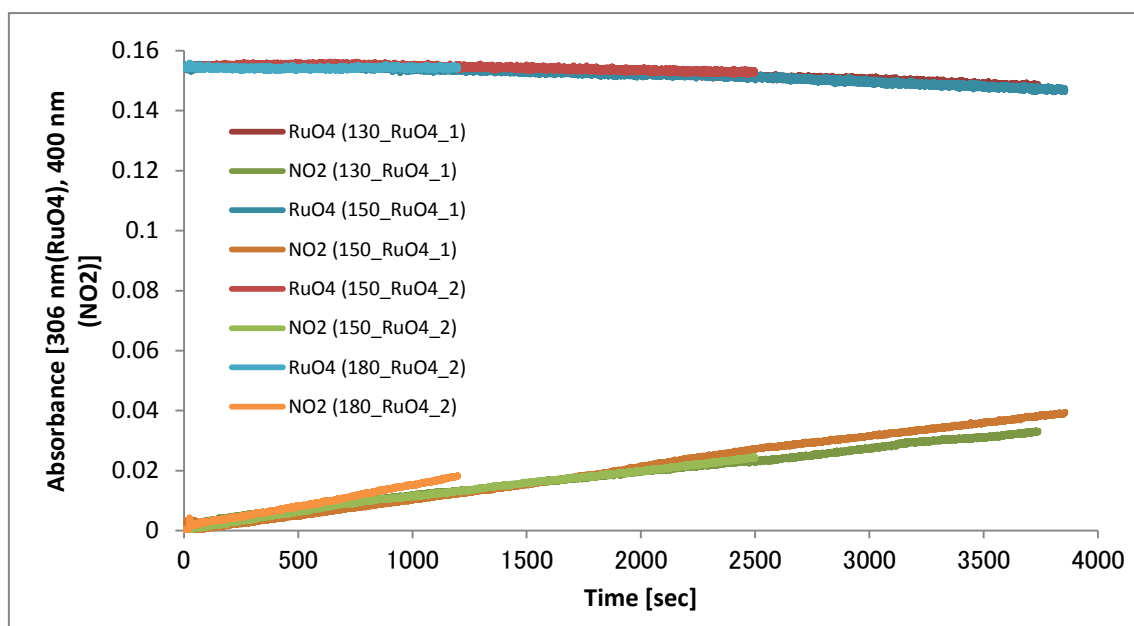


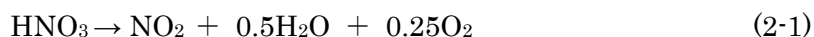
図 2-37 スペクトル分離プログラムを用いた RuO_4 と NO_2 の挙動評価
(硝酸濃度：10 mol/L)

各温度条件において、 RuO_4 の減少傾向に大きな差は観測されなかった。130 °C、150 °C 条件において、1 時間でおおよそ 5%程度の吸光度減少が観測された。ここから 150 °C 条件における一次反応を想定した反応速度定数を評価すると、 $6.4 \times 10^{-6} \sim 1.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ となった。ただし吸光度の変化量に対してデータの S/N 比が悪いことから、今後の試験結果によってはこの値が変化する可能性がある。また、硝酸や RuO_4 由来の O_2 、 H_2O などが新たに生成し、セルの内圧が上昇している可能性がある。ガラスコック等からのリークがある場合には、実際よりも減少速度が大きく評価されてしまうことから、算出された減少速度については扱いに注意が必要となる。2.3.1 項のリーク速度を、今回得られた結果から除いた場合の反応速度定数は $0 \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ であり、最大で 1 時間あたり約 0.7%の Ru が減少する結果となった。2.3.4 項では 10 時間で約 1.7%の Ru が分解していたのに対し、オーダーレベルでは同様の結果が得られた。また、図 2-36 において計算結果スペクトルと試験結果スペクトルに大きな差は無かった。これは試験結果スペクトル中には RuO_4 と NO_2 以外の成分が殆ど存在しないことを示している。仮に UV スペクトルを持つ新規生成物（ニトロシルルテニウム等が想定される）が生じた場合には、その量に応じて誤差が大きくなるはずである。スペクトルの分離結果からも、気体状 Ru 化合物は RuO_4 が主なものであることを示している。

2.4. 硝酸含有水蒸気中における RuO_4 と硝酸の反応に関する考察

2.3.2 及び 2.3.3 項で行った試験では、 RuO_4 を含む系では NO_2 と考えられる UV 吸収の増大が観測された。硝酸含有水蒸気のみを試験した場合よりも増加速度が速かったことか

ら、 RuO_4 が関与し NO_2 が生成する何らかの反応が起きているものと考えられる。本項では、 RuO_4 と HNO_3 の反応による NO_2 の生成と RuO_4 の再生機構について考察する。硝酸含有水蒸気のみを試験した場合、以下の反応により NO_2 が生成しているものと考えられる。



一方、 RuO_4 が系中に存在する場合には、式(2-1)に加えて、下記の反応も起きているものと考察される (図 2-38)。1 つの作業仮説であるが、 RuO_4 が熱分解し RuO_2 へ至る経路の中間体である、 RuO_3 等の化合物を硝酸が再酸化し、副生成物として亜硝酸が生成した後に、亜硝酸が分解することで NO_2 が生成しているものと考えられる (式(2-2))。これは RuO_4 を酸化剤として用いる、Ley-Griffith 酸化^{2-14), 2-15)} における触媒再生の反応機構と同様のものである。

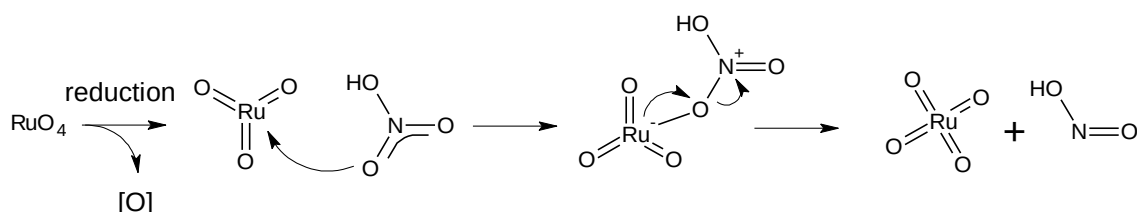


図 2-38 硝酸による RuO_4 還元生成物の再酸化



RuO_4 から発生した酸素原子の移動先には 2 つの経路が考えられる。酸素原子はコンタミ成分として存在する微量の有機化合物を酸化するのに使われ固定化されるのか、酸素分子として気相中に放出されるのかは、今回の試験結果からは判断することが出来ない。一方、図 2-38 の反応が実際に起きているのであれば、 NO_2 の発生速度は RuO_4 の分解速度に依存するはずである。これを確認するため、2.3.5 で分離したスペクトルの単位時間あたりの NO_2 生成量から硝酸含有水蒸気のみを試験した場合の単位時間あたりの NO_2 生成量を除し、「Ru との反応由来の NO_2 」の生成量の経時変化を評価した (図 2-39)。リークの影響やデータの S/N 比の問題から、結論を出すに十分な根拠にはならないものの、オーダーレベルでは各試験とも同程度の NO_2 の生成傾向であった。温度による生成速度の違いは観測されなかった。

また、窒素ガス中で RuO_4 は速やかに熱分解する事を考えると、硝酸による RuO_4 の再酸化のみで RuO_4 が気相中に存在し続けるのであれば、 NO_2 の生成は今回の試験で得られた結果よりも顕著なものになるはずである。窒素ガス中での分解速度を評価していないため定量的な議論はできないが、硝酸のようなオキソ酸の蒸気中では、 RuO_4 は安定に存在可能

である可能性もある。少なくとも今回の結果からは、 RuO_4 が系中に存在することで、硝酸から NO_x が生ずる反応に何かの影響を与えるということが分かる。

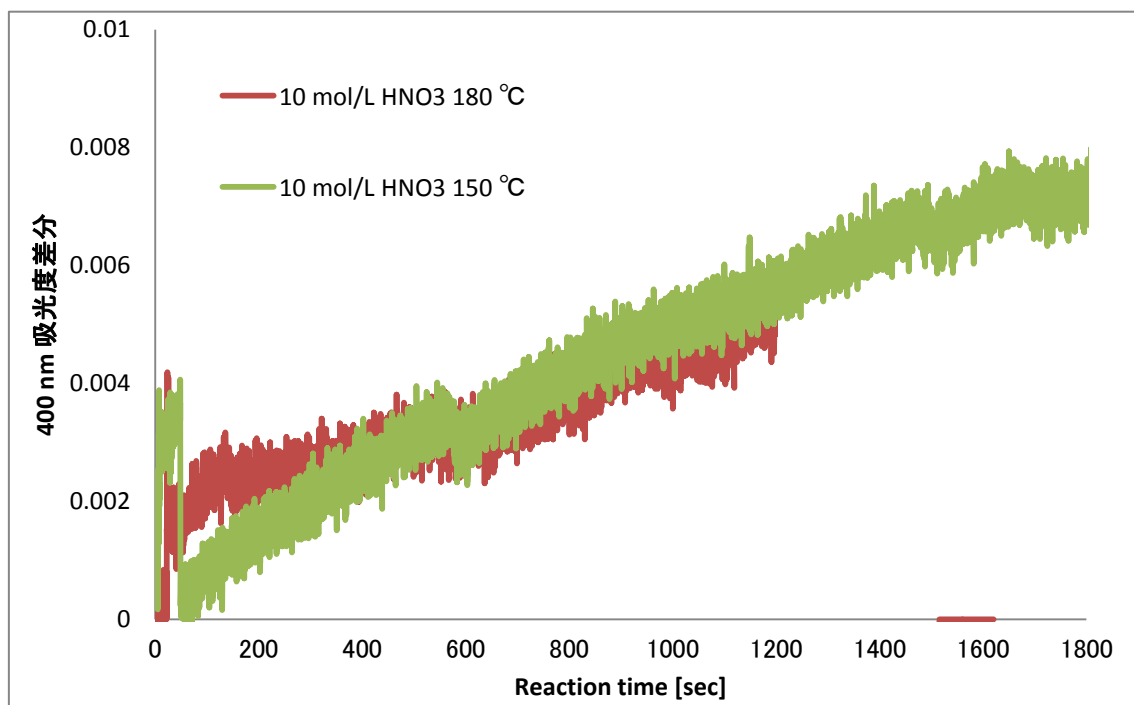


図 2-39 Ru-HNO₃ 反応由来 NO₂ の生成速度の比較

2.5. 本章のまとめ

蒸発乾固事故において発生する気体状 Ru 化合物の化学形変化挙動を把握するため、 RuO_4 の硝酸含有水蒸気中における化学形変化挙動を UV 分光器を用いて評価した。その結果、窒素ガス中や水蒸気中では不安定な化合物である RuO_4 が、硝酸含有水蒸気では RuO_4 の化学形を保ち、安定に存在することが明らかになった。これまで存在が示唆されてきた気体状ニトロシルルテニウム化合物は本試験条件では確認されなかった。配管管接続部からのリークの影響により、精密な減少速度の評価は難しく、結果の取り扱いには注意が必要なものの、一次反応を仮定した RuO_4 の減少速度について反応速度定数 $0 \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ を得た。これは 1 時間で最大 0.7% 程度の RuO_4 が気相中から除かれる事を示しており、硝酸含有水蒸気と共に放出された気体状 Ru 化合物は、蒸気凝縮や壁面材料との反応がない限り多くが気相中で安定に存在することが分かった。

2.6. 参考文献

- 2-1. JAPAN NUCLEAR FUEL LIMITED. 東京電力株式会社福島第一原子力発電所における事故を踏まえた六ヶ所再処理施設の安全性に関する総合的評価に係る報告書（使用前検査期間中の状態を対象とした評価）. 1, (2012).

- 2-2. Miyata Takashi *et al.* Application of Probabilistic Safety Assessment to Rokkasho Reprocessing Plant, (II) The Occurrence Frequency of Boiling Accident of Highly Active Liquid Waste. *Trans. At. Energy Soc. Japan* **7**, 85–98 [JAPANESE] (2008).
- 2-3. Mercier, J. P., Bonneval, F. & Weber, M. Application of probabilistic approach to UP3-A reprocessing plant. *IAEA-TECDOC-711* **95**, (1993).
- 2-4. Philippe, M., Mercier, J. P. & Gue, J. P. Behavior of ruthenium in the case of shutdown of the cooling system of HLLW storage tanks. in *Proc. 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference* 831–843 (1991).
- 2-5. Yamane, Y. *et al.* Release of radioactive materials from high active liquid waste in small-scale hot test for boiling accident in reprocessing plant. *J. Nucl. Sci. Technol.* **3131**, 1–7 (2015).
- 2-6. Mun, C., Cantrel, L. & Madic, C. Review of literature on ruthenium behavior in nuclear power plant severe accidents. *Nucl. Technol.* **156**, 332–346 (2006).
- 2-7. Mun, C., Cantel, L. & Madic, C. Study of RuO₄ decomposition in dry and moist air. *Radiochimica Acta* **95**, 643 (2007).
- 2-8. Design and operation of off-gas cleaning systems Technical Reports at high level liquid waste conditioning. in *TECHNICAL REPORTS SERIES No. 291* (1988).
- 2-9. Igarashi, H., Kato, K. & Takahashi, T. Effect of Calcining Temperature on Volatilization of Ruthenium in Batch Calcination of Simulated High-Level Liquid Waste. *Radiochimica Acta* **60**, 143 (1993).
- 2-10. Tashiro, S. *et al.* Release Characteristics of Ruthenium from Highly Active Liquid Waste in Drying Step. *Trans. At. Energy Soc. Japan* **14**, 227–234 (2015).
- 2-11. ISHIKAWA, J., KIDO, K. & YOSHIDA, K. Development of Simulation Tool for Boiling Event of Reprocessed Radioactive Liquid Waste. *Trans. At. Energy Soc. Japan* **12**, 165–174 (2013).
- 2-12. Barton, G. B. The ultraviolet absorption spectrum of ruthenium tetroxide. *Spectrochim. Acta* **19**, 1619–1621 (1963).
- 2-13. Piccialli, V. Ruthenium tetroxide and perruthenate chemistry. Recent advances and related transformations mediated by other transition metal oxo-species. *Molecules* **19**, 6534–6582 (2014).
- 2-14. Griffith, W. P., Ley, S. V, Whitcombe, G. P. & White, A. D. Preparation and use of tetra-*n*-butylammonium per-ruthenate (TBAP reagent) and tetra-*n*-propylammonium per-ruthenate (TPAP reagent) as new catalytic oxidants for alcohols. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1625–1627 (1987).
doi:10.1039/C39870001625
- 2-15. Ley, S. V, Norman, J., Griffith, W. P. & Marsden, S. P. Tetrapropylammonium

Perruthenate, $\text{Pr}_4\text{N}^+\text{RuO}_4^-$, TPAP: A Catalytic Oxidant for Organic Synthesis.
Synthesis (Stuttg). **1994**, 639–666 (1994).

3. 気相中における気体状 Ru 及び難揮発性元素の蒸気凝縮等に伴う移行挙動の把握

3.1. 概要

高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでに廃液から気相へ移行する Ru 等元素は、移行経路中での蒸気の凝縮に伴い、その一定量が経路内へ沈着するものと考えられる。本章では、高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでに廃液から気相へ移行する気体状 Ru 及び難揮発性元素に対する移行経路中での蒸気の凝縮による放出抑制効果を確認するための試験及び解析を行った。また、廃液の沸騰・蒸発乾固時における影響緩和対策の一つとして想定されるスプレーによる放出抑制効果を定性的に確認するため、気相中に存在する Ru 等元素に対して直接スプレー液を噴き付け、どの程度の放出抑制効果が得られるかを確認した。

3.2. 気体状 Ru の蒸気凝縮に伴う移行挙動の把握

蒸発乾固事故時には、硝酸含有水蒸気が 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、気相中の Ru が凝縮液中へ移行することが予想される。特に気体状 Ru 化合物は硝酸水溶液に対し、ニトロシルルテニウムとしてガス吸収される事が知られていることから、凝縮現象の有無が Ru の移行挙動に大きく影響する可能性がある。しかしながら、蒸気凝縮が発生する系における Ru の移行挙動を評価する為には、多成分系での蒸気凝縮に伴う物質移行と気液系の化学吸収を連立して評価する必要がある。この現象は、壁面温度・気相温度の変化、気相組成の変化、気相組成変化に伴う Ru の化学変化、蒸気凝縮の発生、凝縮液（壁面＋ミスト）への気体状 Ru 化合物の化学吸収、ミスト（気相中で発生する微粒子状の凝縮液）・エアロゾル（気相中で生じた RuO_2 などの固体微粒子）の移行など、複数の物理現象と化学反応が同時に関与する複雑なものであるから、その評価は非常に困難である。安全研究においては、蒸気凝縮が移行経路での低減率（Leak Path Factor（LPF））にどの程度の影響を与えるのかが特に重要となる。そこで本研究では、評価手法の開発の第一段階として、蒸気凝縮現象が、Ru の移行挙動にどのような影響を与えるのか実験的評価を行うこととした。具体的には、気体状 Ru 化合物及び硝酸含有水蒸気の混合ガスを一定速度で供給可能な装置を製作し、温度管理された反応管へ上記混合ガスを供給し、蒸気凝縮を生じさせ、それに伴う気体状 Ru 化合物の LPF の変化を評価した。

3.2.1. 試験方法

3.2.1.1. Ru 気相部移行試験装置

本試験は Ru 気相部移行試験装置を用いて行った。本装置は恒温槽内に設置したガラス製の配管（施設内の移行経路を模擬）に Ru を含む硝酸含有水蒸気（検体ガス）を、窒素ガスをキャリアガスとして一定速度で供給し、様々な気相条件における Ru、硝酸及び水の移行挙動を評価することができる。本試験では気相温度を硝酸含有水蒸気が反応管内で凝縮する条件とし、蒸気凝縮が Ru の移行挙動に与える影響を評価した。装置の各部位の仕様について

て以下に示す。なお、Ru 及び硝酸含有水蒸気の供給系は Ru 気相反応試験装置と同様のものである。

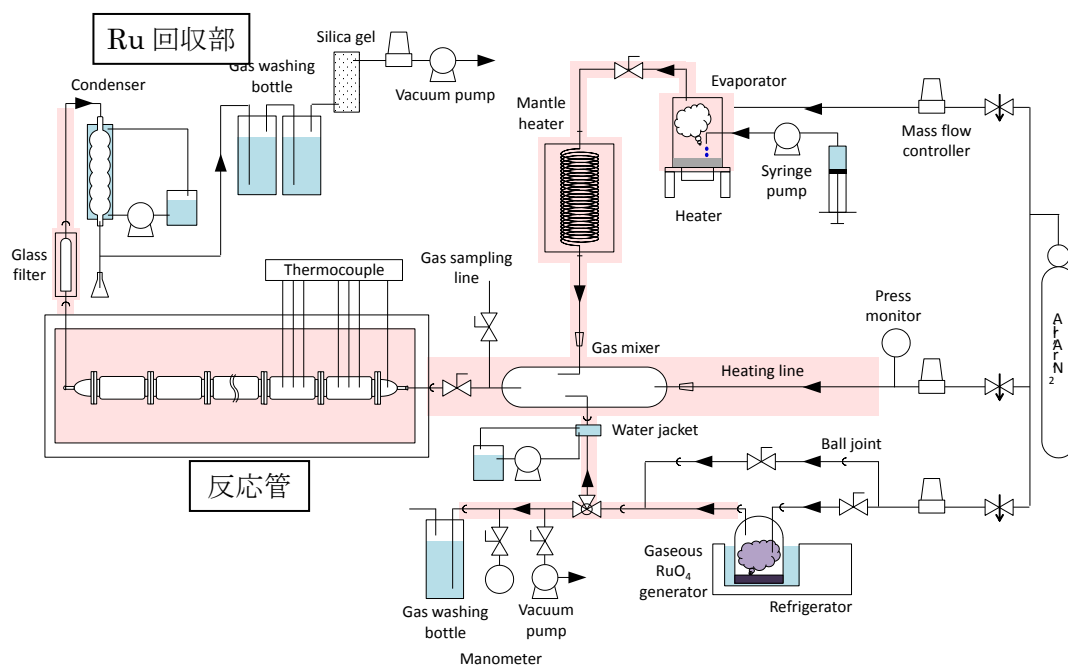


図 3-1 Ru 気相部移行試験装置の概略図

(1) 反応管

本試験では検体ガスの移行経路に沿って凝縮液が発生するため、これを回収可能な反応管（9 本の反応管を直列に接続し筒状にして使用する）を作成し試験に用いた(図 3-1、図 3-2)。試験では 150 °C の検体ガスを 20～90 °C に温度調節された反応管へ供給するため、移行経路に沿って温度分布が発生する可能性がある。これを評価するため、一部の反応管には熱電対を設置した。(図 3-3)。本試験では、各反応管での凝縮液量や Ru 捕集量などを測定した。また、検体ガス供給系から 1 本目の反応管への入口、及び 9 本目の反応管からの検体ガス出口では、経路の断面積が急激に拡張/縮小されることから渦流が発生する可能性があるので、1 本目の反応管入口及び 9 本目の反応管出口に釣鐘形的气体導入口/導出口を設けた(図 3-2)。さらに試験装置からの検体ガスのリークを防ぐため、試験中の反応管の内圧はゲージ圧 -0.1 kPa 程度のごく僅かに負圧となるよう、装置流路末尾に設置された吸引ポンプを用いて制御した。

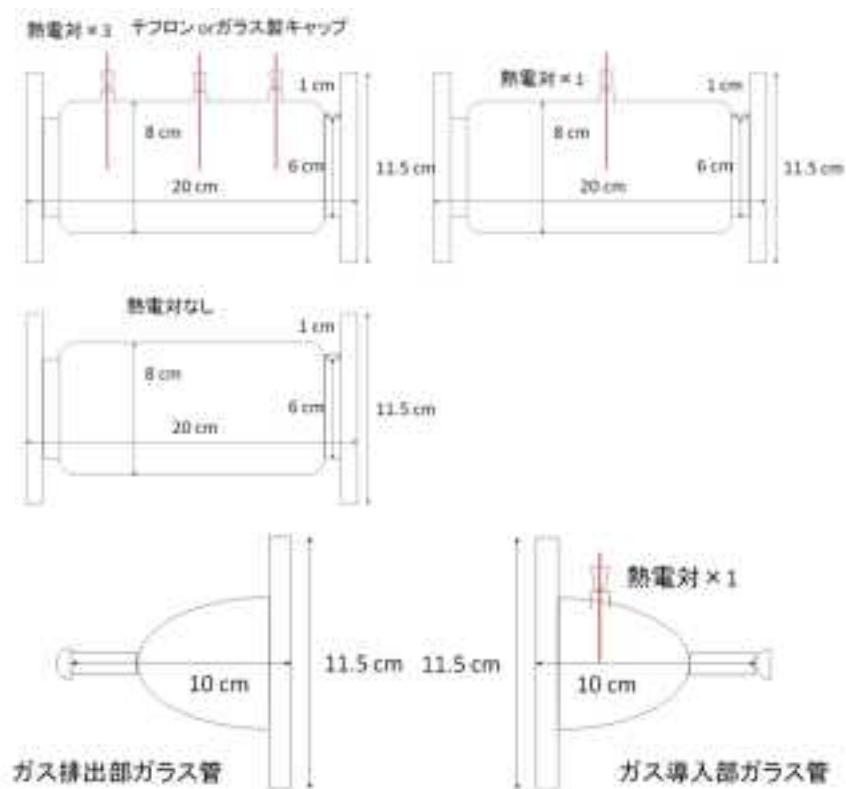


図 3-2 製作した反応管（含ガス導入部及びガス排出部）の概略図



図 3-3 反応管写真および熱電対設置の様子

(2) Ru 回収部

反応管を通過した検体ガスは、Ru 回収部（ガラスフィルタ（ADVANTEC、86R、21 mmI.D.×25 mmO.D×90 mm）、コンデンサ（リービッヒ冷却器、4 °C冷却）、ガス吸収液（300 ml 0.1 mol/L NaOH 水溶液×2）にて構成）を経由して装置外へ排気される。反応管内で捕集されなかった Ru は、気体状 Ru 化合物及び粒子状 Ru として存在している可能性がある。ガラスフィルタで粒子状の Ru 化学種（RuO₂を想定）を捕集し、気体状 Ru 化合物をリービッヒ冷却器およびガス吸収液にて回収した。

3.2.1.2. 試験条件の設定

Ru/HNO₃/H₂O 混合気体のモル比は、主に沸騰晩期から蒸発乾固に至る温度領域である 130~150 °C を想定して設定した。沸騰初期の温度である、110 °C における Ru/HNO₃/H₂O モル比の混合気体を用いた試験も一部実施した。表 3-1 に示した試験実施温度(強制循環式恒温槽の設定温度)条件の下で、凝縮液の発生とそれに伴う気相条件の変化が、Ru の LPF や沈着分布に対しどのような影響を与えるのか評価を行った。表 3-1 に示した試験の内、想定廃液温度 130~150 °C 試験実施温度 120 °C 試験については、凝縮が発生する条件における試験の比較試験として実施した。実際に試験を行った際の試験条件を(表 3-2)に示す。おおよそ試験条件に設定したモル比で試験を行うことが出来た。

表 3-1 蒸気凝縮に伴う Ru 移行挙動評価における目標とする試験条件の設定

Ru/HNO ₃ /H ₂ O モル比 [-]	試験時投入硝酸濃度 [mol/L]	想定廃液温度*1 [°C]	試験実施温度*2 [°C]
1/2.5 x 10 ⁵ /1.5 x 10 ⁷ *3	1	110	60
1/4.2 x 10 ² /1.5 x 10 ³ *4	10	130-150	20, 60, 90, 120

*1. 想定廃液温度：想定する高レベル廃液の温度。沸騰模擬ツール³⁻¹⁾の計算結果を用い、ある想定廃液温度において発生するRu/HNO₃/H₂Oモル比を試験条件として設定する。

*2. 試験実施温度：強制循環式恒温槽の設定温度。この温度にて試験を行い、分解挙動等を評価する。

*3. 沸騰模擬ツールの計算結果において、廃液温度110 °Cで発生するRu/HNO₃/H₂Oモル比の値。

*4. 沸騰模擬ツールの計算結果において、廃液温度130~150 °Cで発生するRu/HNO₃/H₂Oモル比の平均値。

表 3-2 目標試験条件および実試験条件一覧表

想定廃液温度*1/ 試験実施温度*2 [°C]	目標 Ru/HNO ₃ /H ₂ O モル比 [-]	試験 Ru/HNO ₃ /H ₂ O モル比 [-]	Ru 供給速度 [mol/min]	試験時間 [min]
110 / 60	1/2.5 x 10 ⁵ /1.5 x 10 ⁷ *3	1/2.1x10 ³ /1.3x10 ⁵	3.8x10 ⁻⁷	30
130-150 / 20		1/8.6x10 ² /3.1x10 ³	1.8x10 ⁻⁶	200
130-150 / 60	1/4.2 x 10 ² /1.5 x 10 ³ *4	1/1.4x10 ³ /5.1x10 ³	6.8x10 ⁻⁷	180
130-150 / 90		1/4.0x10 ² /1.4x10 ³	1.8x10 ⁻⁶	130
130-150 / 120		1/2.5x10 ² /9.2 x 10 ²	2.7x10 ⁻⁶	20

*1. 想定廃液温度：想定する高レベル廃液の温度。沸騰模擬ツール¹の計算結果を用い、ある想定廃液温度において発生するRu/HNO₃/H₂Oモル比を試験条件として設定する。

*2. 試験実施温度：強制循環式恒温槽の設定温度。この温度にて試験を行い、分解挙動等を評価する。

*3. 沸騰模擬ツールの計算結果において、廃液温度110 °Cで発生するRu/HNO₃/H₂Oモル比の値。

*4. 沸騰模擬ツールの計算結果において、廃液温度130~150 °Cで発生するRu/HNO₃/H₂Oモル比の平均値。

また、3.2 項では、LPF は以下のように定義した。

$$LPF = \frac{(\text{Ru 回収部で回収された Ru 量})}{(\text{全回収 Ru 量})}$$

3.2.1.3. 試験手順

(1) 非凝縮条件

恒温槽温度を 120 °C に設定し、表 3-1 に示した条件で Ru/HNO₃/H₂O を 20 分間供給した。硝酸溶液として 10 mol/L 硝酸を用いて試験を行った。本試験条件では凝縮液は発生しないため、反応管に沈着した Ru の回収を目的とした試験後の反応管の酸洗浄・水洗浄は行わなかった。試験終了後に反応管、ガラスフィルタ及びその他の配管を Ru 溶出液 (5 g/L ペルオキシ二硫酸カリウム in 0.1 mol/L KOH 水溶液) に 2 日間浸漬し、溶出した Ru 量を ICP-MS を用いて定量した。

(2) 凝縮条件

表 3-1 に示したように、反応管を内部に設置する恒温槽温度を 20 °C、60 °C 及び 90 °C に設定し、反応管内での Ru 沈着量や凝縮液量の分布及び反応管外への移行割合等を測定した。また合わせて、反応管内に凝縮した凝縮液中の酸濃度や反応管内の温度分布等、Ru 及び硝酸溶液の物質収支の評価に必要なデータについても取得した。

反応管に沈着及びした Ru については、まず水洗浄による回収(凝縮液とともに回収された分を含む。回収された Ru は RuO₄ と推定。)した後、Ru 溶出液に浸漬し、溶出分を沈着 RuO₂ として評価した。今年度は、主に沸騰晩期から蒸発乾固に至る温度領域である 130~150 °C を想定した試験をおこなった。これらの試験結果と比較を行う観点から、沸騰

段階に相当する廃液温度 110 °C に相当する試験条件でも 1 試験を実施した。

3.2.2. 試験結果

3.2.2.1. 予備試験（経路内温度分布）

凝縮による Ru の移行挙動の変化を評価する上では、凝縮液の発生挙動を評価する必要がある。高温の凝縮性ガスを相対的に低温の試験系に供給する場合には、必ず系の界面に変化量が大きい領域が現れる。壁面での凝縮液の発生やミストの形成、凝縮熱による系の加熱など様々な現象が発生しうるが、温度評価が可能であればある程度の説明が可能になると考えられることから、反応管初段に熱電対を設置し、系内の温度測定を試みた。恒温槽温度 60 °C、検体ガス供給温度 150 °C における結果を以下に示す。

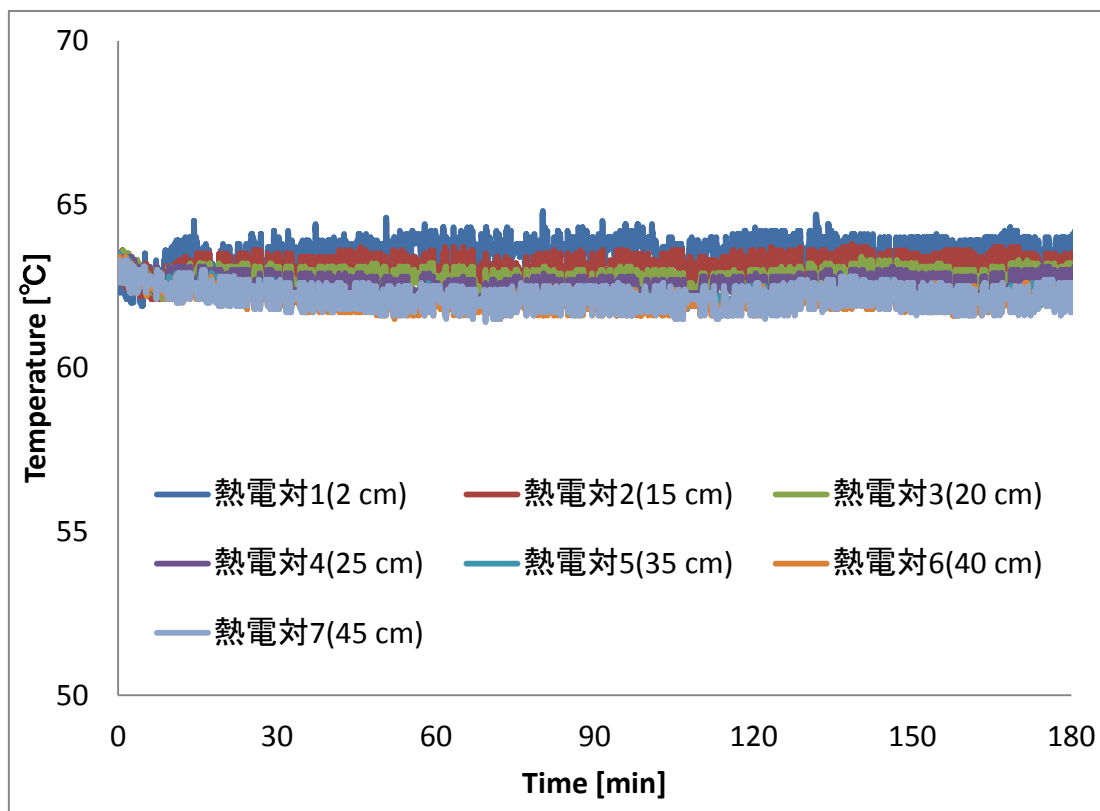


図 3-4 反応管熱電対指示値の経時変化

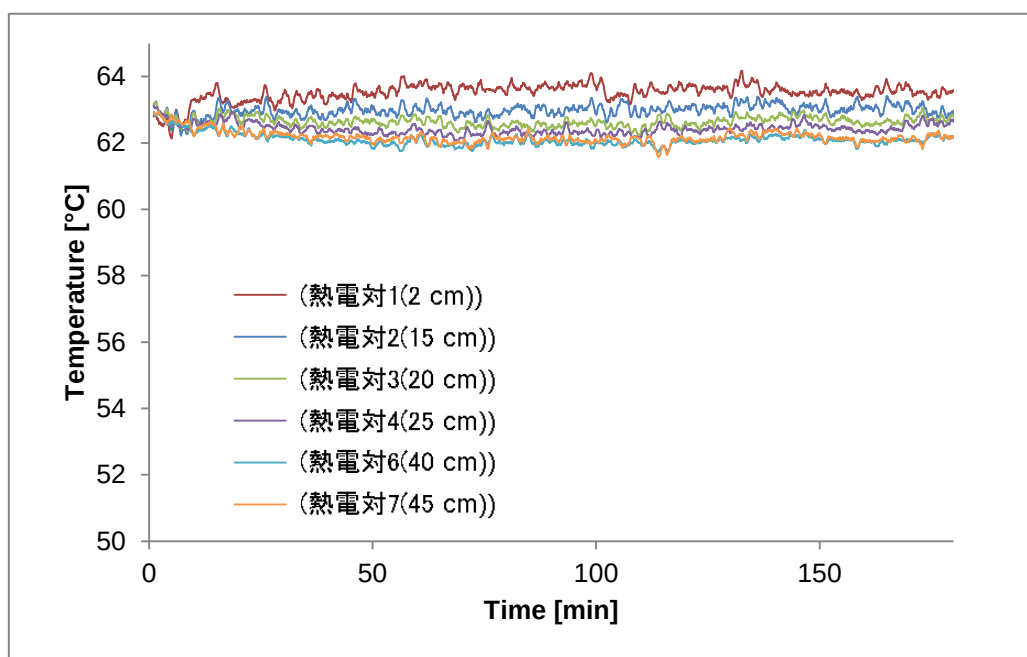


図 3-5 反応管熱電対指示値の経時変化（1 分毎の平均値）

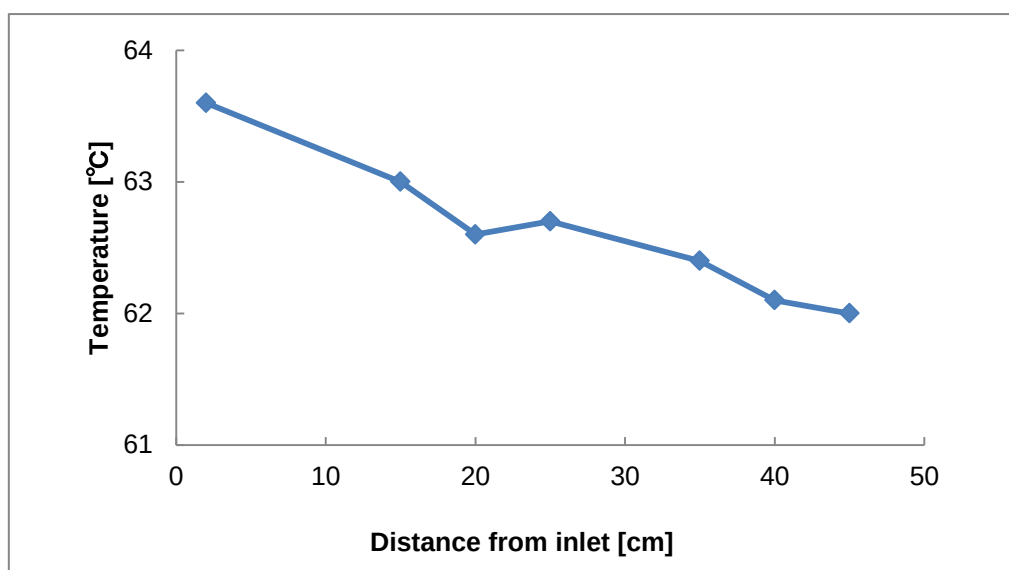


図 3-6 供給部からの距離と配管内温度の関係（90 min）

各熱電対の指示値に大きな差は観測されなかった（図 3-4）。1 分毎の平均値（図 3-5）を取った場合には 2 °C 程度の差が得られている（図 3-6）ものの、試験全体を通して安定した測定はできなかった。これは熱電対に凝縮液が付着し測定を妨げているか、反応管に供給された検体ガスは速やかに恒温槽の温度まで冷却されることを示している。なお、熱電対の設置方向を斜め上方向にした場合にも同様の結果が得られている。ガス供給系における温度分布の様子がどのようなものか把握するため、加熱部と放冷部の両方を持つようにリ

ボンヒーターを巻いた配管に熱電対を差し込み、加熱部からの距離と温度の関係を評価した（図 3-7）。結果を図 3-8 に示す。気体には窒素ガスを用い、環境温度はおよそ 9 °C、供給ガス温度 160 °C、ガス供給速度 0.5 NL/min の条件で試験を行った。



図 3-7 配管内温度測定の様子

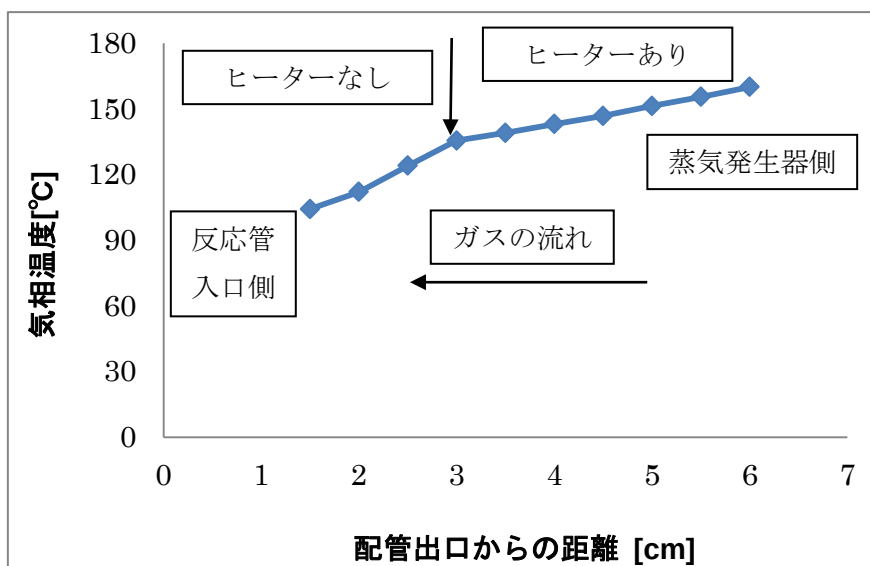


図 3-8 配管加熱部出口からの距離と気相温度の関係

この結果から、加熱部を離れた窒素ガスは急激に温度低下していることが分かる。実試験においては凝縮液の影響なども考慮されるが、供給される蒸気量がおおよそ 90 mg/min 程度であることを考慮すると、実試験でも同様の温度分布である可能性が高いと考えられる。

3.2.2.2. 想定廃液温度 130-150 °C(蒸気非凝縮条件) 試験結果

試験装置の各部位における Ru 捕集分布を表 3-3 に示す。表 3-4 に示すように反応管に供給した Ru は反応管内壁には沈着せず、ほぼ全量が反応管を通過していた (LPF = 0.99)。文献¹⁻¹⁾で得られた結果と同様の結果が得られた。

表 3-3 想定廃液温度 130-150 °C(蒸気非凝縮条件)試験結果

部位	Ru 量 [μmol]	Ru 量 [%]
IN フランジ	0	0
反応管-1 ~ 9	0	0
OUT フランジ	0	0
OUT 配管	0	0
フィルタ 1mol/L 硝酸洗浄液	0.099	0.2
フィルタ洗浄液(水)	0.009	0
フィルタろ過ペルオキシソ溶解	0.002	0
出口コンデンサ 1mol/L 硝酸洗浄液	53.1	97.3
ガス捕集 Out ①	1.3	2.5
ガス捕集 Out ②	0	0

表 3-4 想定廃液温度 130-150 °C(蒸気非凝縮条件)試験結果まとめ

装置各部位 Ru 捕集割合 [%]	結果
反応管通過 [%]	99.9 (LPF = 0.99)
フィルタ捕集 [%]	0.2 (硝 0.2/ペ 0.0)
出口コンデンサ捕集 [%]	97.3
ガス吸収液捕集 [%]	2.5

3.2.2.3. 想定廃液温度 130-150 °C(蒸気凝縮条件) 試験結果

(1) 経路温度 20 °C 条件

試験実施温度 20 °C の場合における反応管内の Ru 沈着分布及び反応管内での凝縮液分布・凝縮液中の酸濃度を図 3-9、図 3-10、表 3-5、表 3-6 に示す。なお、図 3-9 等のプロットにおける“移行距離 [cm]”は、表 3-5 等における、5 cm(入口フランジ)、15 cm ~ 175 cm(反応管 1~9)、195 cm(出口フランジ)に相当するものである。入口フランジ~反応管 2 ではほぼ全ての Ru が捕集された(LPF = 0.005)。凝縮液は入口フランジ~反応管 2 に集中しており、出口コンデンサでは回収可能な量の凝縮液は得られなかった。また、反応管内の凝縮液にほぼ全ての Ru が移行していた。Ru 溶出液で溶出される Ru 量はほぼゼロであり、殆どの Ru が RuO₂ の化学形を取らずに凝縮液へ移行していた。

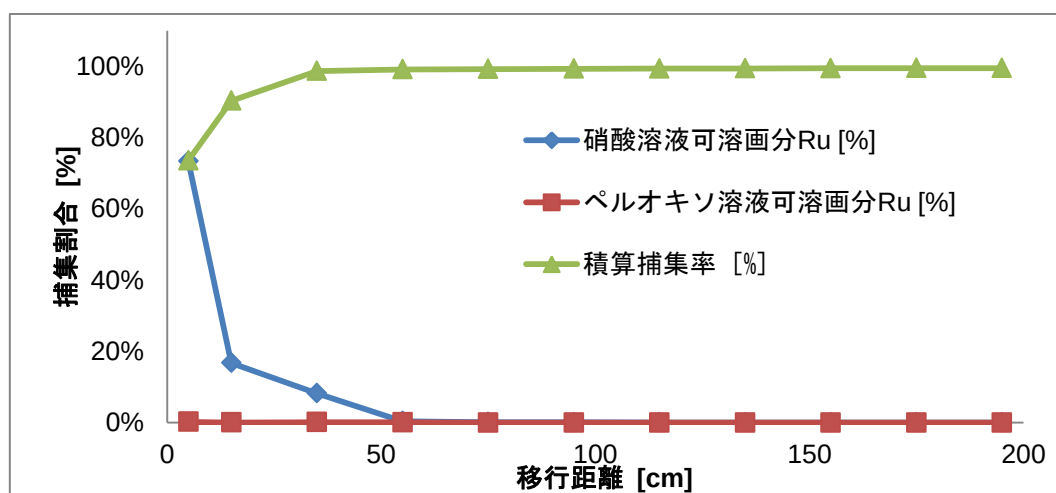


図 3-9 試験実施温度 20 °C における Ru 沈着分布

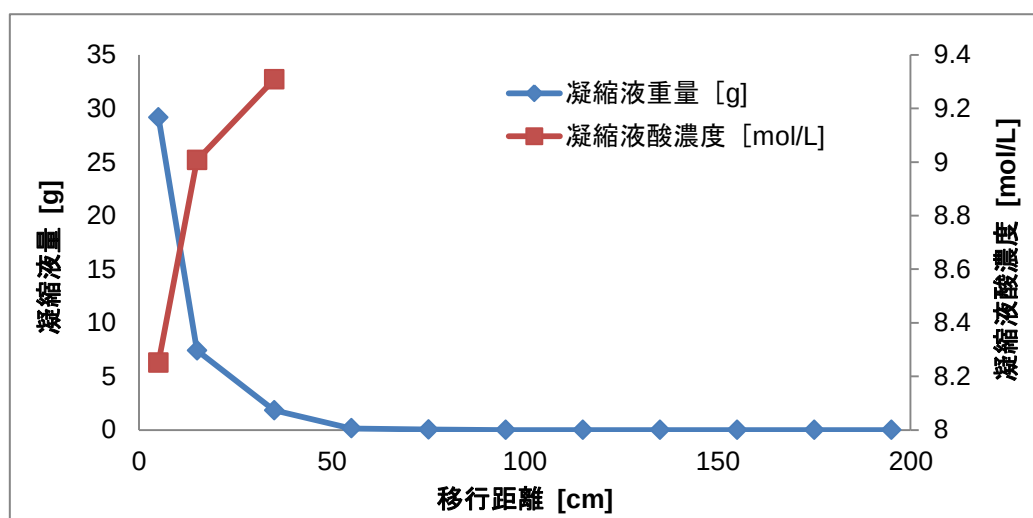


図 3-10 試験実施温度 20 °C における凝縮液分布及び酸濃度

表 3-5 配管温度 20 °C 条件における装置各部位での Ru 回収量

	硝酸溶液 可溶画分 Ru [%]	ペルオキシ溶液 可溶画分 Ru [%]
入口フランジ	73.35	0.24
反応管 1	16.74	0.04
反応管 2	8.21	0.12
反応管 3	0.39	0.070
反応管 4	0.11	3.9×10^{-3}
反応管 5	0.07	4.4×10^{-3}
反応管 6	0.05	7.2×10^{-3}
反応管 7	0.04	6.0×10^{-3}
反応管 8	0.03	5.1×10^{-3}
反応管 9	0.03	2.7×10^{-3}
出口フランジ	0.02	3.4×10^{-3}
ガラスフィルタ	0.42	2.5×10^{-3}
出口コンデンサ+出口配管	0.01	9.6×10^{-3}
ガス吸収瓶	0.00	-

表 3-6 配管温度 20 °C 条件結果まとめ

装置各部位 Ru 捕集割合 [%]	結果
反応管通過 [%]	0.5 (LPF = 0.005)
フィルタ捕集 [%]	0.45 (硝 0.42/ペ 0.025)
出口コンデンサ捕集 [%]	0.00
ガス吸収液捕集 [%]	0.00

(2) 経路温度 60 °C 条件

試験実施温度 60 °C 条件における反応管内の Ru 沈着分布及び反応管内での凝縮液分布・凝縮液中の酸濃度を図 3-11、図 3-12、表 3-7、表 3-8 に示す。多くの Ru が反応管に捕集されたものの、26%程度の Ru が反応管を通過した (LPF = 0.26)。凝縮液が生じていない反応管ではほとんど Ru は捕集されておらず、本試験での Ru の捕集は主に凝縮液への気体状 Ru 化合物の移行により行われていることが示唆される結果となった。一方、僅かではあるが反応管後半部で RuO₂ として捕集される Ru が観測されたことや、ガラスフィルタ Ru 溶出液処理液からも Ru が検出されたことから、硝酸含有水蒸気による RuO₄ の安定化効果が

反応管後段で失われることで、熱分解反応が進行していることが示唆される結果となった。ガラスフィルタで捕集された RuO_2 はエアロゾルとして移行している可能性があり、この結果は文献¹⁻¹⁾で得られた水蒸気を用いた Ru 気相部移行試験の結果に類似した傾向を示している。反応管通過後の Ru の挙動を見ると、出口コンデンサ中の凝縮液（およそ 6 ml 回収）にほとんどが回収されており、ガス吸収瓶にはほとんど移行していなかった。これは本試験条件での反応管を通過した後の気体状 Ru 化合物と硝酸含有水蒸気は、さらに温度が低い環境に置かれることで、さらなる凝縮による捕集が行われている事を示している。

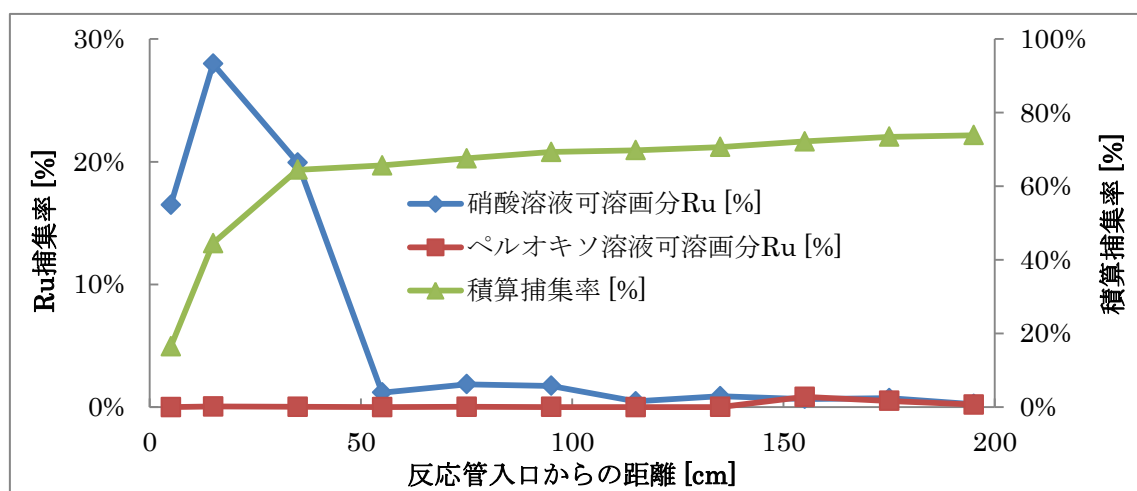


図 3-11 試験実施温度 60 °C における Ru 沈着分布(想定廃液温度 130-150 °C)

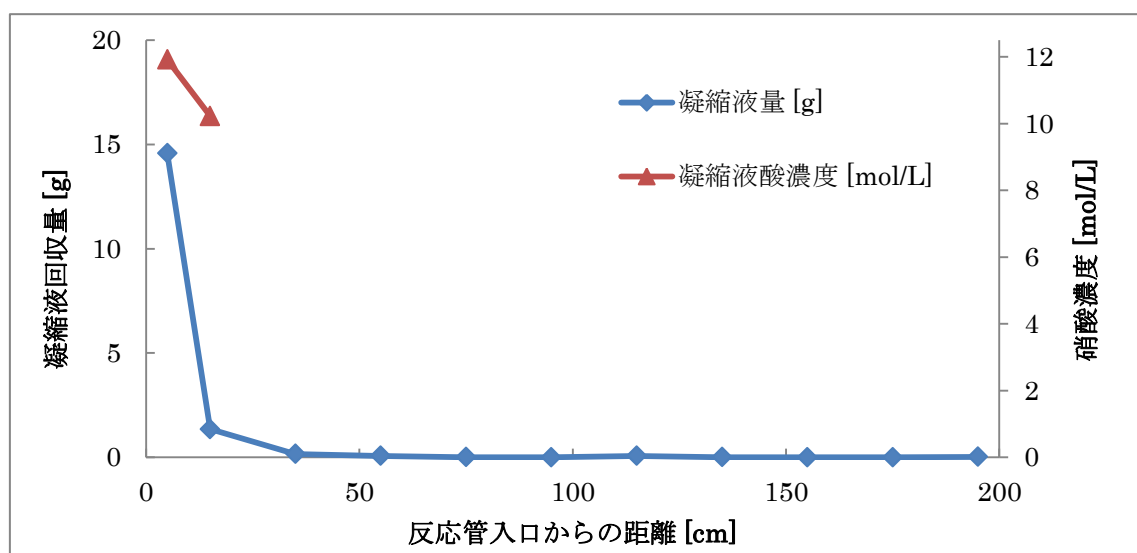


図 3-12 試験実施温度 60 °C における凝縮液分布及び酸濃度(想定廃液温度 130-150 °C)

表 3-7 配管温度 60 °C 条件における装置各部位での Ru 回収量
(想定廃液温度 130-150 °C)

	硝酸溶液 可溶画分 Ru [%]	ペルオキシ溶液 可溶画分 Ru [%]
入口フランジ	16.49	0.00
反応管 1	27.99	0.05
反応管 2	19.94	0.02
反応管 3	1.18	0.00
反応管 4	1.87	0.02
反応管 5	1.73	0.02
反応管 6	0.48	0.00
反応管 7	0.88	0.01
反応管 8	0.67	0.84
反応管 9	0.73	0.51
出口フランジ	0.25	0.21
ガラスフィルタ	4.40	0.77
出口コンデンサ+出口配管	20.35	0.59
ガス吸収瓶	0.01	-

表 3-8 配管温度 60 °C 条件結果まとめ

装置各部位 Ru 捕集割合 [%]	結果
反応管通過 [%]	26.1 (LPF = 0.26)
フィルタ捕集 [%]	5.2 (硝 4.4/ペ 0.8)
出口コンデンサ捕集 [%]	20.90
ガス吸収液捕集 [%]	0.00

(3) 経路温度 90 °C 条件

試験実施温度 90 °C 条件における反応管内の Ru 沈着分布及び反応管内での凝縮液分布・凝縮液中の酸濃度を図 3-13、図 3-14、表 3-9、表 3-10 に示す。LPF は約 0.77 であり、投入 Ru のうち 77% が反応管を通過した。Ru の沈着分布および凝縮液の分布は他の凝縮条件における試験結果と比較して広く、反応管の初段以外でも相対的に多い割合で Ru が捕集されていた。これは 90 °C という温度が凝縮・非凝縮条件の境界に近い温度であるため、恒

温槽内の微妙な温度分布が凝縮液量と Ru 捕集量に影響を与えたためであると考えられる。凝縮液の多くはリービッヒ冷却器で回収（総量 12.2 g に対しおよそ 10.0 g）されており、Ru の捕集量もリービッヒ冷却器中の凝縮液が最も多いことから、20 °C、60 °C 条件と同様に、凝縮液中への Ru の移行が LPF に大きな影響を与えているものと考えられる。

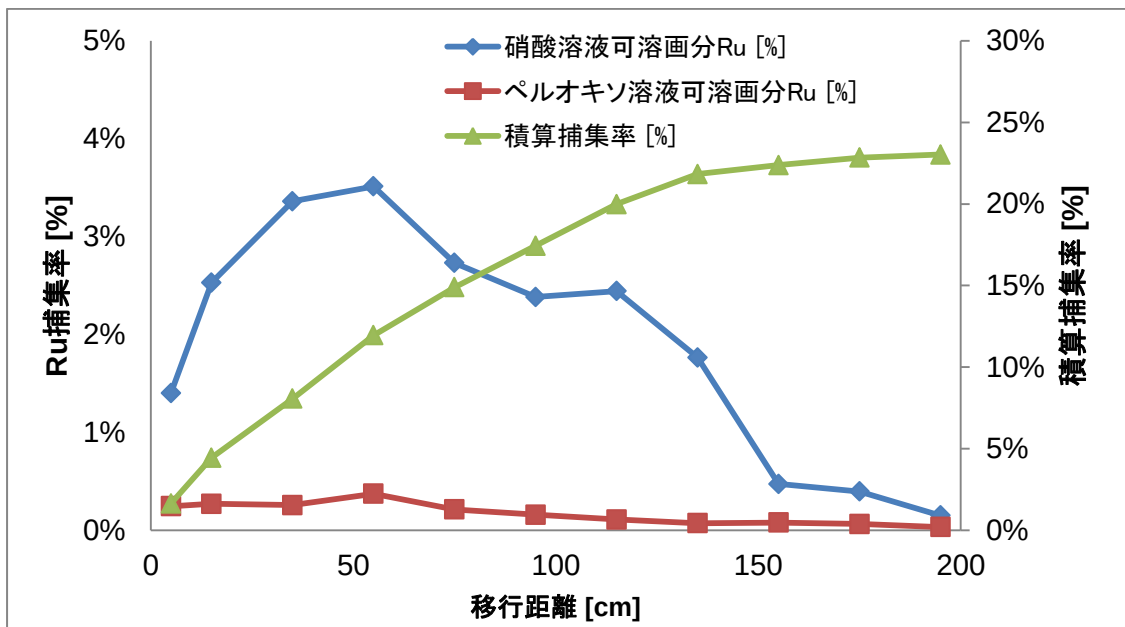


図 3-13 試験実施温度 90 °C における Ru 沈着分布(想定廃液温度 130-150 °C)

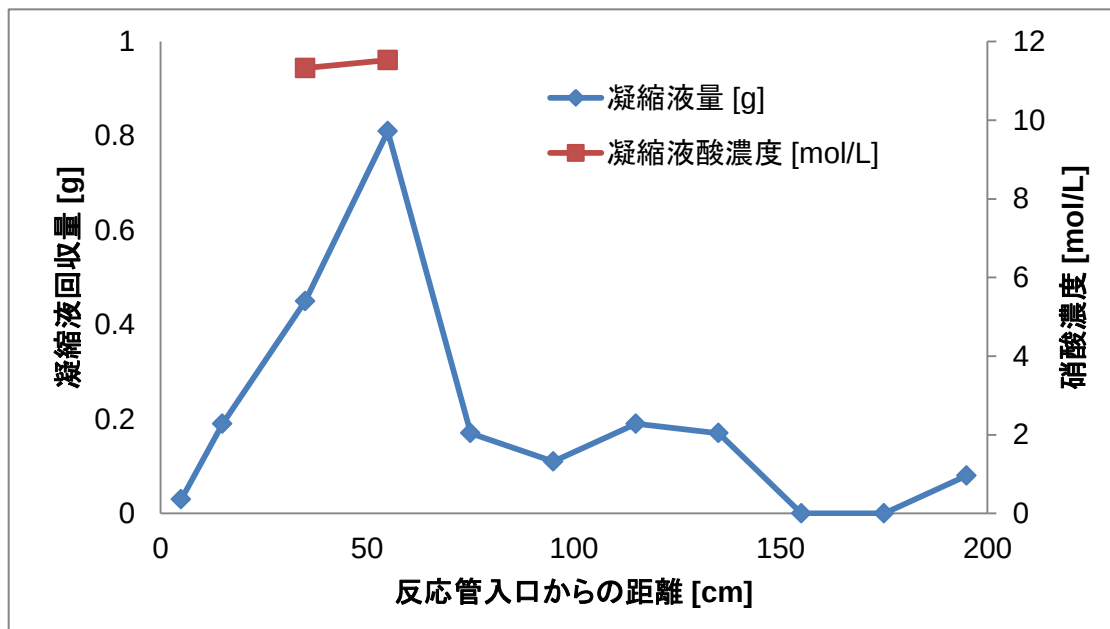


図 3-14 試験実施温度 90 °C における凝縮液分布及び酸濃度(想定廃液温度 130-150 °C)

表 3-9 配管温度 90 °C 条件における装置各部位での Ru 回収量
(想定廃液温度 130-150 °C)

	硝酸溶液 可溶画分 Ru [%]	ペルオキシ溶液 可溶画分 Ru [%]
入口フランジ	1.4	0.2
反応管 1	2.5	0.3
反応管 2	3.4	0.3
反応管 3	3.5	0.4
反応管 4	2.7	0.2
反応管 5	2.4	0.2
反応管 6	2.4	0.1
反応管 7	1.8	0.1
反応管 8	0.5	0.1
反応管 9	0.4	0.1
出口フランジ	0.2	0.0
ガラスフィルタ	0.2	0.1
出口コンデンサ+出口配管	69.6	4.7
ガス吸収瓶	2.5	-

表 3-10 配管温度 90 °C 条件結果まとめ

装置各部位 Ru 捕集割合 [%]	結果
反応管通過 [%]	77.0 (LPF = 0.77)
フィルタ捕集 [%]	0.24 (硝 0.18/ペ 0.06)
出口コンデンサ捕集 [%]	74.3
ガス吸収液捕集 [%]	2.5

3.2.2.4. 想定廃液温度 110 °C(蒸気凝縮条件)

試験実施温度 60 °C 条件における反応管内の Ru 沈着分布及び反応管内での凝縮液分布・凝縮液中の酸濃度を図 3-16、図 3-17、表 3-12 に示す。入口フランジ~反応管 2 でほぼ全ての Ru が捕集された(LP_F = 0.01)。3.3.1 項の 60 °C 条件における結果と比較すると、凝縮液量が多く発生する条件では、より多くの Ru が捕集されることが示唆される結果となった。また、本試験時に検体ガス凝縮の様子を撮影したが、その際にはミスト状の凝縮液が移行

している様子が観察された(図 3-15)。このことから、反応管に投入された検体ガスは速やかに凝縮・ミスト化し、経路内を移行していたものと考えられる。凝縮液はミストの熱泳動や壁面への沈着などで各反応管に捕集されたものと考えられる。ミストの発生による気液接触面積の増大が、硝酸水溶液への RuO_4 のガス吸収を増大する影響を与えていることが考えられる。



図 3-15 想定廃液温度 110 °C 条件における移行の様子

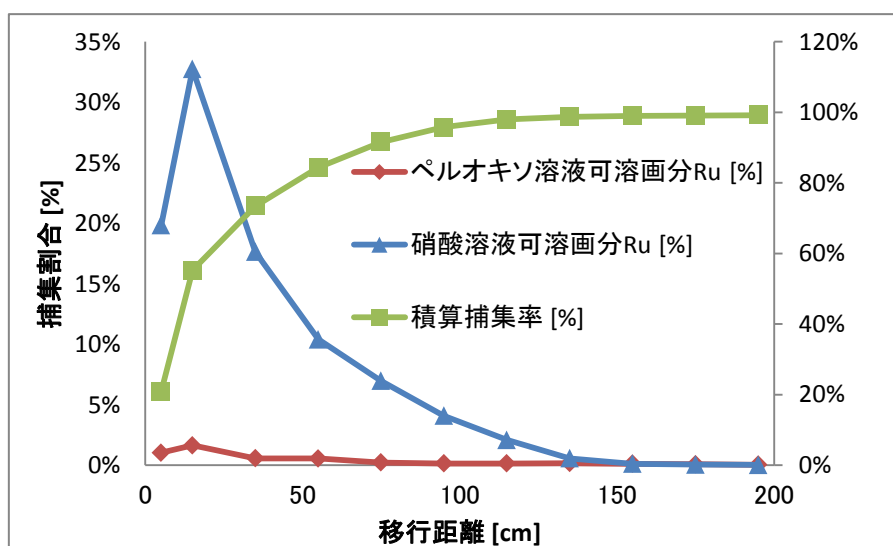


図 3-16 試験実施温度 60 °C における Ru 沈着分布(想定廃液温度 110 °C)

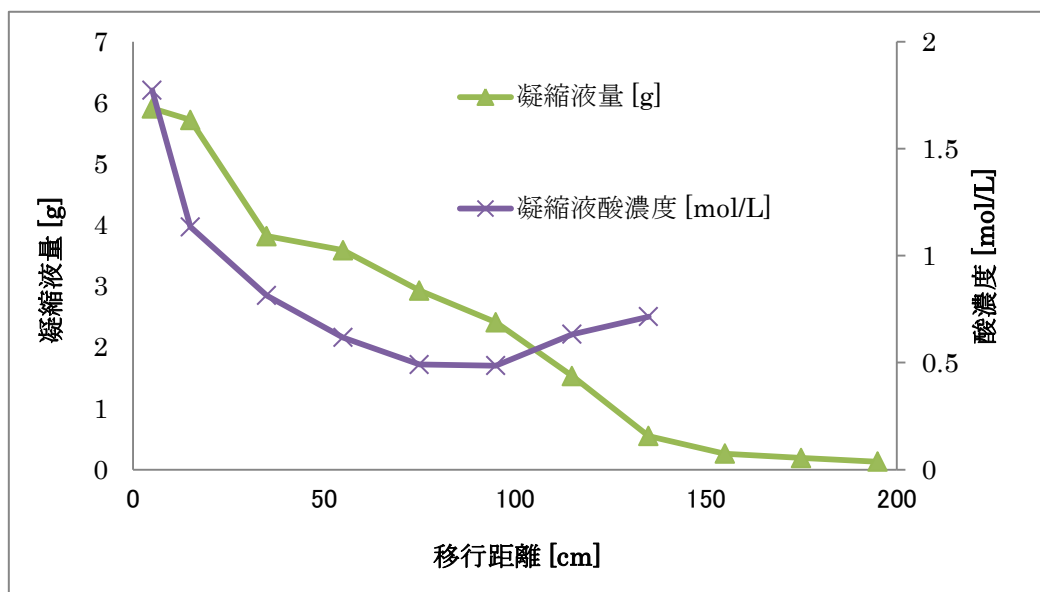


図 3-17 試験実施温度 60 °C における凝縮液分布及び酸濃度(想定廃液温度 110 °C)

表 3-11 配管温度 60 °C 条件における装置各部位での Ru 回収量
(想定廃液温度 110 °C)

	硝酸溶液	ペルオキシ溶液
	可溶画分 Ru [%]	可溶画分 Ru [%]
入口フランジ	19.83	1.03
反応管 1	32.75	1.63
反応管 2	17.63	0.56
反応管 3	10.40	0.56
反応管 4	6.97	0.22
反応管 5	4.08	0.14
反応管 6	2.09	0.14
反応管 7	0.57	0.17
反応管 8	0.12	0.12
反応管 9	0.05	0.08
出口フランジ	0.03	0.03
ガラスフィルタ	0.02	0.02
出口コンデンサ+出口配管	0.04	0.48
ガス吸収瓶	0.26	

表 3-12 配管温度 60 °C-(想定廃液温度 110 °C) 条件結果まとめ

装置各部位 Ru 捕集割合 [%]	結果
反応管通過 [%]	0.82 (LPF = 0.0082)
フィルタ捕集 [%]	0.04 (硝 0.024/ペ 0.017)
出口コンデンサ捕集 [%]	0.52
ガス吸収液捕集 [%]	0.26

3.2.3. 考察

本試験では検体ガスの雰囲気温度を変えることで、蒸気凝縮が Ru の移行挙動に与える影響を評価した。図 3-18 に示すように、経路内温度変化による凝縮の発生が Ru の LPF に大きな影響 (20 °C で LPF = 0 ~ 120 °C で LPF = 0.99) を与えることが分かる。凝縮液量の多少が LPF に影響を与えていることから、気相中の RuO_4 が凝縮液に対し溶解・化学吸収されることで液相に移行しているものと考察される。凝縮は反応管表面だけでなく気相中でも発生 (図 3-15) していたことから、ミスト形成による気液接触面積の変化も LPF に影響を与えているものと考察される。凝縮液が多く発生する条件とそうでない条件では気液接触面積が大きく異なることが予想される。また、各試験において各々の反応管で得られる凝縮液の酸濃度に違いがあることから、反応管中では検体ガスの移行距離に応じて気相組成が変化していることが予想される。

試験中には気相中の $\text{Ru}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 比は大きく変化していることが予想され、試験中に生じる様々な気相組成に応じた諸現象が起きているものと考察される。既往の報告¹⁻¹⁾によれば、 RuO_4 は水蒸気では速やかに RuO_2 に分解し壁面に沈着する一方、一部が気相中で RuO_2 のエアロゾルに変化することが示唆されている。本試験においても、3.2.2.3 (2)の試験ではガラスフィルタ中で RuO_2 が検出されており、エアロゾル状の RuO_2 の発生と移行が起きていることが示唆される結果となった。今回の試験結果では、0.02~0.77%程度と割合は多くないが、蒸気凝縮による気相条件の変化により、気相中における RuO_2 エアロゾルの形成が生じている可能性がある。

本試験で生じている事象は相変化と化学変化が関連して発生する複雑なものであるが、観測された各現象からは、凝縮が多く発生する条件では気体状 Ru 化合物の LPF は低減されることが分かる結果が得られた。

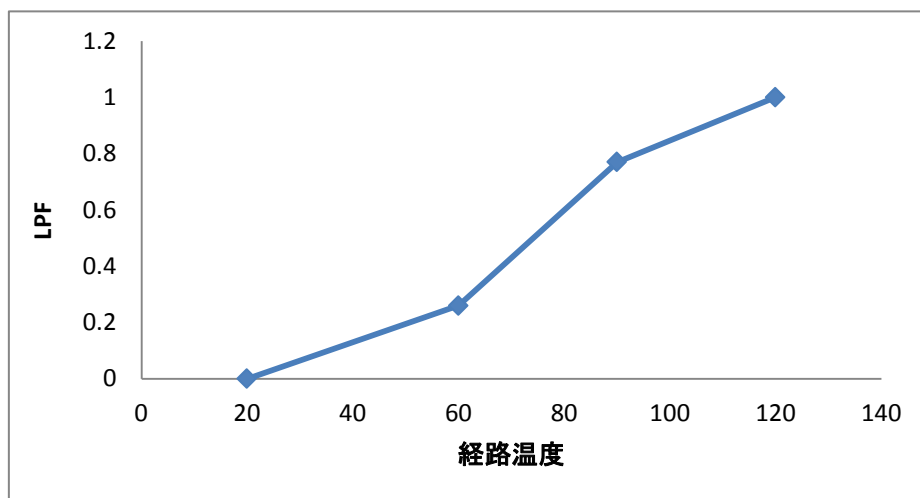


図 3-18 経路温度と LPF の関係

3.3 模擬廃液から発生する Ru 等元素の蒸気凝縮等に伴う移行挙動の把握

3.3.1 Ru 等元素の蒸気凝縮試験

3.3.1.1 試験方法

(1) 試験装置

本節では、高レベル濃縮廃液の情報³⁻²⁾を参考に模擬廃液を調製し、試験に使用した。模擬廃液の組成を表 3-13 に示す。模擬廃液調製のフローを図 3-19 に示す。

Ru 等元素放出挙動試験装置の概要を図 3-20 に示す。装置の構成は、試料加熱部、凝縮効果を確認するための管体、管体を通過した蒸気を全量凝縮させるための凝縮部、掃気ガス流量及び排気ガス流量を制御するガス流量制御部から成っている。模擬廃液を加熱し、廃液の沸騰により模擬放射性物質を含む飛沫同伴とともに蒸気が発生する。この蒸気流速と同等の流速となるように流量制御した窒素を掃気ガスとして導入している。発生した蒸気は凝縮が起こる所定の温度に制御された管体を通過する。このときに発生する凝縮液を回収するため各管体の間に凝縮液回収容器を設置した。また、壁面に付着した模擬放射性物質回収のため、SUS304 製のライナー（以下、SUS ライナーという。）を各管体に設置した。管体を通過した蒸気が配管で凝縮するのを防ぐため、配管を加熱した。また、エアロゾル状物質の捕集を目的として、管体出口から凝縮器の間に石英フィルタを設置した。フィルタを通過した蒸気は凝縮器で凝縮する。凝縮器を通過しても気体状 Ru が残っている可能性があるため、凝縮器の後にガス吸収液（5℃にコントロールした 1 mol/L NaOH 水溶液、300 ml）を設置した。ガス吸収液を通過したガスは真空ポンプにより排気した。

表 3-13 模擬廃液の組成

元素	使用試薬	濃度 [mol/L]
H	HNO ₃	2.00
P	H ₃ PO ₄	3.89×10 ⁻³
Cr	Cr(NO ₃) ₃	7.00×10 ⁻³
Fe	Fe(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O	2.59×10 ⁻²
Ni	Ni(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	3.37×10 ⁻²
Rb	RbNO ₃	1.55×10 ⁻²
Sr	Sr(NO ₃) ₂	3.30×10 ⁻²
Y	Y(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	1.78×10 ⁻²
Zr	ZrO(NO ₃) ₂	0.180
Mo	金属 Mo	0.120
Mn	Mn(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	5.00×10 ⁻²
Ru	RuNO(NO ₃) ₃	9.10×10 ⁻²
Rh	Rh(NO ₃) ₃	1.45×10 ⁻²
Pd	Pd(NO ₃) ₂	4.53×10 ⁻²
Ag	AgNO ₃	2.09×10 ⁻³
Cd	Cd(NO ₃) ₂ ・4H ₂ O	3.50×10 ⁻³
Sn	SnO ₂	2.40×10 ⁻³
Sb	Sb ₂ O ₃	7.10×10 ⁻⁴
Te	TeO ₂	1.59×10 ⁻²
Cs	CsNO ₃	6.60×10 ⁻²
Ba	Ba(NO ₃) ₂	3.23×10 ⁻²
La	La(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	2.96×10 ⁻²
Ce	Ce(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	0.100
Pr	Pr(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	3.00×10 ⁻²
Nd	Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	9.63×10 ⁻²
Sm	Sm(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	1.80×10 ⁻²
Eu	Eu(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	3.47×10 ⁻³
Gd	Gd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	9.00×10 ⁻²

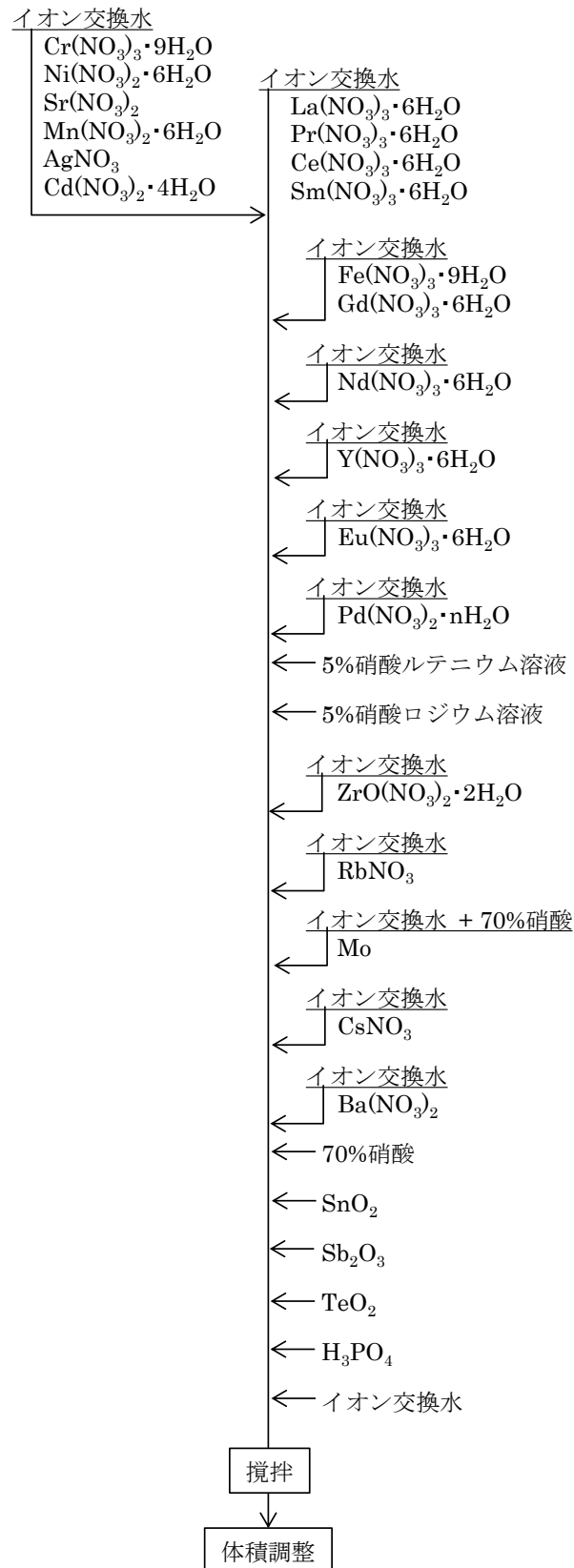


図 3-19 模擬廃液調製のフロー

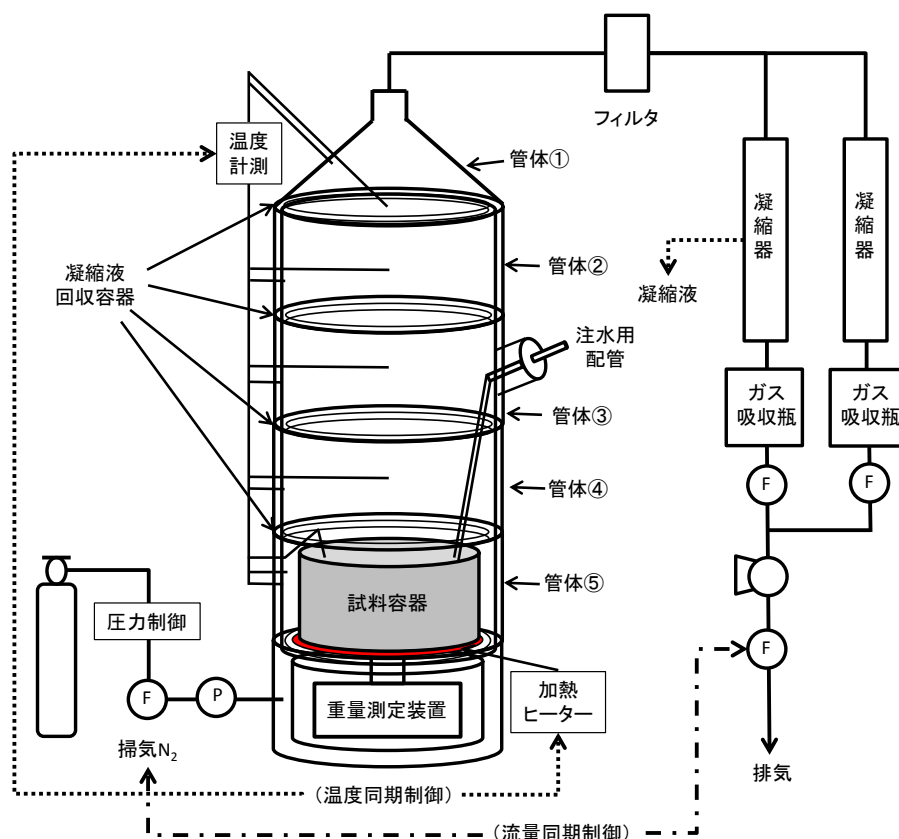


図 3-20 Ru 等元素放出挙動試験装置の概要

(2) 試験条件

試験条件の一覧を表 3-14 に示す。試験終了温度及び管体内壁温度を試験のパラメータとした。沸騰初期段階、沸騰晩期段階及び乾固段階で終了することを目的とし、それぞれ模擬廃液試料温度が 120、150 及び 200 °C で試験を終了した。模擬放射性物質の除去効果に対する凝縮量の影響を確認するため、管体内壁温度をパラメータとした。常温である 20 °C、若干の凝縮が起きると考えられる 90 °C、その中間として 60 °C の 3 点を設定した。管体内壁温度 20 °C または 60 °C の場合には、管体①～④にチューブを巻き、恒温冷却水槽で所定の温度に制御した冷媒をチューブに送ることで管体内壁温度を目標温度 20 °C または 60 °C に冷却した。管体内壁温度 90 °C の試験はマントルヒーターを管体①～④に巻いて行った。なお、どの試験においても管体⑤は試料容器の保温のためマントルヒーターで 130 °C に加熱した。また、沸騰初期段階の終了温度 120 °C または沸騰晩期段階の終了温度 150 °C で試験を終了するため、試料温度が 120 °C または 150 °C に到達した時点で注水による模擬廃液試料の冷却を行った。150 °C で終了する試験においては、120 °C 終了時よりも乾固段階に近づき、注水時の急激な温度変化により石英製試料容器の破損が考えられるため、SUS304

製試料容器を使用した。管体内気相温度及び管体内壁温度は熱電対で測定した。

試験で得られた凝縮液、ガス吸収液は体積の秤量後、パーキンエルマー製 ICP-MS 分析装置 DRC-e（以下、ICP-MS という。）により各元素の濃度をそれぞれ定量した。凝縮液回収後の凝縮器を 1 mol/L 硝酸で洗浄、内部に付着した分を回収し、ICP-MS で各元素の濃度をそれぞれ定量した。また、凝縮液回収容器の内側及び底面は超純水 20 mL 及び 500 mL でそれぞれ洗浄し、洗浄液を ICP-MS 分析により各元素の濃度をそれぞれ定量した。ただし、凝縮液回収容器④の底面は、模擬廃液の液滴の飛び跳ねが見られたため、分析対象外とした。SUS ライナー及び配管は 1.0 mol/L 硝酸で洗浄し、硝酸洗浄後、SUS ライナー及び配管を 5 g/L ペルオキシ二硫酸カリウム-1.0 mol/L 水酸化カリウム溶液（以下、1.0 mol/L ペルオキシ溶液という。）に 2 日以上浸漬した。硝酸洗浄液及びペルオキシ溶液を ICP-MS 分析し、各元素の濃度をそれぞれ定量した。石英フィルタについては、SUS ライナー等と同様に 1.0 mol/L 硝酸及び 1.0 mol/L ペルオキシ溶液で洗浄した。1.0 mol/L 硝酸及び 1.0 mol/L ペルオキシ溶液中の各元素の濃度を ICP-MS で定量した。

模擬廃液体積は 400 ml、管体内の掃気ガス（N₂）流量は 10 L/min とした。また、廃液試料から発生する蒸気流速を、実施設で想定される 1.3 cm/s に合わせるように廃液への加熱量をコントロールした。

表 3-14 試験条件一覧

試験終了温度 [°C]	管体①～④内壁温度 [°C]
120	20
120	60
120	90
150	20
150	60
150	90
200	20
200	60
200	90

3.3.1.2 試験結果

(1) 移行割合

各管体及び管体外での各元素の回収量から、各回収場所への移行割合を算出した。移行割合の計算式を下記に示す。

$$(\text{各回収場所への移行割合}) = \frac{(\text{各回収場所で回収された元素量})}{(\text{模擬廃液試料中の元素量})}$$

各試験における各元素及び気体状 Ru の移行割合を図 3-21～図 3-29 に示す。直接測定できない気体状 Ru の移行率は、以下により算出した。すなわち、Cs と Nd が同様の分布であったことから、Cs 及び Nd の各場所における移行割合の平均値を Ru の移行割合から差し引いた値を気体状 Ru の移行割合とした。Ru については、試験終了温度 150 °C 及び 200 °C の試験ではほぼ気体状 Ru の放出によるものであった。試験終了温度 120 °C の試験では、放出された Ru の 27～45% が気体状 Ru によるものであった。このことは、飛沫同伴による放出に比べて少ないものの、沸騰初期段階においても気体状 Ru が生成していることを示している。試験終了温度 120 °C、管体内壁温度 20 °C の試験における管体内の各元素の回収量を表 3-15 に示す。Cs のデータを 3.3.1.3 (3) のエアロゾル挙動の解析で使用した。

表 3-15 管体内の各元素の回収量（試験終了温度 120°C、管体内壁温度 20°C）

	Ru [g]		Cs [g]		Nd [g]	
	凝縮液	ライナー	凝縮液	ライナー	凝縮液	ライナー
管体①	2.40×10^{-5}	1.94×10^{-5}	1.21×10^{-6}	2.67×10^{-7}	1.63×10^{-5}	3.65×10^{-7}
管体②	2.55×10^{-4}	1.27×10^{-5}	1.27×10^{-5}	3.03×10^{-7}	1.98×10^{-5}	1.51×10^{-7}
管体③	6.52×10^{-4}	1.30×10^{-5}	5.21×10^{-5}	1.04×10^{-6}	8.00×10^{-5}	1.54×10^{-6}
管体④	3.47×10^{-3}	1.00×10^{-5}	3.03×10^{-3}	1.06×10^{-6}	4.65×10^{-3}	1.28×10^{-6}

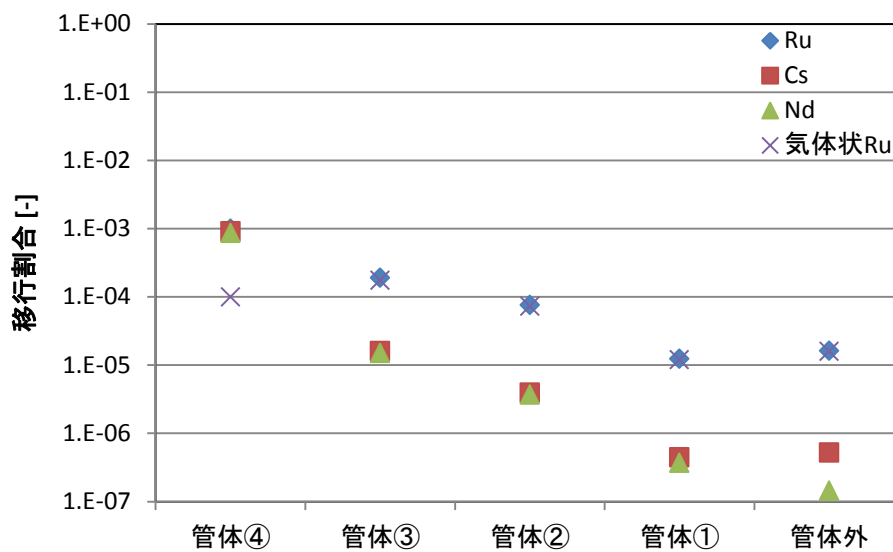


図 3-21 各元素及び気体状 Ru の移行割合（管体内壁温度 20 ℃、試験終了温度 120 ℃）

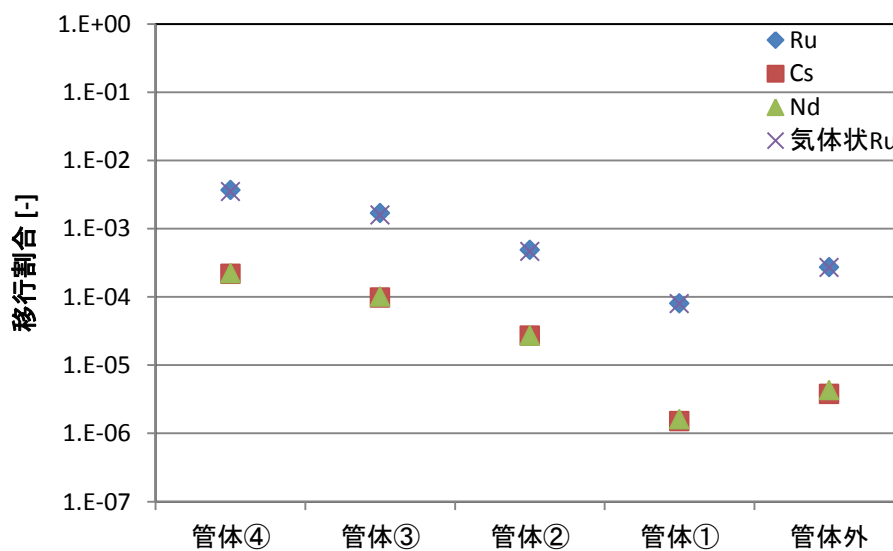


図 3-22 各元素及び気体状 Ru の移行割合（管体内壁温度 20 ℃、試験終了温度 150 ℃）

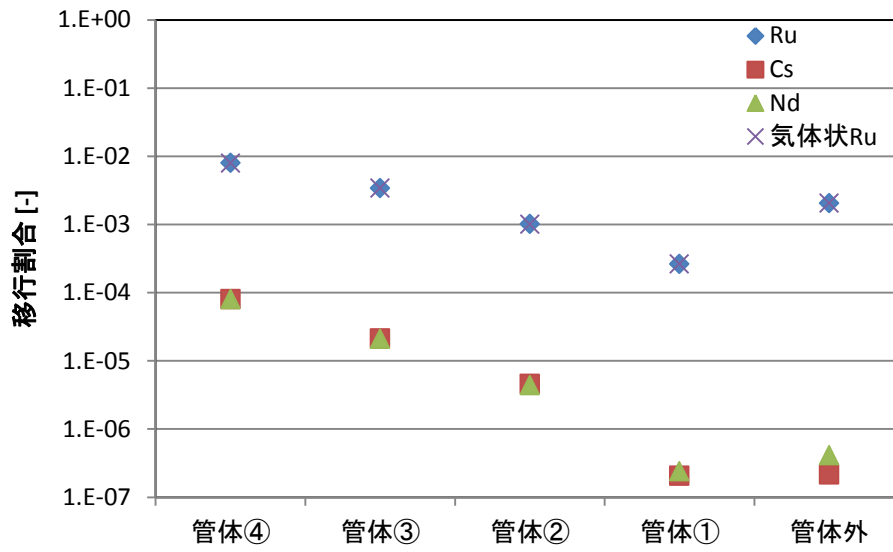


図 3-23 各元素及び気体状 Ru の移行割合（管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 200 °C）

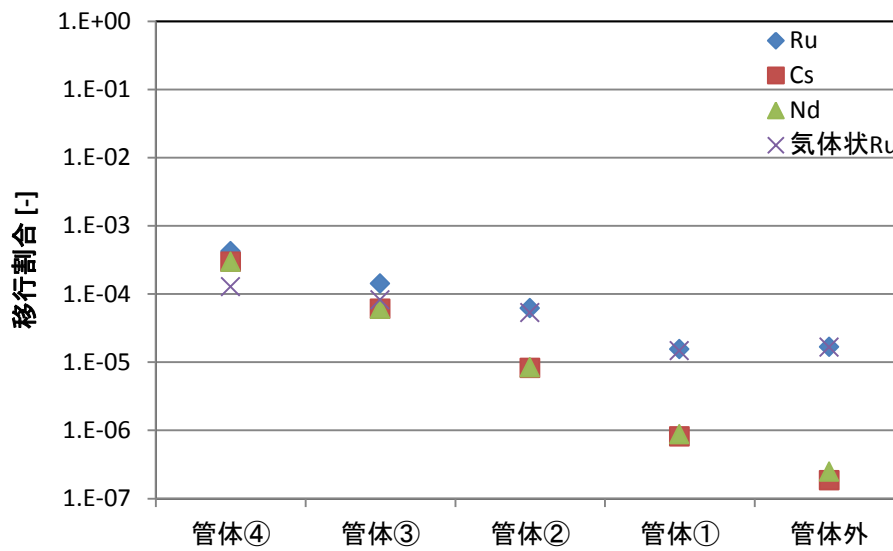


図 3-24 各元素及び気体状 Ru の移行割合（管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 120 °C）

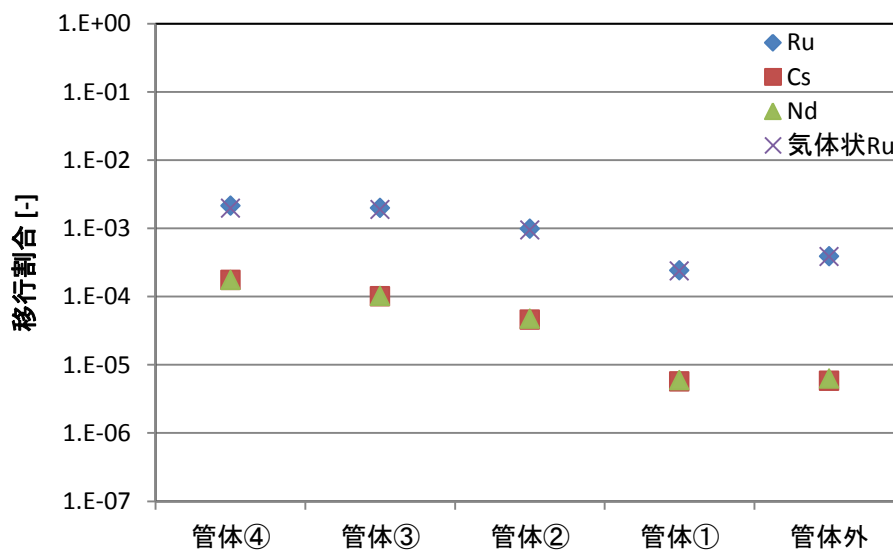


図 3-25 各元素及び気体状 Ru の移行割合（管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 150 °C）

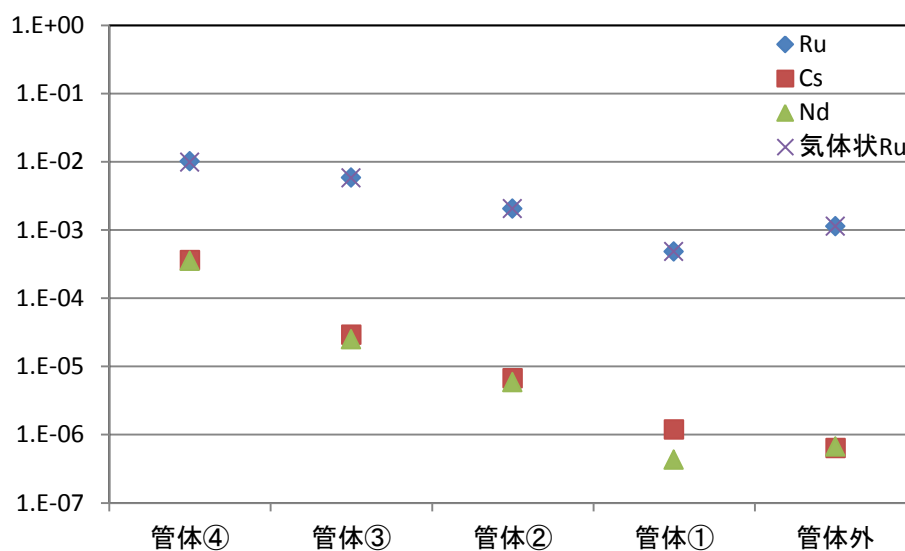


図 3-26 各元素及び気体状 Ru の移行割合（管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 200 °C）

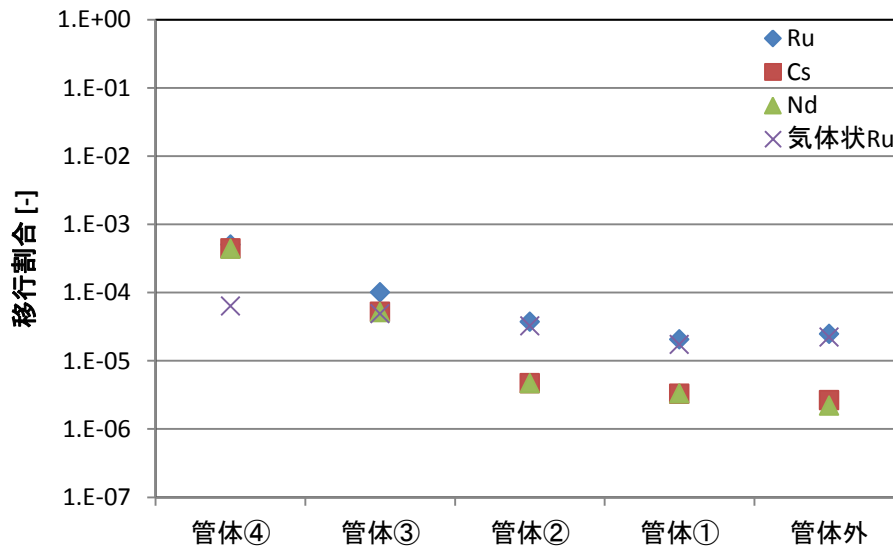


図 3-27 各元素及び気体状 Ru の移行割合（管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 120 °C）

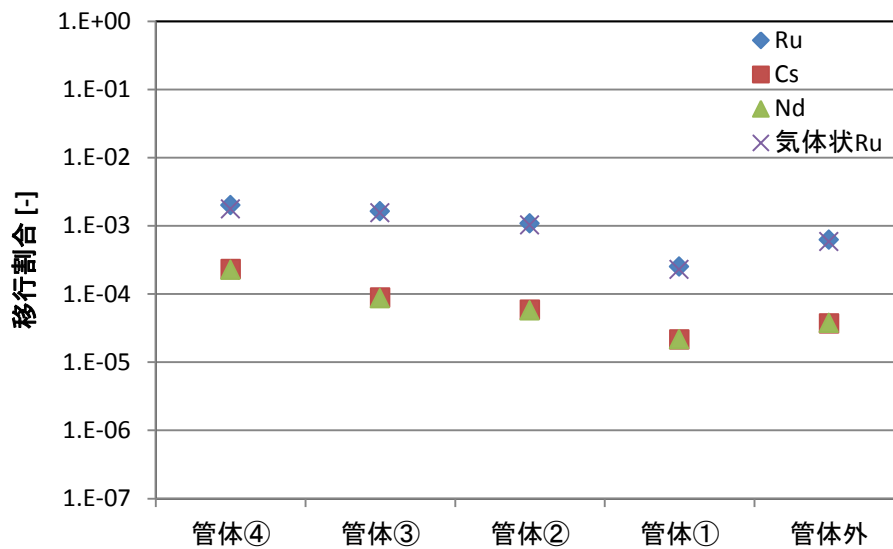


図 3-28 各元素及び気体状 Ru の移行割合（管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 150 °C）

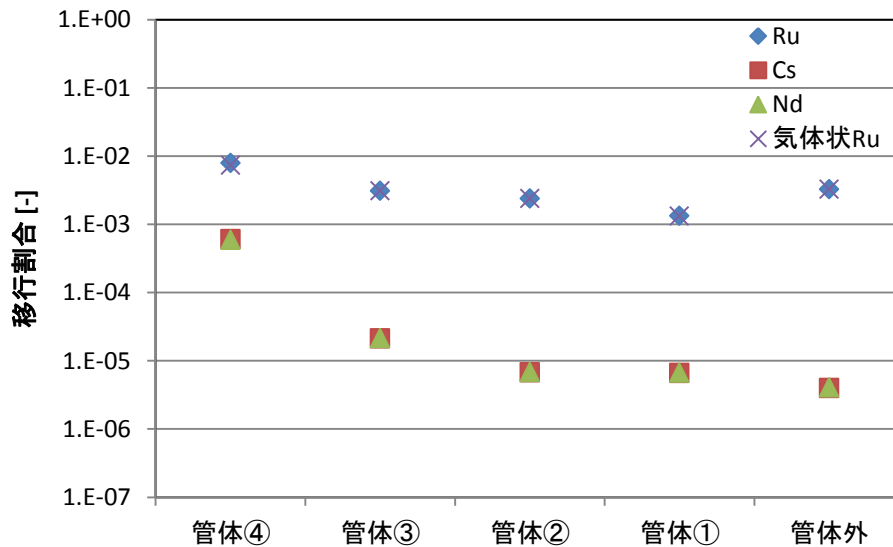


図 3-29 各元素及び気体状 Ru の移行割合（管体内壁温度 90 ℃、試験終了温度 200 ℃）

図 3-30～図 3-38 に各試験における試料温度及び管体内壁温度の履歴を示す。また、図 3-39～図 3-47 に各試験における試料温度及び管体内気相温度の履歴を示す。表 3-16 に試料温度最大値の一覧を示す。試料温度が所定の温度に到達するのを確認してから注水及び加熱停止操作を行ったため、余熱により試料温度は試験終了予定温度を上回ってから低下した。試験終了予定温度 120 ℃の試験に着目すると、管体内壁温度 20、60 及び 90 ℃の試験における試料温度最大値はそれぞれ 137、132 及び 122 ℃と低下傾向にある。120 ℃以降の気体状 Ru が急激に生成する温度領域に入った時間が長いほど、気体状 Ru の移行量は大きくなることから、気体状 Ru の傾向は試料温度最大値に比例するものと考えられる。なお、3.3.1.3 (3)のエアロゾル挙動の解析において図 3-21 及び図 3-30 の温度履歴を使用した。

表 3-16 試料温度最大値の一覧

試料温度最大値 [℃]		管体内壁温度 [℃]		
		20	60	90
試験終了予定温度 [℃]	120	137	132	122
	150	154	153	154
	200	245	275	276

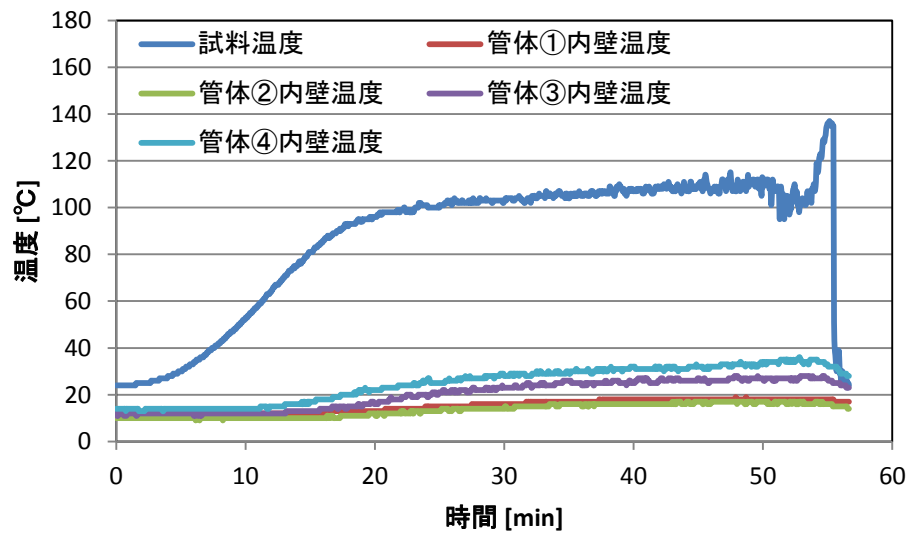


図 3-30 試料温度及び管体内壁温度の履歴（管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 120 °C）

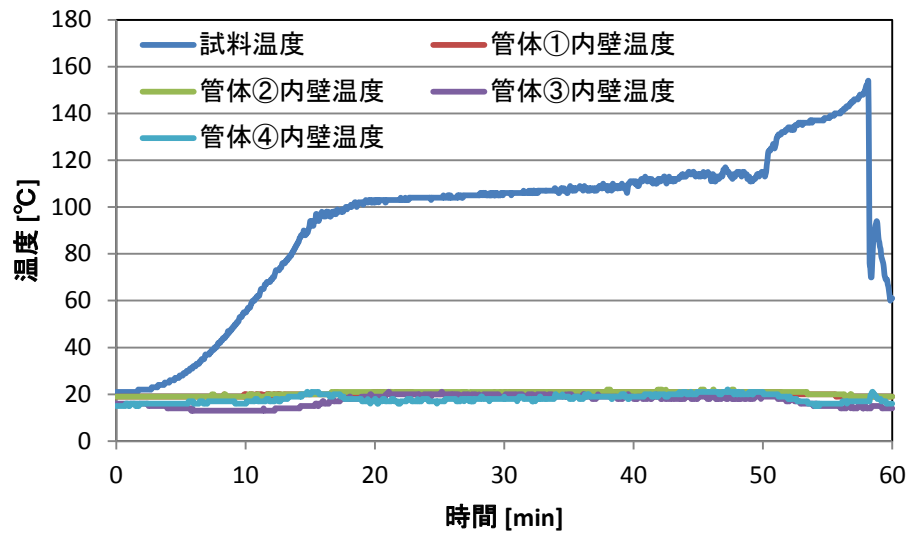


図 3-31 試料温度及び管体内壁温度の履歴（管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 150 °C）

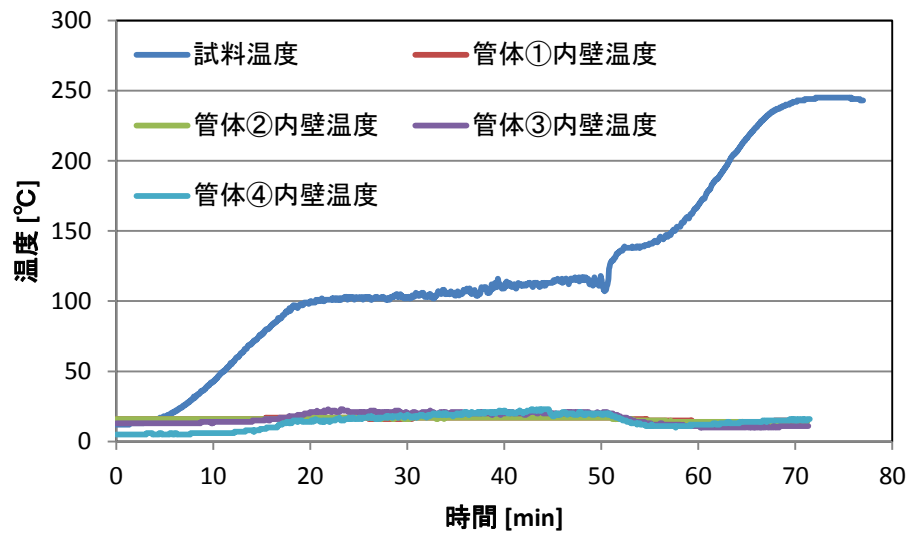


図 3-32 試料温度及び管体内壁温度の履歴（管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 200 °C）

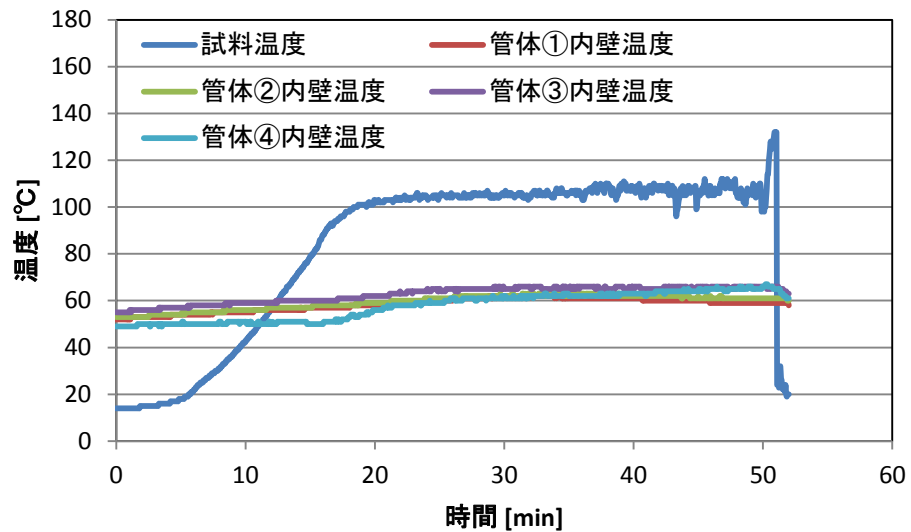


図 3-33 試料温度及び管体内壁温度の履歴（管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 120 °C）

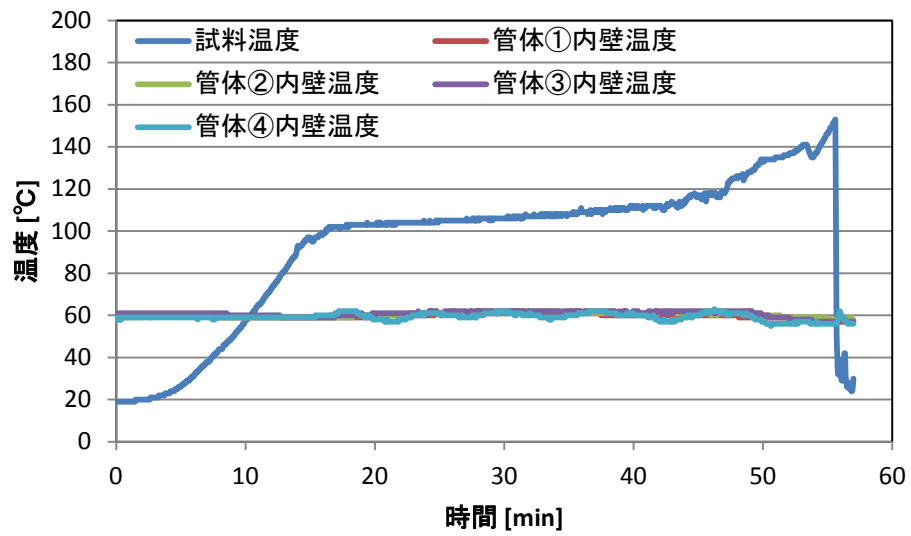


図 3-34 試料温度及び管体内壁温度の履歴（管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 150 °C）

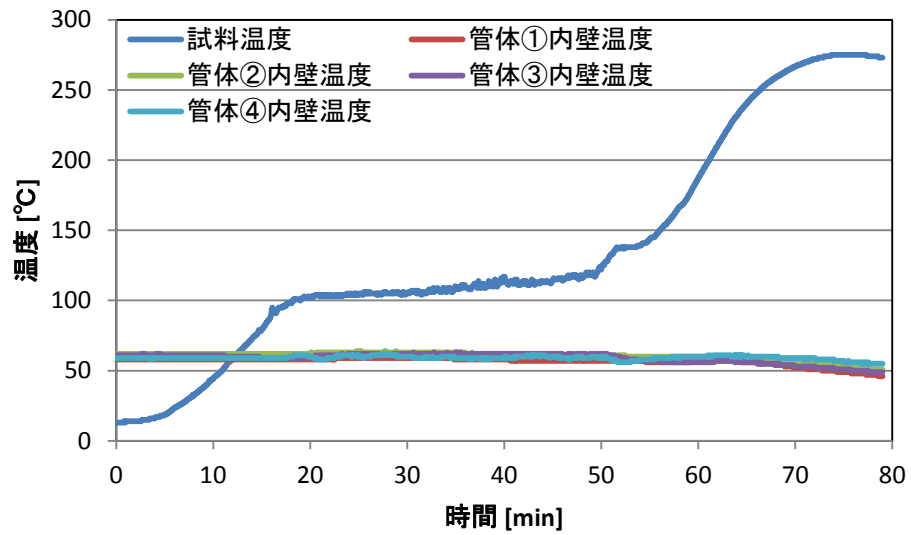


図 3-35 試料温度及び管体内壁温度の履歴（管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 200 °C）

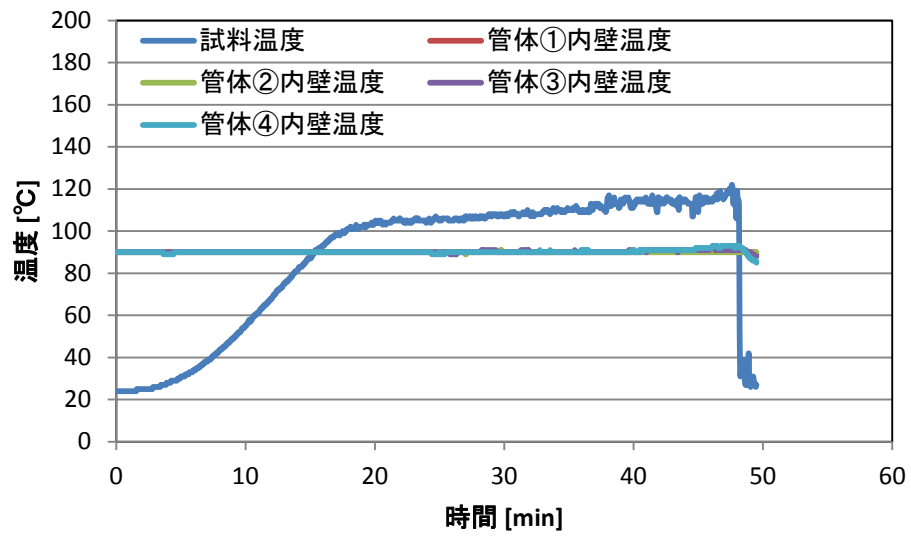


図 3-36 試料温度及び管体内壁温度の履歴（管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 120 °C）

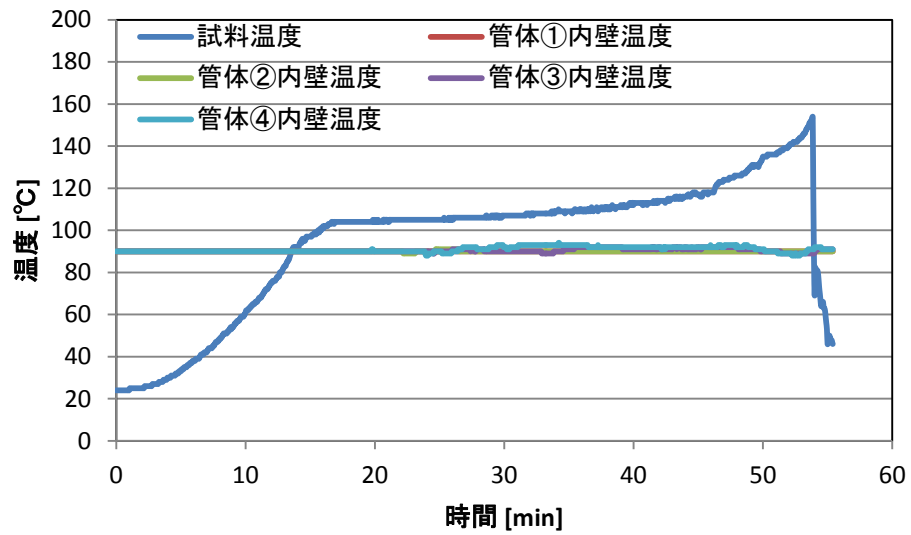


図 3-37 試料温度及び管体内壁温度の履歴（管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 150 °C）

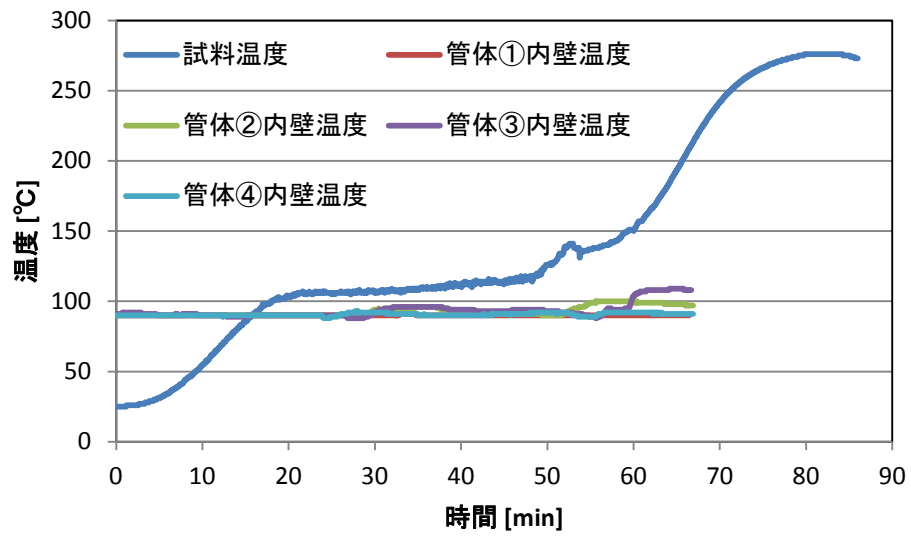


図 3-38 試料温度及び管体内壁温度の履歴（管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 200 °C）

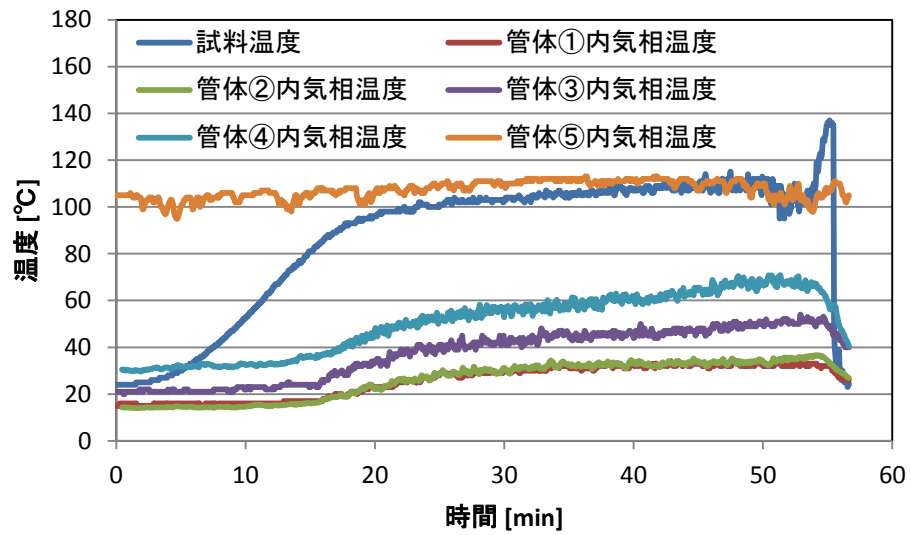


図 3-39 試料温度及び管体内気相温度の履歴（管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 120 °C）

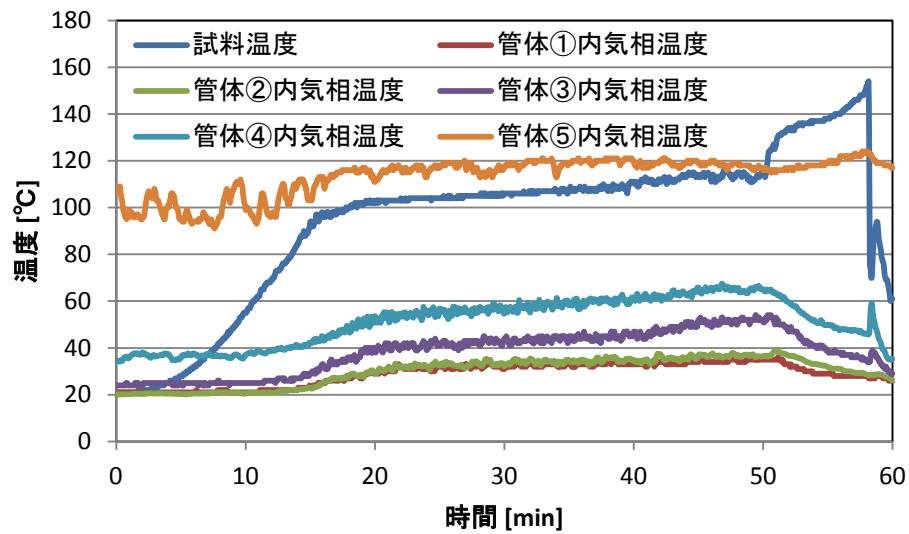


図 3-40 試料温度及び管体内気相温度の履歴(管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 150 °C)

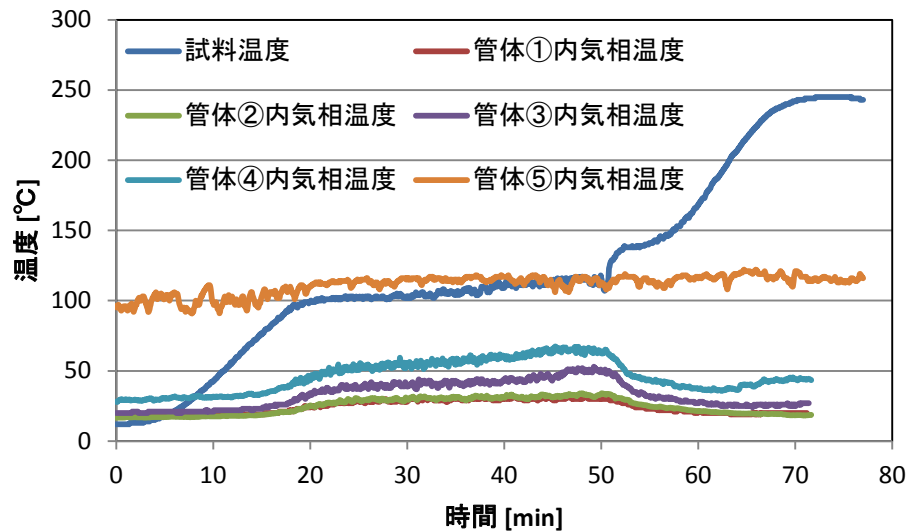


図 3-41 試料温度及び管体内気相温度の履歴(管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 200 °C)

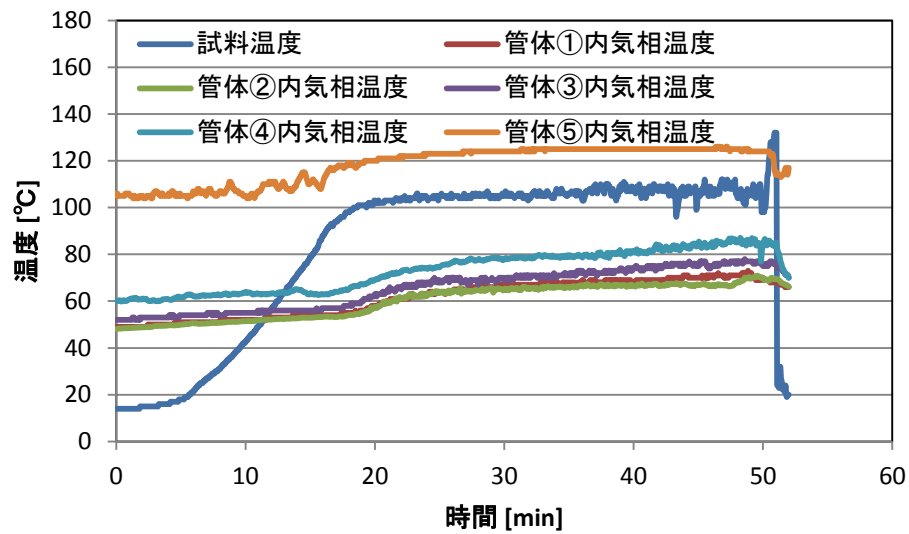


図 3-42 試料温度及び管体内気相温度の履歴(管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 120 °C)

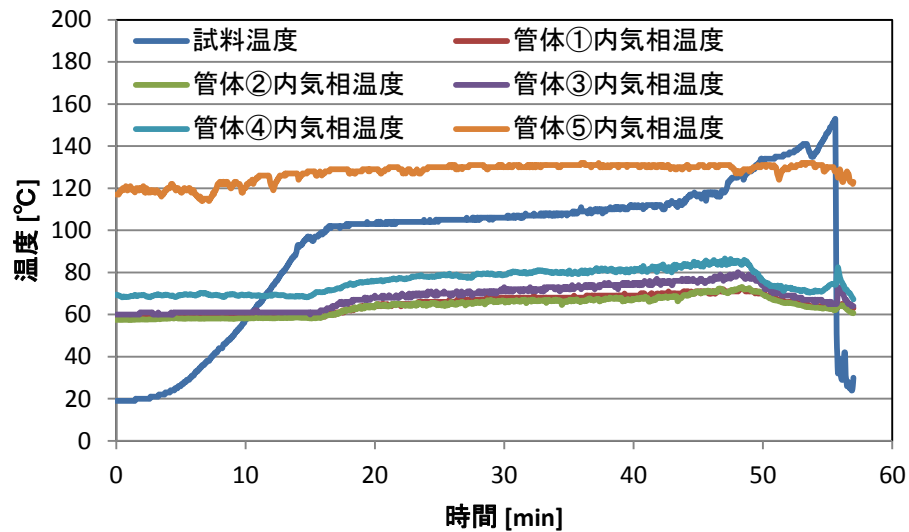


図 3-43 試料温度及び管体内気相温度の履歴(管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 150 °C)

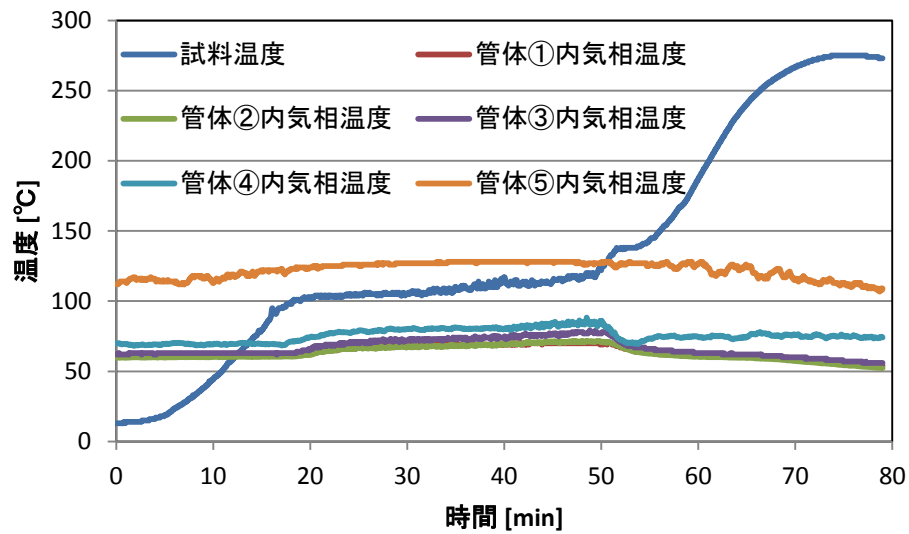


図 3-44 試料温度及び管体内気相温度の履歴(管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 200 °C)

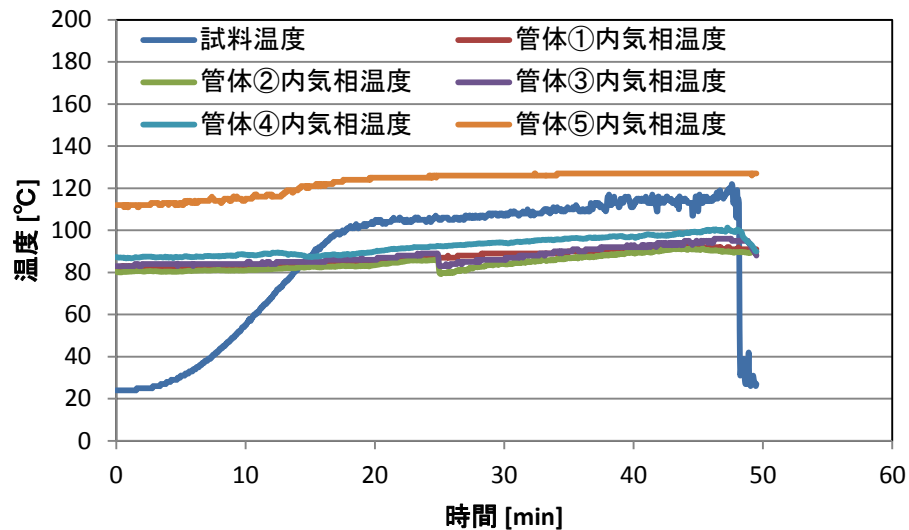


図 3-45 試料温度及び管体内気相温度の履歴(管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 120 °C)

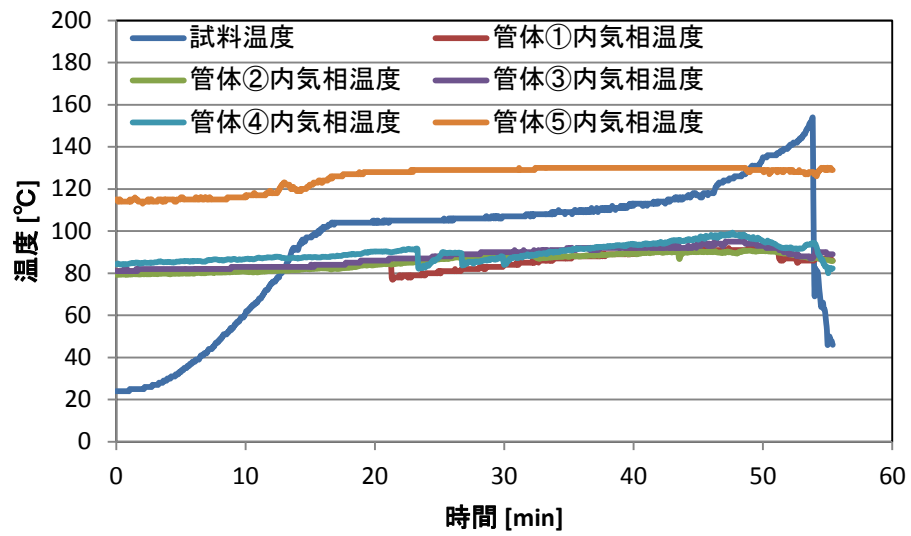


図 3-46 試料温度及び管体内気相温度の履歴(管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 150 °C)

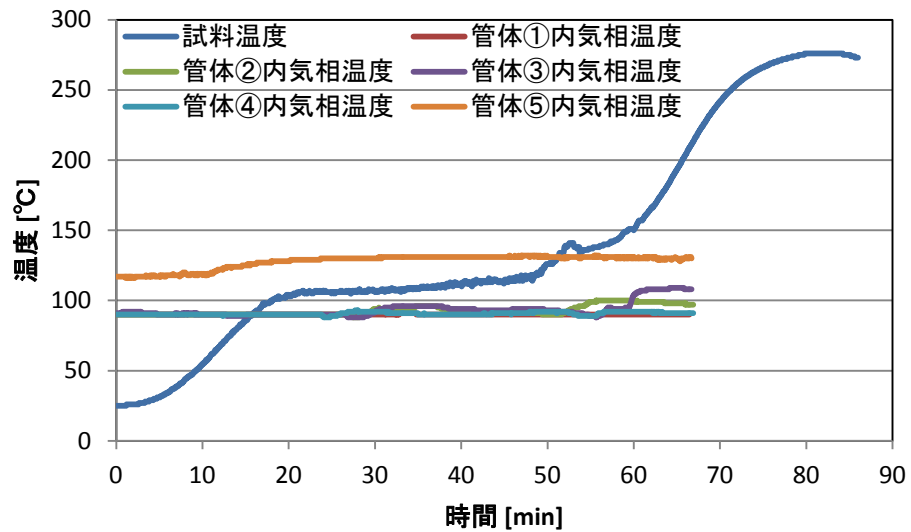


図 3-47 試料温度及び管体内気相温度の履歴(管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 200 °C)

(2) LPF

以下の式から Ru 等元素の LPF を計算した。式からわかるように、この値は模擬廃液から管体内部に供給された全元素量のうち管体を通過し管体外へ移行した割合を意味しており、3.2.1.2 での定義と同じものである。

$$\text{LPF} = \frac{(\text{管体外で回収された元素量})}{(\text{管体外及び各管体で回収された元素量の和})}$$

試験終了温度 120℃の試験における気体状 Ru 及び難揮発性元素である Cs の分布を図 3-48 ～図 3-50 に、試験終了温度 150℃の結果を図 3-51～図 3-53 に、そして試験終了温度 200℃の結果を図 3-54～図 3-56 にそれぞれ示す。試験終了温度によらず、気体状 Ru 及び難揮発性元素ともに管体内壁温度が高くなると LPF が大きくなる傾向が見られており、管体内への凝縮による放出抑制効果が確認できる。

気体状 Ru に対する凝縮による放出抑制効果をまとめると、最も気体状 Ru の放出量が少なく、除去効果が最も高い場合では 96%、最も気体状 Ru の放出量が多く、除去効果が最も低い場合でも 81%が管体内で除去される結果を得た。

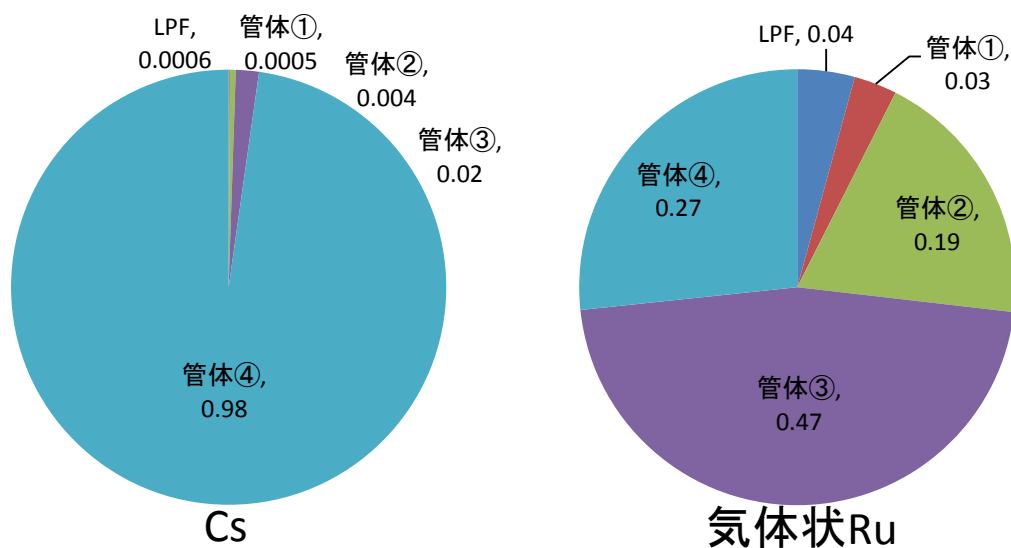


図 3-48 Cs 及び気体状 Ru の分布（管体内壁温度 20 ℃、試験終了温度 120 ℃）

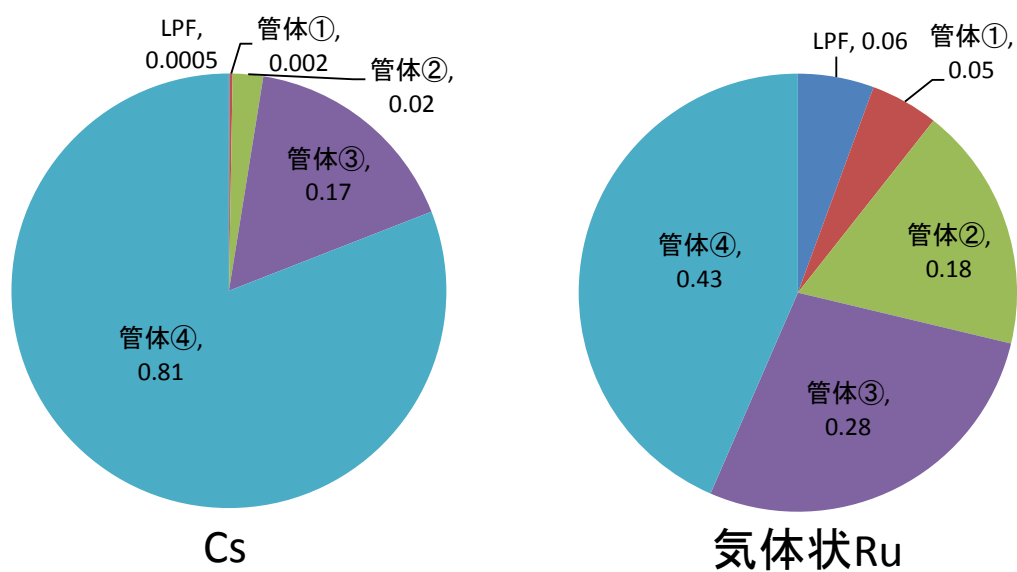


図 3-49 Cs 及び気体状 Ru の分布（管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 120 °C）

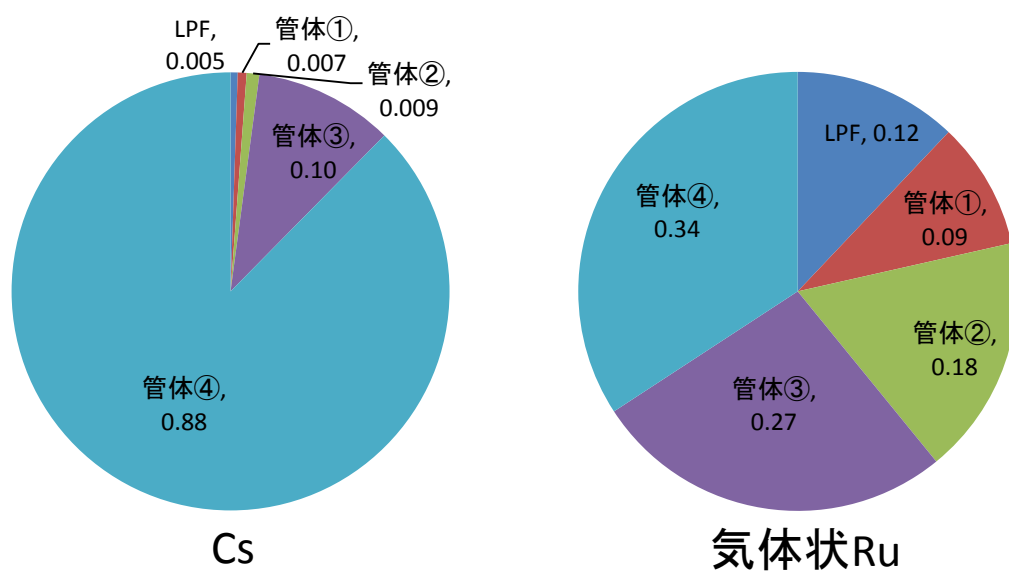


図 3-50 Cs 及び気体状 Ru の分布（管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 120 °C）

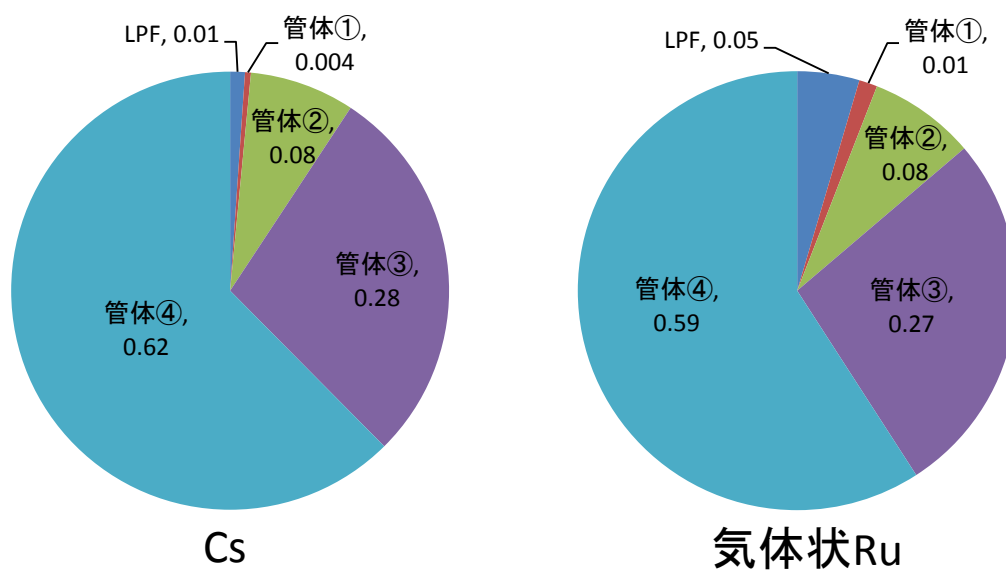


図 3-51 Cs 及び気体状 Ru の分布 (管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 150 °C)

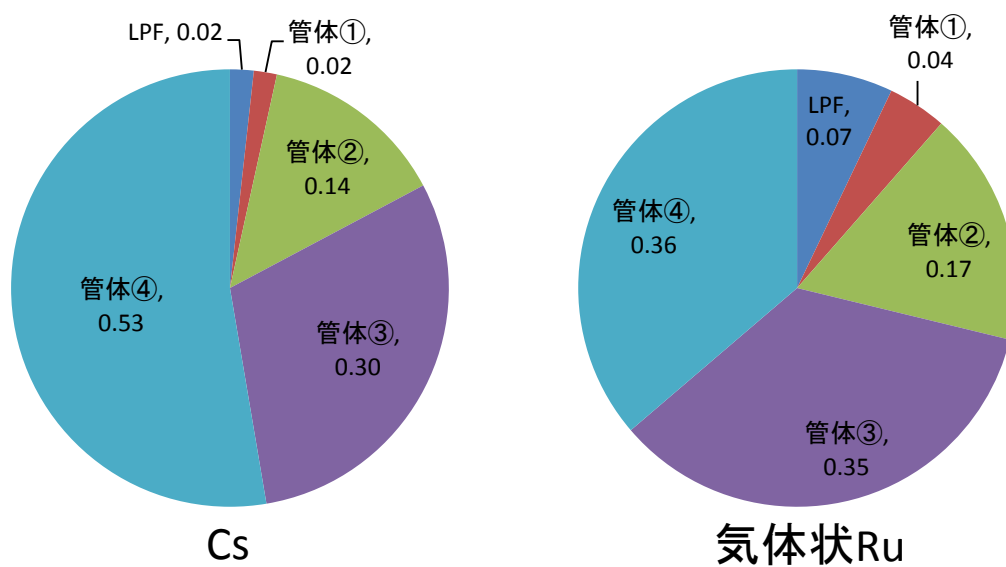


図 3-52 Cs 及び気体状 Ru の分布 (管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 150 °C)

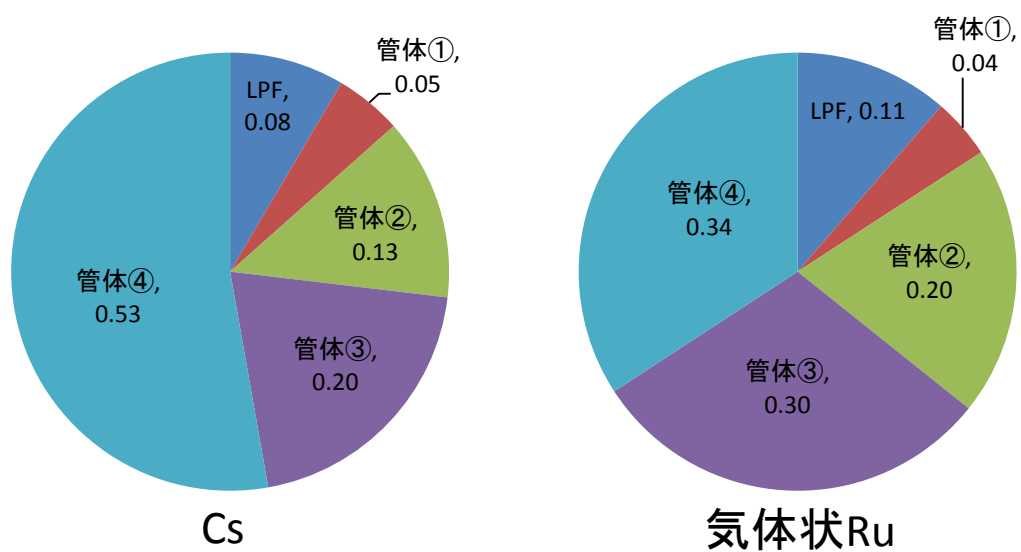


図 3-53 Cs 及び気体状 Ru の分布（管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 150 °C）

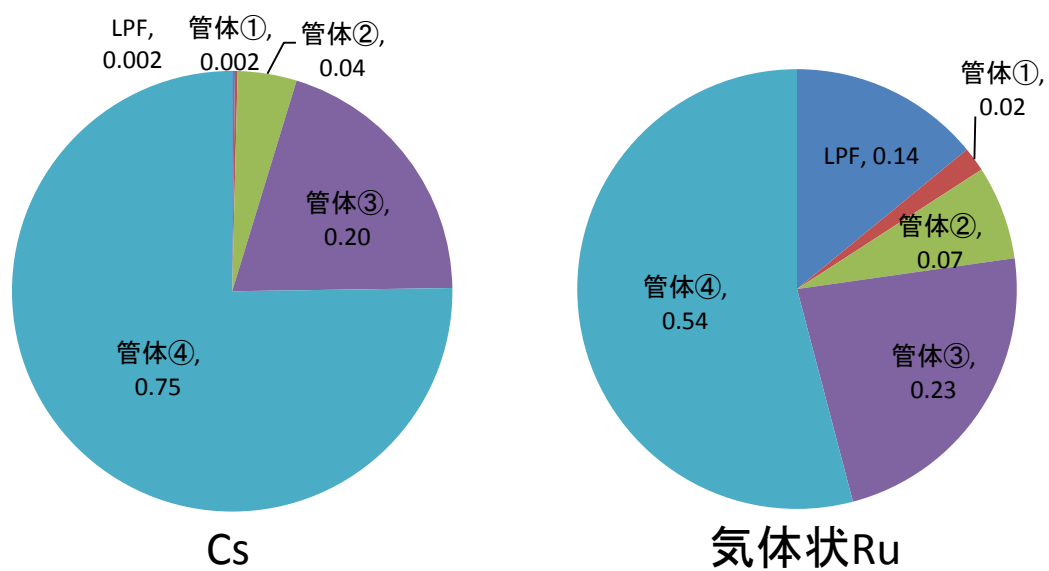


図 3-54 Cs 及び気体状 Ru の分布（管体内壁温度 20 °C、試験終了温度 200 °C）

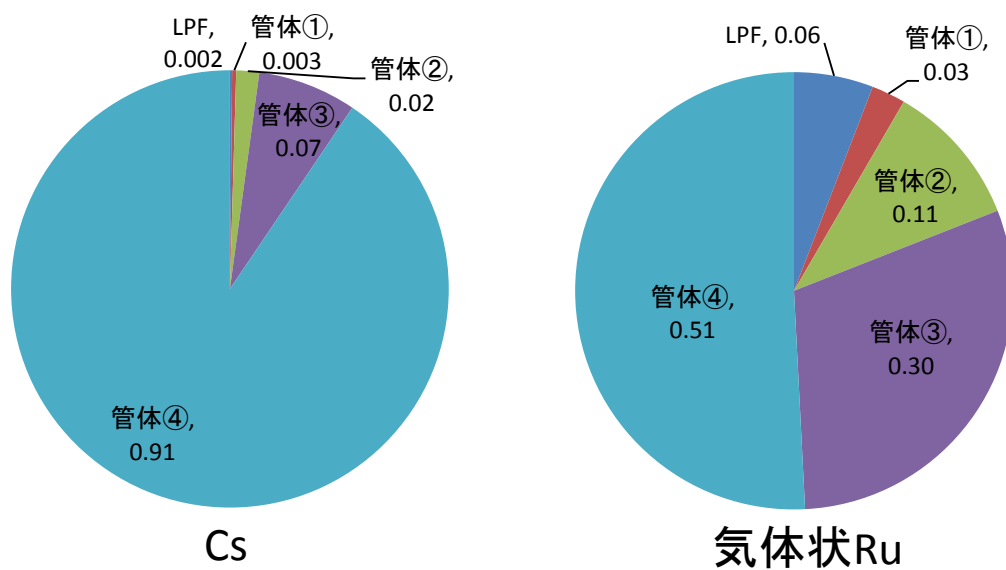


図 3-55 Cs 及び気体状 Ru の分布（管体内壁温度 60 °C、試験終了温度 200 °C）

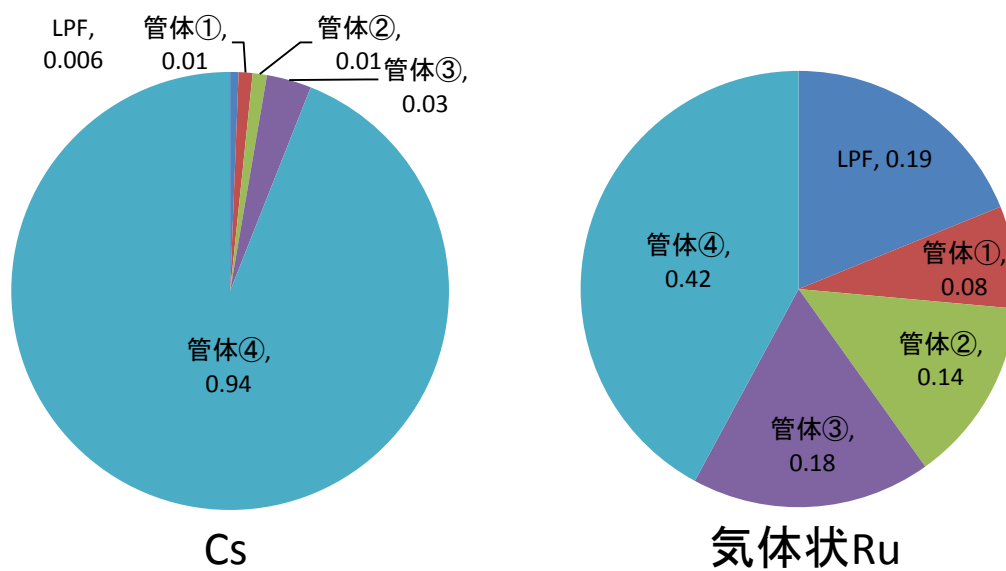


図 3-56 Cs 及び気体状 Ru の分布（管体内壁温度 90 °C、試験終了温度 200 °C）

(3) 物質収支

各試験で得られた凝縮液の酸濃度をそれぞれ図 3-57～図 3-59 に示す。全般的に、模擬廃液試料に近づくほど酸濃度が高い傾向が見られた（例えば、図 3-57～図 3-59 において管体④の酸濃度は、管体③の酸濃度より高い）。また、管体内壁温度が高いほど全体の酸濃度が高くなる傾向が見られた。この原因は、管体内壁温度 60 °C 及び 90 °C の試験では凝縮液が管体内壁温度と近い温度になり、相対的に揮発しやすい水が揮発し硝酸の濃度が高まったためと考えられる。また、凝縮液量の分布を図 3-60～図 3-62 に示す。管体内壁温度 20 °C の試験では蒸気の大半が管体内で凝縮した。管体内壁温度 60 °C の試験では管体内の凝縮量が減少し、管体外の凝縮液量が増加している。さらに管体内壁温度 90 °C の試験では蒸気の大半が管体外で凝縮する傾向が見られた。上述の傾向は、どの試験終了温度であっても同様であった。各試験中で模擬廃液重量の経時変化についてデータを取得しているため、試験終了までの重量変化と凝縮液の全重量を比較することで硝酸のマスバランスを確認することにした。各凝縮液の重量については、凝縮液の体積及び硝酸濃度を使用して Spencer の式³⁻³⁾から計算した。模擬廃液重量の減少量と試験で得られた全凝縮液の重量の総和から、回収割合を計算した。発生蒸気の回収割合の一覧を表 3-17 に示す。管体内壁温度 20 °C の試験では、回収割合が 0.86～0.98 [-] と高い値であった。一方、管体内壁温度 60 °C 及び 90 °C の試験では、0.75～0.84 [-] と若干低い値であった。試験中の管体内壁温度と同程度まで凝縮液回収容器が加熱されているため、試験終了時から凝縮液の回収までの間で凝縮液が再揮発して失われたことが原因と考えられる。凝縮液に含まれる硝酸量を硝酸濃度と体積から計算した硝酸量の一覧を表 3-18 に示す。管体内壁温度が高いほど硝酸量が少ないことから、再揮発による喪失が起きたと考えられる。

表 3-17 発生蒸気の回収割合の一覧

回収割合 [-]		管体内壁温度 [°C]		
		20	60	90
試験終了予定温度 [°C]	120	0.94	0.77	0.75
	150	0.98	0.80	0.75
	200	0.86	0.84	0.82

表 3-18 硝酸量の一覧

硝酸量 [mol]		管体内壁温度 [°C]		
		20	60	90
試験終了予定温度 [°C]	120	0.55	0.47	0.26
	150	0.58	0.53	0.37
	200	0.68	0.65	0.61

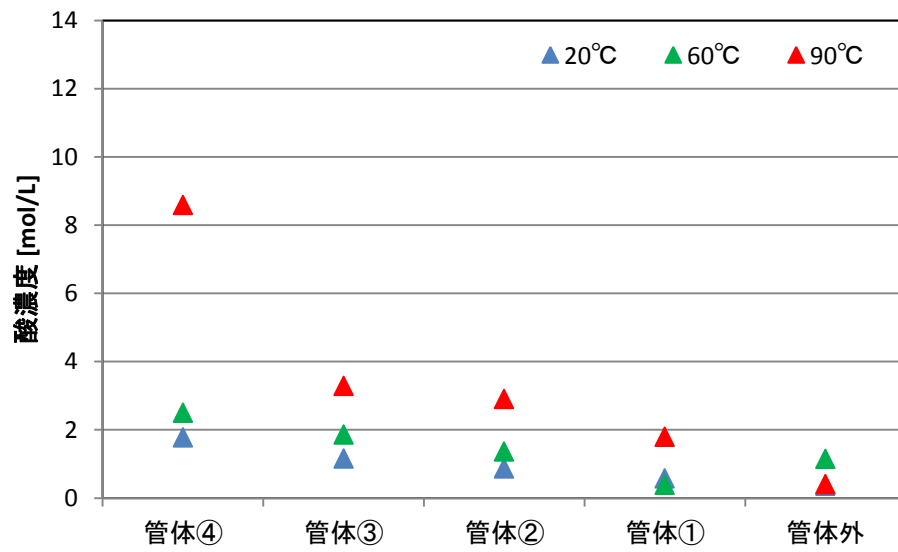


図 3-57 凝縮液の酸濃度（試験終了温度 120 °C）

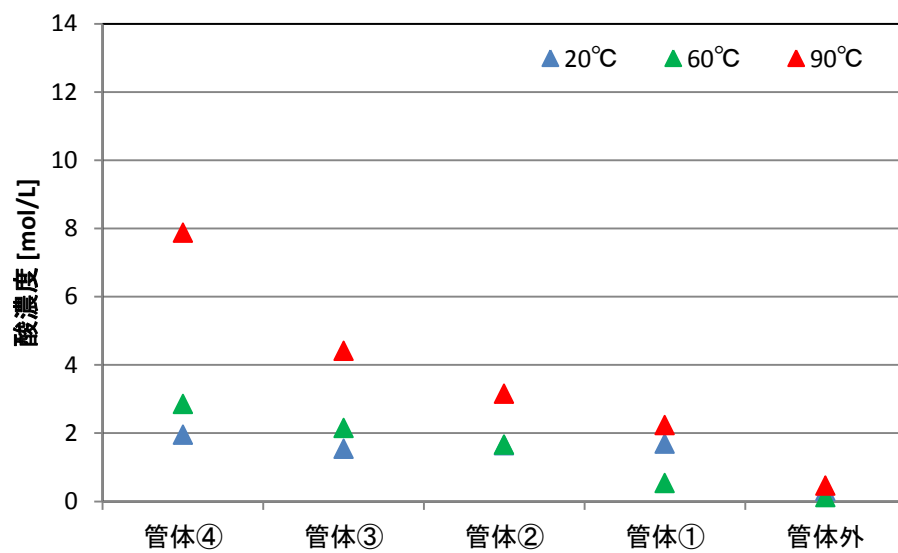


図 3-58 凝縮液の酸濃度（試験終了温度 150 °C）

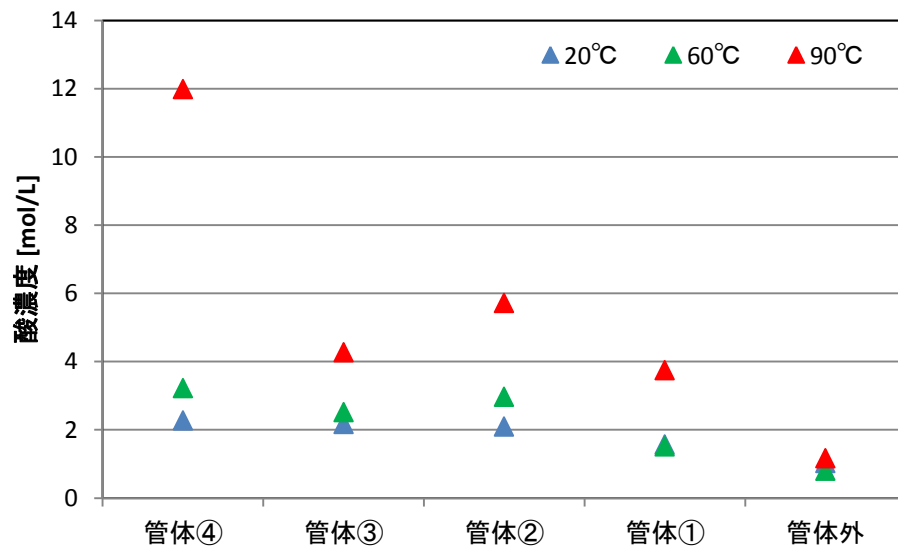


図 3-59 凝縮液の酸濃度（試験終了温度 200 °C）

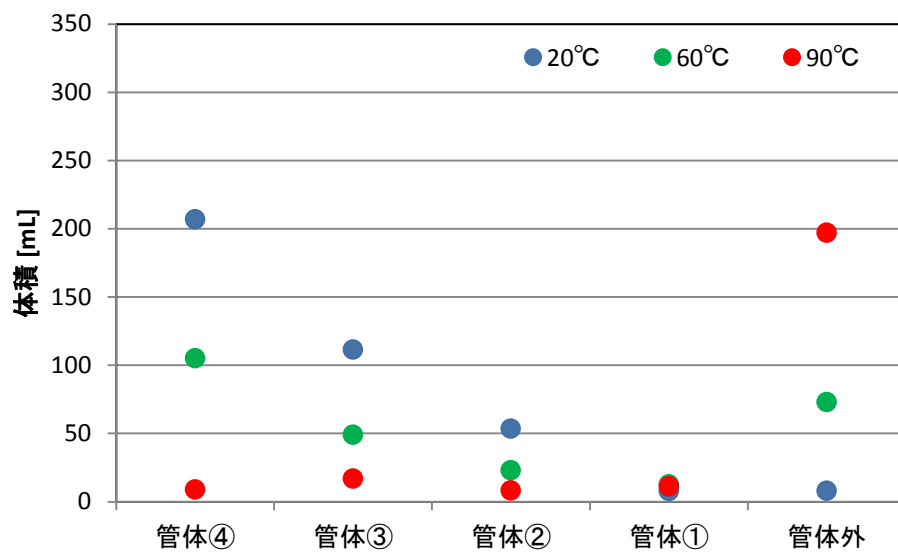


図 3-60 凝縮液の分布（試験終了温度 120 °C）

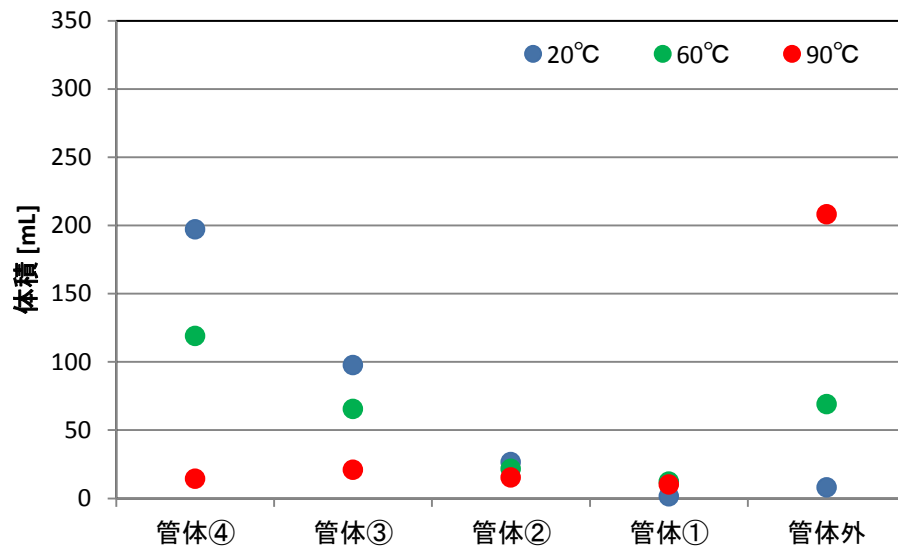


図 3-61 凝縮液の分布（試験終了温度 150 °C）

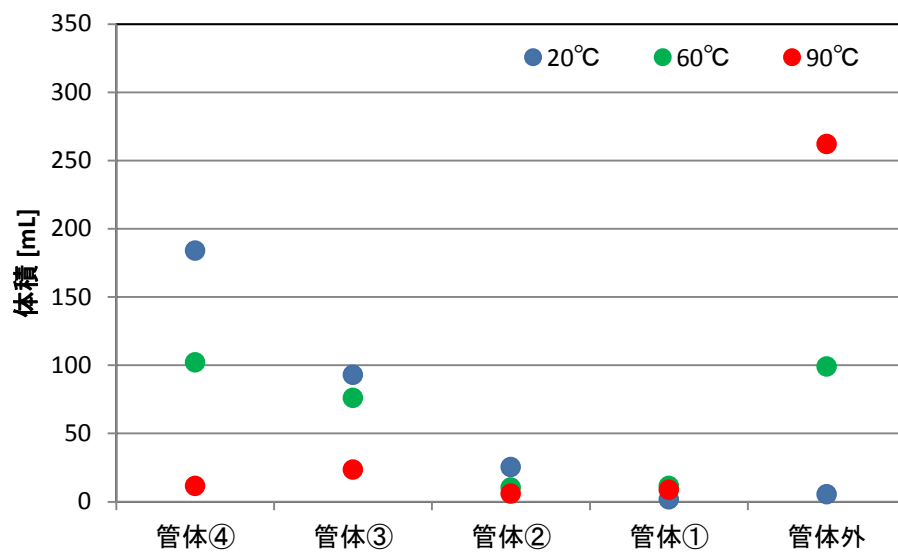


図 3-62 凝縮液の分布（試験終了温度 200 °C）

3.3.1.3 考察

(1) 移行割合

文献では、Ru 等元素放出挙動試験装置を用いて、今年度試験と同じ加熱条件下で模擬廃液を 250℃まで加熱し、Ru 等元素の管体外への移行割合を測定している¹⁾¹⁾。管体内壁面への蒸気凝縮を防止するために内壁温度を 150℃以上に保持しながら行った試験では、Ru について約 2.2×10^{-2} 、難揮発性元素である Cs 及び Nd について約 1.5×10^{-5} という値が報告されている。図 3-21～図 3-29 に示したように、図 3-28（管体内壁温度 90℃、試験終了温度 150℃）の結果を除いて、今年度試験で得られた管体外への移行割合は、Ru 及び難揮発性元素ともに前述の文献¹⁾¹⁾で得られた値よりも小さく、壁面への凝縮効果による移行量の減少効果が確認できる。図 3-22、図 3-25 及び図 3-28 に示した試験は、模擬廃液を 150℃まで加熱し昇温を終了させるために 150℃に達した段階で注水している。Cs 等の難揮発性元素は、主に沸騰初期段階での廃液表面からの飛沫に同伴して気相へ移行するものと考えられる。図 3-22、図 3-25 及び図 3-28 に示した試験では、沸騰晩期段階まで達した模擬廃液に水を加えたため、追加的な沸騰のような難揮発性元素が再放出されるような作用が生じ、そのために沸騰初期段階で停止した試験やさらに高温の 200℃まで加熱した試験（注水を行っていない）結果よりも相対的に大きな管体外への移行割合を示したものと考えられる。これらの 3 試験の内、図 3-28 に示した試験は、内壁温度を最も高い 90℃に設定した試験であるため、他の 2 試験と比べても、模擬廃液から放出した Ru 等元素の壁面への沈着の効果が低く、その結果、文献¹⁾¹⁾の値よりも大きな値となったものと考えられる。このことは、重大事故時の影響緩和対策の一つとして廃液の乾固を防止するために注水操作を行う場合、注水を実施するタイミングによっては、逆に Ru 等元素の移行割合を大きくする可能性があることを示唆するとも考えられる。この点については、さらに詳細に検討する必要がある。

(2) LPF

3.2 節においては、気体状 Ru に着目した凝縮試験を行っている。試験条件がほぼ同等といえる試験は一部であるが、その結果と比較し、試験結果の妥当性を検証することにした。3.2 節の 1 mol/L 硝酸蒸気を 60℃反応管に導入した試験では、沸騰初期段階に発生する組成の硝酸蒸気を 60℃の反応管で凝縮させている。この試験の結果を本節の試験終了温度 120℃、管体内壁温度 60℃試験と比較することにした。

反応管内径及び長さ、気体状 Ru 及び硝酸蒸気の発生速度、管内の気相温度の分布が異なることから、管内の滞留時間で規格化して比較を試みた。本節の結果の整理方法を述べる。まず、回収された凝縮液の酸濃度（図 3-57）及び液量（図 3-60）から、各箇所での回収した水及び硝酸の重量をそれぞれ算出した。水蒸気と硝酸蒸気の組成は模擬廃液の濃縮に伴い変化すると考えられるが、ここでは、沸騰中は一定組成の混合蒸気が放出されると仮定し、管体④入口における蒸気流量を計算した。試験中、掃気用 N₂は 10 L/min（25℃、1 気圧

換算)で供給されている。図 3-42 のとおり、管体⑤の気相温度が沸騰中の 30 分間、ほぼ 123 °C であることから、管体④入口における N₂、水蒸気及び硝酸蒸気の混合蒸気の流量は 29.0 L/min となった。図 3-42 を見ると、廃液の沸騰中において管体④～①の気相温度は緩やかに上昇していることから、それぞれ温度 80 °C、75 °C、70 °C、70 °C で一定とみなした。温度低下を考慮して管体④通過中に水及び硝酸が凝縮するものとして管体③入口蒸気流量を計算した。上述の管体④入口蒸気流量と同様の計算方法であるが、水蒸気及び硝酸蒸気の計算に使用する水及び硝酸の量は、水及び硝酸の全量から管体④で回収された量を差し引いた値を使用した。また、蒸気温度を 80 °C とした。得られた③入口蒸気流量は 20.3 L/min となった。管体④入口蒸気流量と管体③入口蒸気流量の平均値 24.6 L/min を管体④内の流量とした。管体④の滞留時間は、管体高さ及び内径がそれぞれ 50.0 cm 及び 20.8 cm であるから、 $10.4^2 \times 3.14 \times 50.0 / 1000 / 24.6 = 0.690 \text{ min}$ となった。同様にして、管体②入口蒸気流量、管体①入口蒸気流量及び①出口蒸気流量を計算し、各管体内の平均流量を求めてその結果と管体の容積から各管体の滞留時間を算出した。算出した各管体の滞留時間及び気体状 Ru の捕集率を表 3-19 に示す。気体状 Ru の捕集率は気体状 Ru の LPF から換算した。なお、3.2 節の試験結果も同様にして積算滞留時間による規格化を行った。模擬廃液試験とは異なり、反応管内の温度は時間的、空間的に変動なく 60 °C とした。また、入口フランジ、反応管①～⑨及び出口フランジから構成されており、反応管⑧、⑨及び出口フランジで回収された凝縮液は酸濃度滴定が困難なほど微量であったため、この箇所では回収された凝縮液は全て水と仮定して混合蒸気流量を計算した。算出した各反応管の滞留時間及び気体状 Ru の捕集率を表 3-20 に示す。表 3-19 及び表 3-20 の滞留時間及び気体状 Ru の捕集率をそれぞれ積算し、積算滞留時間を横軸に、気体状 Ru の積算捕集率を縦軸にプロットして比較した結果を図 3-63 に示す。模擬廃液試験の方が同一滞留時間における気体状 Ru の積算捕集率が若干高いことが明らかになった。表 3-21 に各試験の Ru/H₂O/HNO₃ モル比を示す。模擬廃液試験の方が Ru 量に対して硝酸が約 10 倍、水が約 100 倍多く、凝縮による効果がより大きかったために若干の差異が現れたと考えられる。

表 3-19 各管体の滞留時間及び気体状 Ru の捕集率

3.3 節 管体内壁温度 60 °C, 120 °C 終了		
	滞留時間 [min]	捕集率 [%]
管体④	0.69	43.4
管体③	0.90	27.8
管体②	1.02	18.1
管体①	0.19	5.0

表 3-20 各反応管の滞留時間及び気体状 Ru の捕集率

3.2 節 反応管 60 °C, 1 M HNO ₃ 導入		
	滞留時間 [min]	捕集率 [%]
入口	0.60	20.9
反応管①	0.74	34.4
反応管②	0.91	18.2
反応管③	1.11	11.0
反応管④	1.38	7.2
反応管⑤	1.73	4.2
反応管⑥	2.13	2.2
反応管⑦	2.42	0.7
反応管⑧	2.56	0.2
反応管⑨	2.65	0.1
出口	2.68	0.06

表 3-21 Ru/H₂O/HNO₃ モル比

	Ru/HNO ₃ /H ₂ O モル比 [-]
3.2 節 反応管 60 °C, 1 M HNO ₃ 導入	1/2.6 x 10 ³ /1.4 x 10 ⁵
3.3 節 管体内壁温度 60 °C, 120°C 終了	1/2.1 x 10 ⁴ /1.1 x 10 ⁷

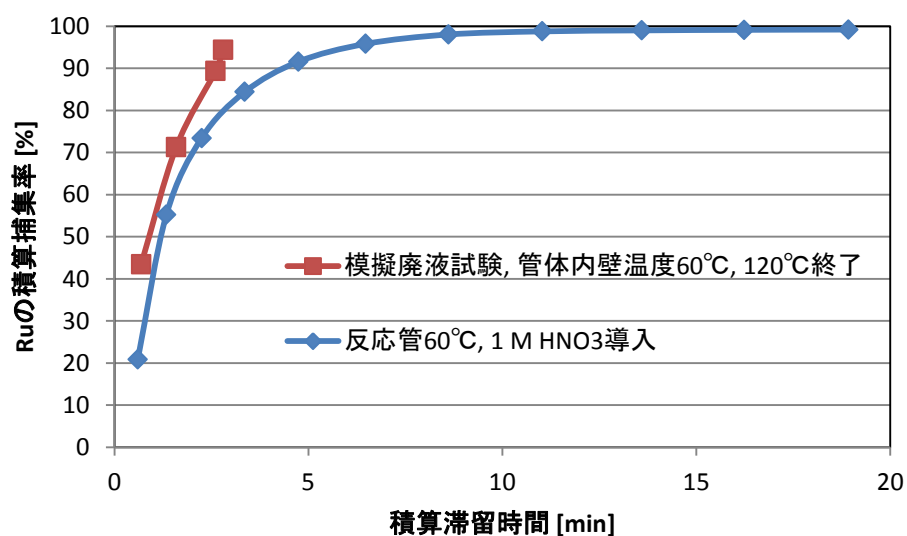


図 3-63 気体状 Ru の積算捕集率の比較

(3) 凝縮試験での管体内面でのエアロゾル移行に係る解析的検討

Ru 等元素放出挙動試験装置を用いた凝縮試験で取得したデータ整理の一環として、MELCOR コードを用いて管内外面での熱流動を模擬し、「再処理施設における放射性物質移行挙動に係る研究」¹⁻¹⁾での実験結果を基に導出した飛沫同伴に係る移行率より推定したエアロゾル発生量等を用いて管体内面および凝縮水への Cs 移行量の模擬を試行した。

1) 解析モデル

図 3-64 に解析モデルを示す。解析対象は、冷却水温度を 5 °C にした試験終了温度 120 °C、管体内壁温度 20 °C 試験である。解析の境界条件として、①発生蒸気の温度は模擬廃液温度と等しい、②沸騰時の蒸气流速は 1.3 cm/sec 一定、と仮定した。掃気用 N₂ の温度は管体 5 の基礎部温度に等しいと仮定し、いずれも実測値を用いた。掃気用 N₂ の流量（管体内の蒸気分圧に影響し、水蒸気凝縮を左右する）は、管体 4 内面での凝縮水量を実験値に合わせるための調整パラメータとした。各管体内の気相部温度および管体内表面温度を実験値に合うように各管内外面の熱伝達係数を調整した。計算は、注水直前までとした。

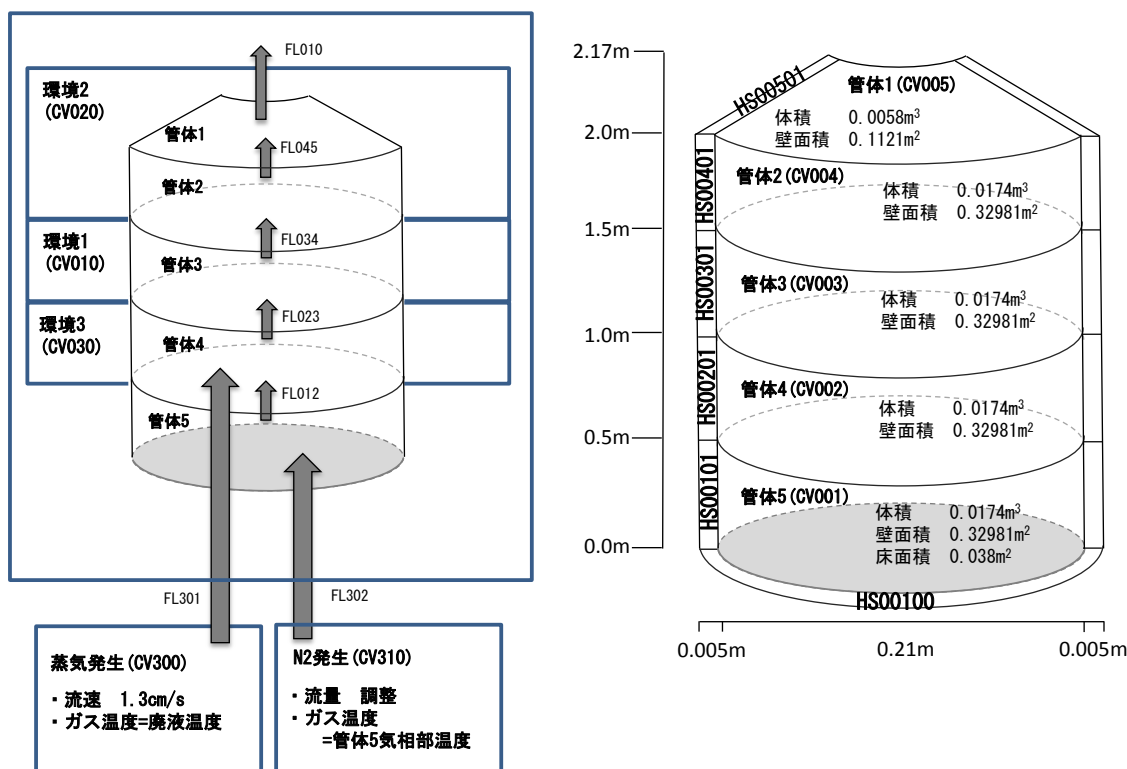


図 3-64 解析モデル

2) 解析条件

a) 飛沫同伴に起因するエアロゾルの発生量

文献³⁻⁴⁾によれば、沸騰初期での飛沫同伴による気相への放射性物質の移行率（ARR : Airborne Release Rate）を次式で示す単位時間当たりの質量の比で定義し、実験の分析結

果を基に概ね 2.0×10^{-5} であるとしている。

$$ARR \equiv \frac{\text{液面で発生し気相を移行する飛沫に含まれる難揮発性物質の質量}}{\text{沸騰で減少する廃液に含まれる難揮発性物質の質量}}$$

文献³⁻⁴⁾において参照した実験で用いた模擬廃液では、硝酸濃度は 1.97 mol/L である。沸騰初期で気化する硝酸は無視できるとし、崩壊熱 ($120 \text{ m}^3/\text{基} \times 5.0 \text{ W/L} \times 1000 = 6.0 \times 10^5 \text{ W/基}$) が水の蒸発のみに寄与すると仮定すれば、単位時間当たりでの廃液からの液相成分の蒸発は、 100°C の水の蒸発潜熱: 2257 kJ/kg として、 0.265 kg/sec ($= 600 \text{ kJ/sec} \div 2257 \text{ kJ/sec}$) である。廃液中の硝酸塩濃度 0.285 kg/L から、「単位時間に沸騰で減少する廃液に含まれる難揮発性物質の質量」は、 0.0755 kg/sec ($= 0.265 \text{ kg/sec} \div 1.0 \text{ kg/L} \times 0.285 \text{ kg/L}$) となる。ここで、廃液密度を 1.0 kg/L と仮定した。よって「液面で発生し気相を移行する飛沫に含まれる難揮発性物質の質量」は、貯槽 1 基当たり、 $1.51 \times 10^{-6} \text{ kg/sec/基}$ となる。解析では、実機の貯槽の内径を 7 m と仮定し、実験装置の模擬廃液容器の内径 0.17 m の面積比から、エアロゾル発生量を $8.91 \times 10^{-10} \text{ kg/sec}$ とし、管体 4 気相部に注入するモデルとした。

b) 発生する飛沫の粒径分布

文献¹⁻¹⁾では、大型の実験装置を用いて沸騰時に発生する飛沫に由来する乾いたエアロゾルの粒径分布を測定した結果が示されている。それによれば、Cs および Nd のエアロゾル中の量を基に粒径の体積分布（エアロゾルの密度: 1.0 kg/m^3 を仮定）を推定している。図 3-65 に示すように 2 種類の元素の実測値の平均値に対して対数正規分布を仮定すると、体積粒径分布の中央径は、 $1.6 \mu\text{m}$ 、標準偏差は、2.4 である。これを、飛沫の粒径分布に換算すると、中高径は 1.55 倍になるとしている¹⁻¹⁾。解析ではこの粒径分布を用いた。

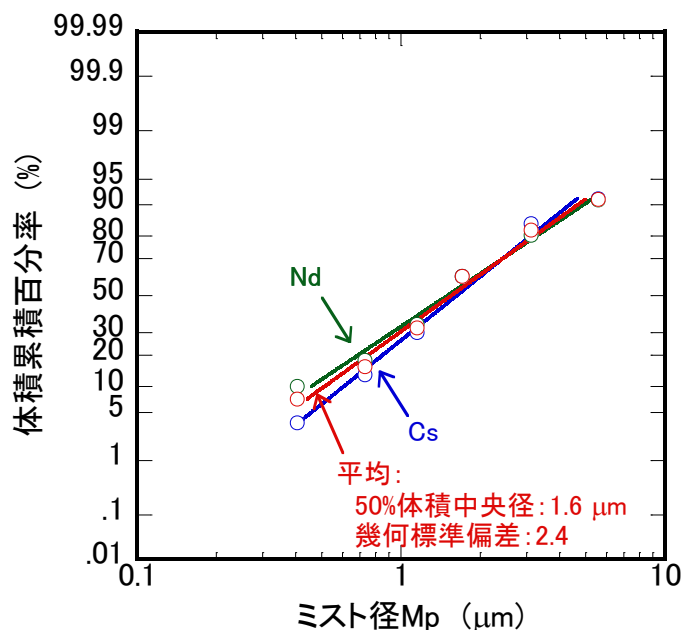


図 3-65 飛沫由来のエアロゾル粒径分布¹⁻¹⁾

3) 解析結果

a) 温度および凝縮水量

図 3-66 および図 3-67 にそれぞれ、管体内気相部温度および管体内面温度の実験値との比較を示す。気相部温度の模擬は良好であるが、管体 2 および管体 3 の内面温度の一致は良くない。

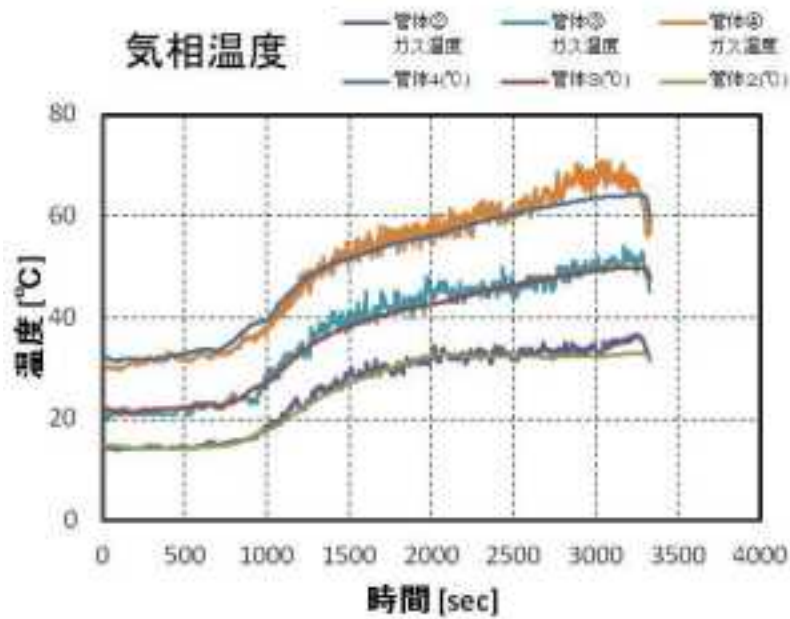


図 3-66 管体内気相部温度

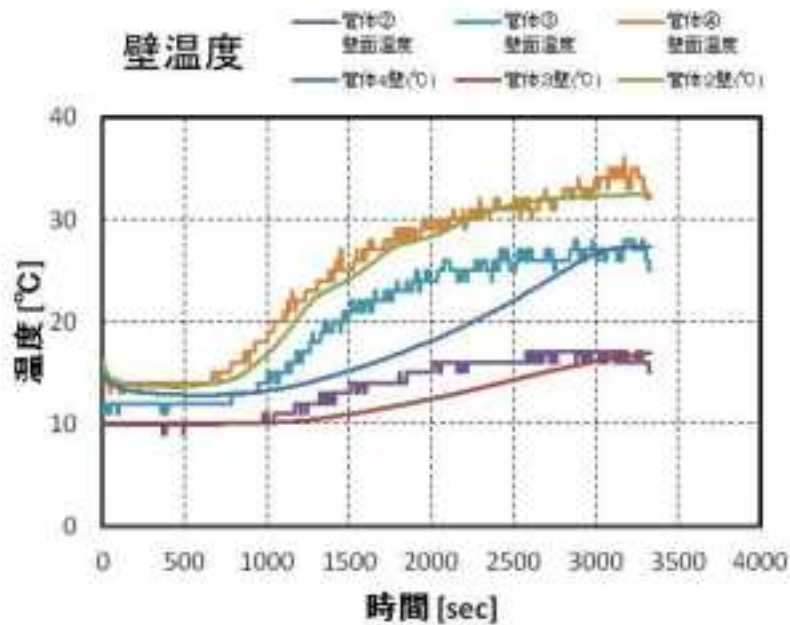


図 3-67 管体内面温度

図 3-68 に凝縮水の模擬結果を示す。管体 4 の凝縮液量が実験値に合うように N₂ 掃気ガスの流量を 19 L/min (@20℃、実験値の 10 L/min) に調整した。

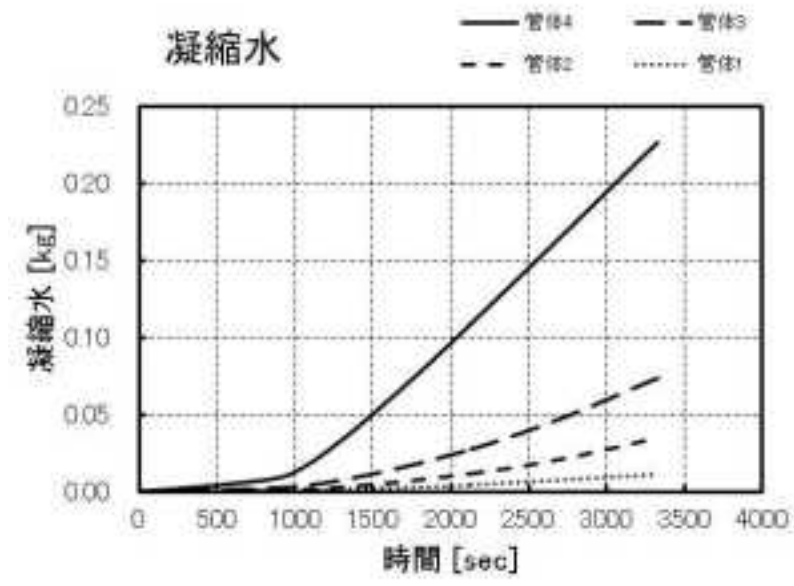


図 3-68 管体内凝縮水量

表 3-22 に計算終了時点の凝縮水量と実験値とを比較する。実験値に比して管体 2～3 の凝縮水量の計算値は少ない。実験終了時の注水以降にも凝縮が継続することを考慮しても少ないと考えられる。

表 3-22 凝縮水量の比較

	凝縮液量 [kg]	
	実験値	計算値
管体 1	0.008	0.011
管体 2	0.054	0.035
管体 3	0.112	0.074
管体 4	0.207	0.227

b) エアロゾルの移行量

図 3-69 および図 3-70 にそれぞれ、凝縮液中および管体内面に付着したエアロゾル量を示す。管体 4 には飛び跳ねによる大きな飛沫の付着が考えられるため実験と計算の差異は大きい、それ以外の部位については良好な一致ではないがファクタあるいは 1 桁小さい程度の差異である。管体内面温度の模擬が十分でないこと、凝縮水量の計算値が少ないことが差異の原因と考えられる

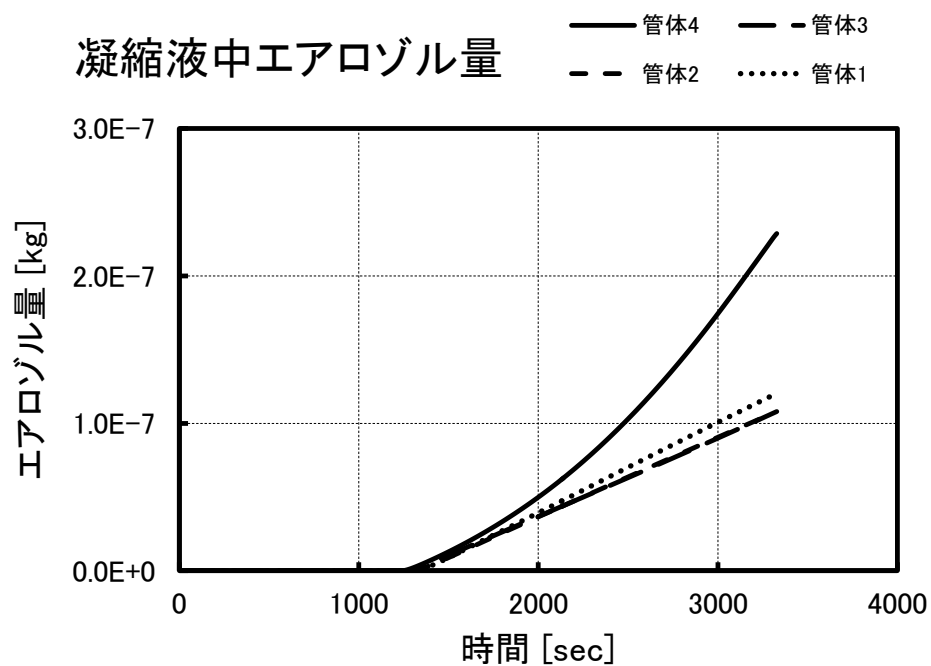


図 3-69 凝縮液中のエアロゾル量

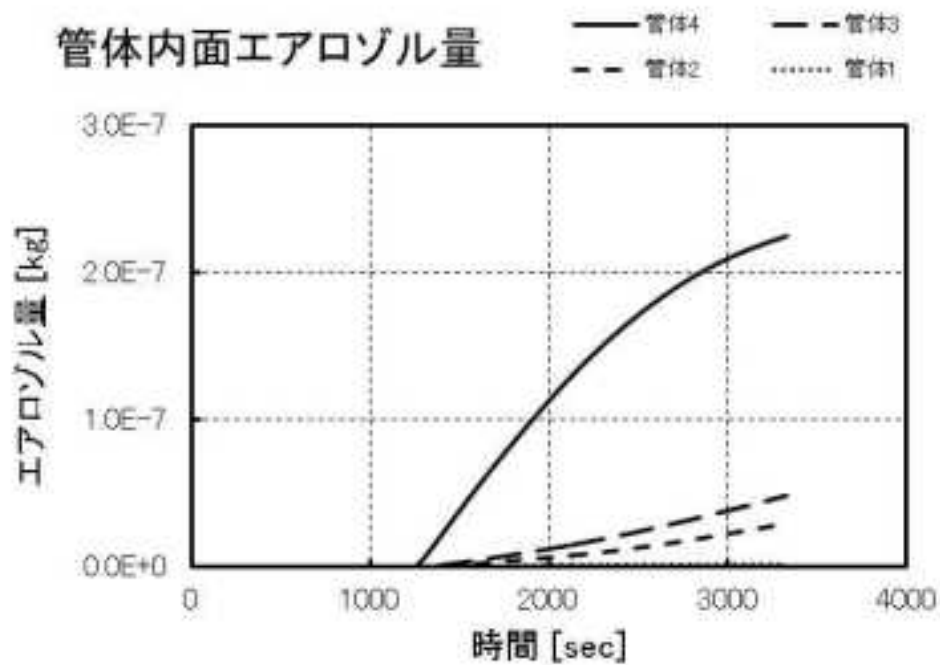


図 3-70 管体内面に付着したエアロゾル量

表 3-23 移行したエアロゾル中の Cs の比較 [kg]

	凝縮水		ライナー		合計	
	実験値	計算値	実験値	計算値	実験値	計算値
管体 1	1.21E-09	3.85E-09	2.67E-10	6.28E-11	1.47E-09	3.91E-09
管体 2	1.27E-08	3.46E-09	3.03E-10	9.49E-10	1.30E-08	4.41E-09
管体 3	5.21E-08	3.46E-09	1.04E-09	1.56E-09	5.32E-08	5.02E-09
管体 4	3.03E-06	7.34E-09	1.06E-09	7.21E-09	3.04E-06	1.46E-08
管体外					1.73E-09	3.17E-08

3.3.2 スプレー効果試験

3.3.2.1 試験方法

(1) 試験装置

3.3.2 で使用した Ru 等元素放出挙動試験装置を気体状 Ru 及び難揮発性元素の発生装置とし、スプレー効果試験を行った。気体 RuO₄の除去に関する研究は行われているが^{3-5,6)}、その中でスプレー塔を使用した研究はされていない。そこで、RuO₄以外のガスを対象としたスプレーによるガス吸収に関する文献を装置設計の参考にした。水スプレーによる二酸化炭素の除去に関する研究³⁻⁷⁾においては、スプレーを行う試験容器は内径 18 cm、高さ 50 cm の円筒形のものを使用している。これは Ru 等元素放出挙動試験装置の管体 1 個程度の大きさであることから、スプレーを行う試験容器のディメンジョンの参考にした。また、供給スプレー液流量を 0.30～1.0 L/min として試験を行っており、供給スプレー液流量を試験条件の参考にした。格納容器スプレーによるヨウ素の除去に関する研究³⁻⁸⁾においては、大気圧下でスプレー液温度及びスプレー槽内気相温度を同一温度(常温、50 °C 及び 80 °C)に制御して試験を行っている。本試験では、Ru 等元素の放出抑制効果を定性的に確認するため、スプレー液による冷却及び冷却に伴う蒸気凝縮が起こり放出抑制効果が大きいと考えられる常温で試験を行うことにした。

スプレー効果試験装置の概要を図 3-71 に示す。装置は、スプレーブース、スプレーノズル、スプレー液供給部及びスプレー液回収部から成る。スプレーノズルはスプレーイングシステムスジャパン製 TTD1-35 を選定した。その性能は、オリフィス呼び径 0.78 mm、スプレー液流量範囲は 0.30～1.0 L/min (液の圧力 0.07～1.2 MPa) である。スプレー液供給部はスプレー液タンク、送液ポンプ、流量計から成る。スプレー液回収部は三方コックによりスプレー液回収瓶を切り替え可能にする。なお、データとしてはスプレー液流量、スプレー液温度及びスプレー効果試験装置に流入するガス温度を記録することとした。

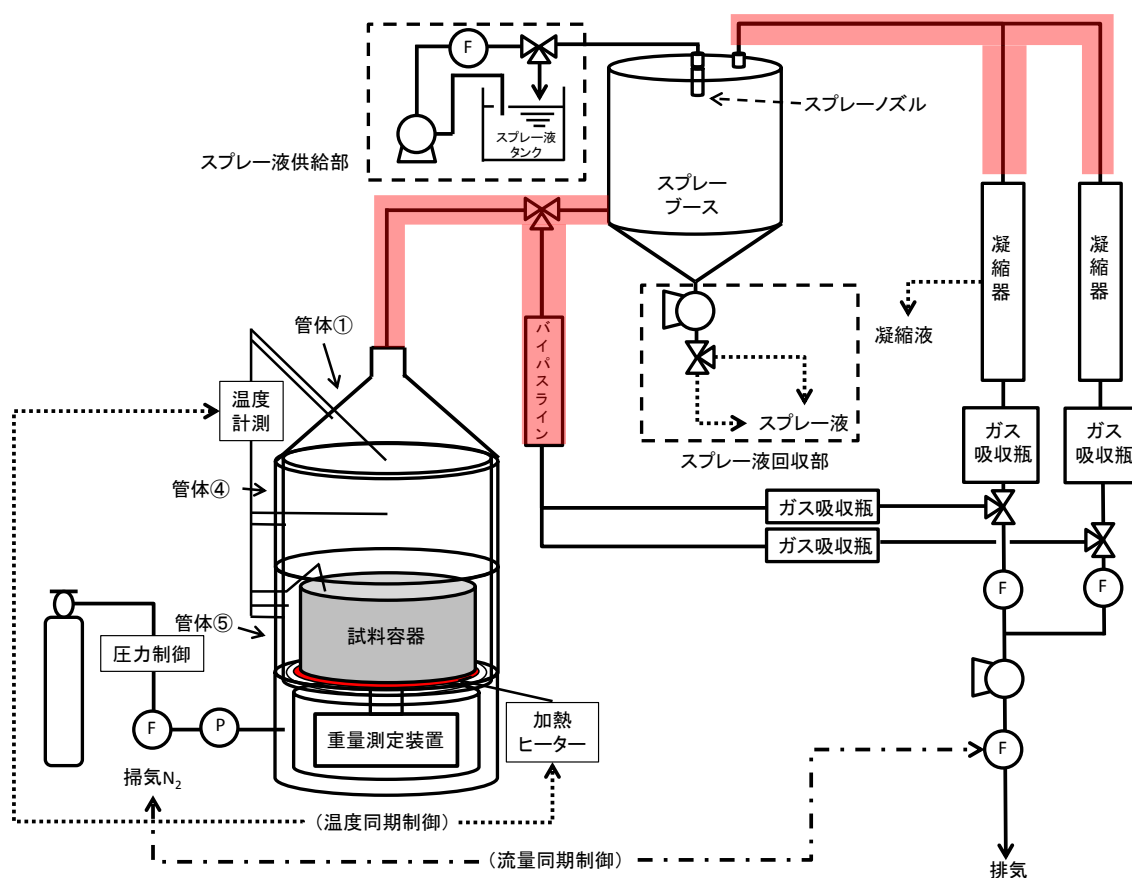


図 3-71 スプレー効果試験装置の概要
(赤色配管は凝縮防止のため 150 °C加熱)

スプレーブースの断面図を図 3-72 に示す。スプレーブースに流入した蒸気とスプレー液の流れは向流となっている。また、ガス入口とスプレーノズルの距離については、スプレーの角度からスプレーの範囲がスプレーブースの断面積と等しくなる高さである 455 mm とし、スプレー液がスプレーブース側面に直接かからないようにした。

スプレー液の粒子径分布はノズルからの距離と半径方向の位置で変わるため、粒子径分布の計測を行った。粒子径分布、メディアン径、ザウター平均径及び粒子の流速についてデータを取得した。メディアン径とは、粉体がある粒子径から 2 つに分けたときに、双方が等量となる粒子径である。ザウター平均径とは、計測した液滴の体積の総和と表面積の総和の比である。なお、粒子径分布及びメディアン径は体積基準としている。使用した装置は、Artium Technologies, Inc. 製位相ドップラー式レーザー粒子分析計 PDI-200 MD である。スプレー液として純水を 0.30 L/min で流した。測定位置（鉛直方向）はスプレーノズル先端から 305 mm、355 mm 及び 455 mm とし、測定位置（水平方向）はスプレーノズル中心から 0 mm、30 mm、60 mm 及び 90 mm とした。測定部断面積は 0.785 mm² で

あった。取得したデータを図 3-65～図 3-74 に示す。なお、鉛直方向 305 mm・水平方向 90 mm 及び鉛直方向 355 mm・水平方向 90 mm は、スプレーの範囲外であった。水平方向の場合、中心から遠くなるほどメディアン径、ザウター平均径及び流速が小さくなる傾向であった。鉛直方向の場合、スプレーノズルから遠くなるほどメディアン径及びザウター平均径は大きくなり、流速は小さくなる傾向であった。

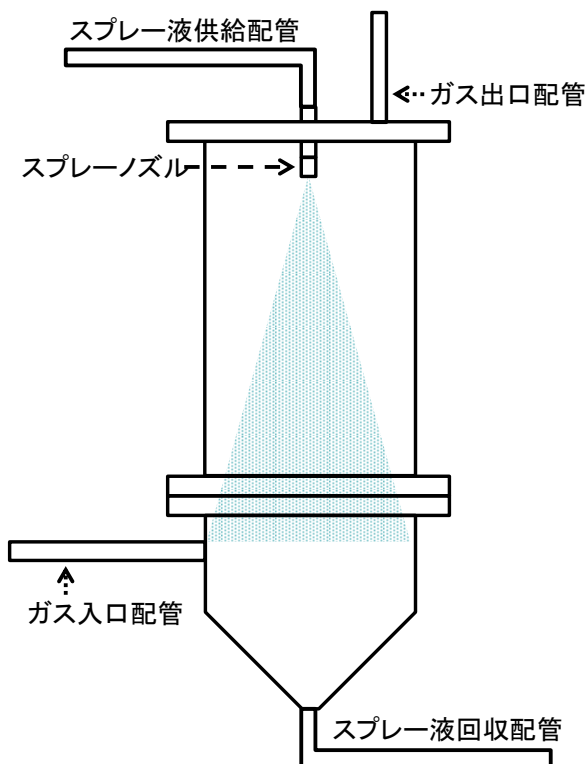


図 3-72 スプレーブースの概要図

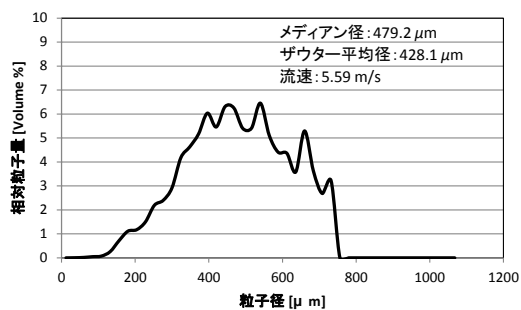


図 3-73 粒子径分布データ
(鉛直方向 305 mm、水平方向 0 mm)

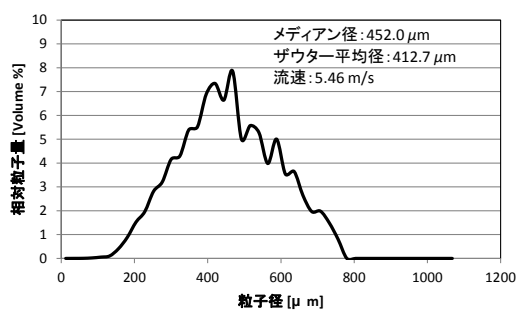


図 3-74 粒子径分布データ
(鉛直方向 305 mm、水平方向 30 mm)

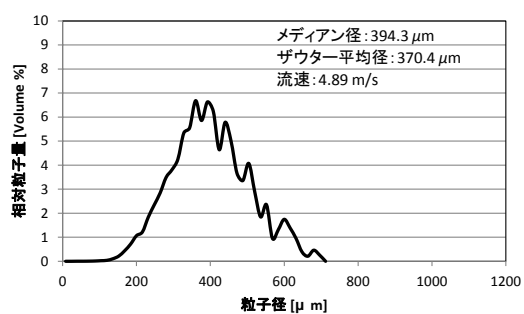


図 3-75 粒子径分布データ
(鉛直方向 305 mm、水平方向 60 mm)

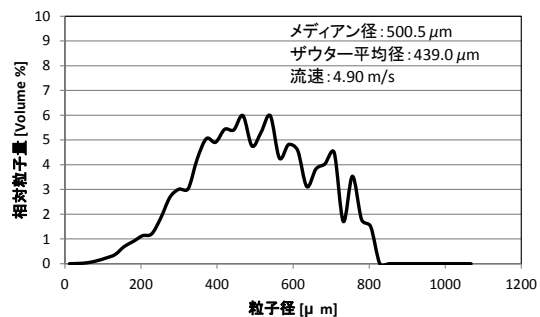


図 3-76 粒子径分布データ
(鉛直方向 355 mm、水平方向 0 mm)

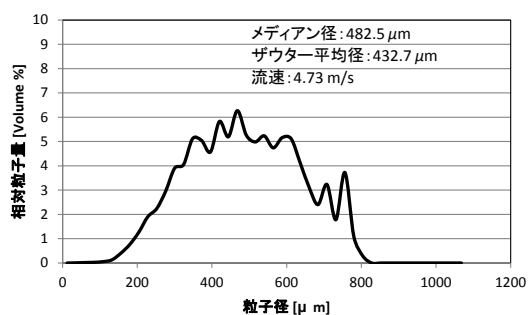


図 3-77 粒子径分布データ
(鉛直方向 355 mm、水平方向 30 mm)

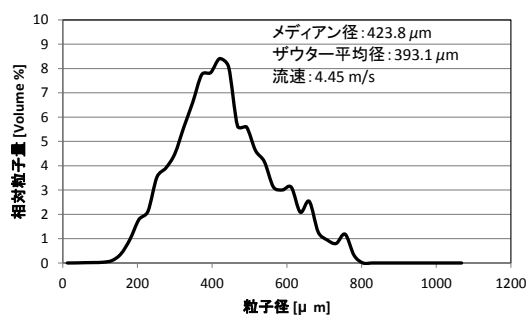


図 3-78 粒子径分布データ
(鉛直方向 355 mm、水平方向 60 mm)

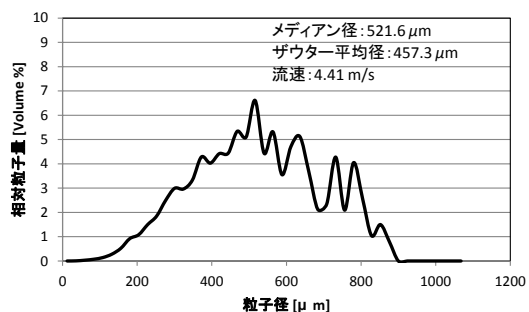


図 3-79 粒子径分布データ
(鉛直方向 455 mm、水平方向 0 mm)

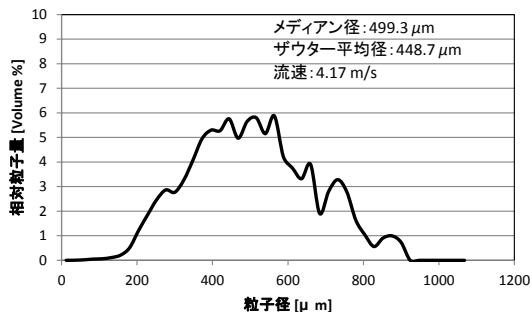


図 3-80 粒子径分布データ
(鉛直方向 455 mm、水平方向 30 mm)

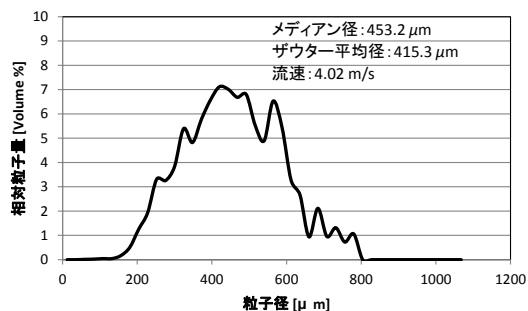


図 3-81 粒子径分布データ
(鉛直方向 455 mm、水平方向 60 mm)

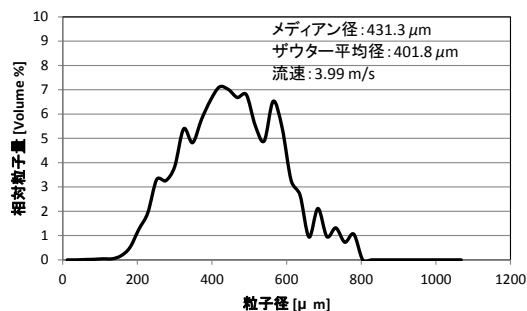


図 3-82 粒子径分布データ
(鉛直方向 455 mm、水平方向 90 mm)

(2) 試験条件

スプレー効果試験装置に検体ガスを供給する装置としては 3.3.2 において使用した Ru 等元素放出挙動試験装置を使用した。3.3.2 とは装置の構成を変更し、管体①、④及び⑤の 3 段構成とするとともに出口配管を加熱できることとした。この装置により加熱したガスをスプレー効果試験装置に送ることでスプレーによる気体状 Ru 及び難揮発性元素の除去効果について確認することにした (図 3-71 参照)。Ru 等元素放出挙動試験装置における模擬廃液は 400 ml とし 200 °C まで加熱した (加熱条件等は 3.3.2 と同様)。また、管体内壁面温度は 150 °C に保持した。沸騰前である試料温度 100 °C まで、ならびに試験終了温度である 200 °C 到達以降に発生したガスはスプレーブースに通さず、バイパスラインに通すようにした。これは、スプレーによる除去を行わないガスをスプレーブースに入れないためである。

スプレー液としては純水を用い、0.30~0.44 L/min の流量でスプレーノズルからスプレーブース内に滴下した。スプレー効果試験の前に、試料の加熱なしで試験時と同様に掃気及び排気と同時にスプレーを行い、ガスの流れ、スプレー液の噴霧、スプレー液のサンプリングが正常に行えることを確認した。確認後、試料を加熱してスプレー効果試験を行った。また、ブース内の蒸気凝縮による減圧がスプレー液の回収を妨害する原因となることから、スプレーブースの蓋に外気取り入れ用のバルブを据え付け、スプレー液回収に支障がない程度に外気をスプレーブース内に導入した。試料温度が 100 °C に到達した時点でスプレーブースへの切り替えと、スプレー液の噴霧を開始した。試験条件一覧を表 3-24 に示す。

スプレー液、凝縮液、ガス吸収液は ICP-MS 分析により各元素の濃度をそれぞれ定量した。スプレー液回収後のスプレーブース及び凝縮液回収後の凝縮器を 1 mol/L 硝酸で洗浄、内部に付着した分を回収し、ICP-MS で各元素の濃度をそれぞれ定量した。配管は 1 mol/L 硝酸で洗浄後、5 g/L ペルオキソ二硫酸カリウム-0.2 mol/L 水酸化カリウム溶液 (以下、0.2

mol/L ペルオキシ溶液という。)に2日以上浸漬した。硝酸洗浄液及び0.2 mol/L ペルオキシ溶液をICP-MS分析し、各元素の濃度をそれぞれ定量した。

表 3-24 スプレー効果試験条件一覧

Run No.	液ガス比 [-]	スプレー液流量 [L/min]	掃気ガス流量 [L/min]
Sp-LW-01	0.044	0.44	10
Sp-LW-02	0.030	0.30	10
Sp-LW-03	0.1	0.30	3

3.3.2.2 試験結果及び考察

スプレー効果試験の試験結果を表 3-25 に示す。スプレー液等の試料の濃度及び体積から、スプレーブースに流入した各元素の全量を得た。また、スプレーブースの外で回収された試料から、スプレーブース外で回収された各元素量を得た。除染係数 (Decontamination Factor; DF) は表 3-25 の値を用いて下記の式で計算した。また、DF と LPF の関係も下記に示す。DF は LPF と逆数の関係にある。

$$(DF) = \frac{(\text{スプレーブースに流入した元素量})}{(\text{スプレーブースより下流で回収された元素量})}$$

$$(DF) = \frac{1}{(LPF)}$$

DF に及ぼす液ガス比の影響を図 3-83 に示す。Ru の DF は液ガス比の増加に伴って 130 [-]まで増加した。一方、難揮発性元素の DF は 30~50 [-]でとどまった。Ru、難揮発性元素ともにスプレーにより除去されていることがわかる。難揮発性元素の除去効果は頭打ちになったと考えられるが、Ru のスプレーによる除去効果がどの程度まで増加するかは今後の課題である。なお、本試験条件の範囲内においては、スプレーブースに流入した Ru 及び難揮発性元素は、それぞれ 0.77%及び 2.0~3.3%が除去されずに通り抜けたと言い換えられる。なお、難揮発性元素がスプレーブースまで移行した割合が凝縮試験の場合より少ない理由は、スプレーブース入口までの配管に吸着されたためと考えられる。

表 3-25 スプレー効果試験結果

Run No.	Ru [g]		Cs [g]		Nd [g]	
	全量	スプレー ブース外	全量	スプレー ブース外	全量	スプレー ブース外
Sp-LW-01	0.0304	9.77×10^{-4}	1.95×10^{-5}	5.66×10^{-7}	2.76×10^{-5}	5.54×10^{-7}
Sp-LW-02	0.0341	1.48×10^{-3}	1.87×10^{-5}	1.88×10^{-6}	2.54×10^{-5}	9.96×10^{-7}
Sp-LW-03	0.0194	1.49×10^{-4}	3.15×10^{-5}	1.10×10^{-6}	5.03×10^{-5}	1.03×10^{-6}

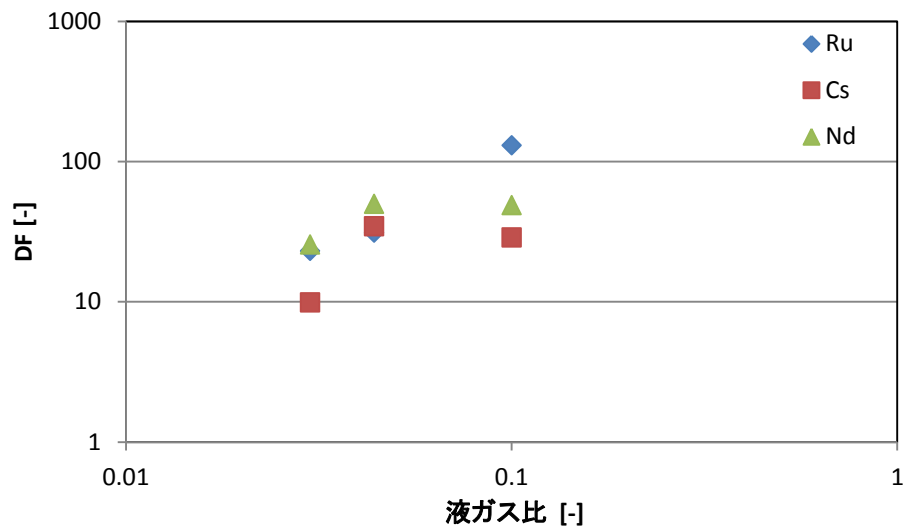


図 3-83 DF に及ぼす液ガス比の影響

3.4 本章のまとめ

高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでに廃液から気相へ移行する気体状 Ru 及び難揮発性元素に対する移行経路中での蒸気の凝縮による放出抑制効果を確認するための試験及び解析を行った。また、廃液の沸騰・蒸発乾固時における影響緩和対策の一つとして想定されるスプレーによる放出抑制効果を定性的に確認するため、気相中に存在する Ru 等元素に対して直接スプレー液を噴き付け、どの程度の放出抑制効果が得られるかを確認した。その結果、以下の知見を得た。

- ・ Ru 気相部移行試験装置を用いた試験では、検体ガスの雰囲気温度を変えることで、蒸気

凝縮が Ru の移行挙動に与える影響を評価した。本試験の範囲では、凝縮が発生しない条件では気体状 Ru は経路内をほぼ全量が通過するのに対し、経路温度が低く、凝縮が多く発生する条件ではほぼ全量が経路内に捕集される結果となった。このことから、凝縮現象は蒸発乾固事象における Ru の移行挙動に非常に大きな影響を与えることが明らかになった。

- Ru 等元素放出挙動試験装置を用いた試験では、高レベル濃縮廃液を想定した模擬廃液を、沸騰初期、沸騰晩期及び乾固の各段階まで加熱し、模擬廃液から放出された Ru 等元素の管内（管体を冷却）での凝縮による管体外への放出抑制効果を確認した。その結果、管内での凝縮による放出抑制効果が確認できた。また、廃液の乾固を防止するための対策として注水を実施する場合、沸騰晩期段階のように廃液の温度が上昇し、濃縮が進展した状態で注水を行うと、追加的な沸騰の可能性もあることを示唆する結果を得た。
- Ru 気相部移行試験装置を用いた凝縮試験で取得したデータ整理の一環として、MELCOR コードを用いて管内外面での熱流動を模擬し、飛沫同伴に係る移行率より推定したミスト発生量を用いて管内面および凝縮水への Cs 移行量の模擬を試行した。
- スプレー効果試験装置を製作するとともに Ru 気相部移行試験装置に接続した試験を行い、気相中に存在する Ru 等元素に対する放出除去効果を定性的に確認した。

3.5 参考文献

- 3-1) ISHIKAWA, J., KIDO, K. & YOSHIDA, K. Development of Simulation Tool for Boiling Event of Reprocessed Radioactive Liquid Waste. *Trans. At. Energy Soc. Japan* **12**, 165–174 (2013).
- 3-2) T. Kodama, M. Nakano, Y. Hayashi, S. Matsuoka, Y. Ito, C. Matsuura, H. Shiraishi, Y. Katsumura, *Nucl. Technol.* **2010**, 172, 77–87.
- 3-3) 日本原子力研究開発機構, 再処理プロセス・化学ハンドブック 第2版, JAEA-Review 2008-037, 2008.
- 3-4) 吉田 一雄、「再処理施設の高レベル廃液蒸発乾固事故における飛沫同伴による移行率の機構論的相関式の導出」、日本原子力学会和文論文誌、Vol.14, No.1, pp.40-50, 2015.
- 3-5) 動力炉・核燃料開発事業団, 高レベル放射性廃液の固化処理工程におけるルテニウムの挙動と捕集法, PNCT842-78-02, 1978.
- 3-6) 核燃料サイクル開発機構, 洗浄塔によるルテニウム除去特性試験, JNC TN9410 2002-014, 2002.
- 3-7) I. Taniguchi, K. Asano, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1992**, 25, 614–616.
- 3-8) 前川 立夫ら、「格納容器スプレイによるヨウ素水洗効果に関する研究, (I) 常圧下定常スプレイによるヨウ素水洗効果」、日本原子力学会誌、Vol.7, No.10, pp.563-569, 1965.

4. 外部専門家のレビュー

研究計画、試験方法、取得したデータの透明性及び客観性を高めるために、再処理事業者及び再処理施設の主たる設計・製造業者から独立している外部有識者から構成される再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会を設置し、外部有識者の意見を参考にするとともに技術的側面からのレビューを受けた。表 4-1 に専門部会の委員構成を示す。

表 4-1 再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会の委員構成

氏名		所属	専門分野
奥山 喜久夫	主査	広島大学 特任教授 大学院工学研究科 化学工学専攻	化学工学（微粒子工学）
浅沼 徳子		東海大学 准教授 工学部 原子力工学科	核燃料再処理
榎田 洋一		名古屋大学 教授 大学院工学研究科 マテリアル理工学専攻	原子力化学工学
新堀 雄一		東北大学 教授 大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻	原子力学（反応工学）
本間 俊司		埼玉大学 准教授 大学院理工学研究科 物質科学部門	プロセス工学

今年度は同専門部会を 3 回開催し、それぞれ以下のような講評を得た。

① 第 1 回再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会

- ・開催日時：平成 27 年 7 月 23 日（木）10:00～12:30
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第 5 会議室
- ・講評：
 - ・JNES/JNFL/JAEA 三者共同研究における研究成果を踏まえ抽出した課題に基づいた適切な計画となっている。

② 第 2 回再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会

- ・開催日時：平成 27 年 11 月 19 日（木）10:00～12:30
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第 5 会議室
- ・講評：
 - ・全体的に計画通り順調に進捗している。

③ 第3回再処理施設放射性物質移行挙動研究専門部会

- ・開催日時：平成28年2月24日（水）10:00～12:30
- ・場所：原子力機構 東京事務所 第5会議室
- ・講評：
 - ・全体的に課題が整理され、それに対して、有効かつ有意義な試験結果が得られている。
 - ・研究計画通りに研究が進捗しているものとする。今後は、実施情報も踏まえ、結果の一般化についても念頭において研究を進めてほしい。
 - ・シミュレーションモデルとの併用についても検討を進めてほしい。
 - ・化学的挙動と物理的挙動を組み合わせるよう検討できるようにしてほしい。

5. まとめ

高レベル濃縮廃液が蒸発乾固に至るまでの過程で発生が想定される気体状ルテニウム(Ru)等の移行挙動に係る試験データを取得し、再処理施設のリスク評価に係る技術的知見を整備することを目的として、気体状 Ru の化学形変化挙動の把握を目的とした Ru 気相反応試験及び蒸気凝縮に伴う模擬放射性物質の移行挙動の把握を目的とした凝縮試験等を実施した。

・気相中における気体状 Ru の化学形変化挙動の把握

蒸発乾固事故において発生する気体状 Ru の化学形変化挙動を把握するため、RuO₄の硝酸含有水蒸気中における化学形変化挙動を UV 分光器を用いて評価した。その結果、窒素ガス中や水蒸気中では不安定な化合物である RuO₄が、硝酸含有水蒸気では RuO₄の化学形を保ち、安定に存在することが明らかになった。配管管接続部からのリークの影響により、精密な減少速度の評価は難しく、結果の取り扱いには注意が必要なものの、一次反応を仮定した RuO₄の減少速度について $0 \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ を得た。この値から分かるように、硝酸含有水蒸気と共に放出された気体状 Ru は、蒸気凝縮や壁面材料との反応がない限り多くが気相中で安定に存在することが分かった。

・気体状 Ru の蒸気凝縮に伴う移行挙動の把握

Ru 気相部移行試験装置を用いた試験では、検体ガスの雰囲気温度を変えることで、蒸気凝縮が Ru の移行挙動に与える影響を評価した。本試験の範囲では、凝縮が発生しない条件では気体状 Ru は経路内をほぼ全量が通過するのに対し、経路温度が低く、凝縮がより多く発生する条件ではほぼ全量が経路内に捕集される結果となった。このことから、凝縮現象は蒸発乾固事象における Ru の移行挙動に非常に大きな影響を与えることが明らかになった。

・模擬廃液から発生する Ru 等元素の蒸気凝縮等に伴う移行挙動の把握

Ru 等元素放出挙動試験装置を用いた試験では、高レベル濃縮廃液を想定した模擬廃液を、沸騰初期、沸騰晩期及び乾固の各段階まで加熱し、模擬廃液から放出された Ru 等元素の管体内（管体を冷却）での凝縮による管体外への放出抑制効果を確認した。その結果、試験終了温度によらず、管体内での凝縮による放出抑制効果が確認できた。また、模擬廃液の乾固を防止するための対策として注水を実施する場合、沸騰晩期段階のように廃液の温度が上昇し、濃縮が進展した状態で注水を行うと、追加的な沸騰の可能性もあることを示唆する結果を得た。

Ru 気相部移行試験装置を用いた凝縮試験で取得したデータ整理の一環として、MELCOR コードを用いて管体内外面での熱流動を模擬し、飛沫同伴に係る移行率より推定したミスト発生量を用いて管体内面および凝縮水への Cs 移行量の模擬を試行した。その結果、管体内でのエアロゾル移行量については、飛び跳ねによる効果が無視できる管体部分においては、大きな矛盾のない解析結果を得ることができた。

スプレー効果試験装置を製作するとともに Ru 気相部移行試験装置に接続した試験を行い、気相中に存在する Ru 等元素に対する放出除去効果を定性的に確認した。